



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101918344 A

(43) 申请公布日 2010.12.15

(21) 申请号 200880113528.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.08.29

C07C 29/60 (2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 31/20 (2006.01)

07115460.3 2007.08.31 EP

B01J 23/72 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.04.27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/061385 2008.08.29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/027500 DE 2009.03.05

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·亨克尔曼 R·普罗哈兹卡 O·贝

S·莫勒 J·施泰纳 H·乌尔特尔

G·泰斯 P·沃尔 P·梅尔

G·梅勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

通过在两步反应器级联中将甘油氢化制备
1,2-丙二醇的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备 1,2-丙二醇的方法,其中将
包含甘油的料流,特别是工业规模上在生物柴油
的制备期间制备的料流在两步反应器级联中进行
氢化。

1. 一种制备 1,2-丙二醇的方法,其中:
 - a) 提供含甘油的料流,和
 - b) 将含甘油料流在串联连接的两个氢化反应器中于非均相铜催化剂的存在下进行连续氢化,其中第一反应器中的转化率基于甘油含量为至少 80%。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中在两个氢化反应器中的连续氢化在 150-250°C 的温度下进行。
3. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在两个氢化反应器中的连续氢化在 30-300 巴,优选 60-250 巴的压力下进行。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中步骤 b) 中总甘油转化率基于存在于含甘油料流中的甘油为至少 97%,优选至少 98%,尤其是至少 99%。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 b) 中将两个串联连接的固定床反应器用于连续氢化。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中第一氢化反应器具有来自反应区在外部循环系统中传导的料流。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中反应在第二反应器中绝热进行。
8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中第二反应器以单程操作。
9. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中仅将氢气供入第一反应器中。
10. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在工艺步骤 b) 中:
 - b1) 将含甘油进料和氢气供入反应系统的第一反应器中,并在非均相铜催化剂的存在下转化直至部分转化,其中所述反应系统由一个具有在外部循环系统中传导的料流的反应器(循环反应器)和单程操作的下游反应器(绝热流动管反应器)组成,
 - b2) 从第一反应器中取出包含氢气、甘油和 1,2-丙二醇的排出物,
 - b3) 将排出物分成第一液体贫含氢气的子流和第二富含氢气的子流,
 - b4) 在取出一些所含的热以后,使第一子流再循环至第一反应器中,和
 - b5) 将第二子流供入第二反应器中并在非均相铜催化剂的存在下进一步转化。
11. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 a) 中提供含甘油料流,所述含甘油料流在通过甘油三脂肪酸酯交换制备高级脂肪酸的烷基酯中得到。
12. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法,其中含甘油料流的含水量为至多 30 重量%,优选至多 20 重量%。
13. 根据权利要求 1-11 中任一项的方法,其中含甘油料流基本无水。
14. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 a) 中通过至少一种选自热后处理、吸附、离子交换、膜分离、结晶、萃取或两种或更多种这些工艺的组后的后处理工艺将含甘油料流进行后处理。
15. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 a) 中将含甘油料流进行蒸馏以降低含水量和 / 或除去损害催化氢化的组分。
16. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 a) 中如果合适在氢气的存在下将含甘油料流进行催化脱硫以降低硫化合物,尤其是芳族硫化化合物的含量。
17. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中在步骤 a) 中使含甘油料流与至少一种吸附剂接触以除去损害催化氢化的组分。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中吸附剂包含至少一种能在步骤 b) 中用作氢化催化剂的组分。

19. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中在步骤 a) 中提供含甘油料流包括如下步骤:

a1) 提供含生物来源脂肪和 / 或油的起始混合物,

a2) 将存在于起始混合物中的甘油三脂肪酸酯与至少一种 C_1-C_9 单醇酯交换, 并如果合适将存在于起始混合物中的游离脂肪酸酯化以形成酯化混合物,

a3) 将酯化混合物分离以得到至少一种富含 C_1-C_9 单烷基酯的级分和至少一种富含在酯交换中释放的甘油的级分, 和

a4) 如果合适, 将富含甘油的级分提纯。

通过在两步反应器级联中将甘油氢化制备 1,2-丙二醇的方法

[0001] 本发明涉及一种制备 1,2-丙二醇的方法,其中将含甘油料流,尤其是工业规模上在生物柴油的制备中得到的料流在两段反应器级联中进行氢化。

[0002] 矿物油储备减少和燃料价格上升正导致逐渐关注用不损害环境的便宜替代品代替基于矿物油制备的燃料。一段时间已知由含生物来源脂肪或油的起始混合物和例如在餐馆中得到的用过的油和动物脂肪制备燃料的方法,其中目前在中欧主要将菜油用作生物来源燃料制备中的原料。由于必须预先通过通常复杂的方法将它们提纯,生物来源油和脂肪本身较少适用作发动机燃料。这些包括除去卵磷脂、碳水化合物和蛋白质、除去所谓的油泥和除去相对大量存在于例如菜油中的游离脂肪酸。然而,因此再加工的植物油在几个方面偏离了常规柴油燃料的技术性能。例如,它们通常具有比柴油燃料更高的密度,菜油的十六烷值低于柴油燃料,且粘度与柴油燃料相比高几倍。这导致不可接受的燃料性能劣化,例如不均匀的发动机运行性能、显著提高的噪音发出,和由于较高粘度,燃烧室中较差的雾化和燃烧。因此,使用纯植物油在常规发动机中导致与提高的颗粒排出相关的碳化。为解决这些问题,已知可将存在于生物来源油和脂肪起始混合物中的甘油三酯(甘油的脂肪酸酯)转化成脂肪酸单烷基酯,尤其是甲基或乙基酯。这些酯,也称作“生物柴油”通常可无任何大的改进地用于柴油发动机,且在许多情况下与一般柴油燃料相比未燃烧的烃和灰粒的排出甚至可能降低。在甘油三酯酯交换以制备生物柴油中,也得到甘油($\approx 10\%$),其应由于经济可行性和持续性原因而使用。因此,需要还允许使用在生物柴油制备中得到的甘油的有效且经济可行的方法。这些方法应还更特别地适用于使用工业规模可得的其它甘油料流。

[0003] US 2,360,844 描述了一种制备肥皂的方法,其中将粗甘油酯与 C_1-C_4 链烷醇酯交换,并从单烷基酯中除去释放的甘油。未描述得到的甘油的利用。

[0004] US 5,354,878 描述了一种通过将甘油三脂肪酸酯交换制备具有低残留甘油含量的高级脂肪酸的低级烷基酯的方法,和这些酯作为柴油燃料的用途。

[0005] DE 102 43 700 A1 描述了用酸性酯化和碱性酯交换的结合由包含游离脂肪酸的甘油三脂肪酸酯起始混合物制备高级脂肪酸的烷基酯,尤其是生物柴油的环境压力方法。酯交换中得到的甘油部分用作游离脂肪酸酯化中的共沸剂。

[0006] 已知可通过催化氢化将多官能醇转化成低官能度醇。例如 DE-C-524101 描述了这种方法,其中将物质如甘油在氢化催化剂的存在下进行气相氢化,其中氢气大大过量。具体而言,对于甘油的氢化,使用 Cr 活化的铜或钴催化剂。

[0007] DE-C-541 362 描述了一种在 150°C 以上的高温和升高的压力下在催化剂的存在下将聚氧化合物如甘油氢化的方法。具体而言,描述了在 $200-240^\circ\text{C}$ 的温度和 100 个大气压的氢气压力下用镍催化剂将甘油氢化。

[0008] R. Connor 和 H. Adkins 在 J. Am. Chem. Soc. 54, 1932, 第 4678-4690 页中描述了在氧化铜铬钡催化剂的存在下将含氧有机化合物,包括 98% 甘油氢解成 1,2-丙二醇。

[0009] C. Montassier 等在 Bulletin de la Société Chimique de France 1989, No. 2, 第 148-155 页中描述了对多元醇在各种金属催化剂的存在下,例如甘油在 Raney 铜的存在下

催化氢化反应机理的研究。

[0010] J. Chaminand 等在 Green Chem. 6, 2004, 第 359-361 页中描述了甘油水溶液在 180°C 和 80 巴氢气压力下在基于 Cu、Pd 和 Rh 的负载金属催化剂的存在下氢化。

[0011] DE 43 02 464 A1 描述了一种通过在 20-300 巴, 尤其是 100-250 巴的压力和 150-320°C 的温度下在非均相催化剂的存在下将甘油氢化制备 1,2-丙二醇的方法, 其中甘油以蒸气或液体形式通过催化剂床。提到的催化剂包括亚铬酸铜、氧化锌铜、氧化铝铜和二氧化硅铜。此文件中没有描述来自生物柴油制备的含甘油料流的用途和在它们用于氢化以前预处理这种料流的措施。

