[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03803721.1

[51] Int. Cl.
C07C 45/78 (2006.01)
C07C 45/80 (2006.01)
C07C 45/82 (2006.01)
C07C 47/22 (2006.01)
C07C 319/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537506C

[22] 申请日 2003.2.12 [21] 申请号 03803721.1

[30] 优先权

[32] 2002. 2.12 [33] FR [31] 02/01686

[86] 国际申请 PCT/FR2003/000454 2003.2.12

[87] 国际公布 WO2003/068721 法 2003.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2004.8.12

[73] 专利权人 安迪苏爱尔兰有限公司

地址 爱尔兰都柏林

[72] 发明人 G·格罗斯 M·加雷特 P·雷

[56] 参考文献

US5352837 1994.10.4

US4319047 1982.3.9

审查员 蒋世超

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 周承泽

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

# 纯化丙烯醛的方法

[57] 摘要

本发明涉及丙烯醛纯化的连续方法，其中提供丙烯醛水溶液，不含难以冷凝的气体，蒸馏柱在其底部至少配备一个煮器，在其顶部至少装配一个冷凝器；主要包含水的混合物可从蒸馏柱底部排出；主要包含丙烯醛和水的混合物可从蒸馏柱头部排出；从蒸馏柱头部排出的混合物在冷凝器中冷却到可以获得含水冷凝物的温度，另外获得足够量的富含丙烯醛的气体混合物；在富含丙烯醛的气体混合物中分离纯化的丙烯醛。

1.一种用于制造3-(甲基硫代)丙醛 的连续方法，其特征在于：

(a)使用催化剂进行丙烯的气相氧化以获得基于丙烯醛的粗品，

(b)除去在前述阶段获得的粗品中的酸，

(c)用水吸收在前述阶段获得的产品，以获得完全不含酸的丙烯醛水溶液，

(d)纯化该溶液，以获得纯化的气态丙烯醛，和

(e)在前述阶段获得的纯化的气态丙烯醛与甲基硫醇反应，以获得3-(甲基硫代)丙醛，

原来存在于氧化阶段(a)中产生的粗品中的“不凝”气体在(e)阶段之前被分离。

2.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述“不凝”气体的分离在纯化阶段(d)之前进行。

3.如权利要求2所述的方法，其特征在于，所述“不凝”气体的分离在阶段(b)和/或(c)进行。

4.如权利要求3所述的方法，其特征在于，所述“不凝”气体的分离在阶段(c)进行。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述“不凝”气体被循环到氧化阶段(a)。

6.如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述“不凝”气体被排出并烧掉。

7.一种制造3-(甲基硫代)丙醛的连续方法，其特征在于：

(a) 使用催化剂进行丙烯的气相氧化，以获得基于丙烯醛的粗品，

(b)除去在前述阶段获得的粗品中的酸，

(c)用水吸收在前述阶段获得的产品，以获得从“不凝”气体中分离的丙烯醛水溶液，

(d)纯化该溶液，以获得纯化的气态丙烯醛，和

(e)在前述阶段获得的纯化的气态丙烯醛直接与液体或气态甲基硫醇反应，以获得3-(甲基硫代)丙醛。

8.如权利要求7所述的方法，其特征在于，阶段(e)在保留在气相的甲基硫醇和丙烯醛之间进行。

9.如权利要求1或7所述的方法，其特征在于，纯化丙烯醛水溶液的阶段(d)按

照下列方法进行：

— 一种丙烯醛水溶液被加到蒸馏柱中，所述蒸馏柱在其底部至少配备一个煮器，在其顶部至少装配一个冷凝器，

— 从所述蒸馏柱底部取出一种主要包含水的液体混合物，

— 从蒸馏柱顶部取出一种主要包含丙烯醛的气体混合物，

— 从蒸馏柱顶部取出的气体混合物在冷凝器中被冷却至一定温度，该温度一方面能获得含水冷凝物，另一方面能获得富含丙烯醛的气体混合物，和

— 取出所述的气体混合物。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述丙烯醛水溶液中丙烯醛的浓度小于或等于丙烯醛在水中的溶解度极限。

11. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述蒸馏柱保持在压力 P，故而冷凝器的温度被保持在由等式 T＞21.28*P+32.9 确定的 T 值。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征在于，柱保持在大气压下，且冷凝器的温度保持在超过 54℃的值。

13. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述 纯化的气态丙烯醛的丙烯醛浓度范围在 86-95%重量。

14. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述冷凝物至少部分被再导入到蒸馏柱。

15. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所有的冷凝物被再导入到蒸馏柱顶部。

16. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，冷凝器的温度保持在 55-70℃。

17. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于，冷凝器的温度保持在 60-65℃。

18. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述纯化的气态丙烯醛的丙烯醛浓度范围在 88-94%重量。

19. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述纯化的气态丙烯醛的丙烯醛浓度范围在 90-93%重量。

