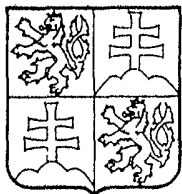


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

271 344

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 57/05

(21) PV 5443-87.Q

(22) Přihlášeno 17 07 87

(30) Právo přednosti 17 07 86 (886,562)

(40) Zveřejněno 13 12 89

(45) Vydáno 05 08 91

(72) Autor vynálezu ETZKORN WILLIAM GEORGE ing., CROSS LANES,
HARKREADER GORDON GENE ing., CHARLESTON (US)

(73) Majitel patentu UNION CARBIDE CORPORATION, DANBURY (US)

(54)

Způsob výroby akroleinu kyseliny akrylové katalytickou oxidací propylenu

(57)

Používá se v podstatě inertních v podstatě bezvodých plynných ředidel, která nahrazují páru v proudu reakčních složek. Používají se v podstatě inertní v podstatě bezvodá ředidla, která zvyšují celkovou proudovou tepelnou kapacitu plynné směsi ředidel na alespoň 27,2 J/gmol/K/, což má za následek zlepšení selektivity procesu a omezení jak zatížení procesu balastní vodou, tak i tvorby vedlejších produktů.

Vynález se týká způsobu výroby akroleinu katalytickou oxidací propylenu a způsobu výroby kyseliny akrylové dvoustupňovou katalytickou oxidací propylenu. Vynález zejména zahrnuje zlepšený způsob výroby akroleinu nebo výroby kyseliny akrylové katalytickou oxidací propylenu v plynné fázi v přítomnosti v podstatě inertních v podstatě bezvodých ředidel, majících vymezenou celkovou tepelnou kapacitu.

Obecně se propylen oxiduje v plynné fázi na akrolein v přítomnosti plynů, obsahujících molekulární kyslík, a páry, jejíž koncentrace často činí až asi 30 % objemových z celkového objemu zaváděného plynného proudu, stykem s pevnými katalyzátory na bázi oxidů kovů při zvýšené teplotě. Akrolein vyrobený v tomto reakčním stupni může být buď izolován nebo může být plynná směs bez separace akroleinu vedena do druhého reaktoru, provozovaného v sérii s prvním reaktorem pro produkci akroleinu, za účelem oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou.

Při dosud známých způsobech se používá výchozí plynná reakční směs obsahující páru, přičemž obsah páry v uvedené směsi je zdůvodňován získáním nevznětlivých plynných směsí a kladným vlivem páry na reakční selektivitu; nikde v až dosud publikované odborné literatuře však nebyl popsán vliv celkové tepelné kapacity použité plynné směsi na průběh produkce akroleinu nebo kyseliny akrylové. Tak například v patentu US 4 147 885 se uvádí, že je běžnou praxí přidávat k plynné reakční směsi páru, aby se zabránilo vznícení reakční směsi a aby se dosáhlo zvýšené selektivity oxidace na kyselinu akrylovou.

V patentu US 3 475 488 se zase považuje za nezbytné pro zvýšení stupně konverze a selektivity inkorporovat do výchozí plynné reakční směsi páru v množství 1 až 60, výhodně 5 až 30, molů páry na mol propylenu nebo na mol propylenu plus akroleinu.

I jiné patenty popisují páru jako výhodné ředidlo. Tak se například v patentu US 3 171 859 tvrdí, že přídavek páry je nezbytný vzhledem k tomu, že pára působí nejen jako ředidlo, ale také příznivě ovlivňuje reakci tím, že se dosáhne podstatného omezení spálení na oxidy uhlíku.

Rovněž v patentu US 4 267 386 se opakuje známost toho, že do reakčního systému mohou být přidána inertní ředidla, přičemž se s výhodou přidává voda ve formě páry v množství 0,5 až 15, výhodně 2 až 15, molů na mol nenasyceného uhlovodíku /propylenu/ nebo akroleinu. Ani zde není nikterak specifikována celková tepelná kapacita použitého ředidla.

Pro získání akroleinu oxidací propylenu ve vysokém výtěžku bylo navrženo velké množství oxidačních katalyzátorů. Převážně jsou těmito katalyzátory katalyzátory obsahující směsné oxidy molybdenu, vizmutu a železa s fosforem nebo wolframem nebo antimonem. Kobalt a/nebo nikl a alkalické kovy jsou obvyklými promotory.

Katalyzátory, které byly shledány výhodnými pro oxidaci akroleinu na kyselinu akrylovou při dosažení stupně konverze vyššího než 98 %, obecně obsahují směsné oxidy kovů. Takové akatalyzátory obvykle obsahují molybden, vanad, wolfram, chrom, měď, niob, tantal a antimon.

Poslední zjištění týkající se výše uvedeného tématu citované v odborné literatuře zahrnuje získání vysoce účinných katalyzátorů, jejichž použití zaručuje vysokou selektivitu uvedených oxidačních reakcí na akrolein a kyselinu akrylovou a vysoký stupeň konverze propylenu.

Jiné faktory ovlivňující ekonomii a zlepšenou výtěžnost uvedených procesů nebyly dosud brány v úvahu. Tak například až dosud nebyl studován vliv vysokých koncentrací propylenu na ostatní proměnné procesu, nebyly hledány podmínky, které by jednoznačně vyloučily riziko exploze, nebyl vyhodnocen vliv výchozích inertních reakčních složek na účinnost izolace finálních produktů a likvidace odpadních látek a nebyly hledány podmínky umožňující zachovat vysokou účinnost katalyzátoru po celou dobu jeho životnosti. Všechny tyto uvedené vztahy jsou krajně důležité pro dosažení hospodárného průběhu komerčně realizovaných provozů.

V takových komerčně realizovaných provozech je z ekonomického a ekologického hlediska důležité snížit na minimum množství páry zaváděné do reaktoru, neboť tato pára po průchodu reakčním systémem a po izolaci finálních produktů představuje odpadní vodu, s jejíž likvidací jsou spojeny nemalé problémy; přitom podle současných znalostí nebyl úspěšně provo-

zován žádný proces oxidace propylenu na akrolein, popřípadě na kyselinu akrylovou, při kterém by bylo použito nižšího molárního poměru pára/propylen než asi 1,5.

Dále je krajně důležité snížit na minimum množství odpadních produktů, jejichž oddělení od požadovaného finálního produktu je obtížné. Rovněž jsou pro komerčně realizované provozy žádoucí zlepšení vedoucí k vysoké účinnosti použitého katalyzátoru a současněmu maximálnímu využití propylenové vsázky, jakož i zlepšení vedoucí k dosažení prodloužení životnosti uvedeného katalyzátoru.

Rovněž nezanedbatelným problémem z ekologického hlediska je produkce milionů litrů odpadní vody /produkce této odpadní vody se pohybuje v rozmezí od 0,5 kg až 1,5 kg odpadní vody na kilogram produkovaného akroleinu nebo kyseliny akrylové/ vznikající v jediném provozu pro výrobu akroleinu a/nebo kyseliny akrylové s výrobní kapacitou multimilionů kilogramů uvedeného finálního produktu. Obvykle mají provozy pro produkci akroleinu a/nebo kyseliny akrylové roční kapacitu asi 60 až asi 370 milionů kilogramů akroleinu nebo kyseliny akrylové. Tato čísla poskytují přesnější představu o naléhavosti problému souvisejícího s touto odpadní vodou. Na tyto palčivé problémy současný stav techniky dosud nikterak nereagoval.

V patentu US 4 049 se popisuje zlepšené složení katalyzátoru pro výrobu akroleinu. Autoři tohoto patentu uvádí, že namísto páry může být použit recyklovaný plynný podíl tvořený nekondenzovatelnou frakcí produktu. Takový recyklovaný inertní podíl je zde považován za ředidlo, které je výhodnější než pára, neboť umožňuje dosažení vyšších stupňů konverze propylenu, což má za následek vyšší výtěžky finálních produktů, a omezuje zatížení systému odpadní vodou. Nicméně použití uvedeného recyklovaného inertního podílu je omezeno pouze na výše uvedené nově navržené složení katalyzátoru. Ani zde nikde není uvedeno, že navržená bezvodá ředidla, mající dále definovanou celkovou tepelnou kapacitu, by měla mít příznivý vliv na selektivitu reakce nebo že by byla použitelná i ve spojitosti s ostatními katalyzátory. Rovněž zde není uvažován vztah mezi jednotlivými ředidly a vliv tepelné kapacity použitého plynného ředidla na selektivitu oxidačního procesu.

V patentu US 3 801 634 se popisuje použití inertních pevných podílů smíšených s aktivními katalyzátory v reaktorech prvního a druhého stupně výroby akroleinu a kyseliny akrylové. Autoři zde uvádí, že nekondenzované plynné podíly opouštějící reaktor druhého stupně mohou být recyklovány do reaktoru prvního stupně jako inertní plynné ředidlo, které může alespoň částečně nahradit páru. Autoři zde nezmiňují vliv použití navrhovaných bezvodých plynných ředidel na zlepšení selektivity reakce na požadovaný finální produkt ani příznivý vliv ředidla s dále vymezenou celkovou tepelnou kapacitou.