[0012] EP 0 523 015 描述了一种在至少 200°C 的温度下在 Cu/Zn 催化剂的存在下将甘油催化氢化以制备 1,2-丙二醇和 1,2-乙二醇的方法。在此方法中, 甘油作为甘油含量为 20-60 重量%的水溶液使用; 在工作实施例中最大甘油含量为 40 重量%。

[0013] WO 2005/095536 描述了将甘油转化成丙二醇的低压方法, 其中将含水量为至多 50 重量%的含甘油料流在 150-250°C 的温度和 1-25 巴的压力下进行催化氢化。

[0014] M. A. Dasari 等在 Appl. Catalysis A:General 281, 2005, 第 225-231 页中描述了一种在 200°C 的温度和 200psi (13.79 巴) 的氢气压力下在镍、钯、铂、铜或亚铬酸铜催化剂的存在下将甘油低压氢化成丙二醇的方法。测试不同的反应参数, 包括所用甘油的含水量。尽管转化率随着含水量降低而提高, 在此低压方法中在 20 重量%的含水量下实现最高的选择性。

[0015] US 5,616,817 描述了一种通过在升高的温度和升高的压力下将甘油催化氢化制备 1,2-丙二醇的方法, 其中在催化剂的存在下转化含水量为至多 20 重量%的甘油, 所述催化剂包含 40-70 重量%钴, 如果合适锰和 / 或钼, 和 10-20 重量%的少量铜。温度为约 180-270°C, 压力为 100-700 巴, 优选 200-325 巴。

[0016] 未公布的 PCT/EP2007/051983 描述了一种制备 1,2-丙二醇的方法, 其中在 100-320°C 的温度和 100-325 巴的压力下在非均相铜催化剂的存在下将含甘油料流进行氢化。

[0017] 本发明的目的是提供一种制备 1,2-丙二醇的改进方法。例如在甘油基本完全氢化同时基于所需 1,2-丙二醇的良好选择性方面已知方法仍需改进。另外, 现有技术已知的许多方法需要相对大量的催化剂或具有太低的时空收率。提供的方法还应更特别地适于进一步加工工业规模上得到的, 如在甘油三脂肪酸酯的酯交换以制备高级脂肪酸的烷基酯中得到的甘油料流。

[0018] 因此, 本发明提供一种制备 1,2-丙二醇的方法, 其中:

[0019] a) 提供含甘油的料流, 和

[0020] b) 将含甘油料流在串联连接的两个氢化反应器中在非均相铜催化剂的存在下进行连续氢化, 其中第一反应器中的转化率基于甘油含量为至少 80%。

[0021] 如果合适, 可将步骤 b) 中得到的氢化产物进行至少一个后处理步骤 (步骤 c))。

[0022] 根据本发明, 氢化在串联连接的两个氢化反应器中连续进行。每个反应器可在反应器内具有一个或多个反应区。反应器可为相同或不同的反应器。这些可例如每种情况下具有相同或不同混合特性和 / 或通过内部构件分隔 1 次或大于 1 次。

[0023] 适于氢化的额定压力反应器为本领域技术人员所知。这些包括通常的气液反应

的常规反应器,例如管式反应器、管束反应器、气体循环反应器、泡罩塔、回路设备、搅拌釜(其也可配置成搅拌釜级联)、气升式反应器等。

[0024] 本发明使用非均相催化剂的方法可以固定床或悬浮模式进行。固定床方法可例如以液相模式或以滴流模式进行。催化剂优选设置成如下所述成型体,例如为压制圆柱体、片、粒、车轮、环、星形或挤出物如固体挤出物、多叶形挤出物、中空挤出物、蜂巢等的形式。

[0025] 在悬浮模式中,同样使用非均相催化剂。非均相催化剂通常以精细分布的状态使用并精细悬浮于反应介质中而存在。

[0026] 下面详细描述适合的非均相催化剂和它们的制备方法。

[0027] 在经流化床氢化中,使用至少一个反应器,其内部设置固定床,反应介质流过所述固定床。固定床可由单一床或多个床形成。每个床可具有一个或多个区,至少一个区含有作为氢化催化剂的活性原料。每个区可具有一种或多种不同的催化活性原料和/或一种或多种不同的惰性原料。不同区可各自具有相同或不同的组成。也可提供例如通过惰性床相互分开的多个催化活性区。各个区也可具有不同的催化活性。为此,可使用不同的催化活性原料和/或可将惰性原料加入至少一个区中。根据本发明,流过固定床的反应介质含有至少一个液相。反应介质也可额外含有气相。

[0028] 用于悬浮氢化的反应器尤其是回路设备,例如喷射回路或螺旋桨回路、其也可配置成搅拌釜级联的搅拌釜、泡罩塔或气升式反应器。

[0029] 优选在两个串联连接的固定床反应器中进行步骤 b) 中的连续氢化。反应器优选并流操作。进料料流可从顶部或从底部供入。

[0030] 在氢化中,甘油和产生的 1,2-丙二醇优选以液相存在。

[0031] 步骤 b) 中在两个反应器中氢化中的温度通常为约 150-250°C,尤其是 170-230°C。

[0032] 如果需要,与第一反应器相比,在第二反应器中可建立不同的温度。在具体实施方案中,第二反应器以比第一反应器更高的温度操作。另外,第一和/或第二反应器可具有两个或更多个具有不同温度的反应区。例如与第一反应区相比,在第二反应区中可建立不同的温度,优选较高的温度,或在每个下游反应区中可建立比上游反应区更高的温度,例如以实现氢化中的基本完全转化。

[0033] 步骤 b) 中两个反应器中的反应压力通常优选为约 30-300 巴,更优选 60-250 巴,尤其是 140-250 巴。

[0034] 如果需要,与第一反应器相比,在第二反应器中可建立不同的压力。在具体实施方案中,第二反应器以比第一反应器更高的压力操作。

[0035] 氢化所需的氢气可供入第一反应器中,如果合适另外供入第二反应器中。优选只将氢气供入第一反应器中。供给反应器的氢气的量由氢化反应中氢气的消耗量和随废气排出的氢气的任何量产生。氢气与甘油的摩尔比优选为 1 : 1-500 : 1,尤其是 1.1 : 1-100 : 1。氢气优选以基于甘油为约 2-25 摩尔%,更优选 5-15 摩尔%的化学计量过量使用。

[0036] 连续模式中催化剂时空速度优选为 0.05-1kg,更优选 0.1-0.5kg,尤其是 0.1-0.3kg 待氢化甘油 /kg(催化剂)/小时。

[0037] 第一反应器中的转化率基于存在于含甘油料流中的甘油优选为至少 85%,更优选至少 90%,尤其是至少 92%。第一反应器中转化的甘油含量可例如借助反应器容积和/或

在第一反应器中的停留时间控制。步骤 b) 中的总甘油转化率基于存在于含甘油料流中的甘油优选为至少 97%，更优选至少 98%，尤其是至少 99%。

[0038] 为除去放热氢化产生的反应热，可向第一和 / 或第二反应器提供至少一个冷却设备。反应热可通过将外部循环料流冷却或通过至少在至少一个反应器中内部冷却而除去。对于内部冷却，可使用常用于此的设备，通常为中空模块如 Field 管、盘管、换热器板等。或者，反应也可在冷却管束反应器中进行。

[0039] 在步骤 b) 中，优选将两段反应器级联用于氢化，其中第一氢化反应器具有来自反应区在外部循环系统中传导的料流（外部循环料流，液体循环系统）。

[0040] 当在第二反应器中氢化的反应混合物仅具有使反应中发生的放热不足以在反应器中保持所需温度的低比例可氢化甘油时，也可能需要将第二反应器（或第二反应器的各个反应区）加热。这可类似于上述反应热的除去通过将外部循环料流加热或通过内部加热进行。在适合的实施方案中，可通过使用来自第一反应器的反应热温度控制第二反应器。

[0041] 另外，从反应混合物取出的反应热可用于加热反应物。例如，可将甘油进料料流至少部分地与外部循环料流混合，然后可将合并的料流导入第一反应器中。另外，可借助换热器将甘油进料料流加热，所述换热器用由两个反应器中的一个取出的氢化热操作。

[0042] 在所述方法的具体实施方案中，使用由串联连接的两个反应器组成的反应器级联，此时反应在第二反应器中绝热地进行。在本发明上下文中，此术语以技术而非物理化学意义使用。因此，当它流过第二反应器时，由于放热氢化反应，反应混合物通常经历温度升高。将绝热反应理解为指其中氢化中释放的热量被反应器中的反应混合物吸收且不使用通过冷却设备冷却的程序。反应热因此与反应混合物一起从第二反应器中取出，除由于自然热传导和热辐射而由反应器释放至环境的残留量外。第二反应器优选以单程操作。

