

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680010425.4

[51] Int. Cl.

C07C 51/25 (2006.01)
C07C 57/065 (2006.01)
C07C 45/52 (2006.01)
C07C 57/05 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008年3月26日

[11] 公开号 CN 101151237A

[51] Int. Cl. (续)

C08F 120/06 (2006.01)

C08F 2/20 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

C09D 133/02 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

[22] 申请日 2006.2.28

[21] 申请号 200680010425.4

[30] 优先权

[32] 2005.2.28 [33] DE [31] 102005009586.0

[86] 国际申请 PCT/EP2006/001831 2006.2.28

[87] 国际公布 WO2006/092272 德 2006.9.8

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.28

[71] 申请人 施拖克豪森公司

地址 德国克雷菲尔德

[72] 发明人 京特·布勃 于尔根·莫斯勒

安德烈亚斯·萨巴格

弗朗茨-费利克斯·库平格

斯特凡·诺德霍夫 吉多·斯托尼奥

约尔格·绍尔 乌多·克尼彭贝格

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 高龙鑫

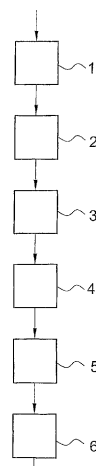
权利要求书4页 说明书21页 附图5页

[54] 发明名称

丙烯酸、基于可再生资源的吸水聚合物结构及该结构的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种生产丙烯酸的工艺，其包括至少以下步骤：a. 甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物；b. 脱水产物的气相氧化得到含丙烯酸的单体气体；c. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相；d. 加工淬灭相得到含丙烯酸的单体相。本发明还涉及通过丙烯酸自由基聚合制备聚合物的工艺，优选制备吸水聚合物，由此工艺得到的吸水聚合物，含有至少 25wt. % 部分中和的丙烯酸的吸水聚合物，复合物，生产复合物的工艺，由此工艺得到的复合物，丙烯酸在制备吸水聚合物结构中的应用，制备丙烯酸的装置，制备丙烯酸的工艺和由此工艺得到的丙烯酸。



1. 用于生产丙烯酸⁽¹⁾的工艺, 其包括至少以下步骤:
 - a. 甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物;
 - b. 脱水产物的气相氧化得到含丙烯酸的单体气体;
 - c. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相;
 - d. 加工淬灭相得到含丙烯酸的单体相。
2. 通过丙烯酸⁽¹⁾自由基聚合制备聚合物的工艺, 其包括至少以下步骤:
 - A. 甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物;
 - B. 脱水产物的气相氧化得到含丙烯酸的单体气体;
 - C. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相;
 - D. 加工淬灭相得到含丙烯酸的单体相;
 - E. 单体相的自由基聚合。
3. 根据权利要求2所述的工艺, 其中所述聚合物是吸水聚合物结构。
4. 根据权利要求3所述的工艺, 其中所述吸水聚合物结构可由以下工艺获得, 所述工艺包括以下工艺步骤:
 - i) 在交联剂存在下丙烯酸进行聚合形成聚合物凝胶;
 - ii) 任选地, 粉碎聚合物凝胶;
 - iii) 干燥任选粉碎的聚合物凝胶得到吸水聚合物结构, 和
 - iv) 任选地, 对吸水聚合物结构进行表面后处理。
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的工艺, 其中盐形式的所述丙烯酸为单体的至少 20 mol%。
6. 根据前述任一权利要求所述的工艺, 其中所述甘油由脂肪皂化得到。
7. 根据前述任一权利要求所述的工艺, 其中所述甘油是在由天然原料生产液体燃料中生成的。
8. 根据前述任一权利要求所述的工艺, 其中所述脱水至少部分发生在液相。
9. 根据权利要求1~11中任一项所述的工艺, 其中所述脱水至少部分发生在气相。

10. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述甘油用在水相中。
11. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中使用了脱水催化剂。
12. 根据权利要求11所述的工艺，其中所述脱水催化剂与载体x.接触。
13. 根据权利要求12所述的工艺，其中所述载体x.是总孔体积根据DIN 66133为0.1~1.5 ml/g的固体。
14. 根据权利要求11~13中任一项所述的工艺，其中所述脱水催化剂是无机酸。
15. 根据权利要求14所述的工艺，其中所述脱水催化剂在溶液中存在。
16. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述气相氧化在氧化催化剂的存在下发生，所述氧化催化剂包括元素态或化学键合形式或两者兼备的过渡金属。
17. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中将所述脱水产物在水相中导入到气相氧化中。
18. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述气相氧化在200~400 °C的温度范围内发生。
19. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述单体气体包括其量为单体气体的5~50 wt.%的丙烯酸。
20. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述淬灭物包括水或沸点为50~250 °C的有机化合物、或水和这种有机化合物。
21. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述淬灭相包括其量为单体相的30~90 wt.%的丙烯酸。
22. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述加工在低于丙烯酸沸点的温度下进行。
23. 根据前述任一权利要求所述的工艺，其中所述加工通过萃取或结晶或其两者进行。
24. 用于生产丙烯酸的装置，其包括以下以流体运输模式相互连接的组件：
 - 1a. 脱水反应器(2)，
 - 2a. 气相氧化反应器(3)，

3a. 淬灭单元(4),

4a. 加工单元(5)。

25. 用于生产聚合物的装置, 其包括以下以流体运输模式相互连接的组件:

1b. 脱水反应器(2),

2b. 气相氧化反应器(3),

3b. 淬灭单元(4),

4b. 加工单元(5),

5b. 聚合单元(6)。

26. 根据权利要求 24 或 25 所述的装置, 其中所述脱水反应器(2)包括:

- 化合物池(7), 之后为

- 接受催化剂(8)的反应区(9), 之后为

- 带有通向气相氧化反应器(3)的管线(11)的淬灭器(10)。

27. 根据权利要求 26 所述的装置, 其中在所述化合物池(7)之后, 反应区(9)之前装有蒸发器(12)。

28. 根据权利要求 27 所述的装置, 其中所述反应区(9)包括底部产品出口(13), 其通向淬灭器(10)。

29. 根据权利要求 28 所述的装置, 其中所述反应区(9)包括上部产品出口(14), 其通向淬灭器。

30. 根据权利要求 1 和 5~23 中任一项所述的工艺, 其中所述工艺在权利要求 24 和 26~29 中任一项所述的装置中进行。

31. 根据权利要求 2~23 中任一项所述的工艺, 其中所述工艺在权利要求 24~29 中任一项所述的装置中进行。

32. 由权利要求 3~23 和 31 中任一项所述的工艺得到的吸水聚合物结构。

33. 吸水聚合物结构, 其含有至少 25 wt.% 任选部分中和的丙烯酸, 其中所述吸水聚合物结构的特征在于可持续因子至少为 80%。

34. 根据权利要求 33 所述的吸水聚合物结构, 其中所述聚合物结构含有吸水聚合物结构总重量的至少 25 wt.% 的天然生物可降解聚合物。

35. 吸水聚合物结构, 其特征在于以下性质:

(β1) 聚合物结构含有至少 25 wt.% 的丙烯酸，其中至少 80 wt.% 的用于制备吸水聚合物结构的丙烯酸单体是通过非化石类可再生有机材料开始的合成工艺得到，

(β2) 根据 Appendix V of Guideline 67/548/EWG 改良的 Sturm 测试测定 28 天后聚合物结构的生物降解率至少为 25%；

(β3) 根据 ERT 441.2-02 测定聚合物结构的 CRC 值至少为 20 g/g。

36. 吸水聚合物结构，其含有聚合物结构的至少 10% 的丙烯酸，其特征在于以下性质：

(ε1) 聚合物结构的可持续因子至少为 10；

(ε2) 根据 Appendix V of Guideline 67/548/EWG 改良的 Sturm 测试测定 28 天后聚合物结构的生物降解率至少为 25%；

(ε3) 根据 ERT 441.2-02 测定聚合物结构的 CRC 值至少为 20 g/g。

37. 复合物，其包括基材和权利要求 32~36 中任一项权利要求所述的吸水聚合物结构。

38. 生产权利要求 37 所述复合物的工艺，其中所述吸水聚合物结构和基材相互接触。

39. 由权利要求 38 所述工艺得到的复合物。

40. 包括上层、下层和设在上层和下层之间的中间层的卫生用品，其包括权利要求 32~36 中任一项所述的吸水聚合物结构。

41. 含有由权利要求 1 和 5~23 或 30 中任一项权利要求所述的工艺得到的丙烯酸或其衍生物或其盐的纤维、片状物、模制品、织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆。

42. 由权利要求 1 和 5~23 或 30 中任一项权利要求所述工艺得到的丙烯酸或其衍生物或其盐在纤维、片状物、模制品、织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆中的应用。

丙烯酸、基于可再生资源的吸水聚合物结构及该结构的制造方法

技术领域

本发明涉及一种制备丙烯酸的工艺，通过丙烯酸的自由基聚合制备聚合物，优选制备吸水聚合物的工艺，可由该工艺获得的吸水聚合物，基于至少 25 wt.%部分中和的丙烯酸的吸水聚合物，复合物，制备复合物的工艺，由此工艺获得的复合物，丙烯酸在制备吸水聚合物结构中的应用，制备丙烯酸的装置，制备丙烯酸的工艺和由此工艺获得的丙烯酸。