V patentu US 4 031 135 se popisuje recyklační proces, při kterém se nekondenzované plyny, obecně i výhodně zahrnující páru, recyklují do reaktoru prvního stupně společně s proudem surovin přiváděných do tohoto reaktoru a rovněž stejným způsobem do mezistupňového reaktoru /do reaktoru druhého stupně/. Chybí zde však zmínka o kladném vlivu použití bezvodých plynných ředidel, majících dále vymezenou celkovou tepelnou kapacitu, na výtěžek, slupeň konverze a tvorbu odpadní vody a odpadních produktů tvořených vedlejšími produkty. Autoři však připouští zlepšení výtěžku kyseliny akrylové, což je podle nich důsledkem částečného nahrazení páry recyklovaným odplynem plnicím úlohu plynného inertního ředidla. Ve sloupci 4 v řádcích 13 až 15 tohoto patentu se uvádí, že odplyn "byl v podstatě zbaven kondenzovatelných produktů, včetně vody a v podstatě je tvořen dusíkem a malými množstvími ostatních uvedených sloučenin". V řádcích 45 až 54 sloupce 6 je uvedeno v objemových procentech, vztažených na celkový objem odplynu, obecné a zúžené složení uvedeného odplynu:

	obecné složení odplynu	zúžené složení odplynu
propylen	0 až 1,5	0,2 až 1
kyslík	0 až 5	1 až 4
CO/CO ₂	0 až 10	1 až 7
akrolein	0 až 1	0,1 až 0,5
pára	0 až 10	0,5 až 5
ostatní	0 až 0,1	0,01 až 0,05
dusík	100 až 74	97,19 až 81,45

V pouze dvou příkladech, uvedených v tomto patentu, se uvádí obsah vodní páry v recyklovaném odplynu 2 % objemu a 8,9 % objemu, z čehož je rovněž zřejmé, že se v tomto případě nejedná o v podstatě bezvodé odplynové ředidlo. Naopak je zde výslovně uvedeno recyklování dusíku v nečisté formě a vodní páry, obsažených v odplynu, do reaktorů. Na rozdíl od toho se při způsobu podle vynálezu používá v podstatě inertní plynné ředidlo, jehož složení je v podstatě bezvodé, jak to bude specifikováno v dalším textu. Toto plynné ředidlo podle vynálezu se výrazně liší od recyklovaného odplynu podle patentu US 4 031 135 právě tím, že je v podstatě bezvodé. Rovněž je třeba poznamenat, že autoři uvedeného amerického patentu odpovídajícím způsobem nezlepšili účinnost produkce kyseliny akrylové ani nezjistili a nepopsali vliv celkové tepelné kapacity použitého plynného ředidla na selektivitu procesu na požadovaný finální produkt.

V patentu US 4 365 087 se popisuje recyklování odvodněného reziduálního plynu, obsahujícího jak inertní, tak i reaktivní plyny, a to za účelem zvýšení koncentrace izolované kyseliny akrylové. Nicméně autoři považují tento způsob za neuspokojivý, neboť složení reziduálního plynu kolísá; ani v tomto případě autoři uvedeného patentu nezjistili vliv celkové tepelné kapacity použitého ředidla na úspěšný průběh oxidačního procesu.

V patentu US 4 442 308 se popisuje použití inertních plynů jako ředidel při výrobě akroleinu. Použití uvedených plynů jako ředidel je však vázáno na použití specifického katalyzátoru na nosiči v reaktoru prvního stupně produkce akroleinu. Většina obvyklých komerčních katalyzátorů používaných pro oxidaci propylenu na akrolein, jsou beznosičovými katalyzátory, které nelze podle tohoto patentu použít. V tomto patentu se rovněž uvádí, že se doporučuje použít 0,5 až 7 % molárních páry, což má údajně příznivý vliv na průběh oxidačního procesu. Nikde však zde není popsán příznivý vliv vynálezem navrhovaných bezvodých ředidel na složení produkované směsi a nikde zde není zmíněna celková tepelná kapacita jako hlavní proměnná veličina při **regulaci selektivity reakce**.

V patentu US 4 456 006 se popisuje katalyzátorová kompozice pro oxidaci propylenu na akrolein. Je zde uvedeno, že za použití tohoto katalyzátoru je dusíkaté ředidlo výhodnějším ředidlem než pára. Nicméně ani zde není nalezen ani specifikován vliv celkové tepelné kapacity použitého ředidla na selektivitu reakce, ani zde není prokázáno omezení tvorby vedlejších produktů a odpadní vody použitím navrhovaných bezvodých ředidel.

V patentu US 3 717 675 se popisuje způsob získání kyseliny akrylové, při kterém se akrolein odhání z vodného roztoku kyseliny jímáního a recyklovaného zpět do reaktoru za účelem zvýšení výtěžků kyseliny akrylové. V tomto patentu se zmiňuje použití inertních ředidel, jako například oxidů uhlíku a dusíku, avšak není zde demonstrována jejich výlučnost při zlepšení produkce kyseliny akrylové. Navíc se zde uvádí, že je za účelem zvýšení selektivity nezbytné přidat k reakční směsi páru. Tento přídatek páry však zase vede k nezbytnosti odstraňování, případně čištění ekologicky závadné odpadní vody, jak to již bylo diskutováno v předcházející části popisu.

V patentu GB 2 068 947 se popisuje způsob výroby metakroleinu a kyseliny metakrylové, při kterém se používají bezvodá plynná inertní ředidla rovněž kombinovaná s vodní párou k získání produktu se sníženým množstvím zkondenzovaných podílů ve srovnání s obvyklým procesem používajícím jako plynné ředidlo páru. Autoři zde však neuvádí vztah mezi použitím uvedených bezvodých ředidel a omezením tvorby kyseliny octové a ani nepopisují vymezení celkové tepelné kapacity ředidla anebo zlepšení selektivity v důsledku použití navrhovaných bezvodých ředidel.

V patentu US 4 147 885 se popisuje recyklační proces, při kterém je pára hlavní přísadou. Předmětem tohoto patentu je recyklování páry do reaktoru. To je v rozporu se způsobem podle vynálezu, neboť nyní bylo nalezeno, že omezení přítomnosti nebo dokonce nepřítomnost páry se projevuje příznivě.

V patentu US 4 618 709 je popsán pokus eliminovat anebo alespoň zmenšit problémy pramenící z tvorby odpadní vody při dosud prováděných katalytických oxidačních procesech výroby metakroleinu a kyseliny metakrylové, například z isobutylenu. Toto se podle uvedeného patentu dosahuje odpařením roztoku s odpadní vodou a spalováním takto vytvořené odpadní vodní páry s molekulárním kyslíkem, čímž se zmenší množství kapalné odpadní vody, tvořící ekologicky nežádoucí odpad. Jak je však zřejmé, jde o nákladný proces, neboť uvedená likvidace odpadní vody zahrnuje dva dodatečné nákladné stupně. V diskusi týkající se procesu oxidace isobutylenu se zde uvádí, že se uvedená oxidace provádí obvyklým známým způsobem v přítomnosti inertního plynu /sloupec 1, řádky 22 až 35 a 49 až 53/, který má za úkol zředit plynnou reakční směs a zabránit tak riziku exploze, neboť se naředěním plynné reakční směsi může regulovat její teplota. Jako příklady uvedených inertních plynů, přidávaných k plynné reakční směsi za uvedeným účelem jsou v uvedeném patentu zmíněny dusík, vodní pára a odplyny, přičemž je zde konstatováno, že nejčastěji se používá vodní pára v množství 10 až 50 molů vody nebo vodní páry na jeden mol metakroleinu nebo jeho prekursoru /sloupec 1, řádky 54 až 58/.

Z výše uvedeného jednoznačně vyplývá, že se k oxidační reakční směsi voda přidává úmyslně a to ve významných množstvích; tato voda je potom v průběhu oxidačního procesu kontaminována reakčními složkami a reakčními produkty a jako taková musí být nákladně čištěna před opětovným vypuštěním do vodního toku. Není zde žádná zmínka o tom, že by mělo být použito plynné ředidlo s určitou vymezenou celkovou tepelnou kapacitou. Rovněž zde není žádná zmínka o tom, že je důležité vyvarovat se úmyslného přídavku dodatečného množství vody k reakčnímu systému.

V patentovém spisu GB 939 713 je popsán jeden z prvních katalytických způsobů přípravy nenasyčených monokarboxylových kyselin z olefinů. Při tomto způsobu se dosahovalo velmi nízkých výtěžků kyseliny akrylové a akroleinu, což je v patentovém spisu dokumentováno v příkladech, které popisují nízký stupeň konverze a celkové výtěžky nižší než asi 55 %, v vztaženo na předložený propylen. Pro srovnání lze uvést, že při současných způsobech výroby akroleinu a kyseliny akrylové se dosahuje výjimečně vysokých výtěžků a stupňů konverze, které se obvykle blíží 95 až 98 %. V řádcích 4 až 19 strany 2 uvedeného britského patentového spisu se popisuje výchozí materiál, o kterém se zde píše, že nemusí být čistý a že může obsahovat určitá množství parafinických uhlovodíků, například propanu nebo butanu. Je třeba zdůraznit, že uvedené uhlovodíky jsou ve výchozím olefinu přítomné jako nečistoty a že nejsou úmyslně zaváděny do plynné reakční směsi jako plynné ředidlo. Rovněž je třeba poznamenat, že množství uvedených parafinických uhlovodíků není nikde specifikováno a že jejich funkce je zde označována jako funkce unášecího prostředku; rovněž zde není žádná zmínka o tom, že by bylo možné použít uvedené parafinické uhlovodíky jako prostředek pro odvádění reakčního tepla, ani zde není konstatováno, že uvedené uhlovodíky by mohly mít jakýkoliv účinek na udržování požadovaného teplotního rozmezí reakční směsi. Jakkoliv se zde uvádí, že proces může být realizován v nepřítomnosti vody /str. 2, řádky 92 až 94/, je před tímto tvrzením, ale i za ním uvedeno, že voda se s výhodou použije v množství 1 až 10 molů vody, s výhodou v množství 3 až 7 molů vody, na každý mol olefinu původně zavedené-

ho do první reakční zóny, přičemž ve všech zde uvedených příkladech se popisuje použití významných množství vody. Uvádí se zde sice, že reakce může být provedena v nepřítomnosti vody, avšak není zde žádná zmínka o tom, že tato voda musí být něčím nahrazena. Je zde pouze konstatováno, že voda se nemá přidat. Jakýkoliv pokus provést uvedenou reakci bez přidaného ředidla by skončil katastrofou. V příkladech I a II se vědomě přidává 4,2 molu vody na mol propylenu; v příkladu III se vědomě přidává 5,8 molu vody na mol propylenu a v příkladech IV a V se vědomě přidává 12 molů vody na každý mol propylenu. Voda takto tvoří převážně množství z přidaných látek a to ve všech uvedených příkladech.

