



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101410361 B

(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 200680050177.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006.10.31

C07C 29/132(2006.01)

(30) 优先权数据

C07C 29/145(2006.01)

60/731,673 2005.10.31 US

C07C 49/17(2006.01)

11/510,992 2006.08.28 US

C09K 5/20(2006.01)

C07C 45/52(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008.06.30

WO 2005095536 A2, 2005.10.13, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

审查员 胡杨

PCT/US2006/042707 2006.10.31

(87) PCT申请的公布数据

W02007/053705 EN 2007.05.10

(73) 专利权人 密苏里大学管委会

地址 美国密苏里州

专利权人 可再生替代品有限公司

(72) 发明人 加伦·J·祖佩斯

威廉·鲁斯蒂·萨特林

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 韩克飞

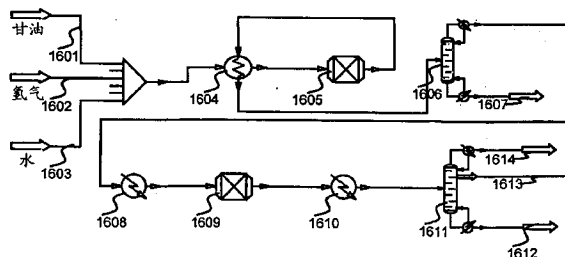
权利要求书1页 说明书61页 附图11页

(54) 发明名称

由甘油产生低级醇的方法

(57) 摘要

反应分离方法以高收率将甘油转化为沸点低于 2000°C 的低级醇。在 150°C 至 2500°C 的温度下和在 1bar 至 25bar 的压力下经由丙酮醇中间体实现天然甘油向丙二醇的转化。丙二醇的优选应用是作为防冻剂、除冰化合物或防冰化合物。用于该方法的优选催化剂为铜-铬。



1. 将甘油转化为产物的方法,其高选择性地形成丙酮醇和丙二醇的混合物并低选择性地形成乙二醇,所述方法包括:

提供气相反应混合物,所述气相反应混合物基本不包含液体,并且含有甘油和氢气,所述甘油具有 0.01bar 至 0.5bar 甘油的甘油分压,所述氢气具有 0.01bar 至 5bar 氢气的氢气分压,以及所述反应混合物保持在 0.02bar 至 10bar 的总压力;

使所述气相反应混合物在 180℃至 240℃的温度下与多相催化剂接触以形成丙酮醇和丙二醇的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述接触步骤的反应条件包括甘油的分压低于所述反应混合物中甘油的露点分压并高于所述反应混合物中甘油的露点分压的四分之一。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述甘油的分压高于所述反应混合物中甘油的露点分压的二分之一。

由甘油产生低级醇的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请是 2006 年 8 月 28 日提交的美国申请序列号 11/510,992 的部分继续申请,其要求 2005 年 10 月 31 日提交的美国临时申请序列号 60/731,673 的优先权;并且本申请是 2005 年 3 月 24 日提交的美国申请序列号 11/088,603 的部分继续申请,其要求 2004 年 3 月 25 日提交的美国临时申请序列号 60/556,334 的优先权;并且本申请是 2004 年 4 月 21 日提交的美国申请序列号 10/420,047 的部分继续申请,其要求 2002 年 4 月 22 日提交的美国临时申请序列号 60/374,292 和 2002 年 9 月 13 日提交的美国临时申请序列号 60/410,324 的优先权,所有这些均以参考的形式并入本文。

[0003] 背景

[0004] 1. 发明领域

[0005] 本发明大体上涉及增值处理脂和油以得到甘油和甘油衍生物的方法。更具体地,所述方法将甘油转化为丙酮醇和 / 或丙二醇,丙二醇也称为 1,2-丙二醇。所述方法可得到基于甘油的产物和甘油衍生物,例如防冻剂和其它产物。

[0006] 2. 相关技术的描述

[0007] 甘油氢化以形成其它产物的现有方法通常的特征为需要过高的温度和压力。例如,高温可降解反应产物。数百 bar 的工作压力引起安全问题并增加了实施这些方法的资金成本。大多数这样的方法产生大量杂质,需要高成本的纯化步骤以分离期望的反应产物。

[0008] 在一实例中,使用催化剂对天然甘油进行常规处理得到丙二醇,例如美国专利第 5,616,817、4,642,394、5,214,219 和 5,276,181 号所报道的。这些专利报道了成功的甘油氢化以形成丙二醇。这些专利所示的方法均没有提供适用于防冻剂的直接反应产物混合物。也均没有提供适当优化所得的直接用作防冻剂的反应产物混合物的工艺操作条件和反应。也均没有提及未精炼的粗天然甘油原料的用途,并且这些方法均不是基于反应蒸馏。通常,现有方法

[0009] 授予 Schuster 等人的美国专利第 5,616,817 号描述了催化氢化甘油,以诸如 92% 的高收率制备丙二醇,伴随形成正丙醇和低级醇。使用钴、铜、锰和钼的混合催化剂使甘油的转化基本完全。氢化条件包括 100bar 至 700bar 的压力和 180°C 至 270°C 的温度。优选的工艺操作条件包括 200bar 至 325bar 的压力和 200°C 至 250°C 的温度。这是由于 Schuster 等人确定较低的压力导致不完全的反应,并且较高的压力增加形成短链醇。可使用粗甘油给料,如得自的脂和油的酯交换反应的粗甘油,但需要通过最短路蒸馏精炼以除去污染物,例如通常用于酯交换方法的硫酸等。给料应当含有不高于 20% 重量比的水的高纯度甘油。

[0010] 授予 Che 等人的美国专利第 4,642,394 号描述了使用含有钨和第 VIII 族金属的催化剂对甘油进行催化氢化的方法。工艺操作条件包括 100psi 至 15,000psi 的压力和 75°C 至 250°C 的温度。优选的工艺操作条件包括 100°C 至 200°C 的温度和 200psi 至 10,000psi 的压力。该反应使用碱性反应条件,所述碱性反应条件例如可由胺或酰胺溶剂、金属氢氧化物、金属碳酸盐、季铵化合物等提供。溶剂的浓度可为 5ml 至 100ml 溶剂每克甘油。一氧化碳用于稳定和活化催化剂。能够实际应用的实施例显示,通过使用不同的催化剂可改变该

方法的收率,例如基于所报道的甘油试剂的重量,可调节丙二醇的收率从 0% 至 36%。

[0011] 授予 Casale 等人的美国专利第 5,214,219 号和授予 Matsumura 等人的美国专利第 5,266,181 号描述了使用铜 / 锌催化剂的甘油催化氢化。工艺操作条件包括 5MPa 至 20MPa 的压力和超过 200°C 的温度。优选的工艺操作条件包括 10MPa 至 15MPa 的压力和 220°C 至 280°C 的温度。甘油的浓度可为水或醇中 20% 至 60% 重量比,并优选为水或醇中 30% 至 40% 重量比。可调节反应以产生大量烃类气体和 / 或乳酸,使得当乳酸形成较低时气体产生较高,以及当气体产生较低时乳酸形成较高。该差异是加入到溶剂中碱含量的函数,所述碱即氢氧化钠。醇反应产物可为反应混合物中烃产物的 0% 至 13% 摩尔百分比,以及丙二醇为 27% 至 80%。甘油转化率为 6% 至 100%。

[0012] 概述

[0013] 本发明公开的手段通过从天然甘油原料的氢化以非常高收率和纯度产生增值的产物来提升现有技术并克服上文提出的问题。在另外方面中,本公开适合制造不要求非常高收率和纯度的产物,如防冻剂。

[0014] 一方面,高选择性地 将甘油转化为丙酮醇的方法开始于提供具有 50% 或更少重量比的水的含甘油物质。该物质可以例如是制造生物柴油的副产物。使含甘油物质与能够氢化甘油的催化剂接触,以形成反应混合物。确立的反应混合物的反应条件包括 150°C 至 250°C 的温度和 0.1bar 至 25bar 的压力。使反应混合物在反应条件下反应以便使甘油脱水,形成作为反应产物的丙酮醇。可将反应在高至 270°C、280°C 或甚至 290°C 或 300°C 的温度下进行;然而,使用这些增加的温度导致反应产物的热降解并伴随死反应 (die-reaction),因此不推荐用于要求高纯度反应产物的应用。试剂流中包含增加量的水有助于改善选择性。有可能根据一个或多个下文所述的实施方案使用该方法,例如以超过 85% 或甚至 95% 的高收率得到 90% 或甚至 98% 纯度的丙二醇。该范围的低端优选为至少 150°C 以完全活化催化剂并加速反应,但在某些实施方案中,在低于 150°C 的范围,例如在低至 80°C 进行反应是可行的。

[0015] 在各种其它方面中,含甘油原料优选含有 5% 至 15% 重量比的水。催化剂可以是含有来自周期表第 I 族和第 VIII 族的至少一种元素的多相催化剂。催化剂可以是多相催化剂,其包括至少一种选自钯、镍、铈、铜、锌、铬或其组合的物质。脱水催化剂例如可含有 5wt% 至 95wt% 的铬,并可由以 CuO 表示的铜成分和以 Cr₂O₃ 表示的铬成分组成,CuO 含量为 30wt% 至 80wt% 以及 Cr₂O₃ 含量为 20wt% 至 60wt%。在一实施例中,在含有 40wt% 至 60wt% 的 CuO 和 40wt% 至 50wt% 的 Cr₂O₃ 时,催化剂可被表示为 Cr₂O₃。氢气的存在将这些氧化物还原为其还原形式,这是用于丙酮醇氢化的催化剂的活性形式。

[0016] 可加入少量氢气以防止丙酮醇反应产物在形成时从反应混合物中的其它烃类物质清除氢。若丙酮醇是期望的最终产物,则氢气的分压可以足够低,例如约 0.1bar,以防止丙酮醇大量转化为丙二醇。

[0017] 可加入更大量氢气以有助于丙酮醇转化为其它产物。当在前述反应条件下加入氢气时,相应的主要产物是丙二醇。

[0018] 有可能使用气流从反应混合物中汽提反应产物,其中这样的反应产物可包括丙酮醇和丙二醇。在一实施方案中,含甘油物质在液相中并且所述方法必须在反应步骤中除去反应产物。这可通过与气体接触而改变分压,以有助于丙酮醇以蒸汽的形式从反应混合物

中选择性地释放来完成,所述气体如氮气或对反应混合物和丙酮醇反应产物基本惰性的惰性气体。

[0019] 可将丙酮醇冷凝并进一步反应以形成下游产物,例如通过与氢气反应产生丙二醇或乳醛(lactaldehyde)。为此目的的冷凝器在 25°C 至 150°C 下适当地运行,更优选在 25°C 至 60°C 下适当地运行。用于高选择性地将丙酮醇转化为丙二醇的一方法必须使含有少于 50% 重量比的水的含丙酮醇原料与能够氢化丙酮醇的催化剂接触以形成反应混合物;并在 1bar 至 500bar 的压力下将反应混合物加热到 50°C 至 250°C 以形成丙二醇。

[0020] 在另一实施方案中,从初始反应混合物中汽提反应产物的气体可与丙酮醇反应产物反应,例如氢气可与丙酮醇反应。因此,为了该作用,可与氢气一起添加汽提气,使得冷凝得到不同的反应产物。该不同的反应产物可以是丙二醇。可将未使用的氢气从冷凝器循环回反应容器。

[0021] 有助于反应的更优选温度范围是 180°C 至 220°C。更优选压力范围是 1bar 至 20bar,其中 1bar 至 15bar 和 1bar 至 5bar 的低压可得到特别纯的产物。反应可在浆液相中持续一段时间,反应被催化剂限定为 0.1 小时至 96 小时,如 4 小时至 46 小时或 4 小时至 28 小时。有可能在较高的催化剂负载下进行反应,甚至在气相进行反应,此时反应时间大大缩短,为 0.001 小时至 8 小时,或更优选为 0.002 小时至 1 小时,或甚至更优选为 0.05 小时至 0.5 小时。

[0022] 在另一实施方案中,反应不要求甘油给料,但可以是多羟基物质,如三碳或更高的糖或多糖。对于这些物质所使用的工艺设备可形成沸点低于 200°C 的醇产物。

[0023] 间歇反应器流出物可用作防冻剂、防冰剂或除冰剂,例如可从甘油酯的 C₁ 至 C₄ 烷基醇醇解的粗甘油副产物得到的产物。可选的甘油来源是甘油酯水解的粗产物。这样的物质以不含水计可含有约 0.5% 至约 60% 的甘油和约 20% 至约 85% 的丙二醇。另一这样的组合物以不含水计可含有约 10% 至约 35% 的甘油、约 40% 至约 75% 的丙二醇和约 0.2% 至约 10% 的 C₁ 至 C₄ 烷基醇。组合物还可含有约 1% 至 15% 来自甘油反应的残余副产物。

[0024] 在一实施方案中,用于从甘油酯的 C₁ 至 C₄ 烷基醇醇解的粗甘油副产物产生防冻剂的方法必须将粗甘油中和以达到 pH 5 至 12。然后从粗甘油中分离 C₁ 至 C₄ 醇和水,使得水和 C₁ 至 C₄ 醇的组合浓度低于约 5(wt)%。在约 0.1bar 至 200bar 的压力和约 100°C 和 280°C 的温度下,使分离的粗甘油与氢化催化剂和氢气接触足以使甘油的转化达到 60% 至 90% 的一段时间,所述甘油的转化是基于粗甘油中甘油的量。压力更优选为 0.1bar 至 25bar 并且甚至更优选为 1bar 至 20bar。可通过在超过约 60°C 的温度下进行快速分离或通过热扩散实现 C₁ 至 C₄ 醇和水的分离。氢化催化剂可含有下列至少一种金属:钯、镍、锌、铜、铂、铑、铬和钌。

[0025] 可进行气相反应,将甘油高选择性地转化为产物丙二醇并低选择性地转化为乙二醇。反应开始于提供气相反应混合物,其基本不含液体并含有:甘油,甘油的分压为 0.01bar 至 0.5bar 的甘油;以及氢气,氢气的分压为 0.01bar 至 25bar 的氢气。将反应混合物保持在 0.02bar 至 25bar 的总压力并在 150°C 至 280°C 的温度下与多相催化剂接触以形成丙二醇。

[0026] 在气相反应中,甘油的分压优选低于反应混合物中甘油的露点分压,并高于反应混合物中甘油的露点分压的四分之一。该分压还优选高于反应混合物中甘油的露点分压的

二分之一。气相反应混合物基本不含有液体,并且其甘油分压为 0.01bar 至 0.5bar 的甘油以及其氢气分压为 0.01bar 至 5bar 的氢气;并且可在 150℃至 280℃的温度下进行反应,以通过使用上述相同的催化剂促进反应。反应总压力可为 0.02bar 至 5bar。

[0027] 可调整该方法,高选择性地产生增加量的乳醛。这是通过将含有少于 50%重量比的水的含甘油原料与能够使甘油脱水的催化剂组合以形成反应混合物;并在 0.01bar 至 25bar 的压力下将反应混合物加热到 150℃至 200℃。该反应的优选温度范围为 165℃至 185℃,同时压力为 0.02bar 至 2bar。乳醛冷凝器可在 0℃至 140℃的温度下运行。

[0028] 可高纯度地产生丙二醇产物,尤其是从气相反应中。可通过向所述丙二醇产物中加入碱以达到高于 8.0 的 pH 并从 pH 高于 8.0 的产物中蒸馏丙二醇而进一步纯化丙二醇反应产物。所述碱可选自氢氧化钠、氢氧化钾或氧化钙。

[0029] 尽管优选间歇反应器,其它适当的反应器类型包括浆液间歇反应器 (slurry batch reactor)、滴流床反应器 (trickle bed reactor) 以及茶包反应器 (teabag reactor)。用于高度放热反应的一反应器包括含有 U 形管的外壳,其方向为 U 形管的 U 形端朝向上方。外壳具有上部可移动头,其中可通过移除上部的头从上方在外壳和管之间负载催化剂。在外壳和 U 形管之间的空间的最下部分中以 2 至 24 英寸的深度放置惰性填充物。

[0030] 附图的简要说明

[0031] 图 1 是示意性流程框图,其说明带有反应器、冷凝器和冷凝物槽以及未反应氢气循环的优选反应器-分离器。

[0032] 图 2 是所提出的甘油经由丙酮醇中间体转化为丙二醇的反应机理的示意图。

[0033] 图 3 是所提出的将甘油转化为丙酮醇,然后将丙酮醇转化为丙二醇的两步可选择实施方案的示意图,其中应当注意,通过不存在氢气可防止图 2 的机理得到丙二醇产物。

[0034] 图 4 是所提出的将甘油转化为丙酮醇,然后将丙酮醇转化为丙二醇的两步可选择实施方案的示意图,其中工艺设备还可用于不经中间步骤制备丙二醇。

[0035] 图 5 是可用于说明图 4 或 6 的工艺设备的实验室工艺设备的示意图。

[0036] 图 6 是所提出的将甘油转化为丙酮醇,然后将丙酮醇转化为丙二醇的两步可选择实施方案的示意图,其中将氢气以较低压力用于第一反应器,并将水从第一反应器的蒸汽流出物中除去,以允许将水从系统放空。

[0037] 图 7 是示意性流程框图,其说明带有蒸发器、反应器和冷凝器的填充床反应器。

[0038] 图 8 显示甘油至丙二醇反应在 220℃和 240℃的温度下的压力依赖。

[0039] 图 9 显示在 220℃下甘油至丙二醇反应中 H_2 :甘油摩尔比对催化剂生产率的影响。

[0040] 图 10 显示在 220℃下甘油至 PG 反应中 H_2 :甘油摩尔比对催化剂生产率的影响。

[0041] 图 11A、11B 和 11C 显示优选的反应器构造。

[0042] 图 12A 和 12B 显示中间工厂规模反应器。

[0043] 图 13 说明填充床反应器,其带有向反应器的任选气体给料。

[0044] 图 14 是示意性流程框图,其说明优选的填充床反应器系统,其包括产物循环以改善温度控制,以及在分离器中纯化反应器流出物。

[0045] 图 15 是示意性流程框图,其说明优选的填充床反应器系统,其包括产物循环以改善温度控制,以及在分离器中纯化反应器流出物。

[0046] 图 16 是工艺流程图,其说明在将甘油转化为丙酮醇然后转化为丙二醇时使水、氢气和 / 或热循环,以降低副产物形成的实施方案。

[0047] 优选实施方案的详细描述

[0048] 下文将以非限制性实施例的方式说明并描述从甘油原料产生低级醇以提供基于甘油和 / 或基于丙二醇的防冻剂的方法。所述低级醇例如包括丙酮醇和丙二醇。得自所述方法的反应产物混合物的优选用途包括但不限于除冰液、防冰液以及防冻剂。基于甘油和 / 或基于丙二醇的防冻剂的这些用途用无毒并且可再生的甘油衍生的防冻剂取代了有毒并且不可再生的乙二醇。在这点上,得自天然甘油的丙二醇的使用石油衍生的丙二醇的可再生选择。丙二醇的其它下游用途包括用丙二醇对乙二醇或甘油的任何代替或置换。

[0049] 由诸如甘油的多元醇反应 - 分离制备防冻剂的设备

[0050] 由甘油制备防冻剂的一方法包括在 150°C 至 250°C 的温度范围内反应,以及在某些实施方案中,该温度更优选为 180°C 至 220°C。反应在反应容器中发生。反应容器中的压力优选为 1bar 至 25bar,以及在某些实施方案中,该压力更优选为 5bar 至 18bar。工艺设备例如可包括在这些温度和压力条件下的反应器,其与冷凝器和冷凝物槽连接,其中所述冷凝器优选为在 25°C 至 150°C 下,以及在某些实施方案中优选为在 25°C 至 60°C 下。

[0051] 图 1 提供了包括反应器 - 分离器 102 的工艺设备 100 的流程框图。将例如含有甘油的多羟基原料 104 分步或连续引入反应器 - 分离器 102。将氢气 106 加入至氢气线 108,以促进反应器 - 分离器 102 中甘油 104 向丙二醇的转化。工艺温度使得蒸馏在丙二醇、短链醇和水的形成和存在下发生,丙二醇、短链醇和水蒸发并流经塔顶馏出物线 110 至冷凝器 112。大部分醇、水和丙二醇蒸汽在冷凝器 112 中冷凝并回收在冷凝物槽 114 中,用于通过卸出线 116 作为产物 118 卸出。将来自冷凝器 112 的未反应氢气和剩余蒸汽通过氢气循环线 108 循环回反应器 - 分离器 102。

[0052] 通过卸出线 116 将反应产物 118 从冷凝物槽 112 中除去,并可将来反应器 - 分离器 102 中的反应混合物通过放空线 120 周期性放空或以低流速放空从而得到放空混合物 122。当形成不挥发性反应副产物时以及当在多羟基原料 104 中存在金属或无机酸,例如残余生物柴油催化剂时,放空是必要的或期望的。优选从放空混合物 122 中回收催化剂和有用的成分,如甘油和丙二醇。

[0053] 反应器 - 分离器 102 内的反应是被催化的,并且可以周期性间隔或通过连续引入适当的催化剂 124 促进反应,催化剂 124 可以是任何适于将甘油转化为诸如丙酮醇和 / 或丙二醇的低级醇的催化剂。催化剂 124 可作为填充床存在于反应器 - 分离器内,或者可通过使用氢气 108 提供流化床或通过搅拌(未示出)来改善反应器 - 分离器 102 内催化剂 124 的分布。优选用于具有塔顶蒸汽馏出物的液相反应的搅拌的浆液反应器。将催化剂 124 与在反应器 - 分离器 102 中进行反应的多羟基原料 104 混合,以有助于断裂碳 - 氧或碳 - 碳键,包括但不限于氢化。本文所用的氢解(hydrogenolysis)和氢化(hydrogenation)是可互换的术语。

[0054] 由实例的方式,甘油与氢气形成丙二醇和水的反应在本文中经常被称为氢化。用于该目的的适当催化剂可包括,但不限于诸如铂、钨、钨、钨、钨、铜、锌、铈、铬、钨的金属及其组合。可将催化剂沉积在诸如氧化铝基质的基质上。在更广的意义上,适当的催化剂可包括那些含有一种或多种来自周期表的第 I 族、第 VI 族和 / 或第 VIII 族的副族元素的催

化剂。最好的催化剂是不挥发性的,以及优选防止其离开反应器-分离器 102 进入冷凝物槽 114。从反应器-分离器 102 的塔顶馏出物卸出线 110 中的过滤器 125 将固体催化剂保留在反应器-分离器 102 中。对于催化剂是否为可溶性的或为固体、催化剂的氧化态或者固体支持物或可溶性螯合物的使用未施加或暗示任何限制。

[0055] 在优选条件下的反应时间可为数分钟至 96 小时。反应时间可定义为反应器内的液体体积除以液体流入反应器的时间平均流速。尽管优选的反应时间超过 2 小时,在催化剂 124 的更高负载下,平均停留时间能够少于 1 小时并通常超过 0.5 小时。尽管优选的温度为高至 250°C,反应器-分离器可在高达 270°C 的温度下运行而得到满意的结果。

[0056] 多羟基原料 104 优选含有甘油。在更广的意义上,多羟基原料 104 例如可含有 5% 至基本 100% 的多元醇,例如甘油、山梨醇、6- 碳糖、12- 碳糖、淀粉和 / 或纤维素等。

