



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115537432 A

(43) 申请公布日 2022. 12. 30

(21) 申请号 202211208466.1

C12M 1/12 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.30

C12M 1/02 (2006.01)

C12M 1/00 (2006.01)

(71) 申请人 安徽巨成精细化工有限公司

地址 235000 安徽省淮北市濉溪经济开发区玉兰大道99号

(72) 发明人 赵国华 王林 徐强 李伟  
石坤杰

(74) 专利代理机构 合肥市浩智运专利代理事务所(普通合伙) 34124

专利代理人 叶濛濛

(51) Int. Cl.

C12P 13/02 (2006.01)

C07C 231/24 (2006.01)

C07C 233/09 (2006.01)

C12M 1/40 (2006.01)

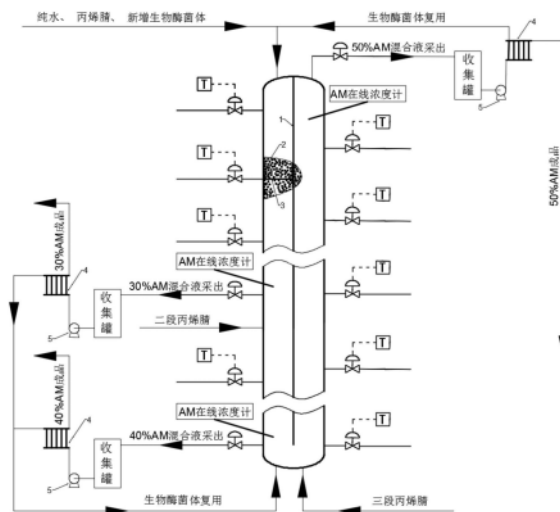
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

## (54) 发明名称

一种连续法制备丙烯酰胺的工艺及集成反应装置

## (57) 摘要

本发明涉及丙烯酰胺制备技术领域,公开了一种连续法制备丙烯酰胺的工艺及集成反应装置,制备工艺在集成反应装置中进行,由塔顶注入丙烯腈、纯水、生物酶,沿填料向下流动并生成丙烯酰胺;沿物料流动方向,依次采出部分浓度为20%~30%、30%~40%的丙烯酰胺,经酶分离膜组得生物酶注入反应塔,并与剩余物料反应生成丙烯酰胺;补入丙烯腈与剩余物料由塔底转向另一侧半塔内,继续反应生成丙烯酰胺;采出最终浓度的丙烯酰胺,经酶分离膜组得生物酶回用。本发明的有益效果在于:制备工艺高度集中在集成反应装置中进行,反应周期短、占地面积小、能效比高,且生物酶回用率高、同设备可同时采出不同浓度丙烯酰胺溶液,适于工业化生产。



1. 一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,其特征在于:所述制备工艺在集成反应装置中进行,所述集成反应装置包括反应塔和固定在反应塔内的竖向隔板,所述竖向隔板将反应塔分隔为两个半塔,竖向隔板与反应塔底部之间的未封闭空间使两个半塔连通;

所述丙烯酰胺的制备工艺包括以下步骤:

(1) 将丙烯腈、纯水、生物酶由反应塔一侧半塔的塔顶注入,进料压力使混合物料沿半塔中的填料向下流动,同时在稳定的温度条件下反应生成丙烯酰胺;

(2) 当丙烯酰胺的浓度达到20%~30%时,部分物料由反应塔的第一采出口采出,并经酶分离膜组分离得到第一浓度产物和生物酶,反应塔内剩余物料继续向下流动,并在稳定的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺;

(3) 当剩余物料反应得到丙烯酰胺的浓度达到30%~40%时,部分物料由反应塔的第二采出口采出,并经酶分离膜组分离得到第二浓度产物和生物酶;所述步骤(2)和步骤(3)中分离得到的生物酶均注入反应塔内,并与相应注入位置的剩余物料混合;

(4) 当上述生物酶与剩余物料流动至反应塔底部,同时由反应塔的底部补入丙烯腈,此时混合物料转向反应塔另一侧的半塔内,并沿填料向上流动,同时在稳定的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺;

(5) 当物料流动至反应塔另一侧半塔顶部的第三采出口采出时,由第三采出口,并经酶分离膜组分离得到第三浓度产物和生物酶,并将该生物酶回用参加初始反应。

2. 根据权利要求1所述的一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,其特征在于:所述步骤(1)中丙烯腈、纯水、生物酶的质量比为350:1200:0.4~1。

3. 根据权利要求1所述的一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,其特征在于:所述步骤(1)中反应塔顶部的进料压力和所述步骤(4)中补入丙烯腈的进料压力均为0.25~0.35Mpa;所述步骤(2)中由第一采出口采出部分物料后补充丙烯腈,且所述步骤(2)和步骤(4)中补入丙烯腈的量均为步骤(1)中丙烯腈用量的10%~15%。

4. 根据权利要求1所述的一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,其特征在于:所述步骤(2)、(3)中酶分离膜组的过滤膜孔径为0.05 $\mu$ m,生物酶的回用率 $\geq$ 99%;所述步骤(5)中酶分离膜组的过滤膜孔径为0.20 $\mu$ m,生物酶的回用率为85%~95%;所述步骤(2)和步骤(3)中分离得到的生物酶通过分别注入或一并加入的方式注入反应塔内。

5. 根据权利要求1所述的一种连续法制备丙烯酰胺的工艺及集成反应装置,其特征在于:所述反应塔内沿物料流动方向布设有多个换热管束,且每升高2~3 $^{\circ}$ C设置一层,使反应塔内部的温度稳定在18~20 $^{\circ}$ C。

6. 一种用于如权利要求1-5任一项所述连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置,其特征在于:所述集成反应装置包括反应塔、竖向隔板、换热管束、填料,所述竖向隔板固定在反应塔内,并将反应塔分隔为两个半塔;所述竖向隔板与反应塔底部之间的未封闭空间使两个半塔连通,且其中一个半塔的顶端设有进料口,另一个半塔的上部设有采出口,所述反应塔的底部还设有补料口;

所述半塔的长度方向上固定安装有多层换热管束,所述填料支撑在换热管束上并填充在相邻换热管束之间;

所述反应塔塔身的不同高度位置上还设有至少两个采出口,每个所述采出口外均对应放置有用于分离被采出物料中生物酶的酶分离膜组,分离得到的生物酶经回流管注入反应

塔内。

7. 根据权利要求6所用于连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置,其特征在于:所述竖向隔板底端延伸至塔底封头高度的一半;所述最高层填料与塔顶的距离及最低层填料与塔底的距离均为0.2~0.6m。