[0043] 在一个实施方案中，额外混合可在所用反应器中的至少一个中进行。当氢化在反应混合物的高停留时间下进行，额外混合尤其有利。对于混合，可例如通过借助适合的混合设备如喷嘴将它们引入特定反应器中而使用引入反应器中的料流。对于混合，也可使用来自特定反应器在外部循环系统中传导的料流。

[0044] 为完成氢化，将仍包含可氢化甘油的排出物从第一反应器中取出。在具体实施方案中，将排出物从第一反应器中取出并分成第一和第二子流，此时将第一子流作为循环料流供回第一反应器中，并将第二子流供入第二反应器中。排出物可包含溶解或气态级分的氢气。在具体实施方案中，将来自第一反应器的排出物供入相分离器并分成液相和气相，将液相分成第一和第二子流，并将气相至少部分单独地供入第二反应器中。在可选实施方案中，将来自第一反应器的排出物供入相分离器并分成第一液体贫氢气的子流和第二富含氢气的子流。然后将第一子流作为循环料流供回第一反应器中，并将第二子流供入第二反应器中（作为含甘油和含氢气进料）。在其它可选实施方案中，不借助从第一反应器中取出的含氢气进料向第二反应器加入氢气，而是借助单独的进料管线加入新鲜氢气。

[0045] 优选工艺步骤 b) 的如下实施方案，其中：

[0046] b1) 将含甘油进料和氢气供入反应系统的第一反应器中，并在非均相铜催化剂的存在下转化直至部分转化，其中所述反应系统由一个具有在外部循环系统中传导的料流的反应器（循环反应器）和单程操作的下游反应器（绝热流动管反应器）组成，

[0047] b2) 从第一反应器中取出包含氢气、甘油和 1,2-丙二醇的排出物，

[0048] b3) 将排出物分成第一液体贫氢气的子流和第二富含氢气的子流，

[0049] b4) 在取出一些所含的热以后，使第一子流再循环至第一反应器中，和

[0050] b5) 将第二子流供入第二反应器中并在非均相铜催化剂的存在下进一步转化。

[0051] 上述方法变化形式特别有利地适于控制反应温度和反应介质之间的热传递，分界设备壁与环境。控制热平衡的其它方式在于调整含甘油进料的入口温度。例如，较低的进料温度通常导致改善的氢化热的除去。当催化剂活性下降时，可选择较高水平的入口温度以实现较高的反应速率并因此补偿下降的催化剂活性。有利地，通常可以此延长所用催化剂的使用寿命。

[0052] 第一子流通常不化学改变地再循环至反应系统中。如果需要，在再循环以前可将温度和 / 或压力调整至所需值。可将第一子流与含甘油进料一起或与其分开供入第一反应器中。供入第一反应器中的第一子流与新鲜含甘油进料的重量比优选为 1 : 1-50 : 1, 更优选 2 : 1-30 : 1。

[0053] 在具体实施方案中，还在进入第二反应器中以前从第二子流中取出热。为此，可使用常规换热器，所述换热器允许再使用在所述方法中另一点处，例如在分离来自第二反应器的反应排出物中得到的能量。

[0054] 图 1 示出了适于进行氢化工艺的两段反应器级联的图，为了清楚省略了与阐述本发明不相关的再生产细节。所述装置含有第一氢化反应器 (1) 和第二氢化反应器 (8)。氢化反应器 (1) 设计为循环反应器，氢化反应器 (8) 设计为绝热流动管反应器。将氢气在压力下经由管线 (2) 引入反应器 (1) 中。将含甘油料流经由管线 (3) 引入反应器 (1) 中。经由管线 (4) 和泵 (5) 从反应器 (1) 中取出排出物并供入相分离器 (10) 中。在换热器 (6) 中将相分离器 (10) 中得到的液相冷却并作为循环料流 (7) 供回反应器 (1) 中。如图所示，相分离器 (10) 可单独设计或整合在反应器 (1) 中。在相分离器 (10) 中，取出包含气态和液体级分的其它料流 (11) 并经由独立的管线 (11) 供入反应器 (8) 中。在其它可选的实施方案中，不借助从反应器 (1) 中取出的进料向反应器 (8) 加入氢气，而是经由独立的进料管线加入新鲜氢气。氢化产物经由管线 (9) 离开反应器 (8)。

[0055] 适用于本发明方法的含甘油料流原则上为所有含甘油料流，甚至来自工业实践方法且具有那里出现的纯度水平的那些。这些尤其包括来自含油和 / 或含脂肪原料的加工，例如来自肥皂制备、脂肪酸和脂肪酸酯制备等的含甘油料流。步骤 a) 中提供的含甘油料流优选为在通过如尤其在生物柴油的制备中得到的甘油三脂肪酸酯的酯交换制备高级脂肪酸的烷基酯中得到的含甘油料流。下文详细描述了本发明方法的此实施方案。

[0056] 步骤 a) 中所用的含甘油料流优选含水量为至多 30 重量%，优选至多 20 重量%。特别优选对应于甘油基一水合物的含水量 (16.3 重量%含水量) 或更小。在具体实施方案中，使用基本无水的含甘油料流。在本发明上下文中，将“基本无水”理解为指至多 3 重量%，更优选至多 1 重量%的含水量。在用于氢化的温度和压力范围内使用含水量为至多 30 重量%，尤其是至多 20 重量%的含甘油料流允许以高收率和高选择性制备 1,2-丙二醇。同样可高收率和选择性地基本无水的含甘油料流以及尤其具有比甘油基一水合物更高含水量的料流氢化，但由于降低的时空收率，很少经济可行。然而，对于氢化期间的流变性能，3-30 重量%的含水量可能是有利的。因此，本发明方法的具体实施方案涉及含水量为 3-30 重量%，优选 5-20 重量%的含甘油料流在氢化中降低粘度中的用途。

[0057] 代替或除水外,含甘油料流可包含至少一种其它,优选甘油溶混(和因此通常也水溶混)的有机溶剂。步骤a)中提供的含甘油料流的总溶剂含量优选为至多20重量%,更优选至多15重量%,更特别地至多10重量%,尤其是至多5重量%。当使用包含水和至少一种甘油-和/或水溶混的有机溶剂的溶剂混合物时,有机溶剂的比例基于溶剂的总重量优选为至多50重量%,更优选至多20重量%。适合的甘油溶混有机溶剂为C₁-C₄链烷醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇、多元醇及其单-和二烷基醚,环醚,例如二噁烷和四氢呋喃等。适合的溶剂还有芳烃如苯、甲苯或二甲苯。优选的有机溶剂为C₁-C₄链烷醇,尤其是甲醇和/或乙醇及其与水的混合物。然而,步骤a)中所用的含甘油料流优选不具有任何有机溶剂。

[0058] 可将步骤a)中提供的含甘油料流进行至少一个后处理步骤。这包括例如至少一个提纯步骤以除去不需要的组分。这还包括降低水和/或如果存在有机溶剂的含量。

[0059] 根据来源,含甘油料流还可包含无机盐作为不需要的组分。这些可通过下述后处理工艺从粗甘油中除去。适于此目的的工艺尤其是热后处理(例如使用Sambay蒸发器)。

[0060] 根据来源,含甘油料流还可包含催化剂毒物,即通过去活化氢化催化剂损害氢化的组分。这些包括例如氮化合物如胺,硫化合物如硫酸、硫化氢、硫醇、硫醚,例如二甲基硫醚和二甲基二硫醚、氧硫化碳,氨基酸,例如含有巯基团和其它氨基团的氨基酸,脂肪酸及其盐等。催化剂毒物还包括卤素化合物,痕量常规萃取剂如乙腈或N-甲基吡咯烷酮等,以及一些情况下有机磷和砷化合物。通常存在于来自油和脂肪加工的含甘油料流中的催化剂毒物为硫酸,其在酯化或酯交换中用作催化剂。

[0061] 对于步骤a)中含甘油料流的后处理,可例如使用热后处理,优选蒸馏、吸附、离子交换、膜分离工艺、结晶、萃取或两种或更多种这些工艺的组合。使用指定孔径的膜的膜分离工艺尤其适于降低含水量和/或除去盐。也将结晶理解为指在冷却表面部分冷冻含甘油料流。因此,可除去积聚在固相中的杂质。

[0062] 在第一个实施方案中,将含甘油料流在步骤a)中进行蒸馏以降低含水量和/或除去损害催化氢化的组分。这原则上可通过本领域技术人员已知的常规蒸馏方法进行。适于蒸馏后处理的设备包括蒸馏塔,例如可装有泡罩、筛板、筛盘、结构化填料、无规填料、阀、侧取塔板等的板式塔,蒸发器如薄膜蒸发器、降膜蒸发器、强制循环蒸发器、Sambay蒸发器等,及其组合。可仅通过简单蒸馏,尤其是短程蒸馏除去硫酸。

