



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107428657 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201680019327.0

(22) 申请日 2016.02.12

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107428657 A

(43) 申请公布日 2017.12.01

(30) 优先权数据
62/116,229 2015.02.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.28

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/017844 2016.02.12

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/130977 EN 2016.08.18

(73) 专利权人 诺沃梅尔公司
地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 萨德什·H·苏克拉杰

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int.Cl.
C07C 51/16 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104245657 A, 2014.12.24
CN 103987682 A, 2014.08.13

审查员 富佳玉

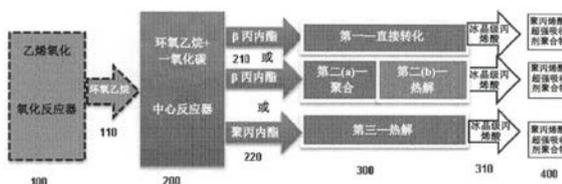
权利要求书3页 说明书60页 附图1页

(54) 发明名称

聚丙烯酸生产系统和方法

(57) 摘要

本发明公开了用于生产聚丙烯酸和超强吸收性聚合物的系统和方法。可以在集成系统中合并环氧乙烷和一氧化碳以形成包含β丙内酯和/或聚丙内酯的羰基化流。可以一或多种方式将所述羰基化流转化成丙烯酸。例如, (i) 可以在丙烯酸反应器中将包含β丙内酯的所述羰基化流转化成丙烯酸流; 或(ii) 可以在聚丙内酯反应器中将包含β丙内酯的所述羰基化流转化成聚丙内酯, 并且随后可以在丙烯酸反应器中将所述聚丙内酯转化成丙烯酸流; 或(iii) 可以在丙烯酸反应器中将包含聚丙内酯的所述羰基化流转化成丙烯酸流。随后可以将所述丙烯酸流转化成聚丙烯酸或其盐, 所述聚丙烯酸或其盐可以用于生产超强吸收性聚合物。



1. 一种由乙烯生产聚丙烯酸PAA和超强吸收性聚合物的系统,其包含:
氧化反应器,其包含:
入口,其经配置以接收乙烯,
氧化反应区,其经配置以将所述乙烯中的至少一些转化成环氧乙烷E0,和
出口,其经配置以提供包含所述E0的E0流;
中心反应器,其包含:
入口,其经配置以接收来自所述氧化反应器的所述E0流的E0和来自CO源的一氧化碳CO,
中心反应区,其经配置以将所述E0中的至少一些转化成 β 丙内酯BPL或聚丙内酯PPL或其组合,和
出口,其经配置以提供包含所述BPL的羰基化流或包含所述PPL的羰基化流或其组合;
以下(i)、(ii)和(iii),其包含:
(i) 第一反应器,其包含:
入口,其经配置以接收来自所述中心反应器的所述羰基化流的BPL,
第一反应区,其经配置以将所述BPL中的至少一些转化成丙烯酸AA,和
出口,其经配置以提供包含所述AA的AA流,
(ii) 第二(a)反应器,其包含:
入口,其经配置以接收来自所述中心反应器的所述羰基化流的BPL,
第二(a)反应区,其经配置以将所述BPL中的至少一些转化成PPL,和
出口,其经配置以提供包含所述PPL的PPL流,和
第二(b)反应器,其包含:
入口,其经配置以接收所述第二(a)反应器的所述PPL流,
第二(b)反应区,其经配置以将所述PPL中的至少一些转化成AA,和
出口,其经配置以提供包含所述AA的AA流,和
(iii) 第三反应器,其包含:
入口,其经配置以接收来自所述中心反应器的羰基化流的PPL,
第三反应区,其经配置以将所述PPL中的至少一些转化成AA,和
出口,其经配置以提供包含所述AA的AA流;
第四反应器,其包含:
入口,其经配置以接收所述第一、第二(b)和第三反应器中的一或多个反应器的所述AA流,
第四反应区,其经配置以将所述AA中的至少一些转化成聚丙烯酸PAA或其盐,和
出口,其经配置以提供包含所述PAA或其盐的PAA流;
第五反应器,其包含:
入口,其经配置以接收来自所述第四反应器的所述PAA流的PAA或其盐,
第五反应区,其经配置以将所述PAA或其盐中的至少一些转化成超强吸收性聚合物SAP,和
出口,其经配置以提供包含所述SAP的SAP流;
和

控制器,其用于独立地调节所述E0、BPL、PPL、AA和PAA的产生。

2. 根据权利要求1所述的系统,其中所述系统按200至800千吨/年kta生产AA。

3. 根据权利要求1所述的系统,其中所述AA是冰晶级丙烯酸GAA。

4. 根据权利要求1所述的系统,其中所述AA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

5. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第四反应器的所述入口经配置以接收一或多个包含氢氧化钠的反应物流,并且所述第四反应区经配置以在自由基引发剂存在下由所述一或多个反应物流形成PAA钠盐。

6. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第四反应区经配置以通过凝胶聚合、悬浮聚合或溶液聚合将所述AA中的至少一些转化成聚丙烯酸PAA或其盐。

7. 根据权利要求1所述的系统,其中所述PAA或其盐基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

8. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第四反应器的所述入口经配置以进一步接收一或多个反应物流,所述反应物流各自包含可与AA共聚合的共反应物,并且所述第四反应区经配置以形成选自以下的一或多种PAA共聚物:PAA的聚丙烯酰胺共聚物、乙烯马来酸酐共聚物、交联羧甲基纤维素共聚物、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷共聚物和淀粉接枝聚丙烯腈共聚物。

9. 根据权利要求1所述的系统,其中所述第五反应器的所述入口经配置以进一步接收一或多个各自包含交联剂的反应物流。

10. 根据权利要求1所述的系统,其中所述SAP具有少于百万分之1000份的残留单烯属不饱和单体,并且基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

11. 一种在集成系统内将乙烯转化为聚丙烯酸PAA和超强吸收性聚合物的方法,所述方法包含:

将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;

在所述氧化反应器中将所述乙烯流中的至少一部分乙烯转化成环氧乙烷E0以产生包含所述E0的E0流;

将来自所述氧化反应器的所述E0流和包含一氧化碳CO的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;

使所述E0流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;

在所述中心反应区中将所述E0流中的至少一部分E0转化成β丙内酯BPL或聚丙内酯PPL或其组合,以产生包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合;

以下(i)-(iii)的组合:

(i) 将包含BPL的所述羰基化流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述羰基化流中的至少一些BPL转化成AA,以产生包含所述AA的AA流;

(ii) 将包含BPL的所述羰基化流引导至PPL反应器,在所述PPL反应器中将所述羰基化流中的至少一些BPL转化成PPL,以产生包含PPL的PPL流,将所述PPL流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述PPL中的至少一些转化成AA以产生AA流;

(iii) 将包含PPL的所述羰基化流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述羰基化流中的至少一些PPL转化成AA,以产生包含AA的AA流;

将上文(i)-(iii)的所述AA流引导至PAA反应器;

在所述PAA反应器中将上文(i)-(iii)的所述AA流中的至少一部分AA转化成聚丙烯酸PAA或其盐;和

提供来自所述PAA反应器的包含所述PAA或其盐的PAA流;

将所述PAA流引导至超强吸收性聚合物SAP反应器;和

在所述SAP反应器中将所述PAA流中的至少一部分PAA转化成SAP。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述AA是冰晶级丙烯酸GAA。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述AA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

14. 根据权利要求11到13中任一项所述的方法,其中所述PAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

15. 根据权利要求11所述的方法,其中所述SAP具有少于百万分之1000份的残留单烯属不饱和单体。

16. 根据权利要求11到13中任一项所述的方法,其中在将所述乙烯转化为EO后少于一周将所述AA转化为PAA。

聚丙烯酸生产系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2015年2月13日提出的美国临时专利申请第62/116,229号的优先权，其是全文引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明大体上涉及聚丙烯酸的生产，且更具体来说涉及从乙烯生产聚丙烯酸。

背景技术

[0004] 已描述多种通过聚丙内酯 (PPL) 的热解生产丙烯酸 (AA) 的方法 (例如，参见美国专利第2,361,036号)。然而，如这篇相关文献中所述的PPL热解不产生直接用于超强吸收性聚合物 (SAP) 生产的自由基聚合中的具有足够纯度的丙烯酸。相反，在丙烯酸可聚合产生SAP之前，所述方法需要对其进行昂贵并且耗能的纯化。因此业内需要无需昂贵并且耗能的AA纯化，直接生产冰晶级丙烯酸的方法。

[0005] 冰晶级丙烯酸是丙烯酸的纯化形式，可用于制备用于超强吸收性聚合物 (SAP) 的聚丙烯酸。目前业内已知至少两个问题妨碍冰晶级丙烯酸的生产 and/或纯化。

[0006] 第一，丙烯酸主要通过丙烯的气相氧化通过丙烯醛中间体来生产。从粗制丙烯酸移除丙烯氧化的产物 (例如丙烯醛) 和丙烯氧化的副产物 (例如其它醛类杂质) 困难且昂贵。醛类杂质妨碍聚合为聚丙烯酸并且使这种聚合物变色。

[0007] 第二，丙烯酸反应性极高并且易于发生不想要的迈克尔加成 (Michael addition) 和与其自身的自由基聚合。因此，除非添加稳定剂 (例如自由基聚合抑制剂) 以延迟不想要的副反应，否则即使在冰晶级丙烯酸纯化后，其也会逐渐降格。然而，稳定剂昂贵并且可干扰丙烯酸转化为聚丙烯酸。

[0008] 因此，业内需要以商业规模生产丙烯酸、包括冰晶级丙烯酸的方法。

发明内容

[0009] 本文中所述的系统和工艺直接生产丙烯酸 (包括冰晶级丙烯酸)，并提供对业内已知的与丙烯酸生产相关的问题的解决方案。本文描述用于从乙烯而不是丙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统和方法，其消除了丙烯氧化的产物和副产物。因为所揭示方法是在下文所述的单一集成系统内实施，高反应性中间体 (包括环氧乙烷 (EO)、β丙内酯 (BPL) 和丙烯酸 (AA)) 快速地一直进行至相对稳定的聚丙烯酸 (PAA)。所揭示系统和方法可用于有效制备优良纯度的PAA和SAP。

[0010] 本文还描述用于从乙烯生产聚丙烯酸和超强吸收性聚合物的系统和方法。另外描述用于从乙烯源聚丙烯酸制备超强吸收性聚合物的系统和方法。

[0011] 在一个方面中，提供用于在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统，其包含：

[0012] 氧化反应器，其包含由乙烯进料的入口、将至少一些乙烯转化成环氧乙烷 (EO) 的

氧化反应区和提供包含E0的出口流的出口，

[0013] 中心反应器，其包含由E0源和一氧化碳(CO)源进料的入口，将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL)或聚丙内酯(PPL)的中心反应区和提供包含BPL或PPL的出口流的出口，

[0014] 以下(i)、(ii)和(iii)中的一或多者：

[0015] (i) 第一反应器，其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口、将至少一些BPL转化成AA的第一反应区和提供包含AA的出口流的出口，

[0016] (ii) 第二(a)反应器，其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口、将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区和提供包含PPL的出口流的出口，以及第二(b)反应器，其包含由第二(a)反应器的包含PPL的出口流进料的入口、将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区和提供包含AA的出口流的出口，和

[0017] (iii) 第三反应器，其包含由中心反应器的包含PPL的出口流进料的入口、将至少一些PPL转化成第三产物的第三反应区和提供包含AA的出口流的出口，和

[0018] (iv) 第四反应器，其包含由第一、第二(b)和第三反应器中一或多者的包含AA的出口流进料的入口、将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的第四反应区和提供包含PAA或其盐的出口流的出口，和

[0019] 用于独立调节E0、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。

[0020] 在一个变化形式中，提供用于从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的集成系统，其包含：

[0021] 氧化反应器，其包含：

[0022] 入口，其经配置以接收乙烯，

[0023] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0)的氧化反应区，和

[0024] 经配置以提供包含E0的E0流的出口；

[0025] 中心反应器，其包含：

[0026] 经配置以接收来自氧化反应器的E0流的E0和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口，

[0027] 经配置以将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL)或聚丙内酯(PPL)或其组合的中心反应区，和

[0028] 经配置以提供包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合的出口；

[0029] 以下(i)、(ii)和(iii)中的一或多者：

[0030] (i) 第一反应器，其包含：

[0031] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口，

[0032] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的第一反应区，和

[0033] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，

[0034] (ii) 第二(a)反应器，其包含：

[0035] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口，

[0036] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区，和

[0037] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口，和

[0038] 第二(b)反应器，其包含：

[0039] 经配置以接收第二(a)反应器的PPL流的入口，

[0040] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区，和

[0041] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，和

- [0042] (iii) 第三反应器,其包含:
- [0043] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的PPL的入口,
- [0044] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的第三反应区,和
- [0045] 经配置以提供包含AA的AA流的出口;
- [0046] 第四反应器,其包含:
- [0047] 经配置以接收第一、第二 (b) 和第三反应器中一或多者的AA流的入口,
- [0048] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸 (PAA) 或其盐的第四反应区,和
- [0049] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口;和
- [0050] 独立调节EO、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0051] 在某些实施例中,所述系统进一步包含SAP反应器,其经配置以接收PAA流,并将PAA流中的至少一些PAA转化成SAP。
- [0052] 在一些方面中,提供用于在集成系统内将乙烯转化为聚丙烯酸 (PAA) 的方法,所述方法包含:
- [0053] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;
- [0054] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷 (EO) 以产生包含EO的EO流;
- [0055] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳 (CO) 的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;
- [0056] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;
- [0057] 在所述中心反应区中将所述EO流中所述EO的至少一部分转化成β丙内酯 (BPL) 或聚丙烯内酯 (PPL) 或其组合,以产生包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合;
- [0058] (i) 将包含BPL的所述羰基化流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述羰基化流中的所述BPL的至少一些转化成AA,以产生包含所述AA的AA流;或
- [0059] (ii) 将包含BPL的所述羰基化流引导至PPL反应器,在所述PPL反应器中将所述羰基化流中的所述BPL的至少一些转化成PPL,以产生包含PPL的PPL流,将所述PPL流引导至AA反应器(在图1中也称为第二 (b) 反应器),并在所述AA反应器中将所述PPL的至少一些转化成AA以产生AA流;或
- [0060] (iii) 将包含PPL的所述羰基化流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述羰基化流中的所述PPL的至少一些转化成AA,以产生包含AA的AA流;或
- [0061] 上文(i)-(iii)的任何组合;
- [0062] 将上文(i)-(iii)的所述AA流引导至PAA反应器;和
- [0063] 在所述PAA反应器中将上文(i)-(iii)的所述AA流中所述AA的至少一部分转化成聚丙烯酸 (PAA) 或其盐。
- [0064] 在另一方面中,揭示用于从乙烯生产SAP和PAA的相关方法。
- [0065] 另一方面中提供物品,例如一次性尿布,其包含本文所述的任一SAP。下文中更详细地描述所揭示的系统、方法和物品。

附图说明

- [0066] 通过参照以下描述,结合附图,可最好地理解本申请,附图中相似部分可命名为相

似编号。

[0067] 图1显示在一个实施例中,所揭示方法和系统的实例性工艺示意图。

[0068] 定义

[0069] 下文更详细地描述特定官能团和化学术语的定义。化学元素是根据元素周期表(Periodic Table of the Elements,CAS版,化学和物理手册(Handbook of Chemistry and Physics),第75版,封二)来鉴别,并且特定官能团通常如其中所述来定义。另外,有机化学的一般原理以及特定官能部分和反应性描述于以下文献中:有机化学(Organic Chemistry),托马斯佐雷尔(Thomas Sorrell),大学科学书籍(University Science Books),索萨利托,1999;史密斯(Smith)和马奇(March),马奇的高级有机化学(March's Advanced Organic Chemistry),第5版,约翰威利父子公司(John Wiley&Sons,Inc.),纽约,2001;拉洛克(Larock),综合有机转变(Comprehensive Organic Transformations),VCH出版公司(VCH Publishers,Inc.),纽约,1989;卡拉瑟斯(Carruthers),一些现代有机合成方法(Some Modern Methods of Organic Synthesis),第3版,剑桥大学出版社(Cambridge University Press),剑桥,1987。

[0070] 如本文所用术语“卤基”和“卤素”是指选自氟(氟基,-F)、氯(氯基,-Cl)、溴(溴基,-Br)和碘(碘基,-I)。

[0071] 如本文所用术语“脂肪族”或“脂肪族基团”表示烃部分,其可为直链(即,无支链)、具支链或环状(包括稠合、桥接和螺-稠合多环)并且可完全饱和或可含有一或多个不饱和单元,但其并非芳香族。在一些变化形式中,脂肪族基团无支链或具支链。在其它变化形式中,脂肪族基团为环状。除非另外指明,否则在一些变化形式中,脂肪族基团含有1-30个碳原子。在某些实施例中,脂肪族基团含有1-12个碳原子。在某些实施例中,脂肪族基团含有1-8个碳原子。在某些实施例中,脂肪族基团含有1-6个碳原子。在某些实施例中,脂肪族基团含有1-5个碳原子。在某些实施例中,脂肪族基团含有1-4个碳原子,在其它实施例中,脂肪族基团含有1-3个碳原子,并且在其它实施例中,脂肪族基团含有1-2个碳原子。适宜脂肪族基团包括例如直链或具支链烷基、烯基及炔基和其杂合体,例如(环烷基)烷基、(环烯基)烷基或(环烷基)烯基。

[0072] 如本文所用术语“杂脂肪族”是指脂肪族基团,其中一或多个碳原子独立地由一或多个选自由氧、硫、氮、磷或硼组成的群组的原子替代。在某些实施例中,一个或两个碳原子独立地由氧、硫、氮或磷中的一或多个者替代。杂脂肪族基团可经取代或未经取代,具支链或无支链,环状或非环状,并且包括“杂环”、“杂环基”、“杂环脂肪族”或“杂环状”基团。在一些变化形式中,杂脂肪族基团具支链或无支链。在其它变化形式中,杂脂肪族基团为环状。在其它变化形式中,杂脂肪族基团为非环状。

[0073] 如本文所用术语“不饱和”意指一部分具有一或多个双键或三键。

[0074] 单独或作为较大部分的一部分使用的术语“环脂肪族”、“碳环”或“碳环状”是指饱和或部分不饱和的环状脂肪族单环、二环或多环系统,如本文所述,具有3至12个成员,其中脂肪族环系统任选地如上文所定义且如本文中所述经取代。环脂肪族基团包括例如环丙基、环丁基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、环庚基、环庚烯基、环辛基、环辛烯基和环辛二烯基。在某些实施例中,环烷基具有3-6个碳。术语“环脂肪族”、“碳环”或“碳环状”还包括稠合到一或多个芳香族或非芳香族环(例如十氢化萘或四氢化萘)的脂肪族环,其中附接

基团或附接点在脂肪族环上。在某些实施例中，碳环状基团为二环。在某些实施例中，碳环状基团为三环。在某些实施例中，碳环状基团为多环。

[0075] 如本文所用术语“烷基”是指饱和烃基。在一些变化形式中，烷基是通过移除单一氢原子衍生自含有1至6个碳原子脂肪族部分的饱和直链或具支链烃基。除非另外指明，否则在一些变化形式中，烷基含有1-12个碳原子。在某些实施例中，烷基含有1-8个碳原子。在某些实施例中，烷基含有1-6个碳原子。在某些实施例中，烷基含有1-5个碳原子。在某些实施例中，烷基含有1-4个碳原子，在其它实施例中，烷基含有1-3个碳原子，并且在其它实施例中，烷基含有1-2个碳原子。烷基可包括例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、仲戊基、异戊基、叔丁基、正戊基、新戊基、正己基、仲己基、正庚基、正辛基、正癸基、正十一烷基和十二烷基。

[0076] 如本文所用术语“烯基”及“烯基”表示具有至少一个碳-碳双键的单价基团。在一些变化形式中，烯基是通过移除单一氢原子衍生自具有至少一个碳-碳双键的直链或具支链脂肪族部分的单价基团。除非另外指明，否则在一些变化形式中，烯基含有2-12个碳原子。在某些实施例中，烯基含有2-8个碳原子。在某些实施例中，烯基含有2-6个碳原子。在某些实施例中，烯基含有2-5个碳原子。在某些实施例中，烯基含有2-4个碳原子，在其它实施例中，烯基含有2-3个碳原子，并且在其它实施例中，烯基含有2个碳原子。烯基包括例如乙烯基、丙烯基、丁烯基和1-甲基-2-丁烯-1-基。

[0077] 如本文所用术语“炔基”是指具有至少一个碳-碳三键的单价基团。在一些变化形式中，炔基是通过移除单一氢原子衍生自具有至少一个碳-碳三键的直链或具支链脂肪族部分的单价基团。除非另外指明，否则在一些变化形式中，炔基含有2-12个碳原子。在某些实施例中，炔基含有2-8个碳原子。在某些实施例中，炔基含有2-6个碳原子。在某些实施例中，炔基含有2-5个碳原子。在某些实施例中，炔基含有2-4个碳原子，在其它实施例中，炔基含有2-3个碳原子，并且在其它实施例中，炔基含有2个碳原子。代表性炔基包括例如乙炔基、2-丙炔基(炔丙基)和1-丙炔基。

[0078] 如本文所用术语“碳环”和“碳环状环”是指单环和多环部分，其中所述环仅含有碳原子。除非另外指明，否则碳环可为饱和、部分不饱和或芳香族，并且含有3至20个碳原子。代表性碳环包括例如环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、二环[2,2,1]庚烷、降冰片烯、苯基、环己烯、萘和螺[4.5]癸烷。

[0079] 单独或作为较大部分的一部分使用(如在“芳烷基”、“芳烷氧基”或“芳氧基烷基”中)的术语“芳基”是指具有总计5至20个环成员的单环和多环系统，其中系统中的至少一个环是芳香族并且其中系统中的每个环含有3至12个环成员。术语“芳基”可与术语“芳基环”互换使用。在某些实施例中，“芳基”是指芳香族环系统，其包括例如苯基、萘基和蒽基，其可带有一或多个取代基。如在本文中使用时，术语“芳基”的范围内还包括其中芳香族环稠合到一或多个其它环的基团，例如苯并咪唑基、二氢茛基、邻苯二甲酰亚胺基、萘二甲酰亚胺基、菲啶基和四氢萘基。

[0080] 单独或作为较大部分(例如“杂芳烷基”或“杂芳烷氧基”)的一部分使用的术语“杂芳基”和“杂芳-”是指具有5至14个环原子、优选地5、6、9或10个环原子的基团；其具有6、10或14个以环状阵列共享的派(π)电子；并且除了碳原子以外具有1至5个杂原子。术语“杂原子”是指氮、氧或硫，并且包括氮或硫的任何氧化形式，以及碱性氮的任何季铵化形式。杂芳

