(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103702965 B
(45)授权公告日 2016.05.04

(21)申请号 201280036627.1
(22)申请日 2012.05.30
(30)优先权数据
102011076931.5 2011.06.03 DE
61/492,822 2011.06.03 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/060076 2012.05.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/163931 DE 2012.12.06
(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
(72)发明人 F·胡滕 O·马凯莫 T·丹尼尔
M·奥滕巴克 D·法伊弗
S·赫佐格 M·海利希
K·J·穆勒-恩格尔
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 侯婧 钟守期
(51)Int.Cl.
C07C 51/25(2006.01)
C07C 51/42(2006.01)
C07C 57/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 1656054 A,2005.08.17,
CN 101589015 A,2009.11.25,
CN 1343195 A,2002.04.03,
CN 1656054 A,2005.08.17,
CN 1914236 A,2007.02.14,
审查员 张英姝

权利要求书2页 说明书126页 附图2页

(54)发明名称

包含丙烯酸及其共轭碱的水溶液

(57)摘要

一种水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少10重量%的丙烯酸及其共轭碱，以及基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，≥50重量ppm丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，≥200重量ppm甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，≥3000重量ppm乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，≤10重量ppm苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，≤10重量ppm顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，≤10重量ppm邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，50重量ppm丙烯醛，50重量ppm苯甲醛，50重量ppm2-糠醛，以及至少20mol%的至少一种碱金属阳离子，制备该溶液的方法以及该溶液通过自由基聚合而制备聚合物的用途。

CN 103702965 B

1. 一种水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 10 重量％的丙烯酸及其共轭碱，以及基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量按丙烯酸计算，

≥50 重量 ppm	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
≥200 重量 ppm	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
≥3000 重量 ppm	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
≤10 重量 ppm	苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，
≤10 重量 ppm	顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，
≤10 重量 ppm	邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，
≤50 重量 ppm	丙烯醛，
≤50 重量 ppm	苯甲醛，
≤50 重量 ppm	2-糠醛，以及

至少 20mol％的至少一种碱金属阳离子。

2. 一种制备包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液的方法，所述方法包括以下方法措施：

- 使丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物作为包含丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物、分子氧和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体的反应气体输入混合物的成分穿过部分氧化区，并在其中通过在以固态存在的催化剂上用分子氧进行非均相催化的气相部分氧化而部分氧化成丙烯酸，以获得包含如下物质的产物气体混合物：CO_2、水、目标产物丙烯酸、次要成分甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯醛、苯甲醛、2- 糠醛、邻苯二甲酸酐和 / 或邻苯二甲酸、顺丁烯二酸酐和 / 或顺丁烯二酸和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体，

- 使传输出部分氧化区的产物气体混合物——任选地在其温度在冷却区通过直接和 / 或间接冷却降低之后——传输穿过吸收区 I，其中与产物气体混合物并流或逆流传输的吸收剂 I，在产物气体混合物穿过吸收区 I 的路径中，通过吸收从产物气体混合物洗涤出次要成分苯甲酸、邻苯二甲酸和 / 或其酸酐和顺丁烯二酸和 / 或其酸酐，形成被吸收物 I，

- 使被吸收物 I 从吸收区 I 排出且使传输出吸收区 I 的经洗涤的产物气体混合物传输穿过冷凝区 I，且在经洗涤的产物气体混合物穿过冷凝区 I 的路径中，通过其直接和 / 或间接冷却使也包含呈溶解形式的次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛的丙烯酸水溶液从经洗涤的产物气体混合物作为冷凝物 I 冷凝，前提是仍存在含有 CO_2 和水的残余气体混合物 I，该残余气体混合物 I 除至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体和作为次要成分的乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛之外，仍包含至少 10％的量的于产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

- 使至少部分冷凝物 I 作为吸收剂 I 传输至吸收区 I，且使任何剩余残余量的冷凝物 I 作为水性中间物 I 传输出冷凝区 I，

- 使传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 传输穿过吸收区 II，其中使水性碱金属碱作

为吸收剂II与残余气体混合物I并流或逆流传输，且在残余气体混合物I穿过吸收区II的路径中，水性碱金属碱通过吸收不仅从残余气体混合物I中洗涤出丙烯酸而且洗涤出CO_2，以及次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛，以形成碱金属丙烯酸盐水溶液作为被吸收物II，留下残余气体混合物II，所述残余气体混合物II除至少一种除CO_2和水之外的惰性稀释气体和剩余量的丙烯酸之外还包含水，

-使残余气体混合物II传输出吸收区II，且从吸收区II取出被吸收物II作为水性中间物II，

-如果无水性中间物I被传输出冷凝区I，则水性中间物II中所存在的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物II移出剩余水相萃余物II作为包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液，

-如果水性中间物I被传输出冷凝区I，则水性中间物II中所存在的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物II移出剩余水相萃余物II，且水性中间物I中所存在的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物I移出剩余水相萃余物I，且结合水相萃余物II和水相萃余物I以得到包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液，任选地从该目标产物水溶液脱除CO_2，

或

-结合水性中间物II和水性中间物I以得到水性中间物III，且任选地预先脱除CO_2的水性中间物III中所存在的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从所形成的有机萃取物III移出剩余水相萃余物III作为包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液。

3.权利要求2的方法，其中从特定有机萃取物移出的水相萃余物包含呈溶解形式的有机萃取剂，且通过萃取、吸收和/或精馏从水相萃余物移出以溶解形式存在的有机萃取剂。

4.权利要求2或3的方法，其后进行自由基聚合方法，该自由基聚合方法由该目标产物水溶液实施，任选地在已预先移除目标产物水溶液中仍存在的有机萃取剂之后。

5.权利要求2或3的方法，其后进行自由基聚合方法，其中将该目标产物水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱——任选在已移除目标产物水溶液中所存在的有机萃取剂之后——以及任选地除丙烯酸及其共轭碱之外的至少单烯键式不饱和化合物聚合成聚合物。

6.权利要求1的水溶液，其通过权利要求2或3的方法获得。

7.权利要求1或6的水溶液用于制备通过自由基引发而获得的聚合物的用途。

8.一种自由基聚合的方法，其由权利要求1或6的水溶液实施。

包含丙烯酸及其共轭碱的水溶液

[0001] 本发明涉及一种水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 10 重量 % 的丙烯酸及其共轭碱，以及基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0002]

≥50 重量 ppm	**丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，**
≥200 重量 ppm	**甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，**
≥3000 重量 ppm	**乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，**
≤10 重量 ppm	**苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，**
≤10 重量 ppm	**顺丁烯二酸酐（MAn）、顺丁烯二酸（MAc）及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，**
≤10 重量 ppm	**邻苯二甲酸酐（PAn）、邻苯二甲酸（PAc）及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，**
≤50 重量 ppm	**丙烯醛，**
≤50 重量 ppm	**苯甲醛，**
≤50 重量 ppm	**2-糠醛，以及**

至少 20 mol%的至少一种碱金属阳离子。

[0003] 本发明还涉及一种制备上述水溶液的方法及该水溶液用于制备聚合物（例如超吸水性聚合物）的用途。

[0004] 本文中的羧酸为具有至少一个羧基基团（-COOH）的化合物。

[0005] 如果化合物仅具有一个羧基基团，则其称为单羧酸。如果化合物具有两个或更多个羧基基团，则其称为二羧酸或多羧酸。

[0006] 单羧酸的实例为丙烯酸、甲酸、乙酸、丙酸和苯甲酸。二羧酸的实例为顺丁烯二酸和邻苯二甲酸。

[0007] 羧酸属于布朗斯台德酸（**Brønsted acid**）。当单羧酸与布朗斯台德碱（**Brønsted base**）反应时，羧基基团向布朗斯台德碱释放质子（H^+）。羧基基团产生羧酸根基团（$-COO^-$）且羧酸产生其共轭布朗斯台德碱（相应阴离子），其在本文中简称为共轭碱。