[0063] 适合的分离方法描述于如下文献中:Sattler, Klaus: Thermische Trennverfahren[热分离方法],第3版,Wiley VCH,2001;Schlünder E. U., Thurner F.: Destillation, Absorption, Extraktion[蒸馏、吸附、萃取], Springer Verlag, 1995; Mersmann, Alfons: Thermische Verfahrenstechnik[热工艺技术], Springer Verlag, 1980; Grassmann P., Widmer F.: Einführung in die thermische Verfahrenstechnik[热工艺技术介绍], de Gruyter, 1997; Wiss S., Militzer K.-E., Gramlich K.: Thermische Verfahrenstechnik, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993。本发明参考这些文献。

[0064] 在其它实施方案中,将含甘油料流在步骤a)中如果合适在氢气的存在下进行催化脱硫,以降低硫化合物,尤其是芳族硫化合物的含量。适合的脱硫剂含有金属组分,其中金属优选选自周期表6、7、8、9、10、11和12族的金属。金属优选选自Mo、Ni、Cu、Ag、Zn及

其组合。脱硫剂的其它适合组分为掺杂剂。金属组分可以氧化形式、还原形式或包含氧化和还原组分的混合物形式使用。脱硫剂的活性组分（金属组分和如果合适掺杂剂）可应用于载体上。适合的载体原则上为下述吸附剂和催化剂载体。优选载体材料选自活性炭、石墨、炭黑、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SiC 、硅酸盐、沸石、矾土（如膨润土）及其组合。将至少一种金属组分和如果合适其它组分应用于载体材料上可通过已知方法，例如通过（共）-沉淀或浸渍进行。脱硫剂可作为成型体，例如以压制圆柱体、片、粒、车轮、环、星形或挤出物如固体挤出物、多叶形挤出物、中空挤出物和蜂巢，或其它几何体的形式使用。未负载的脱硫剂可通过常规方法，例如通过挤出、压片等成型。负载脱硫剂的形状由载体的形状确定。

[0065] 对于催化脱硫，优选使用包含原子比 1 : 0.3-1 : 10，优选 1 : 0.5-1 : 3，尤其是 1 : 0.7-1 : 1.5 的铜和锌的脱硫剂。优选使用包含 35-45 重量%铜氧化物、35-45 重量%氧化锌和 10-30 重量%氧化铝的脱硫剂。在具体实施方案中，脱硫剂为能在步骤 b) 中用作脱氢催化剂的组分。在这一方面，参考如下前述组合物的氢化催化剂及其制备方法方面的公开内容。

[0066] 在此方法变化形式的一个实施方案中，使含甘油料流在至少一个脱硫区中与脱硫剂接触，然后在至少一个反应区中氢化。

[0067] 对本领域技术人员显而易见的是脱硫和一个或多个反应区的具体配置和设置可以任何已知方式进行。可设置一个或多个空间上相互分开的脱硫和反应区，即通过设备设置使它们在结构上相互分开或在一个或多个组合的脱硫 / 氢化区中实现它们。

[0068] 铜 - 锌脱硫剂可例如通过常规沉淀或共沉淀方法得到并以氧化或还原形式使用。

[0069] 在具体实施方案中，铜 - 锌脱硫剂包含至少铜、锌和铝，此时铜 : 锌 : 铝原子比为 1 : 0.3 : 0.05-1 : 10 : 2，优选 1 : 0.6 : 0.3-1 : 3 : 1，尤其是 1 : 0.7 : 0.5-1 : 1.5 : 0.9。

[0070] 为转化成还原形式，可将脱硫剂进行氢还原。这在约 150-350 °C，优选约 150-250 °C 下在氢气的存在下进行，此时氢气通过惰性气体如氮气、氩气、甲烷，尤其是氮气稀释，从而使氢气含量为 10 体积%或更少，优选 6 体积%或更少，尤其是 0.5-4 体积%。由此得到的铜 - 锌脱硫剂（“还原形式”）可以此形式用于脱硫中。

[0071] 在一个实施方案中，含甘油料流的脱硫不加入氢气地在氧化形式的铜 - 锌脱硫剂上进行。

[0072] 在其它实施方案中，含甘油料流的脱硫在氢气的存在下于氧化形式的铜 - 锌脱硫剂上进行。

[0073] 在其它实施方案中，含甘油料流的脱硫不加入氢气地在还原形式的铜 - 锌脱硫剂上进行。

[0074] 在其它实施方案中，含甘油料流的脱硫在氢气的存在下于还原形式的铜 - 锌脱硫剂上进行。

[0075] 通常，脱硫在 40-200 °C，特别是 50-180 °C，尤其是 60-160 °C，优选 70-120 °C 的温度范围内，在 1-40 巴，特别是 1-32 巴，优选 1.5-5 巴，尤其是 2.0-4.5 巴的压力下进行。脱硫可在惰性气体如氮气、氩气或甲烷的存在下进行。然而，脱硫通常不加入惰性气体而进行。

[0076] 通常，如果需要，本发明使用纯度为 ≥ 99.8 体积%，特别是 ≥ 99.9 体积%，优选 ≥ 99.95 体积%的氢气。这些纯度类似地适用于在任选进行的催化剂的活化中使用的氢

气。

[0077] 通常,含甘油料流与氢气的重量比为 40000 : 1-1000 : 1,特别是 38000 : 1-5000 : 1,更特别是 37000 : 1-15000 : 1,优选 36000 : 1-25000 : 1,尤其是 35000 : 1-30000 : 1。

[0078] 由此脱硫的含甘油料流的硫杂质,尤其是芳族硫化化合物的含量通常为至多 70ppb,优选至多 50ppb,总硫含量合计 \leq 200ppb,优选 \leq 150ppb,尤其 \leq 100ppb。

[0079] 上述脱硫剂也允许在量上降低或从芳烃或芳烃混合物中除去氯、砷和 / 或磷或相应的氯、砷和 / 或磷化合物。

[0080] 在其它实施方案中,在步骤 a) 中使含甘油料流与至少一种吸附剂接触以除去损害催化氢化的组分。

[0081] 根据 BET 测定,吸附剂的比表面积优选为 10-2000m²/g,更优选 10-1500m²/g,更特别是 10-400m²/g,尤其是 60-250m²/g。

[0082] 适合的吸附剂例如为活性氧化铝。它们例如从可通过常规沉淀方法从铝盐溶液得到的氢氧化铝开始制备。适于本发明方法的活性氧化铝还可从氢氧化铝凝胶开始得到。为制备这种凝胶,例如可将沉淀的氢氧化铝通过常规后处理步骤,例如过滤、洗涤和干燥活化,然后如果合适将其研磨或使其聚结。如果需要,然后还可将所得氧化铝进行成型处理,例如挤出、造粒、压片等。适合的吸附剂优选为来自 Alcoa 的 Selexsorb™ 类。

[0083] 适合的吸附剂还有含氧化铝的固体。这些包括例如同样包含氧化铝作为主要成分的矾土。

[0084] 其它适合的吸附剂为磷酸铝。

[0085] 其它适合的吸附剂为二氧化硅,所述二氧化硅可例如通过使硅胶脱水并活化得到。制备二氧化硅的其它方法为使四氯化硅高温水解,其中反应参数如反应混合物的化学计量组成和温度的适当改变允许所得二氧化硅的所需表面性能在宽范围内变化。

[0086] 其它适合的吸附剂为同样具有二氧化硅作为主要成分的硅藻土。这些包括例如由硅石沉积物得到的硅藻土。

[0087] 其它适合的吸附剂为二氧化钛和二氧化锆,例如如 **Römpf**, Chemie-Lexikon, 第 9 版(平装本), 第 6 卷, 第 4629 及随后各页和第 5156 及随后各页以及其中引用的文献所述。通过引用将其完全结合在本文中。

[0088] 其它适合的吸附剂为磷酸酯,尤其是缩合磷酸酯,例如具有大活性面积的稠合或煅烧磷酸酯。适合的磷酸酯例如描述于 **Römpf**, Chemie-Lexikon, 第 9 版(平装本), 第 4 卷, 第 3376 及随后各页和其中所引用的文献中。通过引用将其完全结合在本文中。

[0089] 其它适合的吸附剂为含碳吸附剂,优选活性炭。本发明通常将活性炭理解为指具有多孔结构和高内部表面积。为制备活性炭,将植物、动物和 / 或矿物含碳原料例如与脱水剂如氯化锌或磷酸一起加热,或通过干馏碳化,然后氧化活化。为此,例如可将碳化原料在约 700-1000°C 的升高温度下用蒸汽、二氧化碳和 / 或其混合物处理。

