



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102639478 B

(45) 授权公告日 2015.04.01

(21) 申请号 201080056513.4

C07C 47/22(2006.01)

(22) 申请日 2010.12.13

C07C 57/04(2006.01)

(30) 优先权数据

0958937 2009.12.14 FR

61/314234 2010.03.16 US

(56) 对比文件

CN 101563311 A, 2009.10.21, 说明书第1页最后1段, 第2页第4, 7段, 第3页第7段, 第4页第5-7段, 第5页第2, 3, 8段, 第6页第3段, 图1/2.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.06.13

CN 101563311 A, 2009.10.21, 说明书第1页最后1段, 第2页第4, 7段, 第3页第7段, 第4页第5-7段, 第5页第2, 3, 8段, 第6页第3段, 图1/.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2010/052692 2010.12.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/080447 FR 2011.07.07

CN 1781594 A, 2006.06.07, 说明书第9页最后一段.

(73) 专利权人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

US 6348638 B1, 2002.02.19, 全文.

审查员 臧丽红

(72) 发明人 J-F. 德沃 M. 福科内 N. 特利利

P. 阿莱 J-P. 孔贝

(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 45/52(2006.01)

C07C 51/25(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图5页

(54) 发明名称

用于从甘油制造丙烯醛和 / 或丙烯酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及从作为原材料的甘油制造生物来源的丙烯醛和生物来源的丙烯酸, 并更特别地归入制造丙烯醛和丙烯酸的方法范围之内, 根据该方法实施用于甘油脱水以产生丙烯醛的反应并实施对从来自该脱水反应的反应混合物分离的富水相进行氧化的阶段。该氧化处理防止了该方法期间有机杂质累积, 同时使水的消耗和污染的含水流排放最小化。

1. 从甘油制造丙烯醛的方法,其包括至少以下阶段:

- a) 使甘油经历脱水反应,以便获得包含丙烯醛的含水物流;
- b) 将由阶段 a) 得到的物流分离成富含丙烯醛的相和丙烯醛消耗的含水相;和
- c) 将全部或部分的所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a),

特征在于在氧气、含氧气体、过氧化氢或臭氧存在下,在所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a) 之前对其实施氧化阶段,以气体物流 (3) 的形式再循环至所述脱水阶段 a) 的含水相用来在输送活性气体物流至脱水反应器 (B) 之前在混合阶段 (A) 中蒸发所述甘油物流。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括通过吸收 / 蒸馏对所述富含丙烯醛的相进行提纯处理。

3. 从甘油制造丙烯酸的方法,其包括至少以下阶段:

- a) 使甘油经历脱水反应,以便获得包含丙烯醛的含水物流;
- b) 将由阶段 a) 得到的物流分离成富含丙烯醛的相和丙烯醛消耗的含水相;
- c) 将全部或部分的所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a);
- d) 使所述富含丙烯醛的相经历催化氧化反应,从而获得包含丙烯酸的物流;
- e) 使由阶段 d) 得到的物流经历一种或多种提纯处理,并回收提纯的丙烯酸,

特征在于在氧气、含氧气体、过氧化氢或臭氧存在下,在所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a) 之前对其实施氧化阶段。

4. 根据权利要求 1-3 之一所述的方法,特征在于对所述丙烯醛消耗的含水相进行的氧化阶段是在氧气存在下的在超过 700°C 温度的气相中的热氧化。

5. 根据权利要求 1-3 之一所述的方法,特征在于对所述丙烯醛消耗的含水相进行的氧化阶段是在氧气存在下,在 200°C -500°C 的温度,在氧化催化剂存在下的在气相中的催化氧化。

6. 根据权利要求 1-3 之一所述的方法,特征在于对所述丙烯醛消耗的含水相进行的氧化阶段是在氧气或空气存在下,在超过 150°C 的温度和超过 5 巴的压力下的湿式氧化或超临界氧化。

7. 根据权利要求 1-3 之一所述的方法,特征在于在过氧化氢或臭氧、或这两种反应物的组合存在下在液相中对所述丙烯醛消耗的含水相实施氧化,其中任选通过使用紫外线辐射或通过使用 Fe^{2+} 盐类型催化剂而活化所述反应物。

8. 根据权利要求 1-3 中任何一项所述的方法,特征在于离开丙烯醛消耗的含水相的氧化阶段的物流中所包含的能量用来预加热进入该阶段的物流。

9. 根据权利要求 1 所述的方法,特征在于经由喷洒或雾化喷嘴将所述甘油物流注入混合腔室 (A)。

10. 根据权利要求 1 所述的方法,特征在于经由喷洒或雾化喷嘴将所述甘油物流注入混合腔室 (A),其在雾化喷嘴的情况下包括注射主要包含来自所述丙烯醛消耗的含水相的氧化阶段的 CO_2 的气体物流。

11. 根据权利要求 1-3 中任何一项所述的方法,特征在于阶段 a) 在气相中实施,且热泵用来冷凝来自阶段 a) 的气态反应物流并用来蒸发在阶段 b) 期间与富含丙烯醛的相分离的丙烯醛消耗的含水相。

12. 根据权利要求 1-3 中任何一项所述的方法,特征在于阶段 a) 和所述丙烯醛消耗的含水相的氧化阶段在气相中实施,且热泵用来在阶段 b) 期间冷凝所述丙烯醛消耗的相并蒸发离开阶段 b) 的所述丙烯醛消耗的含水相。

13. 根据权利要求 1-3 中任何一项所述的方法,特征在于阶段 a) 和所述丙烯醛消耗的含水相的氧化阶段在气相中实施,且来自阶段 b) 的所述丙烯醛消耗的含水相通过一个热交换器或多个交换器至少部分地蒸发,提供离开阶段 a) 时和阶段 b) 中的冷却。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,特征在于所述物流在离开阶段 a) 时和阶段 b) 中的冷却在比来自阶段 b) 的丙烯醛消耗的含水相的蒸发高至少 0.5 巴的压力下操作。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,特征在于所述物流在离开阶段 a) 时和阶段 b) 中的冷却在比来自阶段 b) 的丙烯醛消耗的含水相的蒸发高至少 1.5 巴的压力下操作。

用于从甘油制造丙烯醛和 / 或丙烯酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及从作为原材料的甘油制造生物来源的丙烯醛和生物来源的丙烯酸, 并更特别地归入制造丙烯醛和丙烯酸的方法范围之内, 根据该方法实施用于甘油脱水以产生丙烯醛的反应, 和在其被循环至甘油脱水阶段前, 实施对从来自该脱水反应的反应混合物分离的富水相进行氧化的阶段。该氧化处理防止了该方法期间有机杂质累积, 同时使水的消耗和污染的含水物流排放最小化。

现有技术

[0002] 工业上最广泛采用的合成丙烯酸的方法使用丙烯的催化反应, 其中使用了含氧的混合物。该反应通常在气相中且最通常以两个阶段实施: 第一阶段进行丙烯的基本上定量的氧化以产生富含丙烯醛的混合物, 其中丙烯酸是微量组分, 并随后所述第二阶段进行该丙烯醛的选择性氧化以产生丙烯酸。在串联的两个反应器中或在单个反应器的两个燃烧区中实施的这两个阶段的反应条件不同并需要适于每一反应的催化剂。

[0003] 一些年来, 制造商已经对使用生物来源的原材料合成丙烯醛和丙烯酸的方法进行了研发探讨。这些探讨起因于对未来避免使用化石原材料例如丙烯的关切, 所述化石原材料的石油来源由于温室效应而促进了全球变暖。进一步地, 随着全球石油储量的下降, 其成本在未来只会提高。

[0004] 在这些从非化石原材料出发的备选方法中, 可以提及使用通过来自生物质的葡萄糖或糖蜜发酵获得的 3- 羟基丙酸作为原材料。

[0005] 还可以提及从丙三醇 (也称为甘油) 出发的方法, 所述甘油得自植物油与甲酯 (其自身特别是用作汽油和民用取暖油中的燃料) 的甲醇解作用。该甘油是享有“绿色”光环的天然产物, 其可大量获得并且其能够毫无困难地储存和运输。植物油或动物脂肪的甲醇解作用能够根据各种公知方法实施, 特别是通过使用均相催化, 例如在甲醇溶液中的氢氧化钠或甲醇钠, 或通过使用多相催化。在这个问题上可以参考 D. Ballerini 等在 *l'Actualité Chimique* of November-December 2002 中的论文。

[0006] 使用 3- 羟基丙酸作为原材料的方法从经济的观点看具有较大的缺点。它们包括发酵反应, 这必然在水中在高稀释条件下实施。为了获得丙烯酸, 必须通过蒸馏除去非常大量的水, 付出很高的能源成本代价。进一步地, 被消耗来分离水的能量 (该能量从化石材料产生) 对于从该生物来源的原材料制造丙烯酸的初始优点将起到高度损害。在该领域中, 可以提及申请 WO 2006/092271, 其描述了从通过酶促途径 (特别是来自碳水化合物) 制备的丙烯酸制造聚合物的方法。

[0007] 甘油在当今被认作规划生物来源的丙烯醛和生物来源的丙烯酸的工业制造的合适原材料。

[0008] 从甘油获得丙烯醛所牵涉的反应是:



[0010] 该阶段之后是丙烯醛的氧化, 以便获得丙烯酸。

[0011] 文献中描述了从甘油合成丙烯醛的各种方法。可以提及文献 FR695931, US 2558520, WO 99/05085, US 5387720, WO 06/087083, WO 06/087084 和 WO 09/044081。

[0012] 在专利申请 EP 1710227 中,由用于甘油气相脱水的反应得到的反应产物经历后续的气相氧化阶段,从而获得丙烯酸。所述方法在串联的两个反应器中实施,所述反应器各自包含适于所实施反应的催化剂。建议将氧气加入至为第二反应器进料的气体混合物中,以便改善氧化反应并以高产率获得丙烯酸。该两阶段方法用纯甘油或包含超过 50 重量%甘油的水溶液实施。建议使用浓缩甘油溶液,以便限制与水溶液蒸发有关的能量成本和与废水处理有关的成本。但是,如果甘油的浓度太高,存在发生更多副反应的风险,导致多种副产品,例如甘油醚的形成或所产生丙烯醛或所产生丙烯酸与所述甘油之间的反应。这些重质副产品倾向于保留在脱水催化剂上,且它们导致催化剂的焦化并导致其非常快速的失活。

[0013] 申请 WO 06/136336 描述了用于合成丙烯醛和丙烯酸的方法,其中脱水反应之后是分离为富含丙烯醛的相和丙烯醛消耗的相的阶段,后一相富含水分,被送回脱水反应器上游以稀释甘油并获得包含少于 10% 甘油的含水相。