Nikde v tomto britském patentu není žádná zmínka o tom, že by mělo být použito jakéhokoliv jiné chladivo nebo činidla regulující teplotu plynné reakční směsi. Také zde není uveden poznatek týkající se důležitosti celkové tepelné kapacity použitého plynného ředidla ani jejího vlivu na stupeň konverze a výtěžek oxidačního procesu.

Žádný z výše uvedených patentových spisů nepopisuje ani nenavrhuje použití rozličných inertních bezvodých ředidel ve specifických množstvích tak, aby rezultující plynná ředidlová směs měla celkovou tepelnou kapacitu, která příznivě ovlivňuje složení získané reakční směsi a to při použití všech obvykle používaných katalyzátorů.

Jak již bylo uvedeno výše, je dvoustupňový způsob oxidace propylenu na kyselinu akrylovou přes akrolein velmi dobře znám a důkladně popsán v odborné literatuře. Rovněž je známo, že mokré nezkondenzované plyny z hlavy skrubru kyseliny akrylové mohou být recyklovány do reaktoru prvního stupně. Tímto recyklováním nezreagovaného propylenu a akroleinu se údajně dosáhne zlepšení celkového výtěžku všech reakcí vedoucích k finálním produktům. Použitím takového recyklovaného proudu je rovněž možné získat dodatečný prostředek pro regulaci obsahu páry přiváděné do reaktoru prvního stupně, jak je to popsáno v patentu US 4 147 885.

Při způsobu podle uvedeného patentu se vyžaduje, aby obsah páry v proudu přiváděném do reaktoru prvního stupně byl roven 4 až 30 % objemových s tím, že veškerá pára s výjimkou páry ve výchozí reakční plynné směsi je dodávána uvedeným recyklovaným proudem. Jak však již bylo uvedeno výše, je přítomnost již tak nízkého obsahu páry, jakým je 4% obsah, nevýhodné. Toto zjištění nebylo v literatuře dosud popsáno.

Jak již bylo uvedeno výše, není nikde ve známém stavu techniky zmínka o důležité úloze celkové tepelné kapacity při přípravě akroleinu a kyseliny akrylové ani o příznivém vlivu uvedené celkové tepelné kapacity plynného směsného ředidla na výtěžek, stupeň konverze a tvorbu vedlejších produktů a odpadní vody.

Na připojených výkresech obr. 1 a 2 zobrazují použití recyklovaných proudů při způsobech výroby akroleinu a kyseliny akrylové.

Vynález řeší dva odlišné, avšak vzájemně závislé požadavky, a sice snížení nebo úplnou eliminaci záměrně přidané páry vstupující do procesu /což má za následek snížení zatížení procesu balastní odpadní vodou/ a zlepšení selektivity procesu za účelem dosažení maximálního výtěžku požadovaných produktů.

Obou těchto cílů je dosaženo eliminací páry, která byla u dosud známých postupů přidávána jako ředidlo a použitím v podstatě bezvodého plynného ředidla /případně obsahujícího minimální množství páry, která se tvoří ze stopových množství vody, která mohou být přítomna jako nečistoty v reakčních složkách a plynném ředidle, zaváděných do reaktoru/ majícího tepelnou kapacitu ve vymezeném rozmezí.

Při výhodném provedení způsobu podle vynálezu se část nezkondenzovaných plynů z procesu, například proud z hlavy skrubru kyseliny akrylové, recyklují zpět do proudu přiváděného do reaktoru prvního stupně. Nejvýhodněji se v obou stupních místo vzduchu použije čistý kyslík nebo kyslíkem obohacený plyn.

Je samozřejmé, že způsob podle vynálezu může být aplikován nejenom na kombinovaný způsob propylen-akrolein-kyselina akrylová, ale také na separátní proces akrolein-kyselina akrylová nebo na větev akrolein-kyselina akrylová procesu propylen-kyselina akrylová. Takto může být část produkovaného proudu z reaktoru prvního stupně pro konverzi

propylenu na akrolein vedena do stupně získání akroleinu, přičemž určitý podíl nebo veškeré množství nezkondenzovaných plynů z hlavy akroleinového skrubru může být recyklováno jako ředidlo do prvního a/nebo druhého stupně procesu propylen kyselina akrylová.

Předmětem vynálezu je způsob výroby akroleinu katalytickou oxidací propylenu a způsob výroby akroleinu a kyseliny akrylové dvoustupňovou katalytickou oxidací propylenu, přičemž v prvním stupni se převážně produkuje akrolein a ve druhém stupni se převážně produkuje kyselina akrylová oxidací akroleinu a uvedený způsob případně využívá alespoň jednoho recyklovaného proudu buď do jednoho nebo obou stupňů a od obou stupňů se přivádí proudy obsahující kyslík a, přidané inertní plynné ředidlo, jehož podstata spočívá v tom, že se jako inertní plynné ředidlo přidané do prvního stupně používá alespoň jedno v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, přičemž uvedené přidané v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, popřípadě ředidla, má, popřípadě mají celkovou tepelnou kapacitu alespoň 27,2 J/gmol/K/ a že se jako plynné inertní ředidlo přidané do druhého stupně používá alespoň jedno v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, přičemž toto přidané v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, popřípadě ředidla, má, popřípadě mají celkovou tepelnou kapacitu alespoň 27,2 J/gmol/K/.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že celkové množství vody přítomné v uvedeném v podstatě inertním v podstatě bezvodém plynném ředidle je menší než 0,4 molu na mol propylenu.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla pro první stupeň je 27,2 až 167 J/gmol/K/.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla pro první stupeň je 33 až 84 J/gmol/K/.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla pro první stupeň je 42 až 71 J/gmol/K/.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že obsah vody v uvedeném v podstatě inertním v podstatě bezvodém plynném ředidle pro první stupeň je nižší než 0,3 molu na mol propylenu.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že se jako proud obsahující kyslík použije čistý kyslík.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že procesní proud ze stupně získání akroleinu se recykluje a takto tvoří v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že procesní proud ze stupně získání kyseliny akrylové se recykluje a takto tvoří v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že akrolein produkovaný v reaktoru prvního stupně se izoluje z reakční směsi.

Způsob podle vynálezu je výhodně charakterizován tím, že kyselina akrylová produkovaná v reaktoru druhého stupně se izoluje z reakční směsi.

V souladu s vynálezem bylo tedy nově nalezeno, že při oxidaci propylenu mohou být použita plynná v podstatě bezvodá ředidla, čímž se dosáhne účinné produkce akroleinu a kyseliny akrylové /při způsobu podle vynálezu je možné použít jako ředidlo libovolný plyn, který nevstupuje do reakce v reakčním stupni, ve kterém je použit/.

Jestliže se použije v podstatě bezvodé plynné ředidlo, potom se dosáhne významného potlačení tvorby dvou hlavních vedlejších produktů, a sice acetaldehydu a kyseliny octové. Potlačení tvorby těchto vedlejších produktů je důležité vzhledem k tomu, že acetaldehyd se od akroleinu obtížně odděluje a tato separace zatěžuje proces vysokými náklady.

Stejně tak kyselina octová a kyselina akrylová jsou vzájemně těžko oddělitelné. K získání kyseliny akrylové v prodejné kvalitě je zapotřebí velkého množství energie pro úplné oddělení kyseliny octové. Tato separace kyseliny octové má kromě toho za následek ztráty kyseliny akrylové, nehledě na náklady spojené se zpracováním odpadní kyseliny octové.

Způsob podle vynálezu tyto nedostatky odstraňuje tím, že snižuje zatížení procesu balastní vodou, snižuje náklady spojené s tvorbou kyseliny octové, snižuje náklady spojené se získáním čistého akroleinu a čisté kyseliny akrylové a umožňuje dosáhnout na stávajícím zařízení lepší separace vedlejších produktů, což má za následek snížení ztrát kyseliny akrylové a získání rafinovaného produktu vyšší kvality.

Další novou skutečností způsobu podle vynálezu je to, že zvýšením proudové tepelné kapacity reakční plyné směsi může být výrazně zvýšen výtěžek požadovaných produktů. Proudová tepelná kapacita je zvýšena zaváděním v podstatě bezvodého ředidla majícího relativně vysokou celkovou tepelnou kapacitu /jak byla definována výše/ a obsahujícího jedno nebo více v podstatě inertních v podstatě bezvodých plyných ředidel s relativně vysokými molárními tepelnými kapacitami.

Proudová tepelná kapacita je tvořena celkovou tepelnou kapacitou v podstatě bezvodého ředidla, popřípadě ředidel plus tepelnou kapacitou reakčních složek, což znamená, že proudová tepelná kapacita je celkovou tepelnou kapacitou celého plyného proudu zaváděného do reaktoru.

Tato proudová tepelná kapacita se výrazně nezmění ani po proběhnutí oxidační reakce, neboť některé reakční produkty mají vyšší tepelnou kapacitu než výchozí reakční složky a zase naopak některé reakční produkty mají zase tuto tepelnou kapacitu nižší než byla tepelná kapacita výchozích reakčních složek. Obecně lze očekávat, že se proudová tepelná kapacita obvykle nezmění o více než asi jednu jednotku tepelné kapacity po proběhnutí uvedené reakce.

Celková tepelná kapacita použitého plyného ředidla je tedy dominantní proměnnou veličinou pro účely regulace procesu výroby akroleinu a/nebo kyseliny akrylové.

Jelikož je zvýšena proudová tepelná kapacita přiváděné reakční plyné směsi, zvýší se výtěžky akroleinu a akroleinu plus kyseliny akrylové, přičemž se omezí množství vznětlivého plynu, což zase umožní provádění jednotlivých operací s vyšší produktivitou. Současně dojde ke snížení horní hranice teploty katalyzátorového lože, které se zahřívá teplem uvolňovaným v průběhu exotermní reakce, přičemž se teplo uvolněné reakcí daleko účinněji absorbuje v celkovém plyném proudu. To má zase za následek zvýšení životnosti katalyzátoru v důsledku snížení tepelného pnutí uvnitř katalyzátorové peletové struktury a v důsledku omezení tvorby uhlíku v pórech katalyzátoru a snížení tlakového spádu, protože zde bude zapotřebí při zachování dané produktivity průtok menšího objemu přiváděného plynu s obsahem výchozích reakčních složek.

