[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1026691C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89101521.3

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1994 年 11 月 23 日

C07C 29／136

[24]颁证日 94.9.18

[21]申请号 89101521.3

[22]申请日 89.3.18

[30]优先权

[32]88.3.19 [33]DE[31]P3809270.0

[73]专利权人 亨克尔两合股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 弗莱肯斯坦·瑟 高贝尔·格德

卡达克·弗朗茨-约瑟夫

布拉莫斯·诺伯特 埃尔特那·瑞

C07C 31／125

C07C 31／20

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王 杰

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 用于同时回收脂肪醇和C_3二醇的对液体脂肪酸甘油三酯催化加氢的一种方法

[57]摘要

在存在气态氢和加氢催化剂、压力为 5×10^6-30×10^6Pa、温度为 160℃至 250℃的条件下，对液态脂肪酸甘油三酯采用了一种催化加氢的方法，以同时回收脂肪醇和 C_3 二醇。由于该加氢反应是在通过冷却流或加热流来保持等温操作条件的管束式反应器中进行，与气相一道形成共流的液相是以滴流相无返混地流过各个反应管中的催化剂床层；还由于反应器单位体积的负荷选择在每升反应器体积每小时 0.2 至 2.5l 起始物料、每单个反应器管的单位面积的负荷选择在每平方米反应器截面积每小时 1.5 至 24m^3 起始物料，且反应的温度和压力参数被调节到适应催化剂的实际活性，能得到的各产物产率为：脂肪醇至少为理论值的 99%，1，2-丙二醇至少为理论值的 80%，最大的链烷含量为理论值的 0.5%。

权利要求书

1.在存在气体氢和加氢催化剂、压力为 5×10^6–30×10^6Pa、温度为 160 至 250℃的条件下，对液体脂肪酸甘油三酯进行催化加氢以同时回脂肪醇和 C_3 二醇的一种方法，其特征在于，加氢反应是在一个管束式反应器中进行，该反应器通过冷却流或加热流保持等温操作条件，与气相一道形成共流的液相以滴流相态无返混地通过在各个反应(器)管中的催化剂床层；还在于，通过选择单位反应器体积上的负荷为每升反应器体积每小时 0.2 至 2.5l 起始物料，每（单）个反应器管的单位面积的负荷为每平方米反应器截面积每小时 1.5 至 24m³ 起始物料，并调节反应的温度和压力参数以适应催化剂的实际活性，使得形成的反应混合物满足以下产率：脂肪醇至少为理论值的 99%，1，2–丙二醇至少为理论值的 80%，链烷含量最多为理论值的 0.5%；还在于，为避免返混，各个反应器管的内径选择在 25 至 200mm 之间，且流动相以活塞流式通过催化剂床层.

2.如权利要求 1 所要求的一种方法，其特征在于，通过调节反应的温度和压力参数，从反应混合物适于获得 1，2–丙二醇的产率大于 80%，(相对于理论产率).

3.如权利要求 1 或 2 中所要求的一种方法，其特征在于：反应器管的内径选在 30 至 100mm 之间.

4.如权利要求 3 的一种方法，其特征在于，反应器管内径选在 40–70mm 之间.

5.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于，通过调节反应温度和压力参数，从反应混合物中获得 1，2–丙二醇的产率大于 90%.

6.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于，通过调节反应温度和压力参数，从反应混合物中获得 1，2–丙二醇的产率大于 95%.

7.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于：单位体积的负荷调节到每升反应器体积每小时 0.3 至 2.0l 起始物料.

8.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于，各（每）个反应器管的单位面积上的负荷调节到每平方米反应器截面积每小时 1.5 至 15m³ 起始物料.

9.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于，通过通入过量氢实现的内冷却和／或通过冷却流实现的外冷却，反应区的最大温升控制在最多为 5℃.

10.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于：它是在 180 至 250℃之间的温度进行的.

11.如权利要求 1 的一种方法，其特征在于，它是在 15×10^6–28×10^6Pa 之间的压力进行的.

12.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于，基于氯化铜的微粒的或成型的催化剂被用作其催化剂.

13.如权利要求 1 或 2 的一种方法，其特征在于，通过一个分配器以 5%的精度让液相均匀地进入各个反应器管.

本发明涉及在压力为 5×10^6Pa 至 30×10^6Pa，温度为 160℃至 250℃、且在气态氢和加氢催化剂存在下用于同时回收脂肪醇和 C_3 二醇的对液体脂肪酸甘油三酯进行催化加氢的一种方法.

专利申请 DE36 24 812 中叙述了属于这类的一个方法．该方法使用了基于溴化铜的催化剂，借助它可在比较温和的反应条件下、以高活性和选择性来控制甘油三酯直接加氢成脂肪醇，同时生成有价值的第二产物 1，2–丙二醇．它可用于醇酸树脂或聚酯树脂的生产以及许多其它应用领域.