20. 一种纯化丙烯醛的连续方法，其中：

- 丙烯醛水溶液被加到蒸馏柱中，所述蒸馏柱在其底部至少配备一个煮器，在其顶部至少装配一个冷凝器，

- 从蒸馏柱底部取出一种主要包含水的液体混合物，

- 从蒸馏柱顶部取出一种主要包含丙烯醛的气体混合物，

- 从蒸馏柱顶部取出的气体混合物在冷凝器中被冷却至一定温度，该温度一方面能获得含水冷凝物，另一方面能获得富含丙烯醛的气体混合物，和

- 取出所述的气体混合物，

其特征在于蒸馏是为了在柱的底部获得主要包含水的非共沸的液体混合物，冷凝是为了获得完全耗尽丙烯醛的液态冷凝物和主要富含丙烯醛的气体混合物。

21.如权利要求20所述的方法，其特征在于，在柱顶部获得的气体混合物包括，以体积计，30%到70%的水。

22. 如权利要求21所述的方法，其特征在于，在柱顶部获得的气体混合物包括，以体积计，40%到60%的水。

# 纯化丙烯醛的方法

本发明的领域是制造作为中间体或终产品的丙烯醛。它特别涉及从丙烯醛含水相中纯化丙烯醛。本发明还涉及MTPA，即3-(甲基硫代)丙醛的制造领域。

丙烯醛是一种起始原料，主要使用的工业范围是通过丙烯醛与甲基硫醇反应合成MTPA。

制造丙烯醛的方法是熟知的。这些方法通常包括丙烯和丙烷氧化反应阶段。可获得粗制的气态的基于丙烯醛的产品。该粗品通常显示为气体混合物形式，该气体混合物包括，第一，通常丙烯醛的比例超过10%重量，第二， 惰性或不凝气体(也被称为废气),如氮、氧、一氧化碳、二氧化碳、丙烯或丙烷，第三，水，和第四，反应副产品，如酸、乙醛、乙醇和其他化合物。所以需要随后处理粗品和分离纯化丙烯醛。

粗制的基于丙烯醛的产品通常首先处理使之可能除去酸，如丙烯酸和乙酸。随后第二步处理使之可能用吸收柱吸收水中的丙烯醛，在底部收集丙烯醛水溶液。该溶液随后进入纯化阶段，使用一个或多个蒸馏柱分离纯化气态形式的丙烯醛。

丙烯醛的纯化常需要使用两个蒸馏柱。可选择的第一个柱可对溶液除氧和除去轻杂质。第二个柱本身的运行是为了在所述柱的顶部，特别是在冷凝器的出口，获得与水共沸浓度的液态丙烯醛。

无论是用一个或多个蒸馏柱，这些柱的污垢构成了丙烯醛纯化常遇到的问题。这些污垢常表现为源自丙烯酸残余聚合，甚至是丙烯醛聚合的固相沉积物的特征。在使用两个蒸馏柱的纯化过程的特别情况下，这些污垢沉积常常发生在第二个柱，而且，该柱是常常在共沸情况下使用的。

这些沉积物使得蒸馏效率的逐渐下降并产生部分，甚至全部，阻塞蒸馏柱。该问题使得丙烯醛生产工厂需要经常停工以进行维护保养，需要除去一个或多个蒸馏柱中的沉积物。这些停工导致成本升高并引起工厂生产能力的损失。

本发明的目的是提供简单、便宜和比较安全的方法纯化丙烯醛，同时使得使用的蒸馏柱中的污垢沉积物最少。

已经发现可以通过在特别操作情况下蒸馏丙烯醛水溶液来克服与污垢有关的缺

点。

本发明的主题是丙烯醛纯化的连续方法，其中：

- 一种不含难以冷凝的气体的丙烯醛水溶液被加到蒸馏柱中，所述蒸馏柱在其底部至少配备一个煮器，在其顶部至少装配一个冷凝器
- 从蒸馏柱底部取出一种主要包含水的液体混合物，
- 从蒸馏柱顶部取出一种主要包含丙烯醛和水的气体混合物，
- 从蒸馏柱顶部取出的气体混合物在冷凝器中被冷却至一定温度，该温度一方面可获得含水冷凝物，另一方面可获得富含丙烯醛的气体混合物，和
- 从富含丙烯醛的气体混合物中取出丙烯醛。

更特别的是，本发明涉及丙烯醛纯化的连续方法，其中：

- 丙烯醛水溶液被加到蒸馏柱中，所述蒸馏柱在其底部至少配备一个煮器，在其顶部至少装配一个冷凝器
- 从蒸馏柱底部取出一种主要包含水的液体混合物，
- 从蒸馏柱顶部取出一种主要包含丙烯醛的气体混合物，
- 从蒸馏柱顶部取出的气体混合物在冷凝器中被冷却至一定温度，该温度一方面可获得含水冷凝物，另一方面可获得富含丙烯醛的气体混合物，和
- 取出所述的气体混合物，其特征在于蒸馏是为了在柱的底部获得主要包含水的非共沸的液体混合物，冷凝是为了获得完全耗尽丙烯醛的液态冷凝物和主要富含丙烯醛的气体混合物。