8. 根据权利要求6所用于连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置,其特征在于:所述反应塔内中填料采用PP多面空心球,球状的PP填料,PP多面空心球的空隙率为90%~95%。

9. 根据权利要求6所用于连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置,其特征在于:所述换热管束通过冷却水进出实现降温,所述换热管束上安装有用于控制冷却水流量的气动调节阀;所述反应塔内安装有用于监测换热管束温度的温度计,通过温度计反馈数据调节气动调节阀,实现反应塔温度的控制。

10. 根据权利要求6所用于连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置,其特征在于:所述反应塔与酶分离膜组之间设置有用于存放采出物料的收集罐和将收集罐内物料压入酶分离膜组的加压泵,所述加压泵的压力使物料在酶分离膜组内实现丙烯酰胺和生物酶的分

## 一种连续法制备丙烯酰胺的工艺及集成反应装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酰胺制备技术领域,尤其涉及一种连续法制备丙烯酰胺的工艺及集成反应装置。

### 背景技术

[0002] 丙烯酰胺是一种白色晶体化学物质,是生产聚丙烯酰胺的原料,广泛用于环境保护中的污水处理、石油三采、涂料、精细化工及造纸行业。制备丙烯酰胺的传统工艺为第一代:浓硫酸催化法;第二代:骨架铜催化法;第三代:微生物催化法。微生物催化法是以腈水合酶为主导酶,在反应容器中加入丙烯腈(AN)和水,在微生物的酶催化作用下发生水合反应,再对制得的丙烯酰胺粗溶液用膜进行过滤以分离提纯,得到去除杂质后的丙烯酰胺溶液。

[0003] 目前的生物法制备丙烯酰胺工艺主要有间歇法和连续法,间歇法生产丙烯酰胺的过程是间歇式的,每批次的发酵液都需要从接种、培养、生长、成熟、放罐等多个步骤重复进行,操作复杂、生产周期长、产品质量难以控制;而且随反应溶液中产物浓度逐渐提高以及反应周期的延长,还存在产品产率低、浓度单一的问题。

[0004] 连续法生产丙烯酰胺虽然能连续产出丙烯酰胺,但目前多为多釜串联或者单釜连续生产工艺,多釜串联生产工艺是将多级反应釜串联实现丙烯酰胺的连续化生产,但多级反应釜的反应周期长、占地面积大,每个生产周期内需补充新增40~70%的生物酶,投资高。公布号为CN105420302A的一种连续化微生物法制备丙烯酰胺的方法及装置,其物料在同一个反应釜内反应,采用的是单釜连续生产工艺,虽然解决了多级反应釜占地面积大的问题,但由于AN比重是水的80%且不溶于水,物料混合均一度的速率慢,需要对物料进行强制搅拌,产率低、能耗高,且同一设备同一时间只能产生一种浓度的丙烯酰胺溶液,难以满足当下的生产需求。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于如何提供一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,本制备工艺高度集中在集成反应装置中进行,反应周期短、占地面积小、能效比高,且生物酶回用率高、同设备可同时采出不同浓度的丙烯酰胺溶液,适于工业化生产。

[0006] 本发明通过以下技术手段实现解决上述技术问题:

[0007] 本发明一方面提出一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,所述制备工艺在集成反应装置中进行,所述集成反应装置包括反应塔和固定在反应塔内的竖向隔板,所述竖向隔板将反应塔分隔为两个半塔,竖向隔板与反应塔底部之间的未封闭空间使两个半塔连通;

[0008] 所述丙烯酰胺的制备工艺包括以下步骤:

[0009] (1) 将丙烯腈、纯水、生物酶由反应塔一侧半塔的塔顶注入,进料压力使混合物料沿半塔中的填料向下流动,同时在稳定的温度条件下反应生成丙烯酰胺;

[0010] (2) 当丙烯酰胺的浓度达到20%~30%时,部分物料由反应塔的第一采出口采出,

并经酶分离膜组分离得到第一浓度产物和生物酶,反应塔内剩余物料继续向下流动,并在稳定的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺;

[0011] (3) 当剩余物料反应得到丙烯酰胺的浓度达到30%~40%时,部分物料由反应塔的第二采出口采出,并经酶分离膜组分离得到第二浓度产物和生物酶;所述步骤(2)和步骤(3)中分离得到的生物酶均注入反应塔内,并与相应注入位置的剩余物料混合;

[0012] (4) 当上述生物酶与剩余物料流动至反应塔底部,同时由反应塔的底部补入丙烯腈,此时混合物料转向反应塔另一侧的半塔内,并沿填料向上流动,同时在稳定的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺;

[0013] (5) 当物料流动至反应塔另一侧半塔顶部的第三采出口时,由第三采出口采出,并经酶分离膜组分离得到第三浓度产物和生物酶,并将该生物酶回用参加初始反应。

[0014] 有益效果:本申请采用装有竖向隔板的反应塔作为反应主容器,原料进入反应塔后沿填料流动并混合,同时反应产生丙烯酰胺;随着各物料的不断流动和混合,产生丙烯酰胺的浓度沿其流动方向逐渐增大,此时即可从反应塔不同采出口得到不同浓度的丙烯酰胺,实现同设备同时采出不同浓度的丙烯酰胺溶液,便于客户根据需求进行分段式提取不同含量的丙烯酰胺。

[0015] 本申请中浓度在40%以内的丙烯酰胺在反应塔一侧的半塔内合成;浓度在40%以上的丙烯酰胺在反应塔另一侧的半塔内合成,占用反应塔一半的流程空间,提供了充足的反应时间,同时经酶分离膜组分离回用的生物酶和反应塔底部补入新的丙烯腈有效地促进了丙烯酰胺的生成,进一步提高了丙烯酰胺生成的速率和产率。

[0016] 本申请的制备工艺高度集中在集成反应装置中进行,兼具了间歇法和连续法优点,一方面,将横向占地的多釜反应设备变为竖向占用空间的塔式反应器,反应周期短、设备占地少,降低了固定资产投资;同时借助反应塔顶部的进料压力推动物料在反应塔内流动,流经填料的过程中自然形成混匀状态,无需额外的动力对物料进行搅拌,降低了设备运转能耗;另一方面,本申请不同步骤中不同浓度采出物料经分离后,生物酶均立刻回用到反应塔内并参与后续反应,不仅实现了生物酶的无限次循环回用,还很好地利用了生物酶强壮的有效生命周期,从而在每一生产循环过程中仅需补充少量新生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量;另外,本申请工艺中生物酶采用边分离边回用的方式,减少了中间生物酶贮存和从贮存罐到反应器的再次运输动力,具有投资少、能耗低、能效比高的优点。