[0057] 如图 1 所示,工艺设备 100 优选配置为提供氢气 106 作为试剂;然而,氢气的使用是任选的。有商业价值的产物可形成为中间体,在没有氢气的存在下将其收集在冷凝物槽中。因此,氢气 106 的使用是优选的,但不是必须的。例如,收集在冷凝物槽 114 中的中间体可包括丙酮醇(羟基-2-丙酮),其可通过如图 2 和 3 所示的至少两种机理进行氢化。除了试剂,反应器-分离器 102 的物质可含有水、盐或来自前述过程的催化剂残余。

[0058] 一类多羟基原料 104 可含有通过油或脂肪酸的酯交换反应制备的甘油,例如如 2003 年 4 月 23 日提交的共同待审的申请序列号 10/420,047 所述,该申请以参考的方式如同全部复制的程度并入本文。在这类多羟基原料 104 中,可存在 0% 至 70% 的水。更优选地,可存在 5% 至 15% 的水。可加入水以降低诸如形成低聚物的副反应。

[0059] 使用工艺设备 100 的一优点是,当在反应器-分离器 102 中形成挥发性醇产物时,可将其从反应混合物中移除。通过该移除,显著降低了由于持续暴露于反应条件下而造成这些产物降解的可能性。此外,自然将挥发性反应产物从催化剂移除,从而提供相对干净的产物。该反应-分离技术对于可溶于反应混合物或在反应混合物中乳化的催化剂尤其有利。

[0060] 优选类型的催化剂 124 是亚铬酸铜催化剂, $(\text{CuO})_x(\text{Cr}_2\text{O}_3)_y$ 。该类催化剂可用于所述方法并通常是商业上可得的。在这类催化剂中,表示为 CuO 的铜和表示为 Cr_2O_3 的铬的名义组成可为约 30wt% 至 80wt% 的 CuO 和 20wt% 至 60wt% 的 Cr_2O_3 。优选含有约 40wt% 至 60wt% 铜和 40wt% 至 50wt% 铬的催化剂组合物。

[0061] 用作催化剂 124 的优选催化剂,除了前述的铜和铬之外,还包括氧化钡和氧化锰或其任意组合。已知钡和锰的使用会增加催化剂的稳定性,即有效的催化剂寿命。表示为氧化钡的钡的名义组成能够是 0wt% 至 20wt% 以及表示为氧化锰的锰的名义组成能够是 0wt% 至 10wt%。最优选的催化剂组合物包含 40wt% 至 60wt% 的 CuO、40wt% 至 55wt% 的 Cr_2O_3 、0wt% 至 10wt% 的氧化钡以及 0wt% 至 5wt% 的氧化锰。

[0062] 反应机理

[0063] 按照 Montassier 等人 (1988) 提出的一种机理,甘油在铜上脱氢能够形成与其烯醇互变异构体形成平衡的甘油醛。通过水或吸附的 OH 的亲核反应,脱羟基化反应,然后是中间体不饱和醛的氢化来解释丙二醇的形成。观察到该反应机理不能用于本研究。

[0064] 图 2 显示用于图 1 的反应器-分离器 102 的优选反应机理 200,以及为此可如上述适当调节工艺操作条件。如图 2 所示,形成羟基丙酮(丙酮醇) 202,并且其可能是通过

不同机理形成丙二醇的可选择路线的中间体。如图所示,通过发生分子内重排的甘油分子 206 的脱水 204 而形成丙酮醇 202。在后续的氢化步骤 208 中,丙酮醇 202 进一步与氢气反应以形成丙二醇 210 以及得自脱水步骤 204 的 1 摩尔水副产物。

[0065] 早期研究水对氢化反应的影响的研究表明,反应甚至在没有水存在下发生,得到 49.7% 收率的丙二醇。此外,并且由实施例的方式,通过使用亚铬酸铜催化剂可有助于反应,该催化剂可在反应之前在氢气流中还原。在这种情况下,消除了参与反应的表面羟基物种的出现。上述观察结果与 Montassier 等人提出的机理矛盾,在 Montassier 等人提出的机理中,水以表面羟基物种存在或作为反应物的一部分存在。

[0066] 实施例 1

[0067] 证实反应机理

[0068] 进行实验以证实反应机理 200。以两步进行反应,即步骤 1 和 2。在步骤 1 中,从甘油中分离相对纯的丙酮醇。温度为 150°C 至 250°C 并且更优选为 180°C 至 220°C。不存在氢气。压力为 1psi 至 14psi (6.9MPa 至 96MPa),更优选为 5psi 至 10psi (34MPa 至 69MPa)。存在亚铬酸铜催化剂。在步骤 2 中,使步骤 1 中形成的丙酮醇在氢气存在下进一步反应以形成丙二醇,反应温度为 150°C 至 250°C 并且更优选为 180°C 至 220°C。使用相同的催化剂,在 1bar 至 25bar 的氢气过压下加入过量氢气。

[0069] 在将丙酮醇转化为丙二醇的步骤 2 中观察到形成乳醛。如图 3 所示,通过乳醛 302 的氢化 208 也形成丙二醇。关于图 2,乳醛表示由丙酮醇形成丙二醇的可选途径。图 3 显示该机理 300,其中丙酮醇发生氧双键的重排以形成乳醛 302,但作用于乳醛 302 的脱氢步骤 208 也导致丙二醇 210 的形成。还观察到在 50°C 至 150°C 的较低反应温度下,乳醛中间体的形成是主要的(参见下文实施例 8)。

[0070] 本公开的实施方案包括乳醛的生成。高选择性地将甘油转化为乳醛的方法优选地包括将含甘油原料与少于 50% 重量比的水与能够使甘油脱水以形成反应混合物的催化剂组合的步骤;以及在 0.02bar 至 25bar 的压力下在 0 至 24 小时的反应时间间隔内将反应混合物加热至 150°C 至 200°C。用于组合步骤的催化剂优选地含有来自周期表第 I 族、第 VI 族和 / 或第 VIII 族的副族元素。用于组合步骤的含甘油原料优选地在甘油中含有 0% 至 15% 重量比的水。用于组合步骤的催化剂优选为选自钯、镍、铑、铜、锌、铬及其组合的多相催化剂。该方法优选地包括除去加热步骤中形成的反应产物蒸汽的步骤。该方法优选地包括将蒸汽冷凝以得到液态反应产物的步骤。加热步骤所用的温度优选为 165°C 至 185°C。加热步骤所用的压力优选为 0.02bar 至 2bar。优选使用冷凝器进行冷凝步骤,所述冷凝器的运行温度为 0°C 至 140°C。

[0071] 在液相中进行该反应和后续反应,使用催化剂和充分搅拌以产生浆状反应混合物。

[0072] 实施例 2

[0073] 使用各种催化剂和试剂混合物进行同时脱水和氢化

[0074] 进行了多种反应操作以显示可通过对给定的多羟基原料挑选或选择催化剂而在任何工艺操作条件下优化反应效率,所述工艺操作条件例如反应时间、温度、压力和闪蒸条件等。

[0075] 表 1 描述了使甘油在氢气和催化剂的存在下反应以形成含丙二醇混合物的结果。

反应容器中含有 80 克精制甘油、20 克水、10 克催化剂以及超过 200psig 压力的氢气。反应器是装满过量氢气的封闭反应器。反应在 200℃ 的温度下进行 24 小时。本实施例中所用的所有催化剂均通过商业订单购买，并以其收到时的状态使用。

[0076] 表 1. 基于以 100 克计报道的 80 克甘油的催化剂性能的总结

[0077]

	初始负	最好的	催化剂	催化剂	催化剂
	载(g)	可能(g)	5%钨/碳 (g)	Raney 铜 (g)	Raney 镍 (g)
甘油	100	0	63.2	20.6	53.6
水	25	43	未测量	未测量	未测量
丙二醇	0	82	14.9	27.5	14.9
乙二醇	0	0	16.9	13.1	16.5
丙酮醇	0	0	0.0	12.1	0.0
总量, 排除水	100	82	94.9	73.2	85.0

[0079] 表 2 总结了较高初始水含量的反应性能, 即 30 克精制甘油和 70 克水。在下列初始条件下进行反应: 5% wt 的催化剂, 1400kPa 的氢气过压。下表表示在 200℃ 的反应温度下在封闭反应器 (充满氢气) 中反应 24 小时后的组成。

[0080] 表 2. 基于 30 克初始负载的甘油和 70 克水的催化剂性能的总结

[0081]

	初始负	最好的可	催化剂	催化剂	催化剂
	载(g)	能(g)	5%钨/碳(g)	Raney 铜(g)	Raney 镍(g)
甘油	30	0	20.8	19.1	3.8
丙二醇	0	24	9.3	7.23	3.1
乙二醇	0	0	0	0	0
丙酮醇	0	0	1.5	1.6	1.7

[0082] 表 3 总结了铜铬催化剂在 20% 水存在下的性能。在下列初始条件下进行反应: 5% wt 的催化剂以及 1400kPa 的氢气过压。下表表示在 200℃ 的反应温度下在封闭反应器 (充满氢气) 中反应 24 小时后的组成。

[0083] 表 3. 基于 80 克初始负载的甘油和 20 克水的铜铬催化剂性能总结

[0084]

	初始负载(g)	最好的可能(g)	催化剂铜铬(g)
甘油	80	0	33.1
[0085]			
丙二醇	0	66.1	44.8
乙二醇	0	0	0
丙酮醇	0	0	3.2

[0086] 表 4 总结了反应物中初始水含量对从甘油形成丙二醇的影响。在下列初始条件下进行反应:5% wt 的催化剂以及 1400kPa 的氢气过压。催化剂购自 Sud-Chemie, 为粉末状催化剂, 具有 30m²/g 的表面积, 45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO。下表表示在 200°C 的反应温度下在封闭反应器(充满氢气)中反应 24 小时后的组成。

[0087] 表 4. 基于不同初始负载的甘油水溶液的催化剂性能的总结

[0088]

水(wt%)	%转化率	%收率	%选择性
80	33.5	21.7	64.8
40	48	28.5	59.4
20	54.8	46.6	85.0
10	58.8	47.2	80.3
0	69.1	49.7	71.9

[0089] 使用类似于图 1 中所示工艺设备 100 的小规模反应蒸馏系统进行反应, 以处理包括 46.5 克精制甘油和 53.5 克水的反应混合物。催化剂购自 Sud-Chemie, 为粉末状催化剂, 具有 30m²/g 的表面积, 45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO。表 5 总结了使用小反应蒸馏系统用较高初始水含量时的性能。

[0090] 表 5. 反应蒸馏的实例

	反应器	馏出液
甘油	21.6 克	2.2
[0091] 丙二醇	6.4	9.5
乙二醇	0	0
丙酮醇	1.4	1.4

[0092] 来自脂肪酸甘油酯精炼的甘油的用途

[0093] 多羟基原料 104 的一优选来源是粗天然甘油副产物或中间体, 例如可得自由生物可再生资源制备或精制脂肪酸甘油酯的过程。这些是用于防冻剂混合物的尤其优选的原

料。当使用这些原料时,如上文所解释的,通过在优选为多相催化剂的催化剂上进行甘油的氢化而制备防冻剂混合物。反应器-分离器 102 可以例如是填充床反应器,浆液、搅拌或流化床反应器等。但在填充床反应器中进行氢化反应时,反应器流出物基本不含有催化剂。在浆液反应器的情况下,可将多相催化剂从反应器流出物中过滤。反应器-分离器 102 可用于浆液反应,这是通过将氢气由上部蒸汽相循环至反应器底部以产生增加的搅拌并通过优选地使用与反应器中液体的密度类似的催化剂。当密度不同时,可使用流化床,其中通过由线 108 引入的氢气使催化剂床流态化。常规的搅拌也可促进液体中的氢气接触。

[0094] 为了制备防冻剂,工艺操作条件仅需要提供甘油的中等氢化转化,如 60%至 90%的转化。这是由于多羟基原料 104 中以不含水计 0%至 40%的甘油可与丙二醇产物保留在防冻剂产物中。对于某些产物应用,最终的防冻剂产物可适当地含有高至 60%的甘油。此外,当产物 118 含有例如低于 40% (其中有效转化率为 60%至 90%) 的低甘油浓度时,可将其已知的防冻剂与产物 118 混合。或者,在例如过滤后可将放空物质 122 与冷凝物槽 114 的内容物混合,以形成可销售的产物,可将其从工艺设备 100 直接排出。

[0095] 用于反应的多羟基原料 104 的一尤其优选的来源是天然存在的可再生脂和油的增值处理过程中产生的天然甘油副产物。例如,甘油副产物可以是植物油衍生物,例如大豆油衍生物等。这种多羟基原料 104 可含有水、可溶性催化剂以及在生产甘油市场中销售的甘油时产生的中间体混合物中存在的其它有机物质。本手段的一优点是这些中间体在用作制备商业防冻剂或除冰混合物的多羟基原料 104 时需要很少精炼或不需要精炼。

[0096] 这些中间体和其多羟基原料 104 可含有大量水。相对于甘油的其它用途,使用含有大量水的多羟基原料 104 的能力有利地降低该方法的成本。反应前的多羟基原料 104 中以及可销售的反应产物中水的含量通常为 0 至 50%。

[0097] 多羟基原料 104 可含有在这些中间体的醇解过程中加入的残余催化剂。可溶性残余催化剂,即那些来自醇解、保留在多羟基原料 104 中的催化剂和放空物质 122 中的催化剂的结局取决于:

[0098] 1. 可溶性残余催化剂的具体类型,以及

[0099] 2. 残余催化剂与加入至粗甘油以促进反应器-分离器 102 中氢化的另外催化剂之间的任何相互作用。

[0100] 甘油原料 104 中来自生物可再生脂和油处理的残余催化剂含量通常为以不含水计的 0%至 4%重量比,或甚至高达 10%重量比。降低残余催化剂含量的一种方式是将脂肪酸甘油酯的醇解中最初使用的量最小化。醇解例如可以是酸催化的。用适当的反离子中和残余催化剂以产生与防冻剂规格相容的盐物质是除去残余催化剂的优选方法。

[0101] 或者,能够进行中和以便将催化剂从液体甘油中沉淀。含钙的碱或盐可用于中和多羟基原料 104 中的残余催化剂,并且由此中和产生的固体盐可从液体中分离,例如通过过滤或离心来自反应器-分离器 102 的流出物,例如通过过滤放空物质 122。酸-碱中和以形成可溶性或不溶性盐也是有助于分离的可接受方法。具体地,用硫酸中和氢氧化钾以形成二代盐是可接受的操作。如图 1 中以实施例的方式所示,有时被引入脂和油的增值处理方法的钠或钾催化剂的中和,能够通过加入等化学计量的诸如氧化钙和 / 或硫酸等中和剂 126 以形成催化剂的钙盐而实现。这些盐基本不溶并且可从放空物质 122 中过滤。为了改善基本不溶盐的分离,优选将水含量降低至低于 20%重量比,以及优选在低于 40°C 并且

更优选在低于 30°C 的温度下进行过滤。最佳过滤温度取决于组成,其中权衡在较低温度下盐溶解度的降低以及在较高温度下较低的粘度以确定最佳的过滤条件。

[0102] 在 C₁ 至 C₄ 烷基醇醇解过程之后进行用于在脂肪酸甘油酯精炼实施方案中将粗甘油处理成防冻剂的一通用实施方案。通过加入中和剂 126 中和引入的粗甘油原料 104 以达到 pH 5 至 12,更优选为 pH 5 至 9。通过蒸馏将 C₁ 至 C₄ 醇和水从粗甘油中分离,使得反应器-分离器 102 中水和 C₁ 至 C₄ 醇的联合浓度低于 20wt% 重量比,并且优选低于 5% 重量比。在分步过程中,以周期性时间间隔将多羟基原料 104 加入到反应器-分离器 104 中,可通过经由塔顶馏出物线 110 进行分馏而分离这些醇和 / 或其反应产物中挑选的成分并将其由冷凝物槽 114 排放。这是根据分馏的原理,通过在适当的时间瞬时释放这些醇以避免或限制其与丙二醇的联合而实现的。通过在 1bar 至 200bar 和 100°C 至 290°C 下使粗甘油与氢化催化剂和氢气接触而使反应器-分离器 102 中的闪蒸甘油适当发生后续氢化直至达到 60% 至 90% 的甘油转化。更具体地,工艺操作条件中氢化的接触压力为 1bar 至 20bar。

[0103] 优选通过在高于 60°C 并低于 300°C 的温度下进行选择性闪蒸分离而实现 C₁ 至 C₄ 醇和水的分离。或者,在如相关申请 10/420,047 中所述的基于热扩散的方法中实现 C₁ 至 C₄ 醇和水的分离,其中例如反应器-分离器 102 是热扩散反应器。或者,在氢化之前加入水,这是由于在某些催化剂存在下,水会促进氢化。

[0104] 多羟基原料中有机物质的量基本取决于由其中得到甘油的脂和油。有机物质(不同于甘油)通常为脂肪酸衍生物。减少残余有机物质的一方法是过滤。或者,在 25°C 至 150°C 的温度下有可能在重力沉降分离器(未显示)中将不溶性有机物从甘油中倾出。若需要,优选通过将挥发物从甘油-水混合物中闪蒸分离而将混合物的闪点增加至高于 100°C。具体地,将原料中残余 C₁ 至 C₄ 烷基醇内容物瞬时释放以达到给料浓度低于 1% 烷基醇。取决于烷基醇,可需要应用真空以达到 1% 烷基醇浓度。

[0105] 下列为用于处理这些原料的转化的优选反应条件。这些与前述用于反应器-分离器 102 的优选条件类似但不完全相同。反应温度为 150°C 至 250°C。反应时间为 4 至 28 小时。使用已知对氢化有效的多相催化剂,例如钯、镍、钨、铜、铜-锌、铜-铬和其它本领域已知的催化剂。反应压力为 1bar 至 20bar,但更高的压力也可行。多羟基原料中的水优选为 0% 至 50% 重量比,以及更优选为 5% 至 15% 重量比。

[0106] 优选的反应条件提供多种性能优点。在低于 250°C 的温度下运行显著降低了不期望的副产物形成的量,例如其中可使用较低浓度的水而不形成聚合物或低聚物。此外,在接近 200°C 的温度下运行,与在接近 300°C 的温度下运行相比,提供了丙二醇的增加了的相对挥发性,这有助于改善丙二醇从甘油反应混合物中分离。与例如在超过 28bar 下运行的高压容器相比,使用较低的压力允许使用不那么昂贵的反应容器,同时还允许丙二醇在这些温度下从溶液中蒸馏。尽管如此,某些实施方案不限于使用低于 20bar 的压力,并且实际上可以在非常高的氢气压力下实施。公开的工艺操作条件在较低的压力(低于 20bar)下是可行的,而大多数产生类似产物的其它方法要求高得多的压力。

[0107] 通过这些手段,还可将甘油氢化为 1,2 和 1,3 丙二醇。可任选地从科学中已知的方法将 1,3 丙二醇从该混合物中分离并用作单体,而剩余的甘油和丙二醇优选用作防冻剂。

[0108] 实施例 3

[0109] 填充床反应器实施方案

[0110] 由甘油制备丙酮醇和丙二醇的一方法,包括在填充床反应器中在 150℃至 280℃的温度下进行气相反应。在某些实施方案中,该温度更优选为 180℃至 240℃或 250℃以避免反应产物的热降解。本文所述反应发生在填充床反应器中。反应容器中的压力优选为 0.02bar 至 25bar 并且在某些实施方案中该压力更优选为 0.02bar 至 10bar。最优选地,所述反应压力为 0.2bar 至 1.2bar。

[0111] 图 4 提供了包括用于产生蒸汽反应混合物 427 的蒸发器 426 的工艺设备 400 的流程框图。以连续的或半间歇的方式从蒸发器 426 中除去多羟基原料 104 中的不挥发成分 428。蒸发器 426 对于处理含有盐的粗甘油尤其有效,否则其中的盐会使催化剂中毒。将含有例如甘油的多羟基原料 104 逐步或连续引入蒸发器 426。蒸汽反应混合物 427 继续进入填充床反应器 425,其中多相催化剂在连续反应中促进甘油 104 转化为丙酮醇和丙二醇。蒸汽产物混合物 430 继续进入冷凝器 431,其中形成冷凝物产物 432 并继续进入产物储存 433。可经由放空或真空 434 排放气体流出物。

[0112] 产生水作为反应副产物,并且可与丙二醇产物保持在一起或将其除去。本方法相对于文献中的其它方法的主要优点在于,在亚铬酸铜催化剂的使用或作为中间体的丙酮醇的形成和纯化时产生极低浓度的乙二醇或者不产生乙二醇。在氢化之前能够很容易通过蒸馏从任何乙二醇纯化丙酮醇。

[0113] 通过使用优选与该过程末端的冷凝过程连接的真空源,可将该运行的过程保持在低于 1bar 的压力下。在最理想的情况下,冷凝器 431 本身能够保持低于 1bar 的压力;然而,从实用的角度,需要真空以抽出任何可能在系统中积聚的惰性气体(氮气等)。

[0114] 图 4 的反应系统对于制备丙酮醇或丙二醇是有效的。图 5 提供了实验室设备 500 的示意图,显示该设备 500 的变化,其包括与填充床反应器 525 连接的蒸发器 526。通过冷却的作用带走热量 538,将来自填充床反应器 525 蒸汽流出物在冷凝器 531 中冷凝。将热量 540 应用于蒸发器 526 以产生蒸汽试剂。连接于冷凝器 531 的真空 542 确实将蒸汽通过系统抽出并允许甘油原料较低温度下蒸发,所述较低温度低于大气压下的蒸发温度。油浴 534 通过热量 542 流动使填充床反应器 535 保持在预定的温度或温度范围。在实验开始时将甘油原料于蒸发器 526 中,并且可在实验过程中通过辅助给料将甘油加入到蒸发器中(未示出)。任选的含有氮气并可含有氢气的气体给料 544 指向蒸发器 526。

[0115] 图 5 中所示的工艺设备用于使甘油在各种条件下反应。根据表 6 中所描述的材料和条件使用设备 500 进行了各种实验。表 6 的反应 G1 提供了亚铬酸铜催化剂的 3.3mm 圆柱形小球上的示例性转化数据。该反应的压力低于 0.1bar,并且温度为约 230℃。反应 G1 阐明在催化剂填充床上以高选择性产生丙酮醇的气相反应的效力。

[0116]

表 6. 填充床反应器中气相反应器性能的总结

反应/日期	条件	样品	丙酮醇 (wt%)	PG (wt%)	甘油 (wt%)	丙酮醇 + PG (wt%)	水 (wt%)	副产物面积 10.77/标准面积	总质量 平衡 (wt%)
G1 2005/9/29 之前	催化剂填充(大小: 3 × 3mm) ~50-60 g 对照(无气体换气) 反应器温度: 230°C 压力: 29.9 in-Hg (vac)	1	13.44	0.97	72.92	14.41	8.25	0.12	95.58
		2	13.43	1.08	77.88	14.51	8.07	0.11	100.46
		3	12.24	1.06	69.51	13.3	12	0.12	94.81
概念的证明 - 低压脱水反应可行									
G2 2005/9/29 之前	催化剂填充(大小: 3 × 3mm) ~50-60 g 氢气换气 反应器温度: 230°C 压力: 26 in-Hg (vac)	1	19.01	1.68	70.70	20.69	5.86	0.10	97.25
		2	18.42	1.79	72.42	20.21	5.38	0.11	98.01
		3	16.24	1.56	75.50	17.80	5.21	0.10	98.51
		4	15.81	1.62	75.87	17.43	4.97	0.11	98.27
实验证明氢气分压降低水的形成并导致改善的质量平衡 - 更好的收率, 转化率看起来更高。									