[0008] 在二羧酸或多羧酸的情况下，仅一个或多于一个羧基基团可向布朗斯台德碱释放其质子。所得不同阴离子在本文中全部称为二羧酸或多羧酸的共轭碱（就布朗斯台德意义（**Brønsted sense**）而言）。

[0009] 丙烯酸为重要的烯键式不饱和化合物，其本身具有显著的以其共轭碱或经醇酯化的形式进行自由基聚合的趋势，且以这种方式适用于通过自由基聚合形成多种不同类型的聚合物。

[0010] 获得丙烯酸的一种方式是通过在高温中在固态催化剂上用分子氧使丙烯酸的至

少一种C_3前驱体化合物进行非均相催化的气相部分氧化(参见例如WO2009/133042)。术语“丙烯酸的C_3前驱体化合物”尤其涵盖在形式上可通过还原丙烯酸获得的那些化合物。丙烯酸的已知C_3前驱体为例如丙烷、丙烯、丙烯醛、丙醛、丙醇和丙酸。然而,该术语也应包含上述化合物的前驱体化合物,例如甘油(从甘油开始,丙烯酸可例如通过在气相中进行非均相催化的氧化脱水而获得;参见例如EP-A1710227、WO06/114506和WO06/092272)。

[0011] 由于在C_3前驱体化合物的催化气相部分氧化过程中进行多个平行反应及其他反应(例如,在目标反应同时还总存在较小程度的起始物料、中间体和/或最终产物完全燃烧成CO_2和H_2O),且由于部分氧化过程中使用的惰性稀释气体,催化气相部分氧化不产生纯丙烯酸,而是产生基本上含有丙烯酸、惰性稀释气体、副产物和转化产物的反应气体混合物(产物气体混合物)。

[0012] 产物气体混合物中除丙烯酸之外的特别的特征性成分包括低分子量醛,例如丙烯醛、2-糠醛和苯甲醛;低分子量的脂族羧酸(=低分子量烷羧酸),例如甲酸、乙酸和丙酸;芳族羧酸或羧酸酐,例如苯甲酸、邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐;及烯键式不饱和羧酸或羧酸酐,例如顺丁烯二酸和顺丁烯二酸酐。其他典型的产物气体混合物成分不仅包括CO_2而且尤其包括水,所述水首先为典型的部分氧化副产物,其次为通常与惰性稀释气体(例如CO、稀有气体和/或N_2)一起使用的惰性稀释气体,且例如降低了反应混合物的可燃性且能够吸收一些反应热。以相应方式,CO_2通常不仅为部分氧化副产物,而且为另外使用的惰性稀释气体。

[0013] 根据如上述通过部分氧化制备丙烯酸的预期用途,上文已以代表性方式详述的产物气体混合物的非丙烯酸成分以不同方式且在不同程度上是不利的(参见WO03/095411)。

[0014] 在制备丙烯酸的酯时,除丙烯酸之外的羧酸(例如低分子量的脂族羧酸)和/或其酸酐的存在具有特别不利的作用,因为其也与酯化醇反应且以这种方式降低目标酯的所需产率。此外,低分子量的脂族羧酸为具有强烈气味的物质,其即使在低浓度下也可产生相当大的干扰(例如在制备低分子量的脂族羧酸不能聚合至其中的聚合物时)。低分子量醛通常削弱丙烯酸、其共轭碱及其酯的自由基聚合特征,因为其减慢或甚至抑制聚合或因为其降低聚合中形成的分子量或聚合物链长度。然而,它们通常结合至聚合物中。

[0015] 芳族羧酸或其酸酐在毒理学方面并非完全安全。另一个缺点在于它们不能聚合至通过自由基聚合获得的聚合物中。其次,它们也能够与丙烯酸及其共轭碱一起形成氢键(以单体形式和自由基聚合的形式),且因此首先其仅可从其聚合物中费力地移除,而其次其可在长时期内从这些聚合物持续释放至其环境中。只要其保留于聚合物中,其就可能造成聚合物变色。

[0016] 以类似的方式,上述陈述适用于除丙烯酸之外的烯键式不饱和羧酸。其自由基聚合的趋势通常不及丙烯酸显著,因此其具有增加的在相应的自由基聚合中形成残留单体的可能性,该残留单体保持未聚合形式。这些残留单体由于其烯键式不饱和双键而在毒理学方面同样并非完全安全。

[0017] 在氢键合形式中,其同样难以从得到的聚合物中移除,但可在长时期内逐渐释放至环境中。

[0018] 作为丙烯酸伴随物的水的不利之处在于丙烯酸中的水通过丙烯酸自身的迈克尔加成(Michael addition)而加速了不期望的二丙烯酸形成,使得在含水丙烯酸的储存过程

中即使在相对短的储存期间内可形成大量二丙烯酸。二丙烯酸自由基聚合的趋势同样不及丙烯酸显著。此外，聚合和未聚合的二丙烯酸均趋于在热应力下再次去除单体丙烯酸。

[0019] 因此，在所概述的背景下，常规步骤通常仅以相对均匀减少的程度从部分氧化的产物气体混合物中分离丙烯酸，所述丙烯酸具有通常至少为96重量％的丙烯酸含量且基本上包含部分氧化的产物气体混合物中存在的丙烯酸的所有伴随物。

[0020] 丙烯酸通常首先从产物气体混合物相对选择性地被吸收至吸收剂(absorbent)中，并随后从所得的被吸收物(absorbate)中移除，例如借助于精馏分离方法或借助于萃取和精馏分离方法(参见例如DE-A102009027401)。

[0021] 以这种方式，获得丙烯酸而不设定特定的最终用途，而是可在不必接受任何特别明显的缺点下用于不同用途。此外，可通过额外的结晶(参见例如EP-A616998)和/或精馏(参见例如DE-A4335172)措施而进一步纯化并随后用于那些对丙烯酸的纯度有特别高要求的用途。

[0022] 然而，如上述获得的丙烯酸的通用性的代价是要求相对高分离复杂性，其也伴有例如基本上移除部分氧化的产物气体混合物中存在的水，即使丙烯酸的多个其他用途在水性介质中进行。

[0023] 这些其他用途之一是制备如下混合物：其中经聚合的丙烯酸的至少一部分以与碱金属碱(例如NaOH)中和的形式存在(参见例如DE-A102004004496)。

[0024] 这种聚合物通常具有显著吸收水性液体的能力且也以“超吸收剂(superabsorbent)”名称而著称(参见例如US2010/0041549和一Modern Superabsorbent Polymer Technology‖,Buchholz/Graham,Wiley-VCH,New York,1998)。

[0025] 超吸收剂的制备通常包括由水溶液进行自由基聚合，该水溶液包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少10重量％的丙烯酸及其共轭碱。此外，该水溶液包含基于其中存在的丙烯酸及其共轭碱(丙烯酸阴离子)的摩尔总量计通常至少20mol％的至少一种碱金属阳离子。后者通常源自至少一种碱金属碱(例如NaOH)，该碱金属碱中和水溶液中存在的丙烯酸的至少一部分且向作为共轭(布朗斯台德)碱形成的丙烯酸根阴离子提供带正电的平衡离子(碱金属阳离子)。

