

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 470 107

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

N° 80 24536

⑤④ Procédé de préparation d'acide acrylique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. ³). C 07 C 57/05.

②② Date de dépôt..... 19 novembre 1980.

③② ③① Priorité revendiquée : Japon : 19 novembre 1979, n° 149.871/1979.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 22 du 29-5-1981.

⑦① Déposant : Société dite : MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LTD, résidant au Japon.

⑦② Invention de : koju Kadowaki, Kohei Sarumaru et Takeshi Shibano.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

- 1 -

L'invention concerne de façon générale la préparation d'acide acrylique, particulièrement par oxydation catalytique du propylène en phase vapeur en deux stades. Plus spécialement, l'invention concerne un procédé de préparation
5 d'acide acrylique par oxydation du propylène à forte concentration.

Pour la préparation d'acide acrylique, on connaît le procédé d'oxydation catalytique du propylène en phase gazeuse au moyen d'air, qui est déjà passé à l'échelle
10 industrielle. Au premier stade de ce procédé, on mélange le propylène à un courant d'air et de vapeur d'eau ou d'un gaz inerte tel que l'azote de manière à convertir le propylène principalement en acroléine et en acide
15 acrylique, ce dernier constituant un sous-produit. Le gaz sortant de ce premier stade est amené tel quel, sans séparation des produits formés, au réacteur du deuxième stade.

On connaît aussi une variante de ce procédé en deux stades dans laquelle l'oxygène nécessaire pour causer la
20 réaction au deuxième stade, ou la vapeur, sont ajoutés à nouveau audit gaz de sortie.

Au deuxième stade, on convertit principalement l'acroléine en acide acrylique. On refroidit généralement l'acide acrylique ainsi formé, on le sépare sous forme
25 de solution aqueuse et on le retire du courant de gaz en le faisant passer par des processus tels que la distillation extractive, lors de l'étape de purification qui suit, de sorte qu'on l'isole. On a aussi proposé un autre procédé qui consiste à prérefroidir le courant de gaz sortant du
30 deuxième stade, puis à absorber l'acide acrylique au moyen d'un solvant approprié, de manière à séparer l'acide acrylique.

Dans cette oxydation catalytique, la vapeur d'eau, qui est l'un des constituants du gaz d'alimentation, est
35 nécessaire à la catalyse du deuxième étage où l'on oxyde l'acroléine en acide acrylique. En outre, la vapeur d'eau

- 2 -

sert aussi de diluant diminuant le risque d'explosion dû au mélange du propylène ou de l'acroléine avec l'oxygène, formant un mélange détonant. Toutefois, si l'on utilise la vapeur d'eau en grande quantité comme diluant, la

5 solution aqueuse d'acide acrylique obtenue lors de la récupération de l'acide acrylique par le procédé ordinaire de condensation par refroidissement est diluée, ce qui donne lieu à des inconvénients tels qu'un accroissement du coût de la séparation de l'acide acrylique contenu

10 dans la solution ou un accroissement de la perte d'acide acrylique à la récupération. En outre, étant donné que la vapeur d'eau elle-même est coûteuse, il est antiéconomique, en tout cas, de l'utiliser en grande quantité.

Pour cette raison, on a proposé un procédé dans lequel,

15 en remplacement de la vapeur d'eau, on recycle comme diluant pour empêcher la formation d'une composition explosive rentrant dans la gamme d'un mélange inflammable, une portion du gaz qui reste lorsqu'on a récupéré l'acide acrylique et l'eau etc... en les séparant du gaz de sortie

20 du réacteur de deuxième stade, par refroidissement, récupération au moyen d'un solvant ou par un autre procédé. Le gaz résiduaire ainsi recyclé comprend principalement de l'azote, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone etc... mais selon les conditions de réaction, il contient

25 aussi du propylène inaltéré, de l'acroléine, de l'oxygène et d'autres gaz. Par exemple, dans la demande de brevet japonaise publiée n° 30688/1978, et les demandes japonaises ouvertes à l'inspection du public n° 108 917/1977 et 15314/1978 on décrit des procédés dans lesquels on recycle

30 le gaz résiduaire de réaction à l'entrée du premier stade. Dans la demande japonaise ouverte à l'inspection du public n° 36417/1976 on décrit un procédé dans lequel on divise le gaz résiduaire et on le recycle au premier stade et au deuxième stade.

35 Dans ces procédés, d'une part, étant donné que les qualités pratiques des catalyseurs d'oxydation influencent

- 3 -

fortement l'économie, on a fait de nombreuses propositions concernant les catalyseurs destinés à chaque stade.

Par exemple, des catalyseurs pour l'oxydation du propylène en acroléine au premier stade sont décrits dans
5 les demandes de brevets japonaises publiées n° 17711/1972, 27490/1972, 41329/1972, 42241/1972, 42813/1972, 1645/1973, 4763/1973, 4764/1973, 4765/1973 etc... Des catalyseurs pour l'oxydation de l'acroléine en acide acrylique au deuxième stade sont décrits dans les demandes de brevets
10 japonaises publiées n° 12129/1969, 19296/1973, 169/1974, 11371/1974, 10432/1977 et 31326/1977 et les demandes japonaises ouvertes à l'inspection du public n°2011/1971, 8360/1972, 43922/1974, 6117/1974, 124016/1974, 133317/1974, 25520/1975, 93918/1975, 23589/1977, 29483/1977, 29484/1977
15 etc...

La plupart de ces catalyseurs sont indiqués comme donnant en une seule passe des rendements de produit désiré de l'ordre de 90 % ou davantage et on peut considérer qu'actuellement, on obtient des rendements suffisamment
20 élevés du produit désiré pour que les procédés soient mis en oeuvre économiquement à chaque stade.

Toutefois, en ce qui concerne la fabrication économique de l'acide acrylique, on ne peut pas dire que les techniques antérieure et actuelle soient entièrement satisfaisantes.
25 Un facteur important qui influe sur la technique antérieure est relatif à la composition des matières premières. Pour préciser, une quantité équimolaire d'oxygène devrait théoriquement suffire à oxyder le propylène en formant de l'acroléine au premier stade et s'il n'y a pas d'autres
30 restrictions, il sera suffisant d'utiliser un volume d'air représentant 4,76 fois celui de propylène par exemple. La concentration de propylène dans le mélange gazeux est donc de 17,4 % . Toutefois, dans la pratique réelle, on utilise dans la plupart des cas une concentration de
35 propylène de 4 à 7 % . On peut donc dire que l'on introduit dans le réacteur un excès de gaz représentant la différence.

- 4 -

Les corps qu'il faut introduire au deuxième stade sont l'oxygène nécessaire pour convertir en acide acrylique l'acroléine formée au premier stade (la quantité théorique d'oxygène étant de 1/2 mole par mole d'acroléine) et un nombre égal ou supérieur de moles de vapeur d'eau pour la catalyse. Donc, dans le cas où le gaz introduit au premier stade a une composition proche des limites inférieures, il est nécessaire d'introduire un complément d'oxygène et de vapeur d'eau à un stade intermédiaire. Toutefois, il faut surmonter diverses difficultés pour obtenir un procédé industriel proche d'un tel idéal et des mesures techniques correspondantes sont nécessaires. L'une de ces mesures consiste à faire en sorte que la sélectivité du catalyseur pour le produit désiré approche de 100 %. Une autre est une mesure de sécurité dans le processus.