Způsob podle vynálezu je výhodný pro recyklování plyných ředidel a nezureagovaného propylenu zpět do reaktorů. Rezultující produkované proudy obsahující nízký obsah páry představují dostatečný zdroj nezkondenzovatelného ředidla, čímž se zjednoduší separace požadovaného produktu.

To je obzvláště výhodné pro izolaci akroleinu, neboť akrolein je těkavější než voda a může být účinně oddělen od vody produkované reakcí, aniž by přitom docházelo ke ztrátám ředidla. Použitím v podstatě bezvodých ředidel s vyšší těkavostí ve srovnání s těkavostí akroleinu vynález umožňuje realizovat stupeň izolace akroleinu s recyklováním ředidla, nezureagovaného propylenu a neizolovaného akroleinu zpět do reaktoru a to za účelem dalšího zvýšení výtěžku požadovaného produktu a snížení provozních nákladů.

Vynález rovněž umožňuje provedení recyklačních procesů, při kterých jsou složky jako kyselina octová, kyselina akrylová a další minoritní těžké vedlejší produkty vyloučeny z recyklovaného proudu. To představuje významné opatření, neboť uvedené kyseliny a vedlejší produkty pravděpodobně nepříznivě ovlivňují životnost katalyzátoru, přičemž uvedené opatření rovněž napomáhají omezit na minimum problémy spojené s uvedeným recyklováním, jako například

korozí kompresorů.

Složení výchozí plyné směsi musí být voleno tak, aby nedošlo k tvorbě zápalných plyných směsí.

Při způsobu podle vynálezu obsahuje obvyklá výchozí reakční směs pro reaktor prvního stupně až asi 16 grammolů propylenu, výhodně až asi 10 grammolů propylenu, na litr katalyzátoru prvního stupně, asi 1,1 až asi 2,1 molu **molekulárního** kyslíku na mol propylenu a v podstatě inertní bezvodé plyné ředidlo, které má celkovou tepelnou kapacitu alespoň 27,2 J/gmol/K/ a které představuje asi 40 až asi 94 % objemových výchozí přiváděné směsi.

Jako plyný proud obsahující kyslík může být použito vzduchu, případně obohaceného kyslíkem, v podstatě čistého kyslíku nebo směsi kyslíku a v podstatě inertních bezvodých plynů.

Pod pojmem "v podstatě inertní v podstatě bezvodé plyné ředidlo", používaných v textu popisné části a definice předmětu vynálezu, se zde rozumí inertní plyný proud jednoho nebo více plynů zaváděný do reaktoru, ke kterému před jeho zavedením do reaktoru nebyla záměrně přidána voda v jakékoliv formě, a který však může obsahovat stopové nečistoty vody, přičemž tato voda může být zavedena do reaktoru ve formě stopové nečistoty, přítomné v kyslíkovém proudu nebo se může vytvořit v průběhu reakce.

Je žádoucí, aby molární poměr složeného ředidla k propylenu byl v rozmezí asi 2 až asi 32.

V podstatě bezvodé plyné ředidlo obvykle sestává ze směsi dusíku, oxidu uhličitého, methanu, ethanu a propanu; nicméně ředidlo může obsahovat i další v podstatě bezvodé inertní plyny. Mezi tyto další použitelné plyny patří helium, argon, vodík, plyné nasycené uhlovodíky, oxid dusný a oxid uhelnatý.

V případě, že voda obsažená jako stopová nečistota v některé z látek zaváděných do reaktorů, potom je bezprostředně převedena na páru při zvýšených teplotách, při které se uvedené reakce provádějí. Látky, které se zavádějí do reaktoru, by s výhodou měly být prosté vody a v těch případech, kdy je voda v těchto látkách obsažena jako nečistota, by její celkové přítomné množství ve všech přidávaných materiálech nemělo být vyšší než 0,4 molu na mol použitého propylenu. S výhodou by toto celkové množství vody mělo být menší než 0,3 molu na každý mol použitého propylenu. Nejvýhodněji je toto celkové množství vody rovné nule. Inertní ředidlo by mělo být obsaženo v dostatečném množství, aby se jeho smíšením s propylenem a molekulárním kyslíkem zabránilo vzniku zápalné plyné směsi.

Jako zdroj molekulárního kyslíku může být použit vzduch, kyslíkem obohacený plyn nebo čistý kyslík. V případě, že se jako zdroje kyslíku použije vzduch, působí dusík obsažený ve vzduchu jako další doplňkové ředidlo. Při způsobu podle vynálezu se nepočítá s tím, že by se do reaktoru z vnějšku záměrně zavádělo jakékoliv množství vody ve formě páry.

Pro každou v podstatě bezvodou plynou ředidlovou směs existuje vztah, který může být určen empiricky a který popisuje mezní obsahy **kyslíku**, propylenu a inertního ředidla, při kterých ještě dochází k vytvoření zápalné plyné směsi. Většina komerčních aplikací je prováděna palivově bohatým způsobem /**fuel-rich mode**/, při kterém je limitujícím faktorem z hlediska zápalnosti směsi obsah kyslíku. Obsah propylenu je určen účinností katalyzátoru a komerčním zhodnocením nákladů.

Jednou z výhod způsobu podle vynálezu je, že je možné použít vysokých koncentrací propylenu, neboť směsné plyné ředidlo s vysokou celkovou tepelnou kapacitou jeví sklon k rozšíření operačního rozsahu v důsledku zmenšení intervalu, ve kterém je směs zápalná. Teoreticky se předpokládá, že bude dosažitelná koncentrace propylenu ve výchozí směsi pro první stupeň rovna až asi 30 % molárním.

Obvyklá přibližná rozmezí složení výchozí směsi jsou určena na základě výše diskutovaných omezení. Pro výchozí směs určenou pro první stupeň jsou zejména vhodné následující rozsahy:

propylen:	nejvýše asi 16 grammolů/litr katalyzátoru prvního stupně, výhodně nejvýše asi 10 grammolů/litr katalyzátoru prvního stupně;
-----------	---

- kyslík: poměr O_2/C_3H_6 rovný 1,1 až 2,1, takže zde je nejvýše asi 33,6 grammolu O_2 /litr katalyzátoru prvního stupně, výhodně nejvýše asi 21 grammolů O_2 /litr katalyzátoru prvního stupně;
- ředidlo: poměr inertní ředidlo/ C_3H_6 rovný asi 2 až 32: 1, s výhodou 3,5 až 12:1; nicméně je možné použít i poměry, které mírně přesahují uvedené rozmezí a to jak směrem nahoru, tak i směrem dolů; tak mohou být například použity i poměry asi 0,5:1, ale i poměry 33:1.

Způsob podle vynálezu je rovněž výhodný v tom, že jeho provádění není vázáno na určité katalyzátory z velké množiny o sobě známých katalyzátorů a že výhody, které z tohoto způsobu podle vynálezu vyplývají, se projeví při použití libovolně zvoleného katalyzátoru. Tak může být v reaktoru pro oxidaci propylenu na akrolein použito libovolného katalyzátoru na bázi směsných oxidů molybdenu, vizmutu a železa, jaké jsou například popsány v patentech US 3 825 600, 3 649 930 a 4 339 355.

Ve druhém stupni oxidace propylenu na kyselinu akrylovou /tj. při reakci akroleinu na kyselinu akrylovou/ může být použito katalyzátorů na bázi směsných oxidů molybdenu a vanadu, popsaného například v patentech US 3 775 474, 3 954 855, 3 893 951 a 4 339 355.

Obecné reakční podmínky nejsou nikterak specificky vymezeny a je možné použít reakční podmínky, které se obvykle používají při dosud známých obdobných postupech.

Reakce prvního stupně se provádí při teplotě 250 až asi 450 °C, přičemž výhodnými teplotami jsou teploty asi 300 až 400 °C.

Reakci druhého stupně je třeba provádět při teplotě asi 200 až asi 450 °C, přičemž výhodnou teplotou je teplota asi 250 až asi 375 °C.

Provozní tlaky asi 0,1 až asi 0,4 MPa jsou obvyklými tlaky používanými při způsobu podle vynálezu, přičemž způsob podle vynálezu lze provozovat při všech obvyklých provozních tlacích, tzn. že lze postupovat při subatmosférickém, atmosférickém a superatmosférickém tlaku. Při provozních aplikacích bude snaha pracovat při poměrně nízkých tlacích, i když bude nezbytné udržet tlak v rozmezí 0,2 až 0,3 MPa vzhledem k zachování nezbytného tlakového spádu.

Rychlosti proudění se budou pohybovat od asi 0,5 do asi 15 sekund kontaktní doby, přičemž rychlost proudění při obvyklých komerčních aplikacích bude asi 1,5 až asi 4 sekundy kontaktní doby. Výhodnými kontaktními dobami jsou doby od asi 1,7 do asi 3 sekund.

Jak již bylo uvedeno výše, je pro dosažení vyššího účinku podle vynálezu rozhodující volba celkové tepelné kapacity v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla nebo plynných ředidel. Poněvadž proud v podstatě inertního v podstatě bezvodého ředidla může být tvořen směsí několika individuálních plynů, je v případě celkového proudu ředidla vhodné hovořit o celkové tepelné kapacitě. Tento výraz "celková tepelná kapacita" zde znamená sumu součinů získaných násobením objemové frakce každého plynu v plynné ředidlové směsi jeho tepelnou kapacitou. Pro účel definice celkové tepelné kapacity je tepelná kapacita tepelnou kapacitou ideálního plynu stanovenou při teplotě 330 °C.

Celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla zaváděného do reaktoru prvního stupně by měla být rovna alespoň 27,2 J/gmol/K/. Při hodnotě celkové tepelné kapacity nižší než je uvedená mez, je kladný účinek způsobu podle vynálezu na selektivitu procesu minimální. Není zde specifikována horní hranice hodnot celkové tepelné kapacity, i když se teoreticky předpokládá, že hodnota celkové tepelné kapacity vyšší než 167 J/gmol/K/ může vést k nerecuperovatelným tepelným ztrátám absorpcí reakčního tepla v procesním proudu, což zhoršuje ekonomii procesu. Kromě toho se zde mohou vyskytnout problémy s dodatečným spalováním na výstupu z reaktoru prvního stupně. Je proto výhodné, aby celková tepelná kapacita byla udržována v rozmezí 33 až 84 J/gmol/K/, výhodněji v rozmezí 42 až 71 J/gmol/K/.