[0026] 超吸收剂最初基本上仅用于卫生制品，例如尿布和失禁产品。在此背景下，对用于其制备的丙烯酸有特别高的纯度要求。最后，包含以超吸收方式吸收水溶液的聚合物的卫生制品不仅应在毒理学上是安全的，而且不应呈现任何不期望的变色，其具有中性气味，且对水溶液具有特别显著的吸收能力且对所吸收的水溶液具有显著的保留能力(后者特性通过长聚合物链增强)。具有相应纯度的丙烯酸可由非均相催化的部分气相氧化的产物气体混合物例如通过DE-A102007055086中公开的步骤而获得，该步骤为分级冷凝和结晶的结合(也参见DE-A10221202和WO2010/003884或WO2004/035514，和US2008/0119626、US2008/0161512和WO2006/008083)。WO2008/116840中建议了一种可比拟的步骤。

[0027] 对于超吸收剂，现已开发了在卫生领域之外的多个新应用领域。

[0028] 超吸收剂可进行多种应用的一个领域是在建筑化学中。例如，其在砂浆中作为增稠剂和/或储水剂(water store)使用。此外，现今，超吸收剂用于消防中。例如，包含称为凝胶灭火剂形式的超吸收剂和水的灭火器具有以下优点：其仅作用于着火位置，并因此不会破坏电力电缆及其类似物。在园艺中，超吸收剂用作植物的储水剂。在此情况下，超吸

收剂在长时间内向植物均匀释放其中所吸收的水，以使植物可长时间不浇水而存活。在电缆护套中，有利的是使用超吸收剂层，其用于防止电缆受潮。一旦水渗透穿过外壳，超吸收剂就吸水膨胀，同时封闭进入位点。超吸收剂也用于防洪。在此情况下，使用填充有沙和超吸收剂的混合物的麻袋替代普通沙袋。

[0029] 尽管所述高质量要求基本上是在卫生领域中使用超吸收剂的情况下的关键标准，但在卫生领域之外使用超吸收剂的情况下除令人满意的质量之外特别关键的特征是经济可行性特征。

[0030] 然而，对于用于卫生领域之外的最终用途仍令人满意的超吸收剂的质量也可由丙烯酸开始而实现，该丙烯酸中存在以下代表性指纹特征的杂质(数据基于丙烯酸中存在的丙烯酸的量计)，

[0031]

≥50 重量 ppm	的丙酸，
≥200 重量 ppm	的甲酸，
≥3000 重量 ppm	的乙酸，
≤10 重量 ppm	的苯甲酸，
≤10 重量 ppm	的顺丁烯二酸酐和顺丁烯二酸的总量，按顺丁烯二酸计算，
≤10 重量 ppm	的邻苯二甲酸酐和邻苯二甲酸的总量，按邻苯二甲酸计算，
≤50 重量 ppm	的丙烯醛，
≤50 重量 ppm	的苯甲醛，

[0032]

≤50 重量 ppm	的 2-糠醛，及
≥50 重量 ppm	的水。

[0033] 其一个原因在于低分子量的脂族羧酸在毒理学上是安全的，且只要基本上去除气味即足以用于详述的应用中。

[0034] 此外，相关聚合物的令人满意的链长度足以满足超吸收剂中令人满意的吸收 / 保留特性，因此稍微增加的醛含量在卫生应用之外的目标用途领域中仍是可接受的。

[0035] 然而，当获得丙烯酸时，仍应严格排除苯甲酸、邻苯二甲酸和顺丁烯二酸(或其酸酐)，因为这些可能在卫生领域之外的预期用途中在一定时间内从聚合物释放至环境中。

[0036] 已经论述了提高的水含量的重要性。

[0037] 因此，制备上文产生的相应超吸收剂包括从水溶液进行自由基聚合，该水溶液包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 10 重量％的丙烯酸及其共轭碱，以及基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计，按丙烯酸计算，

[0038]

≥50 重量 ppm	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
≥200 重量 ppm	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
≥3000 重量 ppm	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
≤10 重量 ppm	苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，
≤10 重量 ppm	顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，
≤10 重量 ppm	邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，
≤50 重量 ppm	丙烯醛，
≤50 重量 ppm	苯甲醛，
≤50 重量 ppm	2-糠醛，以及

[0039] 至少 20mol% 的碱金属阳离子(应理解，该水溶液也尤其适用于制备可用作例如絮凝剂(参见 EP-A 372 706)或用作分散剂的低分子量聚丙烯酸酯)。

[0040] 本发明提供了该水溶液和获得该水溶液的设定的并因此尤其经济上可行的方法。该制备方法的基本特征在于与已知的现有技术方法相比其具有低得多的分离复杂性，因为例如，无需基本移除部分氧化的产物气体混合物中所存在的水。此外，本发明步骤产生了可直接进一步使用的该水溶液(即称为“即用混合物(ready mix)”)。

[0041] 相比之下，DE-A10221203 中建议的步骤并不令人满意。这主要是因为其中建议用于制备包含部分中和形式的丙烯酸的水溶液(从该水溶液进行相关的自由基聚合)的步骤不能使丙烯酸与不期望的次要成分苯甲酸、邻苯二甲酸和顺丁烯二酸及其酸酐达到令人满意的分离。

[0042] 这适用于将丙烯酸从部分氧化的产物气体混合物直接吸收至水性碱金属碱中的步骤和首先将丙烯酸从产物气体混合物冷凝地转移至液相中并随后向包含丙烯酸的液相添加至少一种碱金属碱的步骤。

[0043] 本发明水溶液通常可通过用于制备包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液的方法获得，所述方法包括以下方法措施：

[0044] -使丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物作为包含所述丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物、分子氧和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体的反应气体输入混合物的成分穿过部分氧化区(载有固态催化剂)，并在其中通过在以固态存在的催化剂上用分子氧进行非均相催化的气相部分氧化而部分氧化成丙烯酸，以获得包含如下物质的产物气体混合物：CO_2、水、目标产物丙烯酸、次要成分甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯醛、苯甲醛、2-糠醛、邻苯二甲酸酐和/或邻苯二甲酸、顺丁烯二酸酐和/或顺丁烯二酸和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体，

[0045] -使传输出部分氧化区的产物气体混合物——任选地在其温度在冷却区通过直接和/或间接冷却降低之后——传输穿过吸收区 I，其中与产物气体混合物并流或逆流传输的吸收剂 I，在产物气体混合物穿过吸收区 I 的路径中，通过吸收从产物气体混合物洗涤出

次要成分苯甲酸、邻苯二甲酸和 / 或其酸酐和顺丁烯二酸和 / 或其酸酐，形成被吸收物 I，

[0046] - 使被吸收物 I 从吸收区 I 排出且使传输出吸收区 I 的经洗涤的产物气体混合物传输穿过冷凝区 I，且在经洗涤的产物气体混合物穿过冷凝区 I 的路径中，通过其直接和 / 或间接冷却使也包含呈溶解形式的次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛的丙烯酸水溶液从经洗涤的产物气体混合物作为冷凝物 I 冷凝，前提是仍存在含有 CO_2和水的残余气体混合物 I，该残余气体混合物 I 除至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体和作为次要成分的乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛之外，仍包含至少 10% 的量的存在于产物气体混合物中的丙烯酸。

[0047] - 使至少部分冷凝物 I 作为吸收剂 I 传输至吸收区 I，且使任何剩余残余量的冷凝物 I 作为水性中间物 I 传输出冷凝区 I，

[0048] - 使传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 传输穿过吸收区 II，其中水性碱金属碱作为吸收剂 II 与残余气体混合物 I 并流或逆流传输，且在残余气体混合物 I 穿过吸收区 II 的路径中，水性碱金属碱通过吸收不仅从残余气体混合物 I 中洗涤出丙烯酸而且洗涤出 CO_2，以及次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛，以形成碱金属丙烯酸盐水溶液作为被吸收物 II，留下残余气体混合物 II，所述残余气体混合物 II 除至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体和剩余量的丙烯酸之外还包含水，