优选的是，在柱顶部获得的气体混合物包括，以体积计，30%-70%的水，更优选为 40%-60%的水。

由于上述的操作选择，进行蒸馏的温度保持有限，特别由于在柱顶部生产的气体混合物包含明显比例的水是可以接受的。水的分离是通过在冷凝器中的特别条件随后获得的，补偿在蒸馏柱中丙烯醛的有限分离。

本发明的另一个主题是制造 MTPA，即 3-(甲基硫代)丙醛，的连续方法和设备。

现有技术中制造 MTPA 的各种方法通常涉及液体丙烯醛和甲基硫醇的化学反应，一般有催化剂存在。这些方法常要求一个或多个液体丙烯醛的中间储存处。这会产生与丙烯醛特性有关的安全问题，特别是丙烯醛的聚合、丙烯醛的高毒性和易燃性。为了处理该安全问题，已经开发了其他方法，例如，在 US 4,225,516, US 4,319,047 和 US 5，352，837。

它们公开了包含丙烯醛的粗制气体混合物的部分纯化，例如通过两个连续冷却操

作，以除去特别是各种酸。只包含有限量的稀释在反应的废气中的丙烯醛的该气流被纯化，在反应器中通过气体-液体接触与 MSH 反应。

在这种情况下，在丙烯醛和 MSH 反应后除去该废气；通过脱除或洗提导致丙烯醛和 MTPA 的大量损失。而且，包含这些丙烯醛和 MTPA 部分的废气需要特殊和昂贵的处理以祛除味道和符合与排放有关的法律要求。

一方面，为了应对与含水丙烯醛的储藏有关的安全问题，另一方面，为了防止因脱除 MTPA 而产生的损失和气态排出物的昂贵处理，已经发现按照所述方法进行丙烯醛的纯化和把按照所述方法获得的气态丙烯醛直接与液态或气态甲基硫醇反应随后纯化制造 MTPA 是有利的。因此，制造 MTPA 的反应可以直接从不含“不凝”气体的纯化气态丙烯醛开始进行。这样该操作方法使得消除任何液体丙烯醛的中间储存，上述的安全问题和 MTPA 和丙烯醛的损失问题成为可能。

本发明的目的是提供包含按照上述的丙烯醛纯化方法纯化丙烯醛的阶段的制造 MTPA 的连续方法和设备。

本发明特别涉及制造 MTPA 的连续方法，其特征在于：

(a) 使用催化剂进行丙烯的气相氧化以获得基于丙烯醛的粗品，

(b) 除去在前述阶段获得的粗品中的酸，

(c) 用水吸收在前述阶段获得的产品，以获得完全不含酸的丙烯醛水溶液，

(d) 纯化该溶液，以获得纯化的气态丙烯醛，和

(e) 在前述阶段获得的纯化的气态丙烯醛与 MSH 反应，即甲基硫醇，以获得 MTPA，

原来存在于氧化阶段(a)中产生的粗品中的“不凝”气体在(e)阶段之前被分离。

“不凝”气体的分离在纯化阶段(d)之前进行较佳，特别是在阶段(b)和/或阶段(c)，例如在阶段(c)。

该“不凝”气体或是被再循环到氧化阶段(a)或是在过程中排出和，例如，在相对低的温度(例如，900℃)中烧掉，成为含碳排出物而不是含硫排出物。

分离 MTPA 合成中“不凝”气体逆流的确定的优点是该气体不包含任何 MSH 和/或 MTPA 产生的硫磺化合物和因此可被再循环到丙烯氧化，作为与后者的混合物，没有硫磺化合物毒化氧化催化剂的危险。