背景技术

对于生产聚合化合物所用的丙烯酸的纯度有高的要求。特别是当聚合物是所谓超吸收体时，其被加入到创伤敷料或卫生用品中。这些聚合物可以吸收水性液体并因而与水性液体结合形成水凝胶。因此，超吸收体特别用于卫生用品，例如尿布、失禁物品、卫生巾等以吸收体液。纵观超吸收体，其应用和制备在 F.L. Buchholz and A. T. Graham (Editors) in "Modern Suprabsorbent Polymer Technology", Wiley-VCH, New York, 1998 中给出。

在超吸收聚合物的制备中，一般使用的丙烯酸为纯的丙烯酸，其通过以下工序获得：通过催化气相氧化将丙烯转化成丙烯醛，然后在进一步的催化气相氧化中将其转化成丙烯酸，然后在水中吸收气相反应混合物，蒸馏所得的丙烯酸水溶液得到粗丙烯酸，通过蒸馏或结晶进一步纯化粗丙烯酸。

这个生产丙烯酸的工艺的缺点在于两个步骤中所用的温度为 300~450°C，其导致形成低聚物和其它不需要的裂解产物。结果积累了大量不需要的化合物，与丙烯酸比较，这些化合物更难挥发，或这些化合物难以从丙烯酸中分离，例如醋酸，所述化合物必须从丙烯酸中分离。这种分离一般通过蒸馏进行，导致在丙烯酸上添加额外的热应力，其促成形成不利的二聚丙烯酸或低聚丙烯酸。高含量的丙烯酸二聚体或丙烯酸低聚物是不利的，因为这些二聚体或低聚物在通过丙烯酸的自由基聚合制备超吸收体时在交联剂的存在下进入聚合物骨架。在聚合后进行的聚合物颗粒表

面的后处理中，例如表面后交联处理，聚合在其中的二聚体分裂形成 β -羟基丙酸，其在后交联条件下脱水形成丙烯酸。生产超吸收体所用的丙烯酸中的高含量二聚丙烯酸会增加在聚合物热处理时丙烯酸单体的含量，如在后交联中发生般。

由于超吸收聚合物中的可溶部分，特别是丙烯酸单体，可以引起皮肤刺激，在卫生用品中要求使用可萃取组分含量特别低的聚合物。另外由催化气相氧化获得的丙烯酸中经常残留有毒化合物。在这些杂质中，特别包括醛，其对聚合有断裂效应（disruptive effect），因而聚合物仍含有相当的可溶组分。

通过先前方法由丙烯生产的丙烯酸含有不可忽略的具有双键的酮，特别是原白头翁素(PTA)。这个化合物与皮肤接触可以引起中毒症状，例如发红、搔痒或起疱。包含大量可溶组分 PTA 的超吸收体在皮肤病学方面受到关注。而且，如在 US-A-2002/0120085 中所述，PTA 影响聚合。这导致获得体液吸收、传输和保留性能不良的超吸收聚合物，因此在卫生用品，例如尿布或卫生巾中使用这种超吸收聚合物时，穿着舒适性例如通过“渗漏”而降低。

本领域已说明了几种工艺，可以降低在丙烯气相氧化所得的丙烯酸中上述提及的化合物的含量，特别是醛或 PTA 的含量。

EP-A-0 574 260 提出在制备超吸收体中，尽可能使用其特征在于 β -羟基丙酸含量不大于 1000 ppm 的丙烯酸。这样的丙烯酸是在聚合进行前通过直接蒸馏常规丙烯酸而获得的。

DE-A-101 38 150 提出为了降低丙烯酸中醛的含量，将其与醛捕捉剂接触，将醛转化为高沸点化合物，然后通过蒸馏将其除去。

本领域中已经提出多种除去 PTA 的方法，例如向丙烯酸加入亚硝酸盐、氮氧化物或硝基苯(JP 81-41614)或加入一种或多种对苯二胺(EP-A-567 207)。

然而，上述降低丙烯酸中醛和酮的含量的工艺当中的缺点在于丙烯酸中杂质的确切含量未知，因此必须使用过量的试剂使尽可能从丙烯酸中完全除去杂质。另一方面，必须添加与丙烯酸反应的试剂。然后必须再次除去这些没有转化的试剂部分。没有除去的试剂会包含在由这些丙烯酸所得

的超吸收体中作为可溶组分，当该超吸收体应用在卫生用品中时，没有除去的试剂会接触到卫生用品穿着者的皮肤接触。而且，现有技术已知的从丙烯酸除去酮中的醛的工艺很少能够完全除去这些杂质。

除了与在超吸收体的生产中使用的丙烯酸中的杂质有关的缺点以外，已知的超吸收体的缺点还在于（除非它们至少部分包括天然聚合物，例如纤维素）它们难以基于可再生原料。尽管可以成功地由生物原料生产很多用于卫生用品的组分，特别是在一次性尿布中的应用，用天然的超吸收聚合物（例如交联的衍生淀粉或纤维素）代替基于交联的聚丙烯酸酯的超吸收体一般在吸收性能方面有明显的损失。这主要导致需要使用相当多基于天然聚合物的吸收体，仅仅是为了在卫生用品中达到相同的吸收性能。这是不利的，因为这样会增加卫生用品的体积和重量，严重限制穿着的舒适性并导致废物体积增加，除了需要更多的倾倒空间或燃烧支出外，还需要更大的运输能力以除去废物。所有这些都对基于天然聚合物的吸收体的环保性有不良影响。

发明内容

本发明的目的是克服现有技术的缺点。

特别地，本发明的目的是制造可用的聚合物，特别是超吸收体，其具有含量特别低的可萃取的也许有毒的组分。

进而，本发明的目的是提供聚合物，特别是既环保又具有优异的应用性的超吸收体。特别的，理想的是提供改善了环保性同时保留了同样良好的吸收性能的超吸收体。

另外，本发明的目的是改善经进一步加工含有本发明的聚合物的产品的环保性，而不损害这些经进一步加工产品的所需性能，例如吸收能力、穿着舒适性和简单生产性能，所述产品例如一般为复合物，尤其是卫生用品。

本发明的目的还在于提供制备这类聚合物的工艺和适用于其生产的单体，因而使该工艺尽可能不使用反应化合物除去制备聚合物中所用的单体中的杂质。

另外，本发明的目的是提出一种生产单体和聚合物的工艺和装置，其

可以用尽可能少的转换经费结合到现有的工业生产工艺和装置中。

丙烯酸的生产工艺为解决上述目的作出了贡献，所述工艺包括至少以下步骤：

- a. 甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物；
- b. 脱水产物气相氧化得到含丙烯酸的单体气体；
- c. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相；
- d. 加工淬灭相得到含丙烯酸的单体相。

通过丙烯酸自由基聚合制备聚合物的工艺为解决上述目的作出了贡献，所述工艺包括至少以下步骤：

- A. 甘油脱水得到含丙烯醛的脱水产物；
- B. 脱水产物气相氧化得到含丙烯酸的单体气体；
- C. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相；
- D. 加工淬灭相得到含丙烯酸的单体相；
- E. 聚合单体相。

在本发明的工艺的一个方面中，优选甘油通过脂肪皂化获得。这些脂肪可以是动物脂肪和植物脂肪。特别的从动物的加工得到动物脂肪。从例如油菜、大豆、芝麻、橄榄和葵花籽等油质果实的油提取物中得到大量的植物脂肪。其中，特别是通过来自菜籽油的所谓“生物柴油”而生成大量的甘油，如 WO-A-2004/029016 中所述。因而在本发明的工艺中优选在由天然原料生产液体燃料时产生甘油。特别是在榨油机 (oil mills) 之后的皂化装置。

在本发明的工艺的一个方面中，优选脱水至少部分地发生在液相中。作为液相，特别优选水系统。如果脱水可以至少部分地或完全地在液相(特别是如果其为水相)中发生，所具有的优点在于可以在水相中得到高浓度甘油和高浓度丙烯醛。丙烯醛浓度高的水相可以直接用于下一步的气相氧化中。为了避免氧化催化剂碳化，优选在脱水和氧化之间设置分离单元。在这个分离单元中，将丙烯醛以外的伴随材料和丙烯醛一起进行气相氧化。这样，可以使催化剂的寿命显著地延长。液相脱水进一步的优点在于液相的使用可以达到清洗的效果，由此可以显著地减少在固态催化剂上形成涂层，延长催化剂的使用时间，并因此降低再生催化剂的需要。液相脱水的

