

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 45/35

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00802952.0

[43]公开日 2002 年 2 月 20 日

[11]公开号 CN 1336908A

[22]申请日 2000.1.15 [21]申请号 00802952.0

[30]优先权

[32]1999.1.22 [33]DE [31]19902562.2

[86]国际申请 PCT/EP00/00304 2000.1.15

[87]国际公布 WO00/43341 德 2000.7.27

[85]进入国家阶段日期 2001.7.20

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72]发明人 P·赞纳 O·马赫哈默 H·阿诺尔德

K·J·米勒-恩格尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 非均相催化条件下丙烯气相部分氧化制
备丙烯醛的方法

[57]摘要

非均相催化条件下通过气相部分氧化反应制备丙烯醛的方法中,升温条件下,将含丙烯与分子氧摩尔比为 $C_3H_6:O_2 > 1$ 的起始反应气体混合物在串联反应区的固态催化剂上进行反应,部分氧化过程中,反应气体混合物中还要进一步加入分子氧。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种通过在固态催化剂非均相催化条件下丙烯与分子氧进行气相部分氧化反应来制备丙烯醛的方法，其中在升温条件下，先将含有丙烯和分子氧比例为 $C_3H_6: O_2 > 1$ 的起始反应气体混合物通过一个装有第一固态催化剂填充层 I 的第一反应区 I，起始反应气体混合物中的一部分丙烯被氧化成丙烯醛，为使丙烯部分氧化成丙烯醛的反应完全，要在升温条件下，将从第一反应区 I 中出来的产物气体混合物通过至少一个装有固态催化剂填充层的另外反应区，并且一或多个另外反应区中的至少一个反应区内，应通过计量送入分子氧和/或含分子氧气体的方法来提高反应气体混合物中分子氧与丙烯的摩尔比，前提条件是：从最后一个反应区出来的产物气体混合物中，以加入反应区 I 的丙烯量为准计至少 90% (mol) 的丙烯已转化，且生成丙烯醛的选择性 $\geq 80\%$ (mol)。

2. 按权利要求 1 的方法，其中从最后一个反应区出来的产物气体混合物中，以加入反应区 I 的丙烯量为准计至少 95% (mol) 的丙烯已被转化，且生成丙烯醛的选择性 $\geq 85\%$ (mol)。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法，其中起始反应气体混合物中丙烯与分子氧的摩尔比为 $1.1 \leq C_3H_6: O_2 \leq 3.0$ 。

4. 按权利要求 1 到 3 任一项的方法，其中反应区总数为 2。

5. 按权利要求 4 的方法，其中按加入的丙烯量为准计，第一反应区内丙烯转化率为 20 到 60% (mol)。

6. 按权利要求 1 到 5 任一项的方法，其中生产过程所需的全部量分子氧以空气一个组分的形式进料。

7. 按权利要求 1 到 6 任一项的方法，其中至少在送入最后一个反应区的反应气体混合物中，分子氧与丙烯的摩尔比 $O_2: C_3H_6 > 1$ 。

8. 按权利要求 1 到 7 任一项的方法，其中生产过程在无需反应气体混合物的组分循环的情况下连续进行。

9. 一种从丙烯制备丙烯酸的方法，其中包括按权利要求 1 到 8 任一项的方法。

10. 包括至少两个串联布置的装有适用于丙烯部分气相氧化成丙烯醛反应的多催化剂管固定床反应器在内的反应装置。

11. 包括先是至少两个串联的并装有适用于丙烯部分气相氧化成丙烯醛反应的多催化剂管固定床反应器，然后是两个并联的并装有适用于丙烯醛气相氧化成丙烯酸反应的多催化剂管固定床反应器在内序列布置的反应装置。