[0014] 在该申请 WO 06/136336 中,其基本上涉及液相脱水方法,丙烯醛消耗的相和富含水的相还包含在脱水反应期间形成的较重化合物,所述脱水反应倾向于在反应阶段中形成重质化合物,其使催化剂结垢并引起其失活。

[0015] 国际申请 WO 2006/092272 描述了用于从甘油制备丙烯酸的方法,其包含液相的甘油脱水阶段或气相的脱水阶段。包含从甘油脱水反应获得的丙烯醛的反应混合物在猝灭设备中与水接触,然后输送到氧化反应器。在大的水物流存在下,存在丙烯醛的氧化催化剂将快速失去其效力和其机械强度的风险,使其难以保持这样的工艺。根据该文献的图 5,由液相脱水得到的反应混合物经历蒸馏,其使一方面沸点低于丙烯醛的轻质产品与另一方面包含沸点大于丙烯醛的重质产品的馏分分离,该第二馏分富含水分,在配备有膜的分离器中除去杂质后被送回反应阶段。不过,此类再循环的原理能够导致由此产生的水回路中一些杂质的累积,这是由于缺乏膜选择性或由于其结垢。

[0016] 申请 WO 08/087315 描述了用于以两个阶段从甘油制备丙烯酸的方法,其中使用了中间阶段,该中间阶段在于至少部分地使由第一脱水阶段得到的物流中存在的水和重质副产品冷凝,然后将该物流输送到氧化反应器。该方法使其能够使用稀甘油水溶液,产生有利的脱水反应效果,同时限制了在过于大量的水存在下对丙烯醛氧化催化剂可能的损害。由此通过冷凝阶段产生的含水物流被全部或部分地输送至精馏塔以回收可能存在的轻质产品,或输送至用于废水处理的端口,但是这表现出在将大量含水流物排放进入自然环境之前昂贵处理的缺点。替代性地,该物流能够输送至热氧化炉,在此处将其焚化。没有描述到使用自热氧化的气态排出物。在另一情形中,一部分该含水物流可以直接再循环以将甘油稀释至所需浓度,而在这样的情况下,杂质可能累积在由此形成的水回路中,并可能存在脱水催化剂焦化的风险。

[0017] 文献 US 6348638 公开了对包含沸点比丙烯酸更低的副产品的物流实施的热氧化,所述副产品包括丙烯醛,在从丙烯制备丙烯酸期间形成。该相不包含显著比例的水和沸点超过丙烯醛的重质副产品,例如从甘油脱水产生的那些。此外,以上文献没有描述在所述方法中再注水(或再利用)来自热氧化的气态排出物。规划了借助于在一方面的气态排

出物和另一方面的工艺物流之间使用若干热交换器而进行能量回收。使用若干热交换器使得该工艺是昂贵的。

[0018] 本发明建议克服由上述用于制造丙烯酸的方法表现的缺点,以便显著改善制造丙烯酸的方法,包括甘油脱水以产生丙烯醛的第一阶段,继之以丙烯醛氧化以产生丙烯酸的阶段,关联到以下特点:

- [0019] - 降低水的消耗,同时确保对水存在下的甘油脱水反应的优化;
- [0020] - 限制了污染的含水排放物;
- [0021] - 降低了能量消耗和设施尺寸;
- [0022] - 限制了产品损失,同时确保反应产物的有效回收;
- [0023] - 提高了脱水和氧化催化剂的循环周期。

[0024] 为此目的,建议将来自甘油脱水反应的含水物流分离为富含丙烯醛的相和丙烯醛消耗的并富含水和重质副产品的含水相,将所述含水相输送至氧化器,然后至少部分地再循环至脱水阶段,由此使得能够限制水的消耗和重质有机杂质在脱水催化剂上的累积,而且还回收由含水相中所含有机杂质的氧化产生的热量。

发明内容

[0025] 本发明的一个主题因此是从甘油制造丙烯醛的方法,包括至少以下阶段:

- [0026] a) 使甘油经历脱水反应,以便获得包含丙烯醛的含水物流;
- [0027] b) 将由阶段 a) 得到的物流分离成富含丙烯醛的相和丙烯醛消耗的含水相;和
- [0028] c) 将全部或部分的所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a),

[0029] 特征在于在氧气、含氧气体、过氧化氢或臭氧存在下,在所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a) 之前对其实施氧化阶段。

[0030] 本发明的另一主题是从甘油制造丙烯酸的方法,包括至少以下阶段:

- [0031] a) 使甘油经历脱水反应,从而获得包含丙烯醛的含水物流;
- [0032] b) 将由阶段 a) 得到的物流分离成富含丙烯醛的相和丙烯醛消耗的含水相;
- [0033] c) 将全部或部分的所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a);
- [0034] d) 使所述富含丙烯醛的相经历催化氧化反应,从而获得包含丙烯酸的物流;
- [0035] e) 使由阶段 d) 得到的物流经历一种或多种提纯处理,并回收提纯的丙烯酸,

[0036] 特征在于在氧气、含氧气体、过氧化氢或臭氧存在下,在所述丙烯醛消耗的含水相再循环至阶段 a) 之前对其实施氧化阶段。

[0037] 本发明的其它特征和优点将通过阅读以下详细说明和本发明的非限制性实施例,参照附图更清楚地显现出来,所述附图表示:

- [0038] 图 1:根据本发明所述的用于制造丙烯醛的方法的方框图;
- [0039] 图 2:根据本发明所述的用于制造丙烯酸的方法的方框图;
- [0040] 图 3:根据本发明所述的用于制造丙烯醛的方法的一个优选实施方案的详图;
- [0041] 图 4:根据本发明所述的用于制造丙烯酸的方法的阶段 d) 和 e) 的详图;和
- [0042] 图 5:根据本发明所述的用于制造丙烯酸的方法的一个优选实施方案的详图。

具体实施方式

[0043] 丙烯醛的制造

[0044] 参照图 1, 为了实施本发明所述方法, 通常使用包含甘油和水的物流 (5) 来对用于甘油脱水的阶段 a) 的反应器 (B) 进料, 其中水 / 甘油重量比能够在宽限内变化, 例如为 0.04/1-9/1 和优选为 0.7/1-5/1。所述物流 (5) 还能够包含氧气, 氮气和 CO_2 。该物流 (5) 有利地在使富含甘油的物流 (1) 与富含循环水的相 (3) 混合的阶段 (A) 过程中获得, 所述循环水能够包含氮气、氧气、氩气和 CO_2 。物流 (1) 例如能够是粗制的商购甘油 (丙三醇), 也就是典型地包含 80-90% 甘油、1-10% 盐、1-4% 非甘油有机物质 (包括甲醇) 和 3-15% 水。有利地使用脱盐甘油, 其能够以本领域技术人员已知的任何手段从粗制甘油获得, 例如减压蒸馏或在减压下的闪蒸或使用离子交换树脂进行的分离, 例如描述在比如申请 EP 1978009 中。还可以从不含盐的甘油出发, 所述不含盐的甘油通过由多相催化剂催化的油的酯交换工艺获得。还可以使用纯度大于 98%、99% 或 99.5% 的精制甘油。还可以使用包含 20-99 重量 %, 优选 30-80 重量 % 甘油的水溶液。

[0045] 脱水反应的阶段 a) 受益于高温水平, 通常在反应器 (B) 中, 在催化剂存在下, 在 150°C - 500°C (优选 250°C - 350°C) 的温度范围, 并在 10^5 - 5×10^5 Pa (1-5 巴) 的压力下以气相实施。其还能够在液相中实施; 在该情况下, 温度为 150°C - 350°C , 压力为 5×10^5 - 100×10^5 Pa。优选, 该第一阶段在气相中实施。

[0046] 其还可以在存氧气或含氧气体在下实施, 如申请 WO 06/087083 和 WO 06/114506 中所述。在该情况下, 选择氧气的量以便在装置的任何点处于可燃性范围之外。分子氧与甘油的摩尔比通常是大约 0.1-1.5, 优选 0.3-1.0。氧气或含氧气体可以部分或完全地由物流 (3) 供应。

[0047] 脱水反应还能够在包含气相的反应介质中实施, 所述气相包含 1-3000ppm 的在 Pearson 分类范围内作为酸的化合物, 其例如选自 SO_3 、 SO_2 或 NO_2 , 所述脱水反应在气相或液相中实施。

[0048] 用于甘油脱水的反应通常在固体酸催化剂上实施。合适的催化剂是均相或多相物质, 其不溶于反应介质并具有由小于 +2 的 H_0 表示的 Hammett 酸性。如专利 US 5387720 (其引用了 K. Tanabe 等的论文 "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 51, 1989, 第 1 和 2 章) 中指出的, Hammett 酸性通过使用指示剂的胺滴定或通过气相中碱的吸附而测定。

[0049] 这些催化剂能够选自天然或合成的含硅物质或酸性沸石; 无机载体, 例如氧化物, 覆盖有单、二、三或多酸性无机酸; 氧化物或混合氧化物或杂多酸或杂多酸盐。

[0050] 这些催化剂能够特别地由杂多酸盐组成, 其中所述杂多酸的质子与选自元素周期表第 I-XVI 族元素的至少一种阳离子交换, 这些杂多酸盐包含选自由 W、Mo 和 V 组成的组的至少一种元素。

[0051] 在混合氧化物中, 特别可以提及基于铁和磷的那些以及基于铯、磷和钨的那些。

[0052] 所述催化剂特别地选自沸石, Nafion[®] 复合材料 (基于含氟聚合物的磺酸), 氯化氧化铝, 磷钨酸和 / 或硅钨酸和酸盐, 以及包含金属氧化物类型的各种固体, 例如氧化钽 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 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, 注入有酸官能团, 例如硼酸根 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 官能团, 或这些化合物的混合物。

[0053] 前述催化剂能够另外包含促进剂,例如 Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ru, Sm, Ce, Yt, Sc, La, Zn, Mg, Fe, Co, Ni 或蒙脱土。

[0054] 优选的催化剂是磷酸盐化的氧化锆,钨酸盐化的氧化锆,二氧化硅氧化锆,注入有钨酸根或磷钨酸根或钨硅酸根的钛或锡氧化物,磷酸盐化的氧化铝或二氧化硅,杂多酸或杂多酸盐,磷酸铁和包含促进剂的磷酸铁。

[0055] 用于甘油脱水的反应还可以在相对于反应混合物来说量为 0.1-10 体积% 的氢气存在下实施,并且在该情况下,在催化剂存在下实施所述反应,所述催化剂选自申请 US 2008/018319 中描述的那些。

