



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636381 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 15

(21) 申请号 200880005292. 0 *C08F 220/44* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 02. 18 (56) 对比文件

(30) 优先权数据 GB 709337 A, 1954. 05. 19,
0753293 2007. 02. 16 FR CN 1087894 A, 1994. 06. 15,
WO 2006087083 A2, 2006. 08. 24,
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 Leete E., et al.. Biosynthesis of
2009. 08. 17 Shihunine in *Dendrobium pierardii*. 《JOURNAL
OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY》. 1976, 第
(86) PCT国际申请的申请数据 98 卷 (第 20 期), 6321-6325.

(87) PCT国际申请的公布数据 审查员 孙丽丽
W02008/113927 FR 2008. 09. 25

(73) 专利权人 阿肯马法国公司
地址 法国科隆布

(72) 发明人 J·-L·杜博伊斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 段家荣 林森

(51) Int. Cl.
C07C 253/24 (2006. 01)
C07C 255/08 (2006. 01)
C07C 253/26 (2006. 01)
C07C 253/10 (2006. 01)
C07C 255/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称
从甘油合成丙烯腈的方法

(57) 摘要
本发明涉及从可再生的原料物质合成丙烯腈的新路线, 更特别地涉及在气相中通过甘油的氨氧化反应来制造丙烯腈的方法。该方法能够在单步骤中实施, 或者甘油可以预先进行脱水步骤。这样获得的丙烯腈合乎绿色化学的要求。

1. 在气相中通过甘油的氨氧化反应来制造丙烯腈的工艺,其特征在於包括以下步骤:
(i) 使甘油预先经受脱水为丙烯醛, (ii) 使来自于脱水步骤的水和重质副产物部分冷凝以获得富含丙烯醛的物流, (iii) 将富含丙烯醛的物流送到用于氨氧化的酸催化剂上经受氨氧化反应,该催化剂在反应温度下不用氨饱和。

2. 权利要求 1 的工艺,其特征在於使用纯的甘油或呈浓度为 10% -100% 的水溶液形式的甘油。

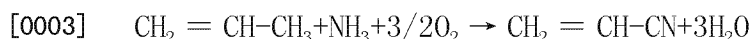
3. 前述权利要求中任一项的工艺,其特征在於在包含丙烯的气体存在下进行甘油的氨氧化反应。

4. 权利要求 1-2 中任一项的工艺,其特征在於在热惰性物质的存在下进行甘油的氨氧化反应。

从甘油合成丙烯腈的方法

[0001] 本发明涉及从可再生的原料物质合成丙烯腈的新路线,并且本发明的主题更具体地是从甘油合成丙烯腈的方法。

[0002] 目前的丙烯腈的工业生产主要基于始于 1957 年的 Sohio 工艺。这种工艺包括在氨水的存在下通过空气的丙烯在气相中的催化氧化,一种称为氨氧化的已知反应。反应如下:



[0004] 该反应在流化床反应器中进行,温度通常为 400°C -500°C,优选地 420°C -450°C,对于大多数更现代的催化剂来说,压力可以为 20kPa-300kPa,更通常为 150kPa-300kPa。使用不同催化剂,如基于铋的络合物,或钼酸铋,或铁和铋的混合钼酸盐,或铋酸铁,或磷钼酸盐,或铋-铀组合物。一般地,为这种工艺进行优化的催化剂具有如下配方:(K, Cs)_{0.1}(Ni, Mg, Mn)_{7.5}(Fe, Cr)_{2.3}Bi_{0.5}Mo₁₂O_x, 担载在 50 重量%的二氧化硅上。因此可能获得约 1-1.1kg 的丙烯腈/kg 的丙烯(参考文献:"Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, 第 2 版, Wiley Interscience, 第 604-609 页)。这种工艺然而具有许多缺点。

[0005] 通过丙烯的氨氧化获得的丙烯腈包含杂质和副产物,最好将其分离并且其不总是可增值的。主要的副产物是,特别地,氢氰酸(HCN),乙腈(CH₃CN)和碳化物。它们源于在高温下和在非常活性的催化剂的存在下进行的氨氧化反应期间的丙烯的碳-碳键的断裂。氢氰酸,在提取和提纯后,例如,可以用于合成甲基丙烯酸甲酯的工艺中。相反,乙腈,考虑到其有限的应用,通常被破坏。因此特别有利地是能够使用不同的原料物质,其由于其性质将通过不同的反应机理形成期望的产物,并且其产生较少的副产物。

[0006] 丙烯的氨氧化反应是强放热的并且因此需要可以有效地排出反应热的反应器技术,例如多管反应器或流化床。由于与反应的放热性有关的失控的高风险,使用稀释的物流,特别地通常使用丙烯/空气/氨水混合物,其中丙烯仅仅是几个百分比。在这种配置中,反应器根据装置中的气体的总量定尺寸,并且因此相对于丙烯反应物的量是尺寸过大,这导致反应器的额外成本。

[0007] 装置的成本也与在该工艺中应该交换的热量数量成比例。因此通过减小单元尺寸来最小化热损失是必不可少的。因此特别有益的是能够根据这样一种方法来生产丙烯腈,所述方法可以具有比丙烯的氨氧化的常规情况高得多的反应物和产物的分压。

[0008] 此外,丙烯的氨氧化的目前工艺使用空气作为氧化剂,因此提供工艺需要的惰性气体(氮气)。在具有较高的反应物分压的工艺中,可以考虑高浓度氧气或富氧空气作为氧化剂变得可行。空气常常被认为是免费的反应物,然而氧气是市售可得的。然而,空气必须被提纯和压缩以便使用,这不仅需要压缩机的投资,而且还有电力可变成本;然而氧气是在压力下可获得的并且具有高品质。使用氧气于是可以允许大幅度削减工业设备的投资,并且在某些情况下的操作费用。