丙烯醛纯化中“不凝”气体逆流的分离也使得通过产生 MTPA 的过程除去常在体积上有相当高比例的压积气体成为可能。

由于该“不凝”气体的逆流分离，没有理由在通过丙烯醛和 MSH 反应合成 MTPA 期间或之后进行，这防止了在排出前在相对高的温度(例如，1200℃)烧除废气以去

除硫磺化合物。

在不凝气体再循环到氧化的情况中，以相对于丙烯进入的摩尔量表达的 MTPA 的产量，被发现有相当大的改进。

本发明也别涉及制造 MTPA 的连续方法，其特征在于：

(a) 使用催化剂进行丙烯的气相氧化，以获得基于丙烯醛的粗品，

(b) 除去在前述阶段获得的粗品中的酸，

(c) 用水吸收在前述阶段获得的产品，以获得从“不凝”气体中分离的丙烯醛水溶液，

(d) 纯化该溶液，以获得纯化的气态丙烯醛，和

(e) 在前述阶段获得的纯化的气态丙烯醛直接与液体或气态 MSH，即甲基硫醇反应，以获得 MTPA。

阶段(e)在液体 MSH 和保持在气相的纯化丙烯醛之间进行较佳。

图 1 和图 2 显示，不意味着限制，使用本发明的方法的丙烯醛纯化装置和制造 MTPA 的设备。

图 1 用图表显示了本发明的丙烯醛纯化装置。

图 2 用图表显示了本发明的制造 MTPA 的设备。

本发明以图 1 后的说明更详细地描述。

本发明的方法通过对不含“不凝”气体的含水丙烯醛，即基本包括丙烯醛和水的液体形式混合物，的蒸馏进行。

术语“不凝”气体或“惰性”气体或“废气”被理解为在本发明方法的纯化条件下，相对不能被冷凝的任何气体。这些气体常常只能在充分低于 100℃的温度才能被冷凝。举例来说，这些“不凝”气体可以是氮、丙烯、丙烷或氧，通常出现在丙烯醛合成产生的气流中。

在本发明的方法中，该“不凝”气体在丙烯醛被水吸收的准备阶段中被除去。

该丙烯醛水溶液 2，即蒸馏柱中加入的混合物，可以有超过 1%的丙烯醛浓度和在任何情况下小于或等于丙烯醛在水中的溶解度限制的浓度。

该丙烯醛水溶液 2 的丙烯醛浓度小于或等于丙烯醛在水中的溶解度限制较佳，例如 5%重量。

该蒸馏柱 1 也在底部配备煮器(未显示)，有至少部分蒸发在柱底部获得的水溶液的功能。煮器的操作情况是常规的。蒸馏柱在大气压操作的情况下，煮器的温度值可被维持在 100 到 130℃范围，优选 100-120℃，更优选 102-110℃。本领域中熟练

技术人员知晓按照操作是否在真空或压力进行来如何调节这些温度条件。

本发明中，基本包含水的混合物 4 是在蒸馏柱 1 的底部取出。不过该取出的混合物有小于 0.1%重量的丙烯醛浓度，优选小于 0.05%重量，更优选小于 0.01%重量。

本发明中，丙烯醛水溶液在蒸馏柱 1 顶部纯化，在该处取出基本包含丙烯醛和水的气体混合物 6。随后，第一步，该气体混合物 6 通过参考说明图表所显示的方法冷却，以获得冷凝物 10 和大量高丙烯醛的气体混合物 11。第二步，气态形式的纯化丙烯醛 12 从富含丙烯醛的气体混合物中 11 中获得。冷却从柱顶部取出的混合物 6 和取出纯化的丙烯醛 12 构成本发明的方法中两个基本阶段，这些阶段可同时发生或连续发生。

这些基本方面中的一个方面，在蒸馏柱顶部取出的混合物 6 在冷凝器中 7 中被冷却，以获得冷凝物 10 和大量高丙烯醛的气体混合物 11。

术语“大量”的意思被理解为丙烯醛被发现，由于选择的冷却条件，在气体混合物 11 中较多，超过在冷凝物 10 中的量。可以认为在冷却，在气体形式纯化后，开始出现在柱 1 顶部取出的气体混合物 6 的丙烯醛的量占超过 50%重量，超过 70%重量较佳，超过 90%重量更佳。

该富含丙烯醛的气体混合物可以通过对冷凝器 7 的冷却的温度的明智选择来获得。作出该温度的选择明显必须考虑其他物理参数，例如压力。

因此，按照本发明的特殊形式，如果蒸馏柱 1 保持在压力 P，冷凝器 7 的温度必须保持在按照等式 $T>21.28*P+32.9$ 得出的 T 值，P 用大气压表示。例如，如果 P 是 1 atm, T＞53℃, P 是 2 atm, T 是＞75℃。

柱 1 保持在大气压是有利的，这需要冷凝器 7 的温度保持在超过 54℃的值，优选 55-70℃的范围，更优选 60-65℃。

按照另一个基本方面，纯化的丙烯醛 12 从富含丙烯醛的气体混合物 11 中取出，后者是通过从蒸馏柱 1 顶部取出的气体混合物 6 的冷却获得的。

动词“取出”可以用很通常的发方式理解。本发明中，术语“从混合物中取出产品”的意思被理解为分馏或除去所述混合物中的至少一部分。

通过取出所有的富含丙烯醛的气体混合物 11 获得纯化的丙烯醛 12 较佳。在这种情况，一方面，纯化的丙烯醛可以通过对富含丙烯醛的气体混合物 11 的简单分离而获得，另一方面，可以通过对冷凝物 10 的简单分离而获得。随后该纯化丙烯醛 12 可以通过包含富含丙烯醛的气体混合物 11 的冷凝器 7 的上部出现的管道取出。