[0056] 使用的反应器 (B) 能够以固定床、移动床、流化床或循环流化床的形式,或者以模块形式(薄板或中间罐(pans))的构造操作。以秒表示的接触时间是催化剂床的体积与每秒输送的气态反应物的体积之间的比率。床中存在的平均温度和压力条件能够根据催化剂的性质、催化床层的性质和催化剂的尺寸变化。通常,接触时间是 0.1-20 秒并优选 0.3-15 秒。

[0057] 在阶段 a) 完成时,获得含水物流 (6),其能够是液态或者气态的,并且包含所需的丙烯醛、水、未反应的甘油和副产物,例如羟基丙酮、丙醛、乙醛、甲醛、丙烯酸、丙酸、乙酸、甲酸、丙酮、苯酚、丙烯醛与甘油的加成产物、甘油或环状甘油醚的缩聚产物,以及轻质化合物,例如氮气、氧气、一氧化碳、二氧化碳和氩气。这些产物中的一些是重质化合物,而其它是可冷凝的轻质化合物。其它是在通常采用的温度和压力条件下不能冷凝的轻质化合物。

[0058] 物流 (6) 由于进入反应器的物流 (5) (甘油进料) 的组成和由于反应自身(脱水)而具有高的水含量。本发明所述方法中的阶段 b) 在于将该物流 (6) 分离为富含丙烯醛的相 (9) 和富含水且丙烯醛消耗的相 (10)。该阶段 b) 例如是本申请人公司的专利申请 WO 08/087315 中描述的例如水的部分冷凝或例如申请 WO 2006/136336 中描述的分离,该阶段 b) 的目标是除去存在的大部分水和重质副产物,然后将包含丙烯醛的物流传送到丙烯醛制造方法中的提纯阶段,或传送到丙烯醛的氧化阶段以在从甘油制造丙烯酸的两阶段方法中产生丙烯酸。水的该部分分离由此能够避免损坏用于丙烯醛氧化以产生丙烯酸的第二阶段的催化剂,并在后续阶段期间避免除去大量水,其可能是很昂贵的并导致丙烯酸损失。另外,其能够除去在甘油脱水期间形成的一部分“重质”杂质。

[0059] 该阶段 b) 在分离设备 (D) 上实施。在阶段 a) 以气相实施的情况中,分离设备 (D) 是冷凝装置,其能够包含吸收塔,其连接或不连接至蒸发器,热交换器,冷凝器,分馏器和本领域技术人员公知能够实施含水物流的部分冷凝的任何装备品。其实施的条件使得物流 (6) 中存在的 20-95%, 优选 40-90% 的水在液体物流 (10) 中除去。气体物流 (9) 通常包含初始存在于物流 (6) 中的丙烯醛的超过 80% 和优选超过 90%。该结果通过使温度降低至 60-120°C 的温度而获得。

[0060] 在阶段 a) 在压力下在液相中实施的情况中,阶段 b) 能够通过将压力降低至 1-4 巴的压力而实施,所述阶段 b) 任选结合有热交换器和气-液分离装置,其能够是闪蒸槽、蒸馏塔或本领域技术人员已知的任何其它设备。回收液体物流 (10),其包含存在于物流 (6) 和气体物流 (9) 中的水的 20-95%, 优选 40-90%, 所述气体物流 (9) 包含初始存在于物流 (6) 中的丙烯醛的超过 80% 和优选超过 90%。

[0061] 由此产生的冷凝相 (10) 通常包含 90-99% 水,其余部分代表丙烯醛和杂质,例如丙

烯酸、甘油、乙酸、羟基丙酮、丙酸和其它重质有机化合物。

[0062] 本发明方法的目的之一是获得富含水且丙烯醛消耗的含水相 (10), 其能够至少部分地以物流 (3) 的形式再循环至反应阶段, 所述物流 (3) 不含对脱水催化剂有害的重质杂质。

[0063] 根据本发明所述方法, 含水相 (10) 在氧气、含氧气体、过氧化氢或臭氧存在下经历氧化阶段 (J), 优选在氧气或含氧气体存在下, 导致基本上包含水、氧气和 CO_2 (由有机化合物的后续降解得到) 以及可能地氮气和氫气的物流 (15)。该物流 (15) 可随后有利地全部或部分再循环至甘油脱水阶段 a) 而没有杂质累积在脱水催化剂上的任何风险。这特别地使得能够调节将对脱水反应器 (B) 进料的包含甘油的物流 (5) 的水含量。优选, 将物流 (15) 的部分 (18) 从该工艺中除去。物流 (18) 尤其包含通过脱水反应和有机物质氧化反应产生的一部分水以及通过有机物质的氧化产生的 CO_2 。如果该物流不包含任何污染物, 则其能够排放进自然环境中。以物流 (15) 的形式离开氧化器 (J) 的物流中包含的部分能量可以用来预加热用于该相同氧化器 (J) 的进料 (10) 和 / 或 (13)。另外, 以再循环至脱水阶段 a) 的物流 (3) 的形式离开氧化器 (J) 的物流中包含的部分能量可以用来在反应性物流输送至脱水反应器 (B) 之前预加热混合阶段 (A) 中的甘油溶液。如果脱水阶段 a) 在气相中实施, 则以物流 (3) 的形式离开氧化器 (J) 的物流中包含的能量可以用来在反应性物流输送至脱水反应器 (B) 之前蒸发混合阶段 (A) 中的甘油溶液。应该注意到, 在该情况下, 在混合两个物流时发生物流 (3) 向甘油 (1) 的能量传递并因此不需要任何热交换器。

[0064] 氧化阶段 (J) 将物流 (10) 中存在的杂质转化为 CO_2 和 H_2O 状态, 可以以多种方式实施:

[0065] 根据本发明的第一实施方案, 在氧气存在下, 在超过 700°C 的温度, 在热氧化体系 (或氧化器) (通常由提供有燃烧器和用于预加热待处理流出物的主热交换器) 的燃烧室中, 使用所述燃烧室输出的烟道气中包含的能量, 在气相中实施热氧化。将物流引入燃烧室, 此处温度保持在超过待氧化杂质的自燃温度的温度, 通常超过 700°C , 优选超过 750°C , 任选在其中加入燃料, 例如天然气、丙烷或轻质、中等或重质燃料油, 以便在有机化合物浓度不足时维持燃烧。反应所需的氧气由纯氧、富氧空气或空气提供。由于氧气和待处理物流必须形成尽可能均匀的混合物, 优选在氧化反应器上游加入氧气。气体在所需温度的停留时间典型地为大约 0.6-2 秒。

[0066] 在本发明的第二实施方案中, 在气相中, 在氧气存在下, 在 200°C - 500°C 的温度范围, 在催化剂存在下实施氧化。作为氧化催化剂, 典型地使用由沉积在无机 (例如氧化铝或二氧化硅) 载体上或金属 - 陶瓷载体上的活性物类组成的固体催化剂。所述活性物类是以贵金属 (铂为基础的, 钯, 铑或这些金属的组合) 或者基于金属氧化物, 该金属氧化物基于铬, 铁, 钼, 钨, 锰, 钴, 铜或镍, 可以将它们与贵金属掺杂。催化剂可以采取珠粒 (beads)、丸粒 (pellets)、颗粒 (granules)、挤出物、块料或整料的形式。典型地将考虑大约 10000 - 50000h^{-1} 的时空速度 (气体流速 / 催化剂体积比率)。根据该氧化方法, 还可以加入燃料, 例如天然气或轻质、中等或重质燃料油, 以便在有机化合物的浓度不足时维持燃烧。

[0067] 根据本发明的第三实施方案, 在超过 150°C 的温度和超过 5 巴的压力实施湿式氧化 (次临界氧化) 或超临界氧化。在 150°C - 330°C 的温度和 5-150 巴的压力实施所述

湿式氧化。反应器中的停留时间典型地为 30 分钟-3 小时。有利的是使用基于比表面积为 10-1000m²/g 的金属氧化物或混合氧化物的多相催化剂,其包含分散的活性化合物例如 Pt、Pd、Rh、Ru、Cu、Mn 或 Co。时空速度(待处理气体的流速除以催化剂体积)典型地为 0.5-10h⁻¹。将氧气、富氧空气或空气注入到反应器中或反应器的上游。在超过 374°C 的温度和超过 221 巴的压力实施超临界氧化。

[0068] 根据本发明的第四实施方案,在液相中,在过氧化氢或臭氧、或这两种反应物的组合(所述反应物例如可以通过使用紫外线辐射或通过使用催化剂如铁(II)盐而活化)存在下实施氧化。

[0069] 在本发明的所有实施方案中,获得物流(3),其可以有利地全部或部分再循环至甘油脱水阶段 a),而没有杂质累积在脱水催化剂上的风险。该物流(3)特别地使得能够调节将对脱水反应器(B)进料的包含甘油的物流(5)的水含量。

[0070] 在所有情况下,有利地使用至少部分离开氧化器的物流中包含的能量,以便预加热进入氧化器的物流。其还可以用来预加热进入第一反应阶段的材料物流,例如甘油、水和惰性气体。

[0071] 在气相反应和气相氧化器的情况下,有利的是使用高水平的物流(3)的热量以蒸发甘油物流(1),其末端具有(end up)很高的温度。此外,物流(5)中反应所需的水直接以具有高热能级的气态供应,这就能量而言是非常有利的。

[0072] 根据一个优选实施方案,气相的热或催化氧化器(J)将在 0.1-5 巴的压力操作,所述压力优选 0.2-2 巴,高于反应器(B)。根据另一优选实施方案,所述热或催化氧化器将在接近大气压的压力操作,并且气体物流(3)在注入到反应器(B)中之前压缩。

[0073] 根据本发明所述方法的一个实施方案(不是图 1 所代表的),从来源于阶段 b)(其用于分离由脱水阶段 a)得到的物流)的富含丙烯醛的相(9)除去重质副产物和大部分水,使该富含丙烯醛的相(9)经历包括吸附/蒸馏阶段的提纯处理,例如在文献 Techniques de l'Ingénieur, Traité des Procédés[Techniques of the Engineer, Treatise on Processes], J 6 100 1-4 中例如对于由丙烯氧化产生的丙烯醛物流所述的那些。

[0074] 包含丙烯醛的物流(9)的提纯在通过一个或多个热交换器冷却之后进行,通常包括吸附在水或再循环的含水物流中以使得不可冷凝的产物在顶部离开并在底部回收稀的丙烯醛水溶液。

[0075] 该吸收能够在填料塔或板式塔中实施,优选逆流地进行。有利地,在塔的顶部除去不可冷凝的轻质化合物,例如氮气、氧气、一氧化碳和二氧化碳。

[0076] 随后通过蒸馏分离所述丙烯醛水溶液。为此,可以使用一系列蒸馏塔,如例如专利 US 3433840 中所述的,或使用单个塔,如例如文献 EP 1300384 或 EP 1474374 中所述的。该蒸馏一方面能够回收主要由水组成的物流,其大部分通常再循环至吸收阶段,且另一方面能够回收包含丙烯醛的重量含量大于 80%和优选 >94% 以及水的重量含量小于 15% (相对于所述丙烯醛)和优选 <5% 的气体或液体物流。

