



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I468383 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：099143718

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 14 日

(51)Int. Cl. : C07C45/52 (2006.01)

C07C47/22 (2006.01)

C07C51/25 (2006.01)

C07C57/055 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/14 法國

0958937

2010/03/16 美國

61/314,234

(71)申請人：艾克瑪公司 (法國) ARKEMA FRANCE (FR)

法國

(72)發明人：迪瓦克斯 尚法蘭西斯 DEVAUX, JEAN-FRANCOIS (FR)；法科尼特 米歇爾
FAUCONET, MICHEL (FR)；堤里利 納比爾 TLILI, NABIL (FR)；赫勒 菲利
普 HALLER, PHILIPPE (FR)；康柏 尚保羅 COMBET, JEAN-PAUL (FR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

FR 2909999A1

US 6348638B1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 50 頁

(54)名稱

由甘油製造丙烯醛及／或丙烯酸的方法

PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF ACROLEIN AND/OR ACRYLIC ACID FROM GLYCEROL

(57)摘要

本發明係關於自甘油起始物製造生資(bioresourced)丙烯醛和生資丙烯酸，且更特別係關於製造丙烯醛和丙烯酸之方法，根據該方法，進行甘油脫水以得到丙烯醛之反應並將自進行此脫水反應而得的反應混合物分離的水富含相加以氧化，之後才令其循環至甘油脫水階段。此氧化處理防止有機雜質在方法期間內累積，同時儘量減少水的消耗和受污染的水流之排放。

The present invention relates to the manufacture of bioresourced acrolein and bioresourced acrylic acid from glycerol as starting material and more particularly comes within the scope of a process for the manufacture of acrolein and acrylic acid according to which the reaction for the dehydration of glycerol to give acrolein is carried out and a stage of oxidizing a water-rich phase separated from the reaction mixture coming from this dehydration reaction is carried out, before it is recycled to the glycerol dehydration stage. This oxidation treatment prevents organic impurities from accumulating during the process, while minimizing the consumption of water and the discharge of polluted aqueous streams.

The diagram illustrates a chemical process with the following components and streams:

- Distillation Column (5):** Receives feed stream 1. It has a condenser (A) at the top and a reboiler (B) at the bottom. Distillate stream 3 exits from the top, and bottoms stream 6 exits from the bottom.
- Condenser (E):** Cools the distillate stream 3. The cooled stream 8 is recycled back to the column via stream 4. The condenser is cooled by stream 9.
- Reboiler (D):** Heats the bottoms stream 6. The heated stream 10 is recycled back to the column via stream 7. The reboiler is heated by stream 11.
- Pump (F):** Transfers stream 11 to the reboiler.
- Mixer (G):** Combines stream 12 with stream 13. The mixture is then heated in heat exchanger H.
- Heat Exchanger (H):** Preheats the mixture from G. The preheated stream 14 enters the distillation column. The cooled stream 16 is recycled back to the mixer via stream 15.
- Storage Tank (J):** Receives stream 16. The tank is equipped with a stirrer.
- Pump (K):** Transfers stream 17 from the tank to the reboiler via stream 19.
- Streams 18 and 20:** Stream 18 is a product or waste stream exiting from the heat exchanger. Stream 20 is another product or waste stream exiting from the pump K.

- K · · · 熱交換機



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099143718

※申請日：099 年 12 月 14 日

※IPC 分類：

C07C 45/52, 47/22,
51/25, 57/05J
(2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

由甘油製造丙烯醛及／或丙烯酸的方法

Process for the manufacture of acrolein and/or acrylic acid from glycerol

二、中文發明摘要：

本發明係關於自甘油起始物製造生資 (bioresourced) 丙烯醛和生資丙烯酸，且更特別係關於製造丙烯醛和丙烯酸之方法，根據該方法，進行甘油脫水以得到丙烯醛之反應並將自進行此脫水反應而得的反應混合物分離的水富含相加以氧化，之後才令其循環至甘油脫水階段。此氧化處理防止有機雜質在方法期間內累積，同時儘量減少水的消耗和受污染的水流之排放。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to the manufacture of bioresourced acrolein and bioresourced acrylic acid from glycerol as starting material and more particularly comes within the scope of a process for the manufacture of acrolein and acrylic acid according to which the reaction for the dehydration of glycerol to give acrolein is carried out and a stage of oxidizing a water-rich phase separated from the reaction mixture coming from this dehydration reaction is carried out, before it is recycled to the glycerol dehydration stage. This oxidation treatment prevents organic impurities from accumulating during the process, while minimizing the consumption of water and the discharge of polluted aqueous streams.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：甘油流

2：流體

3：流體

4：流體

5：流體

6：流體

7：流體

8：流體

9：流體

10：流體

11：流體

12：流體

13：流體

14：流體

15：流體

16：流體

17：流體

18：流體

19：流體

20：流體

21：流體

A：混合槽/混合階段

B：脫水反應器

C：熱交換機

D：分離單元/凝結塔/吸收塔

E：冷凝器

F：泵

G：熱交換機

H：熱交換機

J：氧化器/氧化階段

K：熱交換機

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於自甘油起始物製造生質丙烯酸和生質丙烯酸，且更特別係關於製造丙烯酸和丙烯酸之方法，根據該方法，進行甘油脫水以得到丙烯酸之反應並將自進行此脫水反應而得的反應混合物分離的水富含相加以氧化，之後才令其循環至甘油脫水階段。此氧化處理防止有機雜質在方法期間內累積，同時儘量減少水的消耗和受污染的水流之排放。

【先前技術】

工業上最常使用之合成丙烯酸之方法係使用含氧混合物進行丙烯之催化反應。此反應通常於蒸氣相進行且最常為二階段：第一階段進行丙烯的實質上定量氧化反應以得到丙烯酸富含混合物，其中丙烯酸為次要組份及然後第二階段進行丙烯醛的選擇性氧化反應以得到丙烯酸。先後進行或在單一反應器的兩個反應區中進行的這兩個階段的反應條件不同且須要適用於各反應的觸媒。

數年以來，製造商已針對使用生質起始物合成丙烯酸和丙烯酸之方法進行研發。這些研究源自於考量未來避免使用化石起始物，如丙烯，其石油來源會因為溫室效應而造成地球暖化。此外，隨著全球油儲的減少，未來，其成本只會提高。

在使用化石起始物的替代法中，可提及者係使用藉來

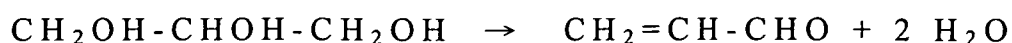
自生物質的葡萄糖或糖蜜發酵而得的 3-羥基丙酸作為起始物的方法。

也可為使用源自於蔬菜油的甲醇分解作用所得的甘油及甲酯（其本身特別作為氣油和民用取暖油（domestic heating oil）中的燃料）作為起始物的方法。此甘油係天然產物，其“友愛地球”，其可大量取得且其可以無困難地儲存和運送。蔬菜油或動物脂的甲醇分解作用可以根據各式各樣習知方法進行，特別是藉由使用均相催化法，例如氫氧化鈉或甲氧化鈉在甲醇之溶液中，或藉由使用非均相催化法。關於此可參考論文 D.Ballerini 等人，l'Actualité Chimique of November-December 2002。

就經濟觀點，使用 3-羥基丙酸作為起始物的方法具有主要缺點。它們含括必須在高稀釋條件下於水中進行的發酵反應。欲得到丙烯酸，必須藉蒸餾移除非常大量的水，此能量成本極高。此外，分離水所耗費的能量，此能量自化石材料製造，將為自此生質起始物製造丙烯酸極所欲的初優點。此領域可提及申請案 WO 2006/092271，其描述自藉酵素途徑製造的丙烯酸，特別是自碳水化合物製造聚合物之方法。

今日，甘油被視為用於工業生產生質丙烯醛和生質丙烯酸的適當起始物。

用以自甘油得到丙烯醛所含括的反應是：



此階段之後為丙烯醛的氧化反應，以得到丙烯酸。

用以自甘油合成丙烯醛的各式各樣方法述於文獻。可提及文件FR 695 931、US 2 558 520、WO 99/05085、US 5 387 720、WO 06/087083、WO 06/087084 和 WO 09/044081。

專利申請案EP 1 710 227中，得自甘油在氣相中之脫水反應的反應產物以氣相進行後續的氧化階段以得到丙烯酸。此方法在串接的兩個反應器（各反應器包含適用於待進行之反應的觸媒）中進行。建議在供至第二反應器的氣體混合物中添加氧，以改良氧化反應及以高產率得到丙烯酸。此二階段法以純甘油進行或以包含超過50重量%甘油的水溶液進行。建議使用富含的甘油溶液以限制水溶液蒸發的相關能量成本及廢水處理的相關成本。但是，若甘油濃度過高，則有將發生更多副反應，形成數種副產物（如形成甘油醚），或製造的丙烯醛或製造的丙烯酸與甘油之間反應的風險。這些重質副產物具有留在脫水觸媒上的趨勢且它們堵塞觸媒及鈍化極迅速。

申請案WO 06/136336描述合成丙烯醛和丙烯酸之方法，其中脫水反應之後為分離成丙烯醛富含相和丙烯醛貧乏相的階段，丙烯醛貧乏相富含水，被回送至脫水反應器上游以稀釋甘油及得到包含低於10%甘油的含水相。

此申請案WO 06/136336基本上係關於液相脫水法，丙烯醛貧乏且水富含的相亦包含在脫水反應期間內形成的重質化合物，其具有在反應階段形成會污染觸媒及造成觸媒鈍化之重質化合物的趨勢。

國際申請案 WO 2006/092272 描述一種自甘油製備丙烯酸的方法，其包含甘油在液相中脫水的階段或在氣相中脫水的階段。包含自甘油的脫水反應得到的丙烯酸之此反應混合物與水在急冷單元中接觸，之後送至氧化反應器。在大量水流存在時，有著丙烯酸的氧化觸媒會迅速耗損其有效性和其機械強度的風險，使其難以維持此方法。根據此文件的圖 5，來自液相脫水反應的反應混合物進行蒸餾，其一方面分離沸點較丙烯酸為低的輕質產物和，另一方面，包含沸點較丙烯酸為高的重質產物餾份，此富含水的第二餾份在配備膜的分離器中移除雜質之後回到反應階段。此循環的原理仍使得一些雜質累積在藉此形成的水環路中，此因膜缺乏選擇率或其污染之故。