[0009] 在现有技术中建议通过氨氧化反应合成丙烯腈的其它路线,特别地从醛类,更具体地说从丙烯醛,从烷烃如丙烷,或者从醇类开始。

[0010] Distillers 公司的专利 GB 709 337 描述了一种通过丙烯醛的氨氧化制备丙烯腈的工艺,所述丙烯醛单独使用或者以与相应的醇(烯丙醇)或相应的乙缩醛的混合物的形式使用。优选的催化剂选自钼基催化剂,其能够催化使苯氧化为马来酞或者萘至酞酞的反应。获得了 25% -60% 的收率。

[0011] 在其改进专利 GB 897 226 中,Distillers 通过使用基于铈、锡和氧的化合物作为催化剂,获得了相对于丙烯醛的大于 70% 的丙烯腈的收率。反应可以在惰性气体如氮气、水蒸汽、二氧化碳或丙烷、丁烷或异丁烷的存在下进行。

[0012] 专利 BE 628 287 描述了丙烯醛的氨氧化工艺,其可以利用砷基催化剂和大比例的水蒸汽作为稀释剂以大于 87% 的收率生产丙烯腈。

[0013] 专利 EP 558 424 描述了在催化剂的存在下丙烷氨氧化工艺,所述催化剂包括钒、铈和至少一种选自铁、镓或铟的金属。获得了可达到大于 70% 的丙烯腈选择性。

[0014] 专利 US 4,138,430 描述正丙醇的氨氧化。该反应在氧气和氨的存在下通过使气体物流依次通过两个催化剂床进行:第一个催化剂床由磷酸硼、共沉淀的二氧化硅/氧化铝或共沉淀的氧化铝/钨组成,在其上进行丙醇至烯烃的脱水反应,和第二催化剂床,进行烯烃的氨氧化反应,由 Fe、Co、Ni、Bi、P、Mo 和 K 的混合氧化物,Fe、Co、W、Bi、Mo 和 Mg 的混合氧化物,Sb 和 U 的混合氧化物,钼酸铋或磷钼酸铋,或这些化合物的混合物组成。该工艺的两个步骤在相同温度进行,即在大于 400°C 的非常高的温度下进行。该工艺的优点在于吸热的脱水反应和放热的氨氧化的结合,这允许较好的温度控制。然而,丙烯腈收率不是非常高,副产物如乙腈、丙腈和碳氧化物的比例高。

[0015] 更一般地,丙烯、醛类如丙烯醛、酮类或醇类如丙醇或异丙醇的氨氧化反应已经是许多基础研究的主题,用于确定所涉及的反应机理,或者用于研究各种参数的作用,例如催化剂的性质或者作为稀释剂的水蒸汽的存在。

[0016] 可以特别提及的是 H. Oka 等在 J. Appl. Chem. Biotechnol. (1975), 25, 第 663-670 页中的文章,其涉及丙烯醛的氨氧化,结论是假定反应可以在 400°C 的化学状况中,该反应比丙烯的氨氧化快 999 倍。

[0017] M. Cathala 和 J. E. Germain 在 Bull. Chem. Soc. No. 6, 1971, 第 2167-2174 页研究了在 Bi-Mo-O 催化剂上在 460°C 的丙烯醛的氨氧化,其获得 87% 的丙烯腈选择性。根据该作者,在相同的催化剂上,从丙烯醛开始的反应的选择性高于当从丙烯开始时反应的选择性。

[0018] 在 Bull. Soc. Chi m. No. 3-4, (1975), 第 731-734 页文章中, J. E. Germain 等比较了在有或者没有水蒸汽的情况下,在大约 450°C, 在 Sn-Sb-Fe-O 型催化剂上的丙烯和丙烯醛的氨氧化。

[0019] 醇类如异丙醇和正丙醇的氨氧化本身在 Bull. Soc. Chi m. No. 5-6, (1979), 第 173-178 页中进行了比较。在 460°C 在 Bi-Mo-O 催化剂上的异丙醇的氨氧化产生了作为初始产物的丙烯,其在高接触时间下,产生 CO+CO₂, 乙腈和丙烯腈。但是腈类的选择性与在丙烯的氨氧化中所观察的选择性非常不同,因此从异丙醇到丙烯腈的最大转化率仅为 17%。在 Sn-Sb-O 催化剂上,初产物主要地是丙酮,其主要得到乙腈。在相同的催化剂上,在正丙醇的氨氧化的情况下,初产物是正丙醛而不是丙酮。此外,在这种情况下显著的差别是不存在丙烯。在接近于 100% 的转化下,丙烯腈的收率仅为 7.5%。

[0020] 申请人公司现在已经令人惊讶地发现通过可再生的原料物质如甘 油的氨氧化有

可能获得丙烯腈。

[0021] 甘油源自于植物油（同时作为甲酯）的甲醇分解，其本身特别地用作柴油机碳氢燃料或燃料和民用燃料油（D. Ballerini 和 G. Hillion, *L'actualité chimique*, 11 月 -12 月 2002, 第 64-69 页）。这是天然产物，其享有“绿色”光环；其可大量获得并且可以不费力地存储和运输。

[0022] 从甘油直接生产丙烯腈的方法因此是特别有利的，因为其不依赖于化石来源的原料物质，如丙烯，而是使用可再生的原料物质。可再生的原料物质是天然的动物或植物资源，其储备可以在人等级上的短周期内再生。特别地，应该的是这种储备可以与其被消耗一样快地进行再生。