L'introduction au premier stade d'un gaz initial à forte concentration de propylène, l'introduction d'un complément d'oxygène et de vapeur d'eau à la sortie de ce stade et l'introduction du mélange obtenu au deuxième stade pour l'obtention d'acide acrylique sont connues par la demande de brevet japonaise ouverte à l'inspection du public n° 25521/1975. Selon le texte cité, on obtient le produit désiré avec un grand rendement espace-temps en utilisant une composition déterminée de l'alimentation et un catalyseur déterminé. Toutefois, il semble qu'une caractéristique déraisonnable de ce procédé soit la dissipation de chaleur de sorte qu'il n'est pas applicable à une installation industrielle.

Les mesures à prendre en ce qui concerne la sécurité dans le procédé consistent à éviter la formation d'une composition explosive de propylène, d'acroléine etc... et à éviter ou à supprimer une réaction de combustion aberrante ou incontrôlable due à l'oxydation spontanée de l'acroléine à la sortie du premier stade. Pour éviter la formation d'une composition explosive, on mélange

- 5 -

généralement aux gaz explosifs un gaz inerte tel que la vapeur d'eau, l'azote et le dioxyde de carbone de manière à former un gaz sortant de la gamme explosive (ou gamme d'inflammabilité). Etant donné que la gamme explosive varie
5 avec des facteurs tels que la température, la pression et le gaz diluant, il est important de choisir les conditions.

En ce qui concerne la combustion de l'acroléine à la sortie du premier stade, on a proposé par exemple les
10 contre-mesures suivantes. Dans la demande japonaise ouverte à l'inspection du public n° 132007/1974 on décrit un procédé dans lequel on introduit directement le produit de réaction gazeux sortant de la zone de réaction dans une zone d'échange thermique directement adjacente et on le
15 refroidit à une température de 200 à 300°C au moyen d'eau. Dans la demande japonaise ouverte à l'inspection du public n° 36415/1976 on décrit un procédé dans lequel on ajoute et on mélange à un mélange réactionnel gazeux de l'air et du gaz résiduaire, immédiatement après sa sortie de la
20 zone catalytique, en un point situé en aval du premier stade, avec refroidissement rapide jusqu'à une température de mélange de 150 à 320°C. Dans la demande japonaise ouverte à l'inspection du public n° 15314/1978 on décrit un procédé visant à restreindre la concentration d'oxygène
25 et à la régler entre 1,2 et 1,6 mole par mole de propylène.

Toutefois, dans le procédé selon la demande japonaise ouverte à l'inspection du public n° 132007/1974 un inconvénient est que l'acroléine subit une combustion avant qu'il ne puisse se produire un refroidissement important
30 à l'intérieur des tubes de la zone d'échange thermique. Dans le procédé selon la demande japonaise ouverte à l'inspection du public n° 36415/1976 on ajoute de l'air et du gaz résiduaire au mélange réactionnel gazeux mais avant que ces gaz ne soient intimement mélangés et
35 refroidis, il se produit de façon similaire une combustion de l'acroléine. Dans le procédé selon la demande japonaise

- 6 -

ouverte à l'inspection du public n° 15314/1978 il existe toujours de l'oxygène résiduel parce qu'on utilise un excès d'oxygène relativement à la quantité nécessaire à l'oxydation du propylène et dans ces conditions, il est
5 pratiquement impossible d'empêcher la combustion de l'acroléine. Les procédés des textes cités plus haut comportent ces inconvénients ainsi que d'autres.

Ainsi, bien que les procédés proposés aient une certaine efficacité, il est difficile de dire qu'ils soient
10 pleinement satisfaisants en particulier en ce qui concerne leur application pratique à des installations industrielles.

Dans le but de mettre au point un procédé industriellement sans danger et économique pour la fabrication d'acide acrylique par oxydation catalytique du propylène, on a fait
15 une étude sur les facteurs fondamentaux de ces procédés d'oxydation, y compris la définition des caractéristiques des catalyseurs d'oxydation, la mesure précise de la gamme explosive et la mesure de la vitesse d'oxydation spontanée de l'acroléine. On a découvert grâce à cela quelques faits
20 nouveaux.

L'invention résulte de ces faits nouveaux et sous ses aspects les plus larges, elle a pour objet un procédé consistant à effectuer l'oxydation du propylène à une forte concentration dans des conditions déterminées et
25 restreintes.

En résumé, selon l'invention, on propose un procédé de fabrication d'acide acrylique par oxydation catalytique en phase gazeuse dans lequel on soumet à une réaction d'oxydation catalytique de premier stade un mélange
30 contenant du propylène, de l'oxygène moléculaire et de la vapeur d'eau de manière à convertir principalement le propylène en acroléine et on soumet les gaz formés par la réaction d'oxydation catalytique de premier stade à une réaction d'oxydation catalytique de deuxième stade
35 de manière à convertir principalement l'acroléine en acide acrylique, procédé caractérisé par les mesures suivantes :

- 7 -

A - on conduit au moins la réaction d'oxydation catalytique de premier stade dans une zone de réaction répondant aux conditions suivantes :

1. elle comprend plusieurs zones de réaction
- 5 élémentaires allongées, placées dans la direction d'écoulement des gaz et reliées en parallèle,
2. chacune des zones de réaction élémentaires comprend une région de réaction comportant une couche d'un catalyseur d'oxydation et une région de refroidissement comportant une
- 10 couche de matière inerte solide et contiguë à la région de réaction en aval de celle-ci, et

3. les températures de la région de réaction et de la région de refroidissement sont réglées indépendamment,

B - les gaz à soumettre à la réaction d'oxydation catalytique de premier stade répondent aux conditions suivantes :

1. le rapport molaire oxygène moléculaire/propylène est compris entre 1,17 et 1,66,
2. le rapport molaire vapeur d'eau/propylène est égal ou inférieur à 4,
- 20 3. la concentration de propylène est de 7 à 15 %, et
4. la pression relative de gaz est de 39,2 à 147,1 kPa,

C - dans la région de refroidissement, on refroidit brusquement à une température de 280°C ou en dessous les gaz formés dans les régions de réaction des zones de

25 réaction élémentaires par l'oxydation catalytique de premier stade, et

D - pour conditionner les gaz formés dans l'oxydation catalytique de premier stade, en vue de l'oxydation catalytique de deuxième stade, on leur ajoute un mélange

30 d'oxygène moléculaire et de vapeur d'eau répondant aux conditions suivantes :

1. le rapport molaire oxygène moléculaire/propylène est compris entre 1,75 et 2,5,
2. le rapport molaire vapeur d'eau/propylène est
- 35 compris entre 1 et 5, et
3. la température du gaz est de 280°C au maximum,

- 8 -

les rapports molaires étant basés sur les quantités totales respectives y compris celles des gaz soumis à la réaction d'oxydation catalytique de premier stade.

Grâce au procédé de l'invention, on peut élever entre
5 7 et 15 % la concentration de propylène qui était de
l'ordre de 4 à 7 % dans les procédés antérieurs, de sorte
que l'on peut réaliser une augmentation du rendement
espace-temps. Etant donné que la concentration de propylène
est élevée et que la quantité de gaz traversant l'instal-
10 lation de réaction est petite, la perte de charge est
faible et en même temps, une réaction à basse pression
est possible. En outre, on peut appliquer des conditions
de réaction dans lesquelles le débit relatif est faible
sans qu'il en résulte une diminution du rendement espace-
15 temps.

Tandis que ces particularités avantageuses contribuent
directement à réduire la dépense d'énergie, la possibilité
d'une réaction à basse pression assure une diminution de
la résistance à la diffusion au sein des particules de
20 catalyseur et une amélioration de la sélectivité. En outre,
si l'on peut adopter un faible débit relatif, cela signifie
que l'on peut augmenter le rendement de produit désiré
en une passe et qu'en outre, on peut abaisser la température
de réaction ce qui facilite le refroidissement de la sortie
25 du réacteur.