申請案 WO 08/087315 描述以二階段自甘油製備丙烯酸之方法，其中使用的中間階段含括令存在於來自第一脫水階段之流體中的水和重質副產物凝結（至少部分凝結），此發生於該流體被送至氧化反應器之前。此方法得以使用甘油的稀釋水溶液，對脫水反應製造有利影響，同時限制過量大量水存在下，對於用於丙烯酸之氧化反應的觸媒之損害。藉凝結階段形成的水流（部分或全數）送至精餾管，以回收可能存在的輕質產物，或送至廢水處理區，此發生在將大量含水流排放至自然環境中之前，但此具有處理花費高的缺點。或者，此流體可被送至熱氧化器，於此處經焚化。未描述來自熱氧化反應的通氣口之使用。另一情況中，此含水流的一部分可以直接循環以將甘油稀釋至

所欲濃度，此情況中，雜質會累積在藉此形成的水環路中且會有脫水觸媒被堵塞的風險存在。

文件 US 6 348 638 揭示在含有在自丙烯製造丙烯酸的時間內形成之沸點較丙烯酸為低的副產物（包括丙烯醛）之氣流上進行的熱氧化反應。此階段不含有實質比例的水和沸點較丙烯醛為高的重質副產物，如源自甘油之脫水反應者。此外，前述文件未描述在自熱氧化反應的通氣口法中再注入（或再利用）。藉由一方面使用介於通氣口之間的數個熱交換機及另一方法使用程序流而回收能量。使用數個熱交換機使得方法的花費高。

本發明提出克服前述用以製造丙烯酸的方法所具有的缺點以顯著改良製造丙烯酸之方法，其包含甘油脫水以提供丙烯醛的第一階段，之後為丙烯醛氧化以提供丙烯酸的階段，其關於下列點：

- 降低水的消耗，同時確保在水存在下，用於甘油之脫水反應之反應的最適化；
- 限制污染的含水排放物；
- 降低能量消耗和設備尺寸；
- 限制產物損耗並確保反應產物的有效回收；
- 提高脫水和氧化觸媒的循環時間。

用於此目的，提出將來自甘油脫水反應的含水流分離成丙烯醛富含相和丙烯醛貧乏且富含水和重質副產物含水相及將該含水相送至氧化器，之後至少部分循環至脫水階段，藉此得以限制水之消耗和重質有機雜質累積在脫水觸

媒上，但亦回收含水中相含有之回收有機雜質之氧化反應產生的熱。

【發明內容】

發明總論

因此，本發明的一個標的係一種由甘油製造丙烯醛的方法，其包含至少下列階段：

a) 令甘油進行脫水反應以得到包含丙烯醛的含水流；

b) 來自階段a)的該流體分離成丙烯醛富含相和丙烯醛貧乏的含水相；和

c) 該丙烯醛貧乏的含水相的全數或一部分循環至階段a)，

其特徵在於在氧、含氧氣體、過氧化氫或臭氧存在下，在該丙烯醛貧乏的含水相循環至階段a)之前，在該含水相進行氧化階段。

本發明的另一標的係一種由甘油製造丙烯酸的方法，其包含至少下列階段：

a) 令甘油進行脫水反應以得到包含丙烯醛的含水流；

b) 來自階段a)的該流體分離成丙烯醛富含相和丙烯醛貧乏的含水相；和

c) 該丙烯醛貧乏的含水相的全數或一部分循環至階段a)；

d) 該丙烯醛富含相進行催化性氧化反應以得到包含丙烯酸之流體；

e) 來自階段 d) 的該流體進行一或多個純化處理並回收經純化的丙烯酸，

其特徵在於在氧、含氧氣體、過氧化氫或臭氧存在下，在該丙烯醛貧乏的含水相循環至階段 a) 之前，進行氧化階段。

【實施方式】

丙烯醛之製造

參照圖 1，用以實施根據本發明之方法，通常使包含甘油和水的流體 (5) (其中水／甘油的重量比變化於寬廣限制內，例如介於 0.04/1 和 9/1 之間且較佳介於 0.7/1 和 5/1 之間) 作為用於甘油之脫水反應的階段 a) 的脫水反應器 (B) 之供料。流體 (5) 可以亦包含氧、氮和 CO_2 。在混合階段 (A) 期間內有利地得到此流體 (5)，流體 (1) 富含甘油而相 (3) 富含循環的水，相 (3) 可包含氮、氧、氫和 CO_2 。流體 (1) 可以，例如，為粗製商業甘油，即基本上包含 80-90% 甘油、1 至 10% 鹽、1 至 4% 非甘油的有機物質 (包括甲醇)、和 3 至 15% 水。有利地使用去鹽甘油，其可藉爛於此技術者已知的任何方式 (如在低壓下蒸餾或在低壓下閃蒸或使用離子交換樹脂分離 (述於，例如，申請案 EP 1 978 009))，自粗製甘油得到。也可以始於藉非均相觸媒催化的油之轉酯化法得到之不含鹽的甘

油。也可以使用純度高於98%、99%或99.5%的精製甘油。也可以使用包含20至99重量%，較佳30至80重量%，甘油的水溶液。

脫水反應，階段a)，其藉高溫而有利，通常在觸媒存在時，以氣相在脫水反應器（B）中進行，此時的溫度範圍由150℃至500℃，較佳介於250℃和350℃之間，且壓力介於 10^5 和 5×10^5 Pa（1至5巴）之間。此亦可以液相進行；此情況中，溫度介於150℃和350℃之間，壓力範圍由 5×10^5 至 100×10^5 Pa。較佳地，此第一階段以氣相進行。

也可以在氧或包含氧的氣體存在下進行，此如申請案WO 06/087083和WO 06/114506中所述者。此情況中，選擇氧量，以使得設備的任何點在可燃範圍之外。氧氣對甘油的莫耳比通常為0.1至1.5，較佳為0.3至1.0。此氧或含氧氣體可以部分或完全由流體（3）供應。

脫水反應亦可在反應介質中進行，該反應介質包含含有1至3000 ppm在Pearson分類中為酸的化合物（選自，例如， SO_3 、 SO_2 或 NO_2 ）的氣相，此脫水反應於氣相或液相進行。

甘油之脫水反應通常在固態酸觸媒上進行。適合的此觸媒係均勻或多相物質，其不溶於反應介質且其Hammett酸度，以 H_0 表示，低於+2。如專利案US 5 387 720指出者，此係指K.Tanabe等人於“Studies in Surface Science and Catalysis”，Vol. 51, 1989, chap.1和2的論文，Hammett酸度係藉胺滴定使用指示劑或藉氣相中的鹼吸附而測定。

這些觸媒可選自天然或合成的含矽物質或酸性沸石；無機載體，如氧化物，其覆以單-、二-、三-或多酸性無機酸；氧化物或混合氧化物或雜多元酸或雜多元酸鹽。

這些觸媒可以特別由雜多元酸鹽（其中，該雜多元酸的質子與選自屬於元素週期表第I至XVI族元素的至少一種陽離子交換）所構成，這些雜多元酸鹽包含至少一種選自W、Mo和V的元素。

混合氧化物中，特別可提到的是以鐵和以磷為基礎者及以鉍、磷和鎢為基礎者。

此觸媒特別選自沸石、Nafion®複合物（以氟聚合物的磺酸為基礎）、氯化的氧化鋁、磷鎢酸和／或矽鎢酸和酸鹽、和包含金屬氧化物（如氧化鉭 Ta_2O_5 、氧化鈮 Nb_2O_5 、氧化鋁 Al_2O_3 、氧化鈦 TiO_2 、氧化鋯 ZrO_2 、氧化錫 SnO_2 、氧化矽 SiO_2 或矽鋁酸鹽 SiO_2/Al_2O_3 ）、摻有酸官能基者（如硼酸 BO_3 、硫酸 SO_4 、鎢酸 WO_3 、磷酸 PO_4 、矽酸 SiO_2 或鉬酸 MoO_3 官能基）之類型的各式各樣固體或這些化合物之混合物。

前述觸媒可以另包含促進劑，如Au、Ag、Cu、Pt、Rh、Pd、Ru、Sm、Ce、Yt、Sc、La、Zn、Mg、Fe、Co、Ni或蒙脫土。

較佳觸媒係磷酸化的氧化鋯、鎢酸化的氧化鋯、矽酸化的氧化鋯、經鎢酸鹽或磷鎢酸鹽或矽鎢酸鹽浸潤的氧化鈦或氧化錫、磷酸化的氧化鋁或氧化矽、雜多元酸或雜多元酸鹽、磷酸鐵和包含促進劑的磷酸鐵。

也可以在相對於反應混合物為 0.1 至 10 體積 % 的氫存在下，進行甘油的脫水反應且，此情況中，在選自申請案 US 2008/018319 中所述之觸媒存在下。

所用的脫水反應器（B）可以固定床、移動床、流化床或循環流化床或模組構形（板或盤）操作。接觸時間，以秒表示，係觸媒床體積和每秒運送的氣態反應物體積之間的比。床中的平均溫度和壓力條件可以根據觸媒本質、觸媒床本質和觸媒尺寸而改變。通常，接觸時間由 0.1 至 20 秒且較佳由 0.3 至 15 秒。

階段 a）完全之後，得到含水流體（6），其可為液體或氣體且其包含所欲的丙烯醛、水、未反應的甘油和副產物（如羥基丙酮、丙醛、乙醛、甲醛、丙烯酸、丙酸、乙酸、甲酸、丙酮、酚、丙烯醛與甘油的加成產物、甘油或環狀甘油醚的聚縮產物）、及輕質化合物（如氮、氧、一氧化碳、二氧化碳和氫）。這些產物的一些為重質化合物而其他者為可凝結的輕質化合物。其他者是在一般使用的溫度和壓力條件下無法凝結的輕質化合物。