[0090] 也可使用离子交换剂和 / 或吸附剂树脂。

[0091] 吸附剂优选选自二氧化钛、二氧化锆、二氧化硅、硅藻土、氧化铝、含氧化铝的固体、磷酸铝、天然和合成硅酸铝、磷酸酯、含碳吸附剂及其混合物。

[0092] 根据 BET 测定,吸附剂的比表面积通常为约 10-2000m²/g,更特别是 10-1500m²/g,

尤其是 20–600m²/g。

[0093] 为吸附除去不需要的组分,更特别是损害催化氢化的组分,在步骤 a) 中使含甘油料流在吸附区中与至少一种吸附剂接触。

[0094] 在具体实施方案中,使用包含至少一种也能在步骤 b) 中用作氢化催化剂的组分的吸附剂。本文完全参考下文具体描述的氢化催化剂。两种或多于两种吸附剂的组合也适用作吸附剂。可排他地使用能作为氢化催化剂的组分,排他地使用不适用范围作氢化催化剂的吸附剂,及其组合。

[0095] 在优选实施方案中,所用吸附剂和氢化催化剂具有相同组分。如果合适,本发明额外使用一种或多种不同于上述氢化催化剂的其它常规吸附剂。

[0096] 在所述方法的一种配置中,使含甘油料流在至少一个吸附区中与吸附剂接触,然后在至少一个反应区中氢化。

[0097] 对本领域技术人员显而易见的是一个或多个吸附和反应区的具体配置和设置可以任何已知方式进行。优选将一个或多个吸附和反应区设置成在空间上相互分开,即通过设备配置使它们在结构上相互分开。

[0098] 当使用不同的吸附剂时,例如可在第一反应器中提供含有第一吸附剂的第一吸附区,并且分开地即在装置上与其分开,例如在第二反应器中,提供含有第二吸附剂的第二吸附区。此时,第一和 / 或第二吸附剂可包含至少一种能用作氢化催化剂的组分。

[0099] 在其它实施方案中,在单一吸附区中将常规吸附剂与能氢化的吸附剂一起使用,例如以一种在另一种上方的分层形式、以无规分布的形式混合或以梯度床形式。在一些情况下,以混合形式使用允许更好地控制温度。在梯度床的情况下,可使用线性和非线性梯度。在本发明中可能有利的是在床内采取使待氢化的含甘油料流在它与能氢化的吸附剂接触以前首先与常规吸附剂接触的分布。

[0100] 有利地,设置至少两个吸附区从而使待氢化的含甘油料流在第一吸附区内与常规吸附剂接触,并在第二吸附区中与包含至少一种能用作氢化催化剂的组分的吸附剂接触。

[0101] 在本发明方法的步骤 a) 中提供的含甘油料流优选源自生物柴油的生产。在本发明上下文中,将“生物柴油”理解为指可由含生物来源油和 / 或脂肪的起始混合物得到并可在柴油发动机中用作燃料的脂肪酸单烷基酯的混合物。

[0102] 原则上,适于提供含甘油料流的起始混合物为所有可得的含生物来源油和 / 或脂肪的起始混合物。油和脂肪通常为固体、半固体或液体甘油三脂肪酸酯,尤其是来自植物和动物来源,其在化学上基本上由高级脂肪酸的甘油基酯组成。适合的高级脂肪酸为优选具有 8–40,更优选 12–30 个碳原子的饱和或单 - 或多不饱和脂肪酸。这些包括例如正壬酸、正癸酸、正十一烷酸、正十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、十九烷酸、花生酸、山萘酸、二十四烷酸、蜡酸、蜂花酸、棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、硬脂酸、桐酸等。

[0103] 植物脂肪和油基本上基于具有偶数碳原子数的脂肪酸,而动物脂肪和油还可包含游离形式或作为甘油三酯的结合形式的具有奇数碳原子数的脂肪酸。出现于植物脂肪和油中的不饱和脂肪酸以顺式存在,而动物脂肪酸常常具有反式构型。

[0104] 为在步骤 a) 中提供含甘油料流,原则上可使用使用过或未使用、未提纯或提纯的植物、动物或工业油或脂肪或其混合物。这些可包含部分其它成分,例如游离脂肪酸。游离脂肪酸的比例通常为用于甘油三脂肪酸酯交换的起始混合物的 0–50%,例如 0.1–20%。

如果需要,游离脂肪酸可在甘油三脂肪酸酯交换以前或以后除去。这些脂肪酸的盐(例如碱金属盐)可通过用强酸如HCl酸化预先转化成游离酸。游离脂肪酸例如通过离心除去。优选同样将存在于起始混合物中的游离脂肪酸转化成烷基酯。这可在甘油三脂肪酸酯交换以前、期间或以后进行。

[0105] 适于在步骤 a) 中提供含甘油料流的使用过的脂肪和油为在从适合的生物来源原料中得到它们以后,首先用于其它目的,例如用于工业目的或食物制备目的,并由于此用途而化学改性或不改性或可具有尤其与此用途相关的其它成分的含脂肪和 / 或油的组分。如果需要,这些可在用于提供含甘油料流以前通过酯交换而至少部分除去。适于在步骤 a) 中提供含甘油料流的未使用的脂肪和油为在从适合的植物或动物原料中得到它们以后未用于任何其它用途且因此仅具有源自原料或与从原料中回收相关的成分的含脂肪或油的组分。如果需要,不同于甘油三脂肪酸酯的成分(如果合适游离脂肪酸)也可在用于提供含甘油料流以前通过酯交换而从这些原料中至少部分除去。

[0106] 为了提纯和 / 或富集,可将未使用或使用过的脂肪或油除去不需要的成分,例如卵磷脂、碳水化合物、蛋白质、油泥、水等。

[0107] 植物油和脂肪为主要来源于植物原料如种子、根、叶或其它适合的植物部分的那些。动物脂肪或油主要来源于动物原料,例如动物器官、组织或其它身体部分或体液如奶。工业油和脂肪为尤其从动物或植物原料中得到并对其进行处理以用于技术目的的那些。本发明所用使用过或未使用、未提纯或提纯的油和 / 或脂肪尤其选自皂料、褐色油脂、黄色油脂、工业牛脂、工业猪脂、煎炸油、动物脂肪、食用牛脂、粗植物油、粗动物油或脂肪或其混合物。

[0108] 将“皂料”理解为指在植物油加工中得到的副产物,尤其是来自食用油精炼厂基于豆油、菜子油或向日葵油的副产物。皂料的游离脂肪酸比例为约 50-80%。

[0109] 将“褐色油脂”理解为指游离脂肪酸比例为大于 15-40%的含动物脂肪的废产物。“黄色油脂”包含约 5-15%游离脂肪酸。

[0110] 将“工业牛脂”和“工业猪脂”理解为指为工业目的生产且通过干或湿熔融方法例如从屠宰废料中得到的动物脂肪。工业牛脂根据它们的酸值评级和买卖,其中根据来源游离脂肪酸含量例如为 1-20 重量%,例如 1-15 重量%。然而,游离脂肪酸含量可甚至大于 20 重量%。

[0111] “动物脂肪”尤其包括在家禽、牛、猪、鱼和海洋哺乳动物体的使用中出现的含脂肪废产物,例如日光硬脂精(solar stearine),在将猪油从猪脂中提取压榨以后保留的固体残余物。

[0112] 在步骤 a) 中,含甘油料流优选从作为原料的粗植物油中提供。可从未提纯的粗植物油开始,即从例如通过压榨而从植物原料中得到,且未进行除沉降通常为常规的时间和离心或过滤(其中仅使用机械力,例如重力、离心力或压力以将油从固体成分中分离出来)以外的任何其它处理的液体或固体组合物开始。当其性能,如果有,仅不显著地不同于通过压榨得到的相应植物油时,这种未提纯粗植物油也可为通过提取而得到的植物油。未提纯植物脂肪和油中的游离脂肪酸比例不同且例如为约 0-20%,例如 0.1-15%。

[0113] 应当理解的是如下文更详细所述,在用于酯交换以前,可将植物油进行一个或多个后处理步骤。例如也可使用提纯的植物油,例如作为原料的上述植物油的萃余液或半萃

余液。

[0114] 为在步骤 a) 中提供含甘油料流, 优选使用选自菜油、棕榈油、菜子油、豆油、向日葵油、玉米仁油、棉籽油、棕榈仁和椰子脂及其混合物的植物油或脂肪。特别优选使用菜油或含菜油的混合物。

[0115] 优选选自乳脂、羊毛脂、牛油、猪脂、鱼油、鲸骨脂等及其混合物的动物油或脂肪也适于在步骤 a) 中提供含甘油料流。如下文更详细所述, 在它们用于酯交换以前, 也可将这些动物脂肪或油进行一个或多个后处理步骤。

[0116] 在步骤 a) 中提供含甘油料流优选包括如下步骤:

[0117] a1) 提供含生物来源脂肪和 / 或油的起始混合物,

[0118] a2) 将存在于起始混合物中的甘油三脂肪酸酯与至少一种 C_1-C_9 单醇酯交换, 并如果合适将存在于起始混合物中的游离脂肪酸酯化以形成酯化混合物,