Une autre particularité avantageuse du procédé de
l'invention est qu'il utilise une petite quantité de vapeur
d'eau, le besoin de vapeur étant si faible, particulièrement
dans la réaction de premier stade, que la vapeur est
30 presque superflue. En conséquence, sans engendrer de vapeur
d'eau séparément, on peut obtenir la vapeur nécessaire en
mettant en contact l'air d'alimentation avec de l'eau
convenablement chaude de façon qu'une quantité de celle-ci
correspondant à sa tension de vapeur accompagne l'air. Un
35 avantage accessoire dû à la petite quantité de vapeur
utilisée est une forte concentration de la solution aqueuse

- 9 -

d'acide acrylique formée, ce qui diminue le prix de revient de la séparation de l'acide acrylique.

Dans le cas de l'oxydation du propylène en deux stades, il est important de supprimer l'oxydation spontanée de l'acroléine après la réaction de premier stade mais jusqu'ici, on ne connaissait pas clairement en détail la nature de cette oxydation spontanée de l'acroléine. Après avoir découvert que cette réaction dépend très fortement de la température, on a imaginé un réacteur de premier stade spécialement conçu selon l'invention. Grâce à ce réacteur, décrit plus loin, on réalise efficacement un refroidissement rapide et grâce à cette particularité, ainsi qu'à d'autres conditions nécessaires, on élimine complètement le risque d'une réaction de combustion aberrante due à l'oxydation spontanée de l'acroléine.

La nature, l'utilité et d'autres particularités de l'invention apparaîtront plus clairement dans la description détaillée ci-après qui commence par un exposé des aspects fondamentaux et généraux de l'invention et se termine par plusieurs exemples concrets de sa mise en pratique et par des exemples comparatifs.

Sur les dessins annexés :

La figure 1 est une vue latérale schématique en coupe longitudinale d'un exemple de réacteur de premier stade pour la pratique du procédé de l'invention, et

La figure 2 est une coupe suivant la ligne II-II de la figure 1, dans le sens de la flèche.

1. Réacteur de premier stade

1.1. Structure de l'échangeur thermique à calandre

Le procédé de l'invention présente une particularité originale dans la zone de réaction servant à la réaction de premier stade.

Tout d'abord, cet appareil utilisé dans la réaction de premier stade est du type des échangeurs thermiques dits à calandre. On connaît, en lui-même, l'échangeur thermique à calandre. Selon l'invention, une couche de

- 10 -

catalyseur d'oxydation est logée à l'intérieur de chacun de plusieurs tubes correspondant aux tubes de refroidissement d'un échangeur thermique à calandre, formant ainsi une zone de réaction élémentaire allongée. A travers chacune de ces zones de réaction élémentaires, on fait passer le gaz à oxyder en tant que fluide de tubes. D'autre part, on fait passer un agent de chauffage approprié, par exemple liquide, en tant que fluide de calandre, dans les espacements situés à l'extérieur de ces tubes disposés parallèlement en un faisceau, de manière à maintenir la température de réaction. Ordinairement, on recycle l'agent de chauffage à travers un échangeur thermique extérieur.

Ces multiples tubes remplis de catalyseur et disposés en parallèle constituent la zone de réaction d'oxydation catalytique de premier stade.

1.2. Région de réaction

La couche de catalyseur ci-dessus, à l'intérieur des tubes remplis de catalyseur, constitue la région de réaction.

L'invention n'est pas caractérisée par le catalyseur d'oxydation particulier que l'on utilise et par conséquent, on peut utiliser tout catalyseur pouvant oxyder le propylène en acroléine, en phase vapeur, avec un rendement élevé. Des exemples concrets de catalyseur de ce genre sont décrits dans les textes cités plus haut.

Un catalyseur convenant particulièrement à l'invention est celui qui permet d'obtenir en une passe un rendement d'environ 88 % ou davantage, de préférence d'environ 90 % ou davantage, pour le total des quantités d'acroléine et d'acide acrylique à une température de réaction de 280 à 350°C. On peut choisir un catalyseur de ce genre parmi les catalyseurs à plusieurs constituants contenant Mo et Bi. Un exemple d'un tel catalyseur est :

Mo Bi Ni Co Fe Na Mn B K Si O
_{a b c d e f g h i j x}
 (décrit dans la demande de brevet japonaise publiée n° 8766/1979).

- 11 -

Ici, les indices a à x représentent les proportions atomiques des éléments respectifs et quand $a = 12$, les valeurs des autres indices sont les suivantes :

	$b = 4 \text{ à } 7$	$c = 0,05 \text{ à } 5$
5	$d = 0,05 \text{ à } 5$	$e = 0,05 \text{ à } 2$
	$f = 0 \text{ à } 1$	$g = 0 \text{ à } 1$
	$f + g = 0,01 \text{ à } 1$	$h = 0,02 \text{ à } 2$
	$i = 0 \text{ à } 1$	$j = 6 \text{ à } 48$

x est un nombre satisfaisant la valence d'un élément
10 autre que l'oxygène.

Si nécessaire, on peut diluer la couche de catalyseur par une charge formée d'une matière solide inerte comme celle que l'on utilise dans la région de refroidissement et qui est décrite plus loin. En outre, on peut prévoir
15 une couche de matière solide inerte similaire en amont de la couche de catalyseur de manière à former une région de préchauffage de gaz comme décrit en détail plus loin. En outre, la couche de catalyseur peut être adaptée de façon telle que son activité catalytique varie dans la
20 direction de passage du gaz au travers.

En fait, une distribution d'activité catalytique dans laquelle l'activité par unité de volume est faible, de l'entrée de la couche de catalyseur, où l'on assure un dégagement de chaleur intense pour obtenir un grand
25 rendement espace-temps, jusqu'à la partie centrale, est efficace pour accroître la sélectivité de la réaction et pour prolonger la durée de service du catalyseur. On obtient une telle distribution d'activité catalytique en formant la couche de catalyseur avec plusieurs catalyseurs
30 dont l'activité augmente successivement de la région d'entrée à la région de sortie ou en mélangeant à une proportion variée de ces catalyseurs un diluant du genre mentionné plus haut.

La grosseur des particules de catalyseur doit être
35 déterminée, relativement au diamètre intérieur des tubes de réaction utilisés, de manière à causer une résistance

- 12 -

appropriée du gaz et à assurer une surface appropriée de contact catalytique. En général, la grosseur de particules est de l'ordre de 2 à 8 mm.

1.3. Région de refroidissement

5 La particularité la plus originale de l'invention, en ce qui concerne la zone de réaction, est qu'elle comporte comme région de refroidissement une couche de matière inerte solide contiguë à la région de réaction, en aval de celle-ci, comme décrit plus haut, dans les zones de
10 réaction élémentaires ou à l'intérieur des tubes de réaction. Cette région de refroidissement, formée par la couche de matière inerte solide, est munie de moyens de réglage de sa température indépendamment de la région de réaction de sorte qu'elle peut refroidir immédiatement et rapidement
15 le gaz formé par la réaction de premier stade et quittant la région de réaction, comme expliqué en détail ci-après.