流體（6）的水含量高，此因進入反應器（甘油供料）的流體（5）之組成及反應本身（脫水反應）之故。根據本發明之方法的階段 b）包括令此流體（6）分離成丙烯醛富含相（9）和富含水且貧乏丙烯醛的相（10）。此階段 b），如水的部分凝結（述於，例如，專利申請案 WO 08/087315，屬申請人公司）或如分離（述於申請案 WO 2006/136336）的目的係移除大部分存在的水和重質副產

物，此發生於在用以製造丙烯醛的方法中，在將包含丙烯醛的流體送至純化階段之前，或在用以自甘油製造丙烯酸的二階段法中，在送至用於丙烯醛轉化成丙烯酸的氧化反應的階段之前。水的此部分分離因此得以避免用於丙烯醛的氧化反應以提供丙烯酸之第二階段觸媒的損傷，及在接續階段期間內，避免大量水移除，此大量水移除的花費高且會損耗丙烯酸。此外，也得以移除在甘油的脫水反應期間內形成之“重質”雜質的一部分。

此階段b)在分離單元(D)上進行。在階段a)以氣相進行的情況中，分離單元(D)係凝結設備，其可包含吸收塔(連接或未連接至蒸發器)、熱交換機、凝結器、分餾器和嫻於此技術者習知之得以進行含水流之部分凝結之設備的任何品項。其進行條件使得20至95%，較佳40至90%，存在於流體(6)中的水以液流(10)被移除。氣流(9)通常包含超過80%和較佳超過90%初時就存在於流體(6)中的丙烯醛。藉由將溫度降至60至120℃得到此結果。

階段a)以液相在壓力下進行的情況中，階段b)可藉由降壓至壓力為1至4巴，選擇性地連接至熱交換機和氣-液分離設備(其可為閃蒸滾筒、蒸餾塔或嫻於此技術者已知的任何其他設備)的方式進行。回收液流(10)，其包含20至95%，較佳40至90%，存在於流體(6)中的水並回收氣流(9)，其包含超過80%且較佳超過90%初時存在於流體(6)中的丙烯醛。

藉此形成的凝結相（10）通常包含90至99%水，餘者是丙烯醛和雜質，如丙烯酸、甘油、乙酸、羥基丙烷、丙酸和其他重質有機化合物。

本發明之方法的目的之一係得到水富含且丙烯醛貧乏的含水相（10），其可以流體（3）的形式（沒有對脫水觸媒有害的重質雜質）循環，至少一部分，至反應階段。

根據本發明之方法，含水相（10）進行氧化階段（J），此在氧、含氧氣體、過氧化氫或臭氧存在下，較佳在氧或含氧氣體存在下，得到基本上包含源自有機化合物之後續分解的水、氧、CO₂和及可能存在的氮和氫的流體（15）。此流體（15）可於之後有利地循環（全數或部分）至甘油分解階段a），無任何雜質累積在脫水觸媒上之虞。此特別得以調整將供至脫水反應器（B）之含有甘油的流體（5）的水含量。較佳地，流體（15）的一部分（18）自方法移出。流體（18）特別包含脫水反應和有機物氧化反應生成的水的一部分及藉有機物的氧化反應生成的CO₂。若此流體不含任何污染物，則其可排放至自然環境中。以流體（15）形式離開氧化器（J）的流體中含有的能量的一部分可用以預熱用於此相同氧化器（J）的供料（10）和／或（13）。此外，以流體（3）形式離開氧化器（J）的流體中所含能量的一部分循環至脫水階段a），其可以在反應性流體被送至脫水反應器（B）之前，用以預熱混合階段（A）中的甘油溶液。若脫水階段a）以氣相進行，則以流體（3）形式離開氧化器（J）的流體中

所含的能量可以在反應性流體被送至脫水反應器（B）之前，用以在混合階段（A）蒸發甘油溶液。此情況中，應注意到，當兩種流體混合時，發生流體（3）的能量轉移至甘油（1）的情況，並因此而不須任何熱交換機。

氧化階段（J），其將存在於流體（10）中的雜質轉化成 CO_2 和 H_2O 狀態，可以多種方式進行：

根據本發明的第一實施例，熱氧化反應在氧存在下，於溫度高於 700°C 以氣相在熱氧化系統（或氧化器）中進行，該熱氧化系統通常由配備燃燒器和主要熱交換機（其使用燃燒槽的煙道器輸出物中所含有的能量預熱待處理的流出物）的燃燒槽所組成。此流體引至燃燒槽中，該燃燒槽的溫度維持於高於待氧化的雜質之自燃的溫度，通常高於 700°C ，較佳高於 750°C ，若有機化合物濃度不足，則選擇性地添加燃料（如天然氣、丙烷或輕質、中質或重質燃料油）以持續燃燒。反應所須的氧由純氧、氧富含的空氣或空氣供應。由於氧和待處理的流體必須儘可能形成均勻混合物，所以，較佳地，在氧化反應器的上游添加氧。氣體於所須溫度的停留時間基本上約0.6至2秒。

本發明的第二實施例中，氧化反應係在氣相中在氧存在下於溫度為 200°C 至 500°C 在觸媒存在下進行。作為氧化觸媒，基本上使用由活性物種澱積在無機（例如氧化鋁或氧化矽）載體或金屬－陶瓷載體上所組成的固態觸媒。此活性物種以貴金屬（鉑、鈀、銨或這些金屬之組合）或以鉻、鐵、鉬、鎢、錳、鈷、銅或鎳為基礎的金屬氧化物

(這些可摻以貴金屬)為基礎。此觸媒可為珠、丸、粒、擠壓粒、小塊或大塊形式。基本上，每小時空間速度(氣體流率／觸媒體積比)為10,000至50,000小時⁻¹。根據此氧化法，若有機化合物濃度不足，則亦可添加燃料(如天然氣或輕、中或重質燃料油)以持續燃燒。

根據本發明的第三實施例，濕氧化反應(次臨界氧化反應)或超臨界氧化反應於溫度高於150℃和壓力高於5巴進行。此濕氧化反應於溫度介於150℃和330℃之間及壓力為5至150巴進行。在反應器中的停留時間基本上由30分鐘至3小時。將有利地使用以金屬氧化物或混合氧化物為基礎的非均相觸媒，其比表面積由10至1000平方米／克，含有分散的活性化合物如Pt、Pd、Rh、Ru、Cu、Mn或Co。每小時空間速度(待處理的氣體流率除以觸媒體積)基本上介於0.5和10小時⁻¹之間。氧、氧富含的空氣或空氣注入反應器或反應器上游。此超臨界氧化反應於溫度高於374℃和壓力高於221巴進行。

根據本發明的第四實施例，氧化反應在液相中，在過氧化氫或臭氧或這兩種反應物之組合存在下進行，其中的反應物可經活化，例如，藉由使用UV射線或藉由使用觸媒，如鐵(II)鹽而活化。

本發明的所有實施例中，得到的流體(3)可以有利地完全或部分循環至甘油脫水階段a)，無雜質累積在脫水觸媒上之虞。此流體(3)特別得以調整將供應脫水反應器(B)之含甘油流體(5)的水含量。

所有的情況中，離開氧化器的流體中所含能量有利地使用，至少部分使用，於預熱進入氧化器的流體。也可以用以預熱進入第一反應階段的材料流，如甘油、水和惰性氣體。

氣相反應和氣相氧化器的情況中，有利地使用流體（3）的高量熱來蒸發甘油流（1），此於極高溫時中止。此外，流體（5）中之反應所須的水直接以氣態以高熱含量供應，此於能量方面非常有利。

根據較佳實施例，氣相熱或催化性氧化器（J）將於壓力較脫水反應器（B）高出0.1至5巴，較佳0.2至2巴下操作。根據另一較佳實施例，熱或催化性氧化器將於接近大氣壓的壓力操作且氣流（3）在注入脫水反應器（B）之前經壓縮。

根據本發明之方法的一個實施例（未示於圖1），丙烯醛富含相（9），其無重質副產物且無大部分的水，來自用以分離來自脫水階段a）的流體之階段b），進行包含吸收／蒸餾階段的純化處理，此述於，例如，論文 *Techniques de l'Ingénieur, Traité des Procédés* [工程技巧，方法論文]，J 6 100 1-4中之藉丙烯之氧化反應製造丙烯醛流。

在藉一或多個熱交換機冷卻之後，包含丙烯醛的流體（9）之純化通常包含在水中或循環的含水流中吸收以使得無法凝結的產物留在頂部及於底部回收丙烯醛的稀釋含水液。

此吸收可以在填充或板塔中進行，較佳以對流方式進行。有利地，無法凝結的輕質化合物（如氮、氧、一氧化碳和二氧化碳）自塔頂部移除。

之後藉蒸餾分離丙烯醛水溶液。此處，可以使用一系列的蒸餾塔，此述於，例如，美國專利案 US 3 433 840，或單一塔，此述於，例如，文件 EP 1 300 384 或 EP 1 474 374。此蒸餾使其得以一方面回收主要由水所構成的流體，其中的大部分通常循環至吸收階段，及另一方面，回收包含丙烯醛含量超過 80% 且較佳 >94% 及水含量（相對於丙烯醛）低於 15%，較佳 <5% 的氣或液流。

包含丙烯醛的流體（9）亦可簡單地藉蒸餾而純化，不須先於水中吸收。當流體（9）包含極少量之無法凝結的氣體時，有利地使用此替代方案。

純化流體（9）的階段之後得到的液或氣態丙烯醛流可於之後用以藉由在觸媒存在下，與甲硫醇之反應而製造甲基巯基丙醛（MMP）。MMP（選擇性地經純化）與氫氰酸或氰化鈉之反應，根據嫻於此技術者習知的 Bücherer 或 Strecker 合成進行，得到甲硫胺酸或者，在反應產物的轉化之後，得到甲硫胺酸的羥基同系物，此述於文件 *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés*, J 6 410-1 至 9。