[0049] - 使残余气体混合物 II 传输出吸收区 II，且从吸收区 II 取出被吸收物 II 作为水性中间物 II，

[0050] - 如果无水性中间物 I 被传输出冷凝区 I，则水性中间物 II 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物 II 移出剩余水相萃余物 II 作为包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液，

[0051] - 如果水性中间物 I 被传输出冷凝区 I，则水性中间物 II 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物 II 移出剩余水相萃余物 II，且水性中间物 I 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物 I 移出剩余水相萃余物 I，且结合 (合并) 水相萃余物 II 和水相萃余物 I 以得到包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液，任选地从该目标产物水溶液脱除 CO_2，

[0052] 或

[0053] - 结合 (合并) 水性中间物 II 和水性中间物 I 以得到水性中间物 III，且任选地预先脱除 CO_2的水性中间物 III 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从所形成的有机萃取物 III 移出剩余水相萃余物 III 作为包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液。

[0054] 该制备方法构成了本申请中的本发明方法。

[0055] 根据本发明有利的是，来自部分氧化的包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物的温度在将其提供至吸收区 I 之前通过在其流过冷却区时在冷却区中直接和 / 或间接冷却而降低。

[0056] 这是因为，根据所使用的气相部分氧化的实施方案，离开气相部分氧化的产物气体混合物的温度可在宽范围内变化。离开气相部分氧化的产物气体混合物的温度通常为 150 至 350℃，在许多情况下为 200 至 320℃或 200 至 300℃，或为 220 至 300℃，有时最高达

500℃。

[0057] 根据本发明，包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物在其进入吸收区 I 时的有利温度为 90 至 180℃，优选 95 至 170℃或 100 至 160℃，且更优选 100 至 150℃或 100 至 130℃。

[0058] 当产物气体混合物的温度在冷却区中通过间接冷却降低时，通常用于此目的的间接热交换器具有至少一个第一空间和至少一个第二空间，第二空间通过物料隔离壁(material dividing wall)与至少一个第一空间隔开。流体制冷剂流过至少一个第一空间，而待冷却的产物气体混合物同时流过至少一个第二空间。物料隔离壁用作将热量从至少一个第二空间传递至至少一个第一空间的表面。用于本发明目的的适用的间接热交换器为例如壳管式热交换器或板式热交换器，例如在文献 DE-A10313208、US6382313B2、DE-A102007025869、DE-A102007019597 和 DE-A102004061770 中作为后冷却器或中间冷却器已知。适用的流体制冷剂包括例如水、盐熔体、离子液体和油及在上述文献中提及的所有其他液体。

[0059] 然而，根据本发明优选的是，部分氧化的产物气体混合物的温度通过用适用于本发明且优选精细喷雾且在其过程中部分蒸发的冷却液直接冷却而降低。这类适用的冷却液包括例如预先冷却且相对纯的丙烯酸或其水溶液。然而，在本发明方法中特别有利的是，使用从吸收区 I 排出的被吸收物 I 直接冷却产物气体混合物。

[0060] 为了间接冷却用作冷却液的被吸收物 I 的目的，可使其传输穿过间接热交换器。在这一方面，所有常规的间接热交换器是适当的。优选的实例包括壳管式热交换器、板式热交换器和空气冷却器。适当的冷却介质在相应的空气冷却器的情况下为例如空气，且在其他热交换器的情况下为冷却液，尤其是水。然而，用作冷却液的被吸收物 I 的该间接冷却在本发明方法中并非是必不可少的。

[0061] 在直接冷却产物气体混合物的情况下，冷却区为直接冷却器(在专业文献中也称为淬火装置)。原则上，适用的直接冷却器为现有技术中已知用于此目的的所有装置(例如喷雾洗涤器、文丘里洗涤器(Venturiscrubber)、气泡塔或具有喷雾表面的其他装置)。根据本发明，所用的这种直接冷却器优选为文丘里洗涤器或喷雾洗涤器。喷雾冷却液(例如被吸收物 I)和待冷却的产物气体混合物优选以并流形式流过喷雾冷却器。尤其在后者的情况下，且尤其当所用的(优选喷雾)冷却液为被吸收物 I 时，经冷却的产物气体混合物，以与冷却液的混合物的形式，传输出冷却区进入吸收区 I。在直接冷却产物气体混合物的情况下，尤其当所用的冷却液为被吸收物 I 时，冷却作用尤其来自冷却操作过程中冷却液的部分蒸发。根据本发明，冷却液(尤其在其为被吸收物 I 时)在进入冷却区(进入直接冷却器)时的温度适宜为 90 至 120℃。

[0062] 尤其在以并流形式操作的喷雾冷却器(也参见 DE-A10063161 和 EP-A1345881)的情况下，直接冷却器无需任何内部构件来增加精细喷雾的冷却液液滴和待冷却的产物气体混合物之间的接触表面积。然而，直接冷却器当然可包含这种内部构件(例如规整填料(structured packing)、无规则填料(random packing)和 / 或任何种类的传质塔盘(mass transfer tray))。如果直接冷却器具有上述内部构件，则在应用时，冷却液(例如被吸收物 I)和产物气体混合物将有利地以逆流形式传输穿过直接冷却器(穿过冷却区)。在应用时，将有利地使用与环境热绝缘(例如用矿物棉)的直接冷却器。

[0063] 应理解，在本发明方法中，在用作为冷却液的被吸收物 I 直接冷却产物气体混合物的情况下，并非向直接冷却器(冷却区)提供全部量的传输出吸收区 I（从吸收区 I 排出）的被吸收物 I，而仅提供传输出吸收区 I 的被吸收物 I 的一部分。在应用时，有利地根据 DE-A10228859 用径向离心泵传送被吸收物 I。未用于冷却区中直接冷却的其他显著较少部分的被吸收物 I 则构成被吸收物 I 中存在的不期望的被吸附物(absorptive)(例如苯甲酸、邻苯二甲酸和邻苯二甲酸酐、和顺丁烯二酸和顺丁烯二酸酐)的出口。

[0064] 在本发明方法中，也可以在冷却区中使用间接和直接冷却的结合以降低来自至少一种 C_3前驱体化合物的非均相催化的气相部分氧化的包含丙烯酸的产物气体混合物的温度。

[0065] 在本发明方法中，原则上吸收剂 I 可在吸收区 I 中与流过吸收区 I(传输穿过吸收区 I）的产物气体混合物以并流或逆流形式传输。这是因为，在本发明步骤的吸收区 I 中，一个理论塔板通常足以使待通过吸收剂 I（被吸附物）从产物气体混合物吸收的物质在吸收区 I 中以所需程度吸收至吸收剂 I 中。

[0066] 在 DE10347664 和 DE1020070550086 中，术语“理论塔板”意为(在本文中总意为)相应区中根据热力学平衡产生富集的空间单元。

[0067] 在并流的情况下，吸收区 I 通常为不含分离内件的空间，其中吸收剂以已喷雾成微液滴形式传输。其配置可如建议用于冷却区的直接冷却器。

[0068] 根据本发明，在本发明方法中，在吸收区 I 中，吸收剂 I 有利地与传输穿过吸收区 I 的产物气体流以逆流形式传输，在应用时，理论塔板数适宜通过吸收区 I 所安装的分离内件调节为≥ 1 的值。