[0117]

G3 2005/9/29 之前	催化剂填充(大小: 3 × 3mm) ~50-60 g	1	9.75	0.53	87.27	10.28	3.87	0.16	101.42
	氮气换气								
	反应器温度: 230°C								
	压力: 26 in-Hg (vac)								
<p>氮气不如氩气好, 这是基于氮气反应中更高的含水量. 理论水量为 1 份水对应 4 份丙酮醇(丙酮醇 + 丙二醇). 实际水量超过理论量. 对于该氮气反应, 副产物峰与期望产物峰的比率较高.</p>									
G4 2005/9/29	催化剂填充(大小: 3 × 3mm) 50 g								
	热板(无气体换气)	1	9.88	2.41	79.15	12.29	9.05	0.12	100.49
	反应器温度: 230°C	2	12.65	0	77.26	12.65	8.03	0.14	97.94
	压力: 27 in-Hg (vac)								
<p>该实验总结了不同了给料机理, 其中将给料置于热板上以便在引入给料时即将其蒸发. 提供的方法改善实验控制但不导致对反应的新洞察.</p>									
G5 2005/10/4	催化剂填充(大小: 3 × 3mm) 50 g								
	氮气换气	1	12.52	2.86	78.4	15.38	4.18	0.11	97.96

[0118]

	氢气换气	1	7.79	0.81	87.94	8.60	3.56	0.14	100.1
	反应器温度: 230°C								
	压力: 27 in-Hg (vac)								
<p>这些实验是使用氢气和氮气的重复比较, 氢气提供更高的收率、更多的丙二醇、更少的额外水以及更少的无用峰。增加氢气使用的动机为下列事实: PG 的产生必须从某处夺取氢, 以及该某处只能是其它甘油或丙酮醇产物 - 这导致下列假设: 加入氢可增加期望产物的收率。</p>									
G6 2005/10/5	催化剂填充(大小: 9-40 目) 50 g--新鲜	1	23.05	1.66	73.1	24.71	5.00	0.07	102.81
	氢气换气	2	24.3	1.49	72.21	25.79	5.07	0.08	103.07
	反应器温度: 230°C								
	压力: 27 in-Hg (vac)								
	<p>该实验总结了使用更小催化剂的影响, 转化率增加 50%。</p>								
G7 2005/10/10	催化剂填充(大小: 9-40 目) 100 g--新鲜	1	44.74	2.4	37.49	47.14	12.00	0.06	96.63
	氢气换气	2	42.56	2.3	38.01	44.86	9.93	0.07	92.8
	反应器温度: 230°C								
	压力: 27 in-Hg (vac)								

[0119]

<p>该实验总结了使用还更小催化剂的影响。催化剂浓度加倍使转化率加倍。初步估计该反应是零级。</p>												
G8	2005/10/11	催化剂填充(大小: 9-40 目) 150 g--100 g 用过的 1, 50 g 新鲜		1	64.11	6.42	4.3	70.53	19.00	0.00	93.83	
		氢气换气		2	63.14	5.64	4.46	68.78	19.25	0.00	92.49	
		反应器温度: 240°C		3	63.73	5.28	7.28	69.01	17.88	0.00	94.17	
		油浴温度: 232°C										
压力: 27 in-Hg (vac)												
<p>该使用总结了使用甚至更小的催化剂的影响。催化剂浓度增至 3 倍(50 g 至 150 g)使转化率增至 3 倍。初步估计该反应是零级。</p>												
G9	2005/10/11	总反应甘油: 369.11 g										
		总产物: 360.52 g										
		反应时间: 2.5 小时										
		对于该系统, 甘油相对于形成的产物的质量平衡是良好的。										
催化剂填充(大小: 9-40 目) 150 g--100 g 用过的 2, 50 g 用过的 1		1	62.35	7.51	6.25	69.86	18.57	0.00	94.68			
		2	64.28	5.03	7.24	69.31	18.89	0.00	95.44			

[0120]

	3	60.39	4.39	14.11	64.78	19.01	0.06	97.9
氢气换气								
反应器温度: 240°C								
油浴温度: 232°C								
压力: 27 in-Hg (vac)								
总反应甘油: 754.79 g								
总产物: 750.40 g								
反应时间: 5 小时								
该延长的实验显示甘油相对于产物的良好质量平衡。转化率随时间的微小降低被认为是在实验误差内。								
在热板上用氢气换气进行丙酮醇至 PG 的转化								
催化剂填充(大小: 9-40 目) 150 g								
G10 2005/10/14	1	53.4	22.53			5.42		81.35
	2	42.16	11.09			37.38		90.63
	3	33.57	14.29			43.94		91.8

[0121] 概述的填充床实施方案

[0122] 观察到在表 6 的示例性实施例 G1 中产生丙二醇。由于用于与丙酮醇（或甘油）

反应以形成丙二醇的氢气的唯一来源是来自另一丙酮醇或甘油分子,则假设系统中不存在游离氢会导致从甘油清除氢并且该清除导致不期望的副产物以及收率损失。

[0123] 为了克服从甘油清除氢的问题,向系统中引入少量氢。图 6 举例说明了带有氢气给料 636 的优选的填充床反应工艺设备 600 作为图 4 中工艺设备的修改。将氢气给料 636 引入到蒸发器 426 中,这是由于该气体稀释剂除了可用于氢化丙酮醇之外还促进甘油的蒸发。由于甘油在 230°C 下的蒸汽压仅为 0.15bar,氢气过压能够增加该压力以增加总压力 - 但在若甘油在诸如氢气的气体存在下蒸发这才有可能。冷凝器 431 使丙酮醇和丙二醇从未反应的气体中冷凝。尽管未反应的气体可被放空 434,但可使用循环回路 640 以通过选择性安排阀 642、644、646 而再次供应蒸发器 426、填充床反应器 425 或冷凝器 431。

[0124] 表 6 的反应 G2 提供示例性转化数据,阐明氢气给料(换气)544(参见图 5)的有益影响,所述氢气给料是作为与填充床反应器 425 中的甘油给料组合的图 6 的氢气给料 636。压力为 0.13bar,以及温度为 230°C。观察到丙酮醇和丙二醇的更高收率。

[0125] 期望的脱水反应相对于形成的每个丙酮醇(或丙二醇)分子产生一个水分子。超过该量的水的存在表明过量的脱水和较低的选择性。由于脱水反应过程中氢气的存在,实际水含量与理论水含量的比率由 2.3-3.6 降低至 1.07-1.17。此外,10.77 分钟处的 GC 峰是副产物。由于脱水反应过程中氢气的存在,该峰面积与期望的丙酮醇和丙二醇的质量分数的比率由 0.76-0.9 降低至 0.47-0.63。

[0126] 为了证实期望的结果是氢气的结果而不是系统中任何稀释剂的结果,使用氮气代替氢气进行了实验 G3。在使用氮气时,实际水量与理论水量的比率增加至 1.51。此外,10.77 分钟处峰的比率增加至 1.56。

[0127] 氢气和氮气稀释/换气实验均在实验 G5 中重复,得到基本可重复的结果,并确认了在主要形成丙酮醇作为产物的脱水反应过程中使用氢气作为稀释剂/换气的益处。

[0128] 优选方法使用引入蒸发器 426 的氢气稀释剂和试剂 636。

[0129] 下列为表 6 中概述的实验的总结,并且这些结果表明:

[0130] ● 实验 G1 提供了在填充床催化剂上低压脱水概念的证明。

[0131] ● 实验 G2 证明氢气分压降低水的形成并导致改善的质量平衡 - 更好的收率。转化率看起来更高。

[0132] ● 实验 G3 证明氮气不如氢气好,这是基于氮气反应中更高的水含量。理论水量为 1 份水对应 4 份丙酮醇(丙酮醇 + 丙二醇)。该实验的实际水量显著超过理论量。对于氮气实验,副产物峰(10.77 分钟)与期望产物峰的比率较高。

[0133] ● 实验 G4 证明连续给料机械方法,其中将给料置于热板上以便在引入给料时将其蒸发。提供的方法改善实验控制但不导致对反应的新洞察。

[0134] ● 实验 G5 提供使用氢化和氮气的重复比较。氢气提供更高的收率、更多的丙二醇、更少的额外水以及更少的无用峰。增加氢气使用的动机为下列事实:PG 的产生必须从某处夺取氢,以及该某处只能是其它甘油或丙酮醇产物 - 这导致下列假设:加入氢气会增加期望产物的收率。

[0135] ● 实验 G6 总结了使用更小催化剂的影响。转化率增加 50%。

[0136] ● 实验 G7 总结了使用还更小催化剂的影响。催化剂量加倍使转化率加倍。初步估计该反应是零级。

[0137] ●实验 G8 总结了使用甚至更小催化剂的影响。催化剂量增至 3 倍 (50 克至 150 克) 使转化率增至 3 倍。初步估计该反应是零级。

[0138] ●实验 G9 总结了甘油相对于反应产物的良好质量平衡。

[0139] ●实验 G10 重复了 G9 实验的质量平衡, 阐明了甘油相对于产物的良好质量平衡。转化率随时间的微小降低被认为是在实验误差内。

[0140] 实验证实了对于甘油向丙酮醇的转化, 其转化率超过 95%。在约 98% 的转化率下, 产物中存在约 70% 丙酮醇和 9% 丙二醇。使氢气和丙酮醇在亚铬酸铜催化剂上继续接触会使丙二醇的收率继续增加。

[0141] 其它填充床实施方案

[0142] 图 7 显示由甘油制备丙二醇的更优选方法。

[0143] 图 7 提供工艺设备 700 的流程框图, 其包括甘油 (或多羟基) 704 和氢气给料 736。使氢气与甘油在蒸发器 726 中接触, 所述蒸发器 726 在 200°C 和 250°C 下运行, 这促进甘油蒸发以形成蒸汽反应器流出物 727。第一填充床反应器 725 将甘油转化为丙酮醇, 并形成一些丙二醇。

[0144] 若存在氢气, 丙酮醇将在第一填充床反应器 725 中与氢气反应以形成丙二醇。在约 0.1bar 的低氢气分压下, 主要形成丙酮醇。在较高的氢气压力下, 形成更多丙二醇。丙酮醇的形成主要为速率限制的。相对于甘油至丙酮醇的反应, 丙酮醇至丙二醇的反应较快; 然而, 丙酮醇至丙二醇的反应是平衡限制的。由于丙酮醇至丙二醇的反应是平衡限制的, 丙酮醇的循环有利于使丙二醇的产生最大化。可使用蒸馏以从产物流中浓缩丙酮醇, 将其循环至蒸发器或反应器之前的其它位置。

[0145] 运行图 7 的过程的一方法是向流 741 中加入额外的氢气, 从而在第一填充床反应器 725 中主要形成丙酮醇并在第二填充床反应器 738 中主要形成丙二醇。

[0146] 第一填充床反应器 725 中的脱水反应是高度放热的。例如, 反应的热量会使起初在 200°C 的甘油增加至 414°C 下的丙酮醇, 其转化率为 100% 并且不需要任何溶剂/稀释剂。更高的温度导致产量损失以及产生不期望的副产物。必须将热量连续地或逐步地从反应混合物移除以保持温度低于 250°C, 优选低于 230°C, 并最优选低于 220°C。

[0147] 在填充床反应器二 738 中进行氢化 741 之前优选将混合物在热交换器 740 中冷却至约 220°C。反应器二 738 优选为填充床反应器。亚铬酸铜催化剂在反应器二中有效; 然而, 也可使用其它氢化催化剂, 例如 Raney- 镍催化剂。氢化反应也是高度放热的。

[0148] 尽管对于脱水和氢化反应, 高转化率均是可能的, 但使用分离器 745 以进一步纯化产物 733。

[0149] 优选地, 使反应器 1 流出物 730 和反应器 2 流出物 739 沿分离器 745 的塔顶馏出物 747 循环 742/743。使用鼓风机 744 以克服循环时的压降。若分离器塔顶馏出物 747 为液体, 则将其泵送而不是压缩。热循环流 742/743 的温度可高达 300°C 并降低或消除向蒸发器 726 加入补充热量的需要。该直接接触热交换和蒸发是非常有效的。这些循环流服务于向反应器流出物 727/741 提供额外热容的加入目的, 并且该额外热容使反应器中的温度增加最小化。使温度增加最小化会使丙酮醇和丙二醇的收率最大化。

[0150] 循环的蒸汽 742/743/747 增加来自丙酮醇、水和丙二醇的额外分压; 其总共增加 0.2bar 至 1.2bar 的分压。循环流 1042 的优点为向蒸发器 1026 提供热量, 但其缺点为增加

丙酮醇的停留时间,这能够使丙酮醇降解。循环流具有与向蒸发器提供热量相关的优点。能够在循环流 1047 中增加氢气作为循环,这对反应有利,但对于向蒸发器提供热量不利。蒸发器以及下游单元操作中相应的总压力为约 0.3bar 至 1.5bar。优选的压力为约 1.1bar,使得约 0.3bar 为新增料甘油和氢气,约 0.4bar 为循环的氢气,以及约 0.4bar 为循环的水蒸气-热交换器优选为从进入蒸发器的热反应产物和循环至蒸发器的蒸汽中回收热量。

[0151] 由于脱水和氢化反应的放热性质,温度控制是最重要的。控制温度的优选方式是使用循环水和氢作为稀释剂与第一和第二反应器之间的热交换器组合。超过 2 个反应器是任选的。此外,在反应器 1025/1038 或反应器 1040 之间的热交换器中使用丙二醇或水的冷注料,例如来自产物流 1046 的丙二醇冷注料,能够用于保持整个系统的温度低于 250℃。

[0152] 表 7 和图 8 显示温度和压力对反应产物中丙二醇与丙酮醇比率的影响,该反应的停留时间比全部反应所有甘油所需时间稍长。表 7 总结了丙二醇与丙酮醇的比率,其中使用丙二醇作为给料(而不是系统中的甘油)。丙二醇发生反应以形成丙酮醇的事实完全证实了该反应是平衡限制的。在类似的温度和压力下,向前(甘油作为反应物)和向后(丙二醇是反应物)产生基本相同的丙二醇比率的事实表明,丙酮醇至丙二醇的反应主要是平衡限制的,而不是速率限制的。

[0153] 表 7. 温度和压力对由甘油形成丙二醇的影响。*

[0154]

反应器 温度 [°C]	排放压 力 [bar]	丙酮 醇 [wt%]	PG [wt%]	[PG:丙酮醇 质量比]	反应器 温度 [K]	1000/温 度[K]	Log[PG:丙酮醇 质量比]
220	1	26.00	50.84	1.96	493	2.03	0.29
220	1	18.58	47.29	2.55	493	2.03	0.41
238	1	20.29	27.31	1.35	511	1.96	0.13
241	1	24.45	27.73	1.13	514	1.94	0.05
240	1	29.70	31.35	1.06	513	1.95	0.02
220	2	22.64	56.31	2.49	493	2.03	0.40
220	2	17.56	63.71	3.63	493	2.03	0.56
220	2	18.34	65.75	3.59	493	2.03	0.55
221	2	16.60	56.51	3.40	494	2.02	0.53
220	2	12.74	51.20	4.02	493	2.03	0.60
221	2	14.88	49.38	3.32	494	2.02	0.52
237	2	23.35	35.53	1.52	510	1.96	0.18
236	2	19.91	40.56	2.04	509	1.96	0.31
240	2	18.85	31.80	1.69	513	1.95	0.23
220	4	10.50	69.47	6.62	493	2.03	0.82
220	4	12.55	65.83	5.25	493	2.03	0.72
240	4	6.95	30.91	4.45	513	1.95	0.65
240	4	12.12	51.36	4.24	513	1.95	0.63

[0155] * 对于这些反应,总压力主要由括氢气组成,其中氢气与醇的摩尔比为 13 : 1。

[0156] 图 8 说明了表 7 的数据为 220°C 和 240°C 的温度下甘油至丙二醇的反应对压力的依赖。

[0157] 表 8. 温度和压力对从丙二醇形成丙酮醇的影响。*

[0158]

反应器 温度	排放压 力	丙酮 醇	PG [wt%]	[PG:丙酮醇 质量比]	反应器 温度	1000/温 度[K]	Log[PG:丙酮醇 质量比]
-----------	----------	---------	-------------	-----------------	-----------	----------------	--------------------

[0159]

[°C]	[bar]	[wt%]		[K]			
203	1	17.36	64.31	3.70	476.15	2.10	0.57
239	1	34.27	39.16	1.14	512.15	1.95	0.06
202	1	21.33	72.40	3.39	475.15	2.10	0.53
237	1	34.56	34.67	1.00	510.15	1.96	0.00
177	2	6.39	88.90	13.91	450.15	2.22	1.14
181	2	11.07	85.55	7.73	454.15	2.20	0.89
184	2	11.06	87.84	7.94	457.15	2.19	0.90
181	2	11.6	87.06	7.51	454.15	2.20	0.88
182	2	11.03	89.24	8.09	455.15	2.20	0.91
183	2	10.15	92.22	9.09	456.15	2.19	0.96
207	2	15.58	75.00	4.81	480.15	2.08	0.68
220	2	18.19	63.25	3.48	493.15	2.03	0.54
216	2	17.25	61.20	3.55	489.15	2.04	0.55
237	2	35.1	36.08	1.03	510.15	1.96	0.01
240	2	23.61	43.64	1.85	513.15	1.95	0.27
242	2	21.77	36.54	1.68	515.15	1.94	0.22
204	4	10.35	80.10	7.74	477.15	2.10	0.89
239	4	21.91	58.34	2.66	512.15	1.95	0.43
197	4	5.8	94.01	16.21	470.15	2.13	1.21
242	4	11.29	34.45	3.05	515.15	1.94	0.48
242	4	20.96	52.45	2.50	515.15	1.94	0.40
241	4	9.15	41.65	4.55	514.15	1.94	0.66
240	4	13.02	59.51	4.57	513.15	1.95	0.66
240	4	13.63	55.59	4.08	513.15	1.95	0.61

[0160] * 对于这些反应,总压力主要由氢气组成,其中氢气与醇的摩尔比为 13 : 1。

[0161] 由于丙酮醇至丙二醇的转化是平衡限制的,比甘油反应所需时间更长的反应停留时间对于形成更多丙二醇没有益处。实际上,在更长的停留时间,产物浓度会下降,这是由于丙酮醇和 / 或丙二醇继续反应以形成不期望的副产物。表 7 和 8 的数据表明,更高的压力 (4bar, 而不是 1bar) 和更低的温度 (220°C, 而不是 240°C) 倾向于偏向丙二醇的形成。这些趋势与丙酮醇氢化形成丙二醇的放热性质以及反应导致系统中总摩尔数下降 (一摩

尔氢气和一摩尔丙酮醇,共两摩尔反应形成一摩尔丙二醇)的事实完全一致。

[0162] 表 9 总结了负载有 760 克和 1160 克的 3×3mm 球状铜铬催化剂的 15 英尺反应器上的转化数据。用 230℃ 下蒸发的甘油来评价反应。通过控制冷阱(冷凝器)出口处的真空,能够将系统的压力在 27、19 和 8 英寸汞柱的真空(0.074bar、0.34bar 和 0.71bar 的绝对压力)下运行。该压力的增加导致氢气的分压和化学计量过量的增加。

[0163]

表 9. “cobra” (15 柔性钢管, 0.5 英寸内径)填充床中气相反应器性能的总结

日期	条件	样品	丙酮醇 (wt%)	PG (wt%)	甘油 (wt%)	丙酮醇 + PG (wt%)	水 (wt%)	未知 (wt%)	总质量平衡 (wt%)
G11	甘油直接至 PG, 使用氢气换气								
2005/10/22	760 g 催化剂填充(大小: 3 × 3 mm)								
Cobra	氢气换气 反应器温度: 240°C								
	压力: 27 in-Hg (vac)	1	55.13	13.91	10.88	69.04	16.4		99.63
	增加氢气流 压力: 19 in-Hg (vac)	2	42.41	23.88	18.23	66.29	16.06		100.58
G12	甘油直接至 PG, 使用氢气换气								
2005/10/24	1160 g 催化剂填充(大小: 3 × 3 mm)								
Cobra	氢气换气 反应器温度: 240°C								
	压力: 27 in-Hg (vac)	1	46.88	6.44	0	53.32	23.91	24.7	77.23
	增加氢气流 压力: 19 in-Hg (vac)	2	40.44	17.19	0	57.63	22.3	16.6	79.93
	增加氢气流 压力: 8 in-Hg (vac)	3	36.63	37.1	0	73.73	18.18	9.3	91.91

[0164]

[0165]

G13	甘油直接至 PG, 使用氢气换气		1	58.56	5.58	0	64.14	64.14, 不包 括水
	催化剂填充(大小: 3 × 3 mm)							
	2005/10/26	1160 g						
Cobra	氢气换气		2	44.94	25.07	0	70.01	70.01, 不包 括水
	反应器温度: 230°C							
	压力: 27 in-Hg (vac)							
G14	甘油直接至 PG, 使用氢气换气		3	32.33	38.71	0	71.04	71.04, 不包 括水
	催化剂填充(大小: 3 × 3 mm)							
	2005/10/25	1160 g						
Cobra	氢气换气		n	n	n	n	n	n
	反应器温度: 220°C							
	压力: 27 in-Hg (vac)							

增加氢气流	压力: 19 in-Hg (vac)	1	44.58	29.9	0	74.48	19.71	94.19
增加氢气流	压力: 8 in-Hg (vac)	2	32.14	53.37	0	85.51	15.92	101.43
G15	甘油直接至 PG, 使用氢气换气 催化剂填充(大小: 3 × 3 mm)							
2005/10/26	1160 g							
Cobra	氢气换气							
	反应器温度: 210°C							
增加氢气流	压力: 27 in-Hg (vac)	1	58.91	10.18	3.26	69.09		72.35, 不包 括水
增加氢气流	压力: 19 in-Hg (vac)	2	44.2	28.92	4.3	73.12		77.42, 不包 括水
增加氢气流	压力: 8 in-Hg (vac)	3	32.56	41.33	8.39	73.89		82.28, 不包 括水
G16	甘油直接至 PG, 使用氢气换气 催化剂填充(大小: 3 × 3 mm)							
2005/10/26	1160 g							
Cobra	氢气换气							

[0166]

反应器温度: 200°C							
压力: 27 in-Hg (vac)	1	56.13	3.53	2.11	59.66	61.77, 不包 括水	
增加氢气流 压力: 19 in-Hg (vac)	2	38.42	31.13	3.78	69.55	73.33, 不包 括水	
增加氢气流 压力: 8 in-Hg (vac)	3	28.54	41.8	9.93	70.34	80.27, 不包 括水	

[0167] 由数据 G11 至 G16 可以看到,在每一情况下,氢气压力的增加导致质量平衡的更好闭合(更高的选择性)以及从丙酮醇到丙二醇的更高转化率。在 240°C 下,生成丙酮醇 / 丙