键。这意味着,一或多个取代基可在任一可用位置(通常代替母体结构的氢原子)附接至环。在经如此取代的环中的原子具有两个可取代位置的情形中,在同一环原子上可存在两个基团。在存在一个以上取代基时,每个取代基独立于其它取代基而定义,并且每个取代基可具有不同结构。在显示与环中的键交叉的取代基是-R的情形中,这具有如同如前一段落中所述,称所述环为“任选地经取代”的相同含义。

[0086] “任选地经取代”的基团的可取代碳原子上的适宜单价取代基独立地为卤素; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OR}^\circ$; $-0-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{CH}(\text{OR}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{Ph}$, 其可经 R° 取代; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$, 其可经 R° 取代; $-\text{CH}=\text{CHPh}$, 其可经 R° 取代; $-\text{NO}_2$; $-\text{CN}$; $-\text{N}_3$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{N}(\text{R}^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{S})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OSiR}^\circ_3$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$; $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SC}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{C}(\text{S})\text{SR}^\circ$; $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{NOR}^\circ)\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SSR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^\circ$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OS}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$; $-\text{N}(\text{R}^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-\text{N}(\text{OR}^\circ)\text{R}^\circ$; $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\circ_2$; $-\text{P}(\text{O})_2\text{R}^\circ$; $-\text{P}(\text{O})\text{R}^\circ_2$; $-\text{OP}(\text{O})\text{R}^\circ_2$; $-\text{OP}(\text{O})\text{OR}^\circ_2$; SiR°_3 ; $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或具支链亚烷基})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; 或 $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或具支链亚烷基})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}(\text{R}^\circ)_2$, 其中每一 R° 可如下文所定义经取代并且独立地为氢、 C_{1-8} 脂肪族基团、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-0(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环,或尽管如上文所定义,两次独立出现的 R° 与其中间原子一起形成具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的3-12元饱和、部分不饱和或芳基单环或多环,其可如下文所定义经取代。

[0087] R° (或两次独立出现的 R° 与其中间原子一起形成的环)上的适宜单价取代基独立地为卤素、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^\bullet)_2$; $-0(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^\circ)_2$; $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^\bullet$ 、 $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^\bullet_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SiR}^\bullet_3$ 、 $-\text{OSiR}^\bullet_3$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^\bullet$ 、 $-(\text{C}_{1-4}\text{直链或具支链亚烷基})\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 或 $-\text{SSR}^\bullet$, 其中每一 R^\bullet 未经取代或在前面有“卤基”时仅经一或多个卤素取代,并且独立地选自 C_{1-4} 脂肪族基团、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-0(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。 R° 的饱和碳原子上的适宜二价取代基包括 $=\text{O}$ 和 $=\text{S}$ 。

[0088] “任选地经取代”基团的饱和碳原子上的适宜二价取代基包括以下基团: $=\text{O}$ 、 $=\text{S}$ 、 $=\text{NNR}^*_2$ 、 $=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}^*$ 、 $=\text{NNHC}(\text{O})\text{OR}^*$ 、 $=\text{NNHS}(\text{O})_2\text{R}^*$ 、 $=\text{NR}^*$ 、 $=\text{NOR}^*$ 、 $-0(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{O}-$, 或 $-\text{S}(\text{C}(\text{R}^*_2))_{2-3}\text{S}-$, 其中每次出现的 R^* 选自氢、可如下文所定义经取代的 C_{1-6} 脂肪族基团或具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的未经取代的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。结合至“任选地经取代”基团的邻位可取代碳的适宜二价取代基包括: $-0(\text{CR}^*_2)_{2-3}\text{O}-$, 其中每次出现的 R^* 选自氢、可如下文所定义经取代的 C_{1-6} 脂肪族基团或具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的未经取代的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0089] R^* 的脂肪族基团上的适宜取代基包括卤素、 $-\text{R}^\bullet$ 、 $-(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^\bullet$ 、 $-0(\text{卤基}\text{R}^\bullet)$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\bullet$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^\bullet$ 、 $-\text{NR}^\bullet_2$ 或 $-\text{NO}_2$, 其中每一 R^\bullet 未经取代或在前面有“卤基”时仅经一或多个卤素取代,并且独立地为 C_{1-4} 脂肪族基团、 $-\text{CH}_2\text{Ph}$ 、 $-0(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ 或具有0-

4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0090] “任选地经取代”的基团的可取代氮上的适宜取代基包括 $-R^\dagger$ 、 $-NR^\dagger_2$ 、 $-C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)OR^\dagger$ 、 $-C(O)C(O)R^\dagger$ 、 $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$ 、 $-S(O)_2R^\dagger$ 、 $-S(O)_2NR^\dagger_2$ 、 $-C(S)NR^\dagger_2$ 、 $-C(NH)NR^\dagger_2$

或 $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$ ；其中每一 R^\dagger 独立地为氢、可如下文所定义经取代的 C_{1-6} 脂肪族基团、未经取代的 $-OPh$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的未经取代的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环，或尽管如上文所定义，两次独立出现的 R^\dagger 与其中间原子一起形成具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的未经取代的3-12元饱和、部分不饱和或芳基单环或二环。

[0091] R^\dagger 的脂肪族基团上的适宜取代基独立地为卤素、 $-R^\bullet$ 、 $-(\text{卤基}R^\bullet)$ 、 $-OH$ 、 $-OR^\bullet$ 、 $-O(\text{卤基}R^\bullet)$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR^\bullet$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR^\bullet$ 、 $-NR^\bullet_2$ 或 $-NO_2$ ，其中每一 R^\bullet 未经取代或在前面有“卤基”时仅经一或多个卤素取代，并且独立地为 C_{1-4} 脂肪族基团、 $-CH_2Ph$ 、 $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ 或具有0-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5-6元饱和、部分不饱和或芳基环。

[0092] 如本文所用术语“反应区”是指反应器或其部分，其中进行特定反应。给定反应可在多个反应区进行，并且不同反应区可包含单独反应器或相同反应器的部分。“反应器”通常包含一或多个容器，其具有一或多个与其它反应器或系统组件的连接件。

[0093] 如本文所用术语“反应流”和“入口流”是指进入反应区的包含反应物的固体、液体、或气体介质。如本文所用术语“产物流”和“出口流”是指离开反应区的包含产物的固体、液体、或气体介质。每一反应流和产物流（分别是指入口流或出口流）可关于反应物和产物是纯净的，或其可包括共反应物、共产物、催化剂、溶剂、载气和/或杂质。

[0094] 如本文所用术语“聚合物”是指包含多个重复单元的分子。在一些变化形式中，聚合物是具有高相对分子质量的分子，其结构包含实际或概念上衍生自具有低相对分子质量的分子的单元的多次重复。在某些实施例中，聚合物仅由一种单体种类组成（例如，聚环氧乙烷）。在某些实施例中，聚合物可为一或多种环氧化物的共聚物、三元共聚物、杂聚物、嵌段共聚物或锥形杂聚物。在一个变化形式中，聚合物可为两种或更多种单体的共聚物、三元共聚物、杂聚物、嵌段共聚物或锥形杂聚物。

[0095] 在一些变化形式中，如本文所用术语“缩水甘油基”是指经羟甲基或其衍生物取代的氧化乙烷。在其它变化形式中，如本文所用术语缩水甘油基旨在包括在氧化乙烷环的一或多个碳原子上或在羟甲基部分的亚甲基上具有额外取代的部分，所述取代的实例可包括例如烷基、卤素原子和芳基。术语缩水甘油基酯、丙烯酸缩水甘油基酯、缩水甘油醚等表示在上文提到的羟甲基的氧原子处的取代，例如所述氧原子分别键结至酰基、丙烯酸酯基或烷基。

[0096] 如本文所用术语“丙烯酸酯(acrylate或acrylates)”是指具有毗邻酰基羰基的乙烯基的任一酰基。所述术语涵盖单取代、二取代和三取代乙烯基。丙烯酸酯可包括例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、肉桂酸酯(3-苯基丙烯酸酯)、巴豆酸酯、惕各酸酯(tiglate)和千里酸酯(senecioate)。

[0097] 如本文所用术语“粗制丙烯酸”和“冰晶级丙烯酸”(GAA)分别描述相对低和相对高纯度的AA。粗制AA(还称为工业级AA)具有94重量%的典型最小总纯度等级，并且可用于制备用于涂料、粘着剂、纺织品、纸、皮革、纤维和塑料添加剂应用的丙烯酸酯。GAA具有介于98%至99.99%范围内的典型总纯度等级并且可用于制备聚丙烯酸(PAA)或其盐，用于一次

性尿布、训练裤、成人失禁用内裤和卫生巾中的超强吸收性聚合物(SAP)。PAA或其盐还以组合物用于纸和水处理以及清洁剂助效剂(co-builder)应用中。在一些变化形式中,丙烯酸的纯度为至少98%、至少98.5%、至少99%、至少99.1%、至少99.2%、至少99.3%、至少99.4%、至少99.5%、至少99.6%、至少99.7%、至少99.8%或至少99.9%;或介于99%与99.95%之间、介于99.5%与99.95%之间、介于99.6%与99.95%之间、介于99.7%与99.95%或介于99.8%与99.95%之间。

[0098] PAA的适宜盐包括金属盐,例如任何碱金属(例如, Na^+ 、 K^+)阳离子、碱土金属阳离子的盐。在某些实施例中,PAA盐为 Na^+ 盐,即PAA钠。在某些实施例中,盐为 K^+ 盐,即PAA钾。

[0099] GAA中的杂质被减少至可促进高度聚合至PAA或其盐并避免终端应用中副产物的不良效应的程度。例如,AA中的醛类杂质妨碍聚合并且可使PAA变色。马来酸酐杂质形成可对聚合物性质有害的不需要的共聚物。羧酸(例如,不参与聚合的饱和羧酸)可影响含有PAA或其盐或SAP的产物的最终气味和/或妨害其使用。例如,含有乙酸或丙酸的SAP可散发恶臭气味,并且含有甲酸的SAP可产生皮肤刺激。

[0100] 不管是生产基于石油的粗制AA或基于石油的冰晶级AA,从基于石油的AA减少或移除杂质成本高。通常采用昂贵的多级蒸馏和/或萃取和/或结晶步骤(例如,如美国专利第5,705,688号和第6,541,665号中所述)。从所揭示组合物减少和/或消除的来自基于石油的AA的值得注意的杂质包括例如醛类杂质和丙烯氧化的产物或副产物。

[0101] 如本文所用术语“丙烯氧化的产物或副产物”或“衍生自丙烯氧化的化合物”可互换使用,是指丙烯氧化的产物和副产物,包括例如 C_1 化合物,例如甲醛和甲酸; C_2 化合物,例如乙醛、乙酸; C_3 化合物,例如丙烯、烯丙醇、丙烯醛(acrolein,即,丙烯醛(propenal))、丙醇、异丙醇、丙酮、丙酸; C_4 化合物,例如马来酸酐;和 C_5 化合物,例如糠醛等。

[0102] 如本文所用术语“醛类杂质”包括前文段落中的任一醛。

[0103] 在一些变化形式中,如本文所用术语“基本上不含”意指小于5wt%、1wt%、0.1wt%、0.01wt%或包括这些值中任两者的范围,或小于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括这些值中任两者的范围。在一个变化形式中,基本上不含化合物A的组合物具有以重量计小于5%、小于4%、小于3%、小于2%、小于1%、小于0.9%、小于0.8%、小于0.7%、小于0.6%、小于0.5%、小于0.4%、小于0.3%、小于0.2%、小于0.1%、小于0.05%、小于0.01%或小于0.001%,或包括上文提到的值中任两者的范围的化合物A。

[0104] 稳定剂一般用于保持AA。如本文所用术语“稳定剂”包括任何自由基聚合抑制剂或消泡剂。AA易发生不想要的自身迈克尔加成和不想要的自身自由基聚合,此可通过将聚合抑制剂添加到AA来解除。适宜聚合抑制剂包括例如氢醌单甲醚MEHQ、烷基酚(例如邻甲酚、间甲酚或对甲酚(甲基苯酚)、2-叔丁基-4-甲基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2-叔丁基苯酚、4-叔丁基苯酚、2,4-二叔丁基苯酚和2-甲基-4-叔丁基苯酚)和羟基酚(例如氢醌、儿茶酚、间苯二酚、2-甲基氢醌和2,5-二叔丁基氢醌)。消泡剂的实例包括硅酮(例如,聚二甲基硅氧烷)、醇、硬脂酸酯和二醇。

[0105] 如本文所用在一或多个数值之前的术语“约”意指所述数值 $\pm 5\%$ 。应理解,本文中在提到“约”一值或参数时包括(并描述)涉及所述值或参数本身的实施例。例如,提到“约x”的描述包括对“x”本身的描述。

具体实施方式

[0106] 本文中描述从乙烯而不是丙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统和方法,其消除丙烯氧化的产物和副产物。同样,因为所揭示系统和方法是用单一集成系统实施,所以高反应性中间体(包括环氧乙烷 (EO)、 β 丙内酯 (BPL) 和丙烯酸) 快速地一直进行至相对稳定的聚丙烯酸 (PAA)。所揭示系统和方法可用于制备优良(例如,高)纯度的PAA和SAP。

[0107] 系统

[0108] 本文提供在集成系统内从乙烯生产PAA和/或SAP的系统。在一个方面中,提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统,其包含:

[0109] 氧化反应器,其包含由乙烯进料的入口,将至少一些乙烯转化成环氧乙烷 (EO) 的氧化反应区和提供包含EO的出口流的出口,

[0110] 中心反应器,其包含由EO源和一氧化碳 (CO) 源进料的入口,将至少一些EO转化成 β 丙内酯 (BPL) 或聚丙内酯 (PPL) 的中心反应区和提供包含BPL或PPL的出口流的出口,

[0111] 以下 (i)、(ii) 和 (iii) 中的一或多个者:

[0112] (i) 第一反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口、将至少一些BPL转化成AA的第一反应区和提供包含AA的出口流的出口,

[0113] (ii) 第二 (a) 反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口、将至少一些BPL转化成PPL的第二 (a) 反应区和提供包含PPL的出口流的出口,以及第二 (b) 反应器,其包含由第二 (a) 反应器的包含PPL的出口流进料的入口、将至少一些PPL转化成AA的第二 (b) 反应区和提供包含AA的出口流的出口,和

[0114] (iii) 第三反应器,其包含由中心反应器的包含PPL的出口流进料的入口、将至少一些PPL转化成第三产物的第三反应区和提供包含AA的出口流的出口,和

[0115] (iv) 第四反应器,其包含由第一、第二 (b) 和第三反应器中一或多个者的包含AA的出口流进料的入口、将至少一些AA转化成聚丙烯酸 (PAA) 或其盐的第四反应区和提供包含PAA或其盐的出口流的出口,和

[0116] 用于独立调节EO、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。

[0117] 在一些变化形式中,提供从乙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统,其包含:

[0118] 氧化反应器,其包含:

[0119] 入口,其经配置以接收乙烯,

[0120] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷 (EO) 的氧化反应区,和

[0121] 经配置以提供包含EO的EO流的出口;

[0122] 中心反应器,其包含:

[0123] 经配置以接收来自氧化反应器的EO流的EO和来自CO源的一氧化碳 (CO) 的入口,

[0124] 经配置以将至少一些EO转化成 β 丙内酯 (BPL) 或聚丙内酯 (PPL) 或其组合的中心反应区,和

[0125] 经配置以提供包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合的出口;

[0126] 以下 (i)、(ii) 和 (iii) 中的一或多个者:

[0127] (i) 第一反应器,其包含:

[0128] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口,

[0129] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的第一反应区,和

- [0130] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，
- [0131] (ii) 第二(a)反应器，其包含：
- [0132] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口，
- [0133] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区，和
- [0134] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口，和
- [0135] 第二(b)反应器，其包含：
- [0136] 经配置以接收第二(a)反应器的PPL流的入口，
- [0137] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区，和
- [0138] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，和
- [0139] (iii) 第三反应器，其包含：
- [0140] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的PPL的入口，
- [0141] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的第三反应区，和
- [0142] 经配置以提供包含AA的AA流的出口；
- [0143] 第四反应器，其包含：
- [0144] 经配置以接收第一、第二(b)和第三反应器中一或多者的AA流的入口，
- [0145] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的第四反应区，和
- [0146] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口；和
- [0147] 独立调节EO、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0148] 在一个实施例中，所述系统包含(i)。因此，在一个变化形式中，提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统，其包含：
- [0149] 氧化反应器，其包含：
- [0150] 入口，其经配置以接收乙烯，
- [0151] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(EO)的氧化反应区，和
- [0152] 经配置以提供包含EO的EO流的出口；
- [0153] 中心反应器，其包含：
- [0154] 经配置以接收来自氧化反应器的EO流的EO和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口，
- [0155] 经配置以将至少一些EO转化成β丙内酯(BPL)或聚丙内酯(PPL)或其组合的中心反应区，和
- [0156] 经配置以提供包含BPL的羰基化流的出口；
- [0157] 丙烯酸(AA)反应器(在图1中也称为第一反应器)，其包含：
- [0158] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口，
- [0159] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的反应区，和
- [0160] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，
- [0161] PAA反应器，其包含：
- [0162] 经配置以接收来自AA反应器的AA流的AA的入口，
- [0163] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的反应区，和
- [0164] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口；和
- [0165] 独立地调节EO、BPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0166] 在另一实施例中，所述系统包含(ii)。因此，在一个变化形式中，提供在集成系统

内从乙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统,其包含:

- [0167] 氧化反应器,其包含:
- [0168] 入口,其经配置以接收乙烯,
- [0169] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷 (EO) 的氧化反应区,和
- [0170] 经配置以提供包含EO的EO流的出口;
- [0171] 中心反应器,其包含:
- [0172] 经配置以接收来自氧化反应器的EO流的EO和来自CO源的一氧化碳 (CO) 的入口,
- [0173] 经配置以将至少一些EO转化成 β 丙内酯 (BPL) 或聚丙内酯 (PPL) 或其组合的中心反应区,和
- [0174] 经配置以提供包含BPL的羰基化流的出口;
- [0175] PPL反应器 (在图1中也称为第二 (a) 反应器),其包含:
- [0176] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口,
- [0177] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的反应区,和
- [0178] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口;
- [0179] AA反应器 (在图1中也称为第二 (b) 反应器),其包含:
- [0180] 经配置以接收PPL流的入口,
- [0181] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区,和
- [0182] 经配置以提供包含AA的AA流的出口;
- [0183] PAA反应器,其包含:
- [0184] 经配置以接收来自AA反应器的AA流的AA的入口,
- [0185] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸 (PAA) 或其盐的反应区,和
- [0186] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口;和
- [0187] 独立地调节EO、BPL、AA和PAA的产生的控制器。

[0188] 在另一实施例中,所述系统包含 (iii)。因此,在另一变化形式中,提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸 (PAA) 的系统,其包含:

- [0189] 氧化反应器,其包含:
- [0190] 入口,其经配置以接收乙烯,
- [0191] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷 (EO) 的氧化反应区,和
- [0192] 经配置以提供包含EO的EO流的出口;
- [0193] 中心反应器,其包含:
- [0194] 经配置以接收来自氧化反应器的EO流的EO和来自CO源的一氧化碳 (CO) 的入口,
- [0195] 经配置以将至少一些EO转化成 β 丙内酯 (BPL) 或聚丙内酯 (PPL) 或其组合的中心反应区,和
- [0196] 经配置以提供包含PPL的羰基化流的出口;
- [0197] AA反应器 (在图1中也称为第三反应器),其包含:
- [0198] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的PPL的入口,
- [0199] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区,和
- [0200] 经配置以提供包含AA的AA流的出口;
- [0201] PAA反应器,其包含:

- [0202] 经配置以接收来自AA反应器的AA流的AA的入口，
- [0203] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的反应区，和
- [0204] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口；和
- [0205] 独立地调节E0、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0206] 在某些实施例中，所述系统包含(i)、(ii)和(iii)中的二者。例如，在一个实施例中，所述系统包含(i)和(iii)。因此，在一个变化形式中，提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统，其包含：
- [0207] 氧化反应器，其包含：
- [0208] 入口，其经配置以接收乙烯，
- [0209] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0)的氧化反应区，和
- [0210] 经配置以提供包含E0的E0流的出口；
- [0211] 中心反应器，其包含：
- [0212] 经配置以接收来自氧化反应器的E0流的E0和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口，
- [0213] 经配置以将至少一些E0转化成β丙内酯(BPL)和聚丙内酯(PPL)的中心反应区，和
- [0214] 经配置以提供包含BPL的第一羰基化流和包含PPL的第二羰基化流的出口；
- [0215] 第一AA反应器(在图1中也称为第一反应器)，其包含：
- [0216] 经配置以接收来自中心反应器的第一羰基化流的BPL的入口，
- [0217] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的反应区，和
- [0218] 经配置以提供包含AA的第一AA流的出口；
- [0219] 第二AA反应器(在图1中也称为第三反应器)，其包含：
- [0220] 经配置以接收来自中心反应器的第二羰基化流的PPL的入口，
- [0221] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区，和
- [0222] 经配置以提供包含AA的第二AA流的出口；
- [0223] PAA反应器，其包含：
- [0224] 至少一个经配置以接收来自第一AA流和第二AA流中的一者或两者的AA的入口，
- [0225] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的反应区，和
- [0226] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口；和
- [0227] 独立调节E0、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0228] 在另一实施例中，所述系统包含(ii)和(iii)。因此，在另一变化形式中，提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统，其包含：
- [0229] 氧化反应器，其包含：
- [0230] 入口，其经配置以接收乙烯，
- [0231] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0)的氧化反应区，和
- [0232] 经配置以提供包含E0的E0流的出口；
- [0233] 中心反应器，其包含：
- [0234] 经配置以接收来自氧化反应器的E0流的E0和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口，
- [0235] 经配置以将至少一些E0转化成β丙内酯(BPL)和聚丙内酯(PPL)的中心反应区，和
- [0236] 经配置以提供包含BPL的第一羰基化流和包含PPL的第二羰基化流的出口；
- [0237] PPL反应器(在图1中也称为第二(a)反应器)，其包含：