[0017] 优选的,所述步骤(1)中丙烯腈、纯水、生物酶的质量比为350:1200:0.4~1。

[0018] 有益效果:实际生产过程中,使用者可根据实际需要,设计调整各原料的比例,进而得到所需浓度的丙烯酸。

[0019] 优选的,所述步骤(1)中反应塔顶部的进料压力和所述步骤(4)中补入丙烯腈的进料压力均为0.25~0.35Mpa。

[0020] 有益效果:本申请借助反应塔顶部的进料压力,转化为物料沿反应塔流动的推动动力和混合动力;当物料沿另一侧半塔向上流动时,补入丙烯腈的进料压力进一步增强了物料流动的推动动力和混合动力,确保物料在反应塔内的顺利流动。

[0021] 优选的,所述步骤(2)中由第一采出口采出部分物料后补充丙烯腈,且所述步骤(2)和步骤(4)中补入丙烯腈的量均为步骤(1)中丙烯腈用量的10%~15%。

[0022] 优选的,所述步骤(2)、(3)中酶分离膜组的过滤膜孔径为 $0.05\sim 0.15\mu\text{m}$ ,生物酶的回用率 $\geq 99\%$ ;所述步骤(5)中酶分离膜组的过滤膜孔径为 $0.15\sim 0.35\mu\text{m}$ ,生物酶的回用率为 $85\%\sim 95\%$ 。

[0023] 有益效果:本申请将生物酶分离后即回用到系统中参与下一步反应,有效生命周期强、机械损耗小,实现生物酶的无限次循环回用,每个循环生产过程中仅需补充 $5\%\sim 16\%$ 新生物酶就可保持理想的产率,远远低于间歇法和连续法的 $40\%\sim 70\%$ 的新增添加量,大大降低了生物酶的用量,进一步降低了制备成本。

[0024] 优选的,所述步骤(2)和步骤(3)中分离得到的生物酶通过分别注入或一并加入的方式注入反应塔内。

[0025] 优选的,所述反应塔内沿物料流动方向布设有多个换热管束,且每升高 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 设置一层,使反应塔内部的温度稳定在 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

[0026] 有益效果:本申请通过设置多层换热管束,将丙烯酰胺生成过程中产生的热量带走,实现精准控温,使反应塔的温度稳定在 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,有利于确保反应速率和产率。

[0027] 本发明另一方面提出一种用于上述连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置,所述集成反应装置包括反应塔、竖向隔板、换热管束、填料,所述竖向隔板固定在反应塔内,并将反应塔分隔为两个半塔;所述竖向隔板与反应塔底部之间的未封闭空间使两个半塔连通,且其中一个半塔的顶端设有进料口,另一个半塔的上部设有采出口,所述反应塔的底部还设有补料口;

[0028] 所述半塔的长度方向上固定安装有多层换热管束,所述填料支撑在换热管束上并填充在相邻换热管束之间;

[0029] 所述反应塔塔身的不同高度位置上还设有至少两个采出口,每个所述采出口外均对应放置有用于分离被采出物料中生物酶的酶分离膜组,分离得到的生物酶经回流管注入反应塔内。

[0030] 有益效果:本申请的集成反应装置使用时,丙烯腈、纯水、生物酶等原料由进料口注入反应塔内,物料在进料一侧半塔的填料内流动混合,同时反应生成丙烯酰胺,且沿物料流动方向丙烯酰胺的浓度逐渐升高,使用者根据生产需要,在对应的采出口采出所需浓度的丙烯酰胺,实现同设备同时采出不同浓度的丙烯酰胺溶液。在合成过程中,通过控制换热管束使反应塔温度保持在固定的范围内,防止反应过程产生的热量导致温度升高不利于反应的正向进行。另外,酶分离膜组分离得到的生物酶回流入反应塔内,一方面减少了新生物酶的投加量,降低成本;另一方面,当反应塔内的反应趋于平衡时,通过补料口补入新的丙烯腈以及回流的生物酶,增大原料的浓度,促进反应的正向进行,进一步提高产率。

[0031] 优选的,所述竖向隔板底端延伸至塔底封头高度的一半;所述最高层填料与塔顶的距离及最低层填料与塔底的距离均为 $0.2\sim 0.6\text{m}$ 。

[0032] 有益效果:本申请的竖向隔板底端延伸至塔底封头高度的一半,且最低层填料的与塔底之间留有空间,为物料由一侧半塔转向另一侧提供了充足的空间;最高层填料与塔顶之间留有空间,有利于物料汇总,不至于堵塞料孔。

[0033] 优选的,所述反应塔内中填料采用PP多面空心球,球状的PP填料,PP多面空心球的空隙率为 $90\%\sim 95\%$ 。

[0034] 有益效果:本申请的反应塔内使用空隙率为 $90\%\sim 95\%$ 的PP多面空心球,其中分

布的多个片状球瓣沿中心轴呈放射形布置,使填料形成较大的孔隙率,有利于物料流动过程中保持混合均匀状态。

[0035] 优选的,所述换热管束通过冷却水进出实现降温,所述换热管束上安装有用于控制冷却水流量的气动调节阀;所述反应塔内安装有用于监测换热管束温度的温度计,通过温度计反馈数据调节气动调节阀,实现反应塔温度的控制。

[0036] 有益效果:本申请通过温度计反馈数据调节气动调节阀,以控制冷却水流量使相邻换热管束的温度差在 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ ,实现多点精准控温,使反应塔温度保持在稳定的范围内,有利于正向合成丙烯酰胺,进而提高丙烯酰胺的生成速率和产率。

[0037] 优选的,所述反应塔与酶分离膜组之间设置有用于存放采出物料的收集罐和将收集罐内物料压入酶分离膜组的加压泵,所述加压泵的压力使物料在酶分离膜组内实现丙烯酰胺和生物酶的分离。

[0038] 有益效果:本申请中反应塔采出的物料进入收集罐内,然后由加压泵压入酶分离膜组,使物料在酶分离膜组内边流动边分离,丙烯酰胺透过滤膜滤出,生物酶菌体在滤膜内侧浓度逐步升高,直至流出酶分离膜组,并回流至反应塔内继续参与反应。

[0039] 本发明的优点在于:

[0040] 1.本申请采用装有竖向隔板的反应塔作为反应主容器,原料进入反应塔后沿填料流动并混合,同时反应产生丙烯酰胺;随着各物料的不断流动和混合,产生丙烯酰胺的浓度沿其流动方向逐渐增大,此时即可从反应塔不同采出口得到不同浓度的丙烯酰胺,实现同设备同时采出不同浓度的丙烯酰胺溶液,便于客户根据需求进行分段式提取不同含量的丙烯酰胺。