二醇的选择性低于 220°C 下的选择性 - 在该较高温度下, GC 中有更多“无用”峰, 这表明产物损失, 生成不期待的副产物。随着温度从 240°C (G12) 至 230°C (G13) 至 220°C (G14) 下降, 选择性逐步增加。在 210°C (G15) 和 200°C (G16), 甘油的转化率低于 100%。最适宜的温度为接近 220°C。

[0168] 蒸发器的优选运行是在接近 230°C 的温度, 以及甘油与其它的接触使得甘油达到约 0.15bar 的分压。优选的氢气给料 1036 的化学计量加入会加入约 0.15bar 或更高的氢气额外分压。

[0169] 有可能运行二反应器系统, 使得在第一反应器中主要形成丙酮醇, 以及在第二反应器中主要将丙酮醇转化为丙二醇。第一反应器能够是在较低压力下运行的反应 - 蒸馏反应器或者能够是在较低压力下运行的填充床。若在第一反应器中的目的是形成丙酮醇, 则使用较高压力基本没有益处; 优选从在低于 5bar 的压力下运行的方法中产生丙酮醇。对于将丙酮醇氢化为丙二醇, 优选较高的压力; 对于该反应, 优选的压力高于 25bar, 并且在这些高压下丙酮醇可以液相存在。当存在液体时, 优选较高的压力, 从至少 1bar 高至 500bar 或更高。若反应器中存在液体丙酮醇, 所述反应器优选为浆液间歇反应器、滴流床反应器或者茶包反应器。氢化温度优选低于 220°C。气相填充床反应器也可用于丙酮醇向丙二醇的转化。

[0170] 将其中丙酮醇为液体的反应器用于转化丙酮醇至丙二醇的优点是, 能够从反应环境中选择性移除液体产物 (而不是氢气)。这能够降低分离成本以及循环氢气的成本。另外的优点是, 高压和较低温度 (低于 220°C) 能够充分克服丙酮醇至丙二醇氢化的平衡限制。使用气相填充床的优点是要求较低的压力。使用气相填充床的另外优点是, 在液相中倾向于促进副产物形成 - 尤其是形成焦油。

[0171] 作为二反应器系统的替代, 有可能在单一反应器中通过在足够氢气存在下运行该反应器而形成丙二醇。表 7 和 8 阐明了 1bar 至 4bar 的氢气压力对于高选择性是足够的。数据清楚地推断, 在较低氢气压力 (对应于较低氢气分压) 下有利于形成丙酮醇以及在较高压力 (对应于高氢气分压) 下有利于形成丙二醇。

[0172] 或者, 有可能使用二反应器系统, 其中运行第一反应器以促进甘油主要转化为丙二醇, 以及在较低温度下运行第二反应器, 所述较低温度产生有利于丙酮醇进一步转化为丙二醇的平衡。在此, 第一反应器的反应温度优选高于 200°C 以及第二反应器的温度优选低于 220°C。进入第二反应器的甘油浓度优选低于进入第一反应步骤的甘油浓度的一半。更优选地, 第一反应步骤的反应温度高于 210°C 以及第二反应步骤的温度低于 210°C。

[0173] 对于在中等压力 (低于 25bar) 下进行的气相反应, 避免形成液体是很重要的。液体显示增加的副产物形成速率。在给定的压力下, 存在最低温度, 液体在低于该最低温度下形成。该温度是组成的函数。最不易挥发的成分是甘油, 并且因此较高的甘油浓度必需在较高温度下运行, 因此, 在二反应器系统中, 第一反应器在较高温度下运行, 这是因为第一反应器具有较高的甘油浓度。

[0174] 甘油分压是要跟踪和控制的关键参数以避免在气相填充床中形成液体。甘油分压必须保持低于甘油的露点分压。甘油的露点分压定义为甘油的分压, 在低于该分压时甘油不形成露并且在该分压下形成含有甘油的露 - 该定义暗示, 系统中不含甘油的所有其它成分的比率保持恒定, 以及在增加甘油分压直至形成露时温度恒定。以该方式定义的甘油的

露点分压是状态性,其是温度和气体中不含甘油的其它成分的浓度的函数。

[0175] 该实施方案的优选方法中,甘油分压低于反应混合物中甘油的露点分压并且高于反应混合物中露点分压的四分之一。更具体地,甘油分压高于反应混合物中露点分压的一半。反应温度优选低于 230°C,这是由于在较高的温度下有利于形成副产物。当温度过低(例如 180°C)时,甘油的露点压力太低,以至于反应器生产量太低,经济上不可行。此外,在较低温度下,甘油的脱水变得更慢,进一步导致增加的反应器大小。

[0176] 甘油分压约为甘油在气相中的摩尔分数乘以总压力。此外,对于进入反应器的气体中相对纯的甘油,在甘油的露点分压形成的露为相对纯的甘油。因此,在露点下,非常近似地, $y_{\text{Glyc}}^{\text{Dew}}P = P^{\text{Sat}}_{\text{Glyc}}$, 其中 $y_{\text{Glyc}}^{\text{Dew}}$ 为甘油在气相中的露点摩尔分数, P 为总压力,并且 $P^{\text{Sat}}_{\text{Glyc}}$ 为纯甘油在系统温度下的饱和压力。甘油的露点摩尔分数是气相中能够容纳的最大值。表 10 总结了 1bar、10bar 和 100bar 的总压力下的露点摩尔分数。

[0177] 表 10. 上述在系统中形成液体的温度下甘油在系统中的最大摩尔分数

[0178]	甘油蒸汽压	1bar 下的最	10bar 下的最	100bar 下的
[0179]	T(°C)	大 y_{Glyc} (露点)	大 y_{Glyc} (露点)	最大 y_{Glyc} (露点)
[0180]	(bar)			
[0181]	150	0.007	0.0007	0.00007
[0182]	180	0.025	0.0025	0.00025
[0183]	200	0.058	0.0058	0.00058
[0184]	220	0.126	0.0126	0.00126
[0185]	250	0.345	0.0345	0.00345

[0186] 若气相反应器的反应器给料主要由氢气和甘油组成,则在较低的压力和较低的温度下,需要从产物中除去大量的氢气。若要不损失该氢气,则需要将其循环。该循环会非常昂贵。很合理地,在较高温度下较大摩尔分数是有问题的,这是因为在高于约 230°C 的温度下迅速形成副产物。系统分析揭示了气相甘油反应的优选条件。对条件的优化在高温和低温之间形成平衡以达到高反应速率(较高的温度)而不形成副产物(较低的温度)。对条件的优化还在更有利的反应平衡和降低的副产物形成(较高的压力)和在给料中保持相当高浓度的甘油(较低的压力)之间形成平衡。对于气相反应,不形成副产物的甘油转化的最佳条件倾向于 210°C 至 230°C 和 2bar 至 10bar。

[0187] 有可能在非常低浓度的甘油和其余主要为氢气的条件下运行气相反应器;然而,该方法的缺点在于,氢气迅速携带甘油通过填充床,导致低催化剂生产率和高催化剂成本。图 9 和表 11 总结了氢气对甘油的摩尔比对催化剂生产率(测定为填充床中每克催化剂每小时产生的丙二醇克数)的影响。最大催化剂生产率位于恰好低于甘油露点摩尔分数的甘油摩尔分数下。前述以分压表示的甘油的优选浓度间接指定了优选的摩尔比-分压的指定取决于总系统压力。所有的数据为 1bar 至 4bar 的总压力,其中多数数据为 2bar 的压力。

[0188] 表 11. 甘油至丙二醇的反应中 H_2 :甘油摩尔比对催化剂生产率的影响

[0189]

反应器温度 [°C]	放空压力 [bar]	氢气流速 [L/min]	甘油流速 [g/hr]	H ₂ :甘油 [mol:mol]	产物流速 [g/hr]	PG [wt%]	催化剂 生产率 [g PG/g cat]
220	1	16.7	500.0	8.83	473.88	50.84	0.37
220	1	22.1	90.0	70.98	70.20	47.29	0.05
220	2	36.2	226.2	42.26	195.43	56.31	0.17
220	2	24.7	90.0	192.17	28.74	63.71	0.03
220	2	24.7	90.0	106.82	51.92	65.75	0.05
221	2	5.0	201.6	7.02	185.00	56.51	0.16
220	2	5.0	127.2	12.14	99.96	51.20	0.08
221	2	5.0	127.2	12.40	97.68	49.38	0.07
220	4	29.9	226.2	26.72	258.84	69.47	0.28
220	4	22.1	500.0	13.70	386.76	65.83	0.39
238	1	2.5	99.5	8.78	71.56	27.31	0.03
241	1	2.5	99.5	6.58	99.90	27.73	0.04
240	1	5.0	198.0	6.83	191.23	31.35	0.09
237	2	5.0	198.0	9.91	125.00	35.53	0.07
236	2	5.0	198.0	9.79	126.80	40.56	0.08
240	2	5.0	198.0	7.52	170.80	31.80	0.08
240	4	5.0	198.0	12.70	95.23	30.91	0.05
240	4	10.0	390.6	7.63	336.24	51.36	0.27

[0190] 有可能通过确保甘油分压不超过甘油的露点分压而在较高的压力下高选择性地
进行气相反应。该方法的优点在于,使用高氢气压力以推动平衡由丙酮醇向丙二醇移动,并
可能降低对某些产物纯化单元运行的需求,并可能消除对循环丙酮醇的需求。在此,对丙二
醇具有高选择性和对乙二醇具有低选择性的将甘油转化为产物的方法优选包括下列反应:
使不含液体并含有甘油分压为 0.01bar 至 0.5bar 的甘油并且总压力为 25bar 至 500bar 的
气相反应混合物与多相催化剂在 150°C 至 280°C 下接触 0.01 秒至 60 秒的反应时间间隔。固
体催化剂优选含有周期表的第 I 族、第 VI 族和 / 或第 VIII 族的副族元素。优选地,甘油分
压低于反应混合物中甘油的露点分压,并高于反应混合物中露点分压的四分之一。更优选
权利要求 72 的方法,其中甘油分压高于反应混合物中露点分压的一半。

基础	催化剂	注释
60 M lb PG/yr	30,000 lb cat	总负载 {0.25 lb PG/[lb cat X hr]}
100 M lb PG/yr	50,000 lb cat	总负载
“	25,000 lb/反应器	每反应器初始负载, 75%满
“	33,000 lb/反应器	每反应器负载, 100%满
低效率生产量	100,000 lb cat	所有 3 个反应器均满时的催化剂负载

[0201] 若初始生产量的目标是每年 6 千万磅, 则 30,000lb 的初始总催化剂负载 (假定 0.25lb PG/[lb cat X hr]) (4lb 催化剂每 lb/hr 的 PG 产生) 是适当的。

[0202] 一设计使用布置为串联运行的三个反应器, 每一反应器在全满时能够容纳 33,000lb 的催化剂, 并且意图在任何时间仅串联运行两个。最初, 每一反应器可为 75% 满, 并且可随着最初负载的去活化加入催化剂 - 加入催化剂直至反应器充满催化剂。但催化剂活性太低, 不能满足生产容量时, 可将系列中的第一反应器停止运行, 并将储备的反应器置于系列中的第二反应器, 其初始催化剂负载为 50% 至 75%。应在第一反应器中使用惰性物质用于初始启动。在该启动之后, 应该在任何反应器中不再需要惰性物质, 这是由于到第二反应器替代系列中第一反应器时, 第二反应器中的催化剂会被充分去活化。例外情况是, 惰性填充通常置于反应器的底部 6 英寸, 这是由于在该位置可相对于物流产生死角。

[0203] 推荐的反应器设计是使用具有 U 形管内部构件的管壳式热交换器反应器。所述反应器应被配置为使管的 U 形端向上并在该向上的 U 形管端上方配置用法兰连接的 / 可移动的头。从上部小心负载催化剂, 确保在 U 形管之间的整个空间内催化剂水平是均匀的。当反应进行时, 能够向反应器中加入更多催化剂 (加在催化剂床的顶部)。推荐向上的物流。填充是在壳程 (不是管程)。

[0204] 表 13 总结了提供 1 亿磅 PG/ 年的最终生产量的期望的催化剂负载并且能够在所述尺寸和配置下适用于 3 个、6 个或 9 个反应器。

[0205] 表 13. 满足催化剂生产量的反应器配置选项的总结。采用三角形配置的 3/4 英寸管, 管壁之间的空间为 1 英寸。

[0206]

反应器数	外壳长度(ft)	外壳直径(ft)	描述
3	12'	7.5	3 个串联
3	16'	6.5	3 个串联
6	12'	5.3	2 组, 每组为 3 个串联
6	16'	4.6	2 组, 每组为 3 个串联
9	12'	4.3	3 组, 每组为 3 个串联

[0207]

9

16'

3.8

3 组, 每组为 3 个串联

[0208] 使用反应器的这些指标和旨在使用串联的 3 个反应器中 2 个的设计, 该设计生产率为 0.25 [lb PG/lb 催化剂-hr]), 但该系统在“最差的情况下”的生产率能够是 0.125 [lb PG/lb 催化剂-hr])。这应当是确保设计生产量的充分的安全因素。

[0209] 反应器尺寸

[0210] 催化剂密度为 111lb/ft³ (存在某些误差, 这是由于催化剂的不干燥性质, 所有质量均假定为已除去游离液体, 但催化剂表面是潮湿的)。这转换为 33,300lb/111lb/ft³, 或每反应器 300 立方英尺的空隙容积。在以 1" (壁至壁) 三角形间隔的使用 3/4" OD 管的管壳式热交换器设计中, 空隙容积估计为 83%。假定存在轻微的填充无效率, 可保证 75% 的空隙容积值 (可用于填充的外壳体积, 未被管占据)。因此, 外壳的体积 (不包括头) 应为 400 立方英尺。

[0211] 400 立方英尺的区域除以 12ft 的长度 (热交换器的长度) 得到空隙截面积为 33.3ft² (400/12) 或外壳截面积 (75% 空隙容积) 为 44.4ft²。这转换为 7.5ft 的外壳内径。该面积以英寸表示为 6400in²。假定在每 1.33in² 中有一根管, 则每一热交换器会具有 4828 根 3/4" OD 的管 (2414 根 U 形管)。表 12 中总结了这些计算的结果。

[0212] 催化剂负载的数据

[0213] 图 10 显示来自用 COBRA 软件模拟的这样的反应器的结果。对于多管反应器, 催化剂生产率约为 625 克 PG/hr 除以 3.6kg 的催化剂 (或 0.174 [lb PG/lb 催化剂-hr])。将 COBRA 与多管反应器性能对比, 结论是目前多管反应器的性能受蒸发器的限制, 而不受催化剂剂量的限制。此外, 期望丙酮醇循环使催化剂生产率增加高达 50%。因此, 推荐的催化剂负载为 0.25 [lb PG/lb 催化剂-hr] (每生成 1 [lb/hr] PG 需 4lb 的催化剂), 而不是 0.174 [lb PG/lb 催化剂-hr]。

[0214] 取 PG 的每小时生产速率, 将该数值乘以 4 小时来计算催化剂负载的质量。每年的运行小时数假定为 360×24 = 8640 小时 / 年或 11,574lb/hr 的工厂生产能力。这对于 1 亿 lb/yr 的工厂 (11,574×4) 转换为 46,300lb 的催化剂负载。

[0215] 一类设计是用于串联的三个反应器, 每一反应器当全满时能够容纳 33,000lb 的催化剂。意图在任何时间只运行串联的 2 个反应器。最初, 每一反应器可为 75% 满, 并且可随着最初负载的去活化加入催化剂。表 13 总结了达到该生产能力的 6 种不同方法。

[0216] 对壳程负载的注释

[0217] 反应器的壳程负载是可能的, 这是由于从顶部 (U 侧) 接近允许在反应器中很容易负载催化剂, 允许在反应器中战略性放置惰性填充。如图 11A 所示, 壳程反应器 1100 具有给料口或入口 1102, 其在反应器 1100 的范围内与出口或排出口 1104 以流体方式连通。反应器 1100 用于实施上述反应。如图 11B 所示, 反应器 1100 具有外壳 1105, 其可在夹套 1108 内充满一根或多根 U 形管 1106, 用作热交换器。顶部 1110 (参见图 11A) 可被移除, 以允许从上部接近夹套和反应器内部中心。如图 11C 所示, 反应器内部中心 1112 可填满如上所述的包括催化剂 1116 之下的惰性填充床 1114 的材料。该配置相对于管程负载的优点如下:

[0218] ● 达到反应器尺寸高达 5 倍的下降。

[0219] ● 完全消除了管式反应器中能够发生的旁路和热点发展的潜在问题。

[0220] ●压力的下降小得多。

[0221] ●在管中充填催化剂容易得多。基本上在 2 至 6 个外壳中负载催化剂,而不是在 50,000 根管中负载催化剂 (5 倍体积)。

[0222] 实施例 4- 中间工厂规模反应器确认

[0223] 填充催化剂的“壳程”方法的中间工厂规模反应器确认是成功的并且被认为是完全可按比例变化的。该中间规模反应器具有 2”ID 管和 3 根 0.5”OD 管,油在其中循环以冷却反应器。中间规模生产运行中确认的各种操作方面包括下列:

[0224] ●能够以从管壁至最远的催化剂微粒高达 1 英寸的距离控制温度 (使用 25% 的惰性负载,必要或不必要)。转化率很好并且产物谱与先前的运行一致。

[0225] ●用足够低的压降来运行系统。

[0226] 产生的一问题是某些 (约 5%) 甘油蒸汽绕过催化剂并在先前显示的产物中少于 0.2% 甘油的条件下存在于产物流中。该绕过相信是由于反应器床填充的低深度 -3.75 英尺催化剂的填充 (5 英尺的催化剂加上惰性物质),与之相比,在 cobra 反应器中为 16 英尺或 24 英尺的催化剂 (填充的轴向长度)。在商业化工厂中,该深度可为 18 英尺至 24 英尺,这样,应该能够解决该绕过。

[0227] 图 12 显示中间规模反应器 1200 的轴向和径向剖面图。该反应器中的热传导与上文所述反应器中的热交换在相同的量级。反应器 1200 是完全可按比例变化的,这是通过简单地增加外壳的直径,同时保持充满油的循环热交换管 1204、1206、1208 等的间隔。外壳表面 1210 是绝热的。反应器给料入口 1212 和反应器给料出口 1214 是通过催化剂填充的腔 1214 而成流体方式连通的。

[0228] 在实验室中已说明了下列三种中间规模反应器,前两种具有管负载,最后一致具有壳负载:

[0229] ● 16’ 中间规模,使用 3/4” OD 管 :1500g 催化剂负载。

[0230] ● 10’ 中间规模,使用 1.0” OD 管 :2280g 催化剂负载。

[0231] ● 5’ 中间规模,使用 2.0” ID 外壳和 3 种管 :3600g 催化剂负载。

[0232] 即使在中间工厂规模,壳程负载的运行也容易得多,并且反应器具有低得多的压降。

[0233] 表 14. 中间工厂规模的结果

[0234]

甘油流速 (L/hr)	壳管式反应器#1 (3/4” OD; 16 ft 长度)		壳管式反应器#2 (1” OD; 10 ft 长度)		管冷却反应器 (2” OD; 5 ft 长度)	
	颜色	未转化的甘油 (%)	颜色	未转化的甘油 (%)	颜色	未转化的甘油 (%)

[0235]

0.3	透明	0	-	-	-	
0.5	透明	0	-	-	-	-
0.75	透明	0	透明	0	透明	(未包括)
0.8	极淡黄色	1	透明	0	透明	~ 3
1	淡黄色	5	极淡黄色	(未包括)	透明	~ 8
1.3	黄色	8	淡黄色	(未包括)	透明	~ 14

[0236] 从压缩机出口至压缩机出口的压降优选为 14.7psi。中间生产规模系统已在 7.5psi 的压降下运行了数天。这证实了在所需低压降下运行的能力。

[0237] 在中间规模工厂中,跨过蒸发器为约 5psi 压降,跨过 5 英尺的反应器充填为约 0.5psi 压降,以及从冷凝器和入口/出口效应为约 2psi 压降。增加床深度至 20' 应导致 2psi。使经过填充层的空间速度进一步加倍应增加压降至 4psi。经过填充层的 4psi 压降与目标的商业化反应器运行一致。

[0238] 蒸发器中的 5psi 压降与至少 100 英尺的蒸发器管路的“长”行进路线一致。对于商业化系统,目标的蒸发器压降为 3psi。对于所有其它方面(冷凝器、闪蒸器和入口效应),目标的压降为 3psi。

[0239] 来自生物柴油工厂的甘油的防冻剂产物的组成

[0240] 生物柴油是一类能够从脂肪酸甘油精炼厂产生的产物。在常规的生物柴油甲醇解反应之后,优选通过过滤将甲氧基化催化剂从浆状反应系统中除去。其它方法,例如离心或沉降,可用于从生物柴油甲醇解反应过程的甘油副产物中除去可溶性催化剂。这些过程与间歇操作或连续操作相容。本领域已知的技术可用于将间歇过程操作(如本文所述)转化为连续过程操作。进行甘油的氢化以制备优选含有以不含水计的 0.5% 至 60% 甘油和 20% 至 85% 丙二醇的甘油副产物。更优选地,甘油副产物含有以不含水计的 10% 至 35% 甘油和 40% 至 75% 丙二醇。此外,由于本发明优选的防冻剂是由甘油酯用 C₁ 至 C₄ 烷基醇醇解得到的粗天然甘油副产物制备的,则更优选的产物还含有 0.2% 至 10% C₁ 至 C₄ 烷基醇和 0% 至 5% 中和的醇解催化剂的盐(更优选 0.2% 至 5% 的盐)。

[0241] 已观察到甘油转化反应形成残余副产物。当该残余可溶于防冻剂产物时,优选的应用是将其加入至防冻剂产物。防冻剂可含有 1% 至 15% 的该残余副产物。

[0242] 尽管本发明的防冻剂产物通常被称为防冻剂,这些同样的混合物或其变化可用作除冰液和防冰液。

[0243] 当在没有氢气存在下运行反应时,会形成丙酮醇。该混合物能够在填充床流动反应器中随后(或并行)在氢气存在下反应,被转化为丙二醇。该方法的优点为,较大的反应器不含有加压的氢气。

[0244] 本文所述的方法和操作通常可用于精制甘油以及粗甘油。

[0245] 由于多数方法开发的催化剂是 Sud-Chemie 粉状催化剂,其具有 30m²/g 表面积,

45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO。还使用 Sud-Chemie 片状催化剂,其具有 49% CuO、35% Cr₂O₃、10% SiO₂ 和 6% BaO。还使用 Sud-Chemie 粉状催化剂,其具有 54% CuO 和 45%。

[0246] 实施例 5

[0247] 生物柴油副产物的处理

[0248] 使用作为生物柴油工业副产物而获得的粗甘油代替精制甘油。使用生物可再生脂和油的醇解产生生物柴油。本实施例中所用的原料 104 的成分具有下列近似组成:甘油(57%)、甲醇(23%)以及其它物质(皂类、残余的盐、水)(20%)。使上述原料在氢气和催化剂存在下反应以形成含有丙二醇的混合物。使用 10 克的粗原料、5% 重量比的催化剂以及 1400kPa 的氢气过压进行反应。下列表 15 给出在 200°C 的温度下在封闭反应器(充满氢气)中反应 24 小时后的组成。在反应之前将本实施例所用的铜铬催化剂在氢气存在下于 300°C 还原 4 小时。