- [0238] 经配置以接收来自中心反应器的第一羰基化流的BPL的入口，
- [0239] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的反应区，和
- [0240] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口；
- [0241] 第一AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器)，其包含：
- [0242] 经配置以接收来自PPL反应器的PPL流的PPL的入口，
- [0243] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区，和
- [0244] 经配置以提供包含AA的第一AA流的出口；
- [0245] 第二AA反应器(在图1中也称为第三反应器)，其包含：
- [0246] 经配置以接收来自中心反应器的第二羰基化流的PPL的入口，
- [0247] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区，和
- [0248] 经配置以提供包含AA的第二AA流的出口；
- [0249] PAA反应器，其包含：
- [0250] 至少一个经配置以接收来自第一AA流和第二AA流中的一者或两者的AA的入口，
- [0251] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的反应区，和
- [0252] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口；和
- [0253] 独立调节EO、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0254] 在前述系统的一些变化形式中，第一和第二AA反应器可为相同反应器。在其它变化形式中，第一和第二反应器是单独反应器。
- [0255] 在另一实施例中，所述系统包含(i)和(ii)。因此，在另一变化形式中，提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统，其包含：
- [0256] 氧化反应器，其包含：
- [0257] 入口，其经配置以接收乙烯，
- [0258] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(EO)的氧化反应区，和
- [0259] 经配置以提供包含EO的EO流的出口；
- [0260] 中心反应器，其包含：
- [0261] 经配置以接收来自氧化反应器的EO流的EO和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口，
- [0262] 经配置以将至少一些EO转化成 β 丙内酯(BPL)的中心反应区，和
- [0263] 经配置以提供包含BPL的BPL流的出口；
- [0264] 第一AA反应器(在图1中也称为第一反应器)，其包含：
- [0265] 经配置以接收BPL流的至少一部分的入口，
- [0266] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的反应区，和
- [0267] 经配置以提供包含AA的第一AA流的出口；
- [0268] PPL反应器(在图1中也称为第二(a)反应器)，其包含：
- [0269] 经配置以接收BPL流的至少一部分的入口，
- [0270] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的反应区，和
- [0271] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口；
- [0272] 第二AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器)，其包含：
- [0273] 经配置以接收来自PPL流的PPL的入口，
- [0274] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区，和

- [0275] 经配置以提供包含AA的第二AA流的出口；
- [0276] PAA反应器,其包含:
- [0277] 至少一个经配置以接收来自第一AA流和第二AA流中的一者或两者的AA的入口,
- [0278] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的反应区,和
- [0279] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口;和
- [0280] 独立调节E0、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0281] 在前述系统的一些变化形式中,第一和第二AA反应器可为相同反应器。在其它变化形式中,第一和第二AA反应器是单独反应器。
- [0282] 在其中第一和第二AA反应器是单独反应器的前述系统的一些变化形式中,PAA反应器经配置以接收来自两个AA流的AA。例如,来自第一AA流的AA和来自第二AA流的AA可组合,并且在一些变化形式中,此组合可在PAA反应器的入口或在PAA反应器入口之前的点进行。在其它变化形式中,PAA反应器经配置以接收仅来自第一AA流或仅来自第二AA流的AA。在一些变化形式中,系统包括候选项以使操作者可控制从第一AA流提供的AA与从第二AA流提供的AA的比率并随时间改变所述比率。
- [0283] 在某些实施例中,系统包含(i)、(ii)和(iii)的全部。因此,在一个变化形式中,提供在集成系统内从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统,其包含:
- [0284] 氧化反应器,其包含:
- [0285] 入口,其经配置以接收乙烯,
- [0286] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0)的氧化反应区,和
- [0287] 经配置以提供包含E0的E0流的出口;
- [0288] 中心反应器,其包含:
- [0289] 经配置以接收来自氧化反应器的E0流的E0和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口,
- [0290] 经配置以将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL)和聚丙内酯(PPL)的中心反应区,和
- [0291] 经配置以提供包含BPL的第一羰基化流和包含PPL的第二羰基化流的出口;
- [0292] 第一AA反应器(在图1中也称为第一反应器),其包含:
- [0293] 经配置以接收中心反应器的第一羰基化流的至少一部分的入口,
- [0294] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的反应区,和
- [0295] 经配置以提供包含AA的第一AA流的出口;
- [0296] PPL反应器(在图1中也称为第二(a)反应器),其包含:
- [0297] 经配置以接收第一羰基化流的至少一部分的入口,
- [0298] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的反应区,和
- [0299] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口;
- [0300] 第二AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器),其包含:
- [0301] 经配置以接收来自PPL反应器的PPL流的PPL的入口,
- [0302] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区,和
- [0303] 经配置以提供包含AA的第二AA流的出口;
- [0304] 第三AA反应器(在图1中也称为第三反应器),其包含:
- [0305] 经配置以接收来自中心反应器的第二羰基化流的PPL的入口,
- [0306] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的反应区,和

- [0307] 经配置以提供包含AA的第三AA流的出口；
- [0308] PAA反应器,其包含:
- [0309] 经配置以接收来自第一AA流、第二AA流和第三AA流中一或多者的AA的入口,
- [0310] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的反应区,和
- [0311] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口;和
- [0312] 独立调节EO、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0313] 在前述系统的一些变化形式中,第一、第二和第三AA反应器可为相同反应器。在其它变化形式中,第一和第二AA反应器可相同,并且第三AA反应器是单独反应器。在其它变化形式中,第一、第二和第三反应器都是单独反应器。
- [0314] 在前述系统的一些变化形式中,PAA反应器经配置以接收来自所有AA流的AA。例如,来自第一AA流的AA、来自第二AA流的AA和来自第三AA流的AA可组合,并且在一些变化形式中,此组合可在PAA反应器的入口或在PAA反应器入口之前的点进行。在其它变化形式中,PAA反应器经配置以接收仅来自第一AA流、仅来自第二AA流或仅来自第三AA流的AA。在一些变化形式中,系统包括候选项以使操作者可控制提供至PAA反应器的AA来源和/或可控制从第一AA流、第二AA流和第三AA流供应的AA的比率并且可随时间改变来源或来源的比率。
- [0315] 在前述系统的一些变化形式中,中心反应器接收的EO流可为来自氧化反应器的全部或部分EO流,和/或可自氧化反应器直接使用或在氧化反应器中使用前经进一步处理。例如,在一个变化形式中,氧化反应器的EO流可在其进料至中心反应器中之前经进一步处理。例如,在一个变化形式中,氧化反应器的EO流可在进料至中心反应器中之前经进一步干燥和/或纯化。在前文的其它变化形式中,中心反应器可接收氧化反应器提供的EO流的一部分。
- [0316] 在某些实施例中,本文所述系统以约200至约800千吨/年(kta)生产AA。在某些实施例中,本文所述系统可以约200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1,000千吨/年(kta)或在包括这些值中任两者的范围内生产AA。
- [0317] 在某些实施例中,系统生产的AA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,AA基本上不含醛类杂质。在一些实施例中,AA基本上不含糠醛。在一些实施例中,AA基本上不含稳定剂。在一些实施例中,AA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些实施例中,AA基本上不含消泡剂。
- [0318] 在某些实施例中,AA是冰晶级丙烯酸(GAA)。在一些变化形式中,AA的纯度为至少98%、至少98.5%、至少99%、至少99.1%、至少99.2%、至少99.3%、至少99.4%、至少99.5%、至少99.6%、至少99.7%、至少99.8%,或至少99.9%;或介于99%与99.95%之间、介于99.5%与99.95%之间、介于99.6%与99.95%之间、介于99.7%与99.95%或介于99.8%与99.95%之间。
- [0319] 在某些实施例中,GAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,GAA基本上不含醛类杂质。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范

围的醛类杂质。

[0320] 在其它变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0321] 在一些实施例中,GAA基本上不含糠醛。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。

[0322] 在一些实施例中,GAA基本上不含乙酸。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0323] 在一些实施例中,GAA基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。

[0324] 在一些实施例中,GAA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0325] 在一些实施例中,GAA基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0326] 在某些实施例中,第四反应器(也称为PAA反应器)的入口是在自由基引发剂存在下由一或多个包含氢氧化钠的反应物流进料以形成PAA钠盐。

[0327] 在某些实施例中,通过凝胶聚合、悬浮聚合或溶液聚合将至少一些AA转化成PAA或其盐。

[0328] 在某些实施例中,PAA或其盐基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,PAA基本上不含醛类杂质。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。

[0329] 在其它变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0330] 在一些实施例中,PAA基本上不含糠醛。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。

[0331] 在一些实施例中,PAA基本上不含乙酸。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0332] 在一些实施例中,PAA基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。

[0333] 在一些实施例中,PAA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0334] 在一些实施例中,PAA基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0335] 在某些实施例中,第四反应器(也称为PAA反应器)的入口进一步由一或多个各自包含单体的反应物流进料以与GAA共聚合以形成选自以下的PAA的一或多种共聚物:PAA的聚丙烯酰胺共聚物、乙烯马来酸酐共聚物、交联羧甲基纤维素共聚物、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷共聚物和淀粉接枝聚丙烯腈共聚物。

[0336] 在某些实施例中,系统进一步包含:

[0337] (v) 第五反应器,其包含供第四反应器的包含PAA或其盐的出口流进入的入口、将至少一些PAA或其盐转化成超强吸收性聚合物(SAP)的第五反应区和提供包含SAP的出口流的出口。

[0338] 在一个变化形式中,本文所述系统进一步包含:

[0339] SAP反应器,其包含:

[0340] 经配置以接收来自PAA流的PAA的入口,

[0341] 经配置以将至少一些PAA或其盐转化成SAP的反应区,和

[0342] 经配置以提供包含SAP的SAP流的出口。

[0343] 在某些实施例中,第五反应器(也称为SAP反应器)的入口进一步供一或多个各自包含可喷洒在PAA或其盐上的交联剂的反应物流进入。

[0344] 通常应理解,在提到“第一反应区”和“第二反应区”等、或“第一反应器”和“第二反应器”等、或“第一流”和“第二流”等时,不一定暗示反应区、反应器或流的顺序。在一些变化形式中,使用这类指代语表示存在的反应区、反应器或流的编号。在其它变化形式中,顺序可由其中配置或使用反应区、反应器或流的上下文来暗示。

[0345] 在某些实施例中,SAP包含少于百万分之约1000份的残留单烯属不饱和单体。在某些实施例中,SAP基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0346] 在一些实施例中,SAP基本上不含醛类杂质。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。

[0347] 在其它变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0348] 在一些实施例中,SAP基本上不含糠醛。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。

[0349] 在一些实施例中,SAP基本上不含乙酸。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0350] 在一些实施例中,SAP基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。

[0351] 在一些实施例中,SAP基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0352] 在一些实施例中,SAP基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0353] 在另一方面中,提供包含本文所提供任一SAP的物品。

[0354] 在某些实施例中,物品是一次性尿布、训练裤、成人失禁用内裤或卫生巾。在某些实施例中,物品是一次性尿布。

[0355] 方法

[0356] 参照图1,绘示从乙烯生产PAA和SAP的实例性工艺。所绘示工艺涉及步骤100中的乙烯氧化、步骤200中用于产生BPL和/或PPL的的羰基化、步骤300中的GAA产生和步骤400中的PAA-SAP产生。在步骤100中,将乙烯进料至氧化反应器中以通过乙烯氧化反应产生环氧乙烷。包含E0的E0流110离开氧化反应器的氧化反应区。在步骤200中,将E0流110进料至用于将E0和CO转化成BPL的中心反应器中。在一些变化形式中,将全部E0流110进料至中心反

反应器中。在其它变化形式中,将部分E0流110进料至中心反应器中,例如以控制进入氧化反应器的E0比率。在步骤200中,来自氧化反应区的包含E0的E0流110作为入口流进入中心反应器,其中所述E0流与CO组合。包含BPL(流210)或PPL(流220)的出口流离开中心反应器。

[0357] 在步骤300中,绘示三个备选方案以使用第一、第二(a)、第二(b)和第三反应器将BPL和/或PPL转化成GAA。在一个变化形式中,在步骤300中,在第一反应器中将BPL流210直接转化成GAA。如图1中所绘示,中心反应器可具有经配置以输出包含BPL的BPL流210(图1中所绘示的顶部流)的出口,并且BPL流210作为入口流进入第一反应器,其中所述BPL转化成GAA。

[0358] 在另一变化形式中,在步骤300中,在二反应器系统中将BPL流210转化成GAA。如图1中所绘示,中心反应器可具有经配置以输出包含BPL的BPL(图1中所绘示的中间流)流210的出口,并且BPL流210作为入口流进入第二(a)反应器,其中所述BPL转化成PPL。在第二(a)反应器中,BPL流210聚合以产生PPL,并且在第二(b)反应器中,PPL热解以产生GAA。来自第二(a)反应器的包含PPL的出口流作为入口流进入第二(b)反应器,其中所述PPL转化成GAA。在另一变化形式中,在步骤300中,PPL流220热解以产生GAA。如图1中所绘示,中心反应器可具有经配置以输出PPL(图1中所绘示的底部流)的出口。来自中心反应器的包含PPL的PPL流220作为入口流进入第三反应器,其中所述PPL转化成GAA。包含第一、第二和第三GAA流(统称为GAA流310)的第一、第二和第三出口流离开第一、第二(b)和第三反应器。在步骤400中,在第一、第二和第三反应器中将GAA转化成PAA和/或SAP。

[0359] 通常应理解,在图1中所示工艺的其它变化形式中,可增加或省略一或多个步骤。例如,在一些变化形式中,来自氧化反应器的E0流110经进一步处理(例如,干燥和/或纯化)后进料至步骤200中用于将E0和CO转化成BPL的中心反应器中。在其它变化形式中,步骤100可省略,并且在步骤200中可将任何市售来源获得的环氧乙烷进料至中心反应器中。

[0360] 在另一方面中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:

[0361] 将包含乙烯的入口流提供至集成系统的氧化反应器以实现将所提供乙烯的至少一部分转化成E0,

[0362] 将来自氧化反应器的包含E0的入口流和一氧化碳(CO)提供至集成系统的中心反应器,

[0363] 使所述入口流与中心反应区中的金属羰基化合物接触以实现将所提供E0的至少一部分转化成 β 丙内酯(BPL),

[0364] 将来自中心反应区的包含BPL的出口流引导至以下各项中的至少一者:

[0365] (i) 第一反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口,将至少一些BPL转化成AA的第一反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,

[0366] (ii) 第二(a)反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口,将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区,和可从其获得包含PPL的出口流的出口,以及第二(b)反应器,其包含由第二(a)反应器的包含PPL的出口流进料的入口,将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,

[0367] (iii) 第三反应器,其包含由中心反应器的包含PPL的出口流进料的入口,将至少一些PPL转化成第三产物的第三反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,和

- [0368] 获得AA;和
- [0369] 将来自第一、第二 (b) 和第三反应器中一或多者的包含AA的出口流提供至以下项的入口: (iv) 第四反应器,其中至少一些AA转化成聚丙烯酸 (PAA) 或其盐。
- [0370] 在一些变化形式中,AA为冰晶级AA (GAA)。
- [0371] 在一些实施例中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸 (PAA) 的方法,所述方法包含:
- [0372] 将包含乙烯的入口流提供至集成系统的氧化反应器以实现将所提供乙烯的至少一部分转化成E0,
- [0373] 将来自氧化反应器的包含E0的入口流和一氧化碳 (CO) 提供至集成系统的中心反应器,
- [0374] 使所述入口流与中心反应区中的金属羰基化合物接触以实现将所提供E0的至少一部分转化成包含BPL的β丙内酯 (BPL) 流和/或包含PPL的聚丙内酯 (PPL) 出口流,
- [0375] 将来自中心反应区的出口流引导至 (i) - (iii) 中的至少一者:
- [0376] (i) 第一反应器,其包含由来自中心反应器的出口流的BPL进料的入口,将至少一些BPL转化成AA的第一反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,
- [0377] (ii) 第二 (a) 反应器,其包含由来自中心反应器的出口流的BPL进料的入口,将至少一些BPL转化成PPL的第二 (a) 反应区,和可从其获得包含PPL的出口流的出口,以及第二 (b) 反应器,其包含由第二 (a) 反应器的包含PPL的出口流进料的入口,将至少一些PPL转化成AA的第二 (b) 反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,
- [0378] (iii) 第三反应器,其包含由来自中心反应器的PPL出口流的PPL进料的入口,将至少一些PPL转化成AA的第三反应区,和从其可获得包含AA的出口流的出口,和
- [0379] 获得AA;和
- [0380] 将来自第一、第二 (b) 和第三反应器中一或多者的包含AA的出口流提供至以下项的入口: (iv) 第四反应器,其中至少一些AA转化成聚丙烯酸 (PAA) 或其盐。
- [0381] 在一个变化形式中,AA为冰晶级AA (GAA)。
- [0382] 在一些变化形式中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸 (PAA) 的方法,所述方法包含:
- [0383] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;
- [0384] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷 (E0) 以产生包含E0的E0流;
- [0385] 将来自所述氧化反应器的所述E0流和包含一氧化碳 (CO) 的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;
- [0386] 使所述E0流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;
- [0387] 在所述中心反应区中将所述E0流中所述E0的至少一部分转化成β丙内酯 (BPL) 或聚丙内酯 (PPL) 或其组合,以产生包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合;
- [0388] (i) 将包含BPL的羰基化流引导至AA反应器 (在图1中也称为第一反应器),并在AA反应器中将羰基化流中的至少一些BPL转化成AA以产生包含AA的AA流;或
- [0389] (ii) 将包含BPL的羰基化流引导至PPL反应器 (在图1中也称为第二 (a) 反应器),在PPL反应器中将羰基化流中的至少一些BPL转化成PPL以产生包含PPL的PPL流,将所述PPL流

引导至AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器),并在所述AA反应器中将所述PPL的至少一些转化成AA以产生AA流;或

[0390] (iii) 将包含PPL的羰基化流引导至AA反应器(在图1中也称为第三反应器),并在AA反应器中将羰基化流中的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的AA流;或

[0391] 上文(i)-(iii)的任何组合;

[0392] 将上文(i)-(iii)的AA流引导至PAA反应器;和

[0393] 在所述PAA反应器中将上文(i)-(iii)的AA流中的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0394] 在某些变化形式中,所述方法包含(i)。因此,在一些变化形式中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,其包含:

[0395] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;

[0396] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;

[0397] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;

[0398] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;

[0399] 在中心反应区中将EO流中的EO的至少一部分转化成β丙内酯(BPL)以产生包含BPL的羰基化流;

[0400] 将羰基化流引导至AA反应器(在图1中也称为第一反应器);

[0401] 在AA反应器中将羰基化流的至少一些BPL转化成AA以产生包含AA的AA流;

[0402] 将来自AA流的AA引导至PAA反应器(在图1中也称为第四反应器);和

[0403] 在PAA反应器中将AA流的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0404] 在其它变化形式中,所述方法包含(ii)。因此,在其它变化形式中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:

[0405] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;

[0406] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;

[0407] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;

[0408] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;

[0409] 在中心反应区中将EO流中的EO的至少一部分转化成β丙内酯(BPL)以产生包含BPL的羰基化流;

[0410] 将羰基化流引导至PPL反应器(在图1中也称为第二(a)反应器);

[0411] 在PPL反应器中将羰基化流中的至少一些BPL转化成PPL以产生包含PPL的PPL流;

[0412] 将来自PPL流的PPL引导至AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器);

[0413] 在AA反应器中将PPL流中的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的AA流;

[0414] 将来自AA流的AA引导至PAA反应器(在图1中也称为第四反应器);和

[0415] 在PAA反应器中将AA流的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0416] 在其它变化形式中,所述方法包含(iii)。因此,在其它变化形式中,提供在集成系

统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:

- [0417] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;
- [0418] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;
- [0419] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;
- [0420] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;
- [0421] 在中心反应区中将EO流中的EO的至少一部分转化成聚丙内酯(PPL)以产生包含PPL的羰基化流;
- [0422] 将来自羰基化流的PPL引导至AA反应器(在图1中也称为第三反应器);
- [0423] 在AA反应器中将羰基化流中的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的AA流;
- [0424] 将来自AA流的AA引导至PAA反应器(在图1中也称为第四反应器);和
- [0425] 在PAA反应器中将AA流中的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。
- [0426] 在一个实施例中,所述方法包含(i)和(iii)。因此,在一个变化形式中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:
 - [0427] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;
 - [0428] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;
 - [0429] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;
 - [0430] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;
 - [0431] 在中心反应区中将EO流中的EO的至少一部分转化成B丙内酯(BPL)和聚丙内酯(PPL)以产生包含BPL的第一羰基化流和包含PPL的第二羰基化流;
 - [0432] 将来自第一羰基化流的BPL引导至第一AA反应器(在图1中也称为第一反应器);
 - [0433] 在第一AA反应器中将第一羰基化流的至少一些BPL转化成AA以产生包含AA的第一AA流;
 - [0434] 将来自第二羰基化流的PPL引导至第二AA反应器(在图1中也称为第三反应器);
 - [0435] 在第二AA反应器中将第二羰基化流的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的第二AA流;
 - [0436] 将来自第一AA流、第二AA流或其组合的AA引导至PAA反应器;和
 - [0437] 在PAA反应器中将第一AA流、第二AA流或其组合的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。
 - [0438] 在前述方法的一些变化形式中,第一和第二AA反应器是相同反应器。在其它变化形式中,第一和第二AA反应器是单独反应器。
 - [0439] 在其中第一和第二AA反应器是单独反应器的前述方法的一些变化形式中,PAA反应器由来自两个AA流的AA进料。例如,来自第一AA流的AA和来自第二AA流的AA可在PAA反应器组合,并且在一些变化形式中,此组合可在PAA反应器的入口或在PAA反应器入口之前的点进行。在其它变化形式中,PAA由仅来自第一AA流或仅来自第二AA流的AA进料。在一些变化形式中,所述方法包括控制从第一AA流提供的AA与从第二AA流提供的AA的比率或随时间

改变进料至PAA反应器的AA来源的比率。

[0440] 在一个实施例中,所述方法包含(ii)和(iii)。因此,在一个变化形式中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:

[0441] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;

[0442] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;

[0443] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;

[0444] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;

[0445] 在中心反应区中将EO流中的EO的至少一部分转化成β丙内酯(BPL)和聚丙内酯(PPL)以产生包含BPL的第一羰基化流和包含PPL的第二羰基化流;

[0446] 将来自第一羰基化流的BPL引导至PPL反应器(在图1中也称为第二(a)反应器);

[0447] 在PPL反应器中将第一羰基化流的至少一些BPL转化成PPL以产生包含PPL的PPL流;

[0448] 将来自PPL流的PPL引导至第一AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器);

[0449] 在第一AA反应器中将PPL流的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的第一AA流;

[0450] 将来自第二羰基化流的PPL引导至第二AA反应器(在图1中也称为第三反应器);

[0451] 在第二AA反应器中将第二羰基化流的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的第二AA流;

[0452] 将来自第一AA流、第二AA流或其组合的AA引导至PAA反应器;和

[0453] 在PAA反应器中将第一AA流、第二AA流或其组合的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0454] 在前述方法的一些变化形式中,第一和第二AA反应器是相同反应器。在其它变化形式中,第一和第二AA反应器是单独反应器。

[0455] 在前述方法的一些变化形式中,PAA反应器经配置以接收来自两个AA流的AA。例如,PAA反应器可由来自第一AA流的AA和来自第二AA流的AA进料,并且在一些变化形式中,来自两个AA流的AA的组合可在PAA反应器入口或在PAA反应器入口之前的点进行。在其它变化形式中,PAA反应器由仅来自第一AA流的AA进料或仅由来自第二AA流的AA进料。在一些变化形式中,所述方法包括控制提供至PAA反应器的AA的来源和/或控制从第一AA流和第二AA流供应的AA的比率。在一些变化形式中,所述方法包括随时间改变AA来源或来自两个来源的AA的比率。