[0077] 包含丙烯醛的物流(9)还能够简单地通过蒸馏提纯而没有优先吸附在水中。在物流(9)几乎不包含不可凝结气体时有利地采用该备选方案。

[0078] 在提纯物流(9)的阶段结束时获得的液态或气态丙烯醛物流可随后用于通过在催化剂存在下与甲硫醇反应来制备甲基巯基丙醛(MMP)。任选提纯的 MMP 与氢氰酸或氰

化钠的反应根据本领域技术人员公知的 Bücherer 或 Strecker 合成实施,这继而在反应产物的转化之后产生蛋氨酸或蛋氨酸的羟基类似物,如文献 Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des procédés, J 6 410-1 至 9 中所述。

[0079] 图 3 显示了根据本发明所述的丙烯醛制造方法的一个优选实施方案的详图,甘油脱水反应在气相中实施。

[0080] 在混合腔室 (A) 中获得对脱水反应器 (B) 进料的气体物流 (5),在该混合腔室 (A) 中使用热气体使甘油蒸发,所述热气体来自氧化器 (J) 中实施的氧化处理之后含水相的再循环 (3),并且还可能来自从氧化器 (J) 来的主要包含 CO_2 的气体物流的再循环 (2)。液体形式的甘油物流 (1) 任选被预加热至大约 100°C 至 200°C (其可至多为 280°C) 的温度,可以借助于喷洒或雾化喷嘴(其形成与基本上包含水、氧气和 CO_2 、以及可能地氮气的再循环物流 (3) 接触的细雾滴,该物流在气相中的热氧化处理之后或在液相热氧化情况下的蒸发阶段(未显示)之后为气态形式),将其与并流或逆流气流一起注入到该腔室中。所述喷洒喷嘴使得液态甘油物流能够通过进行机械调整(通过改变喷嘴孔口的大小与形状、流速和压力)而以细小液滴的形式分散。雾化喷嘴还包括将气体注射进喷嘴中,例如以物流 (2) 的形式,并且通常使其能够实现比用喷洒所喷嘴获得的更小的液滴尺寸。这些体系使其能够形成尺寸小于 1 毫米且优选小于 300 微米的液滴。液滴尺寸越细小,物流 (1) 蒸发得越快。

[0081] 在另一实施方案中,在文丘里效应混合器中,在注入到反应器 (B) 中之前实施液态甘油物流 (1) 和再循环物流 (3) 的均质混合。

[0082] 在图 3 显示的图示中,对进入所述反应器的物流 (5) 进行预加热所需要的能量由过热物流 (3) 和 (2) 提供。替代性地,可以将热交换器设置在混合设备 (A) 和反应器 (B) 之间。

[0083] 在 (4) 供应氧、空气或含氧气体的供料,其促进脱水反应。

[0084] 所述反应器输出的气态反应物流 (6) 可以在其进入冷凝塔 (D) 之前在热交换器 (C) 中冷却至 70°C - 200°C 并优选 110°C - 180°C 的温度,所述冷凝塔 (D) 配备有冷凝器 (E),使得主要包含水和丙烯醛的液相 (8) (该相再循环至塔 (D)) 与包含所产生丙烯醛的气体物流 (9) 分离。通常,该物流 (9) 包含水,其中丙烯醛 / 水重量比率为 $1/0.02$ 至 $1/3$ 和优选 $1/0.5$ 至 $1/2$,而且所述物流 (9) 还包含轻质副产物,例如乙醛,丙醛,丙酮和任选 O_2 和惰性气体 CO 和 CO_2 。为了从在塔 (D) 的底部离开的液体物流 (10) 汽提丙烯醛,该塔 (D) 可以在底部进料有气体物流 (7),该气体物流 (7) 主要包含来自氧化器 (J) 的 CO_2 ,所述相(phase) 的作用是汽提丙烯醛。其它气体物流能够是合适的,例如氮气物流或蒸汽物流,或设施的另一再循环物流。替代性地,可以通过在塔 (D) 的底部再沸或通过加入在顶部进料液体物流 (10) 和在底部进料如上所述气体物流的汽提塔而汽提丙烯醛。

[0085] 任选地加入有含水物流 (11) 的离开吸收塔底部的液体物流 (10) 在热交换器 (G) 和 (H) 中蒸发并以气体形式随后输送到氧化器 (J),其中所述含水物流 (11) 可能包含来自甘油原材料提纯的甘油和甲醇。替代性地,仅仅蒸发该含水物流的一部分 - 主要包含水和轻质化合物的部分 - 并随后以气态形式输送至氧化器 (J)。富集了比水更重的有机物的液体蒸发残余物要么以液体形式注射进氧化器 (J) 中,或要么从工艺中除去。

[0086] 选择氧化器 (J) 的入口温度以使得能够校正有机物质的燃烧,通常为在气相中的

催化氧化的情况下 200°C -500°C,以及在热氧化的情况下 600°C -1200°C。在 (13) 实施对于热氧化来说必需的氧气或空气或富氧空气的供料。在该回路中,可以引入包含有机杂质的气体物流 (12),由此使其能够焚化例如来自丙烯醛制造工艺下游的丙烯酸提纯设备的气态流出物。热交换器 (H) 用于回收来自氧化器输出的烟道气 (15) 的能量,以便在所述氧化器的入口预加热物流 (14)。在氧化器的出口处,气体物流 (16) 至少部分地再循环至脱水阶段 (物流 (3)),其余物流 (17) 借助于热交换器 (K) 清除部分液态水 (18) 并且在吸收塔 (D) 底部的气体物流 (7) 的形式或者以在混合阶段 (A) 入口处的气体物流 (2) 的形式再循环,如上所述,其可以在 (20) 实施气体清扫(gas purge)。

[0087] 丙烯酸的制造

[0088] 参照图 2,对于本发明所述方法的实施方案,富含丙烯醛且不含重质副产物和大部分水的相 (9) 来源于对得自脱水阶段 a) 的物流进行分离的阶段 b),该相 (9) 在反应器 (M) 中经历催化氧化以便获得包含所需丙烯酸的物流 (22)。该物流随后在阶段 e) 中经历一个或多个提纯处理 (O),使得可以回收提纯的丙烯酸 (25)。

[0089] 用于丙烯醛氧化以产生丙烯酸的反应在分子氧或包含分子氧的混合物存在下,在 200°C -350°C,优选 250°C -320°C 的温度范围,并且在 1-5 巴的压力下,在氧化催化剂存在下实施。作为氧化催化剂,使用本领域技术人员公知用于该反应的所有类型的催化剂。通常使用固体,其包含选自 Mo, V, W, Re, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Te, Sb, Bi, Pt, Pd, Ru 和 Rh 的至少一种元素,该元素以金属形式或以氧化物、硫酸盐或磷酸酯形式存在。特别地使用包含 Mo 和 / 或 V 和 / 或 W 和 / 或 Cu 和 / 或 Sb 和 / 或 Fe 作为主要成分的配方。

[0090] 氧化反应器 (M) 能够以固定床的形式、以流化床的形式或以循环流化床的形式操作。还可以使用具有模块化布置的催化剂的板式热交换器,例如文献 EP 995491、EP 1147807 或 US 2005/0020851 中所述。

[0091] 得自氧化反应的气体混合物 (22) 的构成除丙烯酸之外还有多种化合物,例如:

[0092] - 在通常采用的温度和压力下不可冷凝的轻质化合物: N₂, 未转化的 O₂, CO 和 CO₂, 由最近的(last) 氧化或通过再循环在工艺中游走(going around) 而以少量形成,

[0093] - 可冷凝的轻质化合物: 特别是来自前一阶段的残余水,由脱水反应产生或者以稀释的未转化的丙烯醛、轻质醛如甲醛和乙醛、甲酸、乙酸和丙酸的形式存在,

[0094] - 来自前一阶段的残余重质化合物: 糠醛, 苯甲醛, 马来酸, 马来酸酐, 苯甲酸, 苯酚或原白头翁素(protoanemonin)。

[0095] 为了获得对应于特定工业品级的丙烯酸,必须使该混合物 (22) 经历提纯序列,其部分地表示在例如图 4 中:

[0096] 该提纯段的第一阶段由通过逆流的(countercurrentwise) 吸收进行的提取组成。为此,气体混合物 (22) 任选地在热交换器 (N) 中的冷却之后引入吸收塔 (P) 的底部,其在此处遭遇在柱顶引入的逆流的溶剂 (23),通常是水。在通常采用的温度和压力条件(分别超过 50°C 和小于 2×10^5 Pa) 下不可冷凝的轻质化合物在该吸收塔的顶部以物流 (29) 的方式除去。该塔中采用的溶剂 (23) 是水。水可以由具有高沸点的疏水溶剂替代,例如如专利 FR2146386 和 US 5426221,以及专利 FR96/14397 中所述。用作吸收溶剂的水能够具有在该方法外部的来源,但也能够全部或部分地由得自方法中含水相再循环的水构成,例如在分离设备 (D) 中分离的水或从任选地存在于提纯序列中的共沸干燥塔的顶部物流回收的水。

根据一种替代形式,没有将水加入吸收塔中。该吸收阶段的操作条件如下:

[0097] 气态反应混合物在 130°C -250°C 的温度在塔底部引入。水在 10°C -60°C 的温度塔顶部引入。水和气态反应混合物各自的量使得水 / 丙烯酸重量比为 1/1-1/4。操作在大气压下实施。

[0098] 吸收塔 (P) 能够连接至用于蒸馏非常轻质化合物(基本上是来自于反应的未转化的丙烯醛,其以低浓度存在于吸收塔底部的回收丙烯酸水溶液中)的塔。该蒸馏塔 (Q) 在 6×10^3 - 7×10^4 Pa 的压力下操作,其在顶部进料有来自在前吸收塔底部的物流 (24) 并能够在顶部移走富含丙烯醛的丙烯酸的物流 (26),其借助于冷凝器至少部分地以液体物流 (27) 的形式再循环到吸收塔的下部,从而最终在该相同塔的顶部最终除去,其余气体物流 (28) 在压缩机 (S) 中再压缩并任选地输送到丙烯醛制造工艺中存在的氧化器。由此在这些提纯阶段结束之后获得丙烯酸在水中(重量比 1/1-4/1) 的含水混合物 (25),其不含大量未转化的丙烯醛,被称为“粗制丙烯酸”。