[0249] 表 15:基于 10 克粗甘油的催化剂性能总结

	初始负载(g)	最好的可能性(g)	最终产物(g)
粗甘油	5.7	0	0.8
[0250] 丙酮醇	0	0	0
丙二醇	0	4.6	3.1
水	1	2.1	2.6

[0251] 反应 - 分离以制备丙酮醇及其它醇

[0252] 作为通过使用如图 1 所示的工艺设备 100 进行反应形成丙二醇的可选方案,图 13 显示前述工艺设备的修改版本。工艺设备 1300 用于形成丙酮醇或其它沸点低于约 200°C 的醇。脱水是优选的反应方法,但对于含有碳原子数超过 3 的糖或多糖的原料,可使用裂化反应。

[0253] 通常,工艺设备 1300 用于将三碳或更高碳的糖或多糖转化为沸点低于约 200°C 的醇脱水产物。以实施例的方式,将具有低于 50% 重量比的水的含有糖或多糖的原料与能够使甘油脱水的催化剂组合以形成反应混合物。在 0.2bar 至 25bar 的压力下,将反应混合物加热到 170°C 至 270°C,反应时间间隔为 0.5 至 24 小时。

[0254] 将甘油转化为丙酮醇的一方法是在半间歇浆液反应中,其中连续加入甘油并将丙酮醇以蒸汽形式除去。在该方法中,停留时间可低于 0.5 小时,这取决于催化剂负载。此外,低至 0.02bar 的压力可成功地将丙酮醇以蒸汽形式抽出,然后能够将其冷凝以形成液体产物。

[0255] 转化甘油以形成丙酮醇的优选反应条件包括工艺温度为 170°C 至 270°C,并且该温度优选为 180°C 至 240°C。优选的反应时间为 0.5 至 24 小时。可使用已知对于脱水有效的多相催化剂,例如镍、铜、锌、铜铬、活性氧化铝和其它本领域已知的多相催化剂。优选的反应压力为 0.2bar 至 25bar,并且该压力优选为 0.5bar 至 3bar。原料可含有 0% 至 50% 重量比的水,并且更优选含有 0% 至 15% 重量比的水。

[0256] 通过这些手段,可将甘油脱水形成丙酮醇。通过下文的实施例 5 至 7,证明了对于

铜-铬催化剂可选择性形成丙酮醇。使用相同的反应条件和不同的催化剂,可有效形成其它醇产物,其中产物比试剂具有更少的醇官能团。通过反应-蒸馏进行的中间体的分馏分离尤其有效地增加收率,并且实施方案包括产生多种产物的过程,所述产物包括但不限于1,3-丙二醇和丙烯醛。

[0257] 图13示出用于将二醇选择性地转化为丙酮醇的工艺设备1300。在图13中,对于与图1中所述相同的部件,使用相同的编号。如图13所示的反应器-分离器102作为脱水反应器起作用。多羟基原料104和催化剂124进入反应器-分离器102,在不存在氢气的情况下进行限于图2的脱水步骤204的反应,并且因此在此时不发生氢化步骤208。主要反应产物是丙酮醇202。挥发性馏分包括经过高架中间体线1302离开反应器-分离器102并在冷凝器112中液化的丙酮醇蒸汽。后继反应器1304作为氢气反应器起作用,其从冷凝器112接收丙酮醇和其它液体,并使丙酮醇与氢气接触以形成丙二醇作为产物118。催化剂1306可与催化剂126相同或不同。优选在25°C至150°C的温度下运行冷凝器112,并且该温度更优选为25°C至60°C。应当理解,若后续反应器1304作为蒸汽相反应器运行,则可消除冷凝器112或将其置于后继反应器1304的下游。

[0258] 当工艺设备1300在产生丙二醇产物118的方式下运行时,氢气循环回路1312循环来自后继反应器1304的过量氢气。该步骤优选将来自冷凝器的未反应氢气循环回随后步骤的反应混合物。该随后步骤反应的反应时间为0.2至24小时并且更优选为1至6小时。

[0259] 最佳地,通过三通阀1308将经过中间体线1302输送至冷凝器112的丙酮醇转向以提供丙酮醇产物1310。

[0260] 实施例5

[0261] 分步产生丙酮醇然后丙二醇

[0262] 使甘油在铜铬催化剂的存在下以两步反应以形成含有丙二醇的混合物。在步骤1中,在没有氢气存在下以及98kPa(vac)的反应压力下从甘油中分离相对纯的丙酮醇。在步骤2中,在1400kPa的氢气过压下,使用与用于形成丙酮醇的催化剂类似的催化剂,使来自步骤1的丙酮醇在氢气存在下进一步反应至丙二醇。该实施例中,步骤1中所用的催化剂以其收到时的状态使用,以及步骤2中所用的催化剂在反应之前在氢气存在下并在300°C的温度下还原4小时。

[0263] 下表给出步骤1和步骤2的最终产物的组成。

[0264] 表16. 将甘油转化为丙二醇的实施例反应条件

[0265] 步骤1:使用亚铬酸铜催化剂从甘油形成和分离丙酮醇中间体。催化剂-5%未还原粉状Cu/Cr;反应时间-在220°C下为1.5hr,以及在240°C下为3hr;反应压力-98kPa(vac)。

[0266]

	初始负载(g)	最好的可能性(g)	最终产物(g)
甘油	36.8	0	3.6
丙酮醇	0	29.6	23.7
丙二醇	0	0	1.7
水	0	7.2	6.9

[0267] 步骤 2:使用相同的催化剂从来自步骤 1 的丙酮醇形成丙二醇。催化剂 -5% 未还原粉状 Cu/Cr ;反应时间 -12hr ;反应温度 -190°C ;反应压力 -1400kPa。

[0268]

	初始负载(g)	最好的可能性(g)	最终产物(g)
甘油	0	0	0
丙酮醇	4.5	0	0
丙二醇	0	4.6	4.3

[0269] 实施例 5

[0270] 间歇方法相对于半间歇方法

[0271] 通过间歇法和半间歇法这两种过程方式中每一种,使甘油在铜铬催化剂的存在下反应以形成丙酮醇。在没有氢气存在下和 98kPa (vac) 的反应压力下从甘油分离相对纯的丙酮醇。在该反应中,92 克的甘油在理论最高 100% 收率下会形成最高 74 克丙酮醇。两种过程均产生残余物。当干燥后,残余物为包被在催化剂上的深色固体,其不溶于水。

[0272] 在半间歇操作中,向反应器中提供催化剂,并以恒定的速率在约 1.25 小时的时间内向反应器中加入甘油。在间歇操作中,在反应开始时将所有甘油和催化剂负载入反应器。下列结果显示半间歇反应 - 蒸馏比间歇操作具有更高的收率和选择性。较高的催化剂负载提供较高的收率和选择性。观察到催化剂活性随反应时间而下降以及残余物的量随反应时间而增加。

[0273] 该示例性实施例中所用的铜铬催化剂以其收到的状态使用。使用如表 17 所述的条件下运行该过程。

[0274] 表 17. 半间歇(连续)反应 - 蒸馏和间歇反应 - 蒸馏的对比。使用亚铬酸铜催化剂从甘油形成和分离丙酮醇中间体。催化剂 -5% 未还原的铜铬粉末

[0275]

反应条件：
 反应压力 -98kPa(vac)
 反应温度 -240℃
 反应完成时间 -2hr
 甘油给料速率 - 对于半间歇反应, 33.33g/hr
 进行下列反应：
 RXN 8.1- 半间歇反应, 5% 催化剂负载
 RXN 8.2- 半间歇反应, 2.5% 催化剂负载
 RXN 8.3- 间歇反应, 5% 催化剂负载

[0276] 表 18 提供了表 17 中反应条件 RXN 8.1 的反应细节。甘油的初始负载为 54.29 克；蒸馏物中甘油为 4.91 克；残余物为 3.80 克，以及反应的甘油的量为 49.38 克。

[0277] 表 18. RXN 8.1 的质量平衡细节。催化剂负载为 5%。

[0278]

	反应的甘油(g)	最好的可能性(g)	蒸馏物(g)
甘油	49.38	0	3.64
丙酮醇	0	39.71	35.99
丙二醇	0	0	1.65
水	0	9.66	5.79

[0279] 表 19 提供了反应 8.2 的细节；甘油的初始负载为 52.8 克；蒸馏物中甘油为 3.85 克；残余物为 4.91 克；以及反应的甘油的量为 48.95 克。

[0280] 表 19. RXN 8.2 的质量平衡细节。催化剂负载为 2.5%。

	反应的甘油(g)	最好的可能性(g)	蒸馏物(g)
甘油	48.95	0	3.85
[0281] 丙酮醇	0	39.37	33.51
丙二醇	0	0	1.63
水	0	9.58	6.24

[0282] 表 20 提供了反应 8.2 的细节；甘油的初始负载为 42.48 克；蒸馏物中甘油为 3.64 克；残余物为 5.68 克；以及反应的甘油的量为 33.16 克。

[0283] 表 20. RXN 8.3 的质量平衡细节。催化剂负载为 5%。

[0284]

	反应的甘油(g)	最好的可能性(g)	蒸馏物(g)
甘油	36.80	0	3.64
丙酮醇	0	29.60	23.73
丙二醇	0	0	1.67
水	0	7.2	6.99

[0285] 如下文实施例中报道的,进行了各种研究以评价控制残余物问题的能力。

[0286] 实施例 6

[0287] 通过原料中水含量控制残余物

[0288] 在铜铬催化剂存在下,在类似于使用 2.5% 催化剂负载的示例性实施例 5 的条件下和在半间歇反应器方法中,使甘油反应以形成丙酮醇。向甘油中加入水以评价水是否会降低水不溶性残余物的积聚。表 21 总结了转化率结果。这些数据表明,少量水降低了残余物形成的倾向。该示例性实施例中使用的铜铬催化剂以其收到的状态使用。

[0289] 表 21. 水对残余物形成的影响

[0290]

催化剂 - 2.5%未还原粉状 Cu/Cr 反应压力 - 98 kPa (vac) 反应温度 - 240°C 反应完成时间 - 2 hr 甘油给料速率 - 33.33 g/hr							
水 (wt%)	初始甘油 (g)	蒸馏物中甘油 (g)	丙酮醇的最好可能性 (g)	蒸馏物中丙酮醇(g)	残余物 (%)	转化率 (%)	残余物: 初始甘油比率
0%	52.8	3.85	39.37	33.51	4.91	92.71%	9.30%
5%	53.26	4.93	38.87	35.23	3.47	90.74%	7.02%
10%	56.25	8.55	38.36	34.48	3.45	84.80%	6.13%
20%	55.52	9.67	36.87	33.13	2.95	82.58%	5.31%

[0291] 实施例 7

[0292] 通过催化剂负载控制残余物

[0293] 在半间歇方法中,使甘油在铜铬催化剂存在下反应以形成丙酮醇。评价了降低催化剂负载的影响以确定催化剂负载对丙酮醇收率和残余物形成的影响。表 22 总结了转化率结果。这些数据表明,残余物的形成可以是自催化的 - 随着甘油相对于催化剂生产量的增加,残余物超过线性增加。此外,随着反应器中甘油相对于固定催化剂负载的生产量增

加,选择性下降。

[0294] 该示例性实施例中所用的铜铬催化剂以其收到的状态使用。

[0295] 表 22. 催化剂对甘油的生产率对残余物形成的影响

[0296]

催化剂 - 1.25 g 未还原粉状 Cu/Cr						
反应压力 - 98 kPa (vac)						
反应温度 - 240°C						
甘油给料速率 - 33.33 g/hr						
反 应	催化 剂 %	甘油总 给 料(g)	残余 物 (g)	转化 率 (%)	丙酮醇 选 择性	残余物:反 应 甘油比率
1	5%	27.15	1.9	90.96%	90.92%	7.70%
2	2.50%	52.80	4.91	92.71%	85.11%	10.03%
3	1.67%	77.22	7.54	90.44%	76.94%	10.76%
4	1.25%	105.68	11.7	89.23%	73.50%	12.11%
5	0.83%	151.69	17.18	86.87%	59.76%	13.03%

[0297] 实施例 8

[0298] 催化剂再生

[0299] 该实施例说明了用于从丙酮醇形成丙二醇的铜铬催化剂的稳定性。下列为近似的初始条件:4.5 克的丙酮醇、2wt% 的催化剂以及 1400kPa 的氢气过压。下表给出了在 185°C 的温度下在封闭反应器(充满氢气)中反应 4 小时后的组成。在反应之前在 300°C 的温度下将铜铬催化剂在氢气存在下还原 4 小时。每次运行后将催化剂从反应产物过滤,用甲醇洗涤,然后在加热炉中于 80°C 的温度下干燥。这样再生的催化剂再次使用于后续反应中。重复类似的再生操作 10 次,并且结果总结于表 23。这些数据说明了再次使用用于丙酮醇氢化的催化剂的能力。

[0300] 在反应之前在 300°C 的温度下将该示例性实施例中所用的铜铬催化剂在氢气存在下还原 4 小时。

[0301] 表 23. 基于 4.5 克丙酮醇的催化剂性能总结

[0302]

	丙酮醇(g)	丙二醇(g)	乳醛(g)
初始	4.5	0	0
运行 1	0.5	3.62	0.51
运行 2	0.29	3.85	0.56
运行 3	0.19	4.19	0.53
运行 4	0.07	4.41	0.47
运行 5	0.05	4.42	0.49
运行 6	0.05	4.39	0.51
运行 7	0	4.41	0.36
运行 8	0.24	4.2	0.42
运行 9	0.27	4.2	0.43
运行 10	0.21	4.11	0.4

[0303] 实施例 9

[0304] 再次使用丙酮醇形成反应的催化剂的能力

[0305] 该实施例表明,通过氢气处理可处理或再活化粉状催化剂,但还表明一含有 54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 的粉状催化剂比具有 30m²/g 表面积、45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 的另一催化剂具有更好的再次使用性能。对于具有 54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 的粉状催化剂,表 24 的数据表明,残余物形成速率与具有 30m²/g 表面积、45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 的粉末催化剂(表 23)类似。表 25 的数据表明,54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 催化剂能够重复使用(在实验室规模,从反应至反应有 1%至 3%的催化剂未被回收)。表 26 的数据表明,对于 45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 的催化剂,再次使用更困难。

[0306] 表 24. 催化剂对甘油的生产率对残余物形成的影响。该表中的催化剂为具有 54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 的粉状催化剂。这与表 13 中的具有 30m²/g 表面积、45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 的粉末催化剂相比较。反应为半间歇式。

[0307]

催化剂 - 1.25 g 未还原的 Cu/Cr, 具有 54% CuO 和 45% Cr ₂ O ₃ 的粉状催化剂						
压力 - 98 kPa (vac); 温度 - 240°C; 甘油给料速率 - 33.33 g/hr						
反应	催化剂 (%)	甘油总给料(g)	残余物(g)	转化率 (%)	丙酮醇选择性(%)	[残余物]:[反应甘油]比率
1	5%	26.35	1.95	89.82%	87.05%	8.36%
2	2.50%	53.38	5.41	91.05%	82.01%	11.13%
3	1.25%	102.98	12.36	89.07%	78.86%	13.47%

[0308] 表 25. 再次使用对具有 54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 的粉状催化剂的影响。以 5% 负载未还原的催化剂。

[0309]

催化剂 - 2.5 g 未还原的 Cu/Cr, 具有 54% CuO 和 45% Cr ₂ O ₃ 的粉状催化剂					
压力 - 98 kPa (vac); 温度 - 240°C; 甘油给料速率 - 33.33 g/hr					
	甘油总给料(g)	残余物(g)	转化率 (%)	丙酮醇选择性(%)	[残余物]:[反应甘油]比率
新鲜	52.77	3.96	89.82%	87.05%	7.51%
再次使用 1	52.16	4.11	91.28%	88.52%	7.88%
再次使用 2	51.72	3.89	91.74%	88.56%	7.53%
再次使用 3	催化剂仍然能够回收				

[0310] 表 26. 再次使用对具有 30m²/g 表面积、45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 的粉状催化剂的影响。

[0311]

催化剂 - 2.5 g 未还原的 Cu/Cr					
压力 - 98 kPa (vac); 温度 - 240°C; 甘油给料速率 - 33.33 g/hr					
	甘油总给料(g)	残余物(g)	转化率(%)	丙酮醇选择性(%)	[残余物]:[反应甘油]比率
新鲜	54.29	3.80	90.95%	90.62%	7.01%
再次使用 1	53.13	3.99	88.92%	88.80%	7.51%
再次使用 2	催化剂不能回收 - 残余物完全固化				

[0312] 这两种催化剂在初始条件下对于丙酮醇形成反应的性能大约相同;然而,45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 催化剂在低于 5% 的负载时形成不同类型的残余物,其更抵抗催化剂回收。对于这两种催化剂,通常观察到反应速率倾向于随着反应进行而下降。在半间歇反应的末期,通过停止给料并允许反应进行约 30 分钟至 1 小时而引起混合物的消化 - 在该消化期间反应混合物的体积下降,并且残余物变得更明显。

[0313] 对于 54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 催化剂,残余物趋向稳定。该残余物在室温下为固态,并在反应时间的长时期内在反应温度下为浆状。甲醇洗涤很容易除去残余物,允许催化剂再次使用多次。该固体很柔软、有粘性,并容易溶于甲醇形成浆液。将催化剂用甲醇洗涤直至洗涤液澄清,然后将催化剂在加热炉中于 80°C 下干燥以除去甲醇。该催化剂洗涤后的外观与新催化剂相似。

[0314] 然而,在 45% CuO、47% Cr₂O₃、3.5% MnO₂ 和 2.7% BaO 催化剂的情况下,残余物不同。在 5% 催化剂负载的情况下,在总甘油给料后 30 分钟,即开始反应后 30 分钟,残余物开始在催化剂上起泡。一旦开始起泡,则甲醇洗涤对于从催化剂除去残余物变得无效。若反应在起泡开始前停止,则甲醇洗涤对于从催化剂除去残余物有效。当催化剂负载低于 2.5% 时,在向反应器中进行甘油给料的同时,残余物就会开始起泡,并且催化剂在反应末期不能被回收。54% CuO 和 45% Cr₂O₃ 催化剂产生室温下为固体的残余物。

[0315] 催化剂再次使用的这些倾向可用于将甘油转化为丙酮醇以及将甘油通过“一锅法”转化为丙二醇的条件下。

[0316] 实施例 10

[0317] 乳醛机理

[0318] 将丙酮醇在铜铬催化剂的存在下氢化以形成含有丙二醇的混合物。下列为近似的初始条件:10 克的丙酮醇,2wt% 的催化剂,以及 1400kPa 的氢气过压。下表给出了在 190°C 的反应温度下在封闭反应器(充满氢气)中反应 4 小时后的组成。表 27 显示了反应温度对从丙酮醇形成丙二醇的影响。数据表明,在 190°C 下可获得好的转化率。数据表明,在超过 150°C 的温度下,较低选择性地产生乳醛的副产物(很可能不期望的)。最佳温度看起来是 190°C 或更高。在反应之前将该示例性实施例中所铜铬催化剂在 300°C 的温度下在氢气存在下还原 4 小时。

[0319] 表 27. 基于 9 克丙酮醇的催化剂性能的总结。压力为 1400kPa, 催化剂负载为 5%。
[0320]

温度 ^{°C}	丙酮醇(g)	丙二醇(g)	乳醛(g)
未反应	10	0	0
50	8.25	1.86	0.13
100	5.74	3.93	0.47
150	3.10	4.31	2.82
180	1.64	7.90	0.89
190	0.56	9.17	0.58

[0321] 表 28 显示了反应中初始水含量对从丙酮醇形成丙二醇的影响。数据表明, 水能够改善丙二醇的收率。随着反应进行超过 10 至 12 小时, 丙二醇的选择性下降。

[0322] 表 28. 基于水的不同初始负载的催化剂性能的总结。反应温度为 190^{°C}, 压力为 1400kPa, 催化剂负载为 5%, 以及反应时间为 24 小时。水和丙酮醇的总负载为 10 克。

[0323]

水(%wt)	丙酮醇(g)	丙二醇(g)	乳醛(g)
10	0.47	7.65	0
20	0.22	5.98	0.7
50	0.22	4.35	0.27

[0324] 表 29 显示初始催化剂浓度对从丙酮醇形成丙二醇的影响。数据表明, 在较高的催化剂负载下获得最高的收率。

[0325] 表 29. 基于 4.5g 丙酮醇的催化剂性能的总结。反应温度为 190^{°C}, 压力为 1400kPa, 并且未加入水。

[0326]

催化剂浓度(wt%)	反应时间(h)	丙酮醇(g)	丙二醇(g)	乳醛(g)
初始	-	4.5	0	0
5%	4	0.29	4.46	0.22
2%	4	0.14	4.27	0.2
1%	4	1.32	3.45	0.29
0.5%	4	1.56	3.14	0.32
1%	6	0.58	3.78	0.25
0.5%	6	1.27	3.29	0.33

[0327] 用气体汽提进行反应 - 分离

[0328] 前述实施例表明,使用反应器 - 分离器 102 可有效地将甘油转化为丙酮醇。这些实施例表明,例如,使用水和催化剂负载可有效减少残余物的形成。该反应的两个缺点为残余物的形成以及在少量真空下进行。

[0329] 最优选的方法通过使用气体从溶液中汽提丙酮醇而克服真空操作的问题。因此,在更优化的压力下操作工艺设备,例如略微超过大气压,以有利地使用逸度(分压),用于从反应混合物中选择性除去蒸汽。汽提气可以是诸如氮气的惰性气体以提出丙酮醇。也可以使用蒸汽来提出丙酮醇。最优选的汽提气是氢气。

[0330] 在略微超过大气压的压力下使用氢气,在丙酮醇和 / 或丙二醇形成的同时将其从溶液中汽提出来。此外,优选的氢气汽提气使催化剂保持还原状态,并提供防止残余物形成和 / 或与残余物反应以形成也能够从溶液中汽提的更小分子的反应路径。汽提残余物的反应可包括使用额外的已知能够有效催化裂解的催化剂,以及与催化裂解催化剂组合使用这样的汽提气在此被称为汽提 - 裂解过程。优选将氢气在反应器中循环或与丙酮醇共同压缩用于较高压力下的第二反应。

[0331] 优选的反应方法包括第一反应器。在所述第一反应器中,将第一产物和可选择的产物作为蒸汽流出物从液体反应中除去,其中存在足够的氢气压力,与不存在氢气时的残余物形成速率相比,残余物的形成降低至少 50%。优选的氢气分压为 0.2bar 至 50bar,更优选为 0.5bar 至 30bar,并且最优选为 0.8bar 至 5bar。

[0332] 为了达到可选择的产物的更高转化率,可将第一产物在第二反应器中反应,所述第二反应器在较高氢气分压下运行。在所述第二反应器中,氢气分压为所述第二反应器中氢气分压的至少 2 倍,更优选氢气分压为所述第一反应器中氢气分压的至少 4 倍。