[0041] 2.本申请中浓度在40%以内的丙烯酰胺在反应塔一侧的半塔内合成;浓度在40%以上的丙烯酰胺在反应塔另一侧的半塔内合成,占用反应塔一半的流程空间,提供了充足的反应时间,同时经酶分离膜组分离回用的生物酶和反应塔底部补入新的丙烯腈有效地促进了丙烯酰胺的生成,进一步提高了丙烯酰胺生成的速率和产率。

[0042] 3.本申请的制备工艺高度集中在集成反应装置中进行,兼具了间歇法和连续法优点,一方面,将横向占地的多釜反应设备变为竖向占用空间的塔式反应器,反应周期短、设备占地少,降低了固定资产投资;同时借助反应塔顶部的进料压力推动物料在反应塔内流动,流经填料的过程中自然形成混匀状态,无需额外的动力对物料进行搅拌,降低了设备运转能耗;一方面,本申请不同步骤中不同浓度采出物料经分离后,生物酶均立刻回用到反应塔内并参与后续反应,不仅实现了生物酶的无限次循环回用,还很好地利用了生物酶强壮的有效生命周期,从而在每一生产循环过程中仅需补充少量新生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量;另外,本申请工艺中生物酶采用边分离边回用的方式,减少了中间生物酶贮存和从贮存罐到反应器的再次运输动力,具有投资少、能耗低、能效比高的优点。

## 附图说明

[0043] 图1为本申请实施例1中集成反应装置的整体结构示意图。

[0044] 图2为本申请实施例1中换热管束的结构示意图。

[0045] 图3为本申请实施例1中酶分离膜组的结构示意图。

[0046] 附图标记说明:

[0047] 1、竖向隔板;2、填料;3、换热管束;4、酶分离膜组;5、加压泵。

### 具体实施方式

[0048] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0049] 下述实施例中所用的试验材料和试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0050] 实施例中未注明具体技术或条件者,均可以按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。

[0051] 实施例1

[0052] 本实施例一方面提供一种用于连续法制备丙烯酰胺工艺的集成反应装置。如图1所示,集成反应装置包括反应塔、竖向隔板1、换热管束3、填料2、收集罐、酶分离膜组4以及加压泵5。反应塔呈圆柱体形,其长度方向竖直。竖向隔板1采用不锈钢板,其顶端和侧壁均与反应塔的内壁贴合并固定连接,以此将反应塔分隔为左侧半塔和右侧半塔。竖向隔板1的底端延伸至塔底封头高度的一半,且竖向隔板1与反应塔底部之间的未封闭空间使左、右侧两个半塔连通。

[0053] 如图2所示,换热管束3由换热管以螺旋方式形成半圆盘状,且螺线状换热管相邻位置间留有供物料通过的间隙。图中线条为管道的示意图,左侧为三个并联的入水口、右侧为三个并联的出水口,箭头表示冷却水的流动方向。换热管束3水平固定在反应塔内,且其沿半塔的长度方向设有多层,相邻换热管束3之间的距离为0.5~2m,从第一层管束间最短至最后一层之间距离是逐步增加的。换热管束3上设有进水口和出水口,进水口与冷却水连接,冷却水流经换热管束3时与反应塔进行热交换,然后由出水口排出,实现反应塔内部降温。填料2采用直径为38mm的球状PP多面空心球,其支撑在换热管束3上,并填充在相邻换热管束3之间,填充后填料2的空隙率为90~95%。且最高层填料2距离塔顶0.5m,最低层填料2距离塔底0.5m。

[0054] 如图1所示,左侧半塔的顶端设有进料口、下部设有第一采出口、底部设有第二采出口,右侧半塔的顶端设有第三采出口,反应塔的底部设有补料口。使用时,通过物料泵将按照设定质量比的丙烯腈、纯水、生物酶由进料口注入左侧半塔内,此时各物料受重力和进口压力的推动作用,沿左侧半塔向下流动,并在填料2的搅动下混合均匀,同时反应生成丙烯酰胺。

[0055] 如图1所示,收集罐设有三个,三个收集罐分别放置在第一采出口、第二采出口、第三采出口的外侧,每个采出口的物料均通过出料管输送到对应的收集罐内。出料管上安装有出料控制阀,以控制相应采出口物料的采出。反应塔内还安装有在线丙烯酰胺浓度检测仪,在丙烯酰胺合成的过程中,当左侧半塔内丙烯酰胺浓度达到30%时,控制第一采出口的出料控制阀,使第一采出口打开,此时部分浓度为30%的丙烯酰胺混合液由第一采出口采出,并进入与其对应的收集罐内,同时由第一采出口的下方补入丙烯腈,使其与反应塔内剩余物料继续反应生成丙烯酰胺;同理,当左侧半塔内丙烯酰胺浓度达到40%时,部分40%的



丙烯酰胺混合液由第二采出口采出,并进入与其对应的收集罐内,剩余物料继续反应生成丙烯酰胺;而当剩余物料流动至左侧半塔底部时,由竖向隔板1与反应塔底部之间的未封闭空间转向右侧半塔,同时由补料口补入丙烯腈,补入物料的压力提供推动力,使新补入的丙烯腈随剩余物料沿右侧半塔向上流动,继续反应生成丙烯酰胺;当丙烯酰胺浓度达到50%时,右侧半塔中的物料由第三采出口全部采出,并进入与其对应的收集罐内,实现同设备同时采出不同浓度丙烯酰胺。

[0056] 如图3所示,酶分离膜组4采用现有的中空纤维模组设备,包括膜组框和过滤膜,膜组框为PP外壳,过滤膜采用聚醚砜膜,其安装在膜组框内。加压泵5安装在酶分离膜组4和收集罐之间,加压泵5将收集罐内贮存的物料泵送至酶分离膜组4内,物料在膜组框内流动,并通过过滤膜分离,以此实现物料中丙烯酰胺与生物酶的分离。结合图1所示,酶分离膜组4和加压泵5对应三个采出口均设有三个,其中第一采出口与第二采出口对应酶分离膜组4中过滤膜的孔径为 $0.05\mu\text{m}$ ,第三采出口对应酶分离膜组4中过滤膜的孔径为 $0.20\mu\text{m}$ 。