[0069] 在经济上，吸收区 I 中的理论塔板数通常有利地不超过五个理论塔板。通常在≥ 1 至≤ 3 范围内。此外，吸收区 I 有利地“绝热”(即与环境热绝缘)操作。

[0070] 在至少两种物料相彼此以逆流形式传输的热分离方法的情况下，吸收区 I 中的分离内件旨在增加彼此以逆流形式传输的物料相之间的可用交换面积，通过该可用交换面积实施物料相之间的质量和能量传递，从而产生所需的分离作用。用于吸收区 I 的这类适用的内件原则上为现有技术中已知的所有分离内件。更具体而言，这些包括传质塔盘、规整填料和 / 或无规则填料。传质塔盘为泡罩塔盘、筛盘(例如强制筛盘(forced sieve tray)或喷淋筛盘(双流塔盘))、浮阀塔盘(例如具有固定浮阀或以浮阀板塔盘的形式)和 / 或**Thormann®**塔盘。可能的无规则填料为由环状填料、螺旋状填料、鞍形填料、拉西环(Raschig)、因托斯环(Intos ring)或鲍尔环(Pall ring)、贝尔鞍(Berl saddle)或矩鞍(Intalox saddle)、Top-Pak 等或编织填料构成的无规则填料。适用于吸收区 I 的规整填料为例如来自 Julius Montz GmbH,D-40705Hilden 的规整填料，例如 Montz-Pak B1-350 填料，或来自 Sulzer Chemtech,CH-4123Allschwill(原先的 Kühni)的填料，例如 Rombopak9M 填料。

[0071] 在本发明方法中所用的吸收剂 I（= 吸收液 I）为丙烯酸水溶液，所述丙烯酸水溶液在本发明方法中作为冷凝区 I 中的冷凝物 I 从在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物获得。其可在其离开冷凝区 I 且进入吸收区 I 的路径中进一步冷却(例如通过间接热交换)。

[0072] 在应用时，使本发明方法中的吸收剂 I 有利地在 40 至 70℃，优选 45 至 65℃的温度下提供至吸收区 I。

[0073] 一般而言，水性冷凝物 I 包含(其重量的)至少 20 重量 % 的量的丙烯酸。水性冷凝物 I 优选包含至少 30 重量 % 或至少 40 重量 % 的量的丙烯酸。根据本发明，水性冷凝物 I 更优选包含至少 50 重量 % 的量的丙烯酸。通常，然而，本发明方法中的水性冷凝物 I 不包含大于 95 重量 % 的量的丙烯酸，通常不包含大于(其重量的) 90 重量 % 的量的丙烯酸。水性冷凝物 I 中的丙烯酸含量极特别有利地为 50 至 80 重量 % 或 50 至 70 重量 %，在每种情况下基于冷凝物 I 的重量计。

[0074] 如果在本发明方法中从冷凝区 I 取出仅少部分(如果存在)的冷凝物 I 作为水性中间物 I，则本发明方法中的措施通常伴有水性冷凝物 I 中丙烯酸含量的增加。

[0075] 冷却吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物以获得丙烯酸水溶液作为冷凝物 I 原则上可通过间接冷却或通过直接冷却实施。当然也可使用间接冷却或直接冷却的结合用于上述目的。可如在冷却区中借助于适当的间接热交换器(冷凝器，例如表面冷凝器) 实施间接冷却，其中待冷却的气体混合物不与用作冷却剂的制冷剂接触(例如，建议用于冷却区的间接热交换器是适用的)。

[0076] 然而，根据本发明，吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物优选在冷凝区 I 中通过直接冷却(例如使用纯丙烯酸或其水溶液作为冷却液) 而冷却。

[0077] 为此，根据本发明，有利地从冷凝区 I 取出冷凝区 I 中所形成的冷凝物 I 的一部分。为了使其冷却的目的，使其传输穿过间接热交换器，且一旦完成冷却，就作为冷却液再循环至冷凝区 I 且在其中与已在吸收区 I 中洗涤且待冷却的产物气体混合物直接接触。

[0078] 在应用时，从冷凝区 I 取出的用作冷却液的冷凝物 I 的部分的温度与使其在流过间接热交换器之后以冷却形式再循环至冷凝区 I 的温度之间的差异有利地为 10 至 30℃，通常为 15 至 25℃。

[0079] 为了直接冷却的目的，冷却液可喷雾于冷凝区 I 中，例如以产生微液滴，且与待冷却的气体混合物以并流或逆流形式传输。一般而言，在此情况下，冷凝区 I 不具有任何内件以增加冷却液和待冷却的气体混合物之间的交换表面积(以简单的方式，在此情况下，冷凝区 I 可配置为例如长度比其横截面大得多的中空圆柱形塔(或为该塔的区段))。

[0080] 然而，根据本发明，冷凝区 I 优选配有通常用作分离内件的内件以增加热分离过程中的分离效力。这类适用的分离内件尤其为在本文中也建议适用于吸收区 I 的所有分离内件。在应用时，冷却液(通常未经喷雾) 和待冷却的气体混合物有利地彼此以逆流形式传输穿过内件(优选(如在本发明方法中总) 根据 DE-A10228859 借助于径向离心泵传送冷却液)。由于冷凝物 I 在冷凝区 I 中用作冷凝液的部分循环地经由冷凝区 I 且穿过冷却热交换器传输，因此以该操作模式在冷凝区中产生的分离作用自然限于≤ 1 的理论塔板值。因此，通常，在本发明方法中，例如至多 6 个传质塔盘，通常 1 至 3 个传质塔盘(或相应量的规整填料和 / 或无规则填料) 用作冷凝区 I 中的“分离”内件。为了此目的的这类适用的传质塔盘尤其为泡罩塔盘、筛盘(例如强制筛盘或喷淋筛盘(双流塔盘))、浮阀塔盘(例如具有固定浮阀或以浮阀板塔盘的形式) 和 / 或 Thormann® 塔盘。

[0081] 在本发明方法中，当获得丙烯酸水溶液(冷凝物 I、吸收剂 I) 时在冷凝区 I 中保持气态形式的残余气体混合物 I 应仍包含在由于部分氧化形成的产物气体混合物中所存在的至少 10 重量 % 的量的丙烯酸(该比较是基于产物气体混合物流中所存在的丙烯酸流的流动速率(kg/h) 和残余气体混合物 I 流中所存在的丙烯酸流的流动速率(kg/h))。本发明

方法中的残余气体混合物 I 优选仍包含部分氧化的产物气体混合物中所存在的至少 15%，或至少 20%，且更优选至少 25%，或至少 30 重量 % 的量的丙烯酸。在本发明步骤的极限情况下，残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的量可为最高达部分氧化的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的量的 99.8% 或 99.5%。在本发明方法中，通常当仅少量水性中间物 I（如果存在）传输出冷凝区 I 时会导致残余气体混合物 I 中的高丙烯酸含量。