说明书

非均相催化条件下丙烯气相部分氧化制备丙烯醛的方法

本发明涉及一种通过丙烯与分子氧在固态催化剂非均相催化条件下进行气相部分氧化来制备丙烯醛的方法。

丙烯醛是一种重要的中间产物，例如作为制备戊二醛、甲硫氨酸、叶酸以及丙烯酸的中间产物。

众所周知，丙烯醛可以通过丙烯与分子氧在固态催化剂非均相催化条件下进行气相氧化来制备（例如参见 DE-A 1 962 431，DE-A 2 943 707、德国专利 1 205 502，EP-A 257 565，EP-A 253 409、德国公开专利申请 2 251 364，EP-A 117 146、英国专利 1 450 986 以及 EP-A 293 224）。常用催化剂通常是能够保证对丙烯醛的形成具有高选择性的氧化物材料。在形成丙烯醛的过程中常伴有一定程度的丙烯酸形成，作为其副产物之一。除氧之外，具有催化活性的氧化物材料可以是只包含一种其它元素或者包含多于一种的其它元素（多元素氧化物材料）的氧化物。常用的具有催化活性的氧化物尤其是那些含有一种以上金属元素，特别是过渡金属元素的氧化物。在此情况下，会用到术语“多金属氧化物”。通常，多金属氧化物并不是各构成元素氧化物的简单物理混合物，而是这些元素复合形成的多化合物的多相混合物。通常这种多金属氧化物含有 Mo，Bi 和 Fe 元素。非均相催化条件下丙烯气相氧化成丙烯醛的反应通常是在升温条件下进行（一般是几百摄氏度，典型的是从 200℃ 到 400℃）。

由于非均相催化条件下丙烯气相氧化成丙烯醛的反应是一个强放热反应，该反应适合在流化床反应器或是催化剂管周围空间有换热介质通过的多催化剂管固定床反应器中进行。后一种为优选工艺（例如参见 DE-A 4 431 957 和 DE-A 4 431 949）。操作压力（绝压）通常为 1 到 10 bar。当反应气体混合物通过催化剂填充层时，在其停留时间内进行预期的反应。

鉴于丙烯的部分氧化反应具有强放热特性，氧化反应器中一般要通入包含反应物分子氧和丙烯以及一种气相催化部分氧化反应条件下基本上呈惰性的稀释气体的混合物。这一点可理解为若将稀释气体按独立组分考虑，在非均相催化的气相部分氧化反应条件下，至少要保持 95% (mol)，优选 $\geq 98\%$ (mol) 程度不发生变化。一般来说，惰性稀释气体在通入气体的三个组分中占最大体积分数。加入惰性稀释气体的目的之一是吸收并带走部分氧化过程中放出的热量。加入惰性稀释气体的目的之二是降低反应混合物爆炸的可能性。按照 DIN 51 649，含有分子氧和可燃性气体如丙烯的气体混合物在预定的临界条件（压力、温度）下，当由固定燃烧源（例如炽热的铂丝）引起的燃烧（引燃、爆炸）在该气体混合物中不能从引燃源扩散开时，就处于爆炸范围之外。

非均相催化条件下丙烯气相氧化成丙烯醛的传统方法推荐使用水蒸汽和/或氮气作为惰性稀释气体（例如参见：US-A 4 147 885、DE-A 2 056 614、DE-A 52 009 172、DE-A 2 202 734、DE-A 3 006 894 和 DE-A 2 436 818）。氮气作为惰性稀释气体的优点在于可以利用空气作为丙烯部分氧化反应中所需分子氧的来源。

EP-A 293 224 推荐采用一种由二氧化碳、水蒸汽和 1 到 5 个碳原子的饱和烃组成的气体混合物作为惰性稀释气体。

EP-A 253 409 指出使用高摩尔比热的惰性稀释气体比较有利。DE-A 19 508 531 指出除高摩尔比热外还具有可燃性的惰性稀释气体是特别适用的惰性稀释气体。在上述所有情况中，先有技术还建议，在丙烯催化部分氧化反应的起始反应气体混合物中应选择分子氧与丙烯比 ≥ 1 ，并将丙烯部分氧化反应中所需的全部量的分子氧全都加入到起始反应气体混合物中。

先有技术的缺点在于：从成本角度考虑，所采用的惰性稀释气体无一例外的都是贵重物质，并且它们是产物气体混合物中的组成部分，通常要与所需产物分离，且通常要通过循环（例如参见 EP-A 253 409）再用作惰性稀释气体（当单独用氮气作为惰性稀释气体时也是如此，因为当采用空气作为氧气源时，作为一种氧的杂质而引入的氮气作为仅有的稀释

气体，其量不足以满足安全操作的需要，即从安全角度考虑，需另外的氮气源（通常是再循环氮气）。）。然而，上述循环过程的成本是很高的（当丙烯部分氧化成丙烯醛反应的产物气体混合物直接用于后面丙烯醛部分氧化成丙烯酸的反应时，循环气体的分离过程通常只能在丙烯酸阶段后才可进行，然后分离出的循环气体再循环到丙烯醛阶段）。