因为上述原因，还因为在加氢条件下随着反应混合物停留时间的增加，其它加氢催化剂将有价值的产物 1，2–丙二醇催化降解成次级产物、将脂肪醇降解成链烷，仅能够通过维持特殊的加工条件才能将加氢反应停止在所需产物的阶段．但是，从 DE36 24 812 中并不能得知如何在工业规模上完成甘油三酯的催化加氢.

所述的这类催化反应常在固定床反应器中进行，流动相以滴流相（trickle phase）引人反应器中．这种类型的反应器是如 Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie，4th Edition，Vol.3，pages 500 et seg 中所述．在这些反应器中，反应在绝热条件下进行，即对于大多数放热反应，沿催化床层出现温升．但是，因为大部分催化剂的选择性极大地取决于反应温度，故反应器中温度的改变可能导致反应机理的改变，从而发生

许多不需要的次级反应．此外，过高的温度将使催化剂受到不可恢复的损坏．

为了限制反应器中的温升，已知可用大过量的气体通过反应器，或将几个反应器串联并采用中间冷却．但是，这种控制温度的方法不能令人满意地适用于脂肪酸甘油三酯的加氢，因为这种方法不能防止不需要的次级反应，同时，若超过某一温度，催化剂还可因为再结晶和结构改变而损失活性．

已知所述类型的催化反应还能够在一个等温操作的管束式反应器（Chemie-Technik，Vol.4 (1975)，No.12，pages 439–441）中进行，在称之为拜耳冷加氢方法（Bayer cold hydrogenation process）中，催化加氢在实际上是在一个较低温度的等温条件下进行的，这样使催化剂不经受温度改变，没有过热损坏危险．但是，在该参考文献中描述的反应是一个极端的非临界加氢反应(noncritical hydrogenation reaction)，亦即仅期望得到一种有价值的产物，且反应产物随后并不再反应到同样的程度．这样，当必要时，未反应的组份可进行循环；甚至在加氢条件下延长停留时间对该产物也不产生不利的作用．

由此，本发明的目的是提供一种方法，即在工业条件下将甘油三酯直接催化加氢成脂肪醇和丙二醇，其丙二醇的产率大于理论值的 80%，链烷的含量不多于理论值的 0.5%．

依照本发明，采用在开头提到的方法之一可实现这个目的，这是因为该加氢反应在一个管束式反应器中进行，该反应器通过一种冷却流或加热流来保持等温操作条件，以并流的滴流相出现的液相与气相通过各个反应器管中的催化剂床层而无返混；还因为形成的反应混合物被调节到可以得到：脂肪醇至少为理论值的 99%、1，2-丙二醇至少为理论值的 80%、链烷含量最多为理论值的 0.5%．这是通过选择单位反应器体积的负荷为每升反应器体积每小时 0.2 至 2.51 起始物料、选择每个反应器管的单位面积的负荷为每平方米反应器截面积每小时 1.5 至 24m^3 起始物料，还通过调节反应的温度和压力参数以适应实现的催化剂活性来实现的．

已令人惊奇地发现，按这种方式实施该方法，加氢反应能控制到这样的程度，反应能停止在得到所需产物的阶段，能获得 1，2-丙二醇的产率至少为理论值的 80%、链烷含量最多为理论值的 0.5%．通过使液相以确定的停留时间无返混地流过各个反应器管中的催化剂床层，可控制反应进行．反应的温度和压力参数互相配合以适应特定的催化剂活性，直至获得所需产物产率．在管束式反应器中的等温分布保证仅有所需要的反应机理起作用．

在本发明提到的一个具体例子中，通过调节反应的温度和压力参数，使反应混合物调整到 1，2-丙二醇产率大于 80%，较好的是大于 90%，更好的是大于 95%（皆相对于理论产率）．为达此目的，反应的温度和压力参数互相配合调节以获得所需的产物产率．

本发明的一个具体例子的特征在于，为了避免返混，各个反应器管的内径选择在 25 至 200mm 之间，较好的是在 30 至 100mm 之间，更好的是在 40 至 70mm 之间，且流动相以活塞流式通过催化剂床层．各个反应管的这些尺寸保证了流动相以活塞流式流过催化剂床层，这样可消除可导致不可控制的反应的返混．这就保持了反应的精确进行，并能得到所需的反应产物．

在一个特写的实例中，单位体积的负荷值调节到每升反应器体积每小时 0.3 至 2.01 起始物料；同时，每个反应器管单位面积的负荷被适当地调节到每平方米反应器截面积每小时 1.5 至 15m^3 起始物料．这些特定的处理条件保证了能特别精确地进行反应．