[0082] 当本发明方法中的目标为残余气体混合物 I 中基于部分氧化的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的量计相对少量的丙烯酸时，根据本发明，适宜在根据本发明通过适当冷却吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物流而使在冷凝区 I 中产生的丙烯酸水溶液冷凝时，额外叠加在作为吸收剂的水中吸收在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物流中所存在的丙烯酸的操作。在此情况下，在冷凝区 I 中作为“冷凝物 I”获得的丙烯酸水溶液为“冷凝物”和“被吸收物的水溶液”的混合物。当然可在用于在冷凝区 I 中进行预期冷凝的间接和 / 或直接冷凝时叠加上述在水中吸收丙烯酸的额外操作。根据本发明，优选使提供至冷凝区 I 的吸收剂水在冷凝区 I 中与吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物以逆流形式传输。然而，并流操作同样是可能的（有利地将水喷雾以产生微液滴）。在本发明方法中，在应用时，有利地是当在冷凝区 I 中冷却吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物配置为直接冷却时，在冷凝区 I 中叠加在水中吸收丙烯酸的额外操作。尤其是当所用的冷却液为已传输穿过间接热交换器且经由冷凝区 I 循环的冷凝物 I 的一部分时，为此情况。在上述情况下，冷却液和吸收剂水有利地以并流形式传输穿过冷凝区 I。根据本发明，其有利地与吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物流以逆流形式移动且传输穿过冷凝区 I。

[0083] 除丙烯酸和水之外，水性冷凝物 I 通常还包含呈溶解形式的次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛。除包含产物气体混合物中仍存在的至少 10% 的量的丙烯酸和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体之外，（以气态形式）保留于冷凝区 I 中且包含 CO_2 和水的残余气体混合物 I 通常也包含乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛。

[0084] 冷凝物 I 的在冷凝区 I 中获得且既不作为吸收剂 I 向吸收区 I 提供也不用作冷却液用于冷凝区 I 中直接冷却的部分作为水性中间物 I 传输出冷凝区 I。其温度通常为 50 至 70℃。

[0085] 因为在本发明步骤的情况下在吸收区 I 中进行的吸收基本上为物理吸收（其意为通常优选吸收具有高沸点的被吸附物，例如邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐和苯甲酸），吸收剂 I 的丙烯酸含量对作为吸收区 I 中本发明的目的的洗涤具有有利作用。在本发明方法中，吸收剂 I 的丙烯酸含量增加通常伴有相对于预期从丙烯酸目标产物移除邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸和苯甲酸，吸收区 I 中的分离作用提高。

[0086] 在本发明方法中，除必须制备水性中间物 II 之外，任选地使水性中间物 I 传输出冷凝区 I 构成了本发明步骤的特别有利的特征。更具体而言，这是因为在本发明方法中，部分氧化的产物气体混合物流中所存在的丙烯酸流在水性中间物 II 和水性中间物 I 的两种物流之间（水性中间物 II 和水性中间物 I 之间）的分配（部分氧化的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的量的分配）可以相对可变的方式配置。

[0087] 其有利之处在于，随后水性中间物 I 和水性中间物 II 的结合（在用有机萃取剂进行本发明的萃取之前或之后）使得可不对本发明步骤进行任何重大改变且使用同一装置配置而制备至少部分中和的包含丙烯酸及其共轭碱作为“即用混合物”（作为可直接向预期

(其他)用途提供的水性混合物)的目标产物水溶液,在各种情况下其中和度可在宽范围内变化以进行其任何直接后续用途。因此,目标产物水溶液的水含量也可以简单的方式适当调节以用于该应用。

[0088] 应理解,可在其用有机萃取剂进行本发明的萃取之前向水性中间物 I、II 和 III 中添加水和 / 或碱性水溶液(水性碱金属碱),以另外调节特定的萃取之后移出的萃余液的水含量和 / 或中和度。

[0089] 通常,在本发明方法中,水性中间物 I 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量 TI 与水性中间物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量 TII 的摩尔比 M (=TI/TII)(该比较是基于特定水性中间物流中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总摩尔流的流动速率(mol/h))为≥ 0 至 6:1 或 1:6 至 6:1,或≥ 0 至 5:1 或 1:5 至 5:1,有利地为≥ 0 至 4:1 或 1:4 至 4:1,或≥ 0 至 3:1 或 1:3 至 3:1。根据本发明,特别有利的比例 M 也为比例 2:1 至 5:1 或 2:1 至 4:1。然而,比例 M 也可任选地为≥ 0 至 2:1 或 1:2 至 2:1,或 1:1。

[0090] 如果在本发明方法中在冷凝区 I 中进行冷凝时叠加用水吸收的操作,则根据本发明,当在用冷却液(例如经冷却的冷凝物 I)通过直接冷却冷凝的情况下时,向冷凝区 I 提供的吸收剂水的温度与向冷凝区 I 提供的冷却液的温度彼此有利地无很大差异。通常,在 1 至 40℃,或 5 至 35℃,或 10 至 30℃,优选 15 至 25℃的温度下向冷凝区 I 提供吸收剂水。

[0091] 原则上,在本文中,在一个过程区中应用彼此叠加的直接冷却和吸收的情况下,也可向相应的过程区提供适当的预先结合的液体混合物形式的冷却液和吸收剂。

[0092] 可在冷却冷却液的间接热交换器之前实施结合。在此情况下,冷却液以与吸收剂的混合物的形式流过热交换器。

[0093] 顺便而言,在本发明方法中,向冷凝区 I 提供作为吸收剂的水流的流动速率(kg/h)通常小于用于直接冷却目的的同时向冷凝区 I 提供的冷却液(例如经冷却的冷凝物 I)流的流动速率(kg/h)。一般而言,水流的流动速率小于所提供的冷却液流(例如经冷却的冷凝物 I 流)的流动速率的 50%,通常 40 重量 %,通常 30 重量 % 或 20 重量 %。然而,一般而言,上述百分比为≥ 1% 的值,通常为≥ 5% 的值。

[0094] 应理解,在本发明方法中,在冷凝区 I 中也可无需叠加在水中吸收的操作。

[0095] 包含丙烯酸及其共轭碱的本发明水溶液(目标产物水溶液)的水含量基于特定水溶液的重量计为例如 15 至 85 重量 %,或 30 至 80 重量 %,或 40 至 70 重量 %,或优选地 50 至 65 重量 % 或 55 至 60 重量 %。根据本发明,上述水含量优选为≤ 65 重量 %,更优选为≤ 60 重量 %。

[0096] 在本发明方法中所用的吸收剂 II 为水性碱金属碱。本文中的术语“水性碱金属碱”涵盖了包含呈溶解形式的至少一种选自如下碱金属盐的水溶液 :碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和上述盐的水合物。本文中的术语“水性碱金属碱”另外也应包括上述碱金属盐的水性悬浮液,其中上述盐的至少一种以细分散固体形式存在。例如,可以简单的方式通过使至少一种碱金属碱溶解于水中,或溶解于水和水性冷凝物 II 的混合物中,或仅溶解于水性冷凝物 II 中制备水性碱金属碱。换言之,根据本发明,水性碱金属碱有利地也包含水性冷凝物 II。

[0097] 根据本发明,至少一种碱金属盐优选为锂盐(例如 Li_2O、LiOH、$LiHCO_3$、Li_2CO_3)、钠盐(例如 Na_2O、NaOH、$NaHCO_3$、Na_2CO_3)和 / 或钾盐(例如 K_2O、KOH、$KHCO_3$、K_2CO_3)和 / 或这些盐

的水合物。根据本发明，至少一种碱金属盐更优选为钾盐和 / 或钠盐。至少一种碱金属盐最优选为钠盐。在钾盐中优选 KOH，且在钠盐中优选 NaOH。换言之，在本发明方法中，特别有利地使用 KOH 水溶液和 / 或 NaOH 水溶液作为吸收剂 II（根据本发明，K^+以有利的方式构成植物营养素；NaOH 特别廉价）。