 Comme matière inerte solide servant à constituer la région de refroidissement, on peut utiliser à peu près toute matière ne réagissant pas sur le propylène, l'acro-
20 léine et l'acide acrylique en phase vapeur à une température voisine de la température de la réaction d'oxydation catalytique. Des exemples précis de matières de ce genre sont l' α -alumine, l'alundum, la mullite, le carborundum, l'acier inoxydable, le cuivre, l'aluminium et la céramique.
25 Cette matière doit être sous une forme présentant une grande surface spécifique extérieure, par exemple celle de petites sphères, d'anneaux, de petits fragments, de filaments, de treillis et de rubans.

 La couche de matière inerte solide de ce genre est
30 contiguë à la couche de catalyseur d'oxydation. Le mot "contigu" signifie ici que les deux couches sont pratiquement en contact entre elles aux fins du refroidissement rapide du gaz formé dans la réaction de premier stade.

 Le mode le plus typique de disposition contiguë des
35 deux couches est celui où la couche de catalyseur et la couche de matière inerte solide sont en contact direct

entre elles sans rien d'interposé. En pareil cas, des particules du catalyseur et de la matière inerte solide en particules sont ordinairement mélangées à l'interface entre les deux couches et il est possible aussi de faire
5 intentionnellement en sorte que les deux espèces de particules coexistent dans une certaine région de part et d'autre de la limite entre les deux couches.

Au lieu d'un contact direct de cette nature entre les deux couches, celles-ci peuvent aussi être placées
10 en contact mutuel avec interposition d'une cloison poreuse ou perforée telle qu'une toile métallique ou un grillage. En pareil cas, aussi, les particules de catalyseur et de matière inerte solide se mélangeront probablement aux endroits perforés de la cloison.

15 1.4. Réglage de température

Selon l'invention, la région de refroidissement décrite plus haut est contiguë à la région de réaction et étant donné que les températures des deux régions sont réglées indépendamment, le gaz formé par la réaction de
20 premier stade se refroidit rapidement à une température inférieure à 280°C.

Les expériences faites ont montré que la vitesse d'oxydation spontanée de l'acroléine augmente de façon accélérée à mesure que le volume destiné à loger l'acroléine
25 augmente (bien qu'il existe certaines différences dues à des facteurs tels que la forme de l'espace), que l'énergie d'activation apparente est de 146 à 251 kJ/mol et qu'elle est liée à la pression partielle de l'acroléine par une fonction du premier au deuxième degré, ce qui fait qu'un
30 refroidissement rapide supprime efficacement l'oxydation spontanée de l'acroléine et qu'il est important pour assurer un petit espace libre de gaz. Ces nouvelles constatations ont été utilisées pratiquement dans l'invention où l'on prévoit une couche de matière inerte
35 solide comme région de refroidissement contiguë à la région de réaction et où l'on règle séparément les

- 14 -

températures des deux régions.

Le degré de refroidissement brusque, en ce qui concerne d'abord la température, est tel que la température du gaz à la sortie de la région de refroidissement soit de 280°C ou en dessous, de préférence de 260°C ou en dessous. Le temps de séjour dans la région de refroidissement doit être rendu aussi court que possible et on choisit la longueur des tubes et la température de l'agent de chauffage extérieur de façon telle que ce temps de séjour soit de 3 secondes au maximum, de préférence de 2 secondes au maximum. La limite inférieure de la température des gaz après refroidissement est supérieure au point de rosée mais étant donné qu'il est antiéconomique de refroidir plus qu'il n'est nécessaire, elle est de préférence d'environ 200°C ou davantage. A ce propos, la température du gaz formé dans la réaction de premier stade, à la sortie de la région de réaction, est habituellement de l'ordre de 290 à 360°C.

Pour régler indépendamment les températures de la région de réaction et de la région de refroidissement, on peut utiliser tout moyen approprié. Un exemple de procédé est celui où une cloison est installée du côté extérieur des tubes de réaction, perpendiculairement à ceux-ci, au voisinage de la limite entre la région de réaction et la région de refroidissement et où un agent de chauffage (ou de refroidissement) est amené séparément et indépendamment à chacune des régions. Dans un autre exemple de procédé, les régions de réaction et de refroidissement résident respectivement dans des structures d'appareil comportant des groupes respectifs de tubes parallèles présentant des extrémités de tube, ces structures étant réunies par des brides de telle sorte que les tubes d'une structure sont respectivement alignés sur des tubes correspondants de l'autre structure.

1.5. Appareil particulier

On se réfèrera maintenant aux figures 1 et 2 ;

- 15 -

l'exemple de réacteur de premier stade représenté schématiquement comprend essentiellement plusieurs tubes de réaction formant chacun une zone de réaction élémentaire, des plaques tubulaires 2 et 3 servant à supporter les extrémités des tubes et formant avec ceux-ci un faisceau et une calandre 4 dans laquelle est logé le faisceau tubulaire. Dans chacun des tubes de réaction 1 sont logées, respectivement dans les parties d'amont et d'aval, une couche de catalyseur 1A et une couche de matière inerte solide 1B, constituant respectivement une région de réaction et une région de refroidissement.

L'espace intérieur de la calandre 4, à l'extérieur des tubes 1, est divisé par une cloison 5 disposée perpendiculairement aux tubes dans une position correspondant à la limite entre les couches 1A et 1B. L'espace intérieur de la calandre 4, à l'extérieur des tubes et entre les plaques 2 et 3, est ainsi divisé en une chambre 6 entourant la région de réaction et une chambre 7 entourant la région de refroidissement. Ces chambres 6 et 7 sont munies respectivement d'entrées 8 et 10 et de sorties 9 et 11, destinées respectivement aux agents de chauffage (ou de refroidissement). L'entrée 8 et la sortie 10 de la chambre 6 sont disposées de telle sorte que l'agent de chauffage destiné à la région de réaction s'écoule dans le même sens que le gaz traversant les tubes 1. Cette disposition supprime efficacement le dégagement local de chaleur et régularise la distribution de température dans les couches de catalyseur.

Les deux extrémités (d'amont et d'aval relativement à l'écoulement du gaz) de la calandre 4 dépassent axialement vers l'amont et vers l'aval les plaques respectives 2 et 3 et sont fermées par des joues respectives 12 et 13, munies respectivement d'une entrée de gaz 14 et d'une sortie de gaz 15 communiquant respectivement avec les chambres de collecteur formées entre la joue 12 et la plaque 2 et entre la joue 13 et la plaque 3.

- 16 -

Les gaz d'alimentation destinés à la réaction de premier stade entrent dans l'appareil par l'entrée 14 et, en passant par les tubes 1, subissent une oxydation catalytique et un refroidissement rapide et sortent par la sortie 15. Les gaz ainsi formés par la réaction de premier stade reçoivent un complément d'oxygène moléculaire et de vapeur d'eau et sont alors envoyés à un réacteur de deuxième stade.

Dans un appareil de ce genre, des tubes de réaction ayant chacun un diamètre intérieur de 15 à 40 mm, de préférence de 15 à 25 mm, conviennent en général. Une longueur de tube appropriée est par exemple de l'ordre de 2000 à 8000 mm.

2. Réaction de premier stade

2.1. Gaz d'alimentation

Une autre particularité originale de l'invention est que les gaz destinés à la réaction de premier stade sont amenés dans des conditions déterminées, décrites ci-après.

Premièrement, la concentration de propylène dans les gaz d'alimentation est très supérieure à celle que l'on utilise ordinairement, elle est de 7 à 15 %.