[0119] a3) 将酯化混合物分离以得到至少一种富含生物柴油的级分和至少一种富含在酯交换中释放的甘油的级分,

[0120] a4) 如果合适, 将富含甘油的级分提纯。

[0121] 步骤 a1)

[0122] 在优选实施方案中, 步骤 a1) 中提供含生物来源脂肪和 / 或油的起始混合物包括至少一个提纯步骤。就提纯而言, 可将含脂肪和 / 或油的起始混合物进行至少一种常用于脂肪和油的提纯方法, 例如澄清, 过滤, 用漂白土处理或用酸或碱处理以除去麻烦的杂质如蛋白质、磷脂和泥, 和至少两种这些提纯步骤的组合。

[0123] 步骤 a2)

[0124] 对于甘油三脂肪酸酯的酯交换, 优选使用至少一种 C_1-C_9 单醇, 尤其是至少一种 C_1-C_4 单醇。优选使用甲醇或乙醇。

[0125] 甘油三脂肪酸酯可在酸或优选碱催化下酯交换。适合的酸为例如无机酸, 例如 HCl 、 H_2SO_4 或 H_3PO_4 。

[0126] 所用催化剂优选为至少一种碱。所述碱优选选自碱金属氢氧化物如 $NaOH$ 和 KOH , 碱土金属氢氧化物如 $Ca(OH)_2$, 碱金属和碱土金属 C_1-C_6 醇盐如 $NaOCH_3$ 、 $KOCH_3$ 、 $Na(OCH_2CH_2)$ 和 $Ca(OCH_2CH_2)_2$ 及其混合物。特别优选使用 $NaOH$ 、 KOH 或 $NaOCH_3$, 非常特别优选 $NaOCH_3$ 。

[0127] 碱的用量基于所用甘油三脂肪酸酯的量通常为 0.1-10 重量%, 尤其是 0.2-5 重量%。

[0128] 碱优选以含水或醇, 更优选醇溶液的形式使用。用于碱的溶剂有利地为已用于甘油三酯醇解的溶剂。优选将在甲醇中的 $NaOCH_3$ 溶液用于酯交换。

[0129] 酯交换优选在约 20-150°C, 尤其是 30-95°C 的温度下进行。

[0130] 酯交换在本领域技术人员已知且常用于此的设备中进行。在适合的实施方案中, 酯交换连续进行。酯交换优选在至少一个塔中进行, 此时将所得酯交换混合物同时进行分离。通常, 得到富含碱性催化剂、未转化单醇和酯交换中形成的甘油的较高沸点相以及富含酯交换产物的较低沸点相。当酯交换产物包含仍未酯交换的甘油三酯时, 也可将它们取出并在第一或其它酯交换阶段进行其它酯交换。

[0131] 随后将最后的酯交换混合物转移至再次将残余量的水除去干燥单元。在干燥设备中干燥以后, 所需生物柴油最终产物以纯的形式存在并可直接用作燃料。

[0132] 当用于在步骤 a) 中提供含甘油料流的含脂肪和 / 或油的起始混合物包含游离脂肪酸时,可优选将它们进行酯化以转化成适用于生物柴油的酯。

[0133] 游离脂肪酸优选与已用于甘油三脂肪酸酯交换的相同 C₁-C₉ 单醇酯交换。游离脂肪酸可在甘油三脂肪酸酯交换以前、期间或以后酯化。在优选的实施方案中,游离脂肪酸在甘油三脂肪酸酯交换以前酯化。

[0134] 游离脂肪酸可在碱或优选酸催化下酯化。适合的酸为上述无机酸如 HCl、H₂SO₄ 或 H₃PO₄、对甲苯磺酸等。酯化优选在约 20-95℃,特别是 40-80℃ 的温度下进行。

[0135] 酯化在本领域技术人员已知且常用于此的设备中进行。这包括如果需要连接以形成级联的搅拌釜和 / 或塔。优选在至少一个设计成塔的酯化单元中将游离脂肪酸酯化,此时将所得酯化混合物同时进行分离。在适合的实施方案中,酯化在夹带剂的存在下进行以促进分离。

[0136] 步骤 a3)

[0137] 在酯交换和 / 或酯化期间或以后,将酯化混合物进行分离以得到至少一种富含 C₁-C₉ 单烷基酯的级分和至少一种富含在酯交换过程中释放的甘油的级分。分离优选通过本领域技术人员已知的常规方法蒸馏进行。适合的蒸馏设备为上述那些。

[0138] 步骤 a4)

[0139] 如果合适,可将在步骤 a3) 中的酯化混合物分离以后得到的富含甘油的级分进行至少一个后处理步骤。这包括例如除去不需要的组分如盐、损害催化氢化的组分或除去水和如果存在有机溶剂。完全参考以上关于这些后处理步骤的叙述。

[0140] 用于本发明方法的非均相氢化催化剂可为未负载催化剂或负载催化剂。它们可以均匀组成的催化剂、浸渍催化剂、涂覆催化剂和沉淀催化剂的形式使用。

[0141] 原则上,大量铜催化剂为适合的,所述催化剂可额外包含至少一种第 I、II、III、IV 或 V 主族,或第 I、II、IV、V、VI、VII 或 VIII 过渡族和镧系 (IUPAC:族 1-15 和镧系) 的其它元素,尤其是 Ca、Mg、Al、La、Ti、Zr、Cr、Mo、W、Mn、Ni、Co、Zn 及其组合。

[0142] 特别有利地适用于本发明方法的催化剂的具体实施方案为骨架或金属海绵催化剂的那些,将其称作“Raney 催化剂”。这些尤其包括 Raney 铜和 Raney 催化剂形式的含铜金属合金。优选其金属组分由至少 95%,尤其 99% 铜组成的 Raney 催化剂。制备 Raney 催化剂的方法为本领域技术人员所知,且例如描述于 DE-A-43 35 360、DE-A-43 45 265、DE-A-44 46 907 和 EP-A-842 699 中。Raney 铜可以本身已知的方式通过用碱金属氢氧化物处理铜-铝合金而制备。适用于本发明方法的 Raney 催化剂例如可通过如下方法得到:制备至少一种含铜催化剂合金与至少一种粘合剂的混合物,所述催化剂合金包含铜和如果合适至少一种其它催化活性催化剂金属和可浸出合金组分,如果合适加入润湿剂和 / 或添加剂如形变助剂、润滑剂、增塑剂和 / 或成孔剂,将此混合物均化并使它成型为所需成型体,将成型体煅烧并将由此得到的催化剂前体通过将可浸出合金组分部分或完全浸出而活化,并如果合适最后将制备的催化剂洗涤。

[0143] 特别有利地适用于本发明方法的催化剂的其它具体实施方案为包含氧化形式和如果合适另外元素形式的铜的催化剂的那些。用于步骤 b) 中的氢化催化剂则优选包含基于催化剂的总重量为至少 23 重量%,更优选至少 35 重量%氧化和 / 或元素形式的铜。

[0144] 常用于制备这种催化剂的方法在于用催化剂组分的溶液浸渍载体材料,随后通过

热处理、分解或还原将其转化成催化活性状态。

[0145] 适于制备催化剂的其它方法包括将一种催化剂组分沉淀或将两种或两种以上催化剂组分共沉淀。例如可通过将铜化合物、如果合适至少一种其它金属化合物和 / 或添加剂沉淀, 然后将其进行干燥、煅烧和成型制备催化剂成型体。沉淀可在载体材料的存在下进行。适于沉淀的原料为金属盐和金属络合物。用于沉淀的铜化合物原则上可为在用于应用于载体的溶剂中溶解的所有已知 Cu(I) 和 / 或 Cu(II) 盐。这些包括例如硝酸盐、碳酸盐、乙酸盐、草酸盐或铵络合物。在优选的实施方案中, 使用硝酸铜。除铜化合物外, 催化剂的催化活性组分可包含其它元素作为添加剂, 例如金属、非金属及其化合物。这些优选为第 4-15 族和镧系的金属。特别优选的金属为 La、Ti、Zr、Cu、Mo、W、Mn、Re、Co、Ni、Cu、Ag、Au、Zn、Sn、Pb、As、Sb 和 Bi。优选将含水介质用于沉淀。

[0146] 适合的含水介质为在工艺条件下为液体且含有至少 10 重量%, 更优选至少 30 重量%, 尤其至少 50 重量% 水的物质或混合物。除水以外的部分优选选自至少部分溶于水或至少部分与水溶混的无机或有机化合物。例如除水以外的化合物选自有机溶剂, 例如 C₁-C₂₀ 链烷醇, 尤其是甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇和己醇, C₄-C₈ 环烷基醚, 例如四氢呋喃、吡喃、二噁烷和三噁烷, C₁-C₁₂ 二烷基醚, 例如二甲醚、二丁醚和甲基丁基醚。含水介质优选包含小于 40 重量%, 更优选小于 30 重量%, 尤其小于 20 重量% 有机溶剂。在本发明方法的优选实施方案中, 含水介质基本上不含有有机溶剂。