本发明的目的在于提供一种通过在固态催化剂非均相催化条件下丙烯与分子氧进行气相部分氧化反应来制备丙烯醛的方法，本方法减少了或是根本消除了上面描述的先有技术方法的缺点。

我们发现，通过在固态催化剂非均相催化条件下丙烯与分子氧进行气相部分氧化反应来制备丙烯醛的方法可达到此目的，本方法是在升温条件下，先将含有丙烯和分子氧比例为 $C_3H_6: O_2 > 1$ 的起始反应气体混合物通过一个装有第一固态催化剂填充层 I 的第一反应区 I，起始反应气体混合物中的一部分丙烯被氧化成丙烯醛，为使丙烯部分氧化成丙烯醛的反应完全，要在升温条件下，将从第一反应区 I 中出来的产物气体混合物通过至少一个装有固态催化剂填充层的另外反应区，并且一或多个另外反应区中的至少一个反应区内，应通过计量送入分子氧和/或含分子氧气体的方法来提高反应气体混合物中分子氧与丙烯的摩尔比，前提条件是：从最后一个反应区出来的产物气体混合物中，至少 90% (mol) 的丙烯已转化（以加入反应区 I 的丙烯量为准计），且生成丙烯醛的选择性 $\geq 80\%$ (mol)。

新方法比先有技术方法优越之处在于：以分子氧的摩尔量为准计，每个反应区中反应混合物所含丙烯和丙烯醛摩尔总量都较高，以与惰性稀释气体同样方式降低反应气体混合物爆炸的可能性，并且能吸收并带走部分氧化反应所放出的热。而且，由于丙烯和丙烯醛均具有高的摩尔比热和可燃性，上述提及的效果特别明显，这样就能在无损安全性的前提下大大降低惰性稀释气体的用量。另一方面，在丙烯通过反应区时，基本转化成了丙烯醛，作为所需产物从离开最后一个反应区的产物气体混合物中以同样的量分离出来，不再作为循环气体进行再循环，正因为如此，我们认为新方法的优点主要在于降低了惰性气体的循环量。当仅用

氮气作为惰性稀释气体时，情况良好条件下，新方法甚至可以完全省去氮气循环过程，因为作为氧气源的空气中所含氮气量已足够用作惰性稀释气体。当离开最后一个反应区的产物气体混合物直接送入一个非均相催化的丙烯醛部分氧化成丙烯酸的过程中时，则要到丙烯酸阶段之后才进行所需产物的分离。

当然，用于计量送入分子氧或含分子氧气体的反应区数目越多，即一个反应区内反应气体混合物分子氧选定的比例越低，则上述的新方法的优点越为明显。权衡之下，新方法中用来计量送入分子氧或含分子氧气体的反应区数目通常不超过 3 个。新方法优选包括含第一反应区在内的两个反应区。新方法最好不包括既没有分子氧也没有含分子氧气体计量送入的另外反应区。若分子氧作为气体混合物的一个组分计量送入，例如以空气的形式送入，则气体混合物的其他组分一般就作为新方法的惰性气体。

所有从先有技术中已知的惰性或稀释气体均可在新方法中用作惰性或稀释气体，例如 N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O 、饱和烃类（特别是 C_1 到 C_5 链烷烃）和/或稀有气体。

在新方法中，不同的反应区可以装填同一种催化剂或装填不同种催化剂。按照本发明，最主要一点仅在于催化剂填充层应能保证生成丙烯醛的选择性足够高。先有技术方法中有许多催化剂都能满足此要求。适宜的这类催化剂例如是 DE-A 2 909 592 中，尤其是该说明书实施例 1 的催化剂。或者，也可用 DE-A 19 753 817 中的多金属氧化物催化剂 II、II'。特别是当催化剂是按 EP-A 575 897 所述的非负载型中空柱形催化剂时，它们尤其适用于在那些申请书中所述及的例示性实施方案。当然也可以使用 Nippon Shokubai 公司的含 Bi、Mo 和 Fe 的多金属氧化物催化剂。每个反应区的催化剂填充层都可以由单种催化剂、催化剂混合物或串联的不同催化剂的构成。新方法中，反应区的反应温度最好选在 300 到 450 $^{\circ}C$ ，优选在 320 到 390 $^{\circ}C$ 。