[0023] 实际上，不同于源自化石物质的材料，由可再生的原料物质组成的材料包含 ^{14}C 。获自活生物（动物或植物）的碳的全部样品实际上是三种同位素的混合物： ^{12}C （占约 98.892%）， ^{13}C （约 1.108%）和 ^{14}C （痕量： $1.2 \times 10^{-12}\%$ ）。活生物组织的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值与大气的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值相同。在环境中， ^{14}C 以两种主要的形式存在：以无机形式，也就是以二氧化碳（ CO_2 ）的形式，和以有机形式，也就是以整合在有机分子中的碳的形式。

[0024] 在活生物体中，通过新陈代谢 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值保持恒定，因为碳不断地与环境交换。因为 ^{14}C 的比例在大气中是基本上恒定的，因此在生物体中其是相同的，只要它活着，因为它如吸收 ^{12}C 一样地吸收 ^{14}C 。 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 平均比值为约 1.2×10^{-12} 。

[0025] ^{12}C 是稳定的，也就是在给定样品中 ^{12}C 原子的数目随着时间是恒定的。 ^{14}C 本身是放射性的（生物的每克碳包含足够的 ^{14}C 同位素以得到 13.6 衰变 / 每分钟）并且样品中的这样的原子的数目根据以下定律随时间（t）减少：

$$[0026] \quad n = n_0 \exp(-at)$$

[0027] 其中：

[0028] $-n_0$ 是开始时（在生物（动物或植物）死亡时） ^{14}C 的数目；

[0029] $-n$ 是在时间 t 结束时残留的 ^{14}C 原子的数目；和

[0030] $-a$ 是衰变常数（或放射性常数）；其与半衰期有关。

[0031] 半衰期（或周期）是这样一段时间，在该段时间结束时给定物种的某一数量的放射性核或不稳定粒子由于衰变而减少一半；半衰期 $T_{1/2}$ 与衰变常数有关，关系式为 $aT_{1/2} = \ln 2$ 。 ^{14}C 的半衰期等于 5730 年。

[0032] 考虑 ^{14}C 的半衰期（ $T_{1/2}$ ），从其获得甘油的植物油的提取直至制造丙烯腈和甚至直至其使用结束， ^{14}C 的含量是基本上恒定的。

[0033] 获自甘油的丙烯腈由 100% 的源自可再生资源的有机碳组成，也就是其包含约总碳质量的 10^{-10} 重量%的 ^{14}C ，这可以通过根据描述于标准 ASTM D6866-06 或标准 ASTM D7026-04 中的方法之一，特别地根据描述于标准 ASTM D8866-06 中的质谱或液体闪烁光谱法测定来证明。这些方法测量了样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值并且将其与 100% 可再生来源的参比样品的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值进行比较，以便给出样品中可再生来源的 C 的相对百分比。

[0034] 这样的工艺因此满足了与在可持续发展的更普遍范围内的“绿色化学”新概念有关的标准。

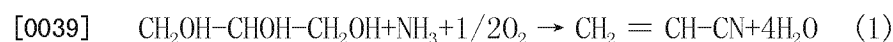
[0035] 这种工艺的另一个优点在于其产生了较少的杂质，氨氧化反应机理不同于丙烯的机理。此外，因为原料物质甘油已经是部分氧化的，它转化为丙烯腈比丙烯的氨氧化是更少

放热的,因此有可能在合适尺寸的反应器内进行合成,使用反应物的高分压,同时限制了与这种合成有关的风险。

[0036] 本发明的一个目标因此是响应于可持续发展的考虑,同时克服了当前工艺的缺点。

[0037] 本发明的一个主题因此是一种在气相中通过甘油的氨氧化反应制造丙烯腈的工艺。

[0038] 反应机理如下:



[0040] 根据本发明,根据单步工艺,在酸催化剂的存在下,甘油在蒸汽相中与氨和氧气反应。

[0041] 以纯的,或者以浓或稀水溶液的形式使用甘油。有利地,可使用浓度范围为 10 重量% -100 重量%的甘油水溶液。浓度不应该太高以避免副反应,如甘油醚的形成或者所生产的丙烯腈和甘油之间的反应。此外,甘油溶液不应该太稀,这是由于汽化甘油的水溶液所引起的能量成本。源于甘油水溶液的水蒸汽可以在宽范围内变化,但是为了优良地实施本发明的工艺,反应气体的含量(其被定义为甘油/氨/氧气总和)在包括水蒸汽和惰性气体(包括来自空气的氮气,当空气用作氧化剂时)的混合物中优选为至少 2%,更具体地说至少 4%。

[0042] 可以使用在反应条件下是惰性的稀释气体,如氢气、氮气或氩气。

[0043] 在反应气体中,甘油、氨和氧气的各自含量可在宽范围内变化。

[0044] 氨/甘油摩尔比可以为 1-1.5,优选地 1-1.2,氧气/甘油摩尔比可以为 0.5-10,优选地 0.5-7。

[0045] 反应温度通常是 280°C -550°C,优选地,400°C -500°C。

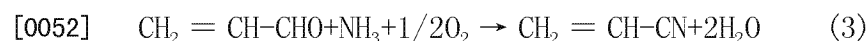
[0046] 反应混合物的总压力可以大于或等于大气压力。它通常是 1-5 巴,优选地,1-4 巴。

[0047] 用于甘油氨氧化工艺的催化剂是酸催化剂,其在反应温度下没有用氨饱和。该催化剂可以包括一种或多种混合氧化物,例如选自铝、铋、铁、锑、锡、钒、钨、铈、钛、铬、镍、铝、磷或镓。