[0333] 第一和第二反应器中各自的温度优选为高于第一产物的正常沸点。

[0334] 氢气的使用具有使倾向于使催化剂失效的残余物还原的额外优点,这可用于所公开的方法。在这种意义下,可将氢气用作气体换气或汽提气,以及第一反应器中的反应物。例如,在石油裂解为汽油时,公知氢气会使倾向于使催化剂失效的残余物还原;然而,氢气的使用比在没有氢气存在下进行石油裂解更昂贵。在石油工业的实践中,在没有氢气存在下进行大量催化裂解会伴随产物损失,并且需要专门的设备使失效的催化剂再生。那些其它的实践不同于在此公开的氢气汽提的使用,所述氢气汽提足以降低催化剂失效,但其量和量 / 压力又足够低以允许在反应进行过程中非氢催化裂解占优势,如在低于 50bar 的压力下。

[0335] 图 14 显示了实现这些概念的一实施方案。在工艺设备 1400 中,将氢气压缩并继续进行第二反应。在图 14 中,对于与图 13 所示相同的部件保持同样的编号。反应过程如图 13 所述而进行,不同之处在于在例如略微高于大气压的压力下将低压氢汽提气 1402 应用于反应器 - 分离器 102。尽管其它的一部分确实导致丙二醇的产生,但丙酮醇的汽提占优势。丙酮醇、丙二醇和水蒸汽的混物流经高架线 402 至冷凝器 1404,在其中将蒸汽冷凝并用在后续反应器 404 中。任选在现有氢气中补充额外的氢气 106 以建立上文所述的优选的反应条件。

[0336] 图 15 显示了工艺设备 1500 的另一实施方案。在图 6 中,对于与图 13 所示相同的部件保持同样的编号。在工艺设备 1500 中,将流经高架线 402 的流出物应用于一系列冷凝

器 1502、1504,其降低其相对温度,以便首先在丙酮醇冷凝器 1504 中冷凝丙酮醇,然后在水冷凝器 1504 中冷凝水。将冷凝的丙酮醇应用于线 1506,如通过在必需的压力下泵送,以便输送至后续反应器 404。将从水冷凝器 604 流出的水作为水放空 1508 而排出。

[0337] 为了该目的,各自反应容器中的氢气压力(或分压)可低于“好的”氢-裂解和/或氢化所需的压力,但足以阻止催化剂失效。

[0338] 除了反应器配置,科学中已知用于降低残余物(通常为低聚物)形成的其它方法是使用溶剂。溶剂能够降低残余物形成或溶解其中的残余物,以延长催化剂寿命。溶剂优选为不是反应性液体。诸如二氧化碳的超临界溶剂,已被证明可有效地延长催化剂寿命,否则形成的残余物会包被催化剂。

[0339] 水对反应的促进

[0340] 水可以有效地降低气相反应中副产物的形成并通常增加产物选择性。优选的水含量为 0%至 90%,其余部分为甘油、丙酮醇和/或氢气,这取决于目标反应是脱水,氢化,还是脱水和氢化均有。更优选的水含量为 25%至 75%,最佳的水含量接近 33%。较高水含量的缺点是增加了为反应产生气相所需的能量-较高的能量成本增加了生产成本。较高水含量的优点包括,在相同的反应温度下形成较少副产物,或者在较低的催化剂负载下使用较高的温度同时保持相同的转化率。实施例 11 的数据表明,较高的水含量导致期望的产物与不期望的副产物之间较高的比率。近似地,水含量加倍导致不期望的副产物相对于期望的丙酮醇和丙二醇降低约 40%。

[0341] 氢气的加入也降低副产物形成,因此优选的气相反应混合物包含氢气和水。在给料中使用氢气和水组合时存在协同作用;即,氢气的存在使得水在 70°C至 150°C的温度范围内更均匀蒸发,这允许更容易通过在反应器流出物和给料试剂之间的逆流热交换而进行热回收。图 16 总结了具有热回收的优选方法。使用下列优选的反应器给料条件:

[0342] ●对于甘油氢化成丙二醇:

[0343] ○温度:150°C至 300°C,并且更优选为 200°C至 260°C。

[0344] ○压力:超过露点压力,并且如前所述,其中气相反应混合物基本不含液体,具有 0.01bar 至 0.5bar 甘油的甘油分压。

[0345] ○水:1 份质量的水对应每 0.33 至 3 份甘油,包括 0.333 至 1 的范围。

[0346] ○氢气:氢气与甘油摩尔比为 1:1 至 50:1,但更优选 1.5:1 至 15:1。

[0347] ○其中给料中的水和/或氢气允许上述更优选的温度,高于本发明的前述实施方案,例如 255°C的温度和 55wt%的水含量,氢气与甘油的比率为 3:1,最终反应在接近 170°C的温度下平衡向丙二醇移动(较低的温度有利于丙二醇)。

[0348] ●对于甘油脱水形成丙酮醇,优选的条件与氢化成丙二醇的条件相同,除了:

[0349] ○氢气:氢气与甘油摩尔比为 0:1 至 10:1,更优选为 0.1:1 至 1:1,并且最优选低于 0.5:1。

[0350] ●对于丙酮醇氢化成丙二醇:

[0351] ○温度:80°C至 240°C,包括 100°C至 150°C的范围,并且更优选为 150°C至 210°C。

[0352] ○水:1 份质量的水对应每 0.1111 至 3 份丙酮醇,包括 0.333 至 3 和 0.333 至 1 的范围。

[0353] ○存在氢气,并且反应物的相为气相或气体和液体的混合物,从而相对氢气负载

产生影响。

[0354] 在 5% 亚铬酸铜催化剂负载和 200psig 氢气存在下, 丙酮醇转化为丙二醇的转化率的实例为在 50°C、100°C、150°C、175°C、185°C 和 210°C 的温度下反应 4 小时后的 20%、40%、75%、90%、97% 和 > 99%。随着温度从 185°C 升高至 210°C, 丙二醇的选择性从 99% 降低至 81%。当仅生产丙酮醇时, 能够在循环消耗过程中将丙二醇循环至给料入口。

[0355] 图 16 例示了一实施方案, 其显示甘油转化过程的方面, 首先在水增强的环境中转化为丙酮醇, 然后转化为丙二醇。工艺给料流包括甘油 1601、氢气 1602 以及水 1603, 它们可以是组合的或单独的流。用热交换器 1604 将这些流从进入温度加热至优选的反应器入口温度; 并且作为示例, 可能的反应温度为 250°C 至 260°C。加热的混合物进入第一反应器 1605, 其中产生丙酮醇和丙二醇。然后将混合物冷却以产生具有至少某些液体冷凝物的冷却的反应器产物, 同时回收热量。优选将冷却的反应器产物优选在蒸馏塔 1606 中分离, 以产生含有丙二醇 1607 的重产物流, 其中优选将该重产物流循环至反应器给料。然后在第二热交换器 1608 中将塔 1606 的塔顶馏出物加热至低于第一反应器温度的温度, 例如 140°C 至 150°C。该较低温度流进入较低温度反应器 1609, 运行该反应器 1609 以基本氢化丙酮醇。这样的运行优选包括保持温度低于 150°C 并使用高度选择的催化剂, 如钨 / 碳。优选将该反应的产物在热交换器 1610 中冷却以回收热量, 然后在蒸馏塔 1611 中分离以产生富含丙二醇的产物 1612, 以及富含丙酮醇的流, 其可以是侧流 1613 或高架流 1614。优选将丙酮醇流循环回较低温度反应器 1609。在该工艺中遵循公知的设计探索, 包括在需要时泵和压缩机的使用, 会增加工艺有利性的物质循环 (包括氢气循环), 必要时清除副产物, 以及回收热量。

[0356] 更一般地说, 图 16 的流和单元操作可以如下描述以从甘油制备丙二醇:

[0357] ● 离开第一反应器 1605 的产物流是含有丙酮醇和丙二醇的中间产物,

[0358] ● 蒸馏塔 1606 的塔顶馏出物是丙酮醇中间体, 其含有少于 2% 的丙二醇, 并优选含有少于 0.5% 的丙二醇,

[0359] ● 蒸馏塔 1606 的重产物含有少于 30% 的丙酮醇, 并优选含有 2% 的丙酮醇,

[0360] ● 较低温度反应器 1609 在比第一反应器 1605 至少低 30°C 的温度下操作, 并且该反应器 1609 产生粗丙二醇流出物, 以及

[0361] ● 在诸如蒸馏塔 1611 的后续分离过程中纯化粗丙二醇流出物, 使得塔 1611 产生丙二醇产物, 其中含有超过 60% 的丙二醇, 并且优选含有超过 99% 的丙二醇。

[0362] 实施例 11 的数据表明, 乙二醇是由甘油的氢裂解直接形成的产物。通过首先在低氢气浓度下将甘油转化为丙酮醇然后将丙酮醇氢化成丙二醇, 能够实现减少生成乙二醇。

[0363] 该实施方案的反应具有平均的反应器停留时间, 该时间是催化剂负载和反应器温度的强函数。通过实例, 对于甘油脱水和氢化, 该反应相对于甘油为近似零级并且相对于催化剂负载为一级。在 220°C 下每运行 4 小时, 亚铬酸铜催化剂会转化与催化剂质量大约相等量的甘油。较高的温度转化较多的甘油。对于将丙酮醇氢化为丙二醇, 催化剂负载约为甘油脱水所需的十分之一。较高的温度降低甘油脱水所需的催化剂负载。基于该出发点, 能够使用科学中已知的方法来确定反应器中放置的最佳催化剂的量。更多的催化剂不一定更好, 这是由于超过最佳负载的催化剂负载会增加形成不期望的副产物的选择性。

[0364] 实施例 11

[0365] 水的有益影响

[0366] 表 30 总结了反应条件和反应转化率以评价水和氢气对产物质量的影响。较高的产物质量具有较高的期望的产物对副产物的比率。丙酮醇和丙二醇均为期望的产物。在所有情况下,较高的水含量提供改善的比率。这些数据表明,乙二醇从甘油的反应中直接产生,其证据为当给料为丙酮醇时,产物中缺少乙二醇。

[0367] 表 30. 水对反应的影响。反应包括经过填充有约 85g 的亚铬酸铜催化剂的 0.5 英寸 ID 反应器的气相流,甘油(或丙酮醇)给料速率为约 200g/hr。缩写包括 Glyc、H₂、PG 和 EG,分别代表甘油、氢气、丙二醇和乙二醇。甘油百分数是液体给料中的甘油百分数,其余部分是水,除非给料是丙酮醇和水的混合物。

[0368]

Glyc.	以 °C 表示的 T	H ₂ (l/min)	峰面积(除以 1000,000)				比率
			丙酮醇	PG	EG	总副产物	

[0369] 来自甘油的丙二醇

[0370]

75%	230	2-3	1145	822	23	707	2.8
50%	230	2-3	844	435	15	162	7.9
25%	230	2-3	624	266	9	54	16.4
75%	260	2-3	1403	850	61	661	3.4
50%	260	2-3	1305	430	27	308	5.6

[0371] 来自甘油的丙二醇

[0372]

100%	230	5	927	737	18	283	5.9
75%	230	5	826	646	14	209	7.1
50%	230	5	680	474	10	115	10.0
25%	230	5	515	357	10	54	16.1

[0373] 来自甘油的丙酮醇

[0374]

75%	230	0	1305	190	9	743	2.0
50%	230	0	1048	197	6	295	4.2
25%	230	0	792	145	4	144	6.5

75%	260	0	1083	75	0	355	3.3
50%	260	0	802	59	0	222	3.9

[0375] 来自丙酮醇的丙二醇。*表明水给料中丙酮醇的百分数。

[0376]

100%*	230	5	1399	2082	0	913	3.8
75%*	230	5	1209	1554	0	581	4.8
50%*	230	5	905	1276	0	365	6.0
25%*	230	5	966	1305	0	322	7.0

[0377] 反应器性能的附加实施例

[0378] 下列的表总结了另外的来自中试反应器的工艺结果。

[0379] 表 31. 丙二醇至丙酮醇反应的平衡常数和 Gibbs 自由能的值。

[0380]

反应器 温度 [K]	P _总 [bar]	YAC	YPG	YPG/ YAC	Y H ₂	YPG/ (YAC*YH ₂)	K _{eq} , YPG/ (YAC*YH ₂ *P)	ΔG [J/gmol]
450	2	0.06	0.85	13.55	0.89	17.84	7.58	-7579.35
454	2	0.11	0.80	7.52	0.89	10.58	4.21	-5430.3
457	2	0.11	0.82	7.73	0.89	10.59	4.33	-5572.69
454	2	0.11	0.81	7.31	0.89	10.08	4.09	-5319.77

[0381]

453	2	0.11	0.83	7.88	0.89	10.61	4.41	-5590.19
456	2	0.10	0.84	8.85	0.86	12.18	5.13	-6197.74
480	2	0.15	0.72	4.69	0.86	7.63	2.74	-4020.2
476	1	0.18	0.64	3.61	0.74	7.68	4.91	-6296.26
475	1	0.21	0.68	3.30	0.74	6.52	4.44	-5887.31
477	4	0.09	0.70	7.54	0.93	11.58	2.03	-2812.42
470	4	0.05	0.83	15.78	0.92	20.60	4.27	-5675.43
493	2	0.18	0.60	3.39	0.85	6.58	1.99	-2811.27
489	2	0.17	0.59	3.45	0.85	6.89	2.02	-2865.41
510	1	0.34	0.33	0.98	0.74	4.00	1.32	-1188.67
510	2	0.33	0.33	1.00	0.85	3.55	0.59	2243.48
513	2	0.22	0.40	1.80	0.85	5.31	1.06	-250.565
515	2	0.21	0.34	1.63	0.85	5.61	0.96	158.9529
512	1	0.30	0.34	1.11	0.73	4.51	1.52	-1779.86
515	4	0.06	0.18	2.97	0.85	19.69	0.87	577.815
515	4	0.18	0.44	2.44	0.85	6.46	0.72	1427.368
514	4	0.08	0.36	4.43	0.92	13.55	1.21	-805.754
513	4	0.12	0.52	4.45	0.92	9.34	1.21	-814.523
513	4	0.13	0.51	3.97	0.91	8.47	1.09	-362.552
512	4	0.22	0.57	2.59	0.92	4.94	0.71	1478.77

[0382] 表 32. 丙酮醇至丙二醇反应的平衡常数和 Gibbs 自由能的值。

[0383]

反应器 温度 [K]	P & [bar]	YAC	YPG	YPG/ YAC	Y H ₂	YPG/ (YAC*YH ₂)	K _{eq} , YPG/ (YAC*YH ₂ *P)	ΔG [J/gmol]
457	2	0.05	0.30	6.52	0.86	25.62	3.79	-5059.54
475	1	0.10	0.17	1.79	0.48	21.56	3.70	-5171.55
475	2	0.05	0.21	3.78	0.85	21.74	2.23	-3172.27
474	1	0.07	0.28	3.93	0.75	18.54	5.25	-6534.36
476	4	0.03	0.31	11.02	0.92	39.06	2.99	-4333.03

[0384]

474	4	0.03	0.27	8.91	0.92	35.93	2.43	-3496.03
476	4	0.02	0.31	12.58	0.92	44.10	3.43	-4879.46
484	1	0.07	0.18	2.41	0.72	19.24	3.37	-4888.07
490	2	0.06	0.17	2.71	0.87	18.49	1.56	-1817.34
493	2	0.10	0.14	1.36	0.87	11.56	0.78	993.421
494	2	0.07	0.20	2.84	0.87	16.25	1.64	-2022.76
491	2	0.06	0.21	3.29	0.87	18.02	1.89	-2607.56
494	2	0.06	0.18	2.94	0.84	19.18	1.74	-2272.33
516	2	0.18	0.16	0.91	0.84	6.72	0.54	2634.137
513	1	0.14	0.13	0.96	0.64	11.44	1.50	-1725.2
515	1	0.13	0.14	1.02	0.71	10.53	1.43	-1536.74
514	1	0.06	0.09	1.53	0.71	22.71	2.15	-3267.45
514	1	0.06	0.10	1.56	0.71	22.91	2.19	-3342.4
512	1	0.12	0.12	1.05	0.72	11.85	1.45	-1576.73
515	4	0.05	0.16	3.25	0.91	22.41	0.90	472.8089
513	4	0.06	0.21	3.77	0.92	19.43	1.03	-110.795
517	4	0.12	0.14	1.15	0.92	9.05	0.31	4975.326

[0385] 表 33. 温度和压力对甘油至丙二醇反应总副产物的影响。

[0386]

反应器温度[°C]	排放压力[bar]	反应器温度[K]	总副产物[wt%]
220	1	493	6.29
220	1	493	15.50
238	1	511	45.29
241	1	514	42.06
240	1	513	21.31
220	2	493	4.27
220	2	493	4.98
220	2	493	5.37
221	2	494	11.36
220	2	493	18.65

	221	2	494	16.46
	237	2	510	22.32
	236	2	509	22.01
[0387]	240	2	513	29.03
	220	4	493	4.54
	220	4	493	1.58
	240	4	513	17.59

[0388] 表 34. 停留时间对甘油至丙二醇反应副产物的影响。

[0389]

反应器 温度 [°C]	排放压 力[bar]	氢气流速 [ft ³ /min]	反应器 体积 [ft ³]	停留时 间[min]	总副产 物[wt%]	水含量 [wt%]
220	1	0.59	0.05	0.08	6.29	18.52
220	1	0.78	0.05	0.06	15.5	21.96
220	2	1.28	0.05	0.04	4.27	18.93
220	2	0.87	0.05	0.06	4.98	13.71
220	2	0.87	0.05	0.06	5.37	13.30
221	2	0.18	0.05	0.28	11.36	20.74
220	2	0.18	0.05	0.28	18.65	21.01
221	2	0.18	0.05	0.28	16.46	23.29
220	4	1.06	0.05	0.05	4.54	17.16
220	4	0.78	0.05	0.06	1.58	15.73
238	1	0.09	0.05	0.56	45.29	15.72
241	1	0.09	0.05	0.56	42.06	14.02
240	1	0.18	0.05	0.28	21.31	25.70
237	2	0.18	0.05	0.28	22.32	24.01
236	2	0.18	0.05	0.28	22.01	24.09
240	2	0.18	0.05	0.28	29.03	26.63
240	4	0.18	0.05	0.28	42.86	28.78
240	4	0.35	0.05	0.14	17.59	26.51

[0390] 表 35. 水含量对甘油至丙二醇反应副产物的影响。

	反应器温度[°C]	排放压力[bar]	水含量[wt%]	总副产物[wt%]
	220	1	18.52	6.29
	220	1	21.96	15.5
	240	1	25.7	21.31
	220	2	18.93	4.27
	220	2	13.71	4.98
	220	2	13.3	5.37
[0391]	221	2	20.74	11.36
	220	2	21.01	18.65
	221	2	23.29	16.46
	237	2	24.01	22.32
	236	2	24.09	22.01
	240	2	26.63	29.03
	220	4	17.16	4.54
	220	4	15.73	1.58
	240	4	26.51	17.59

[0392] 表 36. 温度和压力对丙二醇至丙酮醇反应副产物的影响。

[0393]

反应器温度[°C]	排放压力[bar]	反应器温度[K]	总副产物[wt%]
203	1	476	18.94
202	1	475	10.41
237	1	510	27.84
239	1	512	21.51
177	2	450	3.13
178	2	451	5.11
184	2	457	4.02
181	2	454	4.53
182	2	455	3.99

	183	2	456	3.35
	207	2	480	10.84
	220	2	493	16.62
	216	2	489	18.99
	237	2	510	25.22
	240	2	513	27.74
	242	2	515	35.03
[0394]	204	4	477	8.79
	197	4	470	1.82
	242	4	515	30.03
	242	4	515	19.7
	241	4	514	39.39
	240	4	513	21.98
	240	4	513	25.35
	239	4	512	16.43

[0395] 表 37. 停留时间对丙二醇至丙酮醇反应副产物的影响。

[0396]

反应器 温度 [°C]	排放压 力[bar]	氢气流速 [L/min]	氢气流速 [ft ³ /min]	反应器 体积 [ft ³]	停留时 间[min]	总副产 物[wt%]
177	2	5.0	0.2	0.05	0.28	3.13
178	2	5.0	0.2	0.05	0.28	5.11
184	2	5.0	0.2	0.05	0.28	4.02
181	2	5.0	0.2	0.05	0.28	4.53
182	2	5.0	0.2	0.05	0.28	3.99
183	2	5.0	0.2	0.05	0.28	3.35
203	1	2.5	0.1	0.05	0.56	18.94
202	1	5.0	0.2	0.05	0.28	10.41
207	2	5.0	0.2	0.05	0.28	10.84
204	4	2.5	0.1	0.05	0.56	8.79

[0397]

197	4	5.0	0.2	0.05	0.28	1.82
220	2	5.0	0.2	0.05	0.28	16.62
216	2	5.0	0.2	0.05	0.28	18.99
239	1	2.5	0.1	0.05	0.56	21.51
237	1	5.0	0.2	0.05	0.28	27.84
237	2	5.0	0.2	0.05	0.28	25.22
240	2	5.0	0.2	0.05	0.28	27.74
242	2	5.0	0.2	0.05	0.28	35.03
242	4	5.0	0.2	0.05	0.28	30.03
242	4	5.0	0.2	0.05	0.28	19.7
241	4	5.0	0.2	0.05	0.28	39.39
240	4	10.0	0.4	0.05	0.14	21.98
240	4	10.0	0.4	0.05	0.14	25.35
239	4	2.5	0.1	0.05	0.56	16.43

[0398]

表 38. 温度和压力对丙酮醇至丙二醇反应副产物的影响。

[0399]

反应器温度[°C]	排放压力[bar]	反应器温度[K]	总副产物[wt%]
202	1	475	8.12
211	1	484	12.63
241	1	514	34.39
241	1	514	38.74
201	1	474	4.48
240	1	513	17.74
242	1	515	29.39
239	1	512	16.08
184	2	457	2.94
202	2	475	6.11
217	2	490	13.58
220	2	493	14.83
221	2	494	12.56
218	2	491	12.27
221	2	494	14.79
243	2	516	29.96
201	4	474	5.2
203	4	476	4.04
244	4	517	41.81
203	4	476	6.63
242	4	515	11.84
240	4	513	12.77

[0400] 表 39. 停留时间对丙酮醇至丙二醇反应副产物的影响。

[0401]

反应器 温度 [°C]	排放压 力[bar]	氢气流速 [L/min]	氢气流速 [ft ³ /min]	反应器 体积 [ft ³]	停留时 间[min]	总副产 物[wt%]
184	2	5.0	0.18	0.05	0.28	2.94
202	1	2.5	0.09	0.05	0.56	8.12
201	1	5.0	0.18	0.05	0.28	4.48
202	2	5.0	0.18	0.05	0.28	6.11
201	4	2.5	0.09	0.05	0.56	5.20
203	4	2.5	0.09	0.05	0.56	4.04
203	4	5.0	0.18	0.05	0.28	6.63
211	1	2.5	0.09	0.05	0.56	12.63
217	2	5.0	0.18	0.05	0.28	13.58
220	2	5.0	0.18	0.05	0.28	14.83
221	2	5.0	0.18	0.05	0.28	12.56
218	2	5.0	0.18	0.05	0.28	12.27
221	2	5.0	0.18	0.05	0.28	14.79
241	1	2.5	0.09	0.05	0.56	34.39
241	1	2.5	0.09	0.05	0.56	38.74
240	1	5.0	0.18	0.05	0.28	17.74
242	1	5.0	0.18	0.05	0.28	29.39
239	1	10.0	0.35	0.05	0.14	16.08
243	2	5.0	0.18	0.05	0.28	29.96
244	4	2.5	0.09	0.05	0.56	41.81
242	4	5.0	0.18	0.05	0.28	11.84
240	4	10.0	0.35	0.05	0.14	12.77