Jestliže jsou v inertním směsném ředidle obsaženy čtyři plyny A, B, C a D, jejichž objemové zastoupení je rovno 20 % /plyn A/, 40 % /plyn B/, 30 % /plyn C/ a 10 % /plyn D/,

a jestliže tepelná kapacita těchto plynů /vyjádřená v J/gmol/K/ je rovna w /plyn A/, x /plyn B/, y /plyn C/ a z /plyn D/, potom celková tepelná kapacita inertního směsného ředidla je dána rovnicí:

Celková tepelná kapacita = $/0,20//w/ + /0,40//x/ + /0,30//y/ + /0,10//z/$.

Jak bylo již uvedeno v předcházející části popisu, měla by takto definovaná celková tepelná kapacita použitého ředidla být rovna alespoň 27,2 J/gmol/K/.

Proudová tepelná kapacita plynů přiváděných do reaktoru druhého stupně je převážně určena volbou v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla přiváděného do reaktoru prvního stupně. Reakční směs z prvního stupně má jen malý vliv na proudovou tepelnou kapacitu proudu přiváděného do druhého stupně, neboť obsah produktů zde činí pouze asi deset až asi dvacet procent z celkového objemu uvedeného proudu. Tak například typická operace se 7 % propylenu a 13 % kyslíku produkuje vodu plus akrolein, kyselinu akrylovou, acetaldehyd, kyselinu octovou a oxidy uhlíku. Průměrná tepelná kapacita vstupního propylenu a kyslíku je téměř stejná jako střední tepelná kapacita resultujících produktů.

V podstatě inertním v podstatě bezvodým ředidlem může být podle vynálezu buď jediný plyn nebo vícesložková směs plynů. Každý z těchto plynů musí být inertní vůči oxidačním reakcím procesu a každý z těchto plynů musí být rovněž nezkondenzovatelný za obvyklých reakčních podmínek a snadno oddělitelný od reakčních produktů.

Protože každé provozní zařízení má určité charakteristiky, které ovlivňují energetické hospodářství celého provozu, musí být při volbě specifických ředidel podle vynálezu věnována pozornost dopadu tohoto ředidla na energetickou bilanci a v důsledku toho je nezbytné změnit běžná rekuperační schémata.

Tak například ředidlo s vysokou tepelnou kapacitou zadrží více tepla uvolněného reakcí. Vysoká tepelná kapacita použitých ředidel bude tedy vyžadovat věnovat větší pozornost rekuperci tepla po proběhnutí reakce.

Kromě toho je třeba se vyvarovat katalyzátorových jedů, jako například oxidu siřičitého, a plynů, které reagují na nežádoucí vedlejší produkty, jako například C_4 -nenasycené sloučeniny, nebo NH_3 , který produkuje akrylonitril.

Další výhoda způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že dochází k omezení na minimum nebo dokonce k eliminaci parní složky, která byla až dosud obvykle záměrně zaváděna do reaktoru prvního stupně společně s ostatními složkami plynné reakční směsi. I když stále ještě existuje rozpor v názorech odborníků na přesnou funkci páry při výše popsaném způsobu výroby akroleinu a/nebo kyseliny akrylové /není zcela jasné, zda pára představuje pouze inertní ředidlo anebo zda se pára nějakým způsobem zúčastňuje oxidace propylenu na akrolein/, bylo dosud podle vžitě praxe považováno za nezbytné použít k úspěšnému průběhu reakcí prvního a druhého stupně relativně vysoký obsah páry v uvedené plynné reakční směsi.

V rozporu s touto dosud zaběhlou praxí bylo nyní v souladu s vynálezem překvapivě, neodvoditelně a neočekávatelně zjištěno, že je naopak žádoucí zcela eliminovat vědomé přidávání páry do plynného proudu vstupujícího do reaktoru prvního stupně. To může být realizováno nahrazením dříve přidávané páry v podstatě inertním v podstatě bezvodým ředidlem s vymezenou tepelnou kapacitou podle vynálezu.

Rovněž bylo zjištěno, že obsah páry ve vstupním proudu do prvního reaktoru může být v podstatě nulový, což při způsobu podle vynálezu představuje výhodné provedení.

I když to není podle vynálezu výhodné, může obsah páry ve vstupním proudu do reaktoru prvního stupně dosáhnout až asi 3 % objemových, vztaženo na celkový objem uvedeného vstupního proudu, v případě, kdy plynné složky tvořící uvedený vstupní proud do reaktoru prvního stupně nebyly předběžně zpracovány za účelem odstranění vody z těchto složek. Je výhodné, aby tento obsah páry, vytvořené z vody, která byla přítomna ve vstupním plynném proudu, jako nečistota, nepřekročil asi 2 % objemová, výhodněji by byl nižší než 1 % objemová, přičemž nejvýhodněji by tento obsah páry měl být nulový. Protože se voda nezavádí do reaktoru vědomě, dochází k výraznému omezení tvorby balastní odpadní vody a tedy i k menším problémům souvisejícím se zpracováním této odpadní vody.

I když to nepředstavuje obligatorní znak způsobu podle vynálezu, je přesto velmi výhodné, když se jako v podstatě inertní v podstatě bezvodé ředidlo použije alespoň částečně v podstatě bezvodý proud recyklovaný z určitého místa procesu.

S výhodou bude tento proud obsahovat část nezkondenzované plynné směsi z hlavy skrubru pro získání akroleinu nebo z hlavy skrubru pro získání kyseliny akrylové. Zejména použití nízké vroucích v podstatě inertních v podstatě bezvodých ředidel umožňuje využití recyklu ze stupně získání akroleinu. Kromě toho, že způsob podle vynálezu představuje výhodný systém umožňující snížit ztráty při separaci akroleinu a opětovně využít nekonvertovaný propylen, je recyklování plynů ze stupně získání **akroleinu** žádoucí a výhodné vzhledem k recyklování plynů ze stupně získání kyseliny akrylové, jak je to popsáno v odborné literatuře. Obvykle se při způsobu podle vynálezu přidává k recyklovanému proudu dodatečně v podstatě inertní v podstatě bezvodé ředidlo s vysokou tepelnou kapacitou.

Za účelem snížení na minimum množství vodní páry odváděné z hlav uvedených skrubrů, mohou být tyto skrubry provozovány za podmínek uvedených v následující tabulce A.

Tabulka A

	Skrubry kyseliny akrylové /systém získání akrolei- nu, nebo systém získání kyseliny akrylové/	Skrubr akroleinu /systém získání akroleinu/
Teplota spodku skrubru /°C/	nižší než 95, výhodně nižší než 80	nižší než 45, vý- hodně 15 až 35
Teplota v hlavě skrubru /°C/	nižší než 80, výhodně nižší než 70, nejvýhod- něji nižší než 60	nižší než 40, vý- hodně 10 až 30
Tlak /MPa/	nižší než 0,3, výhodně 0,1 až 0,2	nižší než 0,3, výhodně 0,1 až 0,2
<u>Průtok pracovního média /objem/</u>	nižší než 1/1 výhodně	
Průtok spodního produktového proudu /objem/	nižší než 1/2	
<u>Průtok pracovního média /hmotnost</u>	nižší než 80/l,	
Průtok spodního akroleinového proudu /hmotnost/	výhodně nižší než 30/l	

Při většině provozních podmínek bude nezbytné odnímat rafinační proud, jehož velikost a lokalizace bude určena specifičností použitého procesu. Jestliže se použije jako zdroj kyslíku čistý kyslík, potom může být rafinace relativně omezena. Jestliže se jako zdroje kyslíku použije vzduchu, potom dojde k hromadění inertních podílů, například dusíku, takže bude nezbytné provádět rafinaci a její stupeň bude nezbytné regulovat tak, aby byla zachována celková tepelná kapacita ve výše vymezených mezích. To znamená provádět rafinaci tak, aby kyslík nebyl zatížen výraznými koncentracemi inertních plynů. Použití kyslíku umožní použití maximálního množství ředidel s tepelnou kapacitou vyšší než jakou má dusík. To

umožňuje omezení rafinace na minimum, což činí zase možným použití inertních plynů s vysokou tepelnou kapacitou, jako například propanu, jejichž použití jako ředidel by bylo jinak nákladné, kdyby docházelo při uvedené rafinaci k jejich ztrátám.

V dále uvedených příkladech jsou studována rozličná v podstatě inertní v podstatě bezvodá ředidla v poloprovozním reaktorovém systému, tvořeném dvěma jednoduchými válcovými reakčními nádobami s rozměry, které jsou obvyklé pro komerční reaktory.

První reaktorový válec obsahuje komerční katalyzátor obsahující molybden, vizmut, železo a některé promotorové kovy typické pro katalyzátor prvního stupně, jak to již bylo popsáno výše.

Druhý reaktorový válec je naplněn komerčním katalyzátorem druhého stupně, který je shodný s katalyzátory, které byly popsány výše, a je spojen s prvním reaktorem do série.

Plynné reakční produkty byly odebírány v podobě vzorků, které byly rozděleny na zkonzenzované a nezkonzenzované podíly. Každý z těchto podílů byl měřen a analyzován plynovým chromatografem. Výsledky těchto měření byly použity pro výpočet reakčních výtěžků a stupňů konverze propylenu.

Toto měření vzorků bylo provedeno jak pro produkt prvního stupně, tak i pro produkt druhého stupně, takže byly stanoveny produkční schopnosti jak výroby kyseliny akrylové, tak i akroleinu.

Pokusy shrnuté v tabulce I mají statistický charakter a stejný způsob vyhodnocení byl použit i pro některá další ředidla. Tato ředidla zahrnují dusík, oxid uhličitý, methan, jako i propan. Za účelem srovnání je zde zahrnuta i pára.