[0048] 本领域技术人员将能确定温度、气体流速和所用催化剂的准确性质之间的折衷以及反应的各种其它参数以便获得良好的生产能力。

[0049] 根据本发明的一种实施方案,反应在单个反应器中进行,也就是根据甘油的直接氨氧化,其中所述全部基元步骤(étapes élémentaires)在一个且相同的反应器中进行。可以使用任何适用于气相中的氨氧化或氧化反应的设备。该工艺可以以连续方式或者间歇方式,通过使用固定床、流化床、循环床、具有催化剂模块排列的平板式换热器(un échangeur à plaques avec un agencement modulaire du catalyseur)、微米结构化反应器或毫米结构化反应器来进行。

[0050] 根据本发明的一种优选的实施方案,预先使甘油经受脱水成丙烯醛的步骤,反应机理实现了以下两个连串反应:



[0053] 在这种情况下,通过使用两串联的催化剂进行该反应,第一催化剂酸,其可以使进

行甘油脱水反应成丙烯醛,和第二催化剂,其用于丙烯醛的氨氧化。

[0054] 在这种实施方案中,丙烯醛的氨氧化有利地在没有中间提纯丙烯醛时,并因此以与源自甘油脱水步骤的副产物(如乙醛或丙醛)的混合物形式进行。实际上,同时在氨氧化步骤中,轻质醛(aldehydes légers)被转化为腈,优选地不饱和的腈。

[0055] 此外,甘油的脱水化学计量地产生两分子的水。因此,所产生的丙烯醛自然地在水蒸汽中稀释,当甘油在水中稀释时,更是这样。当氨氧化反应所需的氨和氧气被添加时,该反应可以在反应物浓缩介质中进行,同时保持在易燃极限之外。在这些高度浓缩介质的条件下,有可能经济地使还未反应或者未充分被转化的反应物循环。

[0056] 根据一种特别的实施方案,该工艺的两个步骤在相同温度进行,优选地在 400°C -500°C。

[0057] 根据另一种实施方案,该工艺的两个步骤在不同温度下进行,因此使得能够在下述方面优化该两个反应中的每一个:所用催化剂的效率和限制副产物,如在高温下甘油的降解产物。

[0058] 在催化剂的存在下,在 150°C -500°C,优选地 250°C -350°C 的温度和 1-5 巴的压力下,在气相中进行甘油脱水步骤。

[0059] 合适的催化剂是均质或多相材料,其不溶于反应介质中并具有小于 +2 的由 H_0 表示的哈密特酸度。如专利 US5,387,720(其参考了 K. Tanabe 等在 "Studies in Surface Science and Catalysis",第 51 卷,1989,第 1 和 2 章中的文章)中指出的,哈密特酸度是通过使用指示剂的胺滴定或通过气相中的碱的吸附来测定的。符合小于 +2 的 H_0 酸性标准的催化剂可以选自天然或合成含硅材料或酸性沸石;用单、二、三或多元无机酸覆盖的无机载体,如氧化物;氧化物或混合氧化物或者杂多酸。

[0060] 有利地,所述催化剂选自沸石, **Nafion**[®] 复合材料(基于含氟聚合物的磺酸),氯化氧化铝,磷钨和 / 或硅钨酸和磷钨和 / 或硅钨酸盐,和金属氧化物型的各种固体如氧化钽 Ta_2O_5 、氧化铌 Nb_2O_5 、氧化铝 Al_2O_3 、二氧化钛 TiO_2 、氧化锆 ZrO_2 、氧化锡 SnO_2 、二氧化硅 SiO_2 或硅铝化合物 SiO_2/Al_2O_3 ,它们浸渍有酸官能团如硼酸根 BO_3 、硫酸根 SO_4 、钨酸根 WO_3 、磷酸根 PO_4 、硅酸根 SiO_2 或钼酸根 MoO_3 。根据文献数据,这些催化剂全部具有小于 +2 的哈密特酸度 H_0 。

[0061] 优选的催化剂是硫酸化的氧化锆,磷酸化的氧化锆,钨酸化的氧化锆,二氧化硅化氧化锆,硫酸化的氧化钛或氧化锡,或者磷酸化的氧化铝或二氧化硅。

[0062] 这些催化剂全部具有小于 +2 的哈密特酸度 H_0 ,酸度 H_0 那么可在宽范围内变化,直至可以到达 -20 的值(在具有哈密特指标的参比刻度中)。在关于酸 / 碱催化作用的出版物(C. Marcilly),第 1 卷在 Editions Technip(ISBN No. 2-7108-0841-2)的第一卷的第 71 页给出的表举例说明了在这种酸度范围内的固体催化剂的实例。

[0063] 对于甘油脱水步骤,有可能添加分子氧或含分子氧的气体。优选地选择氧气的量,以便在装置的任一点处在易燃范围之外。氧气的存在可限制脱水催化剂由于结焦而失活。此外,氧气的添加改善了许多催化系统的反应收率。

[0064] 优选地,仅仅在第二步中引入氨。

[0065] 丙烯醛氨氧化为丙烯腈的步骤然后在氨氧化催化剂上进行,温度通常是 300°C -550°C,优选地,400°C -500°C,压力通常是 1-5 巴,优选地,1-4 巴。

[0066] 反应混合物的组成,丙烯醛-氨-氧气,可以在大范围内变化并且有可使用在反应条件下是惰性的稀释气体,如氦气、氮气或氩气,或来自空气的氮气(当空气用作氧化剂时)。

[0067] 氨/丙烯醛和氧气/丙烯醛摩尔比可以在大比例内变化。氨/丙烯醛摩尔比可以为 1-1.5,优选地 1-1.2,氧气/丙烯醛摩尔比可以为 0.5-10,优选地 0.5-7。