[0099] 取决于所需丙烯酸的级别,该混合物将经历众多专利中所述的附加处理,特别是经历在用于丙烯酸的与水不混溶的溶剂存在下实施的脱水阶段。该脱水阶段能够通过溶剂、水和丙烯酸混合物的共沸蒸馏实施,这能够在蒸馏顶部取出溶剂 / 水共沸物。在底部回收的丙烯酸随后经历轻质化合物的蒸馏(拔顶)和重质化合物的分离(尾馏分)。随后获得称为“技术级”的丙烯酸级别,该级别能够随后经历后续提纯,例如通过分级结晶进行,以产生冰(glacial)级别。

[0100] 本发明所述方法的能量优化

[0101] 本发明所述的方法中存在必须冷却和冷凝的气体物流以及必须蒸发的液体物流。压缩系统(尤其是热泵)的使用能够通过使得可将热量从最冷的介质传递到最热的介质而使热量损失最小化。热泵是热力学的器械,其操作基于制冷剂压缩循环的原理。当制冷剂被压缩并从气态行进到液态时,发生放热(冷凝)现象,这产生热量。相反,如果制冷剂压力降低,使其从液态达到气态,则发生吸热(蒸发)现象,这能够吸收热量并冷却下来。所有动作都基于闭合环路中使用的状态变化。

[0102] 在本发明所述方法中,有利地使用热泵以回收脱水反应器出口处的反应物流 (6) 中水冷凝的能量,并在阶段 b) 过程中使与富含丙烯醛的相分离的丙烯醛消耗的相蒸发。热泵能够用水或用本领域技术人员已知的任何适当制冷剂操作,例如 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷或 1, 1, 1, 3, 3- 五氟戊烷,或包含至少一种氢氯烯烃如 1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯或 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯的组合物,或按重量计包含 1-50% 甲基四氢呋喃和 5-99% 式 C_4F_9OR 的九氟丁基烷基醚的组合物,其中 R 包含 1-4 个碳原子,例如专利申请 FR2928648 中所述。

[0103] 在脱水反应在气相中实施的情况中,物流 (6) 以温度为 150°C -550°C 并优选 250°C -400°C 的气体混合物的形式离开反应器。该物流借助于第一热交换器冷却,从而使其达到 150°C -200°C 的温度。通常,该热交换器使其能够通过产生低压蒸汽而回收能量。第二热交换器使其能够将该物流冷却至 70°C -120°C 并优选 90°C -110°C 的温度,以便对吸收塔 (D) 进料,在该吸收塔 (D) 中,丙烯醛消耗的液相 (10) 与富含丙烯醛的气相 (9) 分离,并在底部离开。该液体物流 (10) 在比脱水反应器入口压力高 0. 1-3 巴的压力下,借助于温度为 110°C -200°C 并优选 130°C -160°C 的第三热交换器蒸发,从而获得气相,该气相能够与氧气混合并随后升至较高温度以便注入到热氧化器中。

[0104] 用制冷剂操作的热泵安装在上述第二和第三热交换器上,所述制冷剂能够是水或任何其它制冷剂。所述液体物流在第一热交换器中蒸发,并随后在压缩机中在 2-30 巴且优选 2-8 巴的压力下在 110°C -200°C 的温度蒸发。获得的物流在第二热交换器中冷凝,并随后降低压力和冷却以便恢复液体物流,由此形成两个热交换器之间的回路。

[0105] 此类热泵的使用将更详细地在实施例 3 中,参照图 5 描述,在图 5 中,热泵显示为虚线。

[0106] 在图 3 显示的另一构造中,反应在气相中实施,离开脱水反应器的物流 (6) 通过第一热交换器 (C) 冷却至 130°C -200°C 且优选 150°C -180°C 的温度,并随后直接注入冷凝塔 (D) 中。塔 (D) 的热平衡使得丙烯醛消耗的液体相 (10) 从底部离开而富含丙烯醛的气相 (9) 从顶部离开,所述热平衡由冷却用热交换器 (E) 提供,所述热交换器 (E) 在 50°C -100°C 且优选 60°C -90°C 的温度操作。液体物流 (10) 在比脱水反应器入口压力高 0.1-3 巴的压力下,借助于温度为 120°C -200°C 且优选 130°C -160°C 的热交换器 (G) 蒸发,从而获得气相,该气相能够与氧混合并随后在注入到热氧化器之前升至较高温度。热泵可以安装在热交换器 (E) 和 (G) 上,所述热交换器 (E) 用于蒸发制冷剂,所述制冷剂然后被压缩,继而在热交换器 (G) 中冷凝,之后膨胀并随后输送至热交换器 (E)。

[0107] 压缩制冷系统还可以以图 3 中例示的构造使用,其中脱水反应和氧化阶段在气相中实施,且其中离开脱水反应器的气体物流 (6) 由一个或多个热交换器 (C) 冷却,然后在注入到冷凝塔 (D) 之前由压缩机(没有显示在图 3 中)再压缩。塔 (D) 和一个或多个热交换器 (E) 在比反应器 (B) 高至少 1 巴且优选至少 2 巴的压力下操作。从底部回收的液体物流 (10) 然后经由一个或多个热交换器 (G) 蒸发,所述热交换器 (G) 在比热交换器 (C) 和 (E) 低至少 0.5 巴且优选至少 1.5 巴的压力和比自身操作压力高于反应器 (B) 的氧化反应器 (J) 高的压力下蒸发。

[0108] 在这些条件下,在塔 (D) 顶部发生的冷凝可以与泵 (F) 出口处的蒸发耦合,也就是说,离开所述塔顶部的气体物流能够由离开泵 (F) 的液体物流直接冷却,而该液体物流自身将被再加热。换言之,来自阶段 b) 的丙烯醛消耗的含水相至少部分地由热交换器(或多个交换器)蒸发,提供离开阶段 a) 时和阶段 b) 中的冷却,即热交换器 (C)、(E) 和 (G) 可以连接。

[0109] 有利地,从脱水反应器离开的气体物流 (6) 能够由热交换器 (C) 冷却至低温,典型地为 110°C -160°C,以便在热交换器 (C) 中产生蒸汽,该蒸汽能够在用于制造丙烯醛或丙烯酸的方法中或该方法之外的其它位置使用。

[0110] 在本发明所述的方法中采用的一个或多个热泵还能够用于制造处在足够热水平的蒸汽,其能够用于所述方法之中或之外。

[0111] 本发明所述的方法由此有助于降低燃料消耗和排放进大气中的 CO₂。

[0112] 根据本发明所述方法获得的生物来源的丙烯酸能够用于制造通过丙烯酸和任选其它不饱和单体的聚合产生的均聚物和共聚物,例如制造超吸收剂聚合物,其通过所述部分中和的酸的聚合或通过所述酸聚合继之以所得聚丙烯酸的部分中和而获得。

[0113] 根据本发明所述方法获得的生物来源的丙烯酸还能够用于通过所述酸的酯或酰胺形式的衍生物聚合而制造聚合物或共聚物。

[0114] 实验部分

[0115] 将使用 ASPEN 软件的模拟用来举例说明本发明所述的方法。百分比表达为重量%。含量小于 1% 的实体将不会提及。压力以巴(绝压)表示。

[0116] 实施例 1(参照图 3):甘油气相脱水以产生丙烯醛,以及对再循环含水相的气相热氧化

[0117] 将预加热至 200°C (17.5t/h;98.4%甘油,1.1%水)的甘油液体物流(1)和气体物流(2)(2.1t/h,191°C,7巴;85.3%CO₂,9.4%水,4.5%O₂)经由喷洒喷嘴(A)注射进与氧气流(4)(2.6t/h)混合的再循环的气体物流(3)(70.8t/h,491°C,2.8巴;49.5%水,47.6%CO₂,2.5%O₂)中。以细小液滴的形式喷洒甘油使其能够在短距离上蒸发。

[0118] 将所得气体物流(5)(93.1t/h,320°C,2.7巴;18.5%甘油,38.1%水,4.8%氧,38.1%CO₂)输送至固定床多管反应器(B),其包含 35m³多相的酸脱水催化剂并且连接至熔融盐浴。离开该反应器的是处在 320°C和 1.7巴的气体物流(6)(45.3%水,3.8%氧,9.0%丙烯醛,38.6%CO₂)。该物流在热交换器(C)中冷却至 160°C并被输送至吸收塔(D),在该吸收塔(D)的底部注射气体物流(7)(9.0t/h的底部,83°C;85.3%CO₂,9.4%水,4.5%O₂),所塔柱在顶部具有冷凝器(E)。离开该冷凝器(E)的是液相(8)(40.1t/h,70°C)(其被输送至塔(D))和富含丙烯醛的气体物流(9)(64.3t/h),其在 70°C在 1.6巴压力下离开并且包含 67.9%CO₂,13.1%丙烯醛,9.3%水,6.2%O₂和 1.1%乙醛。

[0119] 将离开塔(D)底部的丙烯醛消耗的液体物流(10)(37.8t/h,77°C;97.9%水,0.005%丙烯醛,0.5%甘油,0.4%乙酸,0.3%丙烯酸,0.4%丙酮醇,0.5%其它重质有机化合物)与含水物流(11)(1.1t/h;96.8%水,1.9%甲醇,1.3%甘油)混合并随后用泵(F)泵送,然后与气体物流(12)(57.7t/h,190°C,2.9巴;76.2%CO₂,18.8%水,1.7%O₂,1.3%CO)和氧气(13)混合(4.3t/h)并经由热交换器(G)加热至 186°C。将所得物流(14)(100.9t/h,2.8巴;48.4%水,43.6%CO₂,5.3%O₂,1.5%有机物,0.7%CO)经由热交换器(H)预加热到 458°C并注入到包含 6m³的氧化铝载铂氧化催化剂的绝热催化氧化反应器(J)中。将离开反应器(J)的烟道气(15)(100.9t/h,700°C,2.8巴;49.5%水,47.6%CO₂,2.5%O₂)经由热交换器(H)冷却至 491°C。所得物流(16)被分成已经描述过的物流(3)和物流(17)(30.1t/h,491°C,2.8巴)。借助于热交换器(K)将物流(17)冷却至 83°C。将包含 99.9%水的液相(18)移出。气相(19)(83°C,2.7巴;85.3%CO₂,9.4%水,4.5%O₂)被分成已经描述过的物流(7)、被移出的物流(20)和已经描述过的物流(21),其被压缩形成物流(2)。