[0147] 沉淀可通过已知方法, 例如将饱和溶液冷却、加入沉淀剂等引起。适合的沉淀剂为例如酸、碱、还原剂等。

[0148] 沉淀可通过将酸或碱加入包含铜化合物和如果合适其它化合物的含水介质中引起。适合的酸为无机酸, 例如 HCl、H₂SO₄ 和 H₃PO₄。碱优选选自金属氧化物、金属氢氧化物, 尤其是碱金属氢氧化物, 例如氢氧化钠和氢氧化钾, 金属碳酸盐, 尤其是碱金属和碱土金属碳酸盐, 例如碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸镁和碳酸钙, 氨碱, 尤其是氨以及伯胺、仲胺和叔胺。

[0149] 适合还原剂的实例为羧酸如甲酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸, 尤其是羧酸的盐, 优选碱金属盐、碱土金属盐、铵盐和 C₁-C₁₀ 烷基铵盐, 亚磷酸或次磷酸, 亚磷酸或次磷酸的盐, 尤其是碱金属盐或碱土金属盐, C₁-C₁₀ 链烷醇如甲醇、乙醇和异丙醇, 糖如单糖、二糖和低聚糖形式的醛糖和酮糖, 尤其是葡萄糖、果糖和乳糖, 醛如甲醛, 硼氢化合物如氢化硼、硼烷、金属硼酸盐和硼烷络合物如乙硼烷、硼氢化钠和氨基硼烷, 尤其是三甲基氨基硼烷, 胍和烷基胍如甲胍, 连二亚硫酸氢盐和连二亚硫酸盐, 尤其是连二亚硫酸氢钠和钾, 连二亚硫酸钠、钾和锌, 硫化物和硫化物, 尤其是硫化钠和钾, 硫化钠、钾和钙, 羟基胺和脒, 及其混合物。

[0150] 适于氢化的催化剂为例如在由硅石组成的载体上包含镍和铜以及其它金属作为活性成分的那些。这种催化剂例如描述于 DE-A 26 28 987 中。这些催化剂的活性组合物尤其包含 40-80 重量% 镍、10-50 重量% 铜和 2-10 重量% 锰。

[0151] EP-A-0 434 062 描述了可通过将由铜的氧化物、铝的氧化物和至少一种选自镁、锌、钛、锆、锡、镍和钴的其它金属的氧化物组成的前体还原而得到的氢化催化剂。

[0152] 适合的氢化催化剂还为描述于 DE 102 18 849 中的那些, 所述催化剂包含沉积在二氧化硅载体材料上的以 Cr₂O₃ 计为 0.1-10 重量% 的铬、以 CaO_x 计为 0.1-10 重量% 的钙和以 CuO 计为 5-20 重量% 的铜, 每种情况下均基于煅烧催化剂的总重量。

[0153] DE-A-40 21 230 公开了铜锆氧化物催化剂,其中铜原子与锆原子之比以重量比表示为 1 : 9-9 : 1。

[0154] DE-A-4 028 295 描述了铜锰氢化催化剂。

[0155] EP-A-552463 在第一个实施方案中描述了氢化催化剂,所述氢化催化剂的氧化形式基本上对应于组成 $Cu_aAl_bZr_cMn_dO_x$, 其中适用如下关系 : $a > 0 ; b > 0 ; c \geq 0 ; d > 0 ; a > b/2 ; b > a/4 ; a > c ; a > d$; 且 x 表示每个式单元确保电中性所需的氧离子数。在其它实施方案中,本发明催化剂包含更少比例的氧化铝。此实施方案中的催化剂基本上对应于组成 $Cu_aAl_bZr_cMn_dO_x$, 其中适用如下关系 : $a > 0 ; a/4 \geq b \geq a/40 ; c \geq 0 ; d > 0 ; a > c ; 0.95d \geq a \geq 0.5d$, 且 x 表示每个式单元确保电中性所需的氧离子数。

[0156] WO 2006/005505 描述了特别适用于本发明方法的催化剂成型体。这些可通过如下方法制备,其中 :

[0157] (i) 使包含铜氧化物、氧化铝和至少一种镧、钨、钼、钛或锆的氧化物的氧化材料可用,其中优选镧和 / 或钨的氧化物,

[0158] (ii) 可将粉状金属铜、铜片、粉状水泥或其混合物或其与石墨的混合物加入氧化材料中,和

[0159] (iii) 将由 (ii) 产生的混合物成型以形成直径 d 和 / 或高 h 为 $< 6.0\text{mm}$ 的催化剂粒或催化剂挤出物、直径 d 为 $< 6.0\text{mm}$ 的催化剂球或孔径 r_z 为 $< 6.0\text{mm}$ 的催化剂蜂巢。

[0160] 在镧、钨、钼、钛或锆的氧化物中,优选镧氧化物。氧化材料的组成通常使得铜氧化物的比例为 40-90 重量%, 镧、钨、钼、钛或锆的氧化物的比例为 0-50 重量%, 氧化铝的比例为至多 50 重量%, 每种情况下基于上述氧化成分的和的总重量, 其中这些三种氧化物一起占煅烧后的氧化材料的至少 80 重量%, 且在上文意义上不包括水泥作为氧化材料的一部分。

[0161] 在优选的实施方案中,氧化材料包含 :

[0162] (a) 比例为 $50 \leq x \leq 80$ 重量%, 优选 $55 \leq x \leq 75$ 重量%的铜氧化物,

[0163] (b) 比例为 $15 \leq y \leq 35$ 重量%, 优选 $20 \leq y \leq 30$ 重量%的氧化铝, 和

[0164] (c) 比例为 $2 \leq z \leq 20$ 重量%, 优选 $3 \leq z \leq 15$ 重量%的至少一种镧、钨、钼、钛或锆, 优选镧和 / 或钨的氧化物,

[0165] 每种情况下基于煅烧以后氧化材料的总重量, 其中, $80 \leq x+y+z \leq 100$, 特别是 $95 \leq x+y+z \leq 100$ 。

[0166] 优选的催化剂包含氧化形式、还原形式 (元素形式) 的如下金属或其组合。在多于一种氧化态稳定的金属可完全以一种氧化态或不同氧化态使用 :

[0167] Cu

[0168] Cu, Ti

[0169] Cu, Zr

[0170] Cu, Mn

[0171] Cu, Al

[0172] Cu, Ni, Mn

[0173] Cu, Al, 至少一种选自 La、W、Mo、Mn、Zn、Ti、Zr、Sn、Ni、Co 的其它金属

[0174] Cu, Zn, Zr

[0175] Cu, Cr, Ca

[0176] Cu, Cr, C

[0177] Cu, Al, Mn, 如果合适 Zr。

[0178] 特别优选包含如下金属的催化剂：

[0179] Cu

[0180] Cu, Ti

[0181] Cu, Al

[0182] Cu, Al, La

[0183] Cu, Al, Zn

[0184] Cu, Zn, Zr

[0185] Cu, Al, Mn

[0186] Cu, Cr, C。

[0187] 用于本发明催化剂的惰性载体材料可基本上为有利地用于制备负载催化剂的任何现有技术的载体材料,例如 SiO₂(石英)、瓷、氧化镁、二氧化锡、碳化硅、TiO₂(金红石、锐钛矿)、Al₂O₃(矾土)、硅酸铝、滑石(硅酸镁)、硅酸锆、硅酸铈或这些载体材料的混合物。优选的载体材料为氧化铝和二氧化硅。用于催化剂制备的二氧化硅载体材料可为不同来源和制备的二氧化硅材料,例如热解法硅石或通过湿化学方法制备的硅石如硅胶、气凝胶或沉淀硅石(对于制备不同 SiO₂ 原料,参见:W. Büchner;R. Schliebs;G. Winter;K. H. Büchel;Industrielle Anorganische Chemie[工业无机化学];第2版,第532-533页,VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986)。

[0188] 催化剂可作为成型体,例如以球、环、圆柱体、立方体、长方体或其它几何体的形式使用。未负载催化剂可通过常规方法,例如通过挤出、压片等成型。负载催化剂的形状由载体的形状确定。或者,可将载体在应用催化活性组分以前或以后进行成型工艺。催化剂可例如以压制圆柱体、片、粒、车轮、环、星形或挤出物如固体挤出物、多叶形挤出物、中空挤出物和蜂巢或其它几何体的形式使用。