[0057] 如图1所示,当第一采出口的物料泵入酶分离膜组4内后,分离出浓度为30%的丙烯酰胺溶液和生物酶;当第二采出口的物料泵入酶分离膜组4内后,分离出浓度为40%的丙烯酰胺溶液和生物酶;这两个酶分离膜组4通过同一个回流管与反应塔的底部连通,使分离得到的生物酶回流至反应塔内,并与反应塔内剩余物料、新补入丙烯腈一同反应生成丙烯酰胺,此时生物酶的回用率 $\geq 99\%$ 。当第三采出口的物料泵入酶分离膜组4内后,分离出浓度为50%的丙烯酰胺溶液和生物酶,该酶分离膜组4通过回流管接入进料口,使分离得到的生物酶回流至反应塔内,参加初始反应生成丙烯酰胺。通过对采出丙烯酰胺混合液中生物酶进行边分离边回收再利用的方式,有效降低了生物酶的用量。

[0058] 如图1所示,反应塔内安装有温度计,温度计采用Pt100双金属温度计,其靠近换热管束3设置,以监测反应塔内换热管束3的温度。换热管束3的进水口位置安装有气动调节阀,工作时,生成丙烯酰胺的过程中放热导致反应塔温度升高,此时根据温度计反馈的数据调节气动调节阀,以此控制冷却水流量,使相邻层换热管束3之间的温度差控制在 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ ,进而控制反应塔内部整体的温度在 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,有利于丙烯酰胺的生成。气动调节阀和温度计均通过 $4\sim 20\text{mA}$ 信号接入DCS系统,温度计将测定的温度值传输至DCS系统,DCS系统自动控制气动调节阀调节冷却水流量,实现反应塔温度的自动控制。

[0059] 本实施例另一方面提供一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,该工艺在上述集成反应装置中进行,包括以下步骤:

[0060] (1) 按照350:1200:1的质量比,通过物料泵的加压作用,将丙烯腈、纯水、生物酶由左侧半塔的进料口注入,重力和 $0.35\text{Mpa}$ 的进料压力使混合物料沿左侧半塔中的填料向下流动并混合均匀,同时在 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下反应生成丙烯酰胺。

[0061] (2) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酰胺的浓度达到30%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第一采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第一浓度产物和生物酶,由第一采出口采出的物料包括20%的固型生物酶菌体细胞80%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为30%;由第一采出口的下方补入初始丙烯腈用量13%的丙烯腈,使其与反应塔内反应塔内剩余物料继续向下流动,并在 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺。

[0062] (3) 根据在线丙烯酸酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酸酰胺的浓度达到40%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第二采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第二浓度产物和生物酶,由第二采出口采出的物料包括27%的固型生物酶菌体细胞73%的丙烯酸酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酸酰胺的浓度不变,则分离得到第二浓度产物的浓度仍为40%;将本步骤与步骤(2)分离得到的生物酶一并注入反应塔的底部,并与剩余物料混合,此过程中生物酶的回用率 $\geq 99\%$ 。

[0063] (4) 当上述生物酶与剩余物料混合液流动至反应塔底部时,混合物料转向右侧半塔内,同时由补料口补入初始丙烯晴用量10%的丙烯腈,通过物料泵提供0.25Mpa的压力作为补入物料和剩余物料的推动力,使新补入的丙烯腈随剩余物料沿右侧半塔向上流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酸酰胺。

[0064] (5) 根据在线丙烯酸酰胺浓度检测仪反馈的数据,当丙烯酸酰胺浓度达到50%时,由右侧半塔顶部的第三采出口全部采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第三浓度产物和生物酶,由第三采出口采出的物料包括27%的固型生物酶菌体细胞73%的丙烯酸酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酸酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为50%;将该步骤分离得到生物酶回流至反应塔内,参加初始反应生成丙烯酸酰胺,此过程中生物酶的回用率为95%。

[0065] 在本申请的集成反应装置中进行连续法制备丙烯酸酰胺工艺时,每吨丙烯酸酰胺所需生物酶的参与量为140公斤,生物酶的回用量达133公斤,即生物酶的回用率可达95%;在下一个丙烯酸酰胺制备工艺中,补充7公斤生物酶即可满足生产需求,即补充5%的生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量。

[0066] 实施例2

[0067] 本实施例提供一种连续法制备丙烯酸酰胺的工艺,该工艺在与实施例1相同的集成反应装置中进行。连续法制备丙烯酸酰胺的工艺包括以下步骤:

[0068] (1) 按照350:1200:0.7的质量比,通过物料泵的加压作用,将丙烯腈、纯水、生物酶由左侧半塔的进料口注入,重力和0.30Mpa的进料压力使混合物料沿左侧半塔中的填料向下流动并混合均匀,同时在18~20℃的温度条件下反应生成丙烯酸酰胺。

[0069] (2) 根据在线丙烯酸酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酸酰胺的浓度达到25%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第一采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第一浓度产物和生物酶,由第一采出口采出的物料包括25%的固型生物酶菌体细胞75%的丙烯酸酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酸酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为25%;由第一采出口的下方补入初始丙烯晴用量10%的丙烯腈,使其与反应塔内反应塔内剩余物料继续向下流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酸酰胺。

[0070] (3) 根据在线丙烯酸酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酸酰胺的浓度达到35%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第二采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第二浓度产物和生物酶,由第二采出口采出的物料包括23%的固型生物酶菌体细胞77%的丙烯酸酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酸酰胺的浓度不变,则分离得到第二浓度产物的浓度仍为35%;将本步骤与步骤(2)分离得到的生物酶一并注入反应塔的底部,并与剩余物料混合,此过程中生物酶的回用率 $\geq 99\%$ 。

[0071] (4) 当上述生物酶与剩余物料混合液流动至反应塔底部时,混合物料转向右侧半塔内,同时由补料口补入初始丙烯晴用量15%的丙烯腈,通过物料泵提供0.35Mpa的压力作为补入物料和剩余物料的推动力,使新补入的丙烯腈随剩余物料沿右侧半塔向上流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺。

[0072] (5) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当丙烯酰胺浓度达到50%时,由右侧半塔顶部的第三采出口全部采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第三浓度产物和生物酶,由第三采出口采出的物料包括25%的固型生物酶菌体细胞75%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为50%;将该步骤分离得到生物酶回流至反应塔内,参加初始反应生成丙烯酰胺,此过程中生物酶的回用率为90%。

[0073] 在本申请的集成反应装置中进行连续法制备丙烯酰胺工艺时,每吨丙烯酰胺所需生物酶的参与量为130公斤,生物酶的回用量达117公斤,即生物酶的回用率可达90%;在下一个丙烯酰胺制备工艺中,补充13公斤生物酶即可满足生产需求,即补充10%的生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量。