当然，所有反应区的反应温度可以相同也可以不同。通常，若反应区的反应温度随着丙烯转化率增加而升高较为有利。

按照本发明，所需的至少两个反应区可采用流化床和/或固定床的形式。按照本发明，可在单个反应器或几个串联反应器中实现这一形式。新方法优选在多催化剂管固定床反应器中实施。例如，对于新方法在一个单反应器中实施的情况来说，若反应气体转移到第二反应区时，要计量送入分子氧和/或含分子氧气体的话，则 US-A 4 203 906 中提到的双反应区多催化剂管的固定床反应器很适合。在两个反应区中，若以单个反应区考虑，反应气体混合物和换热介质可按并流和/或逆流方式进料。换热介质的流动可以是纯粹的纵流，也可以是重叠横流的纵流或径向流动，如 DE-A 2 201 528 所述。

但是，新方法中的各个反应区通常是本身包含多催化剂管固定床反应器形式，后者例如可以按 EP-A700 714 中所述方法进行设计和操作。

当然，EP-A700 714 中所述的逆流方式也是可以的。按照本发明，最基本的一点是当实行将多催化剂管固定床反应器作为一个单独反应区的方案时，与《Encyclopedia of Chemical Processing and Design》(Marcel, Dekker, Inc., 1976) 第一卷 “Abrasive to Acrylonitrile (研磨剂到丙烯腈)” 410 到 412 页中所提出的反应器并联方式不同，新方法采用反应器串联方式，以此划分出新方法与先有技术的区别。

若新方法以双反应区工艺实施，此方案适合将两个多催化剂管道固定床反应器串联，并都按 EP-A700 714 中所述的曲流形式的并流工艺操作。

例如，送入第一反应区的起始反应气体混合物中，丙烯、氧气和实质惰性的气体的体积 (l(S.T.P.)) 比为 (>1.0 到 3.0): 1 : (10 到 1.5)，优选 (1.1 到 2.0): 1 : (10 到 1.5)，特别优选 (1.2 到 1.5): 1 : (10 到 1.5)，这是新方法设计为双反应区工艺时的特例。反应压力一般在 0.5 到 5 bar，优选 1 到 3 bar。当新方法在多催化剂管固定床中实施时，其总空速常在 1500 到 2500 l(S.T.P.)/l/h。

然而，在新方法中，送入第一反应区的起始反应气体混合物中丙烯与分子氧的摩尔比必须 >1 (通常是 ≤ 3)，按照本发明，优选将分子氧计量送入下游反应区，以使至少在进入最后反应区的反应气体混合物中分子氧与丙烯的摩尔比 >1 。按照本发明，若每个反应区中 (丙烯和丙烯醛)

与分子氧的摩尔比都 >1 则更为有利。

在新方法中，，从最后一个反应区出来的产物气体混合物中，优选至少 95% (mol) 的丙烯（以加入反应区 I 的丙烯量为基准计）已转化，且形成丙烯醛的选择性 $\geq 85\%$ (mol)。而且，所需的分子氧优选是以空气的形式同时加到起始反应气体混合物和另外反应区中。

在新方法中，若是两个多催化剂管固定床反应器串联，则起始反应气体混合物中丙烯与分子氧的摩尔比例如是 (>1.0 到 3.0): 1, 通常是 (1.1 到 2.0): 1, 并且，进入第二个多催化剂管固定床反应器的反应气体混合物在计量送入分子氧后，丙烯与分子氧的摩尔比例例如是 1: (≥ 1.0 到 3.0), 通常是 1: (1.5 到 2.0)。并且，丙烯在第一个多催化剂管固定床反应器中适宜的转化率（以加入的丙烯量为基准计）是 20 到 60% (mol), 通常是 40 到 60% (mol)。上述条件一般用于双反应区实施方案的情况。特别是在新方法的双反应区实施方案中，适合采用将所需的全部量的分子氧以空气形式加入且将其中含有的氮气用作唯一的稀释气体的方法。在这种情况下，通常可以完全免去气体循环过程或仅限于将未转化的丙烯循环。

当然，新方法无法得到纯丙烯醛，而是得到气体混合物，可通过本来已知的方法（例如：经水溶液介质吸收后再精馏分离的方法）从中分离出丙烯醛。以这种方式分离出的丙烯醛可用作合成各种最终产品的中间产物。但也可用于固态催化剂非均相催化条件下丙烯醛与分子氧进行气相部分氧化反应来制备丙烯酸的过程。在这样一个丙烯醛于至少一个另外气相催化氧化区内进一步反应制备丙烯酸的方案中，从最后一个丙烯醛氧化区出来的含丙烯醛的反应气体通常是在不去除次要组分的情况下被转送到这些一或多个另外氧化区，必要时，可将其预冷。