该纯化的丙烯醛 12 常常以气体混合物形式存在，基本包含有低含量的水的丙烯

醛。纯化主要涉及水含量的明显减少。

有利的是，例如通过调节冷凝温度，纯化的丙烯醛 12 的丙烯醛浓度在 86 到 95%重量范围，在 88 到 94%重量较佳，在 90 到 93%重量更佳。

按照本发明的有利形式，冷凝物 10 至少部分被再引入到蒸馏柱。所有的冷凝物被再引入到蒸馏柱 1 顶部较佳。

为了进一步减少污垢沉积，丙烯醛溶液 2 在被加入蒸馏柱 1 之前进行预先脱氧阶段是有利的。该脱氧可通过把丙烯醛溶液 2 置于真空下进行。

同样，可以设想使用配有大孔的无下水管盘和有加热壁的蒸馏柱 1，以防止能引起不需要的聚合点的静止液体沉积。但是，考虑到本发明的方法带来的改善，该设想可能是昂贵和不需要的。

本发明的纯化方法的优点在于是使得下列成为可能：

- 获得高纯度的气相丙烯醛 12，不需要设备停工以去除柱 1 和冷凝器 7 的丙烯酸和/或丙烯醛聚合产生的污垢沉积，
- 把冷凝器 7 的千卡/时要求降到最低，
- 消除储存液体丙烯醛的需要和使得该高毒性、易燃的和危险的产品的中间储存降到最少。

参考图 2，本发明的另一个主题是制造 MTPA，即 3-(甲基硫代)丙醛，的连续方法。该方法的特点是它包含了按照上述方法的丙烯醛的纯化阶段。

MTPA 是制造甲硫氨酸或 HMBA，即 2-羟基 4-甲硫基丁酸，的中间产品。甲硫氨酸是一种基本氨基酸，可以补充动物饮食中的不足。HMBA 提供甲硫氨酸的来源，常用于动物饲养配方中补充甲硫氨酸。HMBA 或甲硫氨酸的制造常需要 MTPA。

按照本发明的较佳形式，参考图 2，制造 MTPA 的连续方法的特征在于：

(a)使用催化剂进行丙烯的气相氧化，以获得粗制的基于丙烯醛的气态产品，

(b)除去前述阶段获得的粗品中的酸，

(c)用水吸收前述阶段获得的产品，以获得完全不含酸的和从“不凝”气体中分离的丙烯醛水溶液 2，

(d)所述溶液 2 用上述纯化丙烯醛的方法来纯化，以获得纯化的气态丙烯醛流 12，和

(e)在前述阶段获得的纯化气态丙烯醛 12 与气态或液体 MSH，即甲基硫醇，在有催化剂的情况下反应，以获得 MTPA 。

制造MTPA的方法中第一阶段(a)中获得的粗制的基于丙烯醛的产品以气体混合物形式存在，它包括首先，超过5%，优选超过10%的丙烯醛；第二，不凝气体，如氮、氧、一氧化碳、二氧化碳、丙烯或丙烷，第三，水，和第四，反应副产品，如酸、乙醛、乙醇和其他化合物。

该粗品随后在第二阶段(b)处理通过任何方法以除去酸，如丙烯酸和乙酸。

被处理的粗品，按照方法的(c)阶段,在装置110中与冷却过的水接触，以在该柱底部收集丙烯醛水溶液 2 和在顶部收集包括少量丙烯醛的废气气流。不凝气体可以通过管道208完全除去或被部分再循环到丙烯氧化的过程。

制造MTPA的方法的第四阶段(d)在于按照上述的纯化方法纯化该丙烯醛水溶液。按照该纯化方法，在第一步，不含不凝气体或废气的丙烯醛水溶液被加到蒸馏柱 1 中。

关于制造MTPA的方法的第五个阶段(e),即纯化的丙烯醛12与MSH的反应，可以设想在有催化剂的情况下使用液体或气态形式的丙烯醛。

按照本发明的有利形式，MTPA 的合成是在液体MSH 或气态MSH 和保持在气相的纯化丙烯醛之间进行的。该形式的优点在于方法的简单性和特别是防止了对安全有害的液体丙烯醛的中间储存的情况。

本发明的一个优点是使得使用保持在气态形式的纯化丙烯醛来源合成 MTPA 成为可能。

本新方法的另一个优点，使用不含不凝气体的气态形式的丙烯醛，可防止在MTPA合成后带走硫磺化合物和丙烯醛，该情况需要昂贵的处理并导致产量的大量损失。

本发明的另一个主题是用于纯化丙烯醛的设备，包括：

- 不含不凝气体的丙烯醛水溶液2的进料管，
- 进料管连接的蒸馏柱1，
- 在蒸馏柱1顶部的取出管道，
- 取出管道连接的，配备冷却设备204的冷凝器7，用来保持温度值使得获得冷凝物10和大量富含丙烯醛的气体混合物成为可能，和
- 冷凝器 7 排出的管道，使得在富含丙烯醛的气体混合物中分离纯化的丙烯醛成为可能。