Une valeur appropriée de la pression relative du gaz à l'entrée du réacteur est de 39,2 à 147,1 kPa, de préférence de 58,8 à 117,7 kPa. On peut atteindre industriellement une très grande productivité dans cette gamme. On a trouvé qu'à une pression d'entrée supérieure à cette gamme, la dissipation de chaleur est difficile et qu'on ne peut pas conduire une réaction à conversion élevée. Lorsque la pression d'entrée est inférieure à cette gamme, l'appareil est d'une utilisation antiéconomique à cause de la perte de charge.

Le rapport molaire de l'oxygène moléculaire au propylène doit être compris entre 1,17 et 1,66, de préférence entre 1,20 et 1,50. On a trouvé que lorsque ce rapport molaire est inférieur à 1,17, il est difficile d'accroître la conversion de propylène même en utilisant

- 17 -

un catalyseur très sélectif. Par contre, quand ce rapport molaire dépasse 1,66, on utilise une quantité excessive d'oxygène, ce qui est contraire au but de l'invention et en outre, on n'arrive pas à empêcher l'explosion.

5 Lorsque le rapport molaire de l'oxygène moléculaire au propylène se situe dans la gamme ci-dessus, on peut obtenir une réaction dans laquelle la quantité molaire de vapeur d'eau utilisée est au maximum quatre fois celle de propylène. Pour atteindre les buts de l'invention, il est
10 préférable que la quantité molaire de vapeur d'eau utilisée représente au maximum deux fois celle de propylène. En outre, une réaction n'utilisant pas de vapeur d'eau est possible aussi. Ainsi, la condition prévue par l'invention, à savoir que le rapport molaire vapeur d'eau/propylène
15 est au maximum de 4 comprend aussi le cas où ce rapport molaire est nul.

Etant donné qu'une petite quantité de vapeur d'eau suffit, il est donc possible d'amener de la vapeur d'eau et mettant en contact l'air d'alimentation avec une masse
20 appropriée d'eau chaude de façon qu'il absorbe une quantité de vapeur correspondant à la tension de vapeur. Par exemple, on peut y parvenir en réglant à une température appropriée l'eau résiduaire qui reste après séparation de l'acide acrylique, par exemple en la distillant ou en l'extrayant
25 de la solution aqueuse d'acide acrylique obtenue par refroidissement du gaz formé par la réaction et en mettant cette eau résiduaire en contact à contre-courant avec l'air d'alimentation de façon que de la vapeur d'eau accompagne l'air. Un autre moyen possible consiste à mettre en contact
30 à contre-courant avec de l'eau le gaz obtenu après séparation de la majeure partie des corps condensables du gaz, ce qui fait que l'eau absorbe l'acide acrylique et/ou l'acroléine restant dans le gaz, cette eau étant mise en contact avec l'air de façon similaire.

35 Il est aussi possible, pour rester en dehors de la gamme d'explosion, d'utiliser d'autres gaz inertes tels

- 18 -

que l'azote, le dioxyde de carbone ou le gaz résiduaire qui reste après séparation de corps tel que le produit formé, contenu dans les gaz de sortie du deuxième stade, pour remplacer la vapeur ou s'ajouter à celle-ci.

- 5 Dans l'étape de mélange des gaz d'alimentation, le mélange passe par la gamme d'explosion. Pour cette raison, il est préférable d'adopter un mélangeur de structure telle que l'on obtienne en peu de temps un mélange gazeux de composition homogène. Il est recommandé que la température
- 10 soit à ce moment de 200°C au maximum et pour plus de sûreté, de 170°C au maximum. Lorsque, à une température élevée d'environ 300°C ou au-dessus, ce mélange gazeux est maintenu dans un espace non garni, le propylène risque de produire une flamme froide et de brûler, bien que ce soit différent
- 15 selon la composition et la pression. En conséquence, dans le cas où le mélange gazeux doit être préchauffé, il est préférable de l'introduire dans le réacteur à une température d'environ 260°C au maximum. Donc, dans le cas où il est en outre nécessaire de préchauffer les gaz d'alimentation à
- 20 la température de réaction exigée par le catalyseur, il est recommandé de prévoir comme moyen de préchauffage une couche de particules d'une substance inerte telle que l' α -alumine, l'alundum, la mullite ou le carborundum aux entrées des tubes de réaction.

- 25 Les gaz destinés à la réaction de premier stade sont pratiquement les mêmes que lorsqu'on oxyde le propylène en acroléine, en phase vapeur, par un procédé classique, à part les caractéristiques indiquées plus haut. En conséquence, pour fournir l'oxygène moléculaire, on utilise
- 30 l'oxygène pur, l'air ou un mélange d'oxygène pur ou d'air et d'un gaz inerte tel que l'azote ou le dioxyde de carbone.
- 2.2. Réaction

- On conduit ordinairement la réaction de premier stade à une température de 280 à 350°C avec un temps de contact
- 35 de 2 à 10 secondes, bien que ces conditions puissent différer selon le catalyseur utilisé. Par exemple, dans

- 19 -

le cas où l'on utilise un catalyseur à plusieurs constituants à base de Mo et Bi, on applique une température de 290 à 340°C et un temps de contact de l'ordre de 3 à 8 secondes.

3. Réaction de deuxième stade

5 3.1. Réacteur de deuxième stade

Le réacteur de deuxième stade peut avoir toute structure permettant de recevoir les gaz formés dans le réacteur de premier stade après addition d'air et de vapeur d'eau à ces gaz. Etant donné qu'on n'a pas à tenir compte
10 d'une oxydation spontanée de l'acroléine dans la réaction de deuxième étage, il n'est pas nécessaire de refroidir brusquement les gaz formés.

En conséquence, en ce qui concerne la couche de catalyseur, on peut utiliser une couche fixe, une couche
15 mobile, une couche fluidisée ou une autre structure. Un exemple concret est un appareil utilisant un catalyseur en couche fixe. Pour permettre de régler plus facilement la température de réaction, un appareil du type des échangeurs thermiques à calandre comme celui qu'on utilise
20 dans la réaction de premier stade convient particulièrement. Comme on l'a dit, il n'est pas nécessaire de prévoir une région de refroidissement.

3.2. Gaz d'alimentation de la réaction de deuxième stade

Les gaz d'alimentation de la réaction de deuxième
25 stade comprennent les gaz formés dans la réaction de premier stade et ayant reçu le complément d'oxygène moléculaire et de vapeur d'eau nécessaire à la réaction de deuxième stade.

L'oxygène moléculaire et la vapeur ainsi ajoutés
30 doivent être mélangés entre eux de façon homogène avant d'être mélangés aux gaz formés dans la réaction de premier stade. La raison en est que, bien que la température des gaz formés dans la réaction de premier stade soit réglée à 280°C au maximum pour supprimer l'oxydation spontanée
35 (réaction de combustion aberrante), si l'on ajoute uniquement de l'air à ces gaz, il se forme à l'étape de

- 20 -

mélange une composition explosive, ce qui est dangereux.

C'est aussi la raison pour laquelle la composition des gaz d'alimentation de la réaction de deuxième stade est limitée à des gammes déterminées. En observant ces

- 5 précautions, on peut éliminer complètement le risque d'explosion dans la réaction de deuxième stade.

- Dans la composition des gaz d'alimentation de la réaction de deuxième stade après l'addition de l'oxygène moléculaire et de la vapeur d'eau, la quantité d'oxygène
10 moléculaire en moles est de 1,75 à 2,5 fois celle de propylène tandis que la vapeur d'eau représente de 1 à 5 fois celle-ci, les deux quantités indiquées étant des totaux comprenant les quantités introduites dans la réaction de premier stade. Les gammes préférentielles de ces
15 quantités sont respectivement de 1,8 à 2,1 fois et de 1,5 à 4 fois. On a trouvé que lorsque les quantités d'oxygène moléculaire et de vapeur d'eau sont toutes deux inférieures aux limites inférieures respectives ci-dessus, la vitesse de réaction de l'acroléine diminue et on risque de ne pas
20 obtenir un grand rendement d'acide acrylique en une passe. Par contre, quand les limites supérieures sont dépassées, la quantité de gaz amenée à la réaction de deuxième stade est grande, ce qui est contraire au but de l'invention.