[0068] 作为丙烯醛氨氧化的催化剂,将使用在反应温度下没有被饱和氨的酸催化剂。该催化剂可以包括一种或多种混合氧化物,例如选自钼、铋、铁、铈、锡、钒、钨、铈、锆、钛、铬、镍、铝、磷或镓。

[0069] 作为可使用的氨氧化催化剂,可以特别提及基于钼酸铋的混合氧化物,该混合氧化物含至少 Fe 和 Sb,或至少 U 和 Sb,或至少 Sn 和 Sb,或至少 Mo 和 V,和 / 或 W/Nb/Ti/Ta 和 / 或 Te/Sb/Bi,和含至少 Al 和 P 的氮氧化合物。

[0070] 这种实施方案的一个优点在于较好的选择催化剂对。事实上,脱水反应需要酸催化剂,其可通过氨的存在被抑制,如果它们是过酸性时。两步骤的分离可单独地优化脱水和氨氧化两种反应中的每一种的操作条件。

[0071] 根据本发明的另一种优选的实施方案,其在所附的单个附图中作为实例举例说明,使甘油预先经受脱水步骤成为丙烯醛,并且在中间进行水和源于脱水步骤的重质副产物的部分冷凝。

[0072] 以水溶液的形式使用的甘油的脱水的预先步骤的使用具有这样的缺点,其导致物流不仅包含所生产的丙烯醛和副产物,而且还有大量 的一方面源于甘油溶液产生的水,和另一方面源于脱水反应所产生的水。

[0073] 部分冷凝步骤的目标是冷凝一部分的水和具有比丙烯醛更高沸点的产物。因此,它是简化的分离,它产生两种物流,第一种含有丙烯醛,和轻质副产物,如乙醛、丙醛、丙酮和任选地惰性气体,CO 和 CO₂,第二种,其富含水分,含有重质副产物,如苯酚、羟基丙酮和丙烯醛与甘油的加成物(乙缩醛)、甘油的缩聚产物、环状或非环状甘油醚、丙酸、丙烯酸。

[0074] 部分冷凝单元可以是吸收塔,其连接或未连接到汽提塔、热交换器、冷凝器、分馏塔,以及本领域技术人员众所周知的任何设备,因此可以进行含水物流的部分冷凝。这种单元还可以用于再加热含水甘油溶液,因此优化了装置的能量成本。

[0075] 在中间冷凝步骤后,富含丙烯醛的物流被送到氨氧化催化剂上,添加反应所需的氨并且调节丙烯醛和氧气反应物的分压和任选地用惰性气体稀释反应气体。

[0076] 参考图 1,甘油作为 (1) 以水溶液的形式被引入到第一脱水反应器 (10) 中。分子氧 (2) 也被引入,例如以空气的形式或者以富集或贫含分子氧的空气的形式。在脱水催化剂的存在下,在 250°C -350°C 的温度和在 1-5 巴的压力下,在反应器 (10) 中在气相中进行脱水反应。

[0077] 当离开反应器 (10) 时的气体物流由包括丙烯醛、水、未转化的甘油和副产物的混合物组成。副产物特别地是羟基丙酮、丙醛、乙醛、丙酮、苯酚、丙烯醛与甘油的加成物、甘油的缩聚产物、环状或非环状甘油醚。

[0078] 这种物流被送到冷凝单元 (11),其分离了一方面含重质副产物的富含水的混合物 (3),和另一方面含轻质副产物(如乙醛、丙醛、丙酮和任选地惰性气体、CO 和 CO₂) 的富含丙烯醛的物流 (4)。

[0079] 全部或者部分的物流 (3) 或者被送到精馏塔, 以便回收可被吸收在这种物流中的轻馏分, 或者被送到废水处理厂。它也可被送到热氧化炉, 或者这种物流的一部分被循环以便将甘油稀释到期望的浓度。

[0080] 物流 (4), 其富有丙烯醛并且不含重质副产物和大部分的水, 被送到氨氧化反应器 (12), 其包括丙烯醛的氨氧化催化剂的固定床。

[0081] 反应在分子氧 (6) 的存在下 (所述分子氧 (6) 可以是以空气的形式或者以分子氧富集或被稀释的空气的形式, 其含量相对于进入物流来说是 3-20 体积%) 以及在包括惰性气体和氨的气体混合物 (5) 的存在下进行。为该工艺所需的惰性气体可以任选地完全或部分地由在吸收塔 (13) 的塔顶处获得的气体 (8) 组成。

[0082] 氨氧化反应在 400°C -500°C 的温度和在 1-5 巴的压力下进行。

[0083] 富有丙烯腈的来自氨氧化步骤的流出物 (7) 然后在分离单元 (13) 中提纯, 以便分离, 一方面轻质产物 (8) 和未转化的丙烯醛, 和另一方面丙烯腈 (9), 其可以仍然包含痕量的重质副产物。

[0084] 根据本发明的另一种实施方案, 在包含丙烯的气体的存在下, 进行甘油的氨氧化反应。含丙烯的气体可以与甘油一起共同进料, 或者其可以在甘油脱水反应后被进料。

[0085] 根据本发明的另一种实施方案, 甘油的氨氧化反应在热惰性质 (ballast) 例如丙烷或者含丙烷、甲烷、乙烷或 CO₂ 的气体的存在下进行。

[0086] 热惰性质 (ballast thermique) 是传热流体, 其可以用于提供为脱水反应所需的热量, 而且还带走在氨氧化反应期间所产生的热量。热惰性质可以与甘油一起引入, 或者当脱水和氨氧化步骤分开时, 其可以在这些步骤之间引入。热惰性质 (ballast thermique), 如丙烷, 任选地被回收和再循环。