[0098] 在本发明步骤中，水性冷凝物 II 中至少一种碱金属盐的含量通过包括目标产物水溶液的目标水含量的因素而操纵。

[0099] 基于水性吸收剂 II（尤其在 NaOH 和 / 或 KOH 的水溶液的情况下）的重量计，至少一种碱金属盐的含量可例如为≥ 10 重量 %，或≥ 20 重量 %，或≥ 30 重量 %，或≥ 40 重量 %。一般而言，上述碱金属盐含量将不超过 60 重量 %（通常 50 重量 %）。在本发明方法中，在 NaOH 和 / 或 KOH 的水溶液作为吸收剂 II 的情况下，其 NaOH 和 / 或 KOH 含量通常为 20 至 40 重量 % 或 20 至 30 重量 %。

[0100] 在本发明方法中，溶解于水性碱金属碱中的至少一种碱金属盐可具有≥ 99.9 重量 %，或≥ 99.99 重量 % 的纯度。然而，较低纯度也适用于本发明方法中。例如，用作吸收剂 II 的 NaOH 水溶液可通过使氢氧化钠溶解于包含基于其重量计最高达 5 重量 % 的 NaCl 的水中而制备。如 US2008/0119626 中所建议，水性碱金属碱（任选地除存在的任何 NaCl 之外）也可具有少量的铁盐。此外，水性碱金属碱（任选地除存在的任何 NaCl 和 / 或铁盐之外）可包含少量多价阳离子（例如二价、三价和 / 或四价阳离子）的盐，根据 WO2008/009599 和 US-A5115011 的教导，其可在制备超吸收性聚合物水溶液中充当内部交联剂。这类适用的多价阳离子尤其包括 Mn^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ti^{4+}和 Zr^{4+}。对于可能的平衡离子和使用量，参考 WO2008/009599。

[0101] 在本发明方法中，水性碱金属碱作为吸收剂 II 提供至吸收区 II 的温度为，例如 0 至 60℃，或 5 至 60℃，或 10 至 50℃，或 15 至 40℃，或 15 至 30℃。根据本发明，较低的温度范围是优选的。换言之，水性碱金属碱通常提供至吸收区 II 的温度为 0 至 45℃，或 5 至 40℃，或 10 至 35℃或 15 至 30℃。

[0102] 可使吸收剂 II 和传输出冷凝区 I 和穿过吸收区 II 的残余气体混合物 I 在吸收区 II 内彼此以并流或逆流形式传输。在最简单的情况下，吸收区 II 的配置可为建议用于冷却区的直接冷却器（也参见 DE-A10220494，尤其第 4 栏）。

[0103] 在并流操作的情况下，吸收区 II 通常不具有任何分离内件。此外，在并流操作吸收区 II 的情况下，吸收剂 II（水性碱金属碱）有利地以微液滴（例如喷雾成微液滴）的形式提供。

[0104] 根据本发明，在本发明方法中，在吸收区 II 中，优选使吸收剂 II 与传输穿过吸收区 II 的残余气体混合物 I 以逆流形式传输。在应用时，在这种逆流操作的情况下吸收区 II 适宜具有分离内件。这种适用于吸收区 II 的分离内件包括在本文中列为适用于吸收区 I 的所有分离内件。此外，在逆流操作中，通常向吸收区 II 提供相干相（coherent phase）（未经喷雾）形式的吸收剂 II。

[0105] 在本发明方法中，水性碱金属碱（吸收剂 II）的 pH（基于在 25℃和 1 大气压（1.01 巴）下用配置为复合电极的玻璃电极测量）通常至少为 8，优选至少为 10，更优选至少为 12 且最优选至少为 14（50g 碳酸钠于 1 升水中的溶液的 pH 为约 11.5；1 摩尔氢氧化钠水溶液的 pH 为约 14）。

[0106] 通常，在本发明方法中，吸收剂 II（水性碱金属碱）中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与经洗涤的产物气体混合物（其传输出吸收区 I 进入冷凝区 I）中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR（=TAI/TAII）（该比较是基于吸收剂 II 流中所存在的所有碱金属阳离子流的流动速率（mol/h）和经洗涤的产物气体混合物流中所存在的丙烯酸流的流动速率（mol/h））至少为 20:100，或至少 30:100，优选至少 40:100 或至少 50:100，更优选至少为 60:100 或至少 70:100。也可至少为 80:100，或至少 90:100，或至少 100:100。一般而言，在本发明方法中 MR 将不高于 200:100 或不高于 150:100，通常不高于 140:100 或不高于 130:100，或不高于 110:100。换言之，在本发明方法中，在 100-110:100 范围内或在 105-110:100 范围内的比例 MR 并非不寻常。根据本发明，比例 MR 优选为 50-95:100，特别有利地为 60-90:100，极特别有利地为 60-80:100，或 60-85:100，或 60-75:100，或 65-75:100。

[0107] 为了随本发明方法中所选择的比例 M 变化基本上从吸收区 II 中的残余气体混合物 I 完全洗涤出残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸，在应用时，在本发明方法中，当吸收剂 II（水性碱金属碱）中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*（=TAI/TAII*）（该比较是基于吸收剂 II 流中所存在的所有碱金属阳离子流的流动速率（mol/h）和残余气体混合物 I 流中所存在的丙烯酸流的流动速率（mol/h））至少为 50:100 或至少 60:100，优选至少 70:100 或至少 80:100，且更优选至少 90:100 或至少 100:100 时为适当的。

[0108] 这尤其可归因于以下事实：在本发明方法中，在比例 MR* 至少为 100:100 的情况下，随着比例 MR* 增加，在吸收区 II 被吸收物 II 的形成愈加（基本上）以从残余气体混合物 I 中化学吸附丙烯酸的形式进行。化学吸附通常特征为特别高的吸收系数。其结果为，在吸收区 II 中，在比例 MR* ≥ 100:100 时，一个理论塔板通常足以通过吸收剂 II 在吸收区 II 中基本上定量吸收待从残余气体混合物 I 吸收的丙烯酸。

[0109] 在比例 MR*<100:100 的情况下，丙烯酸以化学吸附（化学吸收）和物理吸附（物理吸收）的叠加形式从残余气体混合物 I 吸收至吸收剂 II 中，其中后者的重量随着 MR* 减小而增长。

[0110] 因此，在应用时，随着 MR* 减小，吸收区 II 适宜具有多于一个理论塔板。一般而言，吸收区 II 中的理论塔板数至多为 5 且通常为≤ 3 的值。换言之，在吸收区 II 中，使用 1 至 6 个且通常 1 至 3 个传质塔盘（或具有规整填料或无规则填料的相应装料）足以产生作为本发明目的的分离作用。

[0111] 在本发明方法中，通常使用的比例 MR* 为 90:100 至 110:100。为了从残余气体混合物 I 极其大量地移出丙烯酸，实际上不需要高于 110:100 的比例 MR。然而，尤其当本发明方法中所用的比例 M 为≥ 1:1，或≥ 2:1，或≥ 3:1 时，用于目标产物水溶液（水性中间物 III 或水相萃余物 I 和水相萃余物 II 的混合物）中所需的中和度的最高达 110:100 的比例 MR* 不再为足够的。应理解，在这些情况下，在本发明方法中，也可使用≥ 120:100，或≥ 130:100，或≥ 140:100，或≥ 150:100，或≥ 200:100，或≥ 250:100，或≥ 300:100，或≥ 400:100 的比例 MR*。一般而言，在本发明方法中，比例 MR* 不超过 1000:100，或 800:100，或 600:100 的比例。当残余气体混合物 I 除丙烯酸之外还包含大摩尔量的 CO_2 时，后者（H_2CO_3 是比丙烯酸弱得多的酸，且因此首先明显优选吸收丙烯酸）也随着 MR* 增加以增加的程度吸收至水性被吸收物 II 中且至少部分以碱金属碳酸盐和 / 或碱金属碳酸氢盐的形式结合于水性被吸收