- L'air est une source simple et commode de cet oxygène
25 moléculaire de complément. Quant à la source de vapeur d'eau, de façon similaire à la vapeur d'alimentation de la réaction de premier stade, on peut mettre en contact avec de l'air de complément, à une température appropriée, l'eau résiduaire obtenue après séparation de l'acide
30 acrylique de la solution aqueuse d'acide acrylique formée ou l'eau utilisée de façon auxiliaire pour obtenir un produit tel que l'acide acrylique à partir des gaz formés, de façon que l'air entraîne de la vapeur d'eau. En outre, à condition que les gammes de composition indiquées ci-
35 dessus soient satisfaites, on peut aussi recycler et utiliser d'autres gaz inertes, par exemple une partie des

- 21 -

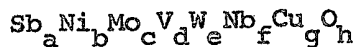
gaz résiduaux du deuxième stade.

La concentration de la vapeur d'eau dans les gaz de complément formés d'un mélange de vapeur d'eau, d'air et d'autres gaz inertes suivant les cas dépend de facteurs tels que la température et la pression au moment où l'on mélange ces gaz au courant de gaz formé dans la réaction de premier stade, mais on utilise habituellement un taux de 20 à 80 % environ. Plus spécialement, le procédé consiste à régler les conditions effectives de mélange, à déterminer la gamme d'explosion dans ces conditions et à déterminer une composition ayant une concentration de vapeur d'eau supérieure à celle qu'il faut pour rester hors de la gamme et qui, en même temps, satisfait aux conditions de composition pour l'amenée au deuxième stade.

3.3. Réaction

En ce qui concerne la réaction de deuxième stade, l'invention ne comporte pas non plus de particularité spéciale quant au catalyseur d'oxydation utilisé. On peut donc utiliser tout catalyseur permettant d'oxyder l'acroléine en phase vapeur en acide acrylique avec un grand rendement. Des exemples concrets de ces catalyseurs sont indiqués dans les divers textes cités plus haut.

Des catalyseurs qui conviennent particulièrement à l'invention sont ceux qui ont des qualités telles que le rendement d'acide acrylique à partir de l'acroléine, en une passe, à la température de réaction de 220 à 320°C, soit d'environ 90 % ou davantage, de préférence d'environ 93 % ou davantage. Un catalyseur de ce genre peut être choisi parmi les catalyseurs à plusieurs constituants, contenant chacun Mo et V, un exemple répondant à la composition :



décrite dans la demande de brevet japonaise ouverte à l'inspection du public n° 23589/1977.

Dans cette formule, les indices a à h indiquent les proportions atomiques respectives. Lorsque $a = 100$, $b = 15$

- 22 -

à 150, $c = 10$ à 500, $d = 5$ à 150, $e = 0$ à 100, $f = 0$ à 100, $g = 0$ à 50, g n'étant pas nul lorsque $f = 0$ et h est un nombre satisfaisant la valence d'un élément autre que l'oxygène.

- 5 Quant à la nature, à l'organisation structurale et aux autres particularités de la couche de catalyseur de la réaction de deuxième stade, on peut appliquer les considérations relatives à la couche de catalyseur destinée à la réaction de premier stade décrite plus haut, à condition qu'il n'y ait pas d'effet nuisible.

On peut utiliser un réacteur du type des échangeurs thermiques à calandre comportant des tubes de réaction d'un diamètre intérieur de 15 à 40 mm, de préférence de 15 à 25 mm, de façon similaire au réacteur de premier stade.

- 15 On conduit ordinairement la réaction de deuxième stade, par exemple, à une température de 220 à 320°C avec un temps de contact de 1 à 10 secondes, bien que ces conditions varient selon le catalyseur utilisé. Par exemple, dans le cas où l'on utilise un catalyseur à plusieurs constituants à base de Mo et V, on conduit le plus souvent la réaction à une température de l'ordre de 230 à 290°C avec un temps de contact de l'ordre de 1 à 4 secondes.

3.4. Récupération de l'acide acrylique

- Pour séparer l'acide acrylique des gaz formés dans la réaction de deuxième stade, on applique un procédé ordinaire. Par exemple, une fois que les gaz formés ont été refroidis entre 100 et 180°C au moyen d'un échangeur thermique, on les met en contact à contre-courant avec de l'eau froide contenant un inhibiteur de polymérisation ou, suivant les cas, avec une liqueur de réaction refroidie et condensée de façon que les gaz se condensent et que l'on obtienne une solution aqueuse d'acide acrylique. On peut alors isoler l'acide acrylique de cette solution, par exemple par extraction, distillation ou distillation azéotropique, en utilisant un agent approprié formant un azéotrope avec l'eau.

4. Exemples d'expériences

On définit d'abord certains termes et symboles employés dans les exemples ci-après.

- 5 Composition du catalyseur : la composition d'un catalyseur d'oxyde composite est indiquée par les proportions atomiques des éléments, excepté l'oxygène.

C_3^0 désigne le propylène

ACR désigne l'acroléine

AA désigne l'acide acrylique

- 10 Température de réaction : température moyenne de l'agent de chauffage dans le réacteur.

- Le temps de contact (secondes) est obtenu en multipliant le volume apparent (litres) du catalyseur introduit par 3600 et en divisant le produit par le débit volumétrique (l/h) du gaz d'alimentation, à la température et à la pression de réaction.
- 15

Exemples 1, 2 et 3 et exemples comparatifs 1 et 2

- Ces expériences concernent seulement une étude de la composition du gaz d'alimentation de la réaction de premier stade.
- 20

Comme catalyseur d'oxydation du propylène, on prépare par un procédé ordinaire le catalyseur d'oxyde composite ayant la composition suivante, avec une grosseur de particules de 5 mm de diamètre X 3 mm :

- 25 $Mo_{12}Bi_5Ni_3Co_2Fe_{0,4}Na_{0,2}B_{0,2}K_{0,15}Si_{24}$

- Le réacteur est formé d'acier inoxydable et présente une structure à double tube dont le tube intérieur a un diamètre intérieur de 20 mm et une longueur de 2200 mm et le tube extérieur un diamètre intérieur de 100 mm et une longueur de 1900 mm. Le tube intérieur est bourré du catalyseur. L'espace entre les tubes intérieur et extérieur est rempli d'un bain de nitrate servant d'agent de chauffage et maintenu à une température constante par agitation. Dans l'extrémité d'entrée du tube de réaction, on place des billes de mullite de 4 mm de diamètre comme moyen de préchauffage, en une couche de 200 mm en direction
- 30
- 35

- 24 -

longitudinale. On mélange 250 ml du catalyseur en particules ci-dessus à une quantité égale de billes de mullite comme diluant et on en bourre le tube intérieur ; on remplit de billes de mullite la partie de sortie du tube de réaction.