[0087] 该反应的产物可以通过任何合适的方法在排出气体中被回收。例如, 排出气体可以通入包含稀硫酸的冷凝器, 以便中和未转化的氨。气体然后通过冷却的吸收塔, 以便冷凝丙烯腈、乙腈和氢氰酸。然后可通过连续蒸馏来分离丙烯腈与副产物。

[0088] 通过本发明的工艺, 有可能以良好的生产能力获得高纯度丙烯腈, 同时降低了对化石资源如丙烯的依赖性。根据这种工艺可以获得的丙烯腈包含 ¹⁴C, 有利地丙烯腈以高于 10⁻¹¹% 的含量 (相对于全部碳) 包含 ¹⁴C, 这可以通过根据描述于标准 ASTM D6866-06 中的方法之一的测量来证实。

[0089] 根据本发明的工艺可以获得的丙烯腈用于制备, 特别地, 己二腈、尼龙的前体、合成聚合物如丙烯酸类纤维、合成橡胶、弹性体或树脂如丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的共聚物 (ABS 树脂) 或苯乙烯和丙烯腈的共聚物 (SAN 树脂)。这样获得的产物包含源自可再生资源的有机碳, 这合乎绿色化学的概念。

[0090] 以下实施例举例说明了本发明, 然而不限制其范围。

[0091] 实施例

[0092] 实施例 1 (参考图 2)

[0093] 使用借助于 ASPEN 软件的模拟来举例说明本发明的工艺。所述值以 kmol/小时给出。为了清楚, 仅仅指出主要组分。

[0094] 在 331°C 和 2.0 巴的气体物流 (188kmol/小时甘油、963kmol/小时水、426kmol/小时氮气、113kmol/小时氧) 被送入包含多相脱水催化剂的固定床多管反应器 (10), 其连

接到熔盐浴。在 320℃和在 1.7 巴, 气体物流 (14) (1336kmol/ 小时水、426kmol/ 小时氮气、78kmol/ 小时氧气、147kmol/ 小时丙烯醛、19kmol/ 小时乙醛、25kmol/ 小时 CO、13kmol/ 小时 CO₂) 离开这个反应器。在热交换器 (15) 中这种物流被冷却到 151℃, 并且被送到包括 4 个理论板的吸收塔 (11) 的塔底。气体物流 (16), 其在这个吸收塔的塔顶在 102℃离开, 被送到部分冷凝器 (17), 其将它冷却到 79℃, 然后到闪蒸室 (18), 其将气相 (28) 与液相 (19) 分离。这种液相 (19) 被送回到吸收塔 (11) 的塔顶。在该吸收塔的塔底, 在 103℃的液相 (3) (1067kmol/ 小时水、4kmol/ 小时乙酸、4kmol/ 小时甲酸) 被取出。这种液相 (3) 被送到包括 8 块塔板的汽提塔 (20) 的塔顶, 将在 90℃和在 1.7 巴下的空气 (21) 注入汽提塔 (20) 的塔底中。在这个汽提塔的塔底, 回收含水物流 (22) (55℃、976kmol/ 小时水、4kmol/ 小时乙酸、4kmol/ 小时甲酸)。在汽提塔的塔顶回收的气体物流 (23) 混合以来自如前所述的闪蒸室的气相 (24) (79℃, 426kmol/ 小时 N₂、145kmol/ 小时丙烯醛、78kmol/ 小时氧气、270kmol/ 小时水、18kmol/ 小时乙醛、25kmol/ 小时一氧化碳、13kmol/ 小时二氧化碳) 和气体物流 (6) (923kmol/ 小时氮气、38kmol/ 小时氧气、134kmol/ 小时水、41kmol/ 小时二氧化碳、53kmol/ 小时一氧化碳), 向其中添加氨物流 (178kmol/ 小时)。将混合物再加热到 300℃, 然后注入到包括氨氧化催化剂的第二多管反应器 (12)。在这个反应器的出口, 获得在 1.4 巴下的气体物流 (7) (2030kmol/ 小时氮气、830kmol/ 小时水、118kmol/ 小时丙烯腈、52kmol/ 小时氧气、155kmol/ 小时二氧化碳、85kmol/ 小时一氧化碳)。这种物流被冷却到 157℃, 然后被注入到吸收塔 (13) 的塔底。在该塔的塔顶, 气体物流在热交换器 (24) 中被部分冷凝, 然后被送到分离釜 (25), 其产生液相 (26) 和气相 (8) (氮气、氧气、水、二氧化碳、一氧化碳)。液相 (26) 被送回到塔 (13)。通过物流 (6), 气相 (8) 被部分再循环到反应器 (12) 的上游。在吸收塔 (13) 的塔底, 获得了丙烯腈的浓缩物物流 (9) (116kmol/ 小时丙烯腈、587kmol/ 小时水及其它副产物)。

[0095] 应当注意的是, 该工艺可以消除在水相 (22) 中的某些在脱水反应器 (10) 中产生的杂质, 例如在离开脱水反应器 (10) 的气体物流中的羟基丙酮和乙酸的流速分别是 1 和 4kmol/ 小时。在氧化反应器 (12) 的入口处, 它们分别是 0.02 和 0.3kmol/ 小时。

[0096] 在以下实施例中, 如下定义甘油的转化率、丙烯醛选择性和各种产物的收率:

[0097] 甘油的转化率 (%) = 100 - 剩余的甘油的摩尔数 / 被引入的甘油的摩尔数。

[0098] 丙烯醛的收率 (%) = 产生的丙烯醛的摩尔数 / 被引入的甘油的摩尔数。

[0099] 丙烯醛选择性 (%) = 100 × 产生的丙烯醛的摩尔数 / 已反应的甘油的摩尔数。

[0100] 丙酮或羟基丙酮的收率如对于丙烯醛的收率进行计算。

[0101] 乙醛的收率 (%) = 2/3 × 产生的乙醛的摩尔数 / 被引入的甘油的摩尔数。

[0102] 苯酚的收率 (%) = 2 × 产生的苯酚的摩尔数 / 被引入的甘油的摩尔数。

[0103] 全部结果以相对于被引入的甘油的摩尔百分比表示。

[0104] 实施例 2 丙烯醛制备

[0105] 使用管式反应器, 其由长度为 35cm 且内径为 22mm 的管构成, 在大气压力在气相中进行甘油的脱水反应。这种反应器被置于被加热的室中, 后者被维持在反应温度, 其为 300℃, 除非另有陈述。所用的催化剂被研磨和 / 或粒化, 以便获得 0.5-1.0mm 的颗粒。在反应器中装入 10ml 的催化剂来形成长度为 5cm 的催化床。在引入反应物之前使该床到达反应温度达 5-10 分钟。反应器以 20 重量%的甘油水溶液进料, 平均进料速率为 12ml/ 小

时,对于本发明的实施例,分子氧的流速为 0.8 升 / 小时。在这种情况下, O_2 / 汽化甘油 / 水蒸汽的相对比例是 6/4.5/89.5。甘油水溶液在加热的室中汽化,然后通过催化剂。所计算的接触时间是约 2.9 秒。在反应后,在用碎冰冷却的阱 (piège) 中使产物冷凝。

[0106] 测量在入口和出口处产物的总质量,这可以进行质量衡算。同样地,通过色谱分析所形成的产物。

[0107] 如此定量的产物是未反应的甘油,所形成的丙烯醛,和副产物如羟基丙酮、乙醛、丙醛、丙酮和苯酚。

[0108] 在本实施例中,所测试的催化剂 (10ml) 是钨酸化 (tungstée) 的氧化锆 ($90.7\% ZrO_2-9.3\% WO_3$), 获自 Daiichi Kigenso (供应商参考号 H1417)。催化剂特征为在 $1000^\circ C$ 的烧失量为 1.75% 和比表面积为 $47.4 m^2/g$ (BET, 1 点)。结果显示在下表中:

[0109]

总共引入的甘油 (g)	21	33
催化剂	钨酸化的 氧化锆 17g	
甘油的转化率	100	100
丙烯醛的收率	54.9	53.0
丙烯醛选择性	55	53
羟基丙酮的收率	0.0	0.0
乙醛的收率	9.8	8.7
丙醛的收率	2.1	1.4
丙酮的收率	0.1	0.1
苯酚的收率	0.0	0.0
物料平衡 (所收集的物质质量 / 所引入的物质质量)	97.2	97.9

[0110] 所产生的丙烯醛不包含羟基丙酮和苯酚。

[0111] 实施例 3 丙烯腈的合成

[0112] 硼硅酸 (pyrex) 玻璃反应器装有催化剂床。反应器装备有玻璃料 (fritté) 以便保持催化剂。反应器首先装质量为 6.578g 的用于将丙烯氧化为丙烯醛的催化剂,其是由 Nippon Shokubai 生产的 (产品编号为 ACF4), 其作为氨氧化催化剂用于本实施例中 (虽然没有为这一反应进行优化) 用 7ml 的颗粒尺寸为 0.125mm 的碳化硅进行稀释。接着填装 2ml 颗粒尺寸为 0.125mm 的碳化硅的床,然后填装 7ml 的 0.5mm。并且最后,用 1.19mm 的碳化硅直至反应器的顶部以完成该反应器。

[0113] 然后将反应器连接到测试装置。在 $420^\circ C$ 调节该催化剂的温度,并且调节 HSV 至 $1200 h^{-1}$ 。

[0114] 反应器用 4.5% 丙烯醛 / 8.7% 氧 / 5.4% 氮 / (剩余的) 氮 - 氮 / 15% 水的气体混合物进料。氮 - 氮气体混合物包含 4.92% 氮,其用作内标。使用浓缩后在反应器上游被蒸发的来自实施例 2 的水 - 丙烯醛混合物。