[0120] 实施例 2(参照图 4):丙烯酸的制造

[0121] 将实施例 1 的气体物流(9)(64.3t/h,70°C,1.6巴;67.9%CO₂,13.1%丙烯醛,9.3%水,6.2%O₂,1.1%乙醛)通过热交换器(L)加热至 160°C并随后注入到第二固定床多管反应器(M)中,所述反应器(M)包含氧化催化剂并且连接至熔融盐浴,使得通过反应产生的热量能够移出。离开该反应器的气体物流(22)(64.3t/h;68.4%CO₂,15.8%丙烯酸,9.5%水,1.6%氧,1.1%一氧化碳,1.0%乙酸)通过热交换器(N)冷却至 160°C并随后注入到吸收塔(P)的底部。注入到该塔顶部的是水在 25°C的 9t/h 物流(23)。从该塔底部回收的是液相(24)(16.6t/h,80°C;62.0%丙烯酸,30.9%水,4.0%乙酸,2.4%甲酸)。将该液相输送至在真空中操作的塔(Q),使得丙烯酸物流(25)(15.6t/h;65%丙烯酸,27.8%水,4.2%乙酸,2.6%甲酸)得以回收。将气体物流(26)(0.9t/h,69°C,0.3巴)从塔(Q)的顶部输送到冷凝器,使得可以获得液相(27)和气相(28),所述液相(27)被送回塔(P),所述气相(28)对真空机

组(set)(R)进料。将来自该真空机组的排出物与来自塔(P)的气相(29)(57.7t/h,74℃;76.2%CO₂,18.8%水,1.7%O₂,1.3%CO)合并。该物流通过压缩机(S)再压缩并形成实施例1中描述的物流(12)。

[0122] 实施例3(参照图5):气相甘油脱水以产生丙烯醛,其被氧化成丙烯酸,以及在气相中对再循环的含水相和利用热泵进行热氧化

[0123] 将预加热至210℃的甘油液体物流(1)(17.4t/h;99.0%甘油)经由喷洒喷嘴(A)注射进再循环气体物流(3)(62.5t/h,485℃,2.8巴;68.1%水,28.7%CO₂,2.9%O₂)中并与氧气物流(4)(2.6t/h)混合。以细小液滴的形式喷洒甘油使其能够在短距离上蒸发。

[0124] 将所得气体物流(5)(82.5t/h,320℃,2.8巴;20.8%甘油,51.7%水,5.3%氧气,21.8%CO₂)输送至固定床多管反应器(B),其包含多相的酸脱水催化剂并且连接至熔融盐浴。离开该反应器的是处于320℃和1.8巴的气体物流(6)(59.8%水,4.2%氧,10.8%丙烯醛,22.4%CO₂)。在热交换器(C1)中将该物流冷却至160℃,自其回收液体重质产物的小物流(6a)(68kg/h)和气相,该气相经由热交换器(C2)冷却至102℃。这产生液相(6b)(26.7t/h;97%水)和气相(6c)(42.1%水,33.1%CO₂,6.3%O₂,14.7%丙烯醛,1.3%乙醛,1.1%CO),该气相(6c)被输送至吸收塔(D)。还将气体物流(7)(35.9t/h,123℃;76.3%CO₂,16.5%水,3.0%CO,1.9%O₂)注入到该塔(D)中。在塔(D)之上,冷凝器(E)产生液相(8)(22.6t/h,74℃,1.7巴)和富含丙烯醛的气体物流(9)(69.5t/h,74℃,1.7巴),所述液相(8)被送回塔(D),所述气体物流(9)包含65.9%CO₂,12.1%丙烯醛,10.8%水,6.0%O₂,2.4%CO,1.3%乙醛。

[0125] 该气体物流(9)由热交换器(L)加热至240℃并随后注入到包含氧化催化剂并连接至熔融盐浴的第二固定床多管反应器(M),使通过该反应产生的热量得以移出。离开该反应器的气体物流(22)(69.5t/h;66.4%CO₂,14.6%丙烯酸,11.0%水,2.6%一氧化碳,1.7%氧气,1.1%乙酸)通过热交换器(N)冷却至160℃并随后注入吸收塔(P)。将25℃水的6.5t/h物流(23)注入该塔顶部。从该塔底部回收的是液相(24),其被输送至在真空下操作的塔(Q),使得丙烯酸物流(25)(15.5t/h;64.9%丙烯酸,26.7%水,4.9%乙酸,3.0%甲酸)能够被回收。气体物流(26)(1.6t/h,72℃,0.3巴)从塔(Q)顶部输送进冷凝器中并随后输送进塔(P)中。来自塔(P)的气相(29)(60.5t/h,72℃,1.1巴;76.3%CO₂,16.5%水,1.9%O₂,3.0%CO)由压缩机(S)部分地再压缩至1.7巴并形成如上所述的物流(7)。其它部分经由压缩机(T)压缩至2.9巴以产生物流(30)。

[0126] 离开塔(D)底部的丙烯醛消耗的液体物流(10)(22.2t/h,85℃;98.9%水,0.03%丙烯醛)与物流(6b)混合,由泵(F)泵送并随后在热交换器(G1)和(G2)中蒸发以产生气体物流(14a)(48.3t/h,135℃,2.9巴;98.2%水)和液体物流(14b),其与物流(6a)混合并直接注入热氧化器(J)。物流(14a)和(30)与氧气物流(32)(4.6t/h)混合以形成物流(14c),其经由热交换器(H)和(K)加热至977℃并随后注入热氧化器。离开热氧化器的所得物流(15)(79.3t/h,1199℃;68.1%水,28.7%CO₂,2.9%O₂)被分成物流(18a)(16.8t/h)和物流(17),所述物流(18a)经由热交换器(H)冷却至189℃并随后移出,所述物流(17)经由热交换器(K)冷却至485℃以形成已经描述过的物流(3)。

[0127] 用蒸汽操作的热泵安装在热交换器(C2)和(G1)上并且由虚线显示。液态水物流(33)(26.2t/h,25℃)在热交换器(C2)(100℃,1巴)中蒸发并随后由压缩机(R)至压缩3.5巴,处于270℃。所得物流(35)在热交换器(G1)中冷凝,然后膨胀和冷却以产生物流

(33)。

[0128] 实施例 4(根据本发明)：

[0129] 通过用磷钨酸水溶液(3.9克磷钨酸在5.7克水中)浸渍粒径降低至300-500微米的二氧化钛(15.4g)的孔体积而制备脱水酸催化剂。将所述催化剂在处于110°C的通风烘箱中干燥并随后在500°C锻烧3小时。将7毫升体积的脱水催化剂引入竖直地放置在加热至280°C的烘箱中的直径13毫米的316升不锈钢反应器中。

[0130] 将流速15g/h的包含50wt%纯甘油和50%水的溶液与分别1.2和18Nl/h的氧气流和氮气流混合,并随后输送至将该混合物加热至280°C并且连接至所述反应器的蒸发器(vaporizer)。

[0131] 离开该反应器的气态流出物要么被输送至初始包含冷却至0°C的120和80克水的两个串联阱中,由此完全捕获丙烯醛以进行物料平衡,要么被输送至冷却至0°C的槽罐以便捕获大部分水和通过该反应产生的重质产物。测量整个实验过程中跨越该反应器的压降。

[0132] 用填充水的串联阱一方面从时间t=2小时到t=3小时30分钟以及从时间t=21小时到t=22小时30分钟进行物料平衡,该阱中的甘油和丙烯醛含量由气相色谱测量。根据下式计算甘油转化率和丙烯醛产率：

[0133] 甘油转化率(%)=((所述平衡期间注入反应器中的甘油摩尔数)-(两个阱中回收的甘油摩尔数))/(所述平衡期间注入反应器中的甘油摩尔数)×100；

[0134] 丙烯醛产率(%)=(两个阱中回收的甘油摩尔数)/(所述平衡期间注入反应器中的甘油摩尔数)×100。

[0135] 实验结果在以下表1中给出。

[0136] 此外,在时间t=1小时和时间t=2小时之间,以及在时间t=3小时30分钟和时间t=21小时之间将大部分水和重质产物收集在所述槽罐中。该水溶液然后在加热至30°C并且部分真空的旋转蒸发器中处理2小时,由此蒸发丙烯醛。该槽罐中的收集和该蒸发用来模拟图1中显示的步骤(D)。

[0137] 为了模拟图1的步骤(J)、(A)和(B),将包含1.5毫升Haldor Topsoe CK307氧化催化剂的第二反应器连接至所述包含脱水催化剂的反应器。将5.5g/h的回收的水溶液物流与分别2.4和18Nl/h的氧气物流和氮气物流混合,并随后输送至蒸发器,所述蒸发器将该混合物加热至300°C并且连接至所述包含氧化催化剂的反应器。在所述氧化反应器和脱水反应器之间注入9.4g/h的80%甘油水溶液物流。将氧化反应器保持在300°C区域(zone)并将脱水反应器保持在280°C区域。

[0138] 如上进行物料平衡且结果在表1中给出。

[0139] 实施例 5(对比)

[0140] 以与实施例4相同的方式,用包含50wt%纯甘油和50%水的溶液进行甘油脱水反应,并使大部分水和重质产物(其在加热至30°C且部分真空的旋转蒸发器中经历2小时,由此蒸发丙烯醛)收集在槽罐中。

[0141] 然后将包含水和重质再循环产物的回收水溶液直接与纯甘油混合以制备50%甘油溶液,并重复甘油脱水实验。在3小时30分钟期间,观察到跨越反应器的0.1巴压降,然后逐渐提高压力以在5小时后达到0.3巴并在7小时后超过1巴。由于压降的指数式增加,实验不能进一步继续。

[0142] 结果在表 1 中给出。

[0143] 当使用包含重质产物的再循环水时,观察到反应器阻塞后压力非常急剧的增长。

[0144] 表 1

[0145]

	2h/21h 后的甘油转化率 (%)	2h/21h 后的丙烯醛产率 (%)	2h/5h/21h 后的压降 (bar)
实施例 4: 甘油/水	>99%/80%	70%/48%	0.1/0.1/0.1
实施例 4: 甘油/再循环水冷凝物, 具有氧化反应器	>99%/79%	70%/46%	0.1/0.1/0.1
实施例 5(对比例): 甘油/水和重质产物,在 没有氧化步骤的情况下再 循环	>99%/-	70%/-	0.1/0.3/>1

[0146] 实施例 6:气相甘油脱水以产生丙烯醛,其被氧化成丙烯酸,以及在气相中在大气压下对再循环的含水相进行热氧化

[0147] 将预加热至 275°C 的液体甘油物流 (1) (17.4t/h; 99.0% 甘油) 经由文丘里混合器注入再循环气体物流 (3) (50.6t/h, 442°C, 3.0 巴; 59.1% 氮气, 25.3% 水, 12.1% CO₂, 2.5% O₂, 1.0% 氩气) 中, 与空气物流 (4) (20.6t/h, 172°C, 3.0 巴) 和蒸汽 (4.3t/h, 134°C, 3.0 巴) 混合。该文丘里效应混合器用来以短距离蒸发甘油。