- 5 On préchauffe le gaz d'alimentation à environ 180°C et on y mélange de l'air et de la vapeur d'eau. Puis on incorpore du propylène et on fait passer le mélange obtenu à travers le tube de réaction. A la sortie du tube de réaction, on refroidit le mélange gazeux à environ 10°C
- 10 au moyen d'un refroidisseur du type à tubes prévu en cet endroit puis on le fait passer à travers un séparateur gaz-liquide, on règle la pression du mélange et on l'évacue. Les résultats de la réaction, lorsque la composition du gaz d'alimentation est modifiée, sont indiqués au Tableau
- 15 1. Même quand la concentration de propylène dans le gaz d'alimentation est élevée, on obtient le produit désiré avec un grand rendement à condition que la composition rentre dans les limites prévues par l'invention.

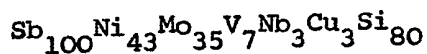
TABLEAU 1

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple comparatif 1	Exemple comparatif 2
Composition de l'alimentation					
C ₃ , %	9	12	14	9	12
vapeur d'eau	30	10	3	44	25
air, %	61	78	83	47	63
vapeur/C ₃ , mol/mol	3,3	0,83	0,21	4,9	2,1
O ₂ /C ₃ , mol/mol	1,43	1,37	1,25	1,09	1,11
Température de réaction, °C	310	310	320	320	320
Pression relative de réaction, kPa	98,1	98,1	98,1	98,1	98,1
Temps de contact, s	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
Conversion de C ₃ , %	98,8	98,5	97,3	87,0	89,6
Rendement ACR, %	79,5	80,2	81,1	70,0	72,3
Rendement AA, %	12,1	11,7	9,3	10,6	10,9
Rendement ACR+AA, %	91,6	91,9	90,4	80,6	83,2
Sélectivité ACR + AA, %	92,7	93,3	92,9	92,6	92,9

Exemples 4 et 5 et exemples comparatifs 3 et 4

Ces exemples concernent seulement une étude de la composition du gaz d'alimentation de la réaction de deuxième stade.

- 5 On conduit une réaction continue en deux stades en utilisant deux réacteurs, chacun du même type que dans l'exemple 1. Pour le premier stade, on utilise le même réacteur que dans l'exemple 2 et au deuxième étage, on prépare et on utilise un catalyseur d'oxydation de l'acro-
10 léine, dont les particules mesurent 5 mm de diamètre x 3 mm et qui a la composition suivante :



- On dilue 167 ml de ce catalyseur avec la même quantité de billes de mullite et on introduit le mélange obtenu dans
15 le tube de réaction de deuxième stade, de la même façon que pour le tube de réaction de premier stade.

Une buse est prévue dans une partie intermédiaire de chaque stade pour permettre l'injection d'air intermédiaire. La tuyauterie de ces parties est maintenue à environ 250°C.

- 20 Le gaz d'alimentation est amené au tube de réaction de premier stade dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 et pour causer la réaction d'oxydation de deuxième stade, on injecte et on incorpore un mélange d'air et de vapeur d'eau à travers les buses intermédiaires. On refroidit les
25 gaz de sortie ainsi obtenus pour séparer les phases gazeuse et liquide, on règle la pression du mélange gazeux et on l'évacue. Pour faire varier les résultats de réaction obtenus lorsque la composition des gaz amenés à la réaction de deuxième stade varie, on modifie le débit d'injection par
30 la buse intermédiaire comme indiqué au Tableau 2.

TABLEAU 2

		Exemple 4	Exemple 5	Exemple compara- tif 3	Exemple compara- tif 4
5	<u>Réaction de 1er stade</u>				
	conversion de C_3^1 , %	98,5	idem	idem	idem
	rendement d'ACR, %	80,2	idem	idem	idem
	rendement d'AA, %	11,7	idem	idem	idem
10	<u>Alimentation du 2ème stade *</u>				
	débit total, l/h	257	240	200	240
	composition				
	C_3^1 , %	7	7,5	9	7,5
	vapeur d'eau, %	26,5	15	7,5	35
15	air, %	66,5	77,5	83,5	57,5
	vapeur d'eau/ C_3^1 , mol/mol	3,8	2,0	0,83	4,7
	O_2/C_3^1 , mol/mol	2,00	2,17	1,95	1,61
	température de réaction, °C	260	265	270	270
20	pression relative de réaction, kPa	98,1	98,1	98,1	98,1
	temps de contact, s	2,4	2,5	3,0	2,4
	<u>Résultats globaux des réactions</u>				
25	conversion de C_3^1 , %	98,7	98,6	98,8	98,6
	rendement d'ACR, %	0,3	0,4	6,8	8,0
	rendement d'AA, %	87,8	87,6	81,4	79,9

* quantité totale amenée au 1er stade et à la partie
intermédiaire

- 28 -

Exemples 6 à 9 et exemples comparatifs 5 à 7

Ces exemples portent seulement sur une étude de la suppression de l'oxydation spontanée de l'acroléine. Afin de déterminer le degré d'oxydation spontanée de l'acroléine à la sortie du réacteur de premier stade, on mesure le degré de réaction à l'intérieur d'un tube en acier inoxydable raccordé directement au tube de réaction lorsqu'on fait varier la matière de bourrage et sa température dans le tube en acier inoxydable. On maintient constantes les conditions de réaction du premier stade et la composition des gaz formés est essentiellement la suivante. Dans chacune des expériences, on mesure la composition des gaz lorsqu'on les refroidit rapidement à la sortie du tube de réaction et d'après la mesure correspondante de la composition des gaz à la sortie du tube en acier inoxydable, on calcule le degré de réaction.

La composition des gaz formés au premier stade est la suivante :

	acroléine	5,95 %
20	acide acrylique	0,95 %
	propylène	0,14 %
	oxygène	4,80 %
	vapeur d'eau	35,3 %
	azote et autres	52,9 %

25 Pression relative de sortie : 98,1 kPa. La relation entre les conditions relatives aux tubes et le degré de réaction est indiquée au Tableau 3. Au Tableau 3, on appelle "degré de réaction" la diminution totale de rendement (%) de l'acroléine et de l'acide acrylique.

TABLEAU 3

	Diamètre intérieur, mm	Longueur, mm	Température, °C	Temps de séjour, s	Remplissage, mm	Degré de réaction %
Exemple 6	27	1900	280	6,5	-	<0,2
Exemple 7	27	1900	320	6,5	billes de mullite (diamètre 5 mm)	<0,2
Exemple 8	27	1900	320	6,5	anneaux Raschig en acier inoxydable (diamètre 5 mm x 2 mm diamètre x 5 mm)	<0,2
Exemple 9	21	830	320	1,8	toile métallique à mailles de 2 mm *	<0,2
Exemple comparatif ₅	27	1900	300	6,5	-	1,1
Exemple comparatif ₆	27	1900	320	6,5	-	4,6
Exemple comparatif ₇	21	830	320	1,8	-	1,1

* diamètre des fils 0,2 mm, acier inoxydable, 55 g.

- 30 -

D'après les résultats de l'exemple 6 et de l'exemple comparatif 5, on voit que si la température de la cavité est de 280°C ou en dessous, on peut ramener le degré d'oxydation spontanée à 0,2 % ou en dessous, même quand le temps de séjour est long. Par les résultats des exemples 7 et 8 et de l'exemple comparatif 6, on voit que même si la température est de 320°C, on peut, en utilisant une matière de remplissage telle que des billes de mullite ou des anneaux Raschig en acier inoxydable, empêcher remarquablement l'oxydation spontanée, qui peut être négligée. Par les résultats de l'exemple 9 et de l'exemple comparatif 7, on voit qu'une toile métallique a une efficacité similaire. En outre, par les résultats de l'exemple comparatif 7, on voit que puisqu'il se produit une perte de réaction de 1,1 % à 320°C, même avec un temps de séjour de 1,8 seconde dans un tube de 21 mm de diamètre intérieur, un tube vide ne convient pas comme tube de refroidissement à la sortie du premier stade.