非均相催化条件下丙烯醛进一步进行气相部分氧化反应制备丙烯酸的这一过程原则上可完全按与丙烯在多个串联反应区进行部分氧化类似的方法实施。但是，该过程也可按本来已知的方法，在一个单反应区或多个彼此并联的反应区内实施。

同样地，其反应区也适合以分开的多催化剂管固定床反应器形式实

现, 例如参见 EP-A 700 893 和其中所列的先有技术中的描述, 或是 DE-A 4 431 949, DE-A 4 442 346, DE-A 19 736 105 或 EP-A 731 082 中的描述。适合作为这类情况催化剂的多金属氧化物例如是含有元素 Mo 和 V 的多金属氧化物。反应区的反应温度适宜选在 200 到 300℃, 优选 220 到 290℃。

反应区内的反应压力通常在 0.5 到 5 bar, 优选 1 到 3 bar。多催化剂管固定床反应器的总空速常在 1000 到 2500 l(S.T.P.)/l/h。适合用于丙烯醛部分氧化成丙烯酸反应的催化剂例如是 DE-A 4 442 346 中结构式 I 和 I' 所示的催化剂。

或者, 也可采用 DE-A 19 736 105 中, 特别是其公开说明书所述及的具体实施方案中的多金属氧化物催化剂。Nippon Shokubai 公司生产的含有 Bi, Mo 和 Fe 的多金属氧化物催化剂 ACS-4 也可以用于丙烯醛氧化阶段。当用于丙烯醛部分氧化反应的反应区串联时, 丙烯部分氧化新工艺其它方面的相关说明也以相应方式适用于丙烯醛氧化过程。

当反应区并联或限于一个单反应区时, 反应气体进料混合物中丙烯醛: 氧气: 水蒸气: 其他实质惰性的气体的体积 (1 (S.T.P.)) 比通常采用 1: (0.9 到 3): (>0 到 20): (3 到 30), 优选 1: (0.9 到 3.0): (0.5 到 10): (7 到 18)。为达到所需的体积比, 通常要在最后一个丙烯氧化区出来的产物气体混合物进入一或多个丙烯醛氧化区之前, 在其中另外引入分子氧。这一步骤可通过加入空气、通过加入除氮空气或通过加入纯氧的方法实施。此处也可按需要, 加入已知的实质惰性的气体作为稀释气体。

当然, 离开最后一个丙烯醛氧化区的气体混合物并不是由纯丙烯酸组成, 而是含有丙烯酸的气体混合物, 可通过一种本来已知的方法将其与气体混合物分离。

例如在 DE-A 19 600 955 中就概述了各种分离丙烯酸的方法。也可以用相应的方法, 从离开最后一个丙烯氧化区的反应气体混合物中分离出丙烯醛。这些分离方法的共同特征是通过用溶剂吸收法 (参见 DE-4308070) 或用水吸收和/或通过部分冷凝方法将所需产物与产物气体混

合物分离。然后所得到的被吸收物和被冷凝物通过蒸馏方法（加或不加共沸剂）和/或通过结晶方法收集，就可以得到基本纯净的丙烯酸或纯丙烯醛。画出在任何情况下的分离曲线，以便获得基本上不含丙烯酸和/或丙烯醛的残余气体料流，该残余气体料流主要包含惰性稀释气体，可以通过气体循环过程部分或全部重新用作惰性稀释气体。

新方法的优点在于能使惰性稀释气体的用量最小化。按照本发明，尤其重要的一点能使空时产率不会降低。新方法还能够利用作为相应气相催化氧化反应副产物形成的 H_2O ，使之作为反应过程另外一种惰性稀释气体。

最后，应当指出，该新方法当然也能以完全相应的方式应用于非均相催化条件下异丁酸，叔丁醇，异丁烯，异丁醛和/或叔丁基·甲基醚进行气相部分氧化反应生成甲基丙烯醛和（或）甲基丙烯酸的过程。