[0148] 将所得气体物流 (5) (92.8t/h, 240°C, 2.8 巴; 18.5% 甘油, 18.5% 水, 6.4% 氧, 6.6% CO₂, 49.0% 氮气) 输送至固定床多管反应器 (B), 其包含多相的酸脱水催化剂并且连接至熔融盐浴。离开该反应器的是处于 320°C 和 1.8 巴的气体物流 (6) (49.0% 氮气, 25.7% 水, 5.4% 氧, 9.0% 丙烯醛, 7.2% CO₂)。在热交换器 (C1) 中将该物流冷却至 193°C 并随后在热交换器 (C2) 中冷却至 120°C, 自其回收液体重质产物的小物流 (6b) (0.2t/h) 和气相 (6c) (92.6t/h, 120°C, 1.7 巴; 49.1% 氮气, 25.8% 水, 7.2% CO₂, 5.4% O₂, 9.1% 丙烯醛), 该气相被输送至吸收塔 (D)。在塔 (D) 的顶部, 冷凝器 (E) 产生液相 (8) (14.3t/h, 74°C, 1.7 巴) 和富含丙烯醛的气体物流 (9) (79.4t/h, 74°C, 1.7 巴), 所述液相 (8) 被送回塔 (D), 所述气体物流 (9) 包含 8.4% CO₂, 10.5% 丙烯醛, 14.2% 水, 6.3% O₂ 和 57.3% 氮气。该气体物流 (9) 由已经描述过的热交换器 (C1) 加热至 240°C, 并随后注入到包含氧化催化剂并连接至熔融盐浴的第二固定床多管反应器 (M), 使通过该反应产生的热量得以移出。离开该反应器的气体物流 (22) (79.4t/h; 8.8% CO₂, 12.7% 丙烯酸, 14.4% 水, 57.3% 氮气, 2.6% 氧) 通过热交换器 (N) 冷却至 160°C 并随后注入吸收塔 (P)。将 25°C 水的 10.4t/h 物流 (23) 注入该塔顶部。从该塔底部回收的是液相 (24), 其被输送至在真空下操作的塔 (Q), 使得丙烯酸物流 (25) (18.2t/h; 55.1% 丙烯酸, 38.6% 水, 3.7% 乙酸, 2.2% 甲酸) 能够从该塔 (Q) 底部移出。气体物流 (26) 从塔 (Q) 顶部输送进冷凝器中并随后输送进塔 (P) 中。来自该塔 (P) 的气相 (29) (71.6t/h, 70°C, 1.1 巴) 由 9.8% CO₂, 20.6% 水, 2.9% O₂, 1.0% 氩气, 1.0% CO 和 63.5% 氮

气组成。

[0149] 离开塔 (D) 底部的丙烯醛消耗的液体物流 (10) (13.2t/h, 89℃ ;95.4% 水, 1.0% 羟基丙酮) 与物流 (6b) 和得自丙烯酸物流 (25) (1.2t/h ;100% 有机化合物) 的提纯的物流和再循环水的另一物流 (1.2t/h) 混合。该混合物经由热交换器 (G) 蒸发以产生气体物流 (14a) (15.4t/h, 133℃, 1.9 巴 ;88.4% 水, 1.3% 丙烯酸, 5.1% 乙酸, 2.7% 甲酸) 和液体物流 (14b) (0.4t/h), 该物流 (14b) 被直接注入到热氧化器 (J)。物流 (14a) 和 (29) 与空气 (40.5t/h, 1.2 巴) 和天然气 (1.0t/h) 的物流 (32) 混合以形成物流 (14c), 其经由热交换器 (H) 和 (K) 加热至 450℃ 并随后注入热氧化器, 该热氧化器在大气压操作。离开热氧化器的所得物流 (15) (128.9t/h, 大气压, 1026℃ ;25.3% 水, 12.1%CO₂, 2.5%O₂, 59.1% 氮气, 1.0% 氩气) 由已经描述过的热交换器 (H) 冷却至 702℃ 并由热交换器 (H1) 冷却至 670℃, 然后被分成物流 (18a) (78.4t/h) 和物流 (17) (50.6t/h), 所述物流 (18a) 经由热交换器 (H2) 和 (H3) 冷却至 170℃ 并随后经由管道移出。物流 (17) 经由热交换器 (K) 冷却至 160℃ 并随后压缩至 3.0 巴和 352℃, 并经由已经描述过的热交换器 (H1) 过热至 442℃ 以形成已经描述过的物流 (3)。