[0456] 在另一实施例中,所述方法包含(i)和(ii)。因此,在一个变化形式中,提供在集成系统内将乙烯转化成聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:

[0457] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;

[0458] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;

[0459] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;

[0460] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;

[0461] 在中心反应区中将E0流中的E0的至少一部分转化成B丙内酯(BPL)以产生包含BPL的羰基化流;

[0462] 将羰基化流的至少一部分引导至第一AA反应器(在图1中也称为第一反应器);

[0463] 在第一AA反应器中将羰基化流的至少一些BPL转化成AA以产生包含AA的第一AA流;

[0464] 将羰基化流的至少一部分引导至PPL反应器(在图1中也称为第二(a)反应器);

[0465] 在PPL反应器中将羰基化流的至少一些BPL转化成PPL以产生包含PPL的PPL流;

[0466] 将来自PPL流的PPL引导至第二AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器);

[0467] 在第二AA反应器中将PPL流的至少一些PPL转化成AA以产生包含AA的第二AA流;

[0468] 将来自第一AA流的AA、来自第二AA流的AA或其组合引导至PAA反应器;和

[0469] 在PAA反应器中将第一AA流、第二AA流或其组合的AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0470] 在前述方法的一些变化形式中,第一和第二AA反应器是相同反应器。在其它变化形式中,第一和第二AA反应器是单独反应器。

[0471] 在前述方法的一些变化形式中,PAA反应器经配置以接收来自两个AA流的AA。例如,PAA反应器可由来自第一AA流的AA和来自第二AA流的AA进料,并且在一些变化形式中,来自两个AA流的AA的组合可在PAA反应器的入口或在PAA反应器入口之前的点进行。在其它变化形式中,PAA反应器由仅来自第一AA流的AA进料或仅由来自第二AA流的AA进料。在一些变化形式中,所述方法包括控制提供至PAA反应器的AA的来源和/或控制从第一AA流和第二AA流供应的AA的比率。在一些变化形式中,所述方法包括随时间改变AA来源或来自两个来源的AA的比率。

[0472] 在前述方法的某些实施例中,AA流基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,AA基本上不含醛类杂质。在所述方法的一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。

[0473] 在所述方法的其他变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0474] 在一些实施例中,AA基本上不含糠醛。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围

的糠醛。

[0475] 在一些实施例中,AA基本上不含乙酸。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0476] 在一些实施例中,AA基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。

[0477] 在一些实施例中,AA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0478] 在一些实施例中,AA基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,AA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,AA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0479] 在所述方法的某些实施例中,从AA流引导的AA是冰晶级丙烯酸(GAA)。在一些变化形式中,AA的纯度为至少98%、至少98.5%、至少99%、至少99.1%、至少99.2%、至少99.3%、至少99.4%、至少99.5%、至少99.6%、至少99.7%、至少99.8%、或至少99.9%;或介于99%与99.95%之间、介于99.5%与99.95%之间、介于99.6%与99.95%之间、介于99.7%与99.95%或介于99.8%与99.95%之间。

[0480] 在所述方法的某些实施例中,GAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,GAA基本上不含醛类杂质。在所述方法的一些变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。

[0481] 在所述方法的其他变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、

少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0482] 在一些实施例中,GAA基本上不含糠醛。在一些变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。

[0483] 在一些实施例中,GAA基本上不含乙酸。在一些变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0484] 在一些实施例中,GAA基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。

[0485] 在一些实施例中,GAA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0486] 在一些实施例中,GAA基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,GAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,GAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0487] 在前述方法的某些实施例中,PAA或其盐基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,PAA基本上不含醛类杂质。在一些实施例中,PAA流基本上不含醛类杂质。在一些变化形式中,AA出口流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的

值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。

[0488] 在所述方法的其他变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0489] 在一些实施例中,PAA基本上不含糠醛。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。

[0490] 在一些实施例中,PAA基本上不含乙酸。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0491] 在一些实施例中,PAA基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。

[0492] 在一些实施例中,PAA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0493] 在一些实施例中,PAA基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,PAA流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,PAA流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0494] 在某些实施例中,PAA或其盐经调配用于组合物中,所述组合物用于纸处理、水处

理或清洁剂助效剂应用。

[0495] 在某些实施例中,所述方法进一步包含:

[0496] 将来自第四反应器的包含PAA或其盐的出口流的PAA提供至以下项的入口:(v) 第五反应器,其中至少一些PAA或其盐转化成超强吸收性聚合物(SAP)。

[0497] 在一些变化形式中,所述方法进一步包含:

[0498] 提供来自PAA反应器的包含PAA或其盐的PAA流;

[0499] 将来自PAA流的PAA引导至超强吸收性聚合物(SAP)反应器;和

[0500] 在SAP反应器中将PAA流中的PAA的至少一部分转化成SAP。

[0501] 在前述方法的某些实施例中,SAP包含少于百万分之约1000份的残留单烯属不饱和和单体。在某些实施例中,SAP基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。在一些实施例中,SAP基本上不含醛类杂质。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的醛类杂质。

[0502] 在所述方法的其他变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的衍生自丙烯氧化的化合物。

[0503] 在一些实施例中,SAP基本上不含糠醛。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的糠醛。

[0504] 在一些实施例中,SAP基本上不含乙酸。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的乙酸。

[0505] 在一些实施例中,SAP基本上不含稳定剂。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的稳定剂。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两

者的范围的稳定剂。

[0506] 在一些实施例中,SAP基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的自由基聚合抑制剂。

[0507] 在一些实施例中,SAP基本上不含消泡剂。在一些变化形式中,SAP流具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。在其它变化形式中,SAP流具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm或包括上文提到的值中任两者的范围的消泡剂。

[0508] 在前述方法的一些实施例中,在乙烯转化成E0后少于两周将GAA转化成PAA。在一些实施例中,在乙烯转化成E0后少于一周将GAA转化成PAA。在一些实施例中,在乙烯转化成E0后少于6、5、4、3、2天将GAA转化成PAA。在一些实施例中,在乙烯转化成E0后少于24小时将GAA转化成PAA。

[0509] 下文章节更全面地描述集成系统和方法的要素以及用于实现将乙烯转化成PAA和转化成SAP的一些反应和条件。

[0510] 控制器

[0511] 控制器可为任何集成构件(例如,基于计算机的网络),用于监测、控制和/或调节(例如,增加、减少或维持)与所揭示系统有关的所有过程和组件,包括所有反应区(通过传感器、开关、阀、真空、泵等)。控制器可通过例如独立地控制每一反应区中的温度和压力以及入口流和出口流的流速独立地调节中心反应器的BPL产生、氧化反应器中E0的产生(如果存在)以及BPL、PPL、AA、PAA和SAP产物各自在其相应反应器中的产生。

[0512] 在一些实施例中,控制器用于独立地增加、减少或维持集成系统内相应反应器的E0、BPL、PPL、AA、PAA或其盐和SAP的产生。

[0513] 乙烯至E0

[0514] 所揭示系统任选地在其上游端进一步包括氧化反应器,其现场产生E0并将E0提供至中心反应器。在某些实施例中,E0直接从乙烯的气相氧化获得。这个实施例的有利之处在于,其避免了分离、储存和运输既有毒性又有爆炸性的环氧乙烷的需要。在某些实施例中,维持环氧乙烷呈如所产生的气相并在不将其冷凝成液体的情况下将其进料至中心反应器。

[0515] 现场产生E0的另一益处包括显著增加设备容量以生产更大量的C₃和/或C₄产物。在某些实施例中,系统可以约200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1,000千吨/年(kta)或在包括这些值中任两者的范围内的速率生产C₃和/或C₄产物的任一组合。

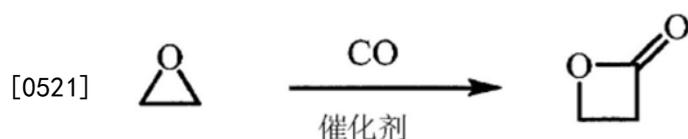
[0516] 因此,在某些实施例中,系统进一步包含氧化反应器,其包含由乙烯进料的入口,将至少一些乙烯转化成E0的氧化反应区和提供包含E0的出口流的出口,将所述出口流进料至中心反应器的入口。

[0517] 或者,在其它实施例中,E0并非在所揭示系统内产生。相反,在所述实施例中,上游氧化反应器不存在并且向中心反应器进料离场产生的E0。

[0518] E0至BPL

[0519] 在某些实施例中,所揭示系统包括用于通过“羰基化反应”将E0羰基化成BPL的中心反应器。中心反应器接收E0(例如,来自E0源)和CO(例如,来自CO源)以及羰基化催化剂和溶剂等,并在中心反应区中进行E0的羰基化反应。在某些实施例中,E0和CO是在分开的输入处接收。在某些实施例中,E0和CO是作为混合物接收。在某些实施例中,所接收E0/CO混合物为气态。在某些实施例中,羰基化反应是连续的。所述连续羰基化反应可在连续搅拌罐式反应器或塞流反应器中进行,使得BPL溶液以与其形成基本上相同的速率抽取。

[0520] 在某些实施例中,E0至BPL的羰基化反应如下文所示进行:



[0522] 羰基化反应条件

[0523] 制备BPL的方法为业内已知并且包括W02013/063191和W02014/004858中描述的那些方法。用于实现上文反应的适宜催化剂和反应条件描述于本文中并且还揭示于已公开的PCT申请中:W02003/050154、W02004/089923、W02012/158573、W02010/118128、W02013/063191和W02014/008232;揭示于美国专利第5,359,081号和第5,310,948号中以及出版物“β-内酯的合成(Synthesis of beta-Lactones)”美国化学学会杂志(J. Am. Chem. Soc.),第124卷,2002,第1174-1175页中。

[0524] 在某些实施例中,包含入口的中心反应器由包含E0和CO的“反应流”进料。在某些实施例中,进料至羰基化反应中的反应流包含含有E0和CO的气态混合物。在某些实施例中,反应流中CO对E0的摩尔比在约1:1至约10,000:1范围内。在某些实施例中,反应流中CO对E0的摩尔比为约5000:1,为约2500:1,为约2000:1,为约1500:1,为约1000:1,为约500:1,为约1:500,为约200:1,为约100:1,为约50:1,为约20:1,为约10:1,为约5:1或为约1:1或在包括这些比率中任两者的范围内。

[0525] 在某些实施例中,反应流进一步包含一或多种其它组分。在某些实施例中,其它组分包含不直接参与E0的化学反应的稀释剂。在某些实施例中,所述稀释剂可包括一或多种惰性气体(例如,氮、氩、氦等)或挥发性有机分子(例如,烃、醚等)。在某些实施例中,反应流可包含氢、痕量二氧化碳、甲烷和一般在工业CO流发现的其它化合物。在某些实施例中,进料流可进一步包含可在将E0转化成BPL和多种终产物时涉及的一或多个过程中具有直接或间接化学功能的材料。其它反应物还可包括CO与另一气体的混合物。例如,如上所述,在某些实施例中,CO是以与氢的混合物(例如,合成气(Syngas))来提供。

[0526] 在某些实施例中,反应流的特征在于,其基本上不含氧。在某些实施例中,反应流的特征在于,其基本上不含水。在某些实施例中,反应流的特征在于,其基本上不含氧和水。

[0527] 羰基化溶剂

[0528] 在某些实施例中,本文所述羰基化反应是在溶剂中进行。在某些实施例中,将溶剂作为单独流进料至中心反应区。在其它实施例中,可将溶剂与催化剂、E0或进入中心反应区

中的羰基化反应的另一进料流一起进料至中心反应区。在某些实施例中,溶剂与羰基化催化剂一起进入中心反应区,其作为溶剂中的催化剂溶液来提供。在某些实施例中,溶剂以两个或更多个单独进料流进入中心反应区。在实施例中,如果溶剂存在于中心反应区中,其也可存在于羰基化出口流中。

[0529] 溶剂可选自任何溶剂和溶剂混合物。另外,BPL可用作共溶剂。最适合于所述方法的溶剂包括醚、烃和非质子性极性溶剂。适宜溶剂包括例如四氢呋喃(“THF”)、环丁砜、N-甲基吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二乙二醇二丁醚、异山梨醇醚、甲基叔丁醚、二乙醚(diethylether)、二苯醚、1,4-二噁烷、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、二元酯、二乙醚(diethyl ether)、乙腈、乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、丙酮和甲基乙基酮。

[0530] 在某些实施例中,羰基化反应进一步包括中心反应区中羰基化反应的路易斯碱(Lewis base)添加剂。在一些实施例中,所述路易斯碱添加剂可稳定催化剂或减少催化剂失活。在某些实施例中,路易斯碱添加剂选自由以下组成的群组:磷、胺、胍、脒和含氮杂环。在某些实施例中,路易斯碱添加剂是磷。在某些实施例中,路易斯碱添加剂是位阻胺碱。在某些实施例中,路易斯碱添加剂是2,6-二甲基吡啶;咪唑、1-甲基咪唑、4-二甲基氨基吡啶、三己胺和三苯磷。

[0531] 羰基化催化剂

[0532] 业内已知的多种羰基化催化剂适用于(或可适合于)本文所述方法。例如,在一些实施例中,羰基化方法利用金属羰基化合物-路易斯酸催化剂,例如美国专利第6,852,865号中所述的那些催化剂。在其它实施例中,羰基化是用美国专利申请案第10/820,958号和第10/586,826号中揭示的一或多种羰基化催化剂来进行。在其它实施例中,羰基化是用美国专利第5,310,948号、第7,420,064号和第5,359,081号中揭示的一或多种催化剂来进行。用于环氧化物的羰基化的其它催化剂论述于化学通讯(Chem. Commun.), 2007, 657-674的评论中。

[0533] 在一些实施例中,羰基化催化剂包括金属羰基化合物。通常,在一个变化形式中,提供单一金属羰基化合物,但在一些实施例中,提供两种或更多种金属羰基化合物的混合物。因此,在所提供的金属羰基化合物“包含”例如中性金属羰基化合物时,应理解所提供的金属羰基化合物可为单一中性金属羰基化合物,或中性金属羰基化合物与一或多种金属羰基化合物的组合。优选地,所提供的金属羰基化合物能使环氧化物开环并促进将CO插入所得金属碳键中。具有这种反应性的金属羰基化合物为业内所熟知并且用于实验室实验以及诸如加氢甲醛化等工业工艺中。

[0534] 在一些实施例中,金属羰基化合物包含阴离子金属羰基化合物部分。在其它实施例中,金属羰基化合物包含中性金属羰基化合物。在一些实施例中,金属羰基化合物包含金属羰基氢化物或氢化金属羰基化合物。在一些实施例中,金属羰基化合物用作前催化剂,其与一或多种反应组分原位反应以提供与最初提供的化合物不同的活性物质。因为认识到给定反应中的所述活性物质无法确定得知,所以明确涵盖所述前催化剂;因此原位鉴别所述反应性物质本身不背离本文的精神或教导。

[0535] 在一些实施例中,金属羰基化合物包含阴离子金属羰基化合物物质。在一些实施例中,所述阴离子金属羰基化合物物质具有通式 $[Q_aM'_e(CO)_w]^{y-}$,其中Q是任何配体并且不一

定存在, M' 是金属原子, d 是介于0与8之间的整数且包括0和8, e 是介于1与6之间的整数且包括1和6, w 是用于提供稳定阴离子金属羰基络合物的数字, 且 y 是阴离子金属羰基化合物物质的电荷。在一些实施例中, 阴离子金属羰基化合物具有通式 $[QM'(CO)_w]^{y-}$, 其中 Q 是任何配体并且不一定存在, M' 是金属原子, w 是用于提供稳定阴离子金属羰基化合物的数字, 且 y 是阴离子金属羰基化合物的电荷。

[0536] 在一些实施例中, 阴离子金属羰基化合物物质包括周期表5、7或9族金属的单阴离子羰基络合物或周期表4或8族金属的二阴离子羰基络合物。在一些实施例中, 阴离子金属羰基化合物含有钴或锰。在一些实施例中, 阴离子金属羰基化合物含有铑。适宜阴离子金属羰基化合物包括例如 $[Co(CO)_4]^-$ 、 $[Ti(CO)_6]^{2-}$ 、 $[V(CO)_6]^-$ 、 $[Rh(CO)_4]^-$ 、 $[Fe(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Ru(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Os(CO)_4]^{2-}$ 、 $[Cr_2(CO)_{10}]^{2-}$ 、 $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$ 、 $[Tc(CO)_5]^-$ 、 $[Re(CO)_5]^-$ 和 $[Mn(CO)_5]^-$ 。在一些实施例中, 阴离子金属羰基化合物包含 $[Co(CO)_4]^-$ 。在一些实施例中, 在所述方法中使用的羰基化催化剂中可存在两种或更多种阴离子金属羰基络合物的混合物。

[0537] 用于 $[Q_dM'_e(CO)_w]^{y-}$ 的术语“用于提供稳定阴离子金属羰基化合物”在本文中用于意指, $[Q_dM'_e(CO)_w]^{y-}$ 是可通过分析手段(例如NMR、IR、X射线结晶学、拉曼光谱(Raman spectroscopy)和/或电子自旋共振(EPR))表征并且可在适宜阳离子存在下以催化剂形式分离的物质或原位形成的物质。应理解, 可形成稳定金属羰基络合物的金属具有形成多核络合物的已知配位能力和倾向, 其将与可能存在的可选配体 Q 的数目和特征以及络合物上的电荷一起决定可用于CO配位的位点数且因此决定 w 值。通常, 所述化合物符合“18电子规则”。所述知识为关于金属羰基化合物合成和表征的领域的技术人员所掌握。

[0538] 在实施例中, 如果所提供金属羰基化合物是阴离子物质, 必然也一定存在一或多种阳离子。对于所述阳离子的身份没有特别的限制。在一些实施例中, 与阴离子金属羰基化合物缔合的阳离子包含下文所述另一类别的反应组分。例如, 在一些实施例中, 金属羰基化合物阴离子与阳离子路易斯酸缔合。在其它实施例中, 与所提供的阴离子金属羰基化合物缔合的阳离子是简单金属阳离子, 例如周期表1或2族的金属阳离子(例如, Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 和 Mg^{2+})。在其它实施例中, 与所提供阴离子金属羰基化合物缔合的阳离子是庞大非亲电子阳离子, 例如‘鎓盐’(例如, Bu_4N^+ 、 PPN^+ 、 Ph_4P^+ 和 Ph_4As^+)。在其它实施例中, 金属羰基化合物阴离子与质子化氮化合物缔合(例如, 阳离子可包含诸如 $MeTBD-H^+$ 、 $DMAP-H^+$ 、 $DABCO-H^+$ 和 $DBU-H^+$ 等化合物)。在一些实施例中, 包含所述质子化氮化合物的化合物是作为酸性氢化金属羰基化合物与碱性含氮化合物(例如, DBU 与 $HCo(CO)_4$ 的混合物)之间的反应产物来提供。

[0539] 在一些实施例中, 本文所述方法中利用的催化剂包含中性金属羰基化合物。在一些实施例中, 所述中性金属羰基化合物具有通式 $Q_dM'_e(CO)_w'$, 其中 Q 是任何配体并且不一定存在, M' 是金属原子, d 是介于0与8之间并且包括0和8的整数, e 是介于1与6之间并且包括1和6的整数, 并且 w' 是用于提供稳定中性金属羰基络合物的数字。在一些实施例中, 中性金属羰基化合物具有通式 $QM'(CO)_w'$ 。在一些实施例中, 中性金属羰基化合物具有通式 $M'(CO)_w'$ 。在一些实施例中, 中性金属羰基化合物具有通式 $QM'_2(CO)_w'$ 。在一些实施例中, 中性金属羰基化合物具有通式 $M'_2(CO)_w'$ 。适宜中性金属羰基化合物包括例如 $Ti(CO)_7$ 、 $V_2(CO)_{12}$ 、 $Cr(CO)_6$ 、 $Mo(CO)_6$ 、 $W(CO)_6$ 、 $Mn_2(CO)_{10}$ 、 $Tc_2(CO)_{10}$ 、 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Fe(CO)_5$ 、 $Ru(CO)_5$ 、 $Os(CO)_5$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Os_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$ 和 $Ni(CO)_4$ 。用于 $Q_dM'_e(CO)_w'$ 的术语“用于提供稳定中性金属羰基化合物”在本文中用于意指,

$Q_d M'_e (CO)_w'$ 是可通过分析手段(例如NMR、IR、X射线结晶学、拉曼光谱和/或电子自旋共振(EPR))表征并且可以纯净形式分离的物质或原位形成的物质。应理解,可形成稳定金属羰基络合物的金属具有形成多核络合物的已知配位能力和倾向,其将与可能存在的可选配体Q的数目和特征一起决定可用于CO配位的位点数且因此决定 w' 值。通常,所述化合物符合遵从“18电子规则”的化学计量学。所述知识为关于金属羰基化合物合成和表征的领域的技术人员所掌握。

[0540] 在一些实施例中,在金属羰基化合物上不存在配体Q。在其它实施例中,在金属羰基化合物上存在一或多个配体Q。在一些实施例中,如果存在Q,那么每次出现的Q选自由以下组成的群组:膦配体、胺配体、环戊二烯基配体、杂环状配体、腈、酚类和这些配体中两者或更多者的组合。在一些实施例中,上文所述任一金属羰基化合物的一或多个CO配体经配体Q替代。在一些实施例中,Q是膦配体。在一些实施例中,Q是三芳基膦。在一些实施例中,Q是三烷基膦。在一些实施例中,Q是亚磷酸盐配体。在一些实施例中,Q是任选地经取代的环戊二烯基配体。在一些实施例中,Q是cp。在一些实施例中,Q是cp*。在一些实施例中,Q是胺或杂环。

[0541] 在一些实施例中,上文所述方法中利用的羰基化催化剂进一步包括路易斯酸组分。在一些实施例中,羰基化催化剂包括阴离子金属羰基络合物和阳离子路易斯酸组分。在一些实施例中,金属羰基络合物包括羰基钴酸盐,并且路易斯酸助催化剂包括金属为中心的阳离子路易斯酸。在一些实施例中,所包括路易斯酸包含硼化合物。

[0542] 在一些实施例中,如果所包括的路易斯酸包含硼化合物,那么硼化合物包含三烷基硼化合物或三芳基硼化合物。在一些实施例中,所包括的硼化合物包含一或多个硼-卤素键。在一些实施例中,如果所包括的硼化合物包含一或多个硼-卤素键,那么所述化合物是二烷基卤代硼化合物(例如, R_2BX)、二卤代单烷基化合物(例如, RBX_2)、芳基卤代硼化合物(例如, Ar_2BX 或 $ArBX_2$)或三卤代硼化合物(例如, BCl_3 或 BBr_3),其中每一R是烷基;每一X是卤素;并且每一Ar是芳香族基团。