[0074] 实施例3

[0075] 本实施例提供一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,该工艺在与实施例1相同的集成反应装置中进行。连续法制备丙烯酰胺的工艺包括以下步骤:

[0076] (1) 按照350:1200:0.4的质量比,通过物料泵的加压作用,将丙烯腈、纯水、生物酶由左侧半塔的进料口注入,重力和0.25Mpa的进料压力使混合物料沿左侧半塔中的填料向下流动并混合均匀,同时在18~20℃的温度条件下反应生成丙烯酰胺。

[0077] (2) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酰胺的浓度达到20%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第一采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第一浓度产物和生物酶,由第一采出口采出的物料包括30%的固型生物酶菌体细胞70%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为20%;由第一采出口的下方补入初始丙烯晴用量15%的丙烯腈,使其与反应塔内反应塔内剩余物料继续向下流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺。

[0078] (3) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酰胺的浓度达到38%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第二采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第二浓度产物和生物酶,由第二采出口采出的物料包括30%的固型生物酶菌体细胞70%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第二浓度产物的浓度仍为38%;将本步骤与步骤(2)分离得到的生物酶一并注入反应塔的底部,并与剩余物料混合,此过程中生物酶的回用率 $\geq 99\%$ 。

[0079] (4) 当上述生物酶与剩余物料混合液流动至反应塔底部时,混合物料转向右侧半塔内,同时由补料口补入初始丙烯晴用量13%的丙烯腈,通过物料泵提供0.30Mpa的压力作为补入物料和剩余物料的推动力,使新补入的丙烯腈随剩余物料沿右侧半塔向上流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺。

[0080] (5) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当丙烯酰胺浓度达到50%时,由右侧半塔顶部的第三采出口全部采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶

分离膜组分离得到第三浓度产物和生物酶,由第三采出口采出的物料包括30%的固型生物酶菌体细胞70%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为50%;将该步骤分离得到生物酶回流至反应塔内,参加初始反应生成丙烯酰胺,此过程中生物酶的回用率为85%。

[0081] 在本申请的集成反应装置中进行连续法制备丙烯酰胺工艺时,每吨丙烯酰胺所需生物酶的参与量为120公斤,生物酶的回用量达101公斤,即生物酶的回用率可达85%;在下一个丙烯酰胺制备工艺中,补充19公斤生物酶即可满足生产需求,即补充16%的生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量。

[0082] 实施例4

[0083] 本实施例提供一种连续法制备丙烯酰胺的工艺,该工艺在与实施例1相同的集成反应装置中进行。连续法制备丙烯酰胺的工艺包括以下步骤:

[0084] (1) 按照350:1200:1的质量比,通过物料泵的加压作用,将丙烯腈、纯水、生物酶由左侧半塔的进料口注入,重力和0.35Mpa的进料压力使混合物料沿左侧半塔中的填料向下流动并混合均匀,同时在18~20℃的温度条件下反应生成丙烯酰胺。

[0085] (2) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酰胺的浓度达到30%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第一采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第一浓度产物和生物酶,由第一采出口采出的物料包括20%的固型生物酶菌体细胞80%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为30%;由第一采出口的下方补入初始丙烯腈用量13%的丙烯腈,使其与反应塔内反应塔内剩余物料继续向下流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺。

[0086] (3) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当反应塔内丙烯酰胺的浓度达到40%时,根据生产需要将部分物料由反应塔的第二采出口采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第二浓度产物和生物酶,由第二采出口采出的物料包括27%的固型生物酶菌体细胞73%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第二浓度产物的浓度仍为40%;将本步骤与步骤(2)分离得到的生物酶一并注入反应塔的底部,并与剩余物料混合,此过程中生物酶的回用率 $\geq 99\%$ 。

[0087] (4) 当上述生物酶与剩余物料混合液流动至反应塔底部时,混合物料转向右侧半塔内,同时由补料口补入初始丙烯腈用量15%的丙烯腈,通过物料泵提供0.30Mpa的压力作为补入物料和剩余物料的推动力,使新补入的丙烯腈随剩余物料沿右侧半塔向上流动,并在18~20℃的温度条件下继续反应生成丙烯酰胺。

[0088] (5) 根据在线丙烯酰胺浓度检测仪反馈的数据,当丙烯酰胺浓度达到55%时,由右侧半塔顶部的第三采出口全部采出,进入收集罐后,由加压泵泵送至酶分离膜组内,并经酶分离膜组分离得到第三浓度产物和生物酶,由第三采出口采出的物料包括30%的固型生物酶菌体细胞70%的丙烯酰胺水溶液,膜分离前后丙烯酰胺的浓度不变,则分离得到第一浓度产物的浓度仍为55%;将该步骤分离得到生物酶回流至反应塔内,参加初始反应生成丙烯酰胺,此过程中生物酶的回用率为95%。

[0089] 在本申请的集成反应装置中进行连续法制备丙烯酰胺工艺时,每吨丙烯酰胺所需生物酶的参与量为140公斤,生物酶的回用量达130公斤,即生物酶的回用率可达93%;在下

一个丙烯酰胺制备工艺中,补充10公斤生物酶即可满足生产需求,即补充7%的生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量。

[0090] 对比例1

[0091] 本对比例提供一种间歇法制备丙烯酰胺的工艺,该工艺在单个反应釜中进行,反应釜内的温度保持在18~20℃。间歇法制备丙烯酰胺的工艺包括以下步骤:

[0092] (1) 按照1200:1的质量比,将纯水、生物酶一次性注入反应釜中,然后启动物料泵将丙烯腈泵送至反应釜中,使反应釜内各物料之间相互反应生成丙烯酰胺,反应期间,通过调节流量控制丙烯腈的投料速度,使丙烯酰胺浓度随丙烯腈总量的增加而增加,直至达到设定浓度而停止反应。

[0093] (2) 反应结束后,将反应釜中的物料采出,并经酶分离膜组分离得到生物酶和丙烯酰胺溶液;将分离得到的生物酶进行回用,再添加纯水和40%~70%的生物酶一次性注入反应釜中,以进行下一周期的反应。

[0094] 由于间歇法制备丙烯酰胺工艺在单个反应釜中进行,同一设备同一时间只能产生一种浓度的丙烯酰胺溶液;而且反应过程中需要对物料进行强制搅拌,导致丙烯酰胺制备的能耗增加;另外,间歇法的生物酶回用率明显低于本申请的制备工艺,且间歇法经5~6次周期后,生物酶总体排放,生物酶的用量也大大增加。