另一优点在于其可以在 160~270°C, 优选 180~260°C, 更优选 215~245°C 的较温和的温度下进行。这些温度范围显著低于甘油分解和沸腾温度 (约 290°C), 因而减少了对气相氧化的操作时间有不良影响的排放物和裂解产物以及其他杂质的形成。然而, 在本发明工艺的另一实施方式中, 为了提高产率, 脱水在接近甘油分解点进行。在这个实施方式中, 温度为 170~290 °C, 优选 190~289 °C, 且更优选 225~288 °C。优选在循环操作模式中进行液相脱水, 其中在固态催化剂的情况下, 含甘油的液相在加压系统内被泵送到催化剂上。对于液体催化或均相催化的情况, 反应器的至少部分流量被导入循环中。将转化的甘油、消耗的催化剂和任选除去的水加入在循环中返回反应器的部分流量, 优选在反应器入口进行。如果部分流量是由酸性均相催化脱水中得到的, 使部分流量至少部分中和是有利的。由此, 可抑制或甚至完全避免部分流量的反应中副产物的形成。进一步有利的是从部分流量中消除其特征为高沸点的材料, 其沸点高于丙烯醛的沸点。可以例如通过包括膜的分离单元进行消除, 该膜优选为半渗透的。这样, 除得到较高选择性外, 还可以以温和的方式得到更高的周转以及显著降低副产物。

在本发明的工艺的另一实施方式中, 优选脱水至少部分地或完全地在气相中发生。经证明气相中进行脱水对脂肪皂化和生物柴油生产的甘油转化尤其有效。该甘油一般具有高盐量, 可以通过气相脱水的蒸发步骤很好地将其除去。对于液相脱水, 还优选在有水存在下进行气相脱水。

因此, 在本发明的工艺中优选在水相中使用甘油。当液相脱水时, 液体甘油相的一般含水量为 0~97 wt.%, 例如 0~30 wt.%, 优选 60~95 wt.%, 特别优选 70~90 wt.%, 然而, 也可以是基于水相, 较小的含水量, 例如 0~20 wt.% 和 0~10 wt.%. 当气相脱水时, 甘油水相的一般含水量为 0~97 wt.%, 优选 60~95 wt.%, 且更优选 70~90 wt.%, 分别基于甘油水相, 也特别优选在这里使用较少量的水, 例如 0~20 wt.% 或 0~10 wt.%. 甘油相另一主要组分为甘油。气相脱水进一步的优点是高周转至定量产量同时, 高时空产率。

根据本发明工艺的另一实施方式, 优选将气相脱水和液相脱水相互组合。根据本发明工艺的一个方式, 可以首先将甘油引导至气相脱水中, 然

后引导至液相脱水中或者反过来进行。前者所述的顺序的优点是带有大量来自脂肪皂化的盐的甘油可以首先通过气相脱水中的蒸发而除去这些盐，使进一步通过循环在液相脱水中进行转化得到高产率和高选择性，带有很少的副产物。

根据本发明工艺的另一实施方式，在此工艺中使用脱水催化剂。脱水催化剂可以是酸性和碱性催化剂。特别优选酸性催化剂，因为这样形成低聚物的可能性小。可以使用均相催化剂和非均相催化剂作为脱水催化剂。如果脱水催化剂为均相催化剂，优选脱水催化剂与载体 x 接触。本领域技术人员认为合适的所有固体均可作为载体 x。在本文中，优选固体具有合适的孔体积(pore volumes)，可以适于良好的结合和吸收脱水催化剂。另外，根据 DIN 66133，总孔体积优选为 0.01~3 ml/g，特别优选 0.1~1.5 ml/g。另外，根据 DIN 66131 的 BET 测试，适于作为载体 x 的固体的表面积优选为 0.001~1000 m²/g，优选 0.005~450 m²/g，且更优选 0.01~300 m²/g。可以使用粒状材料作为脱水催化剂的载体，所述粒状材料的平均粒径在 0.1~40 mm 范围内，优选 1~10 mm，且更优选 1.5~5 mm。脱水反应器的壁也可以作为载体。而且，载体本身可以是酸性或碱性的，或可以在惰性载体上涂覆酸性或碱性脱水催化剂。所述涂覆技术特别是浸渍或浸渗或掺入载体基质。

特别适合作为载体 x 且具有脱水催化剂性质的是天然或合成的硅酸盐材料，例如特别是丝光沸石、蒙脱石、酸性沸石、载体材料支持的一元、二元或多元无机酸，特别是磷酸，或酸性的无机酸盐，例如氧化或硅酸盐材料，例如 Al₂O₃、TiO₂、氧化物或混合氧化物，例如 γ -Al₂O₃ 和 ZnO-Al₂O₃ 以及杂多酸的 Cu-Al 混合氧化物。

根据本发明的一个实施方式，载体 x 至少部分由氧化物组成。该氧化物应该具有 Si、Ti、Zr、Al、P 中的至少一种元素或其至少两种的组合。该载体还能通过其酸性或碱性作为脱水催化剂。作为载体 x 和脱水催化剂的化合物的优选的种类包括硅-铝-磷氧化物。优选的作为脱水催化剂和载体 x 的碱性材料包括氧化形式的碱金属、碱土金属、镧、镧系元素或其至少两种的组合。该氧化或碱性脱水催化剂可由 Degussa AG 和 Südchemie AG 处购得。离子交换剂代表另一个种类。其可以以碱性和酸性形式存在。

均相脱水催化剂被特别认为是无机酸，优选为含磷酸，且更优选是磷酸。这些无机酸可以通过浸渗或浸渍固定在载体 x.上。

非均相催化剂的使用被证明是非常成功的，特别是在气相脱水中。在液相脱水中，均相和非均相脱水催化剂两者都可使用。

在本发明工艺的另一实施方式中，优选脱水催化剂是无机酸。术语酸在文中被理解为其表现是根据 Brönsted 定义的材料。可以考虑本领域技术人员已知的和表现出合适的所有酸。优选说明的为含有 S 和含有 P 的酸，而且优选含 P 的酸。与液相脱水相关，进一步优选在于溶液中存在特征为均相的脱水催化剂。该溶液优选用于脱水的含甘油的水相。这些均相催化剂使用的量为 0.0001~20 wt.%, 优选 0.001~15 wt.%, 且更优选 0.01~10 wt.%, 分别基于待脱水的相。

另外，在本发明的工艺中，优选使用的脱水催化剂的 H_0 值为+1~-10, 优选+2~-8.2, 且在液相脱水中更优选为+2~-3, 且在气相脱水中为-3~-8.2。 H_0 值对应 Hammett 定义的酸性官能团，且可以通过所谓胺滴定和使用指示剂或通过气态碱吸收测定，见 “*Studies in Surface Science and Catalytics*”, vol. 51, 1989: “*New Solid Acids and Bases, their catalytic Properties*”, K. Tannabe et. al.。由甘油生产丙烯醛的更多细节可在 DE 42 38 493 C1 中找到。

在本发明的工艺的另一实施方式中，在本发明工艺的 b) 步骤中的气相氧化在一种或多种氧化催化剂存在下发生，其包括元素态或化学键合形式或两者兼备的过渡金属。优选氧化催化剂包括元素钼、钨、钒中的至少一种或其至少两种的至少部分氧化的形式。这类氧化催化剂优选用作非均相催化剂与载体 y. 接触。然后优选氧化催化剂掺入载体 y.。作为被考虑的合适的载体 y., 原则上，是说明载体 x. 所提及的化合物，其中特别优选硅氧化物或氧化铝或铝-硅氧化物。这类氧化催化剂在文献中广有说明。这里所参考的例如是 DE-A-26 26 887、EP-A-0 534 294 和 US-A-2002/0198406。这类用于将丙烯醛转化成丙烯酸氧化催化剂可购自例如 Nippon Kayaku KK 和 Degussa AG。

在本发明的工艺中进一步优选将任选在水相中的脱水产物导入气相氧化中。这里优选脱水产物包括至少 10 wt.% 丙烯醛，优选至少 20 wt.%,

且更优选至少 40 wt.%。水的含量应为 0.001~50 wt.%, 优选 0.1~50 wt.%, 特别优选 10~40 wt.%, 且更优选 12~20 wt.%, 这里和上面的 wt.% 值分别基于进入气相氧化的相。

本发明的工艺的另一个实施方案是将甘油引入脱水空间作为甘油水相, 其甘油浓度为 0.1~90, 优选 1~80, 且特别优选 2~50 wt.%, 分别基于甘油水相。该脱水空间包括流体相和气相, 其中流体相中的甘油浓度大于气相中的甘油浓度, 而气相中的丙烯醛浓度大于流体相中的丙烯醛浓度。优选甘油在流体中的浓度比气相中大至少 1.1 倍, 优选至少 2 倍, 且特别优选至少 5 倍。进一步优选丙烯醛在气相中的浓度比流体相中大至少 1.1 倍, 优选至少 2 倍, 且特别优选至少 5 倍。在此实施方式中进一步优选从脱水空间中除去包括在气相中的丙烯醛, 所述脱水空间优选设计成压力反应器。与此实施方式相关, 进一步优选甘油脱水成丙烯醛的过程在流体相中发生的比在气相中多。优选甘油脱水成丙烯醛的过程在流体相中发生的比在气相中多 1.1 倍, 优选至少 2 倍, 且特别优选至少 5 倍。在此实施方式中进一步优选流体相中形成的丙烯醛转移到气相中。在此实施方式中进一步优选流体相占用的脱水空间的体积大于气相占用的体积。优选流体相占用的脱水空间的体积比气相占用的体积大 1.1 倍, 优选至少 2 倍, 且特别优选至少 5 倍。这里用的倍数可以例如基于相平衡的研究而确定。