圖 3 出示根據本發明的丙烯醛製法之較佳實施例，此甘油脫水反應於氣相進行。

在混合槽（A）中得到供至脫水反應器（B）的氣流

(5)，其中甘油使用來自氧化器(J)進行氧化處理之後之含水相循環(3)的熱氣蒸發，也可能使用來自氧化器(J)之主要含有CO₂的氣流循環(2)的熱氣蒸發。液體形式的甘油流(1)，選擇性地預熱至溫度約100℃至200℃，其可最高280℃，可以並流或對流氣流經由噴灑或霧化噴嘴注入此槽，與基本上包含水、氧和CO₂和可能的氮的循環流(3)接觸時，形成細液滴，在氣相中的熱氧化處理之後，或在熱氧化反應在液相(未示)的情況中，在蒸發階段之後，此流體為氣體形式。藉由進行機械調整(藉由改變噴嘴孔尺寸、流率和壓力)，此噴灑噴嘴使得甘油液流以細液滴形式分散。霧化噴嘴亦包括將氣體注入噴嘴，如同例如流體(2)，且通常得以達到比噴灑噴嘴得到之更小的液滴尺寸。這些系統得以形成尺寸小於1毫米且較佳小於300微米的液滴。液滴尺寸越小，流體(1)之蒸發越迅速。

另一實施例中，在注入脫水反應器(B)之前，甘油液流(1)和循環流(3)的在文氏管混合器中充分混合。

圖3所示的圖中，預熱進入反應器之流體(5)所須的能量由過熱流體(3)和(2)提供。或者，熱交換機置於混合槽(A)和脫水反應器(B)之間。

氧、空氣或含氧氣體，其促進脫水反應，於(4)供應。

反應器輸出的反應氣流(6)可以在熱交換機(C)中冷卻至溫度介於70℃和200℃之間，且較佳介於110℃和

180℃ 之間，此發生於其進入凝結塔（D）之前，該凝結塔（D）與冷凝器（E）配合，有助於分離主要包含水和丙烯醛的液相（8）（此相循環至凝結塔（D））和包含製得的丙烯醛的氣流（9）。通常，此流體（9）含有水，其丙烯醛／水的重量比在 1/0.02 至 1/3 的範圍內且較佳由 1/0.5 至 1/2，但亦包含輕質副產物（如乙醛、丙醛、丙酮和選擇性的 O₂ 和惰性氣體 CO 和 CO₂）。欲自塔（D）底部離開的液流（10）氣提丙烯醛，後者可於底部與主要包含來自氧化器（J）的 CO₂ 的氣流（7）（該氣流的角色係氣提丙烯醛）供入。其他氣流適用，如氮流或水蒸氣流，或裝置的其他循環流。或者，丙烯醛可藉由在塔（D）底部處的再沸或藉由在氣提塔頂部供以液流（10）及於底部供以前述氣流的方式氣提。

離開吸收塔底部的液流（10），其中選擇性地添加了可能含有來自甘油起始物之純化的甘油和甲醇的含水流（11），在熱交換機（G）和（H）中蒸發且然後以氣體形式送至氧化器（J）。或者，此含水流的僅一部分被蒸發（此部分包含大部分的水和輕質化合物）且以氣體形式被送至氧化器（J）。此液態蒸發殘渣（其重質有機物濃度高於水）以液體形式注入氧化器（J）中或自方法移除。

將選擇氧化器（J）的入口溫度以使得有機物正確燃燒，在氣相中進行催化性氧化反應的情況中，通常是 200℃ 至 500℃，而在熱氧化反應的情況中，通常是 600℃ 至

1200°C。熱氧化反應須要的氧或空氣或氧富含空氣之供應於（13）進行。環路中，可摻入含有有機雜質的氣流（12），藉此焚化來自例如丙烯醛製法下游之丙烯酸純化單元的氣態流出物。使用熱交換機（H）回收來自氧化器的煙道器（15）輸出物的能量以於氧化器入口處預熱流體（14）。於氧化器出口處，氣流（16）至少部分循環至脫水階段（流體（3）），其餘流體（17）以經由熱交換機（K）的一些液態水（18）滌氣並以氣流（7）形式於吸收塔（D）底部或以氣流（2）形式於混合槽（A）入口循環，如前述者，其可在（20）進行氣體滌氣。

丙烯酸之製造

參考圖2，用以實施根據本發明之方法，相（9）為丙烯醛富含且不含重質副產物和大部分水且源自於用以分離來自脫水階段a）的流體之階段b），相（9）在氧化反應器（M）中進行催化性氧化反應d）以得到包含所欲丙烯酸的流體（22）。此流體之後在階段e）中進行一或多個純化處理（O），以回收經純化的丙烯酸（25）。

用於丙烯醛之氧化反應以提供丙烯酸之反應在氧氣或包含氧氣的混合物存在下，於溫度為200°C至350°C，較佳為250°C至320°C，並於壓力範圍由1至5巴，在氧化觸媒存在下進行。使用嫻於此技術者習知用於此反應之所有類型的觸媒作為氧化觸媒。通常使用包含選自Mo、V、W、Re、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn、Te、Sb、Bi、

Pt、Pd、Ru和Rh中之至少一種元素的固體，其以金屬形式或氧化物、硫酸鹽或磷酸鹽形式存在。特別使用包含Mo和／或V和／或W和／或Cu和／或Sb和／或Fe作為主要構份的調合物。

氧化反應器（M）可以固定床、流化床或循環流化床形式操作。也可以使用具有觸媒模組排列的板交換器，此如文件EP 995 491、EP 1 147 807或US 2005/0020851中描述者。

得自氧化反應的氣體混合物（22）除了丙烯酸以外，由各式各樣的化合物所構成，如：

- 輕質化合物，其於正常使用的溫度和壓力條件下無法凝結： N_2 、未轉化的 O_2 、CO和 CO_2 ，藉前一氧化反應或藉由在方法中循環而少量形成，
- 可凝結的輕質化合物：特別是藉脫水反應生成之來自先前階段的殘留水或存在作為稀釋劑者、未轉化的丙烯醛、輕質醛（如甲醛和乙醛）、甲酸、乙酸和丙酸，
- 來自先前階段之殘留的重質化合物：糠醛、苧醛、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、苯甲酸、酚或原白頭翁素。

欲得到對應於某些工業等級的丙烯酸，須令此混合物（22）進行純化處理，其示於，例如，圖4，的一部分：

此純化處理的第一階段含括藉對流吸收而萃取丙烯酸。此處，氣體混合物（22），選擇性地在熱交換機

(N) 中冷卻之後，於吸收塔 (P) 底部引入，於此處以對流方式接觸於塔頂引入的溶劑 (23)，通常是水。此輕質化合物（其在正常使用的溫度和壓力條件（分別超過 50°C 和低於 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ ）下無法凝結）於此吸收塔頂部以流體 (29) 移出。此塔所用溶劑 (23) 是水。此水可以高沸點的疏水溶劑代替，此述於，例如，專利案 FR 2 146 386 和 US 5 426 221 及專利案 FR 96/14397。作為吸收溶劑的水可以方法以外的來源供應但亦可完全或部分由來自於方法中循環的含水相的水所構成，例如，此水可為分離單元 (D) 中分離的水或自選擇性地存在純化序列中之共沸乾燥塔的塔頂流回收的水。根據替代形式，水未加至吸收塔。此吸收階段的操作條件如下：

氣態反應混合物於溫度介於 130°C 和 250°C 之間於塔底引入。水於溫度介於 10°C 和 60°C 之間於塔頂引入。水和氣態反應混合物的個別量使得水／丙烯酸重量比介於 1/1 和 1/4 之間。此操作於大氣壓進行。

吸收塔 (P) 可連接至用於極輕質化合物（基本上是在反應終了之後未轉化的丙烯醛，其以低濃度存在於自吸收塔底部回收的含水丙烯酸溶液中）的蒸餾塔。此蒸餾塔 (Q)（其於壓力 6×10^3 至 $7 \times 10^4 \text{ Pa}$ 操作）於頂部供入來自先前吸收塔底部的流體 (24) 並能夠於頂部移除丙烯醛富含的丙烯酸流 (26)，該流體至少部分經由位於吸收塔較下方部分的凝結管以液流 (27) 形式循環，以最終於此相同塔的頂部移除，剩餘的氣流 (28) 在壓縮機 (S) 中再

壓縮並選擇性地運送至存在於丙烯醛之製法中的氧化器。藉此，在這些純化階段之後得到丙烯酸於水中之含水混合物（25）（重量比1/1至1/4），其沒有大量未轉化的丙烯醛，將其稱為“粗製丙烯酸”。

取決於所欲丙烯酸等級，此混合物進行數篇專利案中描述的額外處理，特別是脫水階段，其於用於丙烯酸之與水不互溶的溶劑存在下進行。此脫水階段可藉溶劑、水和丙烯酸混合物的共沸蒸餾進行，此得以於蒸餾塔頂移出溶劑／水共沸物。於塔底回收的丙烯酸之後進行輕質化合物之蒸餾（直餾）及重質化合物之分離（尾渣）。然後得到被稱為“工業級”丙烯酸，此等級可於之後進行後續純化，例如，藉部分結晶，以得到冰晶狀等級。

根據本發明之方法之能量最適化

經冷卻和凝結的氣流和須蒸發的液流存在於根據本發明之方法中。使用壓縮系統，特別是熱泵，得以藉由自最冷的介質之熱轉移至最熱的介質而使得熱耗損最小。熱泵係一種熱動力裝置，其操作以冷凍劑壓縮循環為基礎。當冷凍劑經壓縮並自氣態轉變為液態時，發生放熱（凝結）現象，此製造熱。反之，若冷凍劑的壓力降低，使其由液態轉變為氣態，則發生吸熱（蒸發）現象，此得以吸收熱及冷卻。每一者皆基於在密閉循環中所用的狀態變化。