[0402] 表 40. 温度和压力对由丙酮醇形成丙二醇的影响。

[0403]

反应器温度 [°C]	排放压力 [bar]	丙酮醇 [wt%]	PG[wt%]	[PG: 丙酮醇 质量比]	反应器温 度[K]	1000/T(K)	log[PG: 丙酮醇 质量比]
202	1	20.14	36.94	1.83	475.15	2.10	0.26
211	1	14.88	36.83	2.48	484.15	2.07	0.39
241	1	13.43	21.1	1.57	514.15	1.94	0.20
241	1	12.74	20.37	1.60	514.15	1.94	0.20
201	1	13.17	53.15	4.04	474.15	2.11	0.61
240	1	30.18	29.81	0.99	513.15	1.95	-0.01
242	1	31.76	33.19	1.05	515.15	1.94	0.02
239	1	24.54	26.38	1.07	512.15	1.95	0.03
184	2	8.56	57.3	6.69	457.15	2.19	0.83
202	2	11.12	43.14	3.88	475.15	2.10	0.59
217	2	14.32	39.91	3.79	490.15	2.04	0.45
220	2	21.64	30.28	1.40	493.15	2.03	0.15
221	2	14.92	43.51	2.92	494.15	2.02	0.46
218	2	13.86	46.82	3.38	491.15	2.04	0.53
221	2	12.91	38.95	3.02	494.15	2.02	0.48
243	2	44.84	41.83	0.93	516.15	1.94	-0.03
201	4	6.03	55.15	9.15	474.15	2.11	0.96
203	4	4.68	60.46	12.92	476.15	2.10	1.11
244	4	19.14	22.64	1.18	517.15	1.93	0.07
203	4	5.29	59.89	11.32	476.15	2.10	1.05
242	4	10.3	34.33	3.33	515.15	1.94	0.52
240	4	11.34	43.86	3.87	513.15	1.95	0.59

[0404] 有效氢化催化剂的额外实施例

[0405] 确认本发明实施方案的大部分实验中使用亚铬酸铜催化剂来证明。表 41 总结了用于将丙酮醇氢化为丙二醇的另外催化剂的概述。

[0406] 表 41. 停留时间对丙酮醇至丙二醇反应副产物的影响。反应在 185°C、14bar 的氢气过压以及 4 小时的反应时间下进行。

供应商	描述	丙酮醇转 化率(%)	丙二醇选 择性(%)
Grace Davison	Raney 铜	99.07	91.72
Degussa	5%钨/碳	76.22	74.26
Sud-Chemie	铜-锌 <i>a</i>	91.56	87.17
Sud-Chemie	铜/铝 <i>b</i>	82.67	96.91
Sud-Chemie	Ba 和 Mn 促进的铜铬 <i>c</i>	96.89	98.92
Sud-Chemie	铜铬 <i>d</i>	98.22	93.86
Sud-Chemie	Ba 促进的铜铬 <i>e</i>	74.22	95.97
[0407] Engelhard	Mn 促进的铜铬 <i>f</i>	98.00	96.08
In-house	铜/二氧化硅 <i>g</i>	82.67	93.67
Grace Davison	Raney 镍	99.56	98.90
Degussa	5%铂/碳	72.89	88.71
Johnson Matthey	5%钨/碳	100.00	100.00
Alfa Aesar	镍/二氧化硅-氧化铝	73.78	81.20
Johnson Matthey	镍/碳	90.22	89.16

名义组成(wt%):

a CuO (33), ZnO (65), Al₂O₃ (2)

b CuO (56), Al₂O₃ (34), MnO₂ (10)

c CuO (45), Cr₂O₃ (47), MnO₂ (3.5), BaO (2.7)

d CuO (50), Cr₂O₃ (38)

e CuO (41), Cr₂O₃ (46), BaO (13)

f CuO (36), Cr₂O₃ (33), MnO₂ (3)

g 二氧化硅载体上 23 wt%的铜

[0408] 对更广泛反应机理的适用性

[0409] 所显示和描述的方法已被证明可有效地生产丙酮醇和丙二醇,但其不限于图 2 和图 3 的反应机理。所述方法和工艺设备通常可用于具有类似总体机理的一系列反应,至少包括下文的讨论中四类这样的反应。

[0410] 第一类液相催化反应为,反应物(如甘油)主要分布在液相中,并且反应物转化为至少第一产物(如丙酮醇),所述第一产物的沸点比反应物低至少 20℃。

[0411] 第二类液相催化反应为,反应物以平行机理与氢气反应以形成至少一种可选择的

产物（如丙二醇），其中所述可选择的产物的沸点比反应物低至少 20°C。当存在氢气并且氢气分压超过 100bar 时，从该第二反应形成所述可选择的产物的选择性超过 0.5。

[0412] 第三类反应基本与第一反应平行进行，包括反应物形成较高分子量残余物，其直接或间接降低促进第一反应的催化剂的有效性。

[0413] 第四类反应为在氢气的存在下基本抑制第三反应的残余物的形成，其中在 50bar 的氢气分压下，残余物的形成速率下降至少 50%。

[0414] 所述方法包括在适当的反应器配置中用途，例如在上文所讨论的工艺设备中的用途。

[0415] 本领域技术人员会理解，前述的讨论通过实例的方式而不是通过限制的方式教导。所公开的手段提出优选的方法和物质，并且不能被狭隘地解释为对本发明强加不适当的限制。本发明人的可专利性发明的范围是通过权利要求而不是其它来定义的。此外，本发明人在此声明其依赖等同原则来保护其要求保护的权利要求全部范围的意图。