本发明用于生产丙烯酸了的工艺的实施方式优选包括以下工艺步骤:

a. 甘油水溶液形式的甘油通过液相脱水而脱水形成丙烯醛水溶液形式的含丙烯醛的脱水产物, 其中丙烯醛水溶液至少部分转移到气相中, 气相中丙烯醛对甘油的重量比比丙烯醛水溶液中丙烯醛对甘油的重量比大至少 2 倍, 优选至少 4 倍, 特别优选至少 10 倍, 且最优选至少 100 倍;

b. 丙烯醛在蒸汽相中气相氧化得到含丙烯酸的单体气体;

c. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相;

d. 加工淬灭相得到含丙烯酸的单体相。

因此, 本发明的工艺的特别的实施方式中制备聚合物的工艺包括以下工艺步骤:

A. 油水溶液形式的甘油通过液相脱水而脱水形成丙烯醛水溶液形式的含丙烯醛的脱水产物, 其中丙烯醛水溶液至少部分转移到气相中, 气相

中丙烯醛对甘油的重量比比丙烯醛水溶液中丙烯醛对甘油的重量比大至少 2 倍, 优选至少 4 倍, 特别优选至少 10 倍且最优选至少 100 倍;

- B. 丙烯醛在气相中气相氧化得到含丙烯酸单体气体;
- C. 将单体气体与淬灭物接触得到含丙烯酸的淬灭相;
- D. 加工淬灭相得到含丙烯酸单体相;
- E. 聚合单体相。

气相氧化优选在 200~400°C 进行, 优选 250~350°C, 且更优选 280~340°C。

本发明的工艺中进一步优选单体气体包括量为 5~50 wt.% 的丙烯酸, 优选 10~40 wt.%, 且更优选 15~30 wt.%, 分别基于单体气体。

在本发明的工艺的另一实施方式中, 优选使用水或沸点为 50~250°C 的有机化合物, 优选 70~180°C, 且更优选 105~150°C, 或水和该有机化合物作为步骤 c) 的淬灭物。这类有机化合物特别认为是芳族化合物, 且更优选烷基化的芳族化合物。淬灭物一般与单体气体在合适的塔中接触, 优选以逆流方式接触。当淬灭物包括至少 50 wt.% 水, 优选至少 70 wt.% 水时, 优选对载有丙烯酸的水性淬灭物在下一步骤中利用分离物进行加工, 优选其不很溶于水。对最富含丙烯酸的相进行蒸馏或结晶或其两者, 优选先结晶。结晶可以以层或悬浮结晶进行。合适的层结晶装置可购自 Sulzer AG。合适的悬浮结晶工艺一般使用晶体振荡器 (crystal generator) 和清洗塔。这样的装置和工艺可购自 Niro Prozesstechnologie B.V。作为提取/分离物, 特别认为是芳族化合物, 更优选烷基芳族化合物, 且进一步优选甲苯。如果将有机化合物用作分离物, 同样地, 可以对该载有丙烯酸的有机化合物进行蒸馏和结晶或两者的组合。适合用于此结晶的在 EP-A- 1 015 410 中有提及。

在本发明的工艺中还优选淬灭相包括丙烯酸, 其量为 30~90 wt.%, 优选 35~85 wt.%, 且更优选 45~75 wt.%, 分别基于单体相。

在本发明的工艺的另一实施方式中, 优选在淬灭低于丙烯酸的沸点的温度下对淬灭相进行加工。其合适的尺度是通过使用相应的冷淬灭物使淬灭相温度低于 40°C。然后将所得温度受控的淬灭相导向萃取或结晶或其两者以进行加工, 温度优选为 -40~40°C, 优选 -20~39°C, 且特别优选 -10~

35°C。

根据本发明的工艺的另一面，优选单体相包括丙烯酸的数量为 99~99.98 wt.%，分别基于单体相。特别是在通过蒸馏进行加工时，单体相中会具有这样的丙烯酸含量。通过萃取和结晶加工时，优选丙烯酸在有水的单体相中的量为 30~70 wt.%，优选为 40~60 wt.%，且更优选为 45~65 wt.%，与水和丙烯酸不同的杂质的量小于 0.02 wt.%，基于单体相。此水性单体相的优点在于其可以在单体相的水性聚合中使用，无需进一步稀释步骤，这对于高浓缩单体相是必需的。

另外，本发明涉及一种用于生产丙烯酸的装置，其包括以下以流体运输模式相互连接的组件：

- 1a.脱水反应器；
- 2a.气相氧化反应器；
- 3a.淬灭单元；
- 4a.加工单元。

另外，本发明涉及一种用于生产聚合物的装置，其首先包括上述所列以流体运输模式相互连接的组件 1a.至 4a.，以及聚合单元 5b。

流体运输被理解为单个组件或其组件通过管道体系或其他可用于传输气体或液体的连接，例如槽车（tank vehicles）。

在本发明的装置中，优选脱水反应器包括适用于接受甘油的化合物池、然后是设计为接受催化剂的反应区，依次接着淬灭器，其带有通向气相氧化反应器的管线。这些组件由化工领域中的普通材料形成，其在反应条件下为惰性的，例如不锈钢或玻璃。当反应区接受粒状材料(bulk material)的催化剂时，其包括合适的容器。在另一个设计中，反应区还可包括作为催化剂的壁。淬灭器设计成塔(column)，可以向塔通入水或高沸点有机溶剂。

本发明装置的另一面在于化合物池后、反应区前包括一个蒸发器。这些实施方式特别适于气相脱水。当使用由脂肪酸皂化得来的带有高盐量的甘油时，优选蒸发器包括盐分离器。如果脱水发生在液相中，且丙烯醛根据本发明工艺上述的一个特别的实施方式中的工艺步骤 a'进行蒸发，本发明的装置还包括安置在脱水反应器 1a.和气相氧化反应器 2a 之间的蒸发

装置 1a'，其与气相氧化反应器 2a.连接，由此，蒸发装置 2a'获得的蒸汽相被导入气相氧化反应器 2a 中。

根据本发明的装置的另一实施方式，优选反应区包括连到淬灭器的下产品出口。这个结构在液相脱水中被证明有效 (proven itself)。在本发明装置的进一步的设计中，优选反应区整合在循环中，这样试剂和反应产物可以进入循环。

所有本领域于技术人员已知的且适于本发明工艺的反应器可用作气相氧化反应器，其可以通过气相氧化将丙烯醛转化为丙烯酸。本文中优选管束反应器或平板反应器，其用冷却剂进行冷却，优选用盐熔融物(salt melt)。向这些管束或平板反应器使用冷却剂的一边提供合适的催化剂。在一方面，其可以是粒状粉末(bulk powder)，在另一方面，管或平板的表面可以涂有催化剂。

优选使用的淬灭单元是与已知在现有大规模气相氧化丙烯醛到丙烯酸中使用的类型。作为反应器而言，这类淬灭单元以柱或塔的形式形成，可以从例如 Deggendorfer Werft GmbH 处购得。所有本领域技术人员已知的通过丙烯醛气相氧化进行的大规模丙烯酸合成的蒸馏和结晶以及萃取装置都同样被认为是加工单元。

单体相聚合中工艺步骤 E 所用体相的合适的聚合单元，一方面是不连续操作的搅拌器容器，另一方面是连续操作系统，例如本体聚合装置、挤出机等。接着这些聚合反应器之后的是粉碎和干燥装置。所得超吸收体前体可以进一步进行表面-或后交联。有关于此的更多细节在前面提及的 Graham 和 Buchholz 的工作中可以找到。如果聚合物是交联的、部分中和的聚丙烯酸酯，参考“Modern Superabsorbent Polymer Technology”，F.L. Buchholz and A.T. Graham (Editors) in Wiley-VCH, New York, 1998 第三章中的具体步骤(69 页以后)，其作为本公开内容的一部分。

另外，本发明用于生产丙烯酸或用于生产聚合物的工艺优选使用上述装置进行，且在附图中作更详细的描述。

这样，可以得到特别适于作为超吸收体的吸水聚合物结构。

通过丙烯酸的自由基聚合得到的吸水聚合物结构为解决上述目的作出了贡献，所述丙烯酸可以通过上述合成工艺在交联剂存在下得到。

吸水聚合物结构也为解决前述目的作出了贡献，所述吸水聚合物结构含有至少 25 wt.%的丙烯酸，优选至少 50 wt.%，且更优选至少 75 wt.%，且最优选至少 95 wt.%，其中在吸水聚合物结构的生产和所用的至少 80 wt.% 丙烯酸单体，优选至少 90 wt.%，且最优选至少 95 wt.% 是通过由非化石类可再生有机材料开始的合成工艺得到。这些非化石类可再生有机材料特别是并非由石油或煤或褐煤或天然气产生的材料。这些非化石类可再生有机材料是农业或林业的产品，特别是来自甘油和脂肪酸的脂肪或油。