该冷凝器7是垂直的较佳，为了使得沿着这些内壁流走的流量成为可能。该冷凝器7特别装备有：

- 孔201用于排出位于积累在冷凝器7底部的冷凝物的水平203以下的冷凝

物 10，

- 孔 202 用于排出位于上述的冷凝物的水平 203 以上的气态形式的纯化丙烯醛，和

- 连接在所述每个孔的两个排出管道。

本发明还涉及制造 MTPA 的设备，包括：

- 反应器使得获得粗制的基于丙烯醛的气态产品成为可能，

- 装置 106 用于除去酸，通过用于粗制的基于丙烯醛的气态产品的进料管 105 加入该装置，

- 装置 110 用于以水吸收丙烯醛，通过用于不含酸的粗制的基于丙烯醛的气态产品的进料管 109 加入该装置，

- 装置 114 用于丙烯醛的纯化，通过进料管把丙烯醛水溶液加入该装置，和

- 反应器 115 用于制造 MTPA，通过用于纯化丙烯醛的进料管和用于 MSH 的进料管 116 加入，

其特征在于用于纯化丙烯醛的装置 114 依照参考图 1 所述的内容。

制造 MTPA 的反应器 115 的进料管直接连接到纯化过程的冷凝器 7 的排出管道较佳。

图 1 用图表阐明，不意味着限制，依照本发明的纯化丙烯醛的设备。

该设备包含蒸馏柱 1，通过进料管把丙烯醛水溶液加入其中。该蒸馏柱 1 包括在图中未显示出的在底部配备的煮器。基本包含水的混合物通过取出管道 4 从该底部 3 取出。该蒸馏柱包括连接到取出管道 6 的顶部 5。

图 1 显示的设备还包括冷凝器 7，物质通过位于蒸馏柱 1 顶部 5 的取出管道 6 加入后者。冷凝器 7 在图中用腔 8 和用于冷却液循环的管道(用箭头代表)显示。冷凝器 7 的腔 8 包括，在它的下部的冷凝物 10，和在它的上部的富含丙烯醛混合物 11。冷凝器 7 还连接用于排出气态形式的纯化丙烯醛的管道。该管道出现在包含富含丙烯醛的气体混合物的腔 8 的上部内。

图 1 显示的纯化设备还包括管道 13，该管道使得积累在冷凝器 7 的腔 8 底部的冷凝物 10 再循环到蒸馏柱成为可能。

图 2 用图表阐明，不意味着限制，依照本发明的制造 MTPA 设备。

该设备包括反应器，使用通过参考标记 102，103 和 104 分别表示的管道加入丙烯或丙烷，加入空气和加入水，制造粗制丙烯醛。在反应器中通过丙烯或丙烷和空气在有水的情况下催化氧化获得粗制的基于丙烯醛的气态产品。连接到反应器的管

道 105 使得转移所述粗品到除去酸的装置 106 成为可能。

该用于除去酸的装置 106 由以水吸收的柱组成，该柱一方面通过管道 105 加入粗制的基于丙烯醛的气态产品，另一方面，通过管道 107 加入水。包含酸的液体流出物在该柱的底部通过排出管道 108 被排出。在吸收柱的顶部，包含丙烯醛和不含酸的气态流出物通过管道 109 被转移到用于吸收丙烯醛的装置 110。

用于吸收丙烯醛的装置 110 还包括以水吸收的柱，通过管道 109 加入不含酸的粗制的基于丙烯醛的气态产品和通过管道 111 和 112 加入水。在装置 110 的顶部获得的气态流出物可通过管道 113 被部分再循环到制造丙烯醛的反应器 104。基本包含丙烯醛和水的丙烯醛溶液在装置 110 底部通过进料管被转移到按照图 1 所显示和描述的用于丙烯醛纯化的设备 114。

图 2 显示的纯化设备 114，如上所述，包含：

- 用于丙烯醛水溶液的进料管，
- 蒸馏柱 1 连接到所述管道，
- 冷凝器 7 通过取出管道 6 连接到蒸馏柱 1 的顶部和配备冷却装置(未显示)，以保持可获得冷凝物和富含丙烯醛的气体混合物的温度值，
- 排出管道用于在冷凝器 7 的富含丙烯醛的气体混合物中分离的气态形式的纯化丙烯醛，和
- 管道 13 可使冷凝物再循环到蒸馏柱 1。

图 2 显示的制造 MTPA 的设备还包括用于制造 MTPA 的配备纯化气态丙烯醛进料管的反应器 115，所述管道与排出管道相应。反应器 115 也通过进料管 116 加入 MSH 。产生的 MTPA 通过排出管道 117 被排出。