[0115] 在反应器的出口通过冰冷却的阱收集流出物并且通过色谱分析来测定所产生的丙烯腈。

[0116] 丙烯腈的收率是 60%。

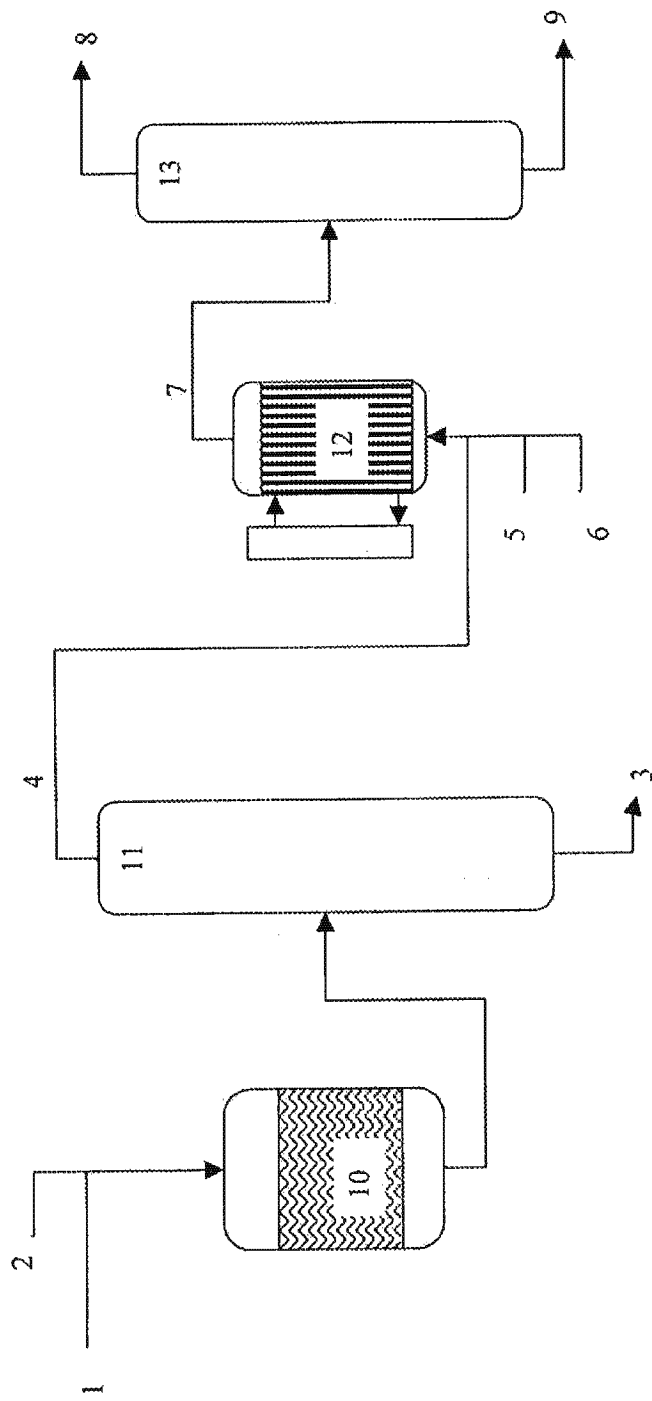


图 1

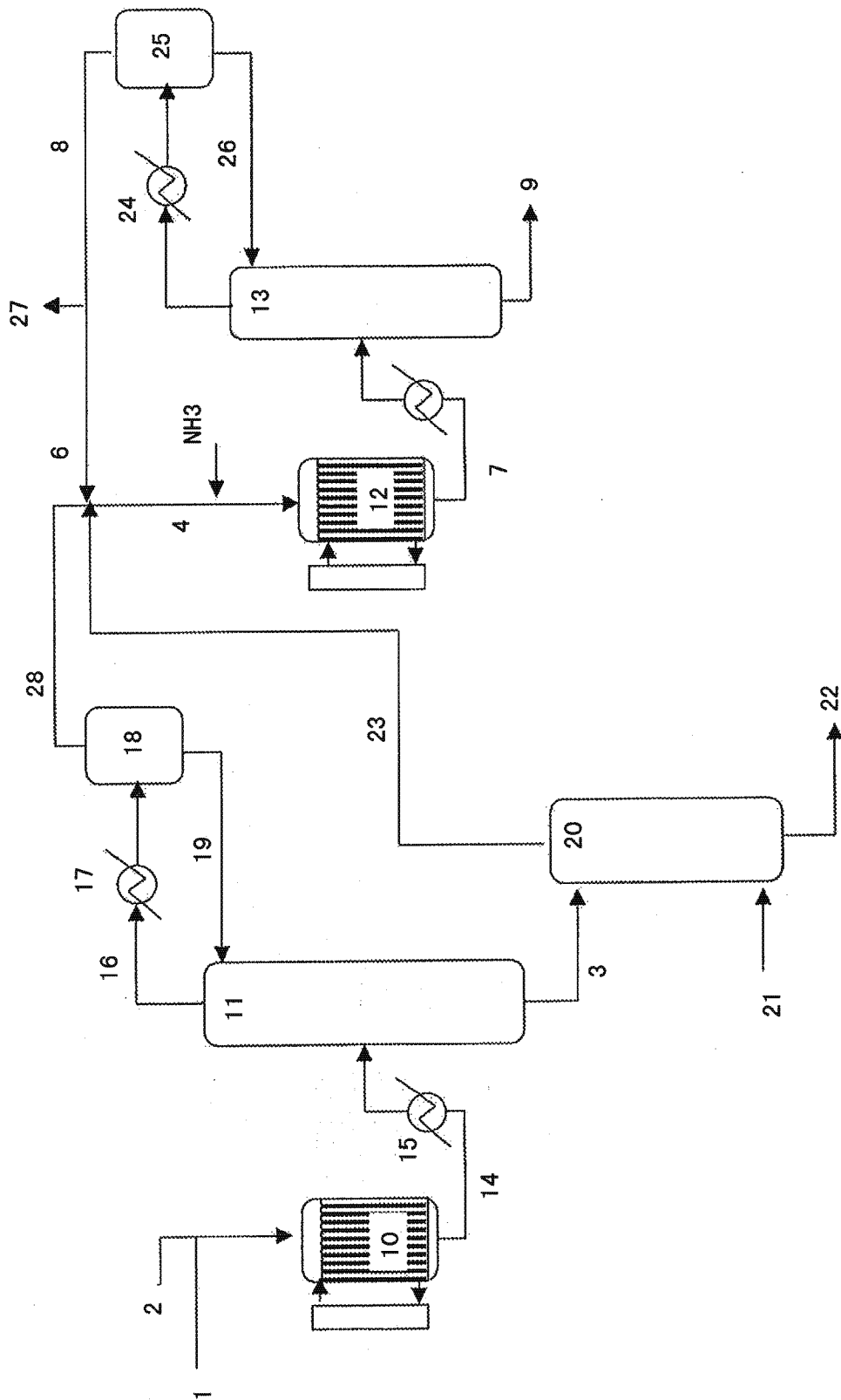


图 2