优选地，这些吸水聚合物结构通过包括以下工艺步骤的工艺而获得：

- i) 在交联剂存在下丙烯酸聚合形成聚合物凝胶；
- ii) 任选地，粉碎聚合物凝胶；
- iii) 干燥任选粉碎的聚合物凝胶得到吸水聚合物结构，和
- iv) 任选地，对吸水聚合物结构进行表面后处理。

根据本发明吸水聚合物结构的一个特别的实施方式，其含有至 25 wt.%天然的可生物降解的聚合物，优选至少 35 wt.%，且最优选至少 45 wt.%，优选含有碳水化合物，例如纤维素或淀粉。

本发明优选的聚合物结构是纤维、泡沫或颗粒，其中优选纤维和颗粒，且尤其优选颗粒。

本发明优选的聚合物纤维的尺寸是设定好的，使其可以并入或作为织物的纱线且直接并入织物中。根据本发明，优选聚合物纤维的长度为 1~500，优选 2~500，且特别优选 5~100 mm，且直径为 1~200 旦尼尔，优选 3~100 旦尼尔，且特别优选 5~60 旦尼尔。

本发明优选的聚合物颗粒的尺寸是设定好的，使其平均粒径符合 ERT 420.2-02 的范围，为 10~3000 μm ，优选 20~2000 μm ，且特别优选 150~850 μm 。进一步优选颗粒尺寸为 300~600 μm 的颗粒的比例为至少 50 wt.%，特别优选至少 75 wt.%。

本发明进一步优选吸水聚合物结构具有以下性质中的至少一种，优选两种：

-根据 ERT 441.2-02 (ERT = Edana Recommended Test Method)测定的 CRC 值(CRC = 离心分离保留容量)为至少 20 g/g，优选至少 25 g/g，且最优选至少 30 g/g；

-根据 ERT 441.2-02 测定的 20 g/cm^2 压力下的吸收为至少 15 g/g ，优选至少 17.5 g/g ，且最优选至少 20 g/g 。

CRC 值和压力下的吸收值一般不大于 150 g/g 。

吸水聚合物结构为解决上述目的作出了进一步的贡献，所述吸水聚合物结构的特征在于以下性质：

(β1) 聚合物结构含有至少 $25 \text{ wt.}\%$ ，优选至少 $50 \text{ wt.}\%$ ，且更优选至少 $75 \text{ wt.}\%$ ，且最优选至少 $95 \text{ wt.}\%$ 的丙烯酸，其中在制备吸水聚合物结构中所用的至少 $80 \text{ wt.}\%$ ，优选至少 $90 \text{ wt.}\%$ ，且最优选至少 $95 \text{ wt.}\%$ 的丙烯酸单体是由非化石类可再生有机材料开始的合成工艺得到的，

(β2) 根据 Appendix V of Guideline 67/548/EWG 改良的 Sturm 测试测定 28 天后聚合物结构的生物降解率为至少 25% ，优选至少 35% ，且最优选至少 45% ，其中，一般不会超过最多为 $75\sim 95\%$ 的上限值；

(β3) 根据 ERT 441.2-02 测定的聚合物结构的 CRC 值为至少 20 g/g ，优选至少 25 g/g 且最优选至少 29 g/g ，其中，CRC 值一般不会超过为 60 g/g 的上限。

在前段所述的聚合物结构的另一方面中，所述聚合物结构至少具有 β1 和 β2 的性质。本文中对聚合物结构的所有进一步的展述都适用于本段的聚合物结构。

吸水聚合物结构也为解决上述目的作出另一贡献，其具有占聚合物结构至少 10% ，优选至少 25% ，特别优选至少 50% ，且更优选至少 75% 且更优选至少 $80 \text{ wt.}\%$ 的丙烯酸，其特征不在于以下性质：

(ε1) 聚合物结构的可持续因子(sustainability factor)为至少 10，优选至少 20，特别优选至少 50，且更优选至少 75，进一步优选至少 85，且更优选至少 95；

(ε2) 根据 Appendix V of Guideline 67/548/EWG 改良的 Sturm 测试测定 28 天后聚合物结构的生物降解率为至少 25% ，优选至少 35% ，且最优选至少 45% ，其中，一般不会超过最多为 $75\sim 95\%$ 的上限值；

(ε3) 根据 ERT 441.2-02 测定聚合物结构的 CRC 值为至少 20 g/g ，优选至少 25 g/g ，且最优选至少 29 g/g ，其中，CRC 值一般不会超过为 60 g/g 的上限。

在前一节所述的聚合物结构的另一实施方式中，所述聚合物结构至少具有 ϵ_1 和 ϵ_2 的性质。本文中对聚合物结构的所有进一步的展述都适用于本段的聚合物结构。

在一些情况下，上述上限也可以减少多至10%或多至20%。在前两节所述的聚合物结构中优选其除丙烯酸外还含有二糖或多糖。这些优选作为聚合物结构另一组分的二糖或多糖的量为聚合物结构的至少1 wt.%，优选至少5 wt.%，且更优选至少15 wt.%，因此吸水聚合物结构的组分的wt.%总和为100 wt.%。这些种类的糖优选为多链糖(poly-chain sugars)，其有由凝胶透过色谱和光散射测定的数均分子量优选为10,000~1,000,000，且优选50,000~500,000 g/mol。其优选由线性且无分支的链组成。所有本领域技术人员已知且表现为合适的糖均被认为是这类糖。因此，可以提及的例如是纤维素和淀粉，其中优选一种或至少两种不同的淀粉。在淀粉中，优选含淀粉酶的淀粉。淀粉酶含量优选为淀粉的10~80 wt.%，且特别优选20~70 wt.%。进一步优选二糖或多糖的颗粒尺寸小于50 μm 的为至少50 wt.%，优选至少70 wt.%，且更优选至少85 wt.%。颗粒尺寸通过筛析测定。这样的产品例如可购自法国的Roquette公司，其商品名为Eurylon[®] 7 或Foralys[®]。

可以通过下述工艺制备并因此优选得到这样的吸水聚合物结构：

- 提供表面交联的吸水聚合物；
- 将表面交联的吸水聚合物与二糖或多糖混合。

这里优选吸水聚合物含有至少50 wt.%，优选至少80 wt.%，且更优选至少95 wt.%的丙烯酸，所述丙烯酸来自本发明聚合所用的脱水工艺，其为部分中和，且还含有交联剂。

可持续因子给出聚合物结构含有基于非化石类可再生有机材料的材料的比例。可持续因子为100意指聚合物结构全部基于非化石类可再生有机材料。

含有本发明的吸水聚合物结构或通过丙烯酸的自由基聚合得到的吸水聚合物结构的复合物为解决上述目的作出进一步的贡献，所述丙烯酸可以通过上述合成工艺在交联剂存在下得到。优选本发明的聚合物结构与基材紧密结合在一起。优选由例如聚乙烯、聚丙烯或聚酰胺的聚合物、金属、

无纺布、绒毛、纸巾 (tissues)、织物、天然或合成纤维形成的片, 或其它泡沫作为基材。另外, 根据本发明优选包含在复合物中的聚合物结构的量为聚合物结构和基材总重量的至少 50 wt.%, 优选至少 70 wt.%, 且更优选至少 90 wt.%。

在本发明的复合物的一个特别优选的实施方案中, 复合物是以片状复合物作为“吸收材料”, 如 WO-A-02/056812 中所述。这里通过参考的方式引入 WO-A-02/056812 所公开的内容, 特别是与复合物的确切结构、组分单位面积的质量以及厚度相关的内容, 并将其作为本发明公开内容的一部分。

生产复合物的工艺也为解决上述目的作出进一步的贡献, 其中, 本发明的吸水聚合物结构或可通过丙烯酸自由基聚合得到的吸水聚合物 (所述丙烯酸可以通过上述合成工艺在交联剂存在下得到), 和基材以及任选的添加剂相互接触。优选使用已在本发明的复合物相关方面提及的基材作为基材。

通过上述工艺获得的复合物也为解决上述目的作出贡献。

含有本发明吸水聚合物结构或本发明复合物的化学产品为解决上述目的作出进一步的贡献。优选的化学产品特别是泡沫、模制体、纤维、片状物、膜、电缆、密封材料、吸液卫生用品, 特别是尿布和卫生巾、植物或菌类生长调节剂或植物保护剂的载体、建筑材料添加剂、包装材料或土壤添加剂。优选的化学产品是包括上层、下层和设在上层和下层之间的中间层的卫生用品, 其包括本发明的吸水聚合物结构。

另外, 本发明涉及生产丙烯醛的工艺, 其特征在于这里所述的用于甘油脱水形成含有丙烯醛的脱水产物的工艺和这里所述的该脱水的优选的实施方式。

本发明进一步涉及含有丙烯酸或其衍生物或盐的纤维、片状物、粘结剂、化妆品、制模材料、织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆, 所述丙烯酸可由本发明的工艺获得。所指的丙烯酸的衍生物特别是其酯, 优选其烷基酯, 且更优选其 $C_1\sim C_{10}$ 烷基酯, 还更优选 $C_2\sim C_5$ 烷基酯, 更优选 $C_3\sim C_4$ 烷基酯。对于盐, 可以提及的有丙烯酸的碱金属盐或碱土金属盐或铵盐。