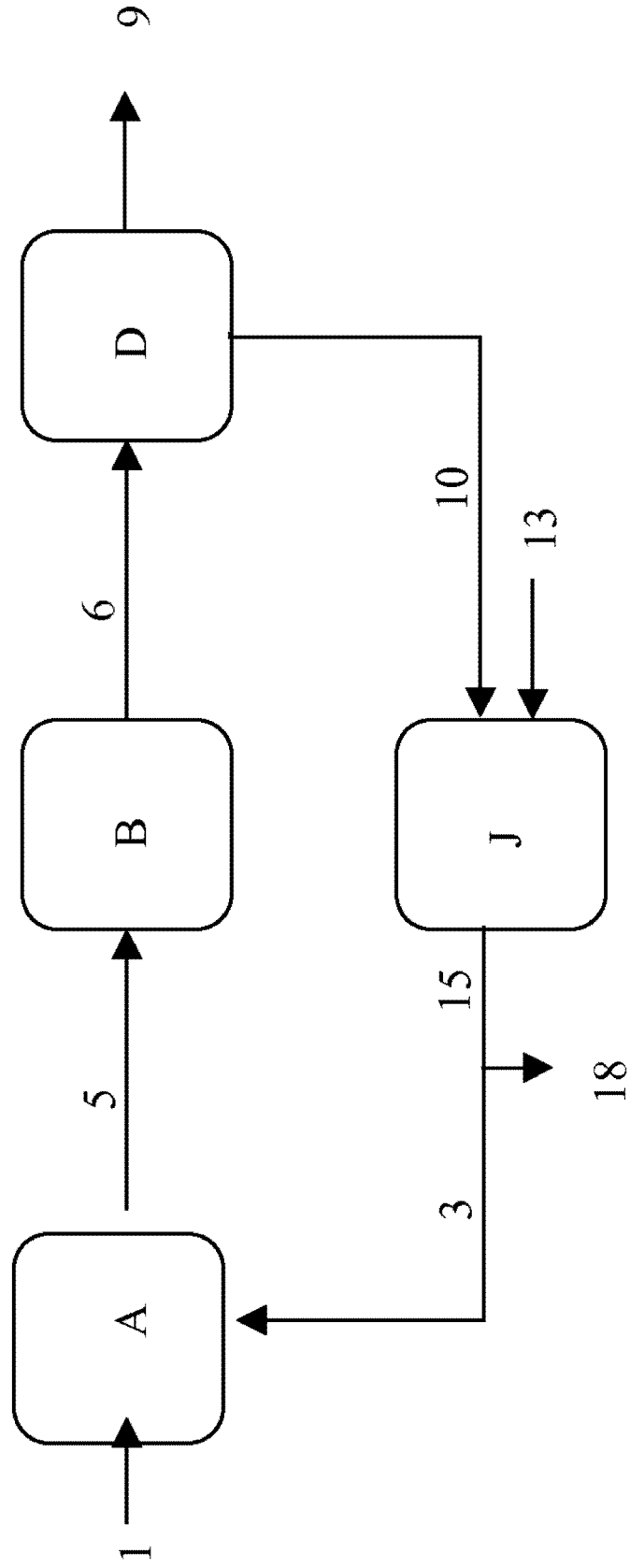


图 1

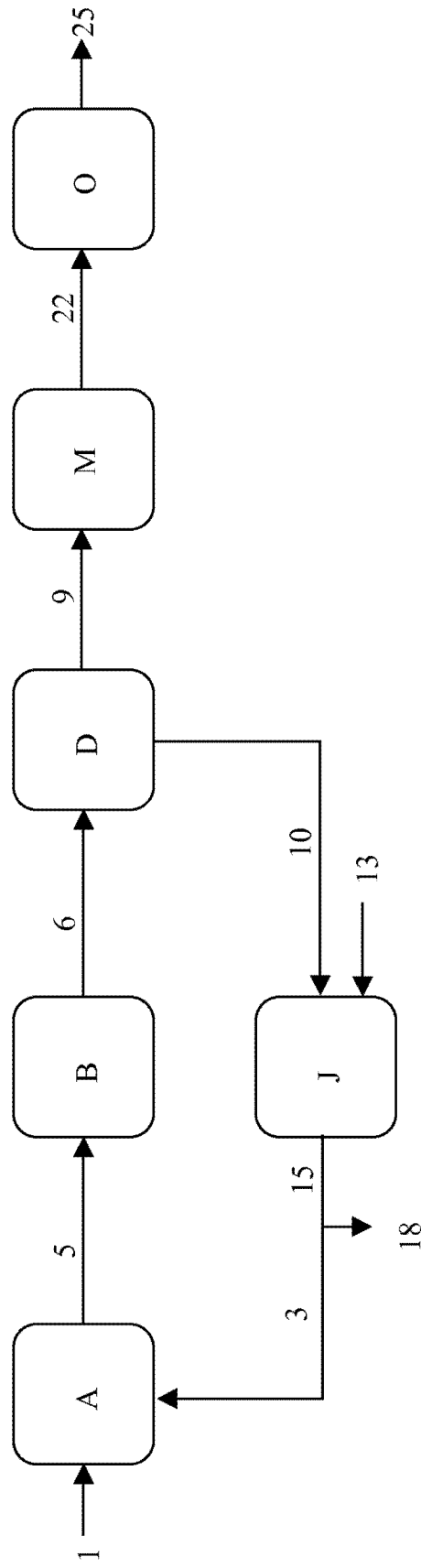


图 2

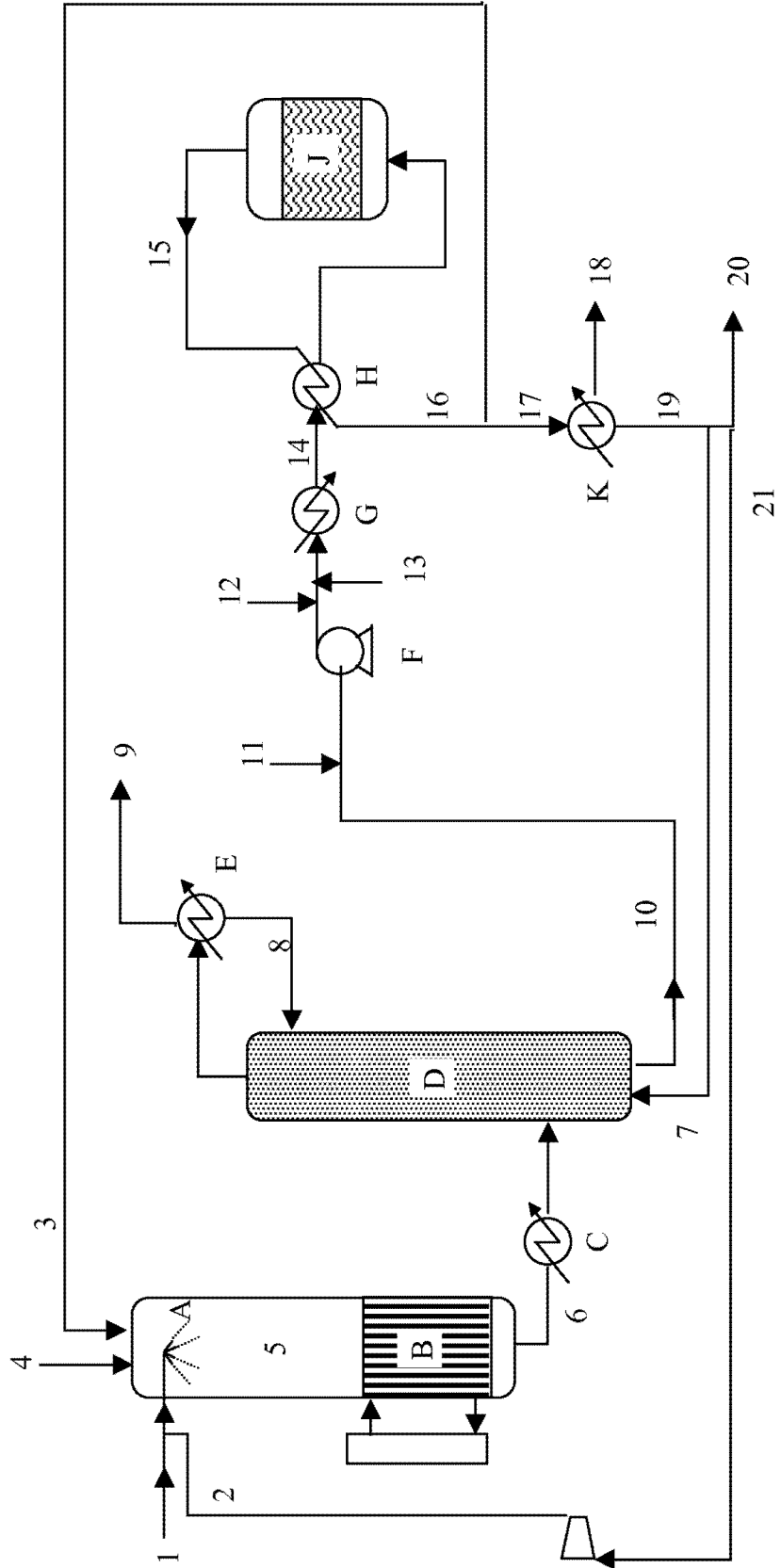


图 3

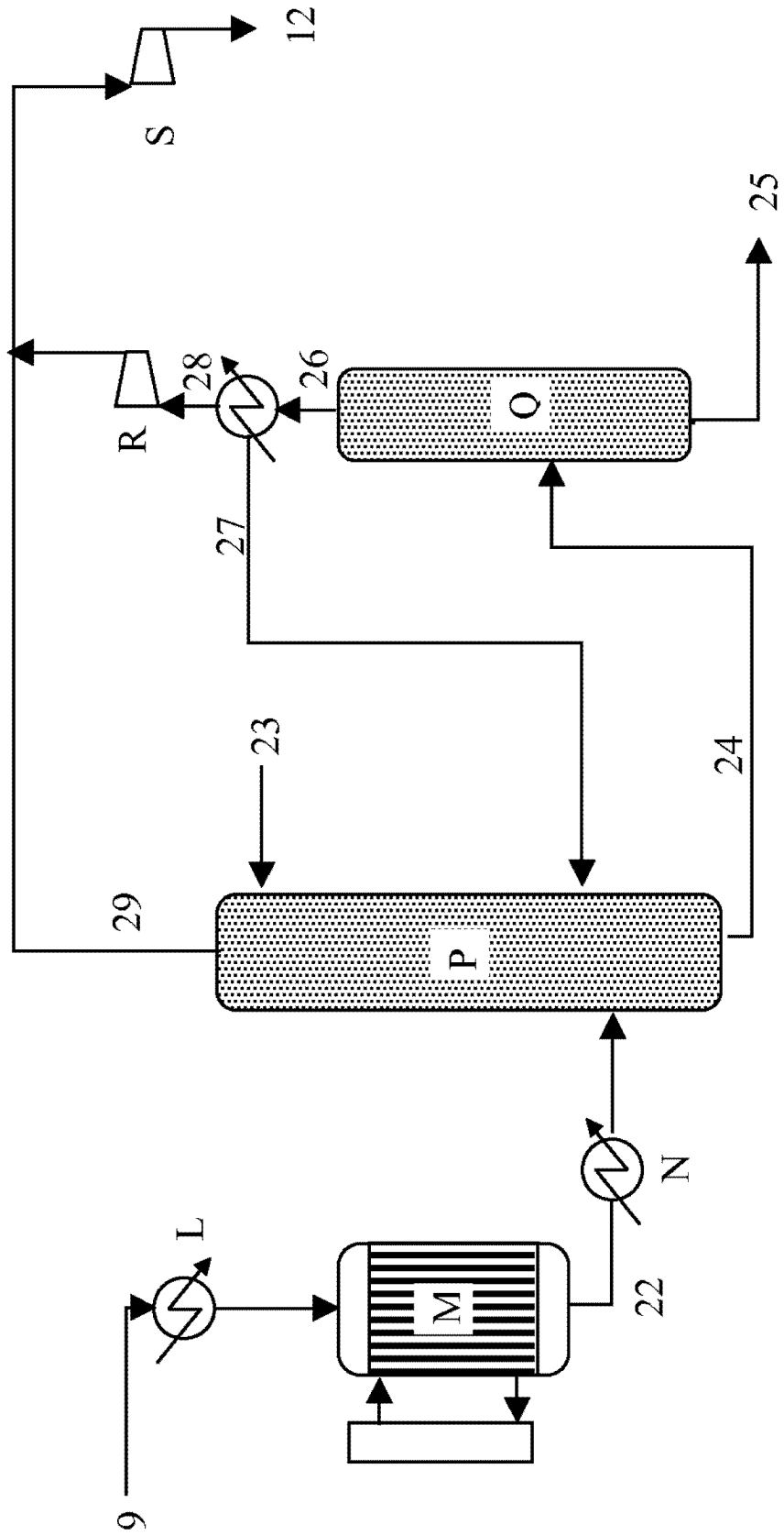


图 4

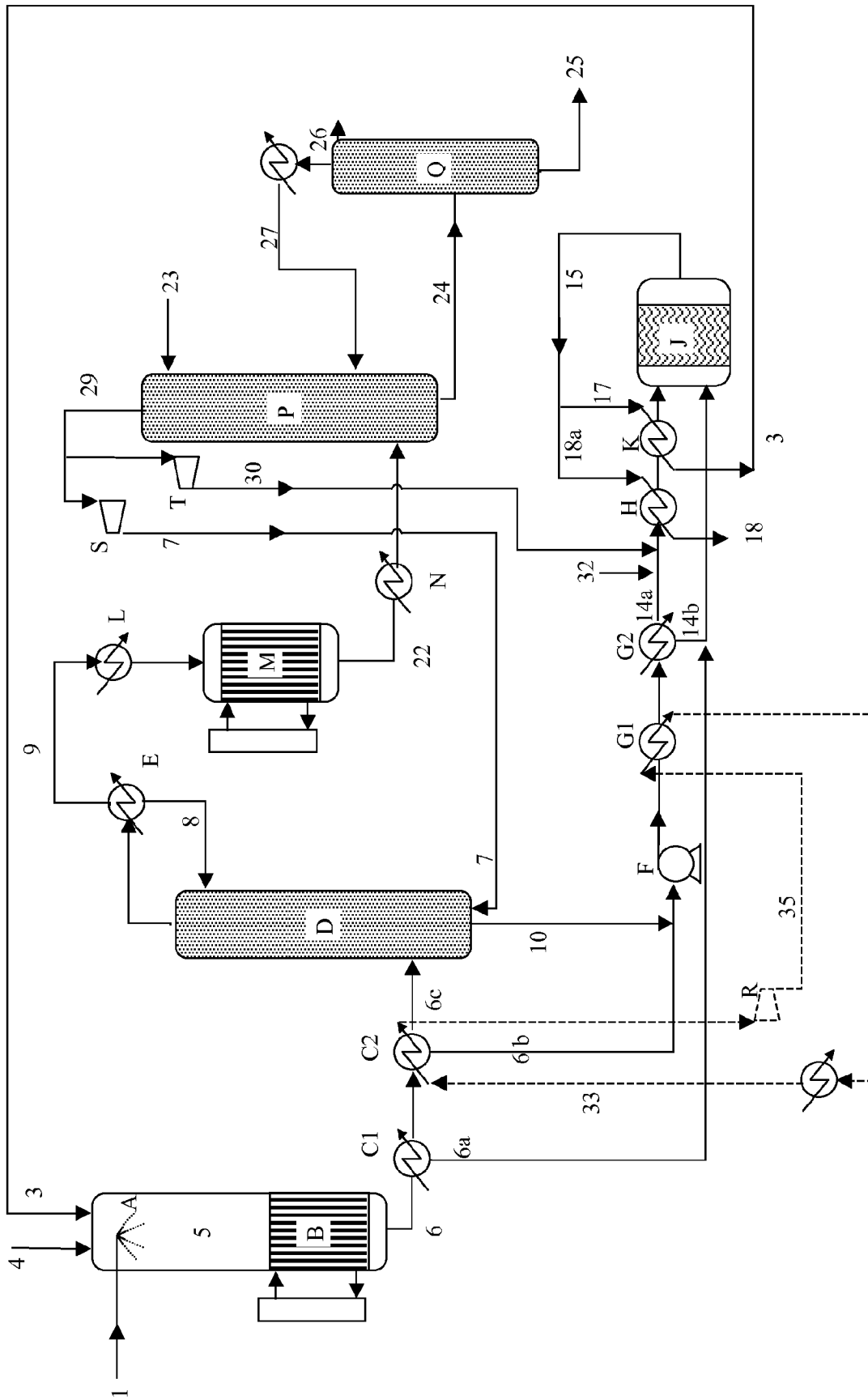


图 5