本發明之方法中，有利地使用熱泵，以於脫水反應器出口回收反應流（6）的水凝結的能量及蒸發在階段b）期

間內之自丙烯醛富含相分離之丙烯醛貧乏的含水相。此熱泵可以水或以嫻於此技術者已知之任何適當的冷凍劑（如1,1,1,3,3-五氟丙烷或1,1,1,3,3-五氟戊烷）或包含至少一種氫氟烯烴（如1-氟-3,3,3-三氟丙烯或2-氟-3,3,3-三氟丙烯）之組成物或包含1至50重量%甲基四氫呋喃和5至99重量%式 C_4F_9OR （R包含1至4個碳原子）的九氟丁基烷基醚之組成物操作，此如專利申請案FR 2 928 648中描述者。

脫水反應在氣相中進行的情況中，流體（6）以氣體混合物形式於溫度範圍由150℃至550℃且較佳介於250℃和400℃之間離開反應器。此流體藉第一熱交換機冷卻，以使其溫度在150℃至200℃的範圍內。通常，此熱交換機得以藉由製造低壓水蒸汽而回收能量。第二熱交換機得以將此流體冷卻至溫度範圍為70℃至120℃且較佳為90℃至110℃，以供入吸收塔（D），自丙烯醛富含的氣相（9）分離之丙烯醛貧乏的液相（10）自此吸收塔底部離開。藉第三熱交換機，液流（10）於壓力較脫水反應器的入口壓力高出0.1至3巴，於溫度為110℃至200℃且較佳為130℃至160℃蒸發，以得到可與氧混合的氣相，並於之後提高至較高溫度以注入熱氧化器中。

以冷凍劑（其可為水或任何其他冷凍劑）操作的熱泵配置於前述第二和第三熱交換機上。液流在第一熱交換機中蒸發並之後在壓縮機中於壓力介於2和30巴且較佳由2至8巴，於溫度為110℃至200℃壓縮。所得流體在第二熱交換機中凝結並於之後降壓和冷卻以恢復液流，藉此在兩個

熱交換機之間形成環路。

此熱泵之使用將更詳細地述於實例3，並參考圖5，圖5中，熱泵以虛線表示。

圖3所示的另一構造中，反應在氣相中進行，離開脫水反應的流體（6）藉第一熱交換機（C）冷卻至溫度由130℃至200℃且較佳為150℃至180℃，且之後直接注入凝結塔（D）中。塔（D）的熱平衡，其有助於丙烯醛貧乏的液相（10）自底部離開及丙烯醛富含的氣相（9）自頂部離開，係藉在溫度範圍由50℃至100℃且較佳60℃至90℃操作的冷凝器（E）提供。液流（10）於比脫水反應器的入口壓力高出0.1至3巴下，於溫度由120℃至200℃且較佳由130℃至160℃，藉熱交換機（G）蒸發，以得到能夠與氧混合的氣相，且之後提高至較高溫度才注入熱氧化器中。熱泵可配置在冷凝器（E）和熱交換機（G）上，冷凝器（E）用以蒸發冷凍劑，該冷凍劑之後經壓縮，然後在熱交換機（G）中凝結，之後經膨脹及之後送至冷凝器（E）。

壓縮系統亦可用於圖3所示的構造中，其中脫水反應和氧化階段在氣相中進行且其中離開脫水反應器的氣流（6）藉一或多個熱交換機（C）冷卻，然後以壓縮機（未示於圖3）再壓縮，之後注入凝結塔（D）。塔（D）和冷凝器（E）於壓力較脫水反應器（B）高至少1巴且較佳至少2巴的壓力操作。自底部回收的液流（10）之後經由熱交換機（G）（其操作壓力較熱交換機（C）和冷凝器

(E) 低至少 0.5 巴且較佳至少 1.5 巴且壓力高於壓力已高於脫水反應器 (B) 之氧化器 (J) 的壓力) 蒸發。

這些條件下，發生於塔 (D) 頂部的凝結作用可以與泵 (F) 出口處的蒸發作用結合，即，離開塔頂的氣流可以直接藉離開泵 (F) 的液流冷卻，而此液流本身將被再加熱。換言之，來自階段 b) 之丙烯醛貧乏的含水相至少部分藉一或多個熱交換機蒸發，在離開階段 a) 和在階段 b) 中提供冷卻，即，熱交換機 (C)、冷凝器 (E) 和熱交換機 (G) 可結合。

有利地，離開脫水反應器的氣流 (6) 可藉熱交換機 (C) 冷卻至低溫，基本上為 110°C 至 160°C ，以在熱交換機 (C) 中製造水蒸汽，此水蒸汽可用於丙烯醛或丙烯酸之製法的他處或用於該方法之外。

根據本發明之方法中所用的熱泵亦可製造水蒸汽，此水蒸汽具有用於此方法中或此方法之外之足夠的熱量。

因此，根據本發明之方法減少燃料消耗和排放至大氣中的 CO_2 。

根據本發明之方法得到的生質丙烯酸可用以藉丙烯酸和選擇性的其他不飽和單體之聚合反應製造均聚物和共聚物，例如藉該部分中和的酸之聚合反應或藉該酸之聚合反應及之後所得聚丙烯酸的部分中和，得到超吸收型聚合物。

根據本發明之方法得到的生質丙烯酸亦可用以藉該酸之酯或醯胺形式的衍生物之聚合反應製造聚合物或共聚

物。

實驗部分

以使用 ASPEN 軟體之模擬來具體說明根據本發明之方法。百分比以重量 % 表示。含量低於 1% 者略過不提。壓力以絕對巴表示。

實例 1（參照圖 3）：甘油製造丙烯醛之氣相脫水反應及在循環的含水相上之氣相中的熱氧化反應

甘油液流（1）預熱至 200℃（17.5 公噸／小時；98.4% 甘油，1.1% 水）和氣流（2）（2.1 公噸／小時，191℃，7 巴；85.3% CO₂，9.4% 水，4.5% O₂）經由混合槽（A）中噴灑噴嘴注入與氧流（4）（2.6 公噸／小時）混合的循環氣流（3）（70.8 公噸／小時，491℃，2.8 巴；49.5% 水，47.6% CO₂，2.5% O₂）中。甘油以細液滴噴灑，有助於其於短距離內蒸發。所得氣流（5）（93.1 公噸／小時，320℃，2.7 巴；18.5% 甘油，38.1% 水，4.8% 氧，38.1% CO₂）送至含有 35 立方米非均相酸脫水觸媒並連接至熔融鹽浴的固定床多管脫水反應器（B）。於 320℃、1.7 巴離開此反應器的是氣流（6）（45.3% 水，3.8% 氧，9% 丙烯醛，38.6% CO₂）。此流體在熱交換機（C）中冷卻至 160℃ 並送至吸收塔（D），此吸收塔（D）底部注入氣流（7）（9.0 公噸／小時，83℃；85.3% CO₂，9.4% 水，4.5% O₂），該塔頂具有冷凝器（E）。離開此冷

凝器（E）的是液相（8）（40.1公噸／小時，70℃），其送至塔（D），和丙烯醛富含的氣流（9）（64.3公噸／小時）（其於70℃，在壓力1.6巴下離開並包含67.9% CO₂，13.1%丙烯醛，9.3%水，6.2% O₂和1.1%乙醛）。

丙烯醛貧乏的液流（10）離開塔（D）底部（37.8公噸／小時，77℃；97.9%水，0.005%丙烯醛，0.5%甘油，0.4%乙酸，0.3%丙烯酸，0.4%乙醇，0.5%其他重質化合物），其與含水流（11）（1.1公噸／小時；96.8%水，1.9%甲醇，1.3%甘油）混合，且之後以泵（F）抽取，之後與氣流（12）（57.7公噸／小時，190℃，2.9巴；76.2% CO₂，18.8%水，1.7% O₂，1.3% CO）和氧（13）（4.3公噸／小時）混合，並經由熱交換機（G）加熱至186℃。所得流體（14）（100.9公噸／小時，2.8巴；48.4%水，43.6% CO₂，5.3% O₂，1.5%有機物，0.7% CO）經由熱交換機（H）預熱至458℃並注入含有6立方米鉑在氧化鋁上的氧化觸媒之絕熱催化氧化器（J）中。煙道氣（15）離開氧化器（J）（100.9公噸／小時，700℃，2.8巴；49.5%水，47.6% CO₂，2.5% O₂）經由熱交換機（H）冷卻至491℃。所得流體（16）分成已描述的流體（3）和流體（17）（30.1公噸／小時，491℃，2.8巴）。流體（17）藉熱交換機（K）冷卻至83℃。移除包含99.9%水的液相（18）。氣相（19）（83℃，2.7巴；85.3% CO₂，9.4%水，4.5% O₂）分成已描述的流體（7）和經移除的流體（20）及已描述之壓縮以形成流體（2）的流體（21）。

實例 2（參照圖 4）：丙烯酸之製造

實例 1 的氣流（9）（64.3 公噸／小時，70℃，1.6 巴；67.9% CO₂，13.1% 丙烯醛，9.3% 水，6.2% O₂，1.1% 乙醛）藉熱交換機（L）加熱至 160℃ 及之後注入包含氧化觸媒並連接至熔融鹽浴（有助於移除反應製造的熱）的第二固定床多管氧化反應器（M）。離開此反應器的氣流（22）（64.3 公噸／小時；68.4% CO₂，15.8% 丙烯酸，9.5% 水，1.6% 氧，1.1% 一氧化碳，1.0% 乙酸）藉熱交換機（N）冷卻至 160℃ 及之後注入吸收塔（P）底部。注入此塔頂部的是 9 公噸／小時的 25℃ 水流（23）。自此塔底部回收的是液相（24）（16.6 公噸／小時，80℃；62.0% 丙烯酸，30.9% 水，4.0% 乙酸，2.4% 甲酸）。此液相送至於真空操作的塔（Q），有助於回收丙烯酸流（25）（15.6 公噸／小時；65% 丙烯酸，27.8% 水，4.2% 乙酸，2.6% 甲酸）。氣流（26）（0.9 公噸／小時，69℃，0.3 巴）自塔（Q）頂部送至凝結器，能夠得到液相（27），其回到塔（P），及氣相（28），其供至真空抽氣泵（R）。此真空抽氣泵的抽氣口與來自塔（P）的氣相（29）（57.7 公噸／小時，74℃；76.2% CO₂，18.8% 水，1.7% O₂，1.3% CO）合併。此流體藉壓縮機（S）再壓縮並形成實例 1 中描述的流體（12）。