在本发明另一个提到的例子中，在反应区域的最大温升调节到最多为 5℃，这是通过通入过量氢进行内冷却和／或通过采用冷却流进行外冷却而实现的．对温度的这一非常精确的控制保证了不发生不需要的次级反应，保证了催化剂不遭受热损害．

在本发明的其它具体例子中，处理过程的温度是 180 至 250℃、压力是 15×10^6–28×10^6Pa．这些过程参数被证明是特别适宜的．

如果采用了基于氯化铜的颗粒状或成型的催化剂（在专利申请 DE 36 24 812 中对此已作描述），则可获得特别好的加氢效果．

最后，在本发明的另一个实例中，液相通过一个分配器以 5%的准确度均匀地引入到各个反应器管中．这保证了在所有反应管中进行均一的反应，以得到均一的反应产物．

本发明通过以下实例进一步说明，为了便于理

解，可参考所附的工厂对甘油三酯进行加氢的简化流程图。

对脂肪酸甘油三酯直接加氢的工厂具有：一条管线 1 上具有一台泵 2，通过它将脂肪酸甘油三酯送到工厂。该管线向管线 3 开启并经过第一级热交换器 4 和第二级热交换器 5（它们用一热流体如高压蒸汽加热），通过管线 6 后引入到气-液分离器 7。气相管线 8 和液相管线 9 从分离器 7 引出，进入一个管束式反应器 11 的前部区域 10。

简化表示的管束式反应器 11 在其反应区域 12 中，有许多相互独立的平行排列的装有催化剂（如基于氯化铜的催化剂）的反应器管。各个反应管通过冷却剂环流 13 进行对流冷却。在冷却剂环路 13 中安排了一个用于冷却其冷却流的热交换器 14 和一个泵 15。

产物管线 17 从管束式反应器 11 底部 16 引出，它先经过热交换器 4，然后经过另一热交换器 18。管线 17 向气-液分离器 19 引出。其液体反应产物，特别是脂肪醇和 1，2-丙二醇从分离器 19 流出，经过具有缩颈（constriction）20 的管线 21，进入贮存器 22。产物可通过管线 23 移走。

在分离器 19 得到的气相（它基本由氢组成）通过管线 25 移走。管线 25 被导入管线 27，同时还有一路补充新鲜氢的进料管线 28 引向管线 27。在引入管线 28 后，管线 27 导入管线 3。

处理过程进行如下：

液态脂肪酸甘油三酯和气态氢经过管线 1 和 28 或 27 在管线 3 中混合，并在热交换器 4 和 5 中加热到高于 160℃。然后该两相在分离器 7 中相互分离并通过在反应器 11 前部 10 的管线 8 和 9 引入到该管束式反应器 11 中。通过一个分配器（虽然在图中未标出），液相均匀地分配在管束式反应器 11 的各个反应管中，同时气体氢自动地在各反应管间实际上是等量地分配，毋需特殊的分配器。

与气相形成共流的液相以滴流相态流过各个反应管中的催化剂床层。由于各个反应管的几何尺寸所具有的优点以及各个反应管单位面积上和单位体积上的负荷精确，在各个催化剂管中形成活塞流，所以不产生返退。此外，通过冷却环流 13 或通过采用过量氢可以准确地控制温度，这保证了反应能精确地进行。调节反应的温度和压力参数，使它们与催化剂的实际活性和在反应器中形成的流动状况

相适应，以使加氢产物具有高产率的脂肪醇和 1，2-丙二醇，以及低含量的链烷。

反应产物在反应器 11 的底部 16 从各个反应管中引出，这样它不再与催化剂接触，从而避免了能对所需产物组成产生有害影响的不需要的次级反应。然后反应产物和过量氢经过管线 17 引入热交换器 4 中（该冷却器同时对引入工厂的新鲜初始物料加热）和热交换器 18 中进行冷却，进而向气-液分离器 19 输送。包含脂肪醇和 1，2-丙二醇的液体反应产物通过管线 21 输向贮存器 22 中，在此用管线 23 移走该液相产物。

在分离器 19 分离出来的气相（它基本上是氢）通过管线 25 与管线 28 引入的新鲜氢混合，再经管线 27 和 3 循环至管束式反应器 11。

为了得到所需要的加氢产物，即使产物达到以下产率：脂肪醇至少为理论值的 99%，1，2-丙二醇至少为理论值的 80%，最大的链烷含量为理论值的 0.5%，要调节反应的温度和压力参数以适应随时间变化的催化剂活性。

本发明当然并不限于在附图中表示的具体实例。还有其它并不偏离其基本概念的可作为本发明的具体例子。例如，不用过量氢而简单地采用冷却方法可在反应器中得到等温反应条件，等等。

说　明　书　附　图