[0095] 对比例2

[0096] 本对比例提供一种传统的连续法制备丙烯酰胺工艺,该工艺在多个串联的反应釜中进行,反应釜共设有9个,9个反应釜由高到低依次设置,相邻反应釜间的物料通过高度差自流,实现物料在各反应釜之间的输送。每个反应釜内都设有用于搅拌物料的搅拌装置,且每个反应釜内的温度保持在18~20℃。其中,第一个反应釜为进料釜,第4、7个反应釜为添料釜,第3、6、9个反应釜为采出釜。

[0097] 传统的连续法制备丙烯酰胺工艺包括以下步骤:

[0098] (1) 按照350:1200:1的质量比,将丙烯腈、纯水、生物酶注入第一个反应釜中,上述物料混合均匀后,将物料输送至第2个反应釜中进行反应生成丙烯酰胺。

[0099] (2) 将第2个反应釜的物料输送至第3个反应釜中,当物料在第3个反应釜中进一步反应至丙烯酰胺的浓度达到30%后,由出料口采出部分物料。

[0100] (3) 将第3个反应釜中剩余物料继续输送至第4个反应釜中,并通过进料口向其中补充丙烯腈,且丙烯腈的添加量为初始丙烯腈用量的10%;此时第4个反应釜中的物料继续反应生成丙烯酰胺,然后输送至第5个反应釜中,继续反应后当进一步输送到第6个反应釜中,当丙烯酰胺的浓度达到40%后,由第6个反应釜的出料口采出部分物料。

[0101] (4) 参照步骤(3)的操作,在第7个反应釜中添加初始丙烯腈用量10%的丙烯腈,经第8个反应釜继续反应后,由第9个反应釜采出丙烯酰胺浓度为50%的物料;

[0102] (5) 将第3、6、9个反应釜采出的物料分别经酶分离膜组分离得到生物酶和丙烯酰胺溶液,第3、6、9个反应釜产物分离得到丙烯酰胺溶液中丙烯酰胺的浓度分别为30%、40%、50%;将分离得到的生物酶均贮存于菌体罐内,待本次制备工艺结束后,将上述贮存于菌体罐内的生物酶输送至第一个反应釜的进料口进行回用。

[0103] 本对比例采用传统的连续法制备丙烯酰胺,每吨丙烯酰胺所需生物酶的参与量为120公斤,其采出物料中的生物酶分离后集中贮存,再一并输送至第一个反应釜进行回用,

最终生物酶的回用量仅48公斤,即生物酶的回用率仅40%;在下一个丙烯酰胺制备工艺中,需补充72公斤生物酶才能满足生产需求,在相同的产率要求下,生物酶的用量大大增加;另外,与传统的连续法相比,本申请制备工艺高度集中在集成反应装置中进行,具有反应周期短、设备占地少的高的优点;而且对比能量消耗可知,本申请制备工艺的单位电量消耗仅为传统法的30%~45%,具有投资少、能耗低、能效比高的优点。

[0104] 本申请的实施原理为:本申请采用装有竖向隔板的反应塔作为反应主容器,原料进入反应塔后沿填料流动并混合,同时反应产生丙烯酰胺;随着各物料的不断流动和混合,产生丙烯酰胺的浓度沿其流动方向逐渐增大,此时即可从反应塔不同采出口得到不同浓度的丙烯酰胺,实现同设备同时采出不同浓度的丙烯酰胺溶液,便于客户根据需求进行分段式提取不同含量的丙烯酰胺。

[0105] 本申请中浓度在40%以内的丙烯酰胺在反应塔一侧的半塔内合成;浓度在40%以上的丙烯酰胺在反应塔另一侧的半塔内合成,占用反应塔一半的流程空间,提供了充足的反应时间,同时经酶分离膜组分离回用的生物酶和反应塔底部补入新的丙烯腈有效地促进了丙烯酰胺的生成,进一步提高了丙烯酰胺生成的速率和产率。

[0106] 本申请的制备工艺高度集中在集成反应装置中进行,兼具了间歇法和连续法优点,一方面,将横向占地的多釜反应设备变为竖向占用空间的塔式反应器,反应周期短、设备占地少,降低了固定资产投资;同时借助反应塔顶部的进料压力推动物料在反应塔内流动,流经填料的过程中自然形成混匀状态,无需额外的动力对物料进行搅拌,降低了设备运转能耗;另一方面,本申请不同步骤中不同浓度采出物料经分离后,生物酶均立刻回用到反应塔内并参与后续反应,每吨丙烯酰胺所需生物酶的参与量为120~140公斤,生物酶的回用量达101~133公斤,即生物酶的回用率可达85%~95%;在下一个丙烯酰胺制备工艺中,补充7~19公斤生物酶即可满足生产需求,不仅实现了生物酶的无限次循环回用,还很好地利用了生物酶强壮的有效生命周期,从而在每一生产循环过程中仅需补充6~16%的新生物酶就可保持理想的产率,大大降低了生物酶的用量;另外,本申请工艺中生物酶采用边分离边回用的方式,减少了中间生物酶贮存和从贮存罐到反应器的再次运输动力,具有投资少、能耗低、能效比高的优点。