實例 3（參照圖 5）：氣相甘油脫水反應以製造丙烯醛，其

被氧化成丙烯酸及在氣相中在循環的含水相上並使用熱泵
之的熱氧化反應

預熱至 210℃ 的甘油液流 (1) (17.4 公噸 / 小時 ; 99.0% 甘油) 經由混合槽 (A) 中噴灑噴嘴注入循環氣流 (3) (62.5 公噸 / 小時 , 485℃ , 2.8 巴 ; 68.1 水 , 28.7% CO₂ , 2.9% O₂) 中並與氧流 (4) (2.6 公噸 / 小時) 混合。甘油以細液滴噴灑有助於其在短距離內蒸發。所得氣流 (5) (82.5 公噸 / 小時 , 320℃ , 2.8 巴 ; 20.8% 甘油 , 51.7% 水 , 5.3% 氧 , 21.8% CO₂) 送至含有非均相脫水觸媒並連接至熔融鹽浴的固定床多管脫水反應器 (B)。於 320℃ 和 1.8 巴離開此反應器的是氣流 (6) (59.8% 水 , 4.2% 氧 , 10.8% 丙烯醛 , 22.4% CO₂)。此流體在熱交換機 (C1) 中冷卻至 160℃ , 自此回收小的液態重質產物流 (6a) (68 公斤 / 小時) 和氣相 , 此氣相藉熱交換機 (C2) 冷卻至 102℃。此得到液相 (6b) (26.7 公噸 / 小時 , 97% 水) 和氣相 (6c) (42.1% 水 , 33.1% CO₂ , 6.3% O₂ , 14.7% 丙烯醛 , 1.3% 乙醛 , 1.1% CO) , 此氣相被送至吸收塔 (D)。氣流 (7) (35.9 公噸 / 小時 , 123℃ ; 76.3% CO₂ , 16.5% 水 , 3.0% CO , 1.9% O₂) 亦注入此塔 (D)。塔 (D) 上方 , 冷凝器 (E) 產生液相 (8) (22.6 公噸 / 小時 , 74℃ , 1.7 巴) , 其回到塔 (D) , 及丙烯醛富含氣流 (9) (69.5 公噸 / 小時 , 74℃ , 1.7 巴) 包含 65.9% CO₂ , 12.1% 丙烯醛 , 10.8% 水 , 6.0% O₂ , 2.4% CO , 1.3% 乙醛。

氣流（9）藉熱交換機（L）加熱至240℃且然後注入包含氧化觸媒並連接至熔融鹽浴（其有助於移除反應產生的熱）的第二固定床多管氧化反應器（M）中。離開此反應器的氣流（22）（69.5公噸／小時；66.4% CO₂，14.6% 丙烯酸，11.0% 水，2.6% 一氧化碳，1.7% 氧，1.1% 乙酸）藉熱交換機（N）冷卻至160℃及之後注入吸收塔（P）。6.5公噸／小時的25℃水流（23）注入此塔頂部。自此塔底部回收的是液相（24），此液相送至於真空操作的塔（Q），有助於回收丙烯酸流（25）（15.5公噸／小時，64.9% 丙烯酸，26.7% 水，4.9% 乙酸，3.0% 甲酸）。氣流（26）（1.6公噸／小時，72℃，0.3巴）自塔（Q）頂部送至凝結器中及之後進入塔（P）。來自塔（P）的氣相（29）（60.5公噸／小時，72℃，1.1巴；76.3% CO₂，16.5% 水，1.9% O₂，3.0% CO）藉壓縮機（S）再壓縮至1.7巴並形成前述流體（7）。其他部分藉壓縮機（T）壓縮至2.9巴以提供流體（30）。

離開塔（D）底部之丙烯醛貧乏的液流（10）（22.2公噸／小時，85℃；98.9% 水，0.03% 丙烯醛）與藉泵（F）抽取的流體（6b）混合，並於之後在熱交換機（G1）和（G2）中蒸發以提供氣流（14a）（48.3公噸／小時，135℃，2.9巴；98.2% 水）和液流（14b），液流（14b）與流體（6a）混合並直接注入熱氧化器（J）中。流體（14a）和（30）與氧流（32）（4.6公噸／小時）混合以形成流體（14c），流體（14c）經由熱交換機（H）

和 (K) 加熱至 977°C 並於之後注入熱氧化器中。離開熱氧化器的所得流體 (15) (79.3 公噸 / 小時, 1199°C ; 68.1% 水, 28.7% CO_2 , 2.9% O_2) 分成流體 (18a) (16.8 公噸 / 小時) (其經由熱交換機 (H) 冷卻至 189°C 並於之後移除) 和流體 (17) (其經由熱交換機 (K) 冷卻至 485°C 以形成已描述的流體 (3))。

以流體操作的熱泵配置於熱交換機 (C1) 和 (G1) 上且以虛線表示。液態水流 (33) (26.2 公噸 / 小時, 25°C) 在熱交換機 (C2) (100°C , 1巴) 中蒸發並於之後藉壓縮機 (R) 壓縮至 3.5 巴, 270°C 。所得流體 (35) 在熱交換機 (G1) 中凝結, 之後膨脹和冷卻以提供流體 (33)。

實例 4 (根據本發明) :

藉由以磷鎢酸水溶液 (3.9 克磷鎢酸於 5.7 克水中) 浸潤在粒子尺寸已降至 $300\text{-}500$ 微米的氧化鈦 (15.4 克) 上的孔隙體積而製得脫水反應酸觸媒。此觸媒在抽氣烤箱中於 110°C 乾燥及之後於 500°C 鍛燒 3 小時。體積為 7 毫升的脫水觸媒引至直立放置在已加熱至 280°C 的烤箱中之直徑 13 毫米的 316 升不銹鋼反應器中。

流率 15 克 / 小時之包含 50 重量 % 純甘油和 50% 水的溶液與 1.2 升 / 小時 (Nl/h) 氧流和 18 升 / 小時 (Nl/h) 氮流混合且之後送至蒸發器, 此蒸發器將此混合物加熱至 280°C 且連接至反應器。

離開反應器的氣態流出物送至串接的兩個阱（起初含有120克和80克冷卻至0℃的水）中，以完全收集丙烯醛，以進行物質平衡，或送至已冷卻至0℃的槽，以收集反應製造之大部分的水和重質產物。整個實驗期間內，測定橫跨反應器的壓降。

於時間 $t=2$ 小時至 $t=3$ 小時30分鐘及 $t=21$ 小時至 $t=22$ 小時30分鐘，以串接之充滿水的阱實施物質平衡，藉氣相層析術測定阱中的甘油和丙烯醛含量。根據下列式計算甘油轉化率和丙烯醛產率：

甘油轉化率（%）=（（在平衡期間內注入反應器中的甘油莫耳數）-（在兩個阱中回收的甘油莫耳數））／（在平衡期間內注入反應器中的甘油莫耳數） $\times 100$ ；

丙烯醛產率（%）=（在兩個阱中回收的丙烯醛莫耳數）／（在平衡期間內注入反應器中的甘油莫耳數） $\times 100$

實驗結果示於下面的表1。

此外，在介於時間 $t=1$ 小時和時間 $t=2$ 小時之間及在介於時間 $t=3$ 小時30分鐘和 $t=21$ 小時之間，在槽中收集大部分的水和重質產物。之後，此水溶液在加熱至30℃和部分真空的旋轉式蒸發器中處理2小時，以蒸發丙烯醛。槽中之收集和蒸發處理用以模擬圖1中所示的（D）。

模擬圖1中的（J）、（A）和（B），第二反應器，含有1.5毫升 Haldor Topsøe CK307 氧化觸媒，連接至含有脫水觸媒的反應器。5.5克／小時回收的水溶液流與2.4升／小時（Nl／h）氧流和18升／小時（Nl／h）氮流混合且之

後送至蒸發器，此蒸發器將此混合物加熱至 300°C 且連接至含有氧化觸媒的反應器。9.4克／小時80%甘油含水溶液於介於氧化反應器和脫水反應器之間注入。氧化反應器維持於 300°C 區而脫水反應器維持於 280°C 區。

以前述方式實施物質平衡且其結果示於表1。

實例5（比較例）：

以與實例4相同的方式，以包含50重量%純甘油和50%水的溶液進行甘油脫水反應，且大部分的水和重質產物（其在加熱至 30°C 和部分真空的旋轉式蒸發器中2小時，以蒸發丙烯醛）收集於槽中。含有水和重質循環產物的混合物之回收水溶液之後直接與純甘油混合以製備50%甘油溶液，並重覆甘油脫水實驗。歷時3小時30分鐘，觀察到橫跨反應器的0.1巴壓降，之後此壓力逐漸提高，於5小時之後達到0.3巴並於7小時之後超過1巴。因為壓降呈指數提高，而使得此實驗無法進一步持續。

其結果示於表1。

當使用含有重質產物的循環水時，在觀察到反應器阻塞之後，壓力迅速提高。

表 1

	2小時／21小時之 後的甘油轉化率 (%)	2小時／21小時之 後的丙烯醛轉化率 (%)	2小時／5小時／21 小時之後的壓降 (巴)
實例4： 甘油／水	> 99%/80%	70%/48%	0.1/0.1/0.1
實例4： 甘油／循環水凝結及 氧化反應器	> 99%/79%	70%/46%	0.1/0.1/0.1
實例5（比較例）： 甘油／水和重質產物 循環且無氧化步驟	> 99%/-	70%/-	0.1/0.3/>1

實例 6：甘油在氣相中之脫水反應以製造丙烯醛，其氧化成丙烯酸，及於大氣壓在循環的含水相上，在氣相中之熱氧化反應

預熱至 275℃ 的甘油液流（1）（17.4公噸／小時；99.0%甘油）經由文氏混合器注入循環氣流（3）（50.6公噸／小時，442℃，3.0巴；59.1%氮，25.3%水，12.1%CO₂，2.5% O₂，1.0%氫）中，與空氣流（4）（20.6公噸／小時，172℃，3.0巴）和水蒸汽（4.3公噸／小時，134℃，3.0巴）混合。文氏管效果混合器用以在短距離內蒸發甘油。