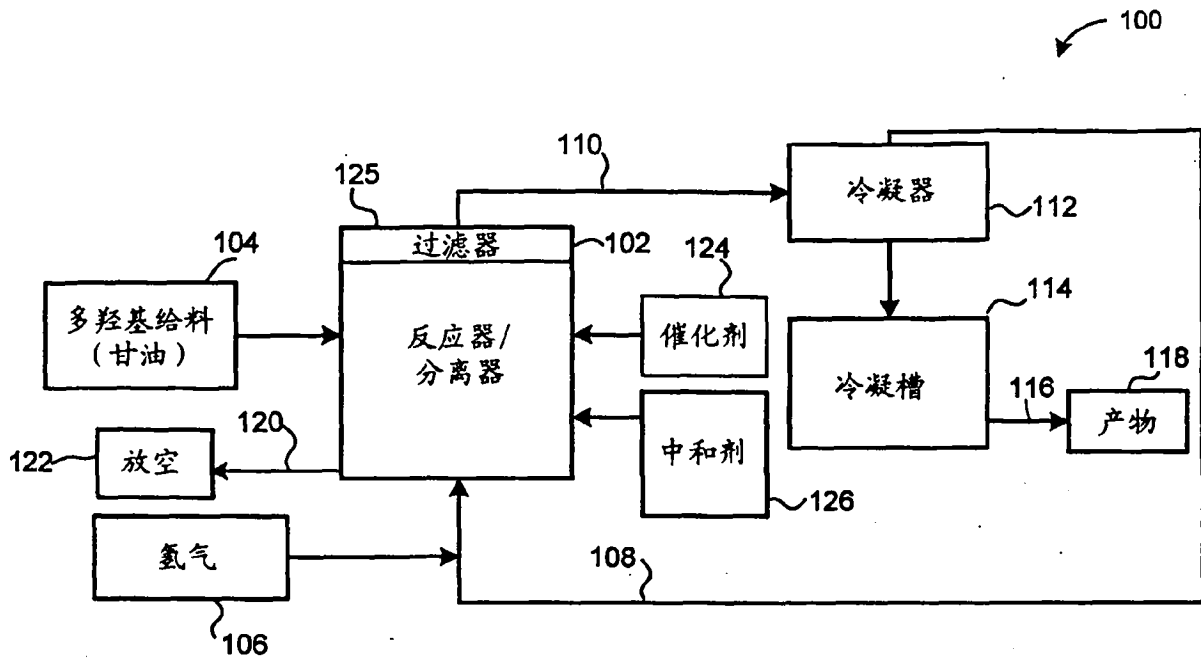


图 1

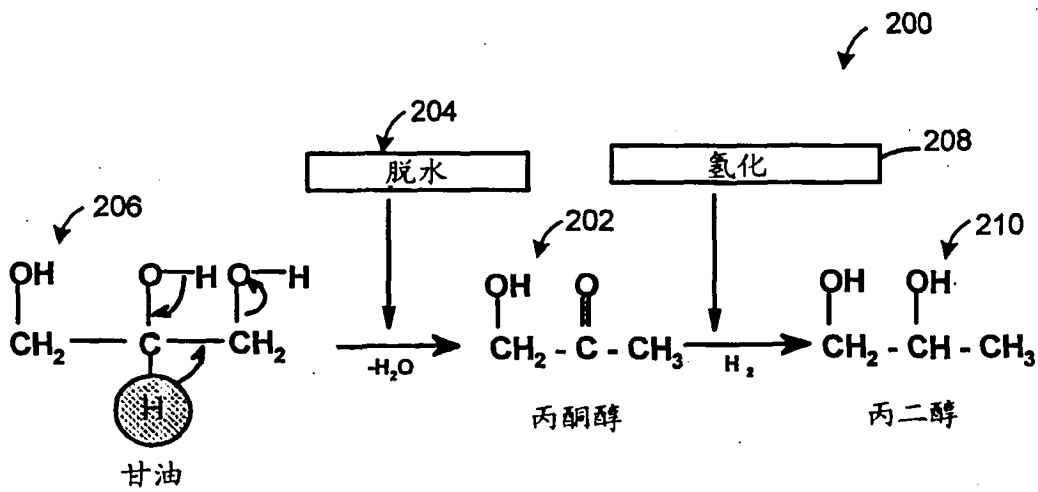


图 2

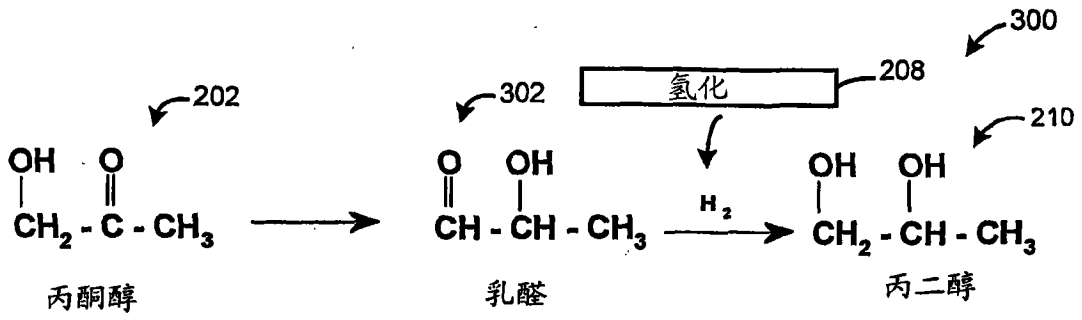


图 3

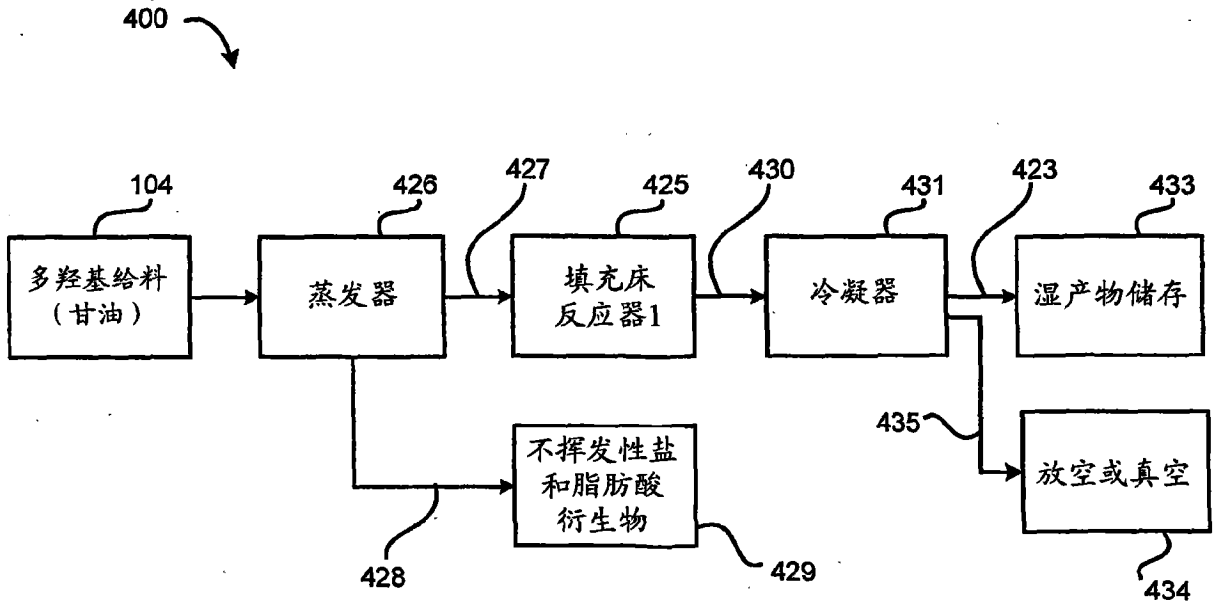


图 4

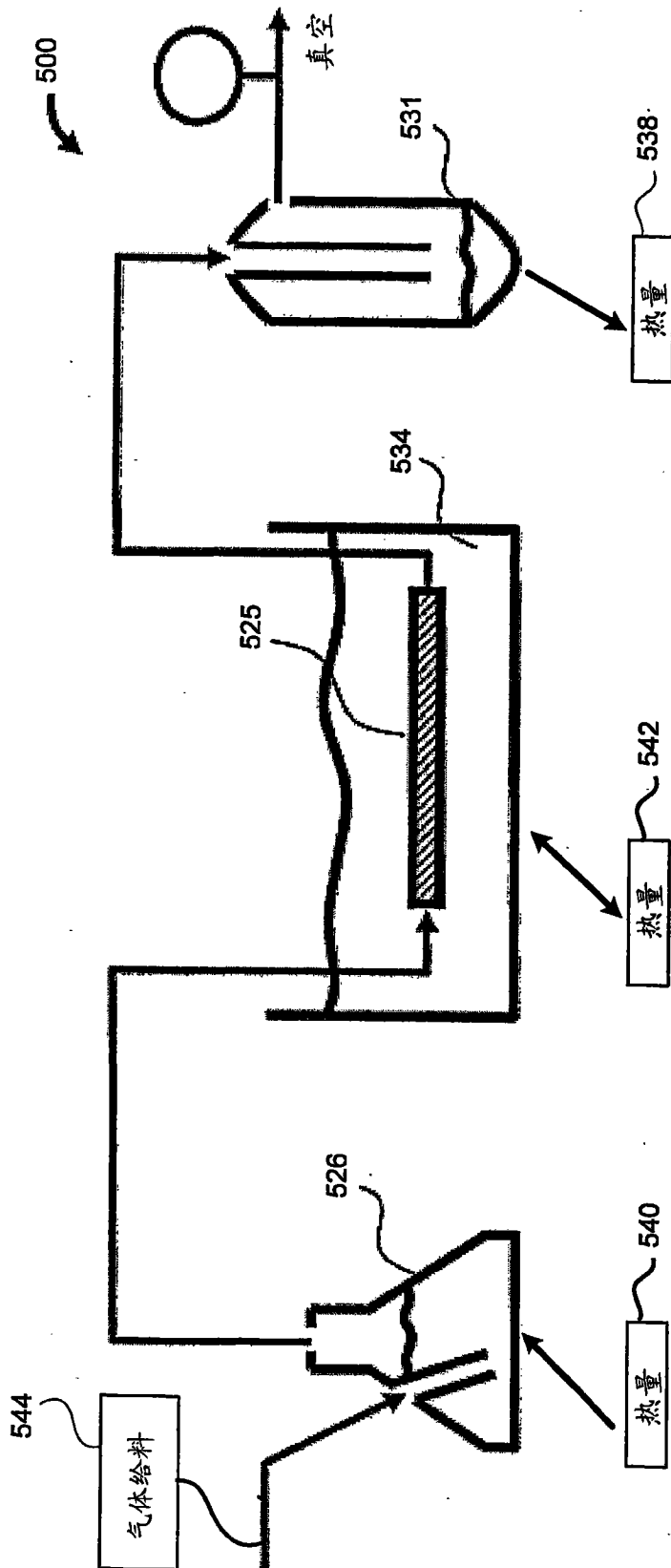


图 5

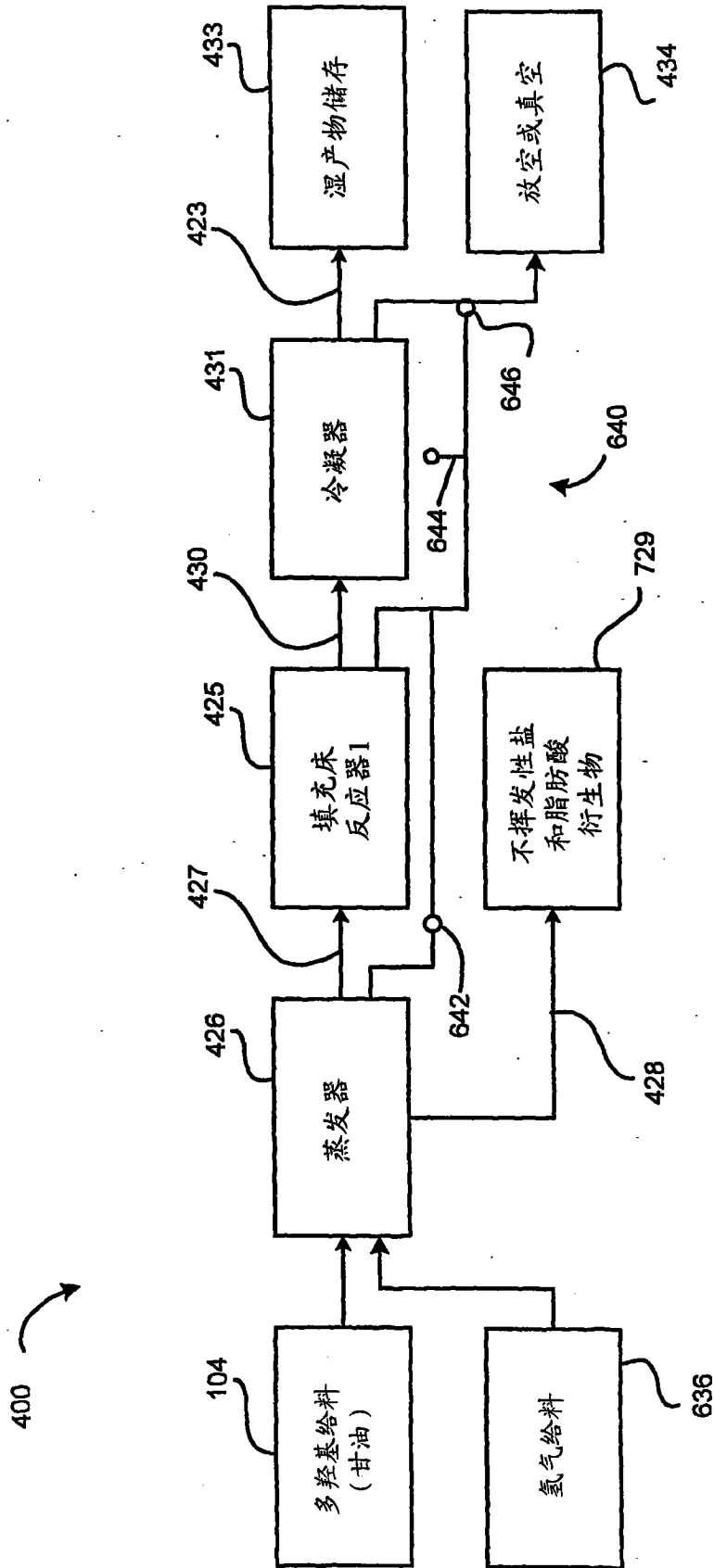


图 6

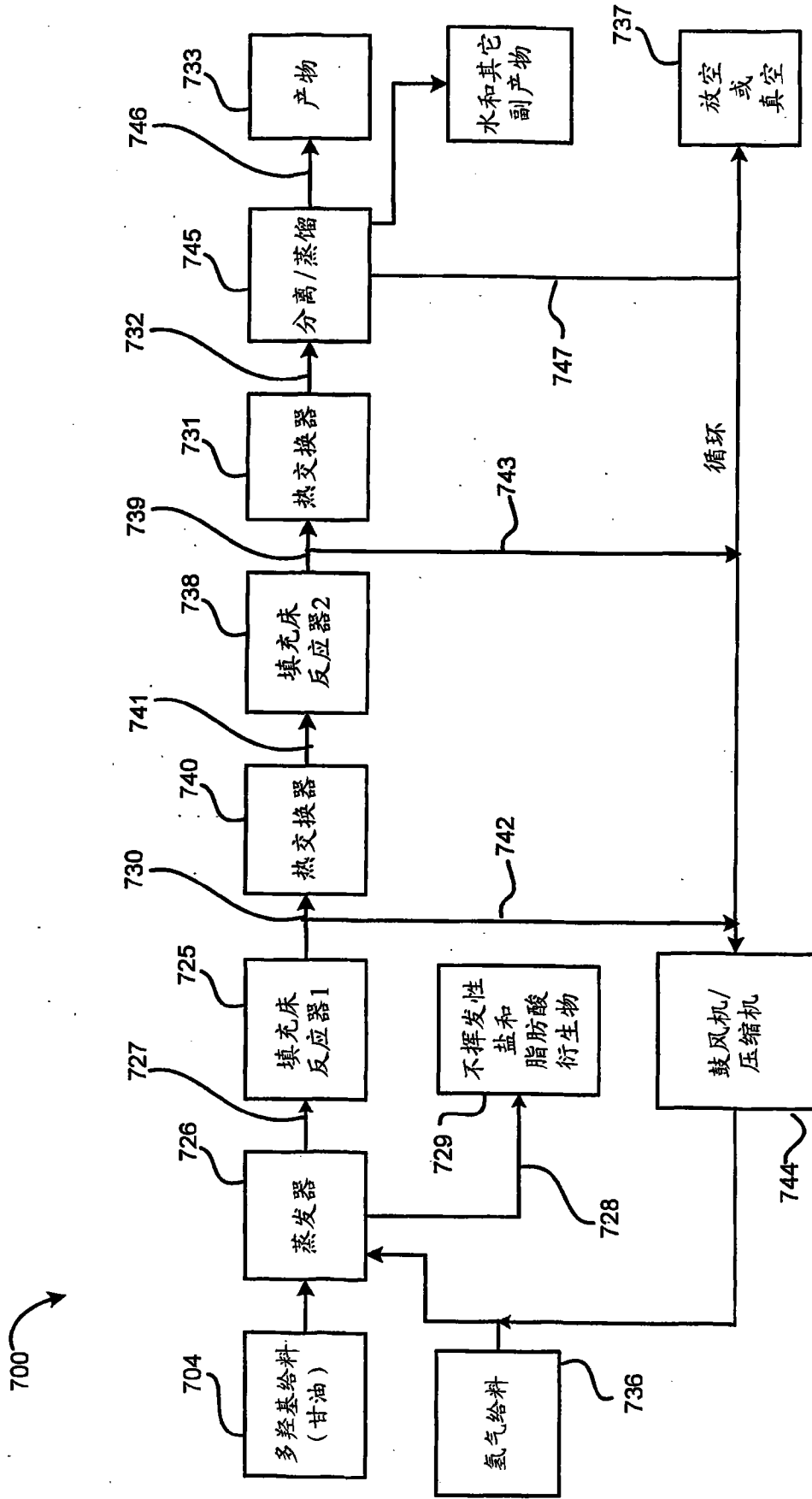


图 7

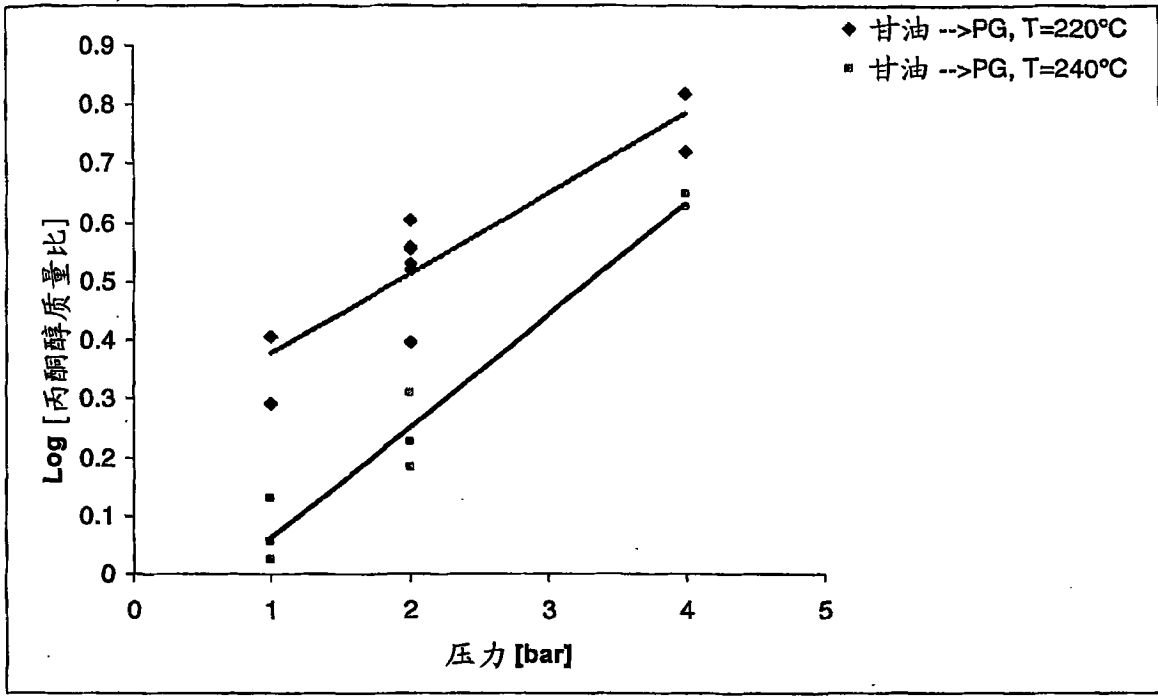


图 8

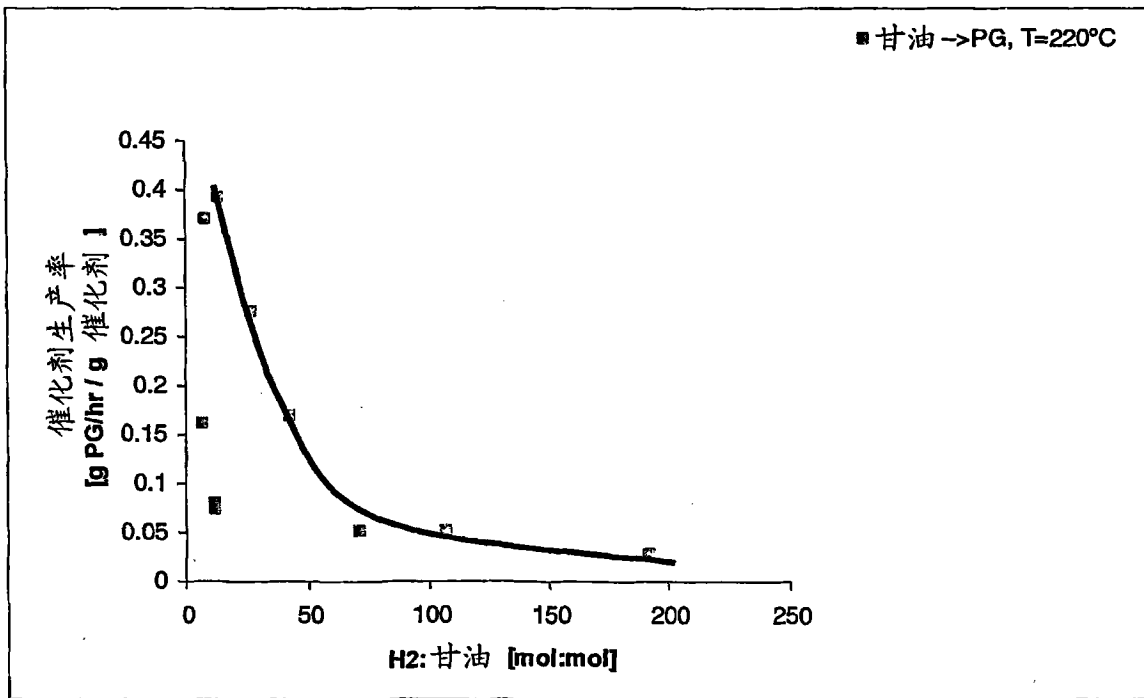


图 9

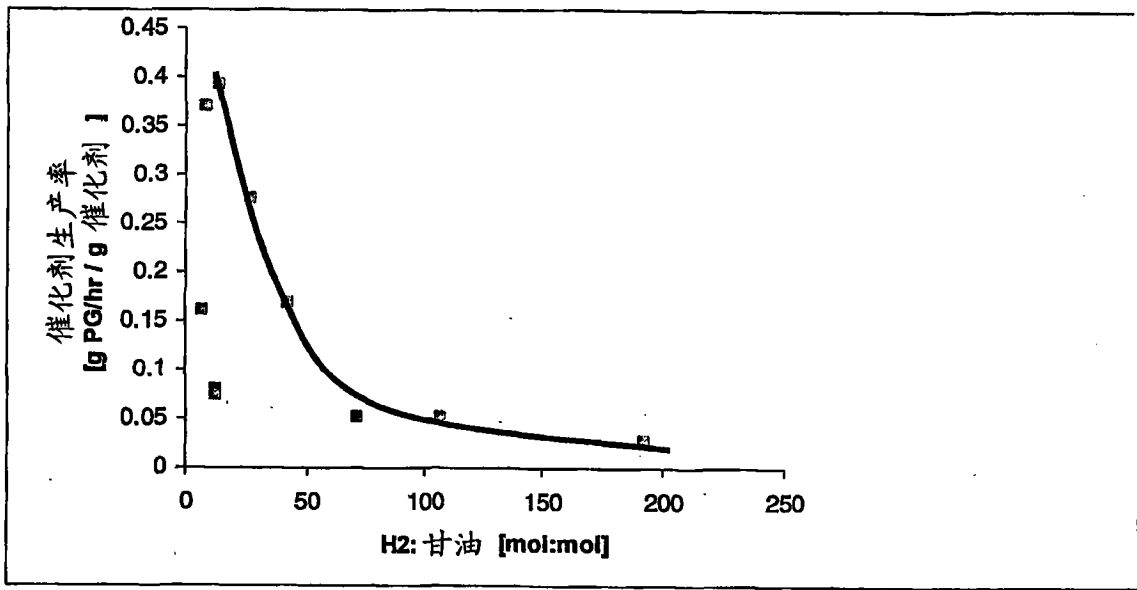


图 10

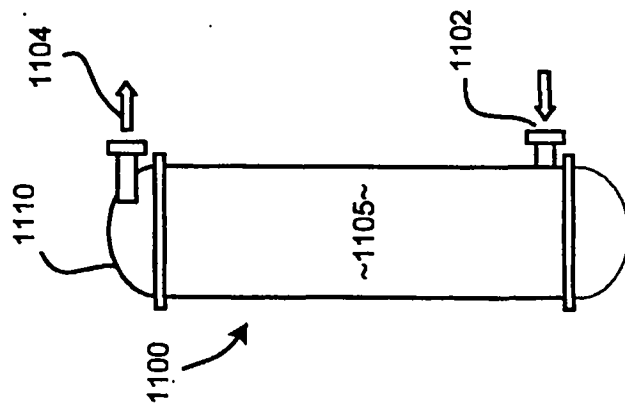


图 11A

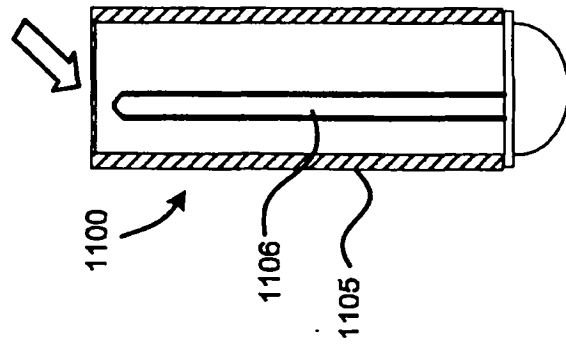


图 11B

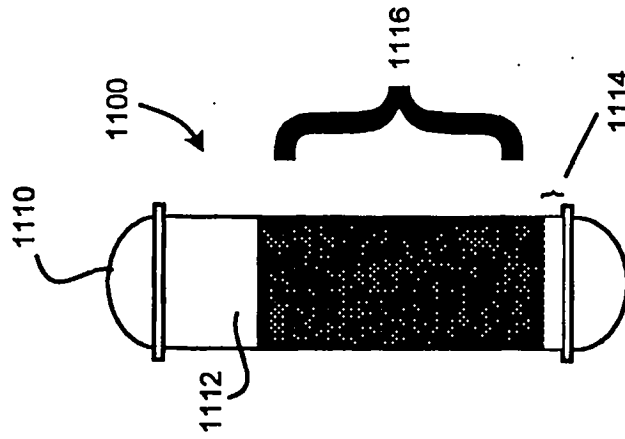


图 11C

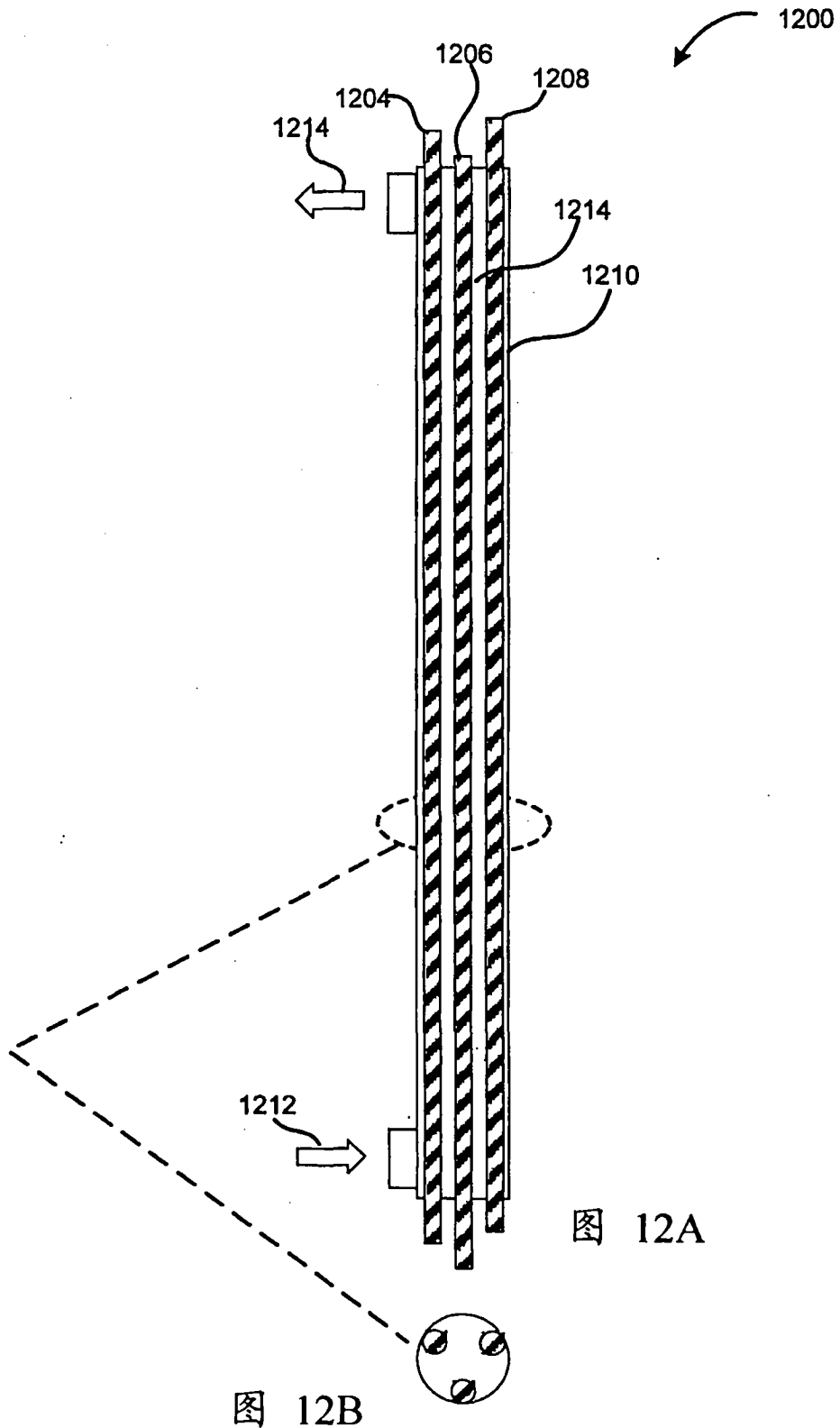


图 12A

图 12B

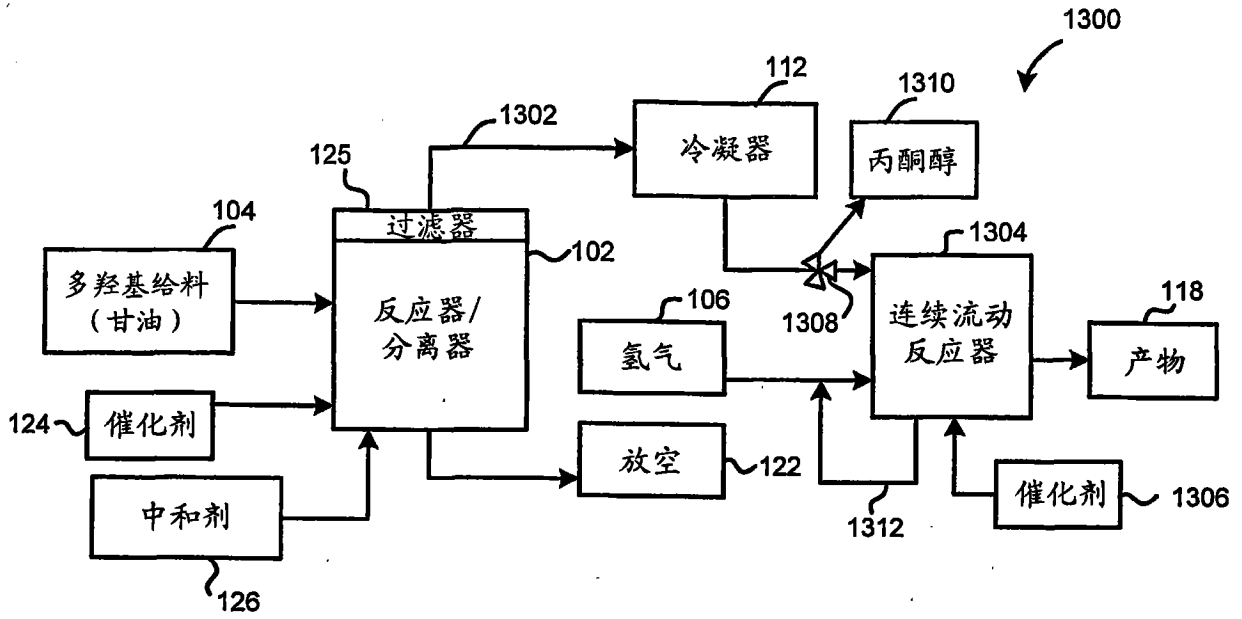


图 13

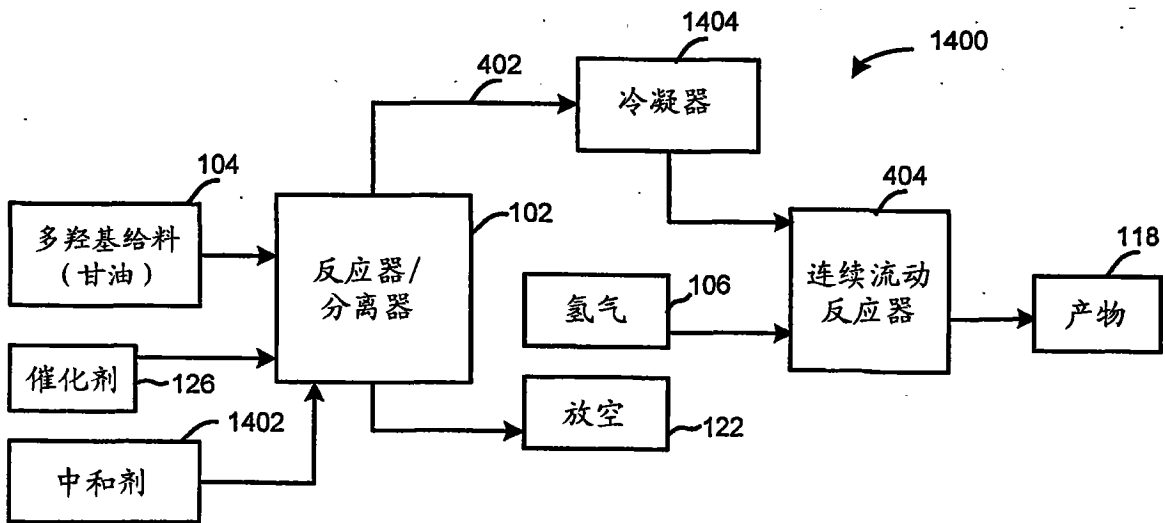


图 14

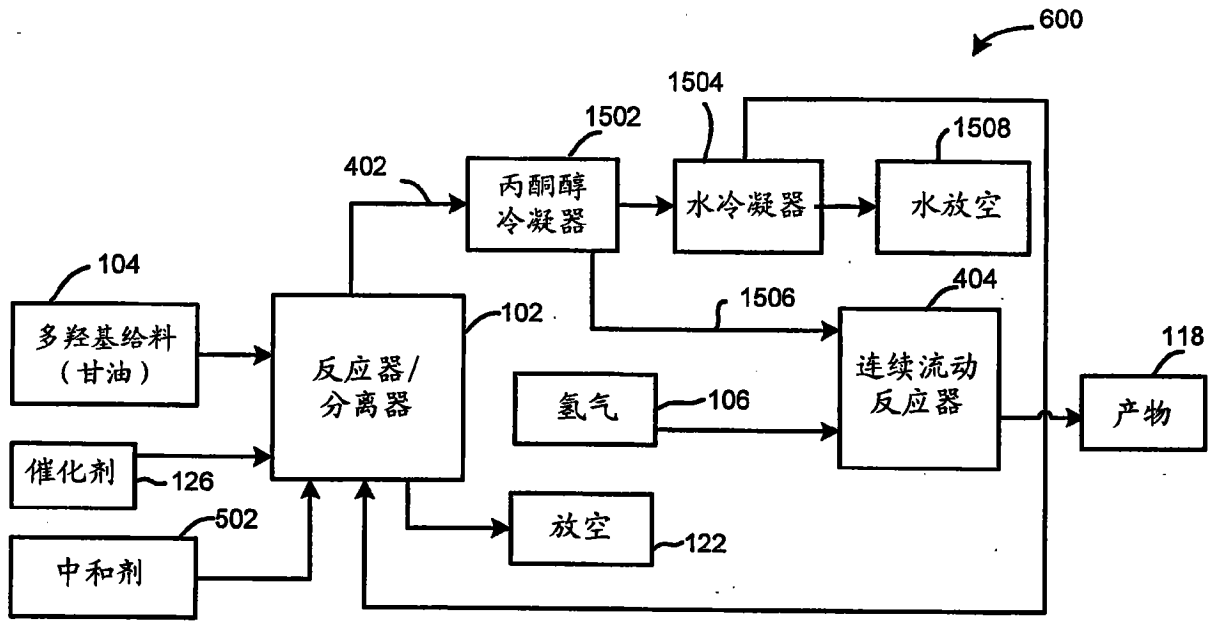


图 15

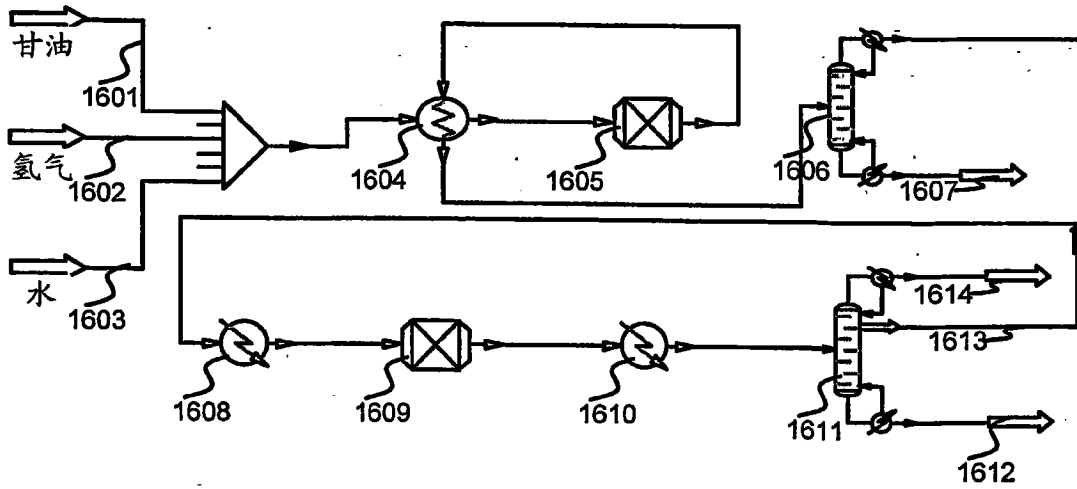


图 16