下列实施例可以理解本发明的优点。

实施例 1

本实施例阐明了现有技术中使用 40-盘状蒸馏柱(plate distillation column)纯化丙烯醛的方法。该柱保持在大气压，加入包含 6%重量的丙烯醛和 93.5%重量的水的丙烯醛溶液。该柱底部的温度值通过煮器保持在 110℃。丙烯醛和水的共沸的混合物在该柱的顶部取出，通过冷凝器被完全冷凝。混合物有浓度达 95%重量的丙烯醛，杂质主要由水组成，在 3%水平，和乙醛，在 1.5%水平。这样纯化的丙烯醛的名义产量是每天 70 吨。

在这样的操作条件下该柱可以在它的名义生产水平运行大约 3 到 4 周。随后该柱

不得不停工以清洗该柱连接的盘和热交换器。

实施例 1a

为了使实施例 1 使用的柱中的污垢沉积最小，包含该柱的设备通过增加在真空下(20℃，0.7 巴)脱气来改造。该改造未明显使上述污垢沉积最小。

实施例 2

本实施例阐明了组合入按照本发明制造 MTPA 的试验规模单元的纯化丙烯醛的方法。

合成丙烯醛

粗制的基于丙烯醛的产品在用于氧化丙烯成气相丙烯醛的反应器的出口出产。该粗品的组成有温度为 180℃和包含 63%重量不凝气体(丙烷，氮，氧，丙烯，一氧化碳，二氧化碳)的气体混合物，21%重量的水，12%重量的丙烯醛，2%重量的丙烯酸和 2%的其他化合物。

酸的吸收

气相的粗制的基于丙烯醛的产品，以 20 kg/h 的速度被导入冷却柱的底部，该冷却柱配备过滤盘，保持在 121，000 帕的压力。包含酸和 1.3%重量的丙烯醛的冷却液体 108 在该柱底部取出并保持在温度 70.3℃。酸性气相在柱顶部取出并随后被冷却到 4℃。

丙烯醛的吸收

获得的酸性气相随后以 16.2 kg/h 的流速被导入装置 110 的底部以用水吸收。水流在 4℃导入，在吸收柱循环以吸收丙烯醛。上述不凝气体在吸收柱顶部被排出，6%重量的丙烯醛水溶液 2 在该柱底部获得。

丙烯醛的纯化

本发明的纯化方法使用包含随机装填的单一蒸馏柱 1 纯化丙烯醛水溶液。包含 6%重量的丙烯醛的水溶液被加入保持在大气压的该柱。蒸馏柱底部的温度通过煮器被保持在 105℃。该柱的顶部配备冷凝器 7 以把在该柱顶部取出的混合物冷却到 60℃。在该温度获得冷凝物 9 和富含丙烯醛的气体混合物。冷凝物在该柱顶部 1 被全部重