[0543] 在一些实施例中,如果所包括的路易斯酸包含金属为中心的阳离子路易斯酸,那么路易斯酸是阳离子金属络合物。在一些实施例中,阳离子金属络合物的电荷部分或全部由一或多个阴离子金属羰基部分抵消。适宜阴离子金属羰基化合物包括上文所述的那些。在一些实施例中,存在1至17个抵消金属络合物电荷的这类阴离子金属羰基。在一些实施例中,存在1至9个抵消金属络合物电荷的这类阴离子金属羰基。在一些实施例中,存在1至5个抵消金属络合物电荷的这类阴离子金属羰基。在一些实施例中,存在1至3个抵消金属络合物电荷的这类阴离子金属羰基。

[0544] 在一些实施例中,如果本文所述方法中使用的羰基化催化剂包括阳离子金属络合物,那么金属络合物具有式 $[L^c]_v M_b]^{z+}$,其中:

[0545] L^c 是配体,其中在存在两个或多个 L^c 时,其各自可相同或不同;

[0546] M是金属原子,其中在存在两个M时,其各自可相同或不同;

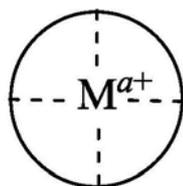
[0547] v是1至4且包括1和4的整数;

[0548] b是1至2且包括1和2的整数;且

[0549] z是大于0的整数,其代表金属络合物上的阳离子电荷。

[0550] 在一些实施例中,所提供的路易斯酸符合结构I:

[0551]



I

[0552] 其中:

[0553] 是多齿配体;

[0554] M是配位至多齿配体的金属原子;并且

[0555] a是金属原子的电荷并且在0至2范围内。

[0556] 在一些实施例中,所提供金属络合物符合结构II:

[0557]



II

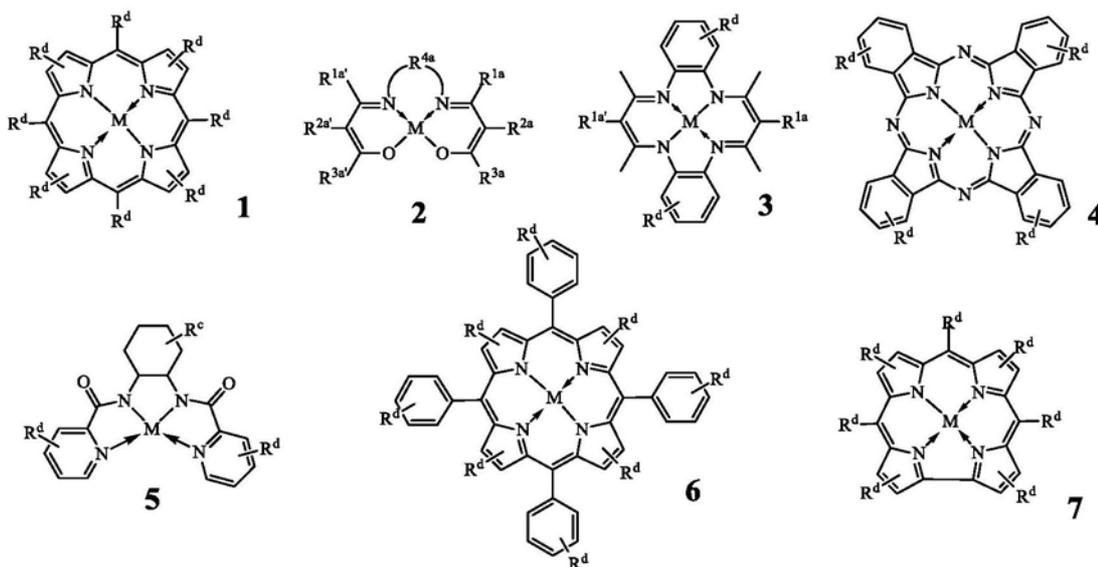
[0558] 其中a如上文所定义(各a可相同或不同),并且

[0559] M¹是第一金属原子;[0560] M²是第二金属原子;并且

[0561] 包含能配位两个金属原子的多齿配体系统。

[0562] 为清晰起见,并且为了避免在络合物I和II和本文其它结构中的金属原子的净电荷与总电荷之间造成混淆,上文络合物I和II中的金属原子上显示的电荷(a⁺)代表在其已饱和多齿配体的任何阴离子位点后,金属原子上的净电荷。例如,如果式I络合物中的金属原子是Cr(III),并且配体是卟啉(电荷为-2的四齿配体),那么铬原子会具有+1的净电荷并且a会为1。

[0563] 适宜多齿配体包括例如卟啉配体1、萨林(salen)配体2、二苯并四甲基四氮杂[14]轮烯(tmtaa)配体3、酞菁化物配体4、特罗斯特(Trost)配体5、四苯基卟啉配体6和卟咯配体7。在一些实施例中,多齿配体是萨林配体。在其它实施例中,多齿配体是卟啉配体。在其它实施例中,多齿配体是四苯基卟啉配体。在其它实施例中,多齿配体是卟咯配体。前述配体中的任一者可未经取代或可经取代。这些配体的多种不同方式取代的类似物为业内已知并且将为所属领域技术人员所了解。

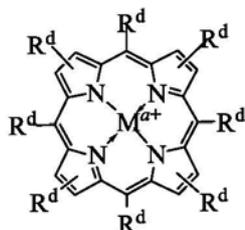


[0564]

[0565] 其中 R^c 、 R^d 、 R^{1a} 、 R^{2a} 、 R^{3a} 、 R^{4a} 、 $R^{1a'}$ 、 $R^{2a'}$ 、 $R^{3a'}$ 和M各自如本文的类别和子类中所定义和描述。

[0566] 在一些实施例中,本文所述方法中使用的羰基化催化剂提供的路易斯酸包含金属-卟吩络合物。在一些实施例中,部分 M^{a+} 具有以下结构:

[0567]



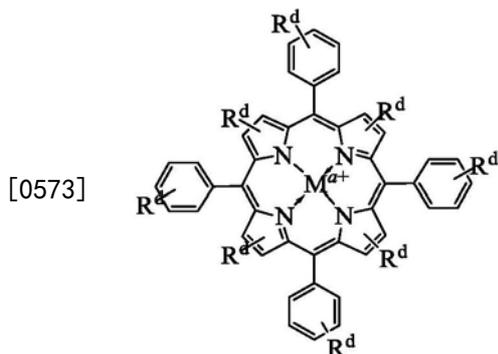
[0568] 其中M和a各自如上文所定义并且如本文的类别和子类中所描述,并且

[0569] R^d 在每次出现时独立地为氢、卤素、 $-\text{OR}^4$ 、 $-\text{NR}^y_2$ 、 $-\text{SR}^y$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^y$ 、 $-\text{SOR}^y$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^y_2$ 、 $-\text{CNO}$ 、 $-\text{NR}^y\text{SO}_2\text{R}^y$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{N}_3$ 、 $-\text{SiR}^y_3$;或选自由以下组成的群组的任选地经取代的基团: C_{1-20} 脂肪族基团;具有1-4个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的 C_{1-20} 杂脂肪族基团;6至10元芳基;具有1-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5至10元杂芳基;和具有1-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的4至7元杂环状基团,其中两个或更多个 R^d 基团可一起形成一或多个任选地经取代的环,

[0570] 每一 R^y 独立地为氢、选自由以下组成的群组的任选地经取代的基团:酰基;氨基甲酰基;芳基烷基;6至10元芳基; C_{1-12} 脂肪族基团;具有1-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的 C_{1-12} 杂脂肪族;具有1-4个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的5至10元杂芳基;具有1-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的4至7元杂环状;氧保护基;和氮保护基;同一氮原子上的两个 R^y 与所述氮原子一起形成具有0-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的额外杂原子的任选地经取代的4至7元杂环状环;并且

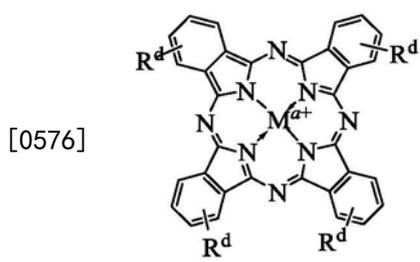
[0571] 每一 R^4 独立地为羟基保护基或 R^y 。

[0572] 在一些实施例中,部分 M^{a+} 具有以下结构:



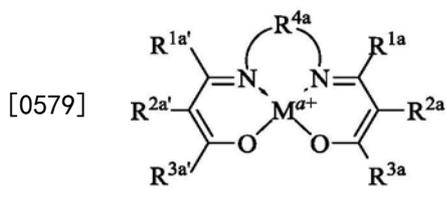
[0574] 其中M、a和R^d如上文以及本文中的类别和子类中所定义。

[0575] 在一些实施例中,部分  具有以下结构:



[0577] 其中M、a和R^d如上文以及本文中的类别和子类中所定义。

[0578] 在一些实施例中,本文所述方法中使用的羰基化催化剂中包括的路易斯酸包含金属萨林酸(metallo salenate)络合物。在一些实施例中,部分  具有以下结构:



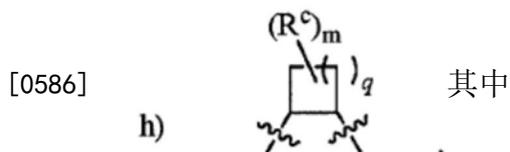
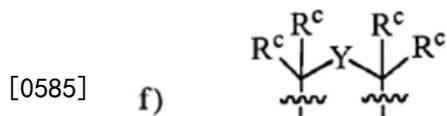
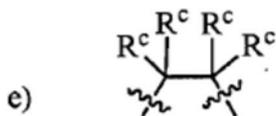
[0580] 其中:

[0581] M和a如上文以及本文中的类别和子类中所定义。

[0582] R^{1a}、R^{1a'}、R^{2a}、R^{2a'}、R^{3a}和R^{3a'}独立地为氢、卤素、-OR⁴、-NR^y₂、-SR^y、-CN、-NO₂、-SO₂R^y、-SOR^y、-SO₂NR^y₂; -CNO、-NR^ySO₂R^y、-NCO、-N₃、-SiR^y₃;或选自由以下组成的群组的任选地经取代的基团:C₁₋₂₀脂肪族基团;具有1-4个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的C₁₋₂₀杂脂肪族基团;6至10元芳基;具有1-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5至10元杂芳基;和具有1-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的4至7元杂环状基团;其中每一R⁴和R^y独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述,

[0583] 其中(R^{2a'}和R^{3a'})、(R^{2a}和R^{3a})、(R^{1a}和R^{2a})和(R^{1a'}和R^{2a'})中的任一者可任选地与其所附接的碳原子一起形成一或多个环,所述环可继而经一或多个R^y基团取代;并且

[0584] R^{4a}选自由以下组成的群组:



[0587] R^c 在每次出现时独立地为氢、卤素、 $-OR^4$ 、 $-NR^y_2$ 、 $-SR^y$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2R^y$ 、 $-SOR^y$ 、 $-SO_2NR^y_2$ 、 $-CNO$ 、 $-NR^ySO_2R^y$ 、 $-NCO$ 、 $-N_3$ 、 $-SiR^y_3$ ；或选自由以下组成的群组的任选地经取代的基团： C_{1-20} 脂肪族基团；具有1-4个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的 C_{1-20} 杂脂肪族基团；6至10元芳基；具有1-4个独立地选自氮、氧和硫的杂原子的5至10元杂芳基；和具有1-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的4至7元杂环状基团；

[0588] 其中：

[0589] 两个或更多个 R^c 基团可与其所附接的碳原子和任何中间原子一起形成一或多个环；

[0590] 在两个 R^c 基团附接至同一碳原子时，其可与其所附接的碳原子一起形成选自由以下组成的群组的的部分：3至8元螺环、羰基、脞、脞、亚胺；和任选地经取代烯烃；

[0591] 其中 R^4 和 R^y 如上文以及本文中的类别和子类所定义；

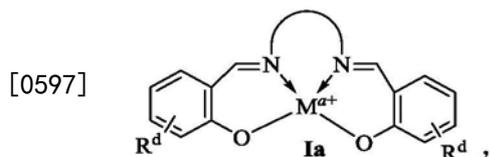
[0592] Y是选自由以下组成的群组的二价连接体： $-NR^y-$ 、 $-N(R^y)C(O)-$ 、 $-C(O)NR^y-$ 、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-OC(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-C(=NR^y)-$ 、 $-N=N-$ ；聚醚； C_3 至 C_8 经取代或未经取代的碳环；和 C_1 至 C_8 经取代或未经取代的杂环；

[0593] m' 为0或1至4且包括1和4的整数；

[0594] q 为0或1至4且包括1和4的整数；并且

[0595] x 为0、1或2。

[0596] 在一些实施例中，所提供路易斯酸包含金属萨林化合物，如式Ia中所示：



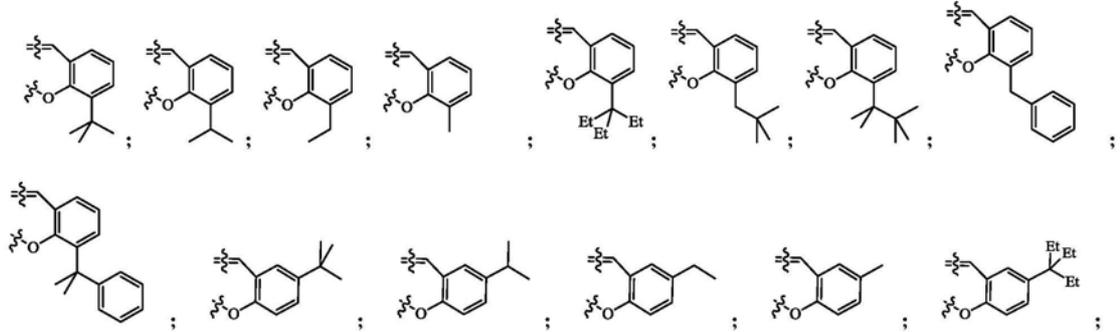
[0598] 其中M、 R^d 和a各自如上文以及本文中的类别和子类所定义，

[0599] 代表连接萨林配体中二胺部分的两个氮原子的任选地经取代的部分，其中

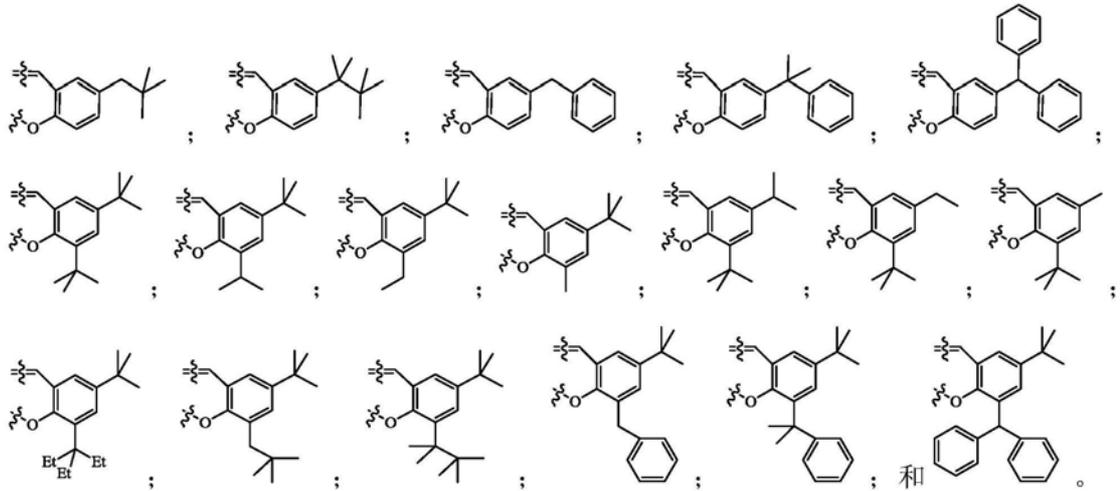
[0600] 选自由以下组成的群组： C_3 - C_{14} 碳环、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_3 - C_{14} 杂环和 C_5 - C_{10} 杂芳基；或任

选地经取代的C₂₋₂₀脂肪族基团,其中一或多个亚甲基单元任选地并且独立地经以下基团替代:-NR^y-、-N(R^y)C(O)-、-C(O)N(R^y)-、-OC(O)N(R^y)-、-N(R^y)C(O)O-、-OC(O)O-、-O-、-C(O)-、-OC(O)-、-C(O)O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-C(=S)-、-C(=NR^y)-、-C(=NOR^y)-或-N=N-。

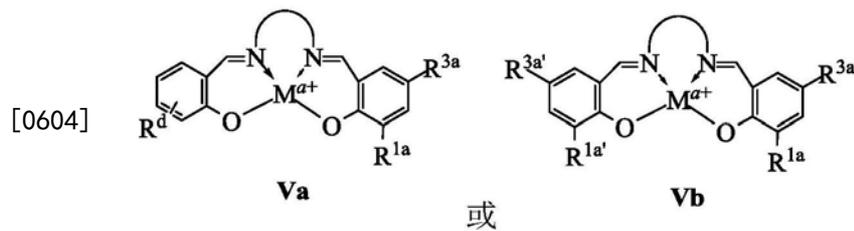
[0601] 在具有上式Ia的金属络合物的一些实施例中,构成金属络合物的水杨醛衍生部分的苯基环中的至少一者独立地选自由以下组成的群组:



[0602]



[0603] 在一些实施例中,所提供路易斯酸包含金属萨林化合物,其符合式Va或Vb中的一者:



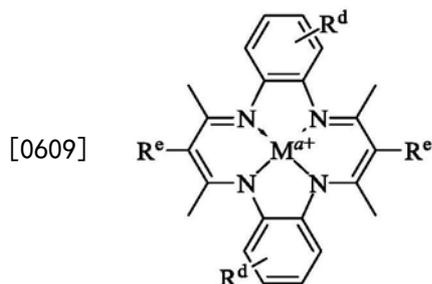
[0605] 其中M、a、R^d、R^{1a}、R^{3a}、R^{1a'}、R^{3a'}和如上文以及本文中的类别和子类中所定义。

[0606] 在具有式Va或Vb的金属络合物的一些实施例中,每一R^{1a}和R^{3a}独立地为任选地经取代的C₁-C₂₀脂肪族基团。

[0607] 在一些实施例中,部分包含任选地经取代的1,2-苯基部分。

[0608] 在一些实施例中,本文所述方法中使用的羰基化催化剂中包括的路易斯酸包含金

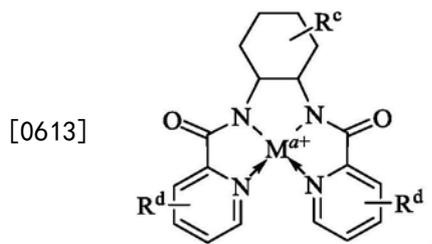
属-tmtaa络合物。在一些实施例中,部分  具有以下结构:



[0610] 其中M、a和R^d如上文以及本文中的类别和子类中所定义,并且

[0611] R^e在每次出现时独立地为氢、卤素、-OR、-NR^y₂、-SR^y、-CN、-NO₂、-SO₂R^y、-SOR^y、-SO₂NR^y₂、-CNO、-NR^ySO₂R^y、-NCO、-N₃、-SiR^y₃;或选自由以下组成的群组的任选地经取代的基团:C₁₋₂₀脂肪族基团;具有1-4个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的C₁₋₂₀杂脂肪族基团;6至10元芳基;具有1-4个独立地选自由氮、氧和硫的杂原子的5至10元杂芳基;和具有1-2个独立选自由氮、氧和硫组成的群组的杂原子的4至7元杂环状基团。

[0612] 在一些实施例中,部分  具有以下结构:



[0614] 其中M、a、R^c和R^d各自如上文以及本文中的类别和子类所定义。

[0615] 在一些实施例中,如果本文所述方法中使用的羰基化催化剂包括路易斯酸金属络合物,那么金属原子选自周期表第2-13族,包括第2族和第13族。在一些实施例中,M是选自周期表4、6、11、12和13族的过渡金属。在一些实施例中,M是铝、铬、钛、钪、镓、锌、钴或铜。在一些实施例中,M是铝。在其它实施例中,M是铬。

[0616] 在一些实施例中,M具有+2氧化态。在一些实施例中,M是Zn(II)、Cu(II)、Mn(II)、Co(II)、Ru(II)、Fe(II)、Co(II)、Rh(II)、Ni(II)、Pd(II)或Mg(II)。在一些实施例中,M是Zn(II)。在一些实施例中,M是Cu(II)。

[0617] 在一些实施例中,M具有+3氧化态。在一些实施例中,M是Al(III)、Cr(III)、Fe(III)、Co(III)、Ti(III)、In(III)、Ga(III)或Mn(III)。在一些实施例中,M是Al(III)。在一些实施例中,M是Cr(III)。

[0618] 在一些实施例中,M具有+4氧化态。在一些实施例中,M是Ti(IV)或Cr(IV)。

[0619] 在一些实施例中,M¹和M²各自独立地为选自周期表2-13族且包括第2族和第13族的金属原子。在一些实施例中,M是选自周期表4、6、11、12和13族的过渡金属。在一些实施例中,M是铝、铬、钛、钪、镓、锌、钴或铜。在一些实施例中,M是铝、在其它实施例中,M是铬。在一些实施例中,M¹和M²相同。在一些实施例中,M¹和M²是相同金属,但具有不同氧化态。在一些实施例中,M¹和M²是不同金属。

[0620] 在一些实施例中, M^1 和 M^2 中的一或多者具有+2氧化态。在一些实施例中, M^1 是Zn(II)、Cu(II)、Mn(II)、Co(II)、Ru(II)、Fe(II)、Co(II)、Rh(II)、Ni(II)、Pd(II)或Mg(II)。在一些实施例中, M^1 是Zn(II)。在一些实施例中, M^1 是Cu(II)。在一些实施例中, M^2 是Zn(II)、Cu(II)、Mn(II)、Co(II)、Ru(II)、Fe(II)、Co(II)、Rh(II)、Ni(II)、Pd(II)或Mg(II)。在一些实施例中, M^2 是Zn(II)。在一些实施例中, M^2 是Cu(II)。

[0621] 在一些实施例中, M^1 和 M^2 中的一或多者具有+3氧化态。在一些实施例中, M^1 是Al(III)、Cr(III)、Fe(III)、Co(III)、Ti(III)、In(III)、Ga(III)或Mn(III)。在一些实施例中, M^1 是Al(III)。在一些实施例中, M^1 是Cr(III)。在一些实施例中, M^2 是Al(III)、Cr(III)、Fe(III)、Co(III)、Ti(III)、In(III)、Ga(III)或Mn(III)。在一些实施例中, M^2 是Al(III)。在一些实施例中, M^2 是Cr(III)。

[0622] 在一些实施例中, M^1 和 M^2 中的一或多者具有+4氧化态。在一些实施例中, M^1 是Ti(IV)或Cr(IV)。在一些实施例中, M^2 是Ti(IV)或Cr(IV)。

[0623] 在一些实施例中, 羰基化催化剂的金属为中心的路易斯酸组分包括二阴离子四齿配体。在一些实施例中, 二阴离子四齿配体选自以下组成的群组: 卟啉配体; 萨林配体; 二苯并四甲基四氮杂[14]轮烯(tmtaa)配体; 酞菁化物配体; 和特罗斯特配体。