实施例：

固态催化剂非均相催化条件下，丙烯与分子氧进行气相部分氧化反应来制备丙烯醛（在下面的分析结果中，空气中所含的少量稀有气体包括在空气中氮气的分数中）。

A) 按本发明的串联工艺

将 14.0 mol/h 的工业丙烯（丙烯和丙烷混合物，含丙烷 4.3 体积 %）与 52.4 mol/h 的空气混合得到 66.4 mol/h 的组成如下的反应气体混合物：

丙烯	20.19%	（体积）
N_2	60.96%	（体积）
O_2	16.15%	（体积）
H_2O	1.77%	（体积）
CO_2	0.03%	（体积）
其他成分	0.9%	（体积）

将该反应气体混合物压缩到 1.90 bar，加热到 200°C 。

全长在盐浴中冷却到 340°C 的第一反应管（V2A 不锈钢；长 3.80 m；

其他成分 0.58% (体积)

将上述反应气体混合物通入作为第二丙烯氧化区的第二反应管(V2A 不锈钢; 长 3.80 m; 壁厚 2.0 mm; 内径 2.6 cm), 入口压力 1.75 bar, 入口温度 200℃, 该反应管全长在盐浴中冷却到 350℃。沿流动方向, 反应管中装有长度为 50 cm 的由滑石珠 (直径: 4 到 5 mm) 构成的预备层。接下来在 3.00 m 长的催化剂管内装填按 DE-A19753817 实施例 1, 3./多金属氧化物催化剂 II 中所述的多金属氧化物催化剂床层。将第二反应管出来的产物气体混合物立刻间接冷却到 200℃, 以避免发所不期望的燃烧现象, 该产物气体混和物流量为 103.0mol/h, 组成如下:

丙烯	0.33%	(体积)
丙烯醛	11.47%	(体积)
丙烯酸	0.63%	(体积)
N ₂	66.49%	(体积)
O ₂	3.0%	(体积)
H ₂ O	15.75%	(体积)
CO	0.76%	(体积)
CO ₂	0.98%	(体积)
其他成分	0.59%	(体积)

将 40.0 mol/h 的空气与上述产物气体混合物混合后得到 143.0 mol/h 的反应气体混合物, 组成如下:

丙烯	0.23%	(体积)
丙烯醛	8.27%	(体积)
丙烯酸	0.46%	(体积)
N ₂	69.51%	(体积)
O ₂	7.88%	(体积)

H ₂ O	11.97%	(体积)
CO	0.55%	(体积)
CO ₂	0.71%	(体积)
其他成分	0.42%	(体积)

上述反应气体混合物被等量分成两股料流，分别通入用作丙烯醛氧化区的两个并联反应管（入口压力=1.45 bar，入口温度=200℃）。这两根反应管（V2A 不锈钢；长 3.80 m；壁厚 2.0 mm；内径 2.6 cm）都沿流动方向分别装填长度为 50 cm 的由滑石珠（直径：4 到 5 mm）构成的预备层。接下来在 2.70 m 长的催化剂管内装填 DE-A 4442346 实施例 b，S1 所述的多金属氧化物催化剂床层。反应管全长在盐浴中保持温度在 270℃。出口压力=1.35 bar。将两个并联反应管出来的产物气体混合物合并，得到 137.6 mol/h 的总产物气体混合物，组成如下：

丙烯	0.24%	(体积)
丙烯醛	0.04%	(体积)
丙烯酸	8.55%	(体积)
N ₂	72.24%	(体积)
O ₂	3.15%	(体积)
H ₂ O	12.87%	(体积)
CO	0.83%	(体积)
CO ₂	1.38%	(体积)
其他成分	0.7%	(体积)

从丙烯醛氧化工段出来的热的总产物气体混合物在文丘里洗气器（急冷设备）中与急冷液（140-150℃）直接接触冷却到约 160℃，急冷液是从装配在文丘里管截面最窄处的喉管处喷入，包括 57.4%（重）二苯醚、20.7%（重）联苯和 20%（重）邻苯二甲酸二甲酯。然后，在下游的雾沫分离器（有朝上气体管的接收器）中，将仍保持液滴形式的急冷液与由

反应气体和汽化的急冷液组成的气相部分进行分离，并由循环管路 I 循环回到文丘里洗气器。对循环回的急冷液料流进行处理，蒸馏出溶剂、蒸馏出急冷液、留下高沸点次级组分并灰化处理。将蒸出的急冷液送入下面所述吸收塔的出料中。