新导入 13。纯度为 93%重量的纯化的丙烯醛(余下 7%主要是水)通过除去所有的富含丙烯醛的气体混合物 8 分离 12。

在运行五周后，在蒸馏柱 1 的装填物上未发现污垢。

MTPA 的反应

气态形式的纯化丙烯醛 12 和按照化学计量的量组成的液体 MSH,在催化剂存在的情况下，被导入到 MTPA 再循环的循环反应器 115 中。

产量事实上是定量的。通过丙烯醛导入随后被纯化的一定量的水与源自共沸蒸馏的丙烯醛相比不产生任何麻烦。

很明显本发明的纯化方法可显著减少丙烯醛纯化使用的蒸馏柱中的污垢沉积。

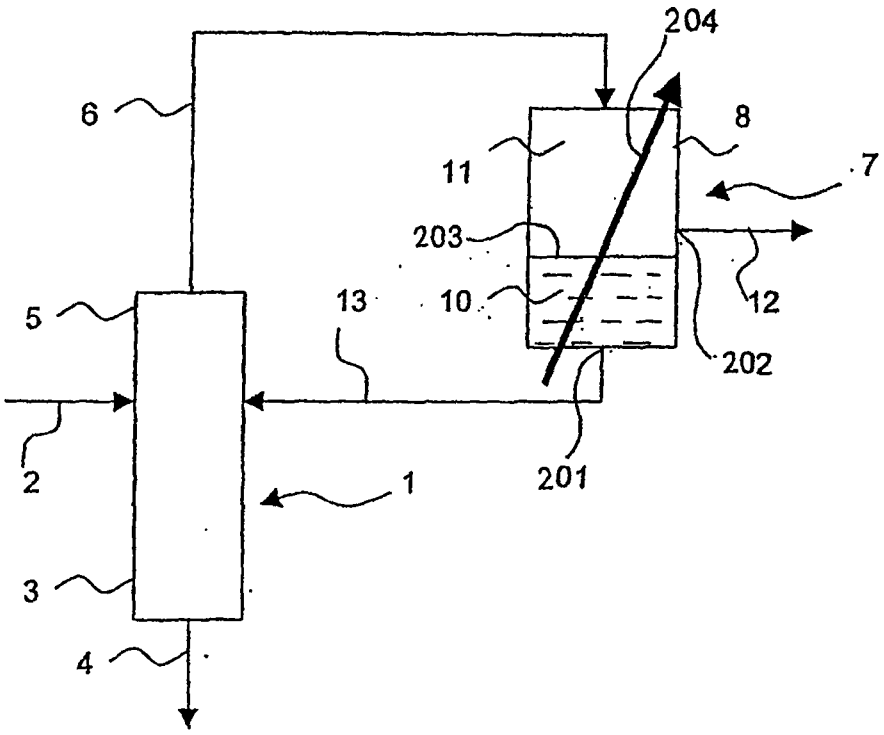



图 1

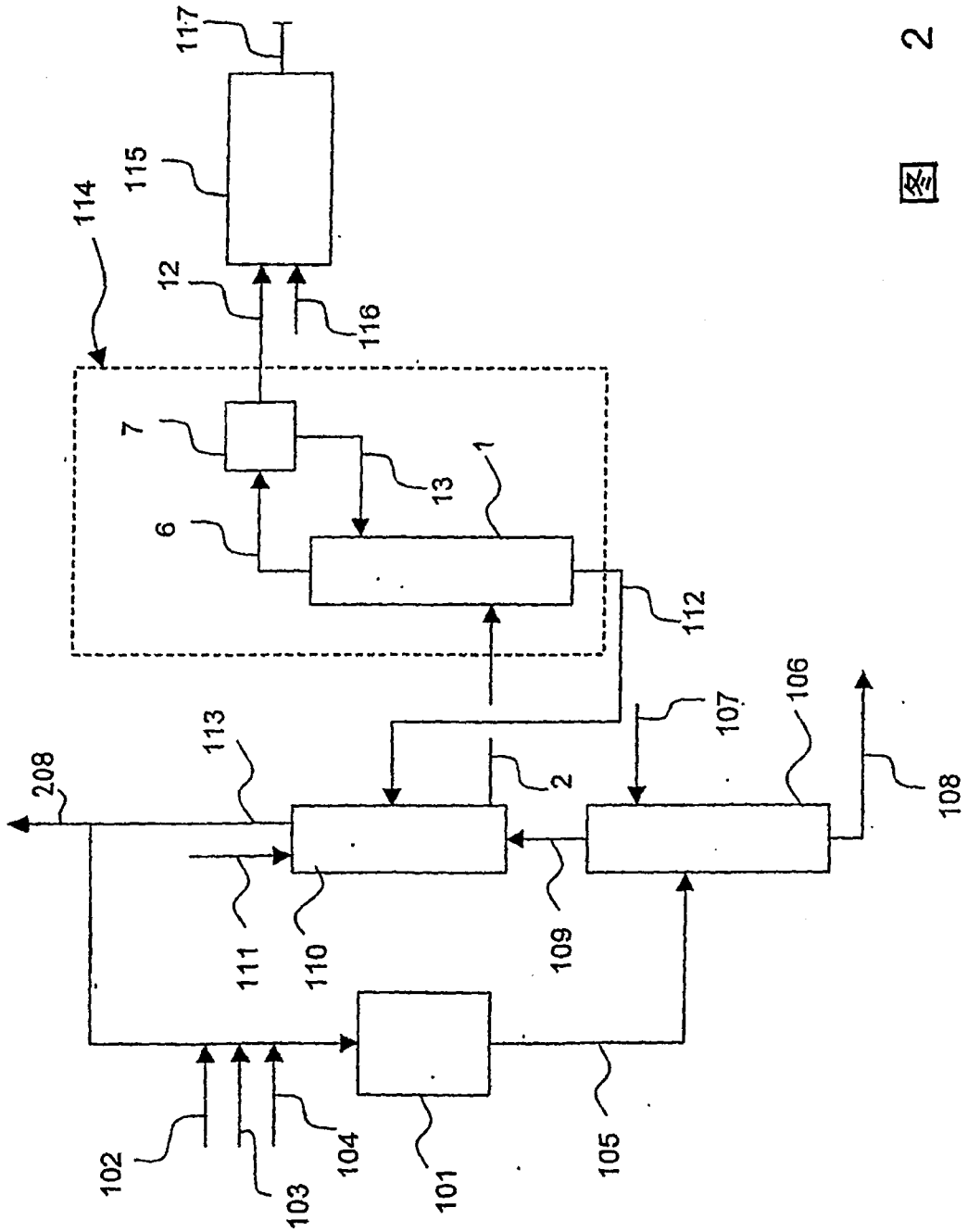

117
115
114
12
116
7
13
1
6
112
113
208
2
107
106
108
111
110
109
102
103
104
101
105

图 2