本发明进一步涉及丙烯酸或其衍生物或盐在纤维、片状物、粘结剂、化妆品、制模材料、织物和皮革添加剂、絮凝剂、涂料或清漆中的应用，所述丙烯酸通过本发明的工艺获得。

附图说明

本发明现通过非限定的附图和实施例进行更详细的说明。

图 1 为本发明的工艺的单阶段和步骤和本发明的装置的示意图。

图 2 显示气相脱水单元。

图 3 显示液相脱水单元。

图 4 显示加工单元。

图 5 显示液相脱水单元进一步的实施方式。

图 1 中，首先向皂化器 1 引入油或脂肪，其与碱或碱金属的醇盐发生碱性皂化。将在皂化器中通过已知的纯化步骤（例如盐析和蒸馏）产生的甘油导入带有脱水反应器 2 的脱水单元（使由甘油生产丙烯醛）。然后将所得丙烯醛导入下一步骤的气相反应反应器 3 中，在其中通过气相氧化反应丙烯醛转化为丙烯酸。气相反应反应器 3 之后是淬灭单元 4，来自气相反应反应器 3 的含丙烯酸的气体在其中通过与淬灭物接触变成液相。将淬灭物与丙烯酸的液体混合物导入淬灭单元 4 之后的加工单元 5。在此，将丙烯酸通过结晶或蒸馏或这两个步骤的组合、或通过萃取或萃取与结晶的组合、或萃取与蒸馏的组合、或萃取-蒸馏与蒸馏的组合纯化成纯丙烯酸（至少为 99.98 % 丙烯酸），丙烯酸以纯丙烯酸或在水相中存在。然后将所得丙烯酸导入聚合单元 6。聚合单元 6 中所得的聚合物可以根据随后的用途而加工。在聚合单元 6 后面可以接进一步的加工单元，例如尿布机器或用于生产粘结和包扎材料的机器。

图 2 显示气相脱水单元，其中化合物池 7 与蒸发器 12 连接。蒸发器 12 连接到反应区 9 上游。可加压的反应区 9 包括催化剂 8。蒸发器 12 和反应区 9 都包括加热元件 21，用此达到甘油蒸发和脱水所需的温度。反应区 9 通过底部出口 13 与淬灭器 10 连接。除了产品底部出口 13，淬灭器 10 在其上部区域接收冷却液进料 16。在淬灭器 10 底部区域设置副产物收集池 17，其可以通过排出阀 19 进行清空。淬灭器 10 的上部区域进一步接收出

口管线 11，其将含丙烯醛的脱水产物导入气相反应反应器 3。淬灭单元 4 在这些之后。

图 3 显示液相脱水装置，其中将甘油置于化合物池 7 中，其与可加压的反应区 9 的上部区域连接，所述反应区 9 包括催化剂 8。反应区 9 通过加热元件 21 控制温度。在反应区 9 的底部区域设置缓冲池 18，其与反应区通过泵形成循环，在反应区 9 和缓冲池中的甘油和丙烯醛可以通过泵导入循环。在反应区 9 上部区域设置通往淬灭器 10 的传输管线，其与冷却液进料 16 引入至淬灭器 10 的上部区域。在淬灭器 10 的上部区域还设置通往气相反应反应器 3 的出口管线 11，然后是淬灭单元 4。在反应区 9 的底部区域，装有排出阀 19 的副产物收集池 17 具有一个开口。

图 4 中，向淬灭单元 4 引入来自气相反应反应器 3 的气体淬灭，其在其中与水接触并被吸收，由此得到作为吸收液的丙烯酸水溶液，其中同样地也包括来自前面合成步骤的部分副产物。通过进料管线 22 将丙烯酸水溶液导入萃取单元 23。最迟在萃取单元 23 中，丙烯酸溶液与作为分离剂的甲苯(TM)接触。在萃取单元 23 中小心合并之后，发生相分离形成主要基于水的上层相和主要基于作为分离剂的甲苯的下层相。将主要基于分离剂的相通过进料管线 24 导入结晶器 25，其优选是 scratch cooler。然后将包含在结晶器 25 中的晶体悬浮液通过悬浮导管 26 导入洗涤柱 27，在其中发生丙烯酸晶体的分离，在此过程中保留含有分离剂的母液。将丙烯酸晶体分离后由洗涤柱 27 中得到的母液优选通过母液导管 28 至少部分导回萃取单元 23。进一步优选将包含在萃取单元 23 中的主要基于水的上层相通过淬灭导管 29 导回淬灭单元 4。在本发明的工艺和本发明的装置优选的设计中，仍保留在组合物中的丙烯酸可以利用进一步纯化装置 30 通过结晶从导入淬灭导管 29 的组合物中淬灭分离，其例如为悬浮结晶装置或层结晶器。而且，在本发明的工艺和本发明的装置的另一实施方式中优选导入母液导管 28 (结晶时分离的母液)的组合物在导回前通过分离单元 31 进一步分离杂质。该分离单元同样优选悬浮结晶装置或层结晶器或过滤器。

图 5 中用示意图显示任选在预混合器 32 中，通过管线 A~C，将水、甘油和需要时的催化剂（例如诸如磷酸等的无机酸）合并并导入制成为不

锈钢压力反应器的脱水反应器 2。在此，甘油在液相中脱水形成丙烯醛。当使用可溶并因此而均匀分布的催化剂(例如无机酸)时，通过管线 D 加入碱(例如 NaOH，大多是溶液)将其至少部分中和是有利的。这样有助于防止其他导致生成不需要的副产物的反应。然后是蒸馏装置 33，其上部包括挥发物区域 34 且下部包括高沸点化合物区域 35，其中将来自脱水的含有丙烯醛的相引入区域 34 和 35 之间。在挥发物区域 34 中，沸点低于丙烯醛的组分通过出口管线 E 导出，仍保留的丙烯醛和高沸点组分导入回流。在蒸馏器底部的高沸物区域 35 中，高沸物被浓缩。这有助于将底部产物引入循环。沸点高于丙烯醛的组分从高沸物区域排出，并通过高沸物泵导入高沸物分离器 37。高沸物分离器优选装有膜。穿过高沸物分离器 37 后，将含有大量水和甘油、而没有高沸物的混合物导回预混合器 32，并因而可以再次脱水。这样通过环路可以实现有效地进行甘油脱水形成丙烯醛，其中将来自蒸馏器 33 纯度足以进行长时间气相氧化操作的丙烯醛导入气相反应反应器 3，与由进料管线 F 导入的空气进行氧化生成丙烯醛，所述丙烯醛由出口管线 G 导出。

实施例

实施例 1 气相中脱水

图 2 所述的气相脱水装置中(虚线中的部分)，催化剂设在反应器区域 9 中，通过将 100 重量份直径 3 mm 的 Rosenthal balls (α - Al_2O_3)与 25 重量份 20 wt.%磷酸混合 1 小时，然后通过旋转蒸发在 80°C 下分离多余的水(H_0 值为 -5.6~-3)获得所述催化剂。在 295°C 的蒸发器中蒸发的甘油以 20 wt.% 水溶液利用 40 ml/h 的泵在 270°C 下在反应区的钢管中于 100 ml 所述催化剂中进行传输。含有丙烯醛的反应混合物与作为淬灭物的水在淬灭器中接触，将所得的水性混合物导入丙烯醛气相氧化得到丙烯酸的常规反应器中使进行气相氧化。

实施例 2:液相脱水

在图 3 的装置中，实施例 1 所述的催化剂用于液相脱水(虚线中的部分)，其中以二氧化硅载体代替 Rosenthal balls(H_0 值为 2~-3)。反应温度为

240°C。使用水作为淬灭物。丙烯醛合成之后，接着在常规气相氧化反应器中进行气相氧化，如实施例 1，然后在淬灭单元中被水吸收。

实施例 1 和 2 所得的丙烯酸-水混合物在玻璃分离漏斗中与 0.5 体积份的甲苯合并，温度控制在 0°C。混合物充分振荡并静止 60 分钟使相分离。分离得到两相。将含甲苯的相共沸蒸馏，并于其应用于聚合前蒸馏所得丙烯酸。

气相色谱不能在丙烯酸中识别出杂质 PTA，所述丙烯酸由气相脱水或液相脱水接着进行气相氧化获得的丙烯醛得到。

实施例 3: 聚合

从由 280 g 上述所得的丙烯酸组成的单体溶液中除去溶解的氧，其用氢氧化钠、466.8 g 水、1.4 g 聚乙二醇-300-二丙烯酸酯和 1.68 g 烯丙氧基聚乙二醇丙烯酸酯通过通入氮气中和到 70 mol.%，且单体溶液冷却到为 4°C 的起始温度。达到起始温度后，加入引发剂溶液(在 10 g H₂O 中 0.1 g 的 2,2'-偶氮二-2-脒基丙烷二盐酸盐 (2,2'-azobis-2-amidinopropane dihydrochloride)，在 10 g H₂O 中 0.3 g 的过硫酸钠，在 1 g H₂O 中 0.07 g 的 30 %过氧化氢溶液，以及在 2 g H₂O 中 0.015 g 的抗坏血酸)。最终温度达到接近 100°C 以后，粉碎所形成的凝胶，并在 150°C 干燥 90 分钟。将干燥的聚合物粗切，磨碎，过筛得到尺寸为 150~850 μm 的粉末。