所得氣流（5）（92.8公噸／小時，240℃，2.8巴；18.5%甘油，18.5%水，6.4%氧，6.6% CO₂，49.0%氮）送至含有非均相脫水觸媒並連接至熔融鹽浴的固定床多管脫水反應器（B）。於320℃和1.8巴離開此反應器的是氣流（6）（49.0%氮，25.7%水，5.4%氧，9.0%丙烯醛，7.2%

CO₂)。此流體在熱交換機 (C1) 中冷卻至 193℃ 且之後在熱交換機 (C2) 中冷卻至 120℃，自此回收小的重質產物液流 (6b) (0.2公噸／小時) 和氣相 (6c) (92.6公噸／小時，120℃，1.7巴；49.1%氮，25.8%水，7.2% CO₂，5.4% O₂，9.1%丙烯醛)，其氣相送至吸收塔 (D)。於塔 (D) 頂部，冷凝器 (E) 產生液相 (8) (14.3公噸／小時，74℃，1.7巴)，其回到塔 (D)，及丙烯醛富含的氣流 (9) (79.4公噸／小時，74℃，1.7巴)，其含有 8.4% CO₂，10.5%丙烯醛，14.2%水，6.3% O₂和 57.3%氮。氣流 (9) 藉前述熱交換機 (C1) 加熱至 240℃，且之後注入包含氧化觸媒並連接至熔融鹽浴 (其有助於移除反應製造的熱) 的第二固定床多管氧化反應器 (M)。離開此反應器的氣流 (22) (79.4公噸／小時；8.8% CO₂，12.7%丙烯酸，14.4%水，57.3%氮，2.6%氧) 藉熱交換機 (N) 冷卻至 160℃ 且於之後注入吸收塔 (P)。10.4公噸／小時水流 (23) 於 25℃ 注入此塔頂部。自此塔底部回收的是液相 (24)，其送至在真空下操作的塔 (Q)，有助於自塔 (Q) 底部移除丙烯酸流 (25) (18.2公噸／小時；55.1%丙烯酸，38.6%水，3.7%乙酸，2.2%甲酸)。氣流 (26) 自塔 (Q) 頂部送至凝結器及之後送至塔 (P)。來自塔 (P) 的氣相 (29) (71.6公噸／小時，70℃，1.1巴) 由 9.8% CO₂，20.6%水，2.9% O₂，1.0%氫，1.0% CO和 63.5% 氮所構成。

離開塔 (D) 底部之丙烯醛貧乏的液流 (10) (13.2

公噸／小時，89℃；95.4%水，1.0%羥基丙酮）與流體（6b）和來自丙烯酸流（25）之純化的流體（1.2公噸／小時；100%有機化合物）和另一循環水流（1.2公噸／小時）混合。此混合物經由熱交換機（G）蒸發以得到氣流（14a）（15.4公噸／小時，133℃，1.9巴；88.4%水，1.3%丙烯酸，5.1%乙酸，2.7%甲酸）和液流（14b）（0.4公噸／小時），後者直接注入熱氧化器（J）。流體（14a）和（29）與空氣流（32）（40.5公噸／小時，1.2巴）和天然氣（1.0公噸／小時）混合以形成氣流（14c），氣流（14c）經由熱交換機（H）加熱至450℃及之後注入於大氣壓操作的熱氧化器。所得之離開熱氧化器的流體（15）（128.9公噸／小時，大氣壓，1026℃；25.3%水，12.1% CO₂，2.5% O₂，59.1%氮，1.0%氫）藉前述熱交換機（H）冷卻至702℃並藉熱交換機（H1）冷卻至670℃，之後分成流體（18a）（78.4公噸／小時）（其經由熱交換機（H2）和（H3）冷卻至170℃及之後經由導管移除）和流體（17）（50.6公噸／小時）。流體（17）經由熱交換機（K）冷卻至160℃及之後壓縮至3.0巴和352℃並經由前述熱交換機（H1）過熱至442℃，以形成前述流體（3）。

【圖式簡單說明】

在閱覽下列詳細描述和本發明的非限制性實施例，並參照附圖之後，將更瞭解本發明的其他特徵和優點，附圖

中：

圖 1：根據本發明之製造丙烯醛之方法之方塊圖；

圖 2：根據本發明之製造丙烯酸之方法之方塊圖；

圖 3：根據本發明之製造丙烯醛之方法的較佳實施例之方塊圖；

圖 4：根據本發明之製造丙烯酸之方法的階段 d) 和 e) 之詳細方塊圖和

圖 5：根據本發明之製造丙烯酸之方法的較佳實施例的詳細方塊圖。

【主要元件符號說明】

1：甘油流

2：流體

3：流體

4：流體

5：流體

6：流體

6a：流體

6b：流體

6c：流體

7：流體

8：流體

9：流體

10：流體

- 11 : 流 體
- 12 : 流 體
- 13 : 流 體
- 14 : 流 體
- 14 a : 流 體
- 14 b : 流 體
- 15 : 流 體
- 16 : 流 體
- 17 : 流 體
- 18 : 流 體
- 18 a : 流 體
- 19 : 流 體
- 20 : 流 體
- 21 : 流 體
- 22 : 流 體
- 23 : 溶 劑
- 24 : 流 體
- 25 : 流 體
- 26 : 流 體
- 27 : 流 體
- 28 : 流 體
- 29 : 流 體
- 30 : 流 體
- 32 : 流 體

33：流體

35：流體

A：混合槽/混合階段

B：脫水反應器

C：熱交換機

C1：熱交換機

C2：熱交換機

D：分離單元/凝結塔/吸收塔

E：冷凝器

F：泵

G：熱交換機

G1：熱交換機

G2：熱交換機

H：熱交換機

J：氧化器/氧化階段

K：熱交換機

L：熱交換機

M：氧化反應器

N：熱交換機

O：純化處理

P：吸收塔

Q：蒸餾塔

R：真空抽氣泵

S：壓縮機

T： 壓 縮 機



107.7.9
P.45-48

七、申請專利範圍：

1.一種由甘油製造丙烯醛的方法，其包含至少下列階段：

a) 令甘油進行脫水反應以得到包含丙烯醛的含水流；

b) 來自階段a)的該流體分離成丙烯醛富含相和丙烯醛貧乏的含水相；和

c) 該丙烯醛貧乏的含水相的全數或一部分循環至階段a)，

其特徵為在氧、含氧氣體、過氧化氫或臭氧存在下，在該丙烯醛貧乏的含水相循環至階段a)之前，在該含水相進行氧化階段。

2.如申請專利範圍第1項之方法，另包含藉吸收／蒸餾對該丙烯醛富含相進行純化處理。

3.一種由甘油製造丙烯酸的方法，其包含至少下列階段：

a) 令甘油進行脫水反應以得到包含丙烯醛的含水流；

b) 來自階段a)的該流體分離成丙烯醛富含相和丙烯醛貧乏的含水相；和

c) 該丙烯醛貧乏的含水相的全數或一部分循環至階段a)；

d) 該丙烯醛富含相進行催化性氧化反應以得到包含丙烯酸的流體；

e) 來自階段d)的該流體進行一或多個純化處理並回收經純化的丙烯酸，

其特徵為在氧、含氧氣體、過氧化氫或臭氧存在下，在該丙烯醛貧乏的含水相循環至階段 a) 之前，在該含水相進行氧化階段。

4.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中在該丙烯醛貧乏的含水相上進行的該氧化階段係在氣相中之熱氧化反應，其在氧存在下，於溫度高於700℃進行。

5.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中在該丙烯醛貧乏的含水相上進行的該氧化階段係在氣相中之催化性氧化反應，其在氧存在下，於200℃至500℃的溫度範圍內，在氧化觸媒存在下進行。

6.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中在該丙烯醛貧乏的含水相上進行的該氧化階段係濕氧化反應或超臨界氧化反應，其於溫度高於150℃且壓力高於5巴，在氧或空氣存在下進行。

7.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中在該丙烯醛貧乏的含水相上進行的該氧化階段係在液相中之氧化反應，其係在過氧化氫或臭氧，或這兩種反應物之組合存在下，選擇性地藉由使用UV射線或觸媒而活化的方式進行。

8.如申請專利範圍第7項之方法，其中該觸媒為鐵(II)鹽。

9.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中離開用於氧化丙烯醛貧乏的含水相的階段之流體中所含有的能量用以預熱進入此階段的流體。

10.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中循環至脫水階段a)的該丙烯醛貧乏的含水相呈用以蒸發脫水反應前之甘油流的氣流形式。

11.如申請專利範圍第10項之方法，其中該甘油流經由噴灑或氣化噴嘴注入混合槽，且該甘油流選擇性地包括含有來自於用以氧化該丙烯醛貧乏的含水相之階段的CO₂的氣流。

12.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中階段a)係以氣相進行且使用熱泵凝結來自階段a)的反應氣流及蒸發在階段b)期間內與丙烯醛富含相分離之丙烯醛貧乏的含水相。

13.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中階段a)和用以氧化丙烯醛貧乏的含水相的階段係以氣相進行，並使用熱泵在階段b)期間內凝結丙烯醛貧乏的含水相及蒸發離開階段b)的該丙烯醛貧乏的含水相。

14.如申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中階段a)和用以氧化丙烯醛貧乏的含水相的階段係以氣相進行，且來自階段b)之丙烯醛貧乏的含水相藉一或多個熱交換機至少部分蒸發，於離開階段a)和階段b)時提供冷卻效果。

15.如申請專利範圍第14項之方法，其中離開階段a)和在階段b)中的流體之冷卻係於比蒸發來自階段b)之丙烯醛貧乏的含水相所用的壓力高至少0.5巴操作。

16.如申請專利範圍第15項之方法，其中離開階段a)