Exemple 10

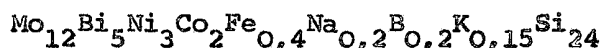
Cet exemple concerne une réaction continue en deux stades.

On conduit la réaction dans des réacteurs de premier stade et de deuxième stade qui sont chacun du type des échangeurs thermiques à calandre, comportant quatre tubes de réaction en acier inoxydable de 20 mm de diamètre intérieur et 3 m de longueur chacun et utilisant un bain de nitrate en circulation comme agent de chauffage du côté calandre. Une région de refroidissement comprenant quatre tubes de même diamètre que les tubes de réaction et de 800 mm de longueur, alignés coaxialement aux tubes de réaction respectifs, est raccordée directement par une bride à la sortie du réacteur de premier stade. Les tubes de cette région de refroidissement sont refroidis du côté calandre par le nitrate fondu agité par de l'air qui barbote. Immédiatement en aval de cette région de refroidissement, des buses sont prévues pour fournir de l'air intermédiaire.

- 31 -

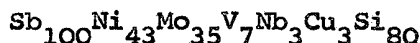
Le gaz venant de la sortie du réacteur de deuxième stade est refroidi au moyen d'un échangeur thermique du type à tubes et on récupère une solution aqueuse d'acide acrylique au moyen d'un séparateur gaz-liquide.

- 5 Dans le réacteur de premier stade, on introduit un catalyseur de la composition ci-après, préparé de façon similaire à l'exemple 1, à raison de 700 ml dans chaque tube de réaction dont 200 ml, du côté de l'entrée, sont dilués par 100 ml d'anneaux Raschig, le côté de sortie de
10 chaque tube de réaction étant garni d'anneaux Raschig :



Chaque tube de refroidissement est garni uniformément d'environ 55 g de toile d'acier inoxydable à mailles de 2 mm.

- 15 Dans le réacteur de deuxième stade, on introduit un catalyseur de la composition suivante pour l'oxydation de l'acroléine, à raison de 500 ml dans chaque tube de réaction, dont 150 ml à la partie d'entrée sont dilués par 75 ml d'anneaux Raschig, de façon similaire aux tubes de réaction
20 de premier stade :



- On utilise l'appareil décrit ci-dessus pour conduire le procédé de l'invention en chauffant le réacteur de premier stade à 320°C, en réglant la température du refroidisseur
25 de sortie à 260°C et en chauffant le réacteur de deuxième stade à 265°C. Pour le gaz d'alimentation, on amène au réacteur de premier stade un mélange comprenant 12 % de propylène, 10 % de vapeur d'eau et 78 % d'air à un débit de 1960 l/h (calculé à 0°C et 1 bar dans les conditions
30 normales, qui sont applicables ci-après) et on amène à travers la buse intermédiaire un mélange comprenant 40 % de vapeur d'eau et 60 % d'air à un débit de 1120 l/h en faisant passer les gaz à travers les systèmes de réaction, leur pression relative étant réglée à 98,1 kPa.

- 35 Les résultats des réactions sont indiqués au Tableau 4. On ne peut observer aucune variation avec le temps du

- 32 -

troisième au soixantième jours et il est possible de conduire le procédé de façon stable en ce qui concerne des conditions telles que la température des diverses parties. En outre, à l'achèvement de l'expérience, on

5 démonte et on inspecte les parties de la région de refroidissement, les buses intermédiaires ainsi que d'autres parties, on les inspecte et on ne trouve pas d'anomalies.

TABLEAU 4

10	Jours écoulés	Conver- sion de C ₃ , %	Rendement d'ACR, %	Rendement d'AA, %	Concentration d'acide acrylique dans la solu- tion formée, % en poids
	1	98,8	0,1	86,5	46,1
	3	98,3	0,2	87,6	46,7
15	60	98,1	0,2	87,8	46,9

- 33 -

REVENDEICATION

Procédé de fabrication d'acide acrylique par oxydation catalytique en phase gazeuse dans lequel on soumet à une réaction d'oxydation catalytique de premier stade un mélange
5 contenant du propylène, de l'oxygène moléculaire et de la vapeur d'eau de manière à convertir principalement le propylène en acroléine et on soumet les gaz formés par la réaction d'oxydation catalytique de premier stade à une réaction d'oxydation catalytique de deuxième stade de
10 manière à convertir principalement l'acroléine en acide acrylique, procédé caractérisé par les mesures suivantes :

A - on conduit au moins la réaction d'oxydation catalytique de premier stade dans une zone de réaction répondant aux conditions suivantes :

15 1. elle comprend plusieurs zones de réaction élémentaires allongées, placées dans la direction d'écoulement des gaz et reliées en parallèle,

2. chacune des zones de réaction élémentaires comprend une région de réaction comportant une couche d'un catalyseur
20 d'oxydation et une région de refroidissement comportant une couche de matière inerte solide et contiguë à la région de réaction en aval de celle-ci, et

3. les températures de la région de réaction et de la région de refroidissement sont réglées indépendamment,
25 B - les gaz à soumettre à la réaction d'oxydation catalytique de premier stade répondent aux conditions suivantes :

1. le rapport molaire oxygène moléculaire/propylène est compris entre 1,17 et 1,66,

2. le rapport molaire vapeur d'eau/propylène est égal
30 ou inférieur à 4,

3. la concentration de propylène est de 7 à 15 %, et

4. la pression relative de gaz est de 39,2 à 147,1 kPa,

C - dans la région de refroidissement, on refroidit brusquement à une température de 280°C ou en dessous les gaz
35 formés dans les régions de réaction des zones de réaction élémentaires par l'oxydation catalytique de premier stade, et

- 34 -

D - pour conditionner les gaz formés dans l'oxydation catalytique de premier stade, en vue de l'oxydation catalytique de deuxième stade, on leur ajoute un mélange d'oxygène moléculaire et de vapeur d'eau répondant aux

5 conditions suivantes :

1. le rapport molaire oxygène moléculaire/propylène est compris entre 1,75 et 2,5,

2. le rapport molaire vapeur d'eau/propylène est compris entre 1 et 5, et

10 3. la température du gaz est de 280°C au maximum, les rapports molaires étant basés sur les quantités totales respectives y compris celles des gaz soumis à la réaction d'oxydation catalytique de premier stade.

1/1

FIG. 1

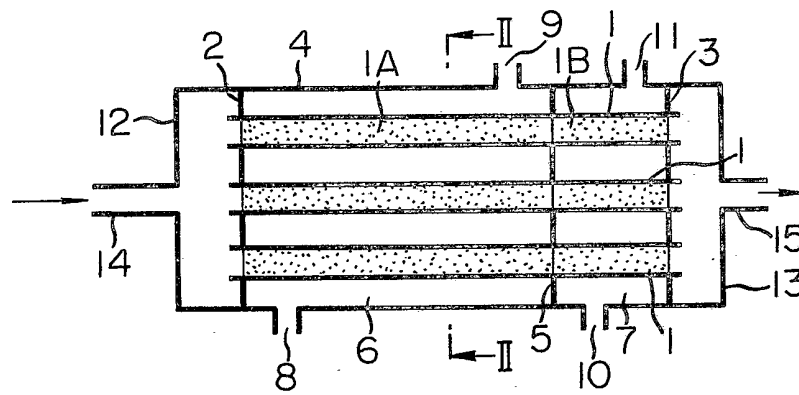


FIG. 2