Další testy zahrnují pokusy, při kterých byla systematicky měněna celková tepelná kapacita plynného ředidla za účelem ilustrace vlivu celkové tepelné kapacity na průběh oxidačního procesu. Kromě toho byla provedena série recyklových běhů, při kterých byl do reaktoru zaváděn čerstvý vzduch a propylen společně s proudem plynného ředidla, získaného recyklováním části nezkonzenzovaného produktového proudu z reaktoru druhého stupně.

Při všech uvedených pokusech bylo použito následujících výchozích koncentrací:

- 7 % molárních propylenu,
- 60,2 % molárního vzduchu a
- 32,6 % molárního plynného ředidla.

Uvedené ředidlo bylo tvořeno a/ parou nebo b/ parou a inertním bezvodým ředidlem nebo c/ v podstatě inertním v podstatě bezvodým ředidlem, přičemž byl měněn poměr pára přídatné v podstatě inertní bezvodé ředidlo.

Uvedené pokusy byly prováděny ve 2^3 -faktoriálním schématu se čtyřmi středy. Nezávislými proměnnými byly teplota prvního stupně, prostorová rychlost a koncentrace přiváděné páry. Koncentrace přiváděného propylenu /7 % molárních/ a poměr koncentrace přiváděného vzduchu ke koncentraci přiváděného propylenu /8,6/ byly konstantní, stejně jako tlak a provozní podmínky druhého stupně.

Hlavním cílem těchto pokusů bylo vyhodnotit účinnost katalyzátoru prvního stupně /akrolein/ při různých koncentracích inertního bezvodého ředidla a páry.

	+	Střed	-
Prostorová rychlost /h ⁻¹ /	2000	1600	1200
Teplota /°C/	340	330	320
Koncentrace páry /% molární/	30	20	10
/Koncentrace vnějšího bezvodého ředidla /% molární//	2,6	12,6	22,6

Výraz "vnější" zde označuje plynné ředidlo přidané ke směsi vzduchu, propylenu a páry. V tomto čísle není započítáno množství ředidla obsaženého ve vzduchu.

Kromě uvedené série pokusů byly provedeny také dva pokusy s nulovým obsahem páry. Pokus byl proveden při koncentraci páry 0 % a prostorové rychlosti 1600 h^{-1} . Dále byly provedeny některé dodatkové testy za účelem ověření pozorovaných tepelných bariér. Byly vyvinuty lineární regresní modely, které se nejlépe shodují s minimální reziduální odchylkou. Poměr t pro každou přispívající nezávislou proměnnou má alespoň 95% konfidenční limit z její platnosti, vztaženo na standardní statistické vyhodnocení. Při zahrnutí do modelových rovnic má většina proměnných 99% konfidenční limit. Obecně rovnice velmi dobře odpovídají získaným údajům.

Pojmy "konverze", "výtěžek", "selektivita", "prostorová rychlost" a "kontaktní doba" jsou definovány následujícím způsobem:

$$\text{konverze } \%/ = \frac{\text{moly konvertovaného propylenu}}{\text{moly zavedeného propylenu}} \cdot 100 ;$$

$$\text{výtěžek } \%/ \text{ mol.} =$$

$$\frac{\text{moly produkovaného produktu}}{\text{moly zavedeného propylenu}} \cdot \frac{\text{počet atomů uhlíku v produktu}}{3} \cdot 100 ;$$

$$\text{selektivita } \%/ \text{ mol.} =$$

$$\frac{\text{moly produkovaného produktu}}{\text{moly konvertovaného propylenu}} \cdot \frac{\text{počet atomů uhlíku v produktu}}{3} \cdot 100 ;$$

$$\text{prostorová rychlost } / \text{h}^{-1} =$$

$$\frac{\text{objemová rychlost proudění plynu } / \text{l h}^{-1}}{\text{objem katalyzátorového lože v reaktoru } / \text{l}} ;$$

$$\text{kontaktní doba } / \text{s} = \frac{3600}{\text{prostorová rychlost}}$$

+/- proudění adjustováno na standardní teplotu a tlak /tzn. 0°C a $0,1 \text{ MPa}$ /

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu blíže objasněn na konkrétních příkladech jeho provedení. Tyto příklady mají pouze ilustrativní význam a vlastní rozsah vynálezu, daný definicí předmětu vynálezu, nikterak neomezuje.

Příklad 1

V tomto příkladu je demonstrován neočekávaný účinek způsobu podle vynálezu, při kterém se používá v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo /část D/; způsob podle vynálezu je zde srovnán se způsobem, při kterých se do reaktoru vědomě zavádí pára /části A, B a C/. Toto úmyslné přidávání páry je využíváno ve všech stávajících provozech oxidace propylenu na akrolein. Jak je to zřejmé z údajů uvedených v tabulce I, poklesne celkový výtěžek kyseliny octové plus acetaldehydu na asi jednu polovinu až dvě třetiny množství vytvořeného v případě, že se do reaktoru zavádí dodatečná pára. Další výhodou, nevyplyvající z uvedené tabulky, je skutečnost, že nepřítomnost úmyslně přidané vody snižuje zatížení procesu vytvořenou odpadní vodou a eliminuje tak náklady, které by jinak bylo nezbytné vynaložit na zpracování uvedeného množství odpadní vody.

Část A

Experimentální uspořádání poloprovozních válcovitých reaktorů již bylo popsáno v předcházející části popisu. Sestává ze dvou tubulárních reaktorů, přičemž každý z těchto reaktorů je naplněn vhodným katalyzátorem, který byl již rovněž popsán. Plášť obklopující každý reaktor je naplněn teplosměnnou kapalinou, která pláštěm cirkuluje za účelem odvádění reakčního tepla.

Po celé délce každého reaktoru a u jejich dna jsou uspořádány termočlánky a výpustné otvory pro odběr vzorků. Plyn přiváděný do prvního reaktoru se měří hmotnostním průtokoměrem.

Proud opouštějící první stupeň se potom vede přímo do reaktoru druhého stupně. Zkondenzovaný podíl z proudu vstupujícího do reaktoru druhého stupně představující výtěk z reaktoru druhého stupně je znovu získán jako kapalný spodní proud ze skrubru zkrápěného vodou. Nezkondenzované plyny se odvádějí z hlavy tohoto skrubru a mohou být případně recyklovány zpět do reaktorů jako dodatekové plynné ředidlo. Výstupní tlak systému se udržuje na hodnotě 49 kPa za účelem ovládnutí tlaků složek přiváděných do systému.

Vstupní koncentrace propylenu činí 7 %, zatímco vstupní koncentrace vzduchu je udržována na hodnotě 60,2 %. Přiváděné dodatekové plynné ředidlo obsahuje /kromě dusíku přítomného v přiváděném vzduchu /2,6 % dusíku a 30 % páry/ v propylenu jsou kromě toho ještě obsaženy inertní nečistoty v množství 0,2 %.

Výstupní tlak systému je roven 49 kPa a teplota v reaktoru je nastavena na hodnotu 320 °C.

Část B

Byl zopakován postup popsáný v předcházející části A příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že dodatekové plynné ředidlo obsahovalo 12,6 % dusíku a 20 % páry.

Část C

Byl zopakován postup popsáný v předcházející části A příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že dodatekové plynné ředidlo obsahovalo 22,6 % dusíku a 10 % páry.

Část D

Byl zopakován postup popsáný v předcházející části A příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že dodatekové plynné ředidlo obsahovalo 32,6 % dusíku a žádnou páru. Teplota byla nastavena tak, aby bylo v prvním stupni dosaženo 94,5 % konverze propylenu.

Získané výsledky jsou uvedeny v tabulce I; rovněž jsou zde uvedeny celkové tepelné kapacity inertních ředidel.

Příklad 2

Byly zopakovány postupy uvedené v částech A až D příkladu 1 s výjimkou spočívající v tom, že dusík byl v plynném ředidle nahrazen methanem, přičemž zbytek byl tvořen párou.

Výše uvedené příklady testující účinnost katalyzátoru prvního stupně jasně demonstrují skutečnost, že jestliže se sníží vstupní koncentrace páry /tato koncentrace má sestupnou tendenci v obou příkladech 1 i 2, potom klesnou i výtěžky acetaldehydu a kyseliny octové. Tento pokles výtěžku se potom přenesl do reakce druhého stupně v celkovém stanovení výtěžku kyseliny octové.

Dále je ze srovnání výsledků příkladů 1 a 2 zřejmé, že výtěžek akroleinu a kyseliny akrylové je významně vyšší v případě, kdy se v plynném ředidle použije methanu /který má vyšší tepelnou kapacitu/ namísto dusíku. Rovněž zde se tyto výsledky přenesou přímo do celkového výtěžku kyseliny akrylové, získané dvoustupňovým procesem.

V celém rozsahu uvedených pokusů má každé procentové zvýšení obsahu páry, úmyslně zavedené do plynného proudu vstupujícího do prvního stupně, nad koncentraci páry 0 % za následek 2,6 % zvýšení výtěžku /acetaldehyd + kyselina octová/. To je vyjádřeno následují-

cím vztahem:

Výtěžek /acetaldehyd+kyselina octová/ =

$$1,7535 + 0,0304 \text{ /mol.\% páry - 20/}.$$

- /a/ prostorová rychlost
- /b/ teplota v reaktoru prvního stupně
- /c/ mezní teplota katalyzátoru prvního stupně
- /d/ konverze propylenu
- /e/ kyselina octová + acetaldehyd
- /f/ celková tepelná kapacita v J/gmol/K/, vztažená na tepelnou kapacitu ideálního plynu při teplotě 330 °C.

Pokus A

Opakuje se experimentální uspořádání popsané pro příklady 1 a 2, avšak v tomto případě je jediným použitým ředidlem pára a napájecí proud přiváděný do reaktoru sestává z 60,2 % vzduchu, 7 % propylenu a 32,6 % páry. To je obvyklé složení konvenční plynné směsi zaváděné do prvního stupně oxidačního procesu, který byl až dosud průmyslově provozován a popsán v odborné literatuře. Tento pokus slouží jako srovnávací pokud při vyhodnocení výsledků prvního stupně procesu v příkladech 3 až 7.