为了后交联，将 100 g 上述所得粉末与 1 g 碳酸乙二酯、3 g 水和 0.5 g 18 水合硫酸铝的溶液合并，然后在 180°C 的炉中加热 40 分钟。

实施例 4: 制备生物可降解聚合物

实施例 3 所得的后交联聚合物在干燥条件下与水溶性小麦淀粉 (Roquette, Lestrem, France 的产品 Foralys[®] 380) 以聚合物: 淀粉=4: 1 的重量比混合，然后在 Fröbel GmbH, Germany 型号为 BTR 10 的碾轮式混砂机型 BTR 10 中进行均化 45 分钟。

根据改良的 Sturm 测试测定 28 天后产品的生物降解率为 39 %，且 CRC 值为 29.9 g/g。可持续因子约为 99。

附图标记

- 1皂化器
- 2脱水反应器
- 3气相反应反应器
- 4淬灭单元
- 5加工单元
- 6聚合单元
- 7化合物池
- 8催化剂
- 9反应区
- 10淬灭器
- 11出口管线
- 12蒸发器
- 13底部产品出口
- 14上部产品出口
- 15泵
- 16冷却液进料
- 17副产物收集池
- 18缓冲池
- 19排出阀
- 20循环
- 21加热元件
- 22进料管线
- 23萃取单元
- 24进料管线
- 25结晶器
- 26悬浮导管
- 27洗涤柱
- 28母液导管