[0624] 在一些实施例中, 羰基化催化剂包括羰基钴酸盐与铝卟啉化合物的组合。在一些实施例中, 羰基化催化剂是[(TPP)Al(THF)₂][Co(CO)₄], 其中TPP代表四苯基卟啉并且THF代表四氢呋喃。

[0625] 在一些实施例中, 羰基化催化剂包括羰基钴酸盐与铬卟啉化合物的组合。

[0626] 在一些实施例中, 羰基化催化剂包括羰基钴酸盐与铬萨林化合物的组合。在一些实施例中, 羰基化催化剂包括羰基钴酸盐与水杨醛邻苯二胺铬(salophen)化合物的组合。

[0627] 在一些实施例中, 羰基化催化剂包括羰基钴酸盐与铝萨林化合物的组合。在一些实施例中, 羰基化催化剂包括羰基钴酸盐与水杨醛邻苯二胺铝化合物的组合。

[0628] 在一些实施例中, 一或多个中性二电子供体配位至M(M^1 或 M^2)并填充金属原子的配位价。在一些实施例中, 中性二电子供体是溶剂分子。在一些实施例中, 中性二电子供体是醚。在一些实施例中, 中性二电子供体是四氢呋喃、二乙醚、乙腈、二硫化碳或吡啶。在一些实施例中, 中性二电子供体是四氢呋喃。在一些实施例中, 中性二电子供体是环氧化物。在一些实施例中, 中性二电子供体是酯或内酯。

[0629] BPL至PPL

[0630] 在某些实施例中, 如果BPL转化包含使BPL聚合, 那么所述方法包括任选地在一或多种溶剂存在下使BPL与聚合催化剂接触。适宜溶剂可包括例如烃、醚、酯、酮、腈、酰胺、砜和卤化烃。在某些实施例中, 溶剂经选择使得所形成聚合物可溶于反应介质中。在某些实施例中, 溶剂经选择使得所形成聚合物不可溶或至少不可溶于反应介质中。

[0631] 在某些实施例中, 如果BPL转化包含使BPL聚合以形成PPL, 那么转化包含连续聚合。所述连续聚合可在连续搅拌罐式反应器或塞流反应器中进行, 使得与其形成基本上相同的速率抽取聚合物或聚合物溶液。BPL的聚合可以多种聚合引发剂进行, 尤其包括例如醇、胺、多元醇、聚胺和二醇。此外, 在聚合反应中可使用多种催化剂, 包括例如金属(例如, 锂、钠、钾、镁、钙、锌、铝、钛、钴等)、金属氧化物、碱金属和碱土金属的碳酸盐、多种金属的硼酸盐、硅酸盐。在一些变化形式中, 聚合反应中可使用的催化剂包括例如金属(例如, 锂、

钠、钾、镁、钙、锌、铝、钛、钴等)、金属氧化物、碱金属和碱土金属的盐(例如碳酸盐、硼酸盐、氢氧化物、醇盐和羧酸盐)和其它金属的硼酸盐、硅酸盐或盐。

[0632] 聚合催化剂

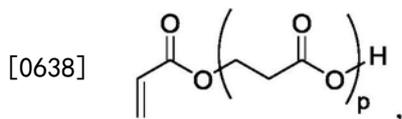
[0633] 已知多种催化剂用于内酯的开环聚合(例如己内酯和 β 内酯)。任何所述催化剂可用于本文所述的BPL聚合工艺中。

[0634] 适用于本文方法的开环聚合的催化剂揭示于例如以下文献中:美国化学学会杂志(2002), 124(51), 15239-15248, 大分子(Macromolecules), 第24卷, 第20期, 第5732-5733页, 聚合物科学杂志(Journal of Polymer Science), 第A-1部分, 第9卷, 第10期, 第2775-2787页;井上S. (Inoue, S.)、Y. 友井(Y. Tomoi)、T. 鹤田(T. Tsuruta)和J. 古河(J. Furukawa);大分子, 第26卷, 第20期, 第5533-5534页;大分子, 第23卷, 第13期, 第3206-3212页;聚合物预印本(Polymer Preprints) (1999), 40(1), 508-509;大分子, 第21卷, 第9期, 第2657-2668页;和有机金属化学杂质(Journal of Organometallic Chemistry), 第341卷, 第1-3期, 第83-9页;以及美国专利第3,678,069号、第3,169,945号、第6,133,402号;第5,648,452号;第6,316,590号;第6,538,101号;和第6,608,170号。

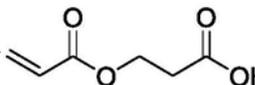
[0635] 在某些实施例中,适宜催化剂包括金属离子或有机阳离子的羧酸盐。在某些实施例中,羧酸盐并非碳酸盐。

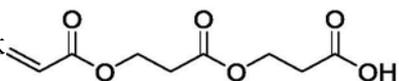
[0636] 在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以最高约1:100,000聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,所述比率为约1:100,000至约25:100聚合催化剂:BPL。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:50,000聚合催化剂:BPL至约1:25,000聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:25,000聚合催化剂:BPL至约1:10,000聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:20,000聚合催化剂:BPL至约1:10,000聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:15,000聚合催化剂:BPL至约1:5,000聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:5,000聚合催化剂:BPL至约1:1,000聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:2,000聚合催化剂:BPL至约1:500聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:1,000聚合催化剂:BPL至约1:200聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:500聚合催化剂:BPL至约1:100聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂:BPL的摩尔比为约1:50,000、1:25,000、1:15,000、1:10,000、1:5,000、1:1,000、1:500、1:250或包括这些值中任两者的范围。在某些实施例中,聚合催化剂:BPL的摩尔比为约1:100、5:100、10:100、15:100、20:100、25:100或包括这些值中任两者的范围。在某些实施例中,聚合催化剂与BPL以约1:100聚合催化剂:BPL至约25:100聚合催化剂:BPL的摩尔比组合。在某些实施例中,聚合催化剂:BPL的摩尔比为约1:100、5:100、10:100、15:100、20:100、25:100或包括这些值中任两者的范围。在某些实施例中,如果聚合催化剂包含羧酸盐,那么羧酸盐具有一结构使得在引发BPL聚合时,所产生聚合物链具有丙烯酸链末端。在某些实施例中,聚合催化剂上的羧酸根离子是聚合工艺中所用链转移剂(CTA)的阴离子形式。

[0637] 在某些实施例中,聚合催化剂的羧酸盐是以下化合物的丙烯酸盐(即,阴离子形式):



[0639] 或这些盐中任两者或更多者的混合物,其中p为0至9。在某些实施例中,p为0至5。在某些实施例中,聚合催化剂的羧酸盐是丙烯酸盐(即,其中p=0的上文化合物的丙烯酸盐)。

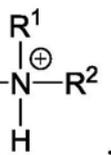
[0640] 在某些实施例中,聚合催化剂的羧酸盐是丙烯酸二聚体  的盐。

在某些实施例中,聚合催化剂的羧酸盐是丙烯酸三聚体  的盐。

[0641] 在某些实施例中,如果聚合催化剂包含羧酸盐,那么羧酸盐为C₁₋₄₀羧酸的阴离子形式。在某些实施例中,羧酸盐可为聚羧酸(例如具有两个或更多个羧酸基团的化合物)的盐。在某些实施例中,羧酸盐包含C₁₋₂₀羧酸的阴离子。在某些实施例中,羧酸盐包含C₁₋₁₂羧酸的阴离子。在某些实施例中,羧酸盐包含C₁₋₈羧酸的阴离子。在某些实施例中,羧酸盐包含C₁₋₄羧酸的阴离子。在某些实施例中,羧酸盐包含任选地经取代的苯甲酸的阴离子。在某些实施例中,羧酸盐选自由以下组成的群组:甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、戊酸盐、丁酸盐、C₅₋₁₀脂肪族羧酸盐和C₁₀₋₂₀脂肪族羧酸盐。

[0642] 如所述,在某些实施例中,聚合催化剂包含有机阳离子的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含阳离子的羧酸盐,其中正电荷至少部分位于氮、硫或磷原子上。在某些实施例中,聚合催化剂包含氮阳离子的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含选自由以下组成的群组的阳离子的羧酸盐:铵、脒鎓、胍、氮杂环的阳离子形式和这些阳离子中两者或更多者的任何组合。在某些实施例中,聚合催化剂包含磷阳离子的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含选自由以下组成的群组的阳离子的羧酸盐:磷和膦鎓。在某些实施例中,聚合催化剂包含含硫阳离子的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含铈盐。

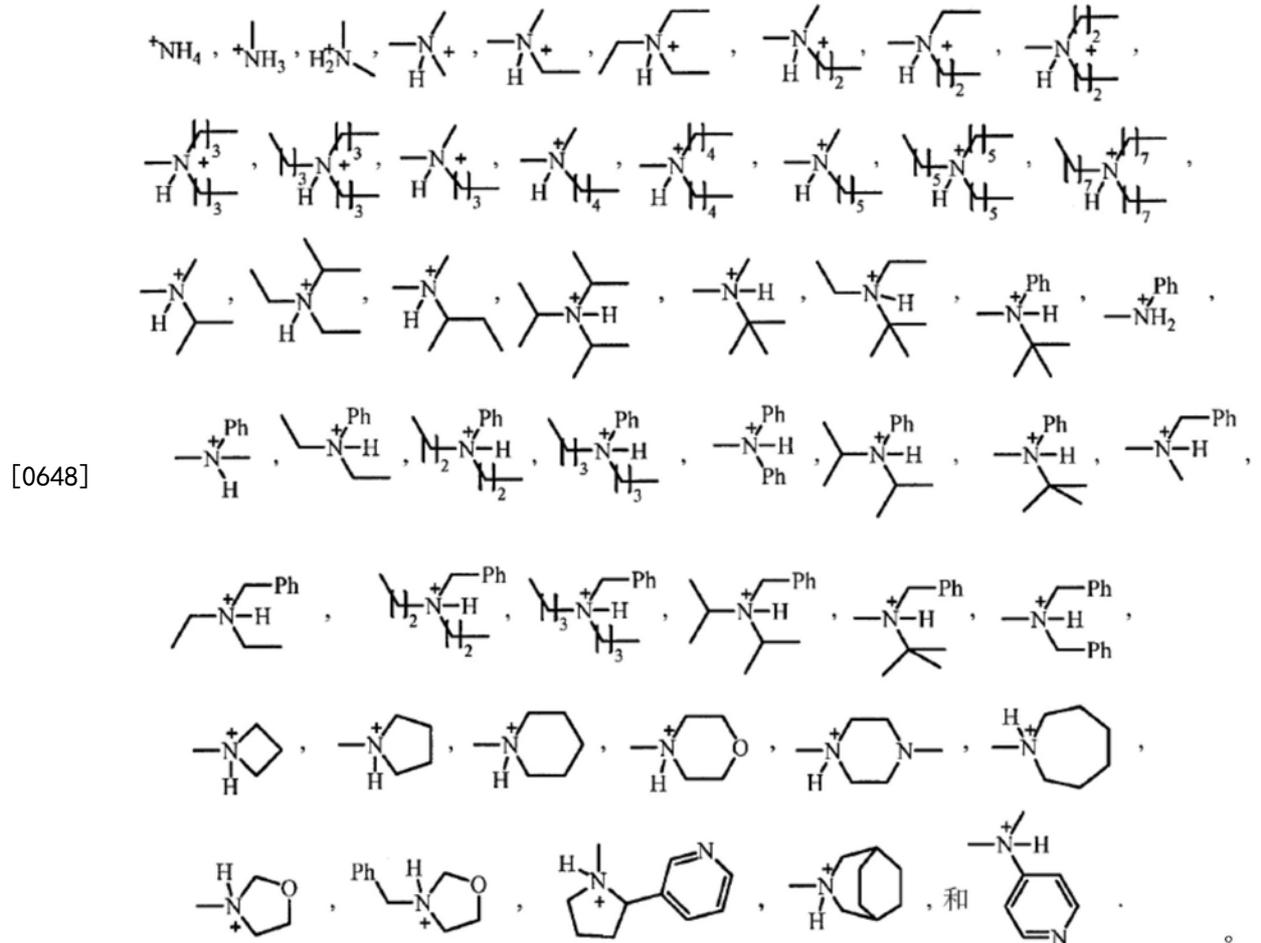
[0643] 在某些实施例中,聚合催化剂包含金属的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含碱金属或碱土金属的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含碱金属的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含钠或钾的羧酸盐。在某些实施例中,聚合催化剂包含钠的羧酸盐。

[0644] 在某些实施例中,聚合催化剂包含以下质子化胺的羧酸盐:  其中:

[0645] 每一R¹和R²独立地为氢或选自由以下组成的群组的任选地经取代基团:C₁₋₂₀脂肪族基团;C₁₋₂₀杂脂肪族基团;3至8元饱和或部分不饱和的单环碳环;7至14元饱和或部分不饱和的多环碳环;具有1-4个独立选自氮、氧或硫的杂原子的5至6元单环杂芳基环;具有1-5个独立选自氮、氧或硫的杂原子的8至14元多环杂芳基环;具有1-3个独立选自氮、氧或硫的杂原子的3至8元饱和或部分不饱和的单环杂环状环;具有1-5个独立选自氮、氧或硫的杂原子的6至14元饱和或部分不饱和的多环杂环;苯基;或8至14元多环芳基环;其中R¹和R²可与中间原子一起形成一或多个任选地含有一或多个额外杂原子的任选地经取代的环;并且

[0646] 每一R³独立地为氢或选自由以下组成的群组的任选地经取代基团：C₁₋₂₀脂肪族基团；C₁₋₂₀杂脂肪族基团；3至8元饱和或部分不饱和的单环碳环；7至14元饱和或部分不饱和的多环碳环；具有1-4个独立选自氮、氧或硫的杂原子的5至6元单环杂芳基环；具有1-5个独立选自氮、氧或硫的杂原子的8至14元多环杂芳基环；具有1-3个独立选自氮、氧或硫的杂原子的3至8元饱和或部分不饱和的单环杂环状环；具有1-5个独立选自氮、氧或硫的杂原子的6至14元饱和或部分不饱和的多环杂环；苯基；或8至14元多环芳基环；其中R³基团可与R¹或R²基团一起形成一或多个任选地经取代的环。

[0647] 在某些实施例中，如果聚合催化剂包含质子化胺的羧酸盐，那么质子化胺选自由以下组成的群组：

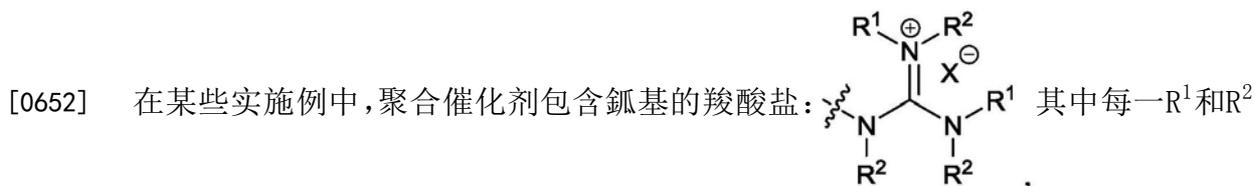


[0649] 在某些实施例中，聚合催化剂包含以下季铵盐的羧酸盐：
$$\text{R}^3-\overset{\oplus}{\text{N}}\begin{matrix} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \\ \text{R}^4 \end{matrix}$$
 其中：

[0650] 每一R¹、R²和R³如上文所述；并且

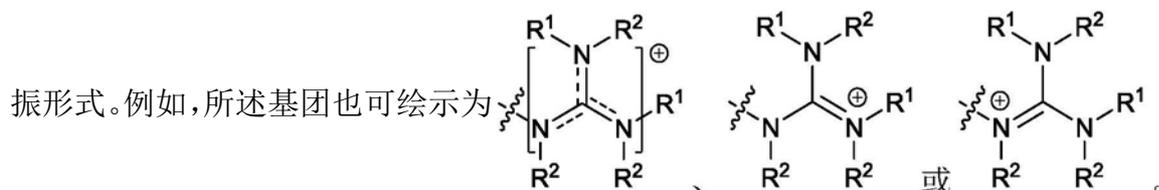
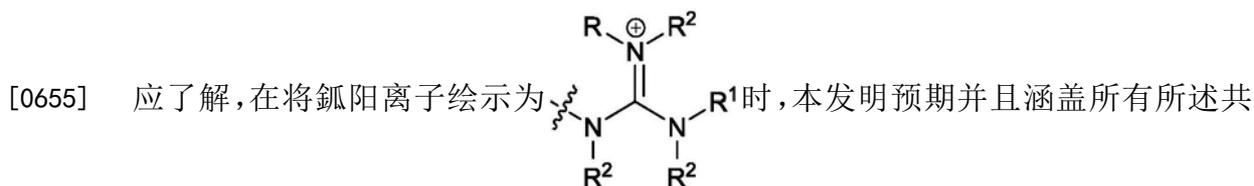
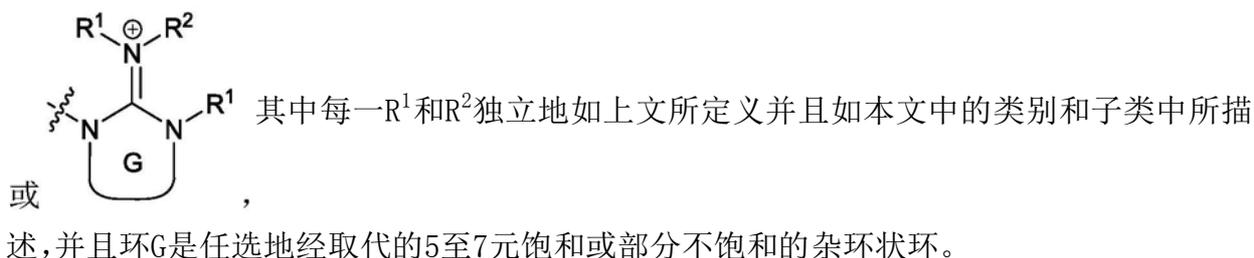
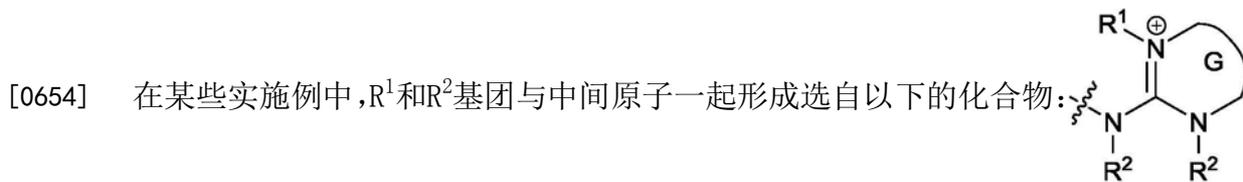
[0651] 每一R⁴独立地为氢或选自由以下组成的群组的任选地经取代基团：C₁₋₂₀脂肪族基团；C₁₋₂₀杂脂肪族基团；3至8元饱和或部分不饱和的单环碳环；7至14元饱和或部分不饱和的多环碳环；具有1-4个独立选自氮、氧或硫的杂原子的5至6元单环杂芳基环；具有1-5个独立选自氮、氧或硫的杂原子的8至14元多环杂芳基环；具有1-3个独立选自氮、氧或硫的杂原子的3至8元饱和或部分不饱和的单环杂环状环；具有1-5个独立选自氮、氧或硫的杂原子的6至14元饱和或部分不饱和的多环杂环；苯基；或8至14元多环芳基环；其中R⁴基团可与R¹、R²或R³基团一起形成一或多个任选地经取代的环。

6至14元饱和或部分不饱和的多环杂环；苯基；或8至14元多环芳基环；其中R⁴基团可与R¹、R²或R³基团一起形成一或多个任选地经取代的环。

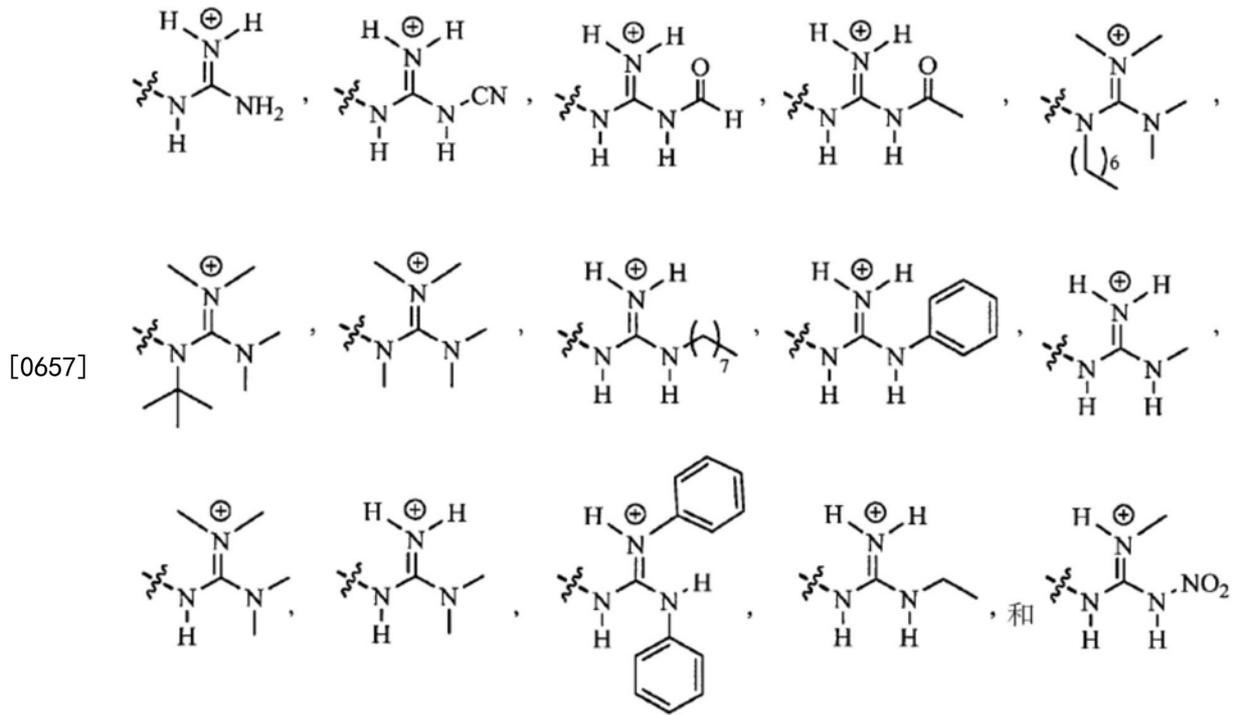


独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或C₁₋₂₀脂肪族基团。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或C₁₋₁₂脂肪族基团。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或C₁₋₂₀杂脂肪族基团。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或苯基。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或8至10元芳基。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或5至10元杂芳基。在某些实施例中，每一R¹和R²独立地为氢或3至7元杂环状。在某些实施例中，R¹和R²中的一或多者是任选地经取代的C₁₋₁₂脂肪族基团。