Příklad 3

Zopakuje se experimentální uspořádání použité v příkladech 1 a 2. Koncentrace propylenu v napájecím proudu se udržuje na hodnotě 7 % při použití vzduchu jako plynu obsahujícího molekulární kyslík v množství 60,2 % z obsahu proudu přiváděného do reaktoru. Zbytek tohoto proudu je tvořen v podstatě inertním v podstatě bezvodým plynným ředidlem tvořeným propanem a dusíkem.

Množství dusíku a propanu jsou zvolena tak, že kombinovaná v podstatě inertní v podstatě bezvodá plynná směs má stejnou celkovou tepelnou kapacitu jako smetanem samotným. To představuje obsah 6,4 % propanu a 26,2 % dusíku v proudu plynu přiváděném do reaktoru. Pára nebyla do vstupního proudu zaváděna. Výstupní tlak systému se udržuje na hodnotě 49 kPa a teplota v reaktoru činí 330 °C.

Příklad 4

Zopakuji se podmínky příkladu 3 s výjimkou spočívající v tom, že v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo je formulováno tak, že má stejnou celkovou tepelnou kapacitu jako methan. Ani zde nebyla do plynného proudu zaváděna pára. Koncentrace propanového ředidla v přiváděné plynné reakční směsi činí 2 %, zatímco koncentrace dusíkového ředidla činí 30,6 %.

Příklad 5

Zopakuji se podmínky příkladu 4 za použití v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla, majícího koncentraci propanu 10,8 % a koncentraci dusíku 21,8 %.

Příklad 6

Zopakuji se podmínky příkladu 4 za použití v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla, majícího koncentraci propanu 23 % a koncentraci dusíku 9,6 %.

Tabulka I

Provozní výkon prvního stupně

	CH ₄ /mol. %/	N ₂ /mol. %/	H ₂ O /mol. %/	C _p /f/	SV/a/ /h ⁻¹ /	I ₁ /b/ /°C/	I ₁ -HOT /°C/	Konverze /d/ %/	Výtěžky /mol. %/	
									Akrolein Kyselina HAc + akrylová HOAc	
CS 271344 82										
<u>Příklad 1</u>										
Část A	-	2,6	29,5	32,79	1985,2	320,1	388,9	93,3	77,1	10,4 1,95
Část B	-	12,6	19,92	32,08	1689,6	329,2	393,4	96,99	77,97	13,35 1,84
Část C	-	22,6	10,16	31,33	1994,2	320,4	398,3	94,85	76,9	11,9 1,57
Část D	-	32,6	0	30,58	1585,1	314,5	397,3	94,48	91,97	6,97 1,01
<u>Příklad 2</u>										
Část A	2,6	-	29,51	33,49	1931,4	320,8	389,0	95,06	80,17	9,67 1,85
Část B	12,6	-	20,55	35,52	1611,8	330,3	394,2	97,32	79,5	12,3 1,66

CS 271344 B2

Tabulka I /pokračování/

Část C	22,6	-	10,74	37,55	1989,3	319,9	400,1	95,92	79,32	10,88	1,47
Část D	32,6	-	0	39,59	1562,2	324,4	387,8	95,7	80,4	10,8	0,68

CS 271344 B2

Příklad 7

V tomto příkladu se rychlosti proudu propylenu a proudu vzduchu zvolí tak, že jsou identické s podmínkami použitými v příkladech 3 až 6. V tomto případě se sníží objemový proud v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla, avšak celková tepelná kapacita tohoto v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla je stejná jako tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého ředidla použitého v příkladu 5. To je splněno použitím následujících podmínek:

prostorová rychlost: 1380 h^{-1} ,

koncentrace propylenu: 8,33 %,

koncentrace vzduchu: 69,8 %,

koncentrace dusíku: 14,6 % a

koncentrace propanu: 7,26 %.

Výsledky získané v pokusu A a příkladech 3 až 7 jsou uvedeny v tabulce II.

Ze srovnání výtěžku akroleinu a kyseliny akrylové dosažených v pokusech A s výtěžky dosaženými v příkladech 4 až 7 je zřejmé, že vyšší tepelná kapacita ředidla zajišťuje vyšší stupeň konverze na požadované produkty. Kromě toho je z uvedených výsledků zřejmé, že nepřítomnost parního ředidla v příkladech 3 až 7 má za následek prudké snížení tvorby nežádoucích vedlejších produktů, tvořených acetaldehydem a kyselinou octovou. V pokusu A /způsob podle známého stavu techniky využívající jako ředidlo vodní páru/ činí celkový výtěžek /acetaldehyd+kyselina octová/ 1,8 %; v příkladech 3, 4, 5, 6 a 7 činí tento výtěžek 0,94 %, 1,06 %, 1 %, 1,04 %, resp. 1,09 %. To představuje asi 40 až asi 50% snížení tvorby těchto nežádoucích produktů. To, že k takovému prudkému snížení tvorby uvedených vedlejších produktů dojde v nepřítomnosti vodného ředidla, je neočekávané. Příklad 7 rovněž ukazuje, že použitím v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla s vysokou celkovou tepelnou kapacitou je možné vést oxidační proces při nižších objemových proudových rychlostech ředidla, přičemž se však zachovávají vysoké výtěžky užitečných produktů. Tyto výsledky jsou naprosto neočekávatelné a neodvoditelné ze známého stavu techniky.

V celém rozsahu pokusů podle příkladu 4 až 7, t.zn. v rozsahu celkových tepelných kapacit 29,05 až 58,64 J/gmol/K/, mohou být výtěžky akroleinu a výtěžky akroleinu plus kyseliny akrylové vyjádřeny následujícími vztahy:

výtěžek akroleinu = $1,224 \text{ /CTK/} + 69,3084$;

výtěžek akroleinu plus kyseliny akrylové = $0,756 \text{ /CTK/} + 83,7744$,

přičemž CTK zde znamená celkovou tepelnou kapacitu ředidla definovanou výše uvedeným způsobem.

Recyklování procesních proudů je při provádění chemických procesů velmi obvyklé a je prováděno zejména za účelem zlepšení reakční účinnosti a hospodárnosti provozu. Recyklování produktového proudu nebo alespoň části produktového proudu umožňuje účinné využití nezreagovaného výchozího materiálu. Použití v podstatě inertních v podstatě bezvodých plynných ředidel má obzvláště příznivý vliv na provozovatelnost recyklů. Umožňuje použití recyklovaného proudu, který má menší kyselost, což zvyšuje provozuschopnost kompresorů. Dosud známé recyklační procesy vyžadují náročnější vzorkovací mechanismy za účelem spolehlivého měření koncentrací recyklovaného kyslíku. Měření koncentrace recyklovaného kyslíku je nutná k zajištění bezpečného chodu procesu s ohledem na možnost vzniku zápalných plynných směsí. V podstatě bezvodé plynné proudy podle vynálezu však poskytují spolehlivé a přesné sledování kyslíku, což zvyšuje spolehlivost celého procesu, stejně jako jeho bezpečnost. Kromě toho proces využívající v podstatě inertní v podstatě bezvodá ředidla umožňuje jednoduchou a účinnou izolaci a recyklování akroleinu v akroleinové produkční jednotce.

Obr. 1 a 2 ilustrují použití plynných recyklů při způsobu přípravy akroleinu a/nebo kyseliny akrylové při způsobu podle vynálezu.

Na připojeném obr. 1 je zobrazen proudový diagram způsobu podle vynálezu, při kterém se vyrábí kyselina akrylová a při kterém odtah ze skrubru kyseliny akrylové recykluje jako v podstatě inertní v podstatě bezvodé ředidlo zpět do reaktoru prvního stupně. Propylen 1

Tabulka II

Provozní výkon druhého stupně

Ředidlo	Celková tepelná kapacita /J/gmol/°K//	SV	I ₁	Konverze C ₃ /%/	Výtěžky /mol.%/					
					CO ₂	CO	HAc	ACR	HOAc	AA AA+ACR
péra /pokus A/	32,99	1600	325	95,6	2,3	1,5	1,20	77,9	0,6	11,5 89,4
C ₃ H ₈ /N ₂ /př.3/	32,99	1600	320	95,02	2,89	1,61	0,63	79,57	0,31	9,75 89,31
C ₃ H ₈ /N ₂ /př.4/	38,39	1600	330	96,61	3,39	2,06	0,63	76,3	0,43	13,6 89,9
C ₃ H ₈ /N ₂ /př.5/	43,78	1600	320	96,65	1,84	1,25	0,71	82,91	0,29	10,4 93,29
C ₃ H ₈ /N ₂ /př.6/	58,64	1600	320	98,31	1,85	0,96	0,72	86,65	0,32	7,31 93,96
C ₃ H ₈ /N ₂ /př.7/	39,79	1380	320	96,66	3,15	1,72	0,73	79,8	0,36	10,7 90,5

CS 271344 B2

se spolu s recyklovaným plynným proudem 2 z hlavy skrubru 3 kyseliny akrylové zavádí do prvního stupně 4 oxidace propylenu na akrolein. Rezultující produkt se vede do druhého stupně 5 oxidace akroleinu na kyselinu akrylovou. Rezultující produkt se vede do skrubru 3 kyseliny akrylové, do kterého se přivádí voda 6 a ze kterého se v patě skrubru odtahuje kyselina akrylová 7 a v hlavě skrubru plynný proud, který se dělí na recyklovaný plynný proud 2 a odtah 8. Recyklovaný plynný proud 2 se do prvního stupně 4 vede pomocí čerpadla 9.

Na obr. 2 je zobrazen proudový diagram způsobu podle vynálezu, při kterém se produkuje akrolein a při kterém se plynný proud odváděný z hlavy studeného skrubru akroleinu recykluje zpět do stupně produkce akroleinu jako v podstatě inertní v podstatě bezvodé ředidlo. Propylen a vzduch 11 se vedou do stupně produkce akroleinu oxidací propylenu 10. Do tohoto stupně 12 se také recykluje recyklovaný plynný proud 13 ze studeného skrubru 14 akroleinu. Produkt rezultující ze stupně 12 je veden do horkého skrubru 15, do kterého se přivádí voda 16 a ze kterého se v patě skrubru odvádí rovněž produkovaná kyselina akrylová 17. Produkt odváděný z hlavy horkého skrubru 15 se vede dále do studeného skrubru 14, do kterého se přivádí voda 18 a ze kterého se v patě odvádí akrolein 19 a v hlavě plynný proud, který se dělí na recyklovaný plynný proud 13 a odtah 20.