[0189] 催化剂颗粒(最大)直径的平均值通常为 0.5-20mm,优选 1-10mm。这例如包括例如直径为 1-7mm,优选 2-6mm,高为 3-5mm 的片,例如外径为 4-7mm,优选 5-7mm,高为 2-5mm,且孔径为 2-3mm 的环,或直径例如为 1.0-5mm 的不同长度的挤出物形式的催化剂。这些形状可以以本身已知的方式通过压片或挤出得到。为此,可将常规助剂,例如润滑剂如石墨、聚环氧乙烷、纤维素或脂肪酸(例如硬脂酸),和/或成型助剂和增强剂如玻璃纤维、石棉或碳化硅加入催化剂组合物中。

[0190] 负载催化剂的具体实施方案为涂覆催化剂。涂覆催化剂优选也适于本发明方法。涂覆催化剂包含以涂层形式应用于载体的催化组合物。它们可以球、环、圆柱体、立方体、长方体或其它几何形状的形式存在。不管催化活性材料的类型和组成,涂覆催化剂颗粒原则上可通过使载体与液体粘合剂和催化活性组合物接触,将组合物层应用于载体上并如果合适然后部分除去粘合剂而提供。为提供催化剂颗粒,实际上以其完成的催化活性形式,例如作为煅烧混合氧化物应用催化活性材料。适于制备涂覆催化剂的方法例如描述于 DE-A-29 09 671 和 EP-A-714 700 中。根据后一种方法,首先将载体用液体粘合剂润湿,然后通过干燥的细碎活性催化剂组合物接触而使活性催化剂组合物层粘附在润湿的载体表面上,如

果合适然后将液体粘合剂部分除去。在具体实施方案中,润湿载体、与催化剂组合物接触和除去液体粘合剂的步骤重复一次或多于一次直至得到所需的涂覆催化剂层厚。

[0191] 负载催化剂的其它具体实施方案为通过浸渍方法制备的催化剂。为此,可将催化活性催化剂组分或其前体化合物应用于载体材料上。通常通过应用组分的含水盐溶液,例如它们的卤化物、硫酸盐、硝酸盐等的水溶液浸渍载体材料。也可例如将铜组分以其胺络合物盐的水溶液形式,例如作为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 或 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 溶液如果合适在碳酸钠的存在下应用于载体材料上。应当理解的是不同于通过实施例提到的那些的铜-胺络合物也可同样成功地用于催化剂制备。

[0192] 原则上可在一个阶段或多个阶段中用催化活性组分的前体化合物浸渍载体材料。浸渍可在常规浸渍设备如浸渍转鼓中进行。在干燥和 / 或煅烧以后,然后得到完成的催化剂。浸渍催化剂成型体可例如在带式或托盘炉中连续或分批干燥。干燥可在大气压力或降低的压力下进行。另外,干燥可在气流中,例如在空气流或氮气流中进行。根据所用压力,干燥通常在 50-200°C,优选 80-150°C 的温度下进行。通常将可预先已干燥的催化剂在 200-800°C,优选 500-700°C 的温度下煅烧。煅烧如同干燥一样可例如在带式或托盘炉中连续或分批进行。煅烧可在大气压力或降低的压力下和 / 或在气流中,例如在空气流或氢气流中进行。通常在对应于氢化条件的条件下用氢气或包含氢气的气体预处理用于预还原 / 活化氢化催化剂。然而,催化剂也可在氢化中建立的条件,优选在压力下(例如在约 100-325 巴的氢气压力下)就地还原。

[0193] 氢化排出物基本上由 1,2-丙二醇组成。其它成分包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、1,3-丙二醇、甘油、乙二醇和水。随后可将氢化排出物通过本领域技术人员已知的常规方法后处理。适合的实例为热处理,优选蒸馏处理、吸附、离子交换、膜分离处理、结晶、萃取或两种或更多种这些方法的组合。优选通过蒸馏后处理氢化排出物。为此,适合的蒸馏方法为本领域技术人员已知的常规蒸馏方法。适于蒸馏后处理的设备包括蒸馏塔,例如可装有泡罩、筛板、筛盘、结构化填料、内部构件、阀、侧取塔板等的板式塔。可装有侧取口、循环管线等的分壁塔尤其适合。对于蒸馏,可使用两个或多于两个蒸馏塔的组合。适合的还有蒸发器如薄膜蒸发器、降膜蒸发器、Sambay 蒸发器等,及其组合。如果合适在蒸馏取出以后,仍存在于氢化排出物中的甘油可再循环至氢化阶段。

[0194] 参考如下非限定性实施例详细阐明本发明。

实施例

[0195] 图 1 示出了用于进行实施例 1 氢化工艺的两段反应器级联的图,为了清楚省略了与解释本发明不相关的那些细节。

[0196] 实施例 1

[0197] 所用反应器 (1) 为催化剂体积为 540L 的轴杆反应器 (shaft reactor)。其含有作为催化剂安装的氧化原料,所述氧化原料包含 $\text{CuO}_{0.6-0.85}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1-0.34}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.01-0.2}$ 且基于氧化原料总重量可包含至多 20% 助剂。催化剂在氢化反应以前于氢气料流中还原。无循环料流地形成的后反应器 (8) 的催化剂体积为 120L 且含有与主反应器 (1) 相同的催化剂。

[0198] 作为进料料流 (3),以 9 : 1 的甘油与水的质量比将纯甘油与水混合。用泵(未示出)使进料料流 (3) (约 110kg/h) 达到反应压力并与循环料流 (7) 一起导入在 175°C 温度

下的反应器中。

[0199] 得到 1,2-丙二醇的反应在 200 巴的压力下于反应器 (1) 中进行。为此,在压力控制下经由管线 (2) 将氢气供入反应器 (1) 中。加入反应器中的氢气的量由反应中的消耗和废气量计算 (氢气化学计量过量 10-25 摩尔%)。从顶部向下并流流过反应器 (1)。主反应器中的转化率为约 93-94%。在分离器 (10) 中将双相反应器排出物 (4) 分成富含气体的相和液相。通过泵 (5) 首先将液相作为循环料流供入换热器 (6) 中冷却。调节换热器 (6) 中循环料流的温度使得混合进料料流 (3) 的情况下在反应器顶部实现 175°C 的入口温度。循环比 (循环料流 (7) 与进料料流 (3)) 为约 13。通过循环料流将反应器 (1) 充分冷却并供应冷含甘油料流 (3)。在其它冷却器 (未示出) 中将从分离器 (10) 中取出的第二子流冷却至约 175°C 的后反应器入口温度。将冷却的双相料流供入后反应器 (8) 的顶部。在反应器 (8) 中继续氢化直至约 99% 的总转化率。

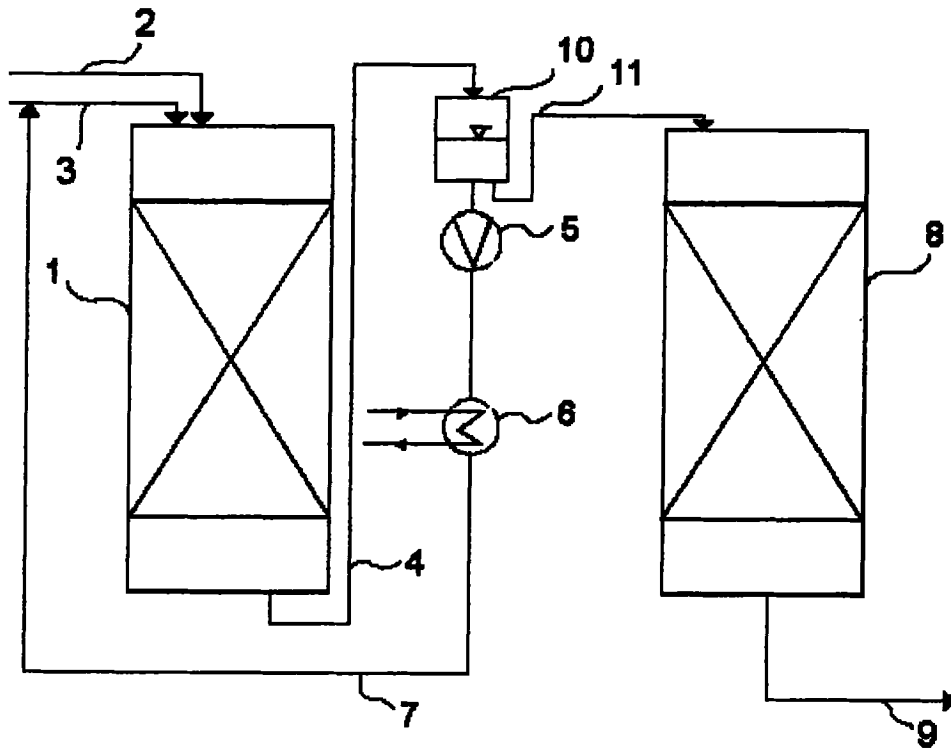


图 1