[0653] 在某些实施例中，任两个或更多个R¹或R²基团与中间原子一起形成一或多个任选地经取代的碳环状、杂环状、芳基或杂芳基环。在某些实施例中，R¹和R²基团一起形成任选地经取代的5或6元环。在某些实施例中，三个或更多个R¹和/或R²基团一起形成任选地经取代的稠合环系统。

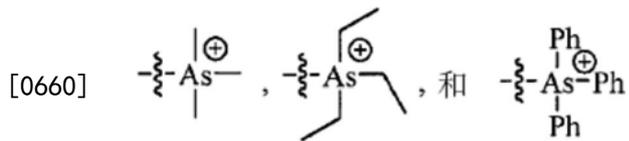


[0656] 在具体实施例中，𧀱阳离子选自由以下组成的群组：



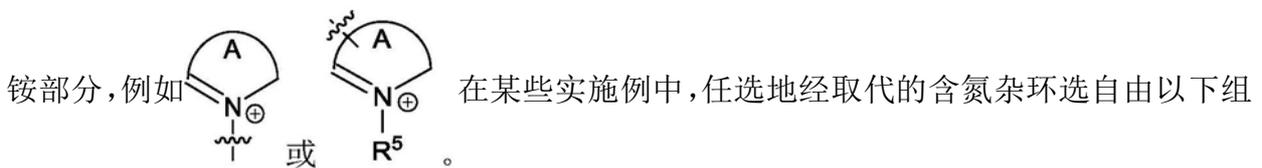
[0658] 在某些实施例中,聚合催化剂包含铈基或铷基、例如 $\text{-}\overset{\oplus}{\text{S}}\text{-R}^1\text{-R}^2$ 或 $\text{-}\overset{\oplus}{\text{As}}\text{-R}^1\text{-R}^3$ 的羧酸盐, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

[0659] 在具体实施例中,铷阳离子选自由以下组成的群组:



[0661] 在某些实施例中,聚合催化剂包含任选地经取代的含氮杂环的羧酸盐。在某些实施例中,含氮杂环是芳香族杂环。在某些实施例中,任选地经取代的含氮杂环选自由以下组成的群组:吡啶、咪唑、吡咯烷、吡唑、喹啉、噻唑、二噻唑、噁唑、三唑、异噁唑、异噻唑、四唑、吡嗪、噻嗪和三嗪。

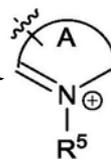
[0662] 在某些实施例中,含氮杂环包括季铵化氮原子。在某些实施例中,含氮杂环包括亚



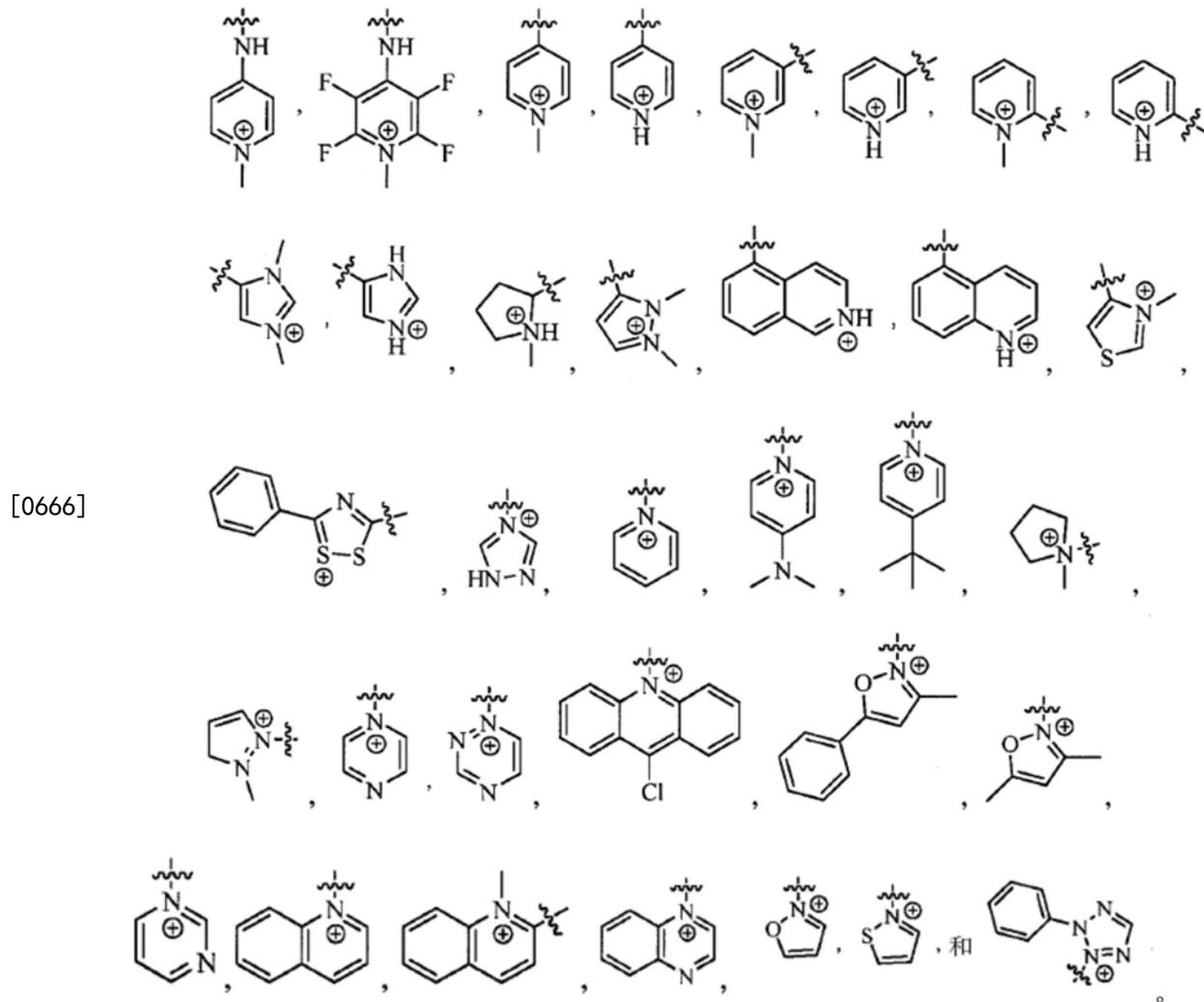
成的群组:吡啶鎓、咪唑鎓、吡咯烷鎓、吡唑鎓、喹啉鎓、噻唑鎓、二噻唑鎓、噁唑鎓、三唑鎓、异噁唑鎓、异噻唑鎓、四唑鎓、吡嗪鎓、噻嗪鎓和三嗪鎓。

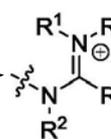
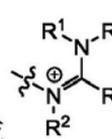
[0663] 在某些实施例中,含氮杂环经由环氮原子连接至金属络合物。在某些实施例中,所附接的环氮由此经季铵化,且在某些实施例中,与金属络合物的连接代替N-H键并且氮原子由此保持中性。在某些实施例中,任选地经取代的N-连接含氮杂环是吡啶鎓衍生物。在某些实施例中,任选地经取代的N-连接含氮杂环是咪唑鎓衍生物。在某些实施例中,任选地经取

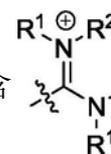
代的N-连接含氮杂环是噻唑鎓衍生物。在某些实施例中，任选地经取代的N-连接含氮杂环是吡啶鎓衍生物。

[0664] 在某些实施例中，聚合催化剂包含  的羧酸盐。在某些实施例中，环A是任选地经取代的5至10元杂芳基。在某些实施例中，环A是任选地经取代的6元杂芳基。在某些实施例中，环A是稠合杂环的环。在某些实施例中，环A是任选地经取代的吡啶基。

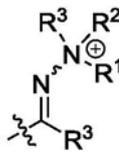
[0665] 在具体实施例中，含氮杂环状阳离子选自由以下组成的群组：

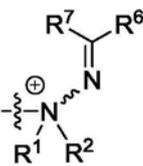


[0667] 在某些实施例中，聚合催化剂包含  或  的羧酸盐，其中每一R¹、R²和R³独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

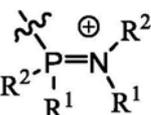
[0668] 在某些实施例中，聚合催化剂包含  的羧酸盐，其中每一R¹和R²独立地如

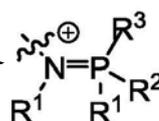
上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

[0669] 在某些实施例中,聚合催化剂包含  的羧酸盐,其中每一R¹、R²和R³独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

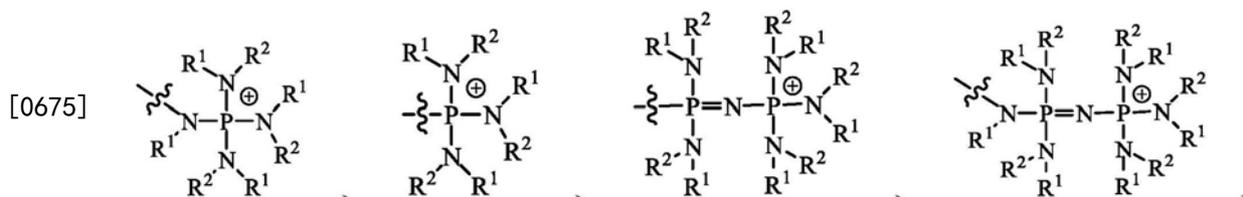
[0670] 在某些实施例中,聚合催化剂包含  的羧酸盐,其中R¹、R²、R⁶和R⁷各自如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

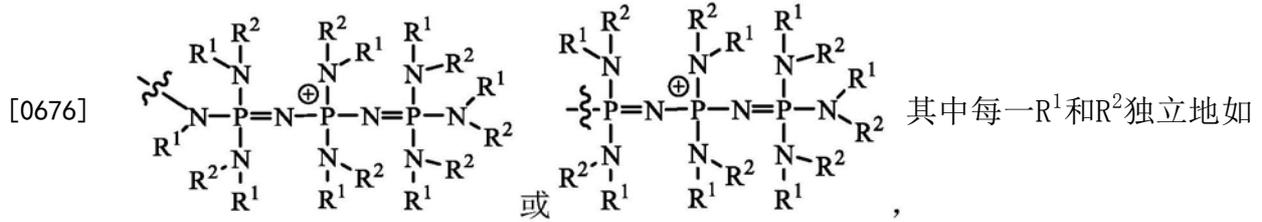
[0671] 在某些实施例中,R⁶和R⁷各自独立地为选自由以下组成的群组的任选地经取代的基团:C₁₋₂₀脂肪族基团;C₁₋₂₀杂脂肪族基团;苯基和8-10元芳基。在某些实施例中,R⁶和R⁷各自独立地为任选地经取代的C₁₋₂₀脂肪族基团。在某些实施例中,R⁶和R⁷各自独立地为任选地经取代的C₁₋₂₀杂脂肪族基团。在某些实施例中,R⁶和R⁷各自独立地为任选地经取代的苯基或8-10元芳基。在某些实施例中,R⁶和R⁷各自独立地为任选地经取代的5至10元杂芳基。在某些实施例中,R⁶和R⁷可与中间原子一起形成一或多个选自由以下组成的群组的环:任选地经取代的C₃₋₁₄碳环、任选地经取代的C₃₋₁₄杂环、任选地经取代的C₆₋₁₀芳基和任选地经取代的5至10元杂芳基。在某些实施例中,R⁶和R⁷各自独立地为任选地经取代的C₁₋₆脂肪族基团。在某些实施例中,每次出现的R⁶和R⁷独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基或苄基。在某些实施例中,每次出现的R⁶和R⁷独立地为全氟基。在某些实施例中,每次出现的R⁶和R⁷独立地为-CF₂CF₃。

[0672] 在某些实施例中,聚合催化剂包含  的羧酸盐,其中每一R¹和R²独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

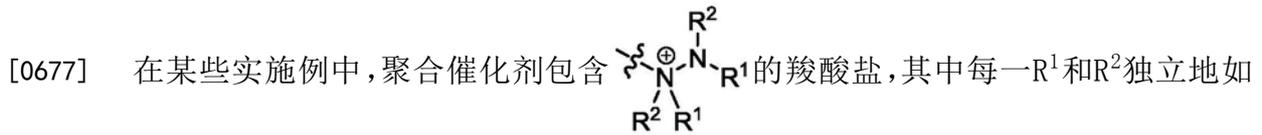
[0673] 在某些实施例中,聚合催化剂包含  的羧酸盐,其中每一R¹、R²和R³独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

[0674] 在某些实施例中,阳离子为

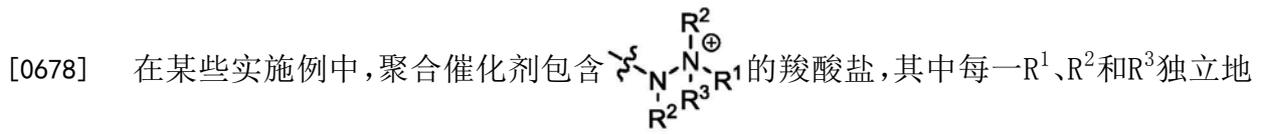




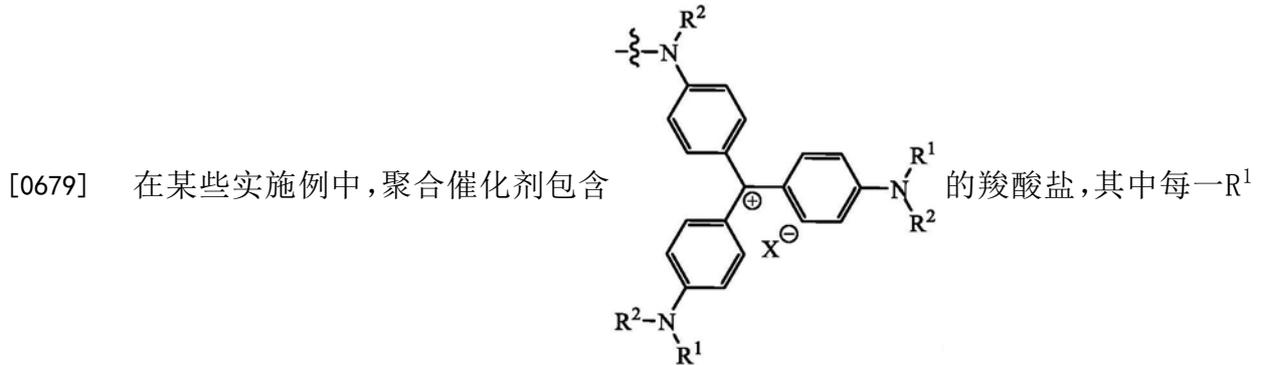
上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。



上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。

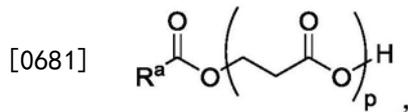


如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。



和R²独立地如上文所定义并且如本文中的类别和子类中所描述。在某些实施例中,适宜催化剂包括过渡金属化合物。在某些实施例中,适宜催化剂包括酸催化剂。在某些实施例中,催化剂是多相催化剂。

[0680] 在某些实施例中,聚合催化剂的羧酸盐是以下化合物:



[0682] 其中p为0至9并且R^a是非挥发性部分。如本文所用术语“非挥发性部分”是指羧酸盐可附接的部分或材料,并且其使羧酸盐(例如,在p=0时)对热解条件为非挥发性。在某些实施例中,非挥发性部分选自由以下组成的群组:玻璃表面、硅石表面、塑料表面、金属表面(包括沸石)、含有金属性或化学涂层的表面、膜(例如,尼龙、聚砷、硅石)、微珠(例如,胶乳、聚苯乙烯或其它聚合物)和多孔聚合物基质(例如,聚丙烯酰胺、多糖、聚甲基丙烯酸酯)。在某些实施例中,非挥发性部分的分子量高于100、200、500或1000g/mol。在某些实施例中,非挥发性部分是固定床或填充床系统的一部分。在某些实施例中,非挥发性部分是包含团粒(例如,沸石)的固定床或填充床系统的一部分。

[0683] 在某些实施例中,p为0至5。在某些实施例中,聚合催化剂的羧酸盐是丙烯酸盐(即,其中p=0的上文化化合物的丙烯酸盐)。

[0684] 在某些实施例中,适宜羧酸盐催化剂是多相催化剂。在某些实施例中,在移除所有其它产物、中间体、起始材料、副产物和其它反应组分后,适宜羧酸盐催化剂将作为盐或熔体保留在反应区中。在某些实施例中,在移除所有AA产物流后,适宜羧酸盐催化剂(即,上文化合物,其中p为0至9)将作为盐或熔体保留在反应区中。

[0685] 在某些实施例中,将催化剂再循环以进一步用于反应区中。在某些实施例中,将盐或熔体催化剂再循环至反应区。在某些实施例中,所提供方法进一步包含将均相催化剂的再循环流抽取至反应区。在某些实施例中,所述再循环流包含高沸点溶剂,其中所述溶剂的沸点高于PPL的热解温度,并且催化剂在热解期间保留在高沸点溶剂中,而所抽取产物流为气态。

[0686] 在前文的一些变化形式中,催化剂再循环流具有少于0.01wt%的氧。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于0.005wt%氧。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于200ppm氧。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于150ppm氧、少于100ppm氧、少于50ppm氧、少于20ppm氧、少于10ppm氧、少于5ppm氧、少于2ppm氧或少于1ppm氧。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于0.05wt%水。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于0.01wt%水。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于1000ppm水。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有少于500ppm水、少于400ppm水、少于250ppm水、少于200ppm水、少于150ppm水、少于100ppm水、少于50ppm水或少于10ppm水。在某些变化形式中,催化剂再循环流具有总计少于200ppm的氧和水。

[0687] PPL至AA

[0688] 在一些实施例中,在不分离中间体PPL的情况下将BPL转化为AA(例如,GAA),其中通过BPL的聚合形成的PPL在相同反应区中通过热解同时转化为AA(例如,GAA)(例如,“一锅(one-pot)”法)。在某些实施例中,将含有BPL至PPL的反应的反应区维持在等于或高于PPL的热解温度的温度下,使得PPL的热分解产生AA。不希望受限于任何特定理论,人们认为,在所述实施例中,在BPL与AA反应开始聚合物链时,热分解将使聚合物降解至AA。

[0689] 一锅式BPL转化为AA可在多种温度和压力范围内操作。在某些实施例中,温度可介于约150°C至约300°C范围内。在某些实施例中,温度介于约150°C至约200°C范围内。在某些实施例中,温度介于约150°C至约250°C范围内。在某些实施例中,温度介于约175°C至约300°C范围内。在一些实施例中,温度介于约200°C至约250°C范围内。在某些实施例中,温度介于约225°C至约275°C范围内。在某些实施例中,温度介于约250°C至约300°C范围内。在某些实施例中,温度介于约200°C至约300°C范围内。

[0690] 在某些实施例中,所提供的方法和系统中所用的压力可介于约0.01个大气压至约500个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约0.01个大气压至约10个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约0.01个大气压至约50个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约1个大气压至约10个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约1个大气压至约50个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约1个大气压至约100个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约10个大气压至约50个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约10个大气压至约100个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约50个大气压至约100个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约50个大气压至约200个大气压范围内(绝对)。在某

些实施例中,压力可介于约100个大气压至约200个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约100个大气压至约250个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约200个大气压至约300个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约200个大气压至约500个大气压范围内(绝对)。在某些实施例中,压力可介于约250个大气压至约500个大气压范围内(绝对)。

[0691] 在一些实施例中,所提供的方法和系统中用于将PPL转化为AA的压力少于约5个大气压(绝对)。在一些实施例中,所提供的方法和系统中所用的压力少于约1个大气压(绝对)。在一些实施例中,压力可介于约0.01个大气压至约1个大气压范围内(绝对)。在一些实施例中,压力可介于约0.1个大气压至约0.8个大气压范围内(绝对)。在一些实施例中,压力可介于约0.1个大气压至约0.5个大气压范围内(绝对)。在一些实施例中,压力可介于约0.01个大气压至约0.1个大气压范围内(绝对)。在一些实施例中,压力可介于约0.4个大气压至约1个大气压范围内(绝对)。在一些实施例中,压力可介于约0.05个大气压至约0.1个大气压范围内(绝对)。

[0692] 将PPL转化为AA可在多种温度和压力范围内操作。在某些实施例中,温度可介于约150°C至约300°C范围内。在某些实施例中,温度介于约150°C至约200°C范围内。在某些实施例中,温度介于约150°C至约250°C范围内。在某些实施例中,温度介于约175°C至约300°C范围内。在一些实施例中,温度介于约200°C至约250°C范围内。在某些实施例中,温度介于约225°C至约275°C范围内。在某些实施例中,温度介于约250°C至约300°C范围内。在某些实施例中,温度介于约200°C至约300°C范围内。

[0693] 将PPL转化为AA可在多种装置中进行。在某些实施例中,将PPL转化为AA是在连续反应器中进行。在某些实施例中,连续反应器选自连续搅拌罐式反应器、塞流反应器和这些装置中两者或更多者的组合。在某些实施例中,连续反应器选自由以下组成的群组:刮板式薄膜蒸发器、降膜式蒸发器、环式反应器、流化床反应器、循环流化床反应器、脱挥发分挤出机、排气式管状反应器和重油反应器。在某些实施例中,将PPL转化为AA包含刮板式薄膜蒸发器。在某些实施例中,将PPL转化为AA包含降膜式蒸发器。在某些实施例中,将PPL转化为AA包含流化床反应器。在某些实施例中,将PPL转化为AA包含脱挥发分挤出机。在某些实施例中,将PPL转化为AA包含循环流化床反应器。

[0694] AA至PAA和SAP

[0695] SAP的单体AA(包括GAA)前体必须反应至完成或几乎完成以防止SAP或由SAP制得的产品(例如尿布)中存在残留的未反应单体或使所述残留未反应单体的存在降至最低。在一些实施例中,由所揭示系统和方法制得的AA和PAA或其盐基本上不含衍生自丙烯氧化的化合物和/或醛类杂质。因此,所揭示AA反应更完全以产生适合纳入SAP中的具有极少或基本上不具有残留未反应AA的PAA、聚丙烯酸钠和其它共聚物。

[0696] 如本文所用术语“超强吸收性聚合物”(SAP)是指水可膨胀的、水不溶性聚合物,其在最有利的条件下在含有0.9重量%氯化钠的水溶液中能吸收其重量的至少约10倍。SAP吸收水的能力可取决于水溶液的离子浓度。在去离子蒸馏水中,SAP可吸收其重量的500倍(其自身体积的30至60倍)并且可变为高达99.9%液体,但在置入0.9%盐水溶液中时,吸收能力可下降至其重量的50倍。