29 淬灭导管

30 纯化装置

31 分离单元

32 预混合器

33 蒸馏器

34 挥发物区域

35 高沸物区域

36 高沸物泵

37 高沸物分离器

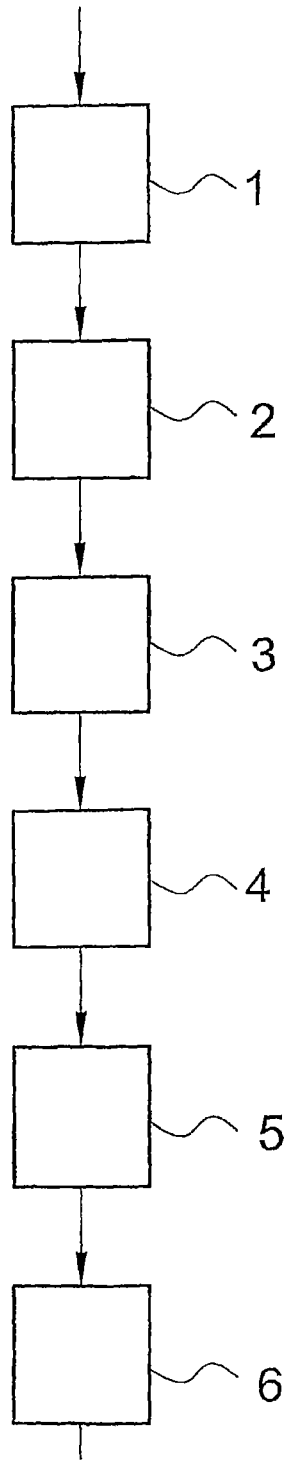


图1

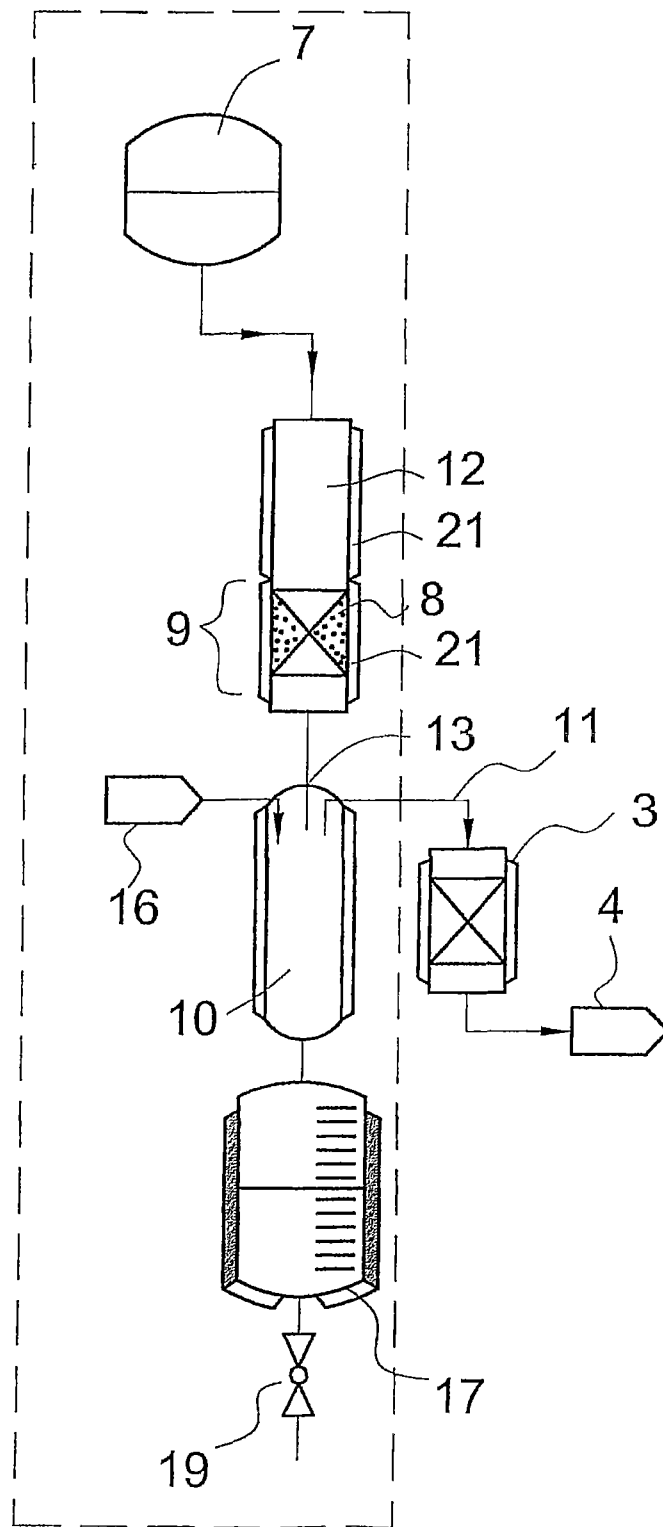


图2

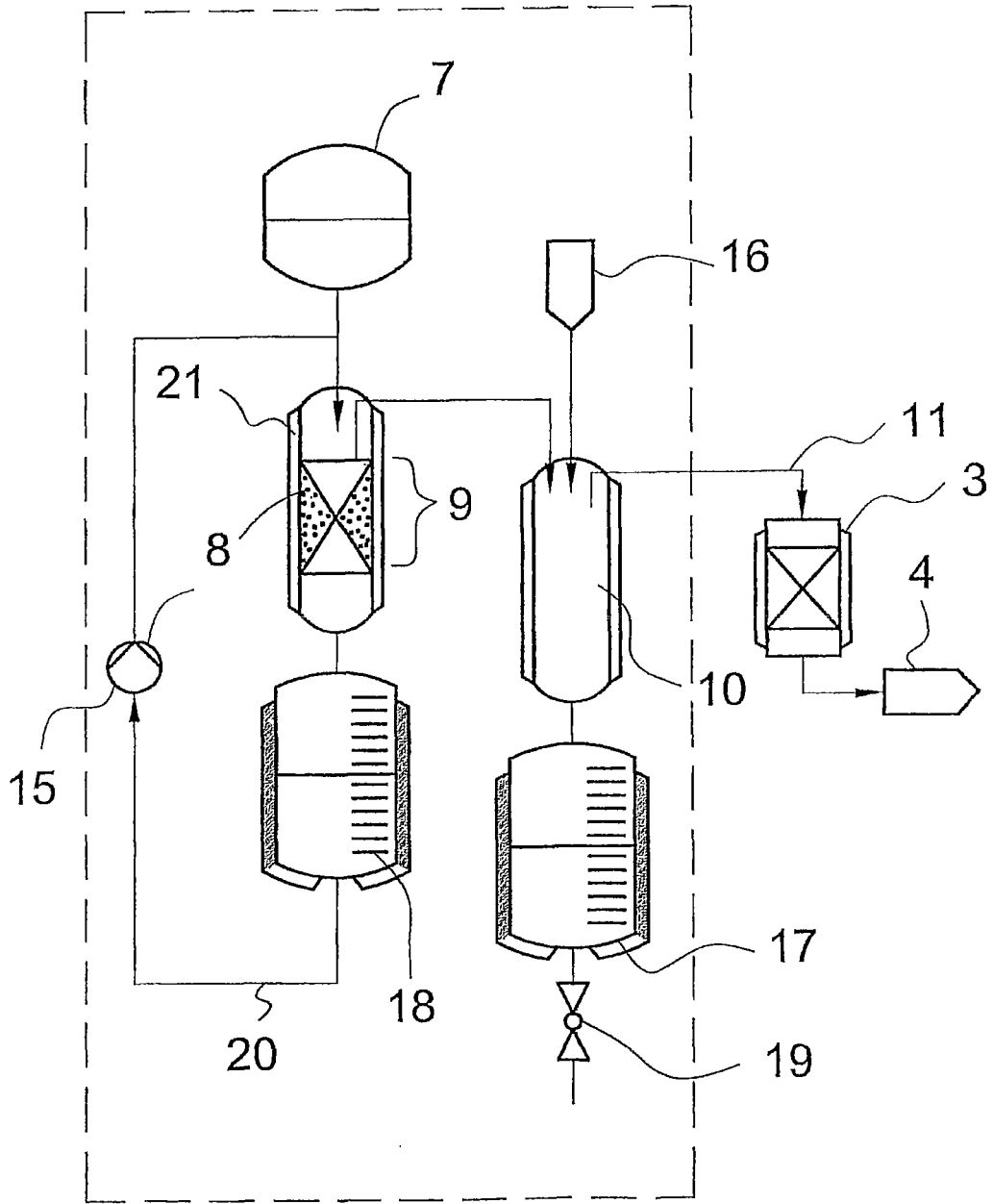


图3

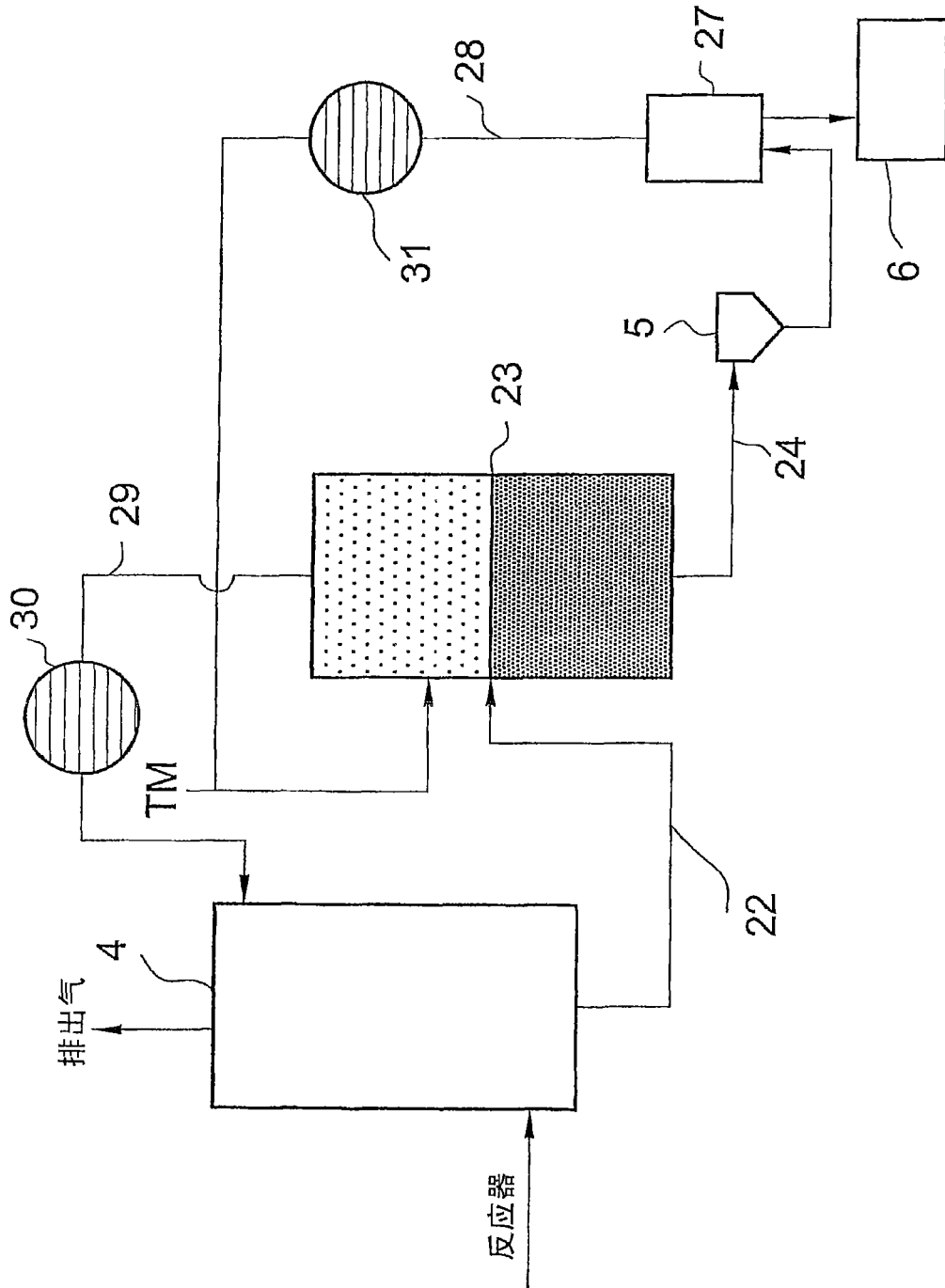


图4

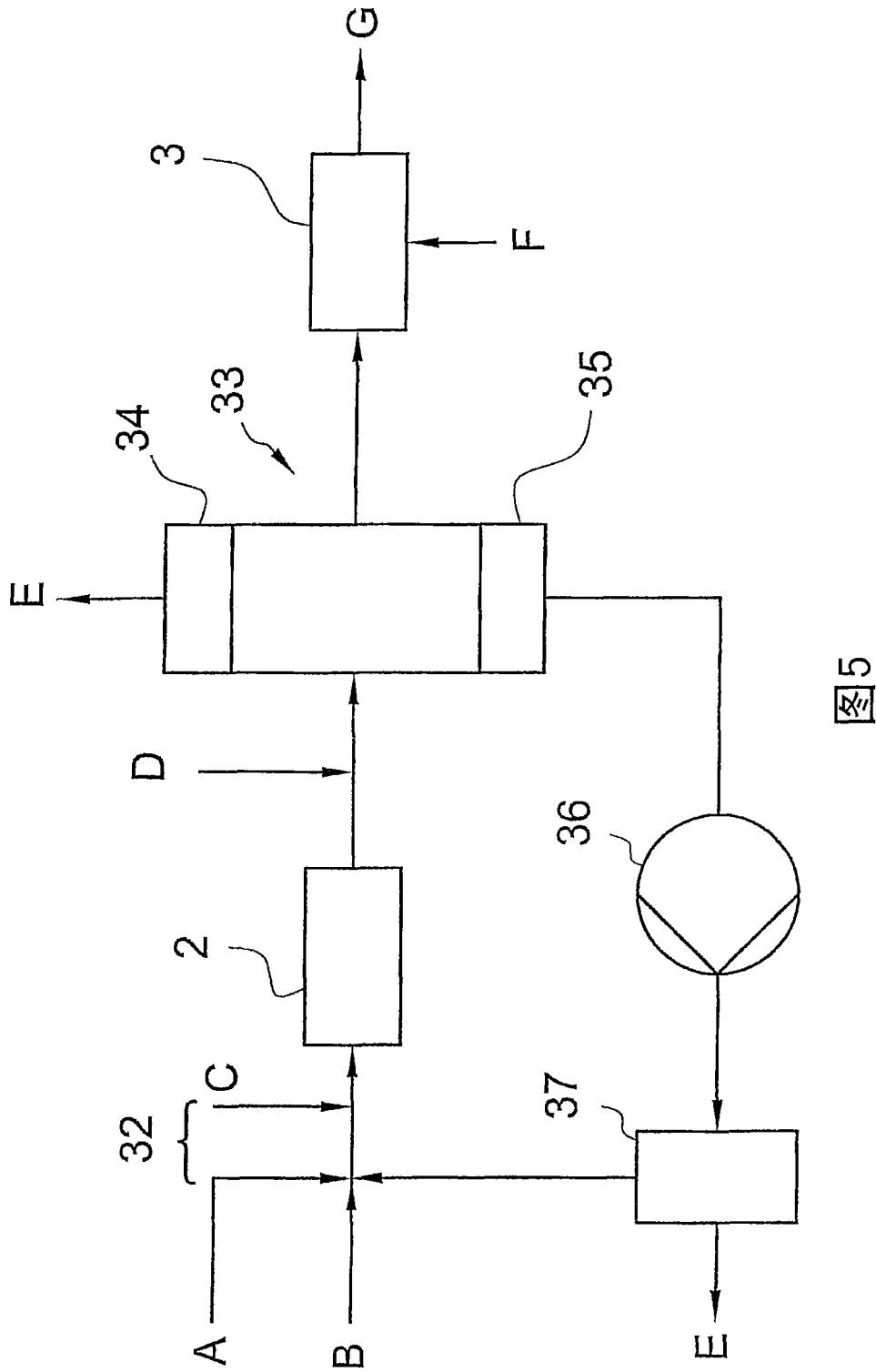


图5