Příklad 8
/recyklo/

Produkovaný plyn z reaktoru druhého stupně se kondenzuje za účelem odstranění všech kondenzovatelných složek, včetně vody vytvořené v průběhu reakce. Část nezkondenzovaných složek tohoto produktového proudu obsahujícího dusík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a kyslík, jakož i propylen se vede do kompresoru, kde se stlačí na tlak asi 0,21 MPa za účelem recyklování a zavedení do reaktorů. Vypočte se množství kyslíku a propylenu obsažené v tomto recyklovaném proudu a spotřebovaná množství kyslíku a propylenu se do tohoto proudu doplní tak, aby proud zaváděný do reaktoru obsahoval 7 % propylenu a 12 % kyslíku. Teplota v reaktoru prvního stupně se reguluje tak, aby konverze propylenu činila 95 %. Teplota uvnitř reaktoru druhého stupně se rovněž reguluje tak, aby konverze akroleinu byla vyšší než 99 %. Byl naměřen výtěžek prvního stupně: akrolein 78 %, kyselina akrylová 12,2 %. Celkový /dvoustupňový/ výtěžek kyseliny akrylové v průměru činil 85 %.

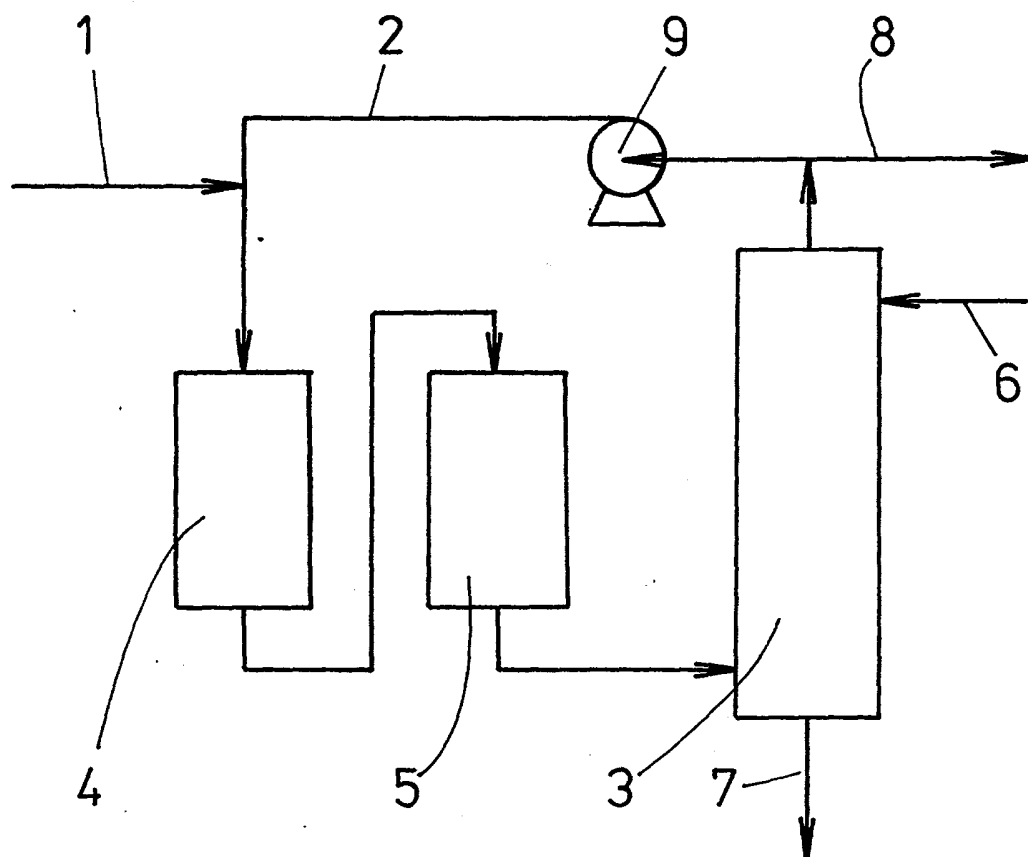
Nepřítomnost vodní páry ve vstupním směsném v podstatě inertním v podstatě bezvodém plynném ředidle má za následek podstatné snížení zatížení procesu balastní odpadní vodou, což jednoznačně vyplývá z výše uvedených příkladů.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

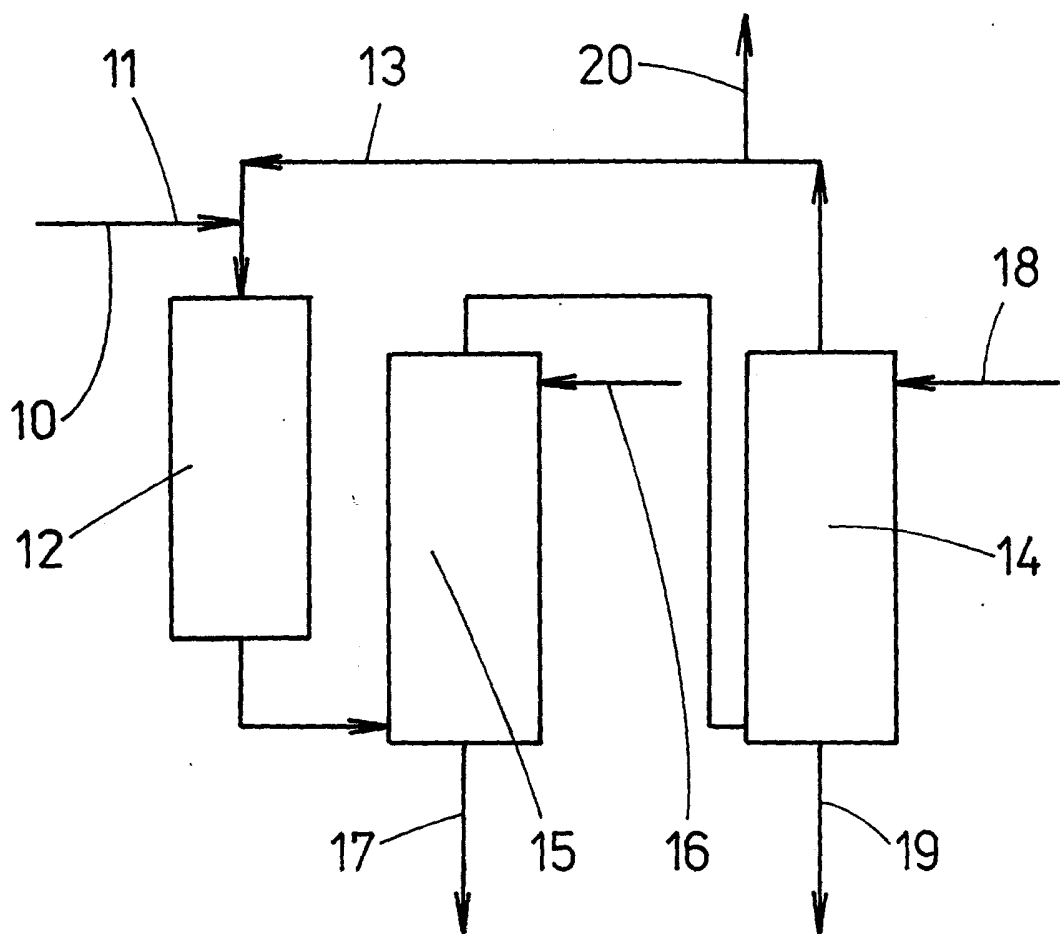
1. Způsob výroby akroleinu a kyseliny akrylové katalytickou oxidací propylenu, přičemž v prvním stupni se převážně produkuje akrolein a ve druhém stupni se převážně produkuje kyselina akrylová oxidací akroleinu a uvedený způsob případně využívá alespoň jednoho recyklovaného proudu buď do jednoho nebo obou stupňů a do obou stupňů se přivádí proudy obsahující kyslík a přidané inertní plynné ředidlo, vyznačený tím, že se jako inertní plynné ředidlo přidávané do prvního stupně používá alespoň jedno v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, přičemž uvedené přidané v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, popřípadě ředidla, má, popřípadě mají celkovou tepelnou kapacitu rovnou alespoň 27,2 J/gmol/K/ a jako plynné inertní ředidlo přidávané do druhého stupně se používá alespoň jedno v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, přičemž toto přidané v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo, popřípadě ředidla, má, popřípadě mají celkovou tepelnou kapacitu alespoň rovnou 27,2 J/gmol/K/.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že celkové množství vody přítomné v uvedeném v podstatě inertním v podstatě bezvodém plynném ředidle je menší než 0,4 molu na mol propylenu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla pro první stupeň je 27,2 až 167 J/gmol/K/.
4. Způsob podle bodu 3, vyznačený tím, že celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla pro první stupeň je 33 až 84 J/gmol/K/.
5. Způsob podle bodu 4, vyznačený tím, že celková tepelná kapacita v podstatě inertního v podstatě bezvodého plynného ředidla pro první stupeň je 42 až 71 J/gmol/K/.
6. Způsob podle bodu 2, vyznačený tím, že obsah vody v uvedeném v podstatě inertním v podstatě bezvodém plynném ředidle pro první stupeň je nižší než 0,3 molu na mol propylenu.
7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako proud obsahujícího kyslík se použije čistého kyslíku.
8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že procesní plynný proud ze stupně získání akroleinu se recykluje jako v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo.
9. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že procesní plynný proud ze stupně získání kyseliny akrylové se recykluje jako v podstatě inertní v podstatě bezvodé plynné ředidlo.
10. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že akrolein produkovaný v prvním stupni se izoluje od reakční směsi.
11. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že kyselina akrylová produkovaná ve druhém stupni se izoluje od reakční směsi.



Obr. 1



Obr. 2