[0697] SAP通常通过与氢氧化钠掺和的AA在自由基引发剂(例如,偶氮二异丁腈,AIBN)存

在下聚合以形成PAA钠盐(有时称为聚丙烯酸钠)来制得。这种聚合物目前是最常见的SAP类型。其它材料也用于制造SAP,特别是例如聚丙烯酰胺共聚物、乙烯马来酸酐共聚物、交联羧甲基纤维素、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷和聚丙烯腈的淀粉接枝共聚物。SAP通常使用以下三种方法之一来制造:凝胶聚合、悬浮聚合或溶液聚合。

[0698] 凝胶聚合:将冷冻丙烯酸、水、交联剂与UV引发剂化学品的混合物掺和并置于移动带上或大桶中。然后液体混合物进入“反应器”中,所述反应器可为具有一系列强UV灯的长型室。UV辐射驱动聚合和交联反应。所得“干材(log)”可为含有60-70%水的粘性凝胶。将所述干材撕碎或研磨并置于各类干燥器中。可在颗粒表面上喷洒额外交联剂;此“表面交联”增加产品在压力下膨胀的能力,这种能力是作为负载下吸收能力(AUL)或加压下吸收能力(AAP)来测量的性质。然后针对适当粒径分布和封装来筛选经干燥聚合物颗粒。凝胶聚合(GP)方法广泛用于制造现在用于婴儿尿布和其它一次性卫生物品中的聚丙烯酸钠超强吸收性聚合物。

[0699] 溶液聚合:溶液聚合物提供以溶液形式供应的粒状聚合物的吸收能力。溶液可在应用前用水稀释,并且可涂布大多数衬底或用于使其饱和。在特定温度下干燥特定时间后,得到具有超强吸收能力的经涂布衬底。例如,这种化学品可直接应用至导线和电缆上,但其经特别优化用于例如成卷货物或片状衬底的组件上。

[0700] 基于溶液的聚合目前一般用于共聚物(特别是具有毒性丙烯酰胺单体的共聚物)的SAP制造。这个工艺有效并且通常具有较低的资金成本基础。溶液工艺使用基于水的单体溶液生产一团反应物聚合凝胶。使用聚合自身的放热反应能量来驱动大部分工艺,帮助降低制造成本。然后切碎反应物聚合物凝胶,干燥并研磨至其最终粒度。通常在产生最终粒度后进行处理以增强SAP的性能特征。

[0701] 悬浮聚合:通常需要在聚合步骤期间较高级别的生产控制和产物工程化。这个工艺将基于水的反应物悬浮于基于烃的溶剂中。净结果为,悬浮聚合在反应器中产生一级聚合物颗粒,而不是在反应后阶段中以机械方式产生。也可在反应阶段期间或在反应阶段之后立即进行性能增强。

[0702] 在所选实施例中,得自本文所述系统和方法的从PAA、聚丙烯酸钠和AA制备的SAP具有少于百万分之约1000、500、200、100、50或10份的残留单烯属不饱和单体,其例如可衍生自不饱和AA单体。

[0703] 大规模AA生产

[0704] 在另一方面中,提供用于生产AA的系统,例如AA生产设备,其中所述系统以约200至约1,000千吨/年(kta)的速率生产AA。目前在所属领域中,因为在丙烯氧化工艺中控制热量和移除杂质所需的对装备的限制,现代丙烯酸设备从基于丙烯的原料生成约160kta AA。不受理论限制,所揭示系统能从基于乙烯的原料生产更大输出的AA。在某些实施例中,所述系统从乙烯生产丙烯酸(AA)。在某些实施例中,AA是粗制AA。在某些实施例中,AA是冰晶级AA。在一些实施例中,AA基本上不含丙烯氧化的产物或副产物。在一些实施例中,AA基本上不含醛类杂质。在一些实施例中,AA基本上不含糠醛。在一些实施例中,AA基本上不含乙酸。在一些实施例中,AA基本上不含稳定剂。在一些实施例中,AA基本上不含自由基聚合抑制剂。在一些实施例中,AA基本上不含消泡剂。

[0705] 具体来说,所揭示系统包括用于将乙烯氧化成E0的反应器、用于用CO羰基化E0以

产生BPL的反应器和用于任选地通过PPL将BPL转化为AA的反应器。

[0706] 在某些实施例中,所述系统以约200、250、300、350、400、450、500、550、600、650、700、750、800、850、900、950、1,000kta或在包括这些值中任两者的范围内的速率生产AA。

[0707] 在另一方面中,提供用于在单一集成系统中从乙烯生产丙烯酸(AA)的方法,所述方法包含:

[0708] 将乙烯提供至氧化反应器,其将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0),

[0709] 将E0提供至中心反应器,其将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL),

[0710] 以及以下步骤中的至少一者:

[0711] 将BPL提供至第一反应器,其将至少一些BPL转化成AA,和

[0712] 将BPL提供至反应器,其将至少一些BPL转化成聚丙内酯(PPL),和

[0713] 以约200至约800千吨/年(kta)的速率分离丙烯酸。

[0714] 在一些变化形式中,提供用于在单一集成系统中从乙烯生产丙烯酸(AA)的方法,所述方法包含:

[0715] 将乙烯提供至氧化反应器,其将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0),

[0716] 将E0提供至中心反应器,其将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL),

[0717] 至少以下(i)或(ii),或(i)和(ii)二者:

[0718] (i) 将BPL提供至第一反应器,其将至少一些BPL转化成AA,或

[0719] (ii) 将BPL提供至反应器,其将至少一些BPL转化成聚丙内酯(PPL),将所述聚丙内酯(PPL)任选地进料至反应器,所述反应器将PPL转化成AA;和

[0720] (d) 以约200至约800千吨/年(kta)的速率生产丙烯酸。

[0721] 如本文所用术语“集成系统”意指单一系统,例如化学设备,其限于单一地理位置,并且包含一系列邻近反应器或系统组件。

[0722] 所列举实施例

[0723] 以下所列举实施例代表本发明的一些方面。

[0724] 1. 一种用于从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统,其包含:

[0725] 氧化反应器,其包含由乙烯进料的入口,将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0)的氧化反应区和提供包含E0的出口流的出口,

[0726] 中心反应器,其包含由E0源和一氧化碳(CO)源进料的入口,将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL)或聚丙内酯(PPL)的中心反应区和提供包含BPL或PPL的出口流的出口,

[0727] 以下(i)、(ii)和(iii)中的一或多者:

[0728] (i) 第一反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口、将至少一些BPL转化成AA的第一反应区和提供包含AA的出口流的出口,

[0729] (ii) 第二(a)反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口、将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区和提供包含PPL的出口流的出口,以及第二(b)反应器,其包含由第二(a)反应器的包含PPL的出口流进料的入口、将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区和提供包含AA的出口流的出口,和

[0730] (iii) 第三反应器,其包含由中心反应器的包含PPL的出口流进料的入口、将至少一些PPL转化成第三产物的第三反应区和提供包含AA的出口流的出口,和

[0731] (iv) 第四反应器,其包含由第一、第二(b)和第三反应器中一或多者的包含AA的出

口流进料的入口、将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的第四反应区和提供包含PAA或其盐的出口流的出口,和

[0732] 用于独立调节E0、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。

[0733] 2. 根据实施例1所述的系统,其包含(i)、(ii)和(iii)中的二者。

[0734] 3. 根据实施例1所述的系统,其包含(i)、(ii)和(iii)中的三者。

[0735] 4. 根据实施例1所述的系统,其中所述系统以约200至约800千吨/年(кта)生产AA。

[0736] 5. 根据实施例1所述的系统,其中所述AA是冰晶级丙烯酸(GAA)。

[0737] 6. 根据实施例5所述的系统,其中所述GAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0738] 7. 根据实施例1所述的系统,其中第四反应器的入口是在自由基引发剂存在下由一或多个包含氢氧化钠的反应物流进料以形成PAA钠盐。

[0739] 8. 根据实施例1所述的系统,其中通过凝胶聚合、悬浮聚合或溶液聚合将至少一些AA转化成PAA或其盐。

[0740] 9. 根据实施例1所述的系统,其中所述PAA或其盐基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0741] 10. 根据实施例1所述的系统,其中第四反应器的入口进一步由一或多个各自包含单体的反应物流进料以与GAA共聚合以形成选自以下的PAA的一或多种共聚物:PAA的聚丙烯酰胺共聚物、乙烯马来酸酐共聚物、交联羧甲基纤维素共聚物、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷共聚物和淀粉接枝聚丙烯腈共聚物。

[0742] 11. 根据实施例1所述的系统,其进一步包含:

[0743] (v) 第五反应器,其包含由第四反应器的包含PAA或其盐的出口流进料的入口、将至少一些PAA或其盐转化成超强吸收性聚合物(SAP)的第五反应区和提供包含SAP的出口流的出口。

[0744] 12. 根据实施例11所述的系统,其中第五反应器的入口进一步由一或多个各自包含可喷洒在所述PAA或其盐上的交联剂的反应物流进料。

[0745] 13. 根据实施例11所述的系统,其中所述SAP包含少于百万分之约1000份的残留单烯属不饱和单体,并且基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0746] 14. 一种物品,其包含根据实施例11所述的SAP。

[0747] 15. 根据实施例14所述的物品,其中所述物品是一次性尿布。

[0748] 16. 一种方法,其中所述方法用于在集成系统内将乙烯转化成丙烯酸(AA),所述方法包含以下步骤:

[0749] 将包含乙烯的入口流提供至集成系统的氧化反应器以实现将所提供乙烯的至少一部分转化成E0,

[0750] 将来自氧化反应器的包含E0的入口流和一氧化碳(CO)提供至所述集成系统的中心反应器,

[0751] 使所述入口流与中心反应区中的金属羰基化合物接触以实现将所提供E0的至少一部分转化成 β 丙内酯(BPL),

[0752] 将来自中心反应区的包含BPL的出口流引导至以下各项中的至少一者:

[0753] (i) 第一反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口,将至少一

些BPL转化成AA的第一反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,

[0754] (ii) 第二(a)反应器,其包含由中心反应器的包含BPL的出口流进料的入口,将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区,和可从其获得包含PPL的出口流的出口,以及第二(b)反应器,其包含由第二(a)反应器的包含PPL的出口流进料的入口,将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,

[0755] (iii) 第三反应器,其包含由中心反应器的包含PPL的出口流进料的入口,将至少一些PPL转化成第三产物的第三反应区,和可从其获得包含AA的出口流的出口,和

[0756] 获得AA;和

[0757] 将来自所述第一、第二(b)和第三反应器中一或多者的包含GAA的出口流提供至(iv)第四反应器的入口,在所述第四反应器中将至少一些GAA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0758] 17. 根据实施例16所述的方法,其中所述AA是冰晶级丙烯酸(GAA)。

[0759] 18. 根据实施例17所述的方法,其中所述GAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0760] 19. 根据实施例16所述的方法,其中所述PAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0761] 20. 根据实施例16所述的方法,其进一步包含:

[0762] 将来自第四反应器的包含PAA或其盐的出口流提供至(v)第五反应器的入口,在所述第五反应器中将至少一些PAA或其盐转化成超强吸收性聚合物(SAP)。

[0763] 21. 根据实施例20所述的方法,其中所述SAP包含少于百万分之约1000份的残留单烯属不饱和单体。

[0764] 22. 根据实施例16所述的方法,其中在将乙烯转化为E0后少于一周将GAA转化为PAA。

[0765] 23. 根据实施例16所述的方法,其中在将乙烯转化为E0后少于两天将GAA转化为PAA。

[0766] 24. 一种用于从乙烯生产聚丙烯酸(PAA)的系统,其包含:

[0767] 氧化反应器,其包含:

[0768] 入口,其经配置以接收乙烯,

[0769] 经配置以将至少一些乙烯转化成环氧乙烷(E0)的氧化反应区,和

[0770] 经配置以提供包含E0的E0流的出口;

[0771] 中心反应器,其包含:

[0772] 经配置以接收来自氧化反应器的E0流的E0和来自CO源的一氧化碳(CO)的入口,

[0773] 经配置以将至少一些E0转化成 β 丙内酯(BPL)或聚丙内酯(PPL)或其组合的中心反应区,和

[0774] 经配置以提供包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合的出口;

[0775] 以下(i)、(ii)和(iii)中的一或多者:

[0776] (i) 第一反应器,其包含:

[0777] 经配置以接收来自中心反应器的羰基化流的BPL的入口,

[0778] 经配置以将至少一些BPL转化成AA的第一反应区,和

- [0779] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，
- [0780] (ii) 第二(a)反应器，其包含：
- [0781] 经配置以接收来自中心反应器的羧基化流的BPL的入口，
- [0782] 经配置以将至少一些BPL转化成PPL的第二(a)反应区，和
- [0783] 经配置以提供包含PPL的PPL流的出口，和
- [0784] 第二(b)反应器，其包含：
- [0785] 经配置以接收第二(a)反应器的PPL流的入口，
- [0786] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的第二(b)反应区，和
- [0787] 经配置以提供包含AA的AA流的出口，和
- [0788] (iii) 第三反应器，其包含：
- [0789] 经配置以接收来自中心反应器的羧基化流的PPL的入口，
- [0790] 经配置以将至少一些PPL转化成AA的第三反应区，和
- [0791] 经配置以提供包含AA的AA流的出口；
- [0792] 第四反应器，其包含：
- [0793] 经配置以接收第一、第二(b)和第三反应器中一或多者的AA流的入口，
- [0794] 经配置以将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐的第四反应区，和
- [0795] 经配置以提供包含PAA或其盐的PAA流的出口；和
- [0796] 独立调节EO、BPL、PPL、AA和PAA的产生的控制器。
- [0797] 25. 根据实施例24所述的系统，其包含(i)、(ii)和(iii)中的二者。
- [0798] 26. 根据实施例24所述的系统，其包含(i)、(ii)和(iii)中的三者。
- [0799] 27. 根据实施例24至26中任一项所述的系统，其中所述系统以约200至约800千吨/年(kta)生产AA。
- [0800] 28. 根据实施例24至27中任一项所述的系统，其中所述AA是冰晶级丙烯酸(GAA)。
- [0801] 29. 根据实施例24至27中任一项所述的系统，其中所述AA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。
- [0802] 30. 根据实施例24至27中任一项所述的系统，其中所述AA具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。
- [0803] 31. 根据实施例24至27中任一项所述的系统，其中所述AA具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。
- [0804] 32. 根据实施例24至31中任一项所述的系统，其中所述第四反应器的入口经配置以接收一或多个包含氢氧化钠的反应物流，并且第四反应区经配置以在自由基引发剂存在下从所述一或多个反应物流形成PAA钠盐。
- [0805] 33. 根据实施例24至32中任一项所述的系统，其中所述第四反应区经配置以通过凝胶聚合、悬浮聚合或溶液聚合将至少一些AA转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。
- [0806] 34. 根据实施例24至33中任一项所述的系统，其中所述PAA或其盐基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。
- [0807] 35. 根据实施例24至33中任一项所述的系统，其中所述PAA具有以重量计少于5%、

少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0808] 36. 根据实施例24至33中任一项所述的系统,其中所述PAA具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0809] 37. 根据实施例24至36中任一项所述的系统,其中所述第四反应器的入口经配置以进一步接收一或多个各自包含共反应物的反应物流以与AA共聚合,并且第四反应区经配置以形成选自以下的PAA的一或多种共聚物:PAA的聚丙烯酰胺共聚物、乙烯马来酸酐共聚物、交联羧甲基纤维素共聚物、聚乙烯醇共聚物、交联聚环氧乙烷共聚物和淀粉接枝聚丙烯腈共聚物。

[0810] 38. 根据实施例24至37中任一项所述的系统,其进一步包含:

[0811] 第五反应器,其包含:

[0812] 经配置以接收来自第四反应器的PAA流的PAA或其盐的入口,

[0813] 经配置以将至少一些PAA或其盐转化成超强吸收性聚合物(SAP)的第五反应区,和

[0814] 经配置以提供包含SAP的SAP流的出口。

[0815] 39. 根据实施例38所述的系统,其中第五反应器的入口经配置以进一步接收一或多个各自包含交联剂的反应物流。

[0816] 40. 根据实施例38或39所述的系统,其中所述SAP具有少于百万分之约1000份的残留单烯属不饱和和单体。

[0817] 41. 根据实施例38至40中任一项所述的系统,其中所述SAP基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0818] 42. 根据实施例38至40中任一项所述的系统,其中所述SAP具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0819] 43. 根据实施例38至40中任一项所述的系统,其中所述SAP具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0820] 44. 一种在集成系统内将乙烯转化为聚丙烯酸(PAA)的方法,所述方法包含:

[0821] 将包含乙烯的乙烯流提供至所述集成系统的氧化反应器;

[0822] 在所述氧化反应器中将所述乙烯流中所述乙烯的至少一部分转化成环氧乙烷(EO)以产生包含EO的EO流;

[0823] 将来自所述氧化反应器的所述EO流和包含一氧化碳(CO)的CO流提供至所述集成系统的中心反应区;

[0824] 使所述EO流和所述CO流与所述中心反应区中的金属羰基化合物接触;

[0825] 在所述中心反应区中将所述EO流中所述EO的至少一部分转化成β丙内酯(BPL)或聚丙内酯(PPL)或其组合,以产生包含BPL的羰基化流或包含PPL的羰基化流或其组合;

[0826] (i) 将包含BPL的所述羰基化流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述羰基化流中的所述BPL的至少一些转化成AA,以产生包含所述AA的AA流;或

[0827] (ii) 将包含BPL的所述羰基化流引导至PPL反应器,在所述PPL反应器中将所述羰

基化流中的所述BPL的至少一些转化成PPL,以产生包含PPL的PPL流,将所述PPL流引导至AA反应器(在图1中也称为第二(b)反应器),并在所述AA反应器中将所述PPL的至少一些转化成AA以产生AA流;或

[0828] (iii) 将包含PPL的所述羰基化流引导至AA反应器,并在所述AA反应器中将所述羰基化流中的所述PPL的至少一些转化成AA,以产生包含AA的AA流;或

[0829] 上文(i)-(iii)的任何组合;

[0830] 将上文(i)-(iii)的所述AA流引导至PAA反应器;和

[0831] 在所述PAA反应器中将上文(i)-(iii)的所述AA流中所述AA的至少一部分转化成聚丙烯酸(PAA)或其盐。

[0832] 45. 根据实施例44所述的方法,其包含(i)、(ii)和(iii)中的二者。

[0833] 46. 根据实施例44所述的方法,其包含(i)、(ii)和(iii)中的三者。

[0834] 47. 根据实施例44至46中任一项所述的方法,其中AA是以约200至约800千吨/年(kta)来生产。

[0835] 48. 根据实施例44至47中任一项所述的方法,其中所述AA是冰晶级丙烯酸(GAA)。

[0836] 49. 根据实施例44至47中任一项所述的方法,其中所述AA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0837] 50. 根据实施例44至47中任一项所述的方法,其中所述AA具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0838] 51. 根据实施例44至47中任一项所述的方法,其中所述AA具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0839] 52. 根据实施例44至51中任一项所述的方法,其中所述PAA基本上不含醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0840] 53. 根据实施例44至51中任一项所述的方法,其中所述PAA具有以重量计少于5%、少于4%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.9%、少于0.8%、少于0.7%、少于0.6%、少于0.5%、少于0.4%、少于0.3%、少于0.2%、少于0.1%、少于0.05%、少于0.01%或少于0.001%的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0841] 54. 根据实施例44至51中任一项所述的方法,其中所述PAA具有少于10,000ppm、1,000ppm、500ppm、100ppm、50ppm、10ppm的醛类杂质或衍生自丙烯氧化的化合物。

[0842] 55. 根据实施例44至54中任一项所述的方法,其进一步包含:

[0843] 提供来自PAA反应器的包含PAA或其盐的PAA流;

[0844] 将PAA流引导至超强吸收性聚合物(SAP)反应器;和

[0845] 在SAP反应器中将PAA流中PAA的至少一部分转化为SAP。

[0846] 56. 根据实施例55所述的方法,其中所述SAP具有少于百万分之二约1000份的残留单烯属不饱和单体。

[0847] 57. 根据实施例44至56中任一项所述的方法,其中在将乙烯转化为E0后少于一周将AA转化为PAA。

[0848] 58. 根据实施例44至56中任一项所述的方法,其中在将乙烯转化为E0后少于两天

将AA转化为PAA。

[0849] 上文已描述本发明的某些非限制性实施例。因此,应理解,本文中所述的本发明的实施例仅说明本发明的原理的应用。本文中所提到的所说明实施例的细节并不打算限制权利要求书的范围,权利要求书本身列举那些视为本发明所必需的特征。

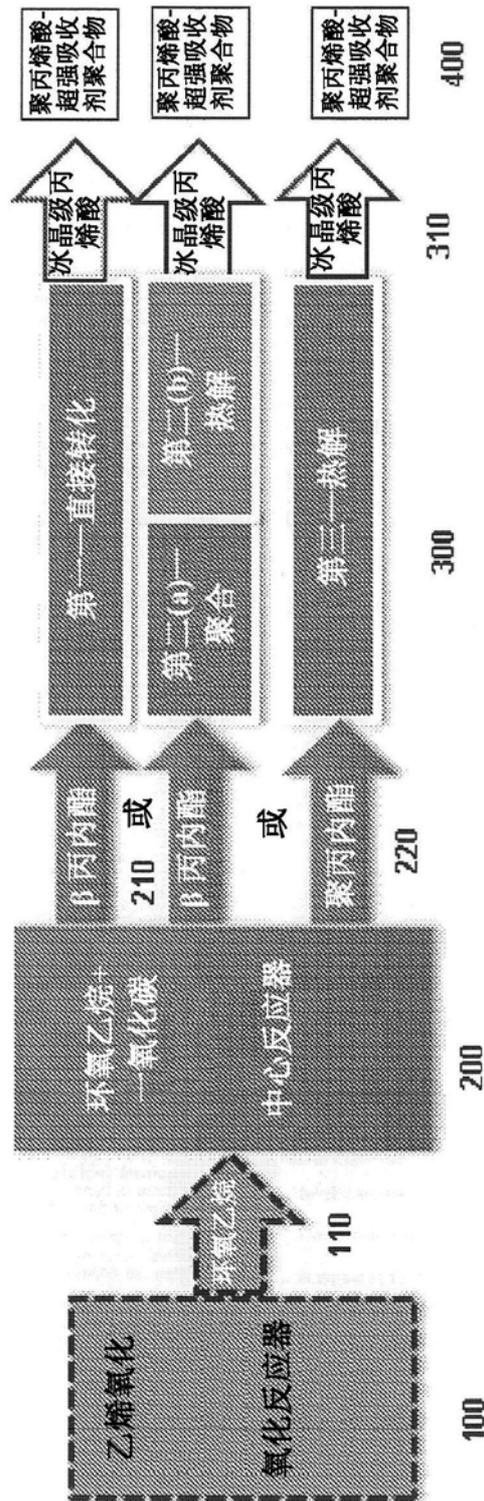


图1