[0107] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

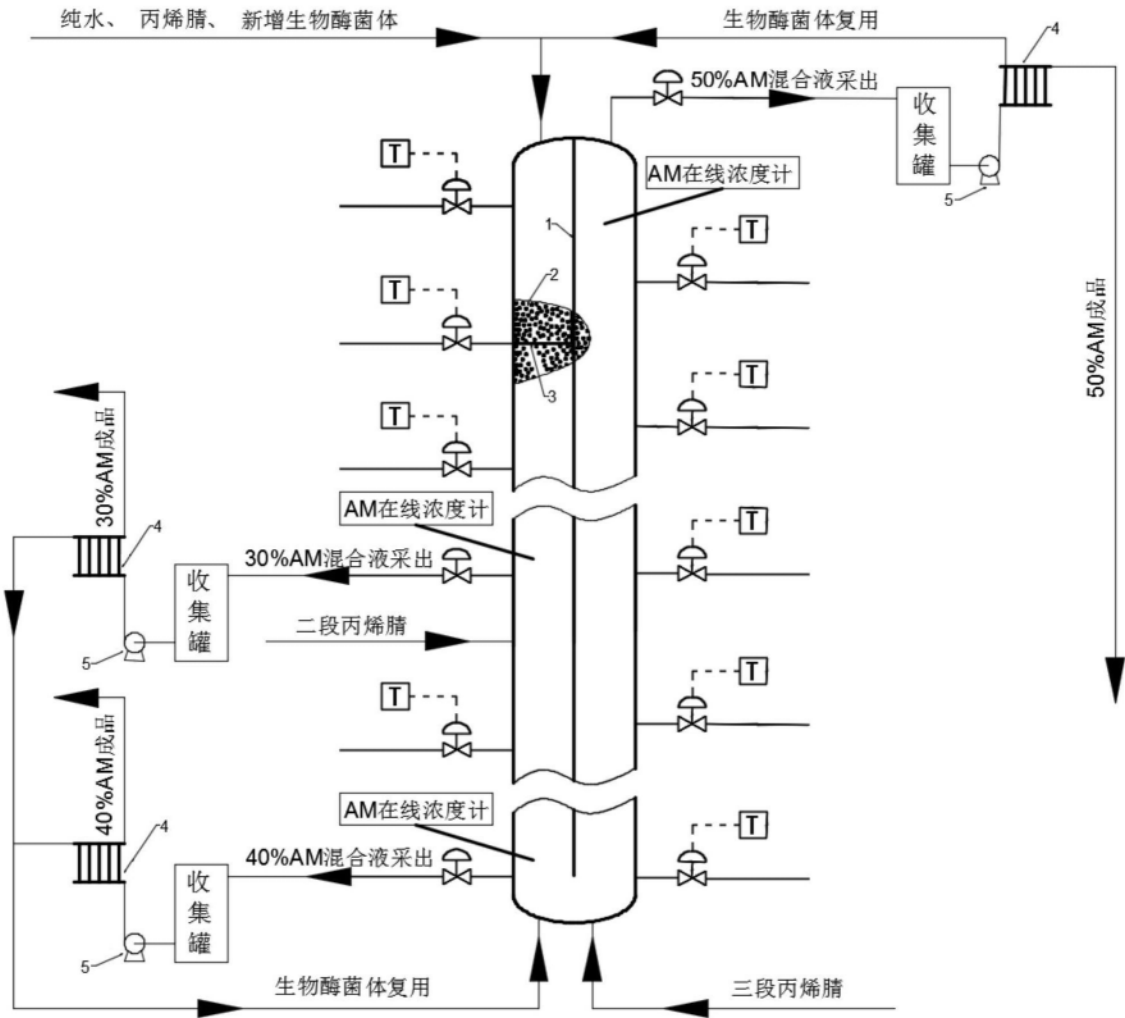


图1

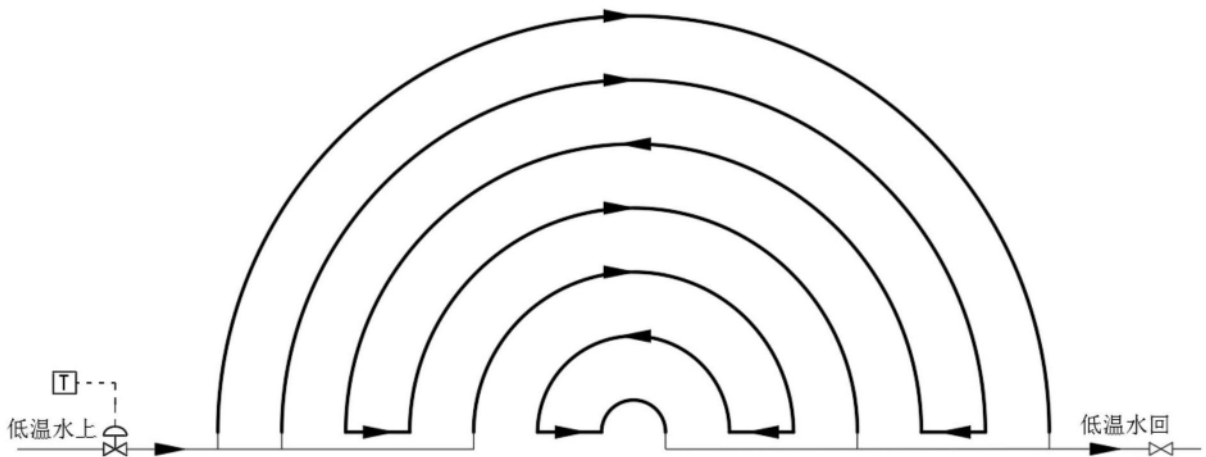


图2

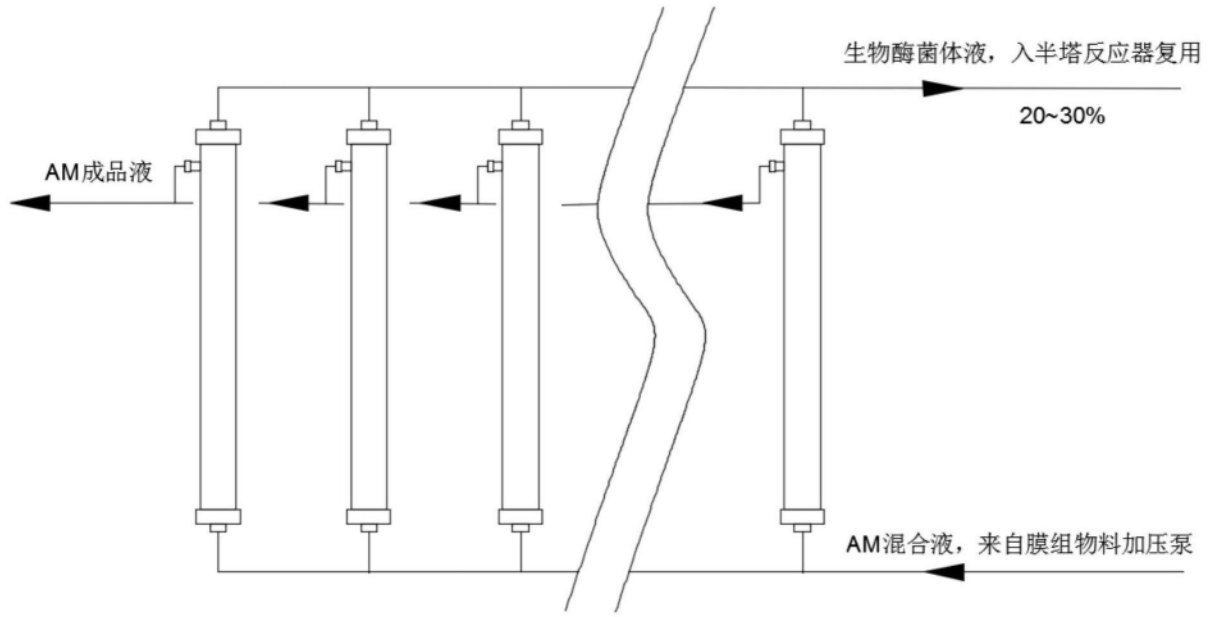


图3