将约 160℃ 的气相部分送入填料吸收塔（塔高 3 m；双层玻璃夹套；内径 50 mm；填料区（从底到顶）分别为 90 cm，90 cm 和 50 cm 长；填料区的温度从底到顶分别恒温在 90℃、60℃、20℃；倒数第二层填料区与最后一层填料区之间由一个升汽管型塔板分隔；填料为不锈钢螺圈，螺径 5 mm，螺距 5 mm，吸收剂直接送入中间填料区上方）由填料吸收塔的下部进料，与逆流的吸收剂接触，吸收剂同样由 57.4% 二苯醚、20.7% 联苯和 20% 邻苯二甲酸二甲酯（均为质量分率）组成，进塔温度为 50℃，流速为 4900 mol/h。吸收塔的出料中除丙烯酸外，还含有被吸收的低沸点副产物，例如丙烯醛、乙酸等，将其在换热器中间接加热到 100℃，送入解吸塔的顶部，该塔仍为填料塔形式（双层玻璃夹套；内径 50 mm；填料为不锈钢螺圈，螺径 5 mm，螺距 5 mm，填料区为 1m 长，恒温在 120℃）。在解吸塔中，沸点低于丙烯酸的组分例如丙烯醛和乙酸通过用残余气体（22.8 mol/h；逆流；进塔温度为 120℃）汽提出吸收塔的方法从丙烯酸/吸收剂混合物中基本除去。将从解吸塔出来的加载汽提气循环，并在进入文丘里洗气器前与丙烯醛氧化工段的热反应气体混合。

吸收塔中，未被吸收的气体混合物向上流动离开第二填料区，在第三填料区被进一步冷却，通过冷凝分离其中含有的所有次级组分中易冷凝的部分，如水和乙酸，该冷凝液称为稀酸溶液。为提高分离效率，一部分稀酸溶液以 20℃ 的温度从吸收塔第三填料区上方回流到吸收塔。稀酸溶液从装在最上层填料区下的升汽管型塔板移出，回流比为 200。连续移出的稀酸溶液量为 15.6 mol/h，除含有 90.3%（重）的水之外，还有 2.6%（重）的丙烯酸。若需要的话，可按照 DE-A 19600955 所述方法进行回收。最后从吸收塔出来的的残余气部分用于汽提过程，其余的成为废气。

将解吸塔的塔底液体送入含 57 块双溢流塔板的板式塔（塔高 3.8 m；内径 50 mm；塔顶压力 100 mbar；塔底压力 280 mbar；塔底温度 195℃；

第 9 块板处设置压降阻力)，由第 8 块板（从下数起）进入并在其中进行精馏，11.7 mol/h 的粗丙烯酸由第 48 块塔板（从下数起）借助侧线出料口移出，粗丙烯酸的纯度为 99.5%（重）。富含低沸物的含丙烯酸气流从精馏塔顶部采出，经部分冷凝，再在冷阱中完全冷凝（32g/h）后，再循环回到吸收塔，由最底层填料区的上方进料。从精馏塔底部采出不含低沸物且实际上不含丙烯酸的吸收剂，再循环回到吸收塔，由第二填料区（从下数起）上方进料。在精馏塔塔顶回流液中加入阻聚剂吩噻嗪，其用量应使侧线采出液中吩噻嗪含量在 300 ppm（丙烯醛氧化工段的反应气体处理过程示意图如 DE-A 19600955 中所示；此外，DE-A4308387 中也描述了该处理过程）。从吸收塔出来的残余气体的组成如下：

丙烯	0.30%	（体积）
丙烯醛	0.02%	（体积）
丙烯酸	0%	（体积）
N ₂	90.08%	（体积）
O ₂	3.93%	（体积）
H ₂ O	2.36%	（体积）
CO	1.03%	（体积）
CO ₂	1.72%	（体积）
其他成分	0.557%	（体积）

此残余气体料流的量为 110.3 mol/h。

如本申请书的附图所示，气相部分氧化过程从一开始就安全地处于爆炸范围以外（图中示出了在 180℃ 和 1bar 的临界条件下氮气（N₂）-丙烯（C₃H₆）-氧气（O₂）三相图中“爆炸范围内”[⊕]和“爆炸范围外”[⊖]的分界线）。可完全省去气相循环过程。

B) 传统的并联工艺

将 14.0 mol/h 的工业丙烯、107.3 mol/h 的空气和 140.5 mol/h

的如下组成的循环气混合:

丙烯	0.28%	(体积)
丙烯醛	0.02%	(体积)
丙烯酸	0%	(体积)
N ₂	90.45%	(体积)
O ₂	3.50%	(体积)
H ₂ O	2.36%	(体积)
CO	1.06%	(体积)
CO ₂	1.77%	(体积)
其他成分	0.56%	(体积)

得到 261.8 mol/h 的起始反应气体混合物, 组成如下:

丙烯	5.26%	(体积)
丙烯醛	0.01%	(体积)
丙烯酸	0%	(体积)
N ₂	80.21%	(体积)
O ₂	10.27%	(体积)
H ₂ O	2.19%	(体积)
CO	0.57%	(体积)
CO ₂	0.96%	(体积)
其他成分	0.53%	(体积)

将此气体混合物压缩到 1.90 bar 并加热到 200℃。

将上述反应气体混合物等量分成两股料流, 分别通入用作丙烯氧化区的两个并联反应管 (V2A 不锈钢; 长 3.80 m; 壁厚 2.0 mm; 内径 2.6 cm), 这些反应管和实施例 A) 中的丙烯氧化反应管一样, 每根管都先装填长度为 50 cm 的由滑石珠 (直径: 4 到 5 mm) 构成的预备层。接下来在 3.00 m

长的催化剂管内装填按 DE-A19753817 实施例 1, 3. / 多金属氧化物催化剂 II 所述的多金属氧化物催化剂床层。两根反应管全长在盐浴中冷却到 350 °C。将从两根反应管出来的产物气体混合物合并, 得到 262.1 mol/h 的总产物气体料流, 组成如下:

丙烯	0.26%	(体积)
丙烯醛	4.52%	(体积)
丙烯酸	0.25%	(体积)
N ₂	80.10%	(体积)
O ₂	4.5%	(体积)
H ₂ O	7.62%	(体积)
CO	0.87%	(体积)
CO ₂	1.34%	(体积)
其他成分	0.54%	(体积)

将 18.8 mol/h 的空气与上述总产物气体混合物混合后得到 280.9 mol/h 组成如下的反应气体混合物:

丙烯	0.25%	(体积)
丙烯醛	4.22%	(体积)
丙烯酸	0.23%	(体积)
N ₂	79.91%	(体积)
O ₂	5.57%	(体积)
H ₂ O	7.26%	(体积)
CO	0.81%	(体积)
CO ₂	1.25%	(体积)
其他成分	0.5%	(体积)

上述反应气体混合物被等量分成两股料流, 分别通入用作丙烯醛氧化区的两个并联反应管 (入口压力=1.55 bar, 入口温度=200 °C), 这两根反应管 (V2A 不锈钢; 长 3.80 m; 壁厚 2.0 mm; 内径 2.6 cm) 和实施

例 A) 中的丙烯醛氧化反应管一样，每根管都先装填长度为 50 cm 的由滑石珠（直径：4 到 5 mm）构成的预备层。接下来在 3.00 m 长的催化剂管内装填按 DE-A 4442346 的实施例 b，S1 所述的多金属氧化物催化剂床层。两根反应管全长在盐浴中冷却到 270℃。从反应管出来的产物气体料流迅速间接冷却到 200℃，以避免发生不期望的燃烧现象，将两股料流合并，得到 137.6 mol/h 的总产物气体料流，组成如下：

丙烯	0.25%	（体积）
丙烯醛	0.02%	（体积）
丙烯酸	4.29%	（体积）
N ₂	81.49%	（体积）
O ₂	3.15%	（体积）
H ₂ O	7.62%	（体积）
CO	0.95%	（体积）
CO ₂	1.59%	（体积）
其他成分	0.64%	（体积）

从丙烯醛氧化工段出来的

的热的总产物气体料流按实施例 A) 中的相应方法进行处理，得到如下产物：

15.8 mol/h 的稀酸溶液，含水 82.8%（重）和丙烯酸 2.60%（重）；
和

11.7 mol/h 的浓度为 99.5%（重）的粗丙烯酸。

140.5 mol/h 的残余气体循环到丙烯氧化过程，107.7 mol/h 的残余气体进行灰化处理。

传统并联布置方式中，粗丙烯酸的空时产率与按本发明的实施例 A) 相当。但与按本发明的工艺方法相比，需要 140.5 mol/h 的循环气体循环以便气相部分氧化反应从一开始就能处于爆炸范围外来安全操作。

说明书附图