和在階段 b) 中的流體之冷卻係於比蒸發來自階段 b) 之丙烯醛貧乏的含水相所用的壓力高至少 1.5 巴操作。

公告本

圖1

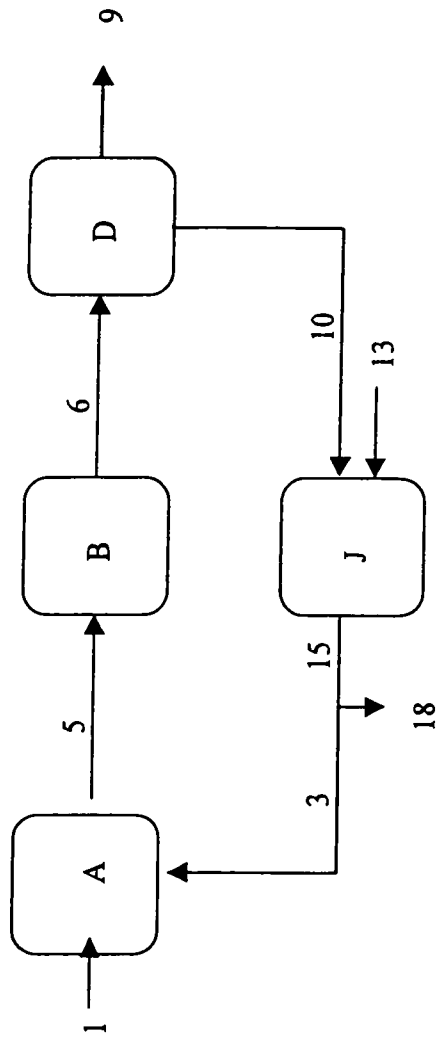


圖2

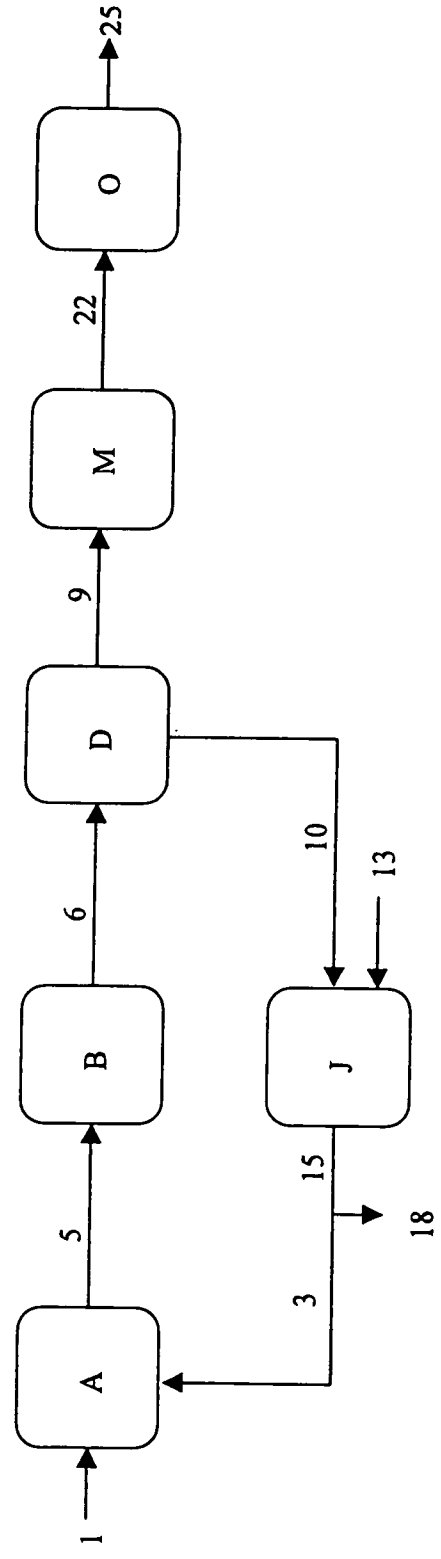


圖3

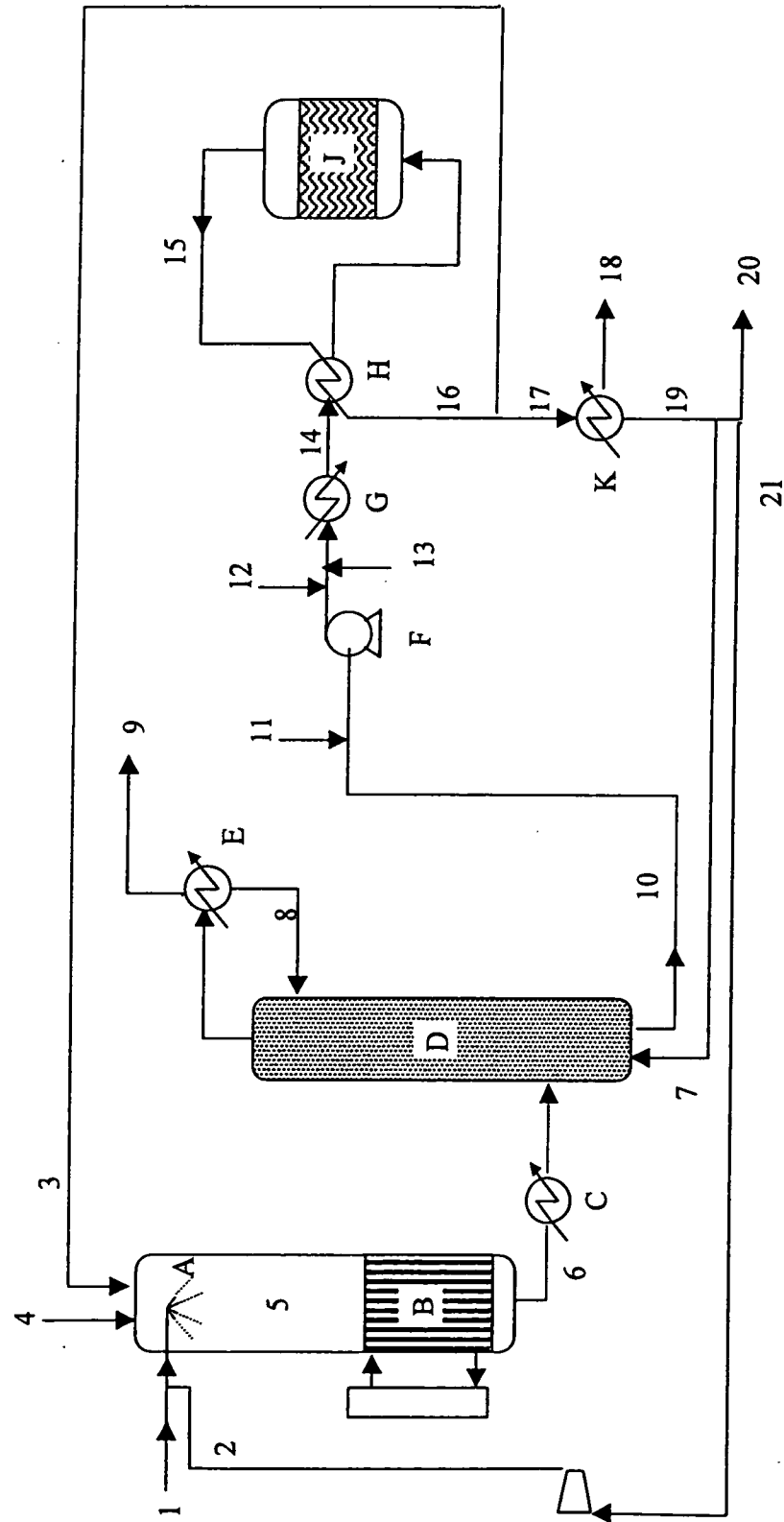


圖4

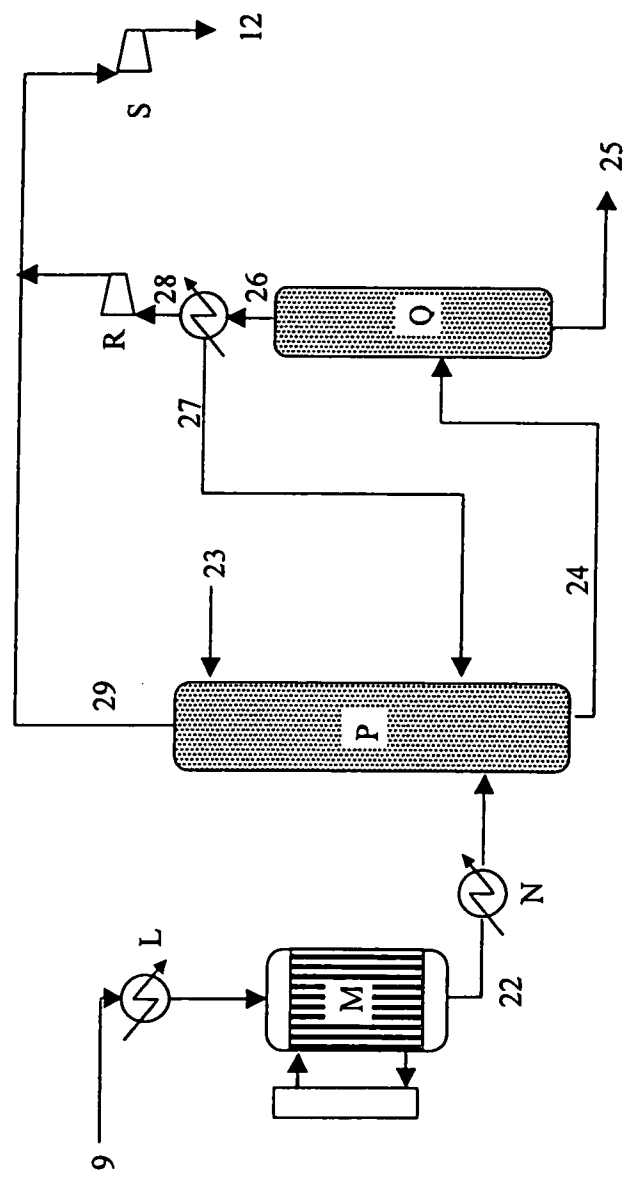


圖5