物 II。在这些情况下，在结合水性中间物 I 和水性中间物 II 时，或结合水相萃余物 I 和水相萃余物 II 时，通常会显著脱除 CO_2，根据本发明，有利地进一步促进 CO_2脱除。或者，在此情况下，在吸收区 II 中，也可在吸收区 II 中使用较小的比例 MR*，且随后可在本发明制备目标产物水溶液的路径中提供目标产物水溶液中所需中和度另外需要的（水性）碱金属碱的量（例如直接向水性中间物 II、水性中间物 I、水性中间物 III 和 / 或水相萃余物 III 提供；或直接向水性萃余物 I、水性萃余物 II 和 / 或水性萃余物 I 和水性萃余物 II 的混合物提供；根据本发明，优选在待根据本发明进行醛萃取之前添加，因为其阻碍丙烯酸传递至萃取剂中）。后一步骤的有利之处在于其通常不会伴有任何强制 CO_2脱除。前一步骤（使用增加的比例 MR*）可以较简单的方式根据测量和控制技术配置。

[0112] 通常，在本发明方法中，增加的比例 M 伴有增加的比例 MR*。

[0113] 在上文情况下，部分氧化的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔量与同一产物气体混合物中所存在的 CO_2的摩尔量的比例 R_{AC}有利地不小于 2 且优选不小于 3。

[0114] 一般而言，在本发明方法的给定情况下，当部分氧化的产物气体混合物基于其总体积计包含至多 20 体积 %，或至多 15 体积 %，或至多 10 体积 %，优选至多 7 体积 % 且更优选至多 5 体积 % 或至多 4 体积 % 的 CO_2是有利的。然而，一般而言，部分氧化的产物气体混合物基于其总体积计包含至少 0.05 体积 %，通常至少 0.1 体积 % 且在许多情况下至少 0.2 体积 % 或至少 0.3 体积 % 的 CO_2。

[0115] 在应用时，部分氧化的产物气体混合物基于其总体积计有利地包含至多 50 体积 %，优选至多 40 体积 % 且更优选至多 25 体积 % 的 H_2O。然而，一般而言，上述产物气体混合物的水蒸气含量至少为 1 体积 % 或至少为 3 体积 % 或至少为 5 体积 %。

[0116] 根据本发明，来自部分氧化区的产物气体混合物的丙烯酸含量基于其总体积计适宜至少为 0.5 体积 %，通常至少为 2 体积 % 或至少为 3 体积 %。其通常不多于 20 体积 % 或不多于 15 体积 %，且在许多情况下不多于 10 体积 %。

[0117] 因为本发明方法的吸收区 II 中的化学吸附在放热下进行，因此根据本发明适宜在于吸收区 II 中吸收时叠加直接和 / 或间接冷却传输穿过吸收区 II 的残余气体混合物 I 的操作。根据本发明，该冷却有利地以直接冷却形式进行，且所用的冷却液特别有利地为被吸收物 II 的一部分。

[0118] 为此，在应用时，适宜使被吸收物 II 的适当的子流传输出吸收区 II，且为了使其冷却的目的，穿过间接热交换器（参见 WO2010/003884），且在完成冷却时，作为冷却液再循环至吸收区 II 中且于其中与残余气体混合物 I 流直接接触。以这种方式，使用作冷却液的被吸收物 II 的子流循环穿过间接热交换器和吸收区 II（在应用时，适宜根据 DE-A10228859 用径向离心泵传送被吸收物 II 的子流）。在应用时，从吸收区 II 取出被吸收物 II 的子流的温度与使其在穿过间接热交换器之后以已冷却形式再循环至吸收区 II 的温度之间的差异适宜为 5 至 30℃，通常为 5 至 15℃。吸收剂 II 和被吸收物 II 的作为冷却液循环穿过间接热交换器和吸收区 II 的部分以并流形式（优选与残余气体混合物 I 以逆流形式）适宜传输穿过吸收区 II。原则上，这两者也可在其进入吸收区 II 之前结合为混合物。原则上，该混合物形成可在从吸收区 II 取出的被吸收物 II 子流（其构成冷却液）用于使其冷却的目的进入间接热交换器之前进行，使得整个混合物传输穿过热交换器。在此情况下，在相同温度下向吸收区 II 提供“被吸收物 II”和“冷却液”。应理解，也可在不同温度下使吸收剂 II

和冷却液传输至吸收区 II 中。在应用时，该温度差异适宜为相对小(通常不大于 25℃ ;冷却液的温度通常较低)。在本发明方法中，作为冷却液传输穿过间接热交换器的被吸收物 II 流的流动速率(kg/h)可为向吸收区 II 提供的吸收剂 II 流的流动速率(kg/h)的几倍。然而，通常，该值至多为五倍。原则上，在本发明方法中，吸收区 II 有利地以一定方式操作，使得传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 包含不超过由于部分氧化而形成的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的 5%，优选 3% 且更优选 1% 的量的丙烯酸(该比较是基于产物气体混合物中所存在的丙烯酸流的流动速率(kg/h)和残余气体混合物 II 流中所存在的丙烯酸流的流动速率(kg/h))。然而，除至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体和残余量的丙烯酸之外，残余气体混合物 II 尤其也包含水。

[0119] 除丙烯酸之外，在吸收区 II 中，尤其使与丙烯酸具有化学类似性的羧酸(即甲酸、乙酸和丙酸)从残余气体混合物 I 吸收至被吸收物 II 中。应理解，被吸收物 II 通常也包含次要成分丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛。通常在吸收区 II 中从残余气体混合物 I 至少部分洗涤出的 CO_2 以碱金属碳酸盐和 / 或碳酸氢盐形式至少部分溶解于水性被吸收物 II 中。

[0120] 使被吸收物 II 的在吸收区 II 中获得且不用作冷却液以用于在吸收区 II 中叠加直接冷却操作的部分作为水性中间物 II 传输出吸收区 II。其温度通常为 40 至 60℃。

[0121] 在本发明方法中，通常使用空气或水(在冷却温度降至 50℃的情况下)、河水(在冷却温度降至 30℃的情况下)和冷却盐水(在冷却温度 <30℃的情况下)使在本文中用于直接冷却目的的冷却液在间接热交换器中冷却。

[0122] 如已述，除剩余残余量的丙烯酸和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体之外，传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 尤其包含水。残余气体混合物 II 通常也包含部分氧化区中所形成的产物气体混合物中所存在的主要量的丙烯醛，且在本发明方法中构成丙烯醛的主要出口(基于各种情况下所存在的的丙烯醛流动速率(kg/h)计，残余气体混合物 II (流)包含产物气体混合物(流)中所存在的丙烯醛(流)的通常≥ 60%，优选≥ 70% 或≥ 80%，且更优选≥ 90% 的量的丙烯醛(流))。

[0123] 当用作吸收剂的水性碱金属碱包含至少一种以溶解形式的碱金属碳酸氢盐和 / 或碱金属碳酸盐时，例如，吸收区 II 中与丙烯酸被吸附物适当的化学反应可导致 CO_2 脱除，其作为残余气体混合物 II 的成分传输出吸收区 II。所伴有的从液相排出热量使其有利地冷却。另外，残余气体混合物 II 仍包含 CO_2，尤其当在吸收区 II 中使用比例 MR* ≤ 100:100 时。

[0124] 尤其当残余气体混合物 II 的丙烯酸含量相对低时，残余气体混合物 II 的一部分可作为循环气体循环(即再循环至部分氧化区中)，且用作尤其经济上可行的惰性稀释气体源以制备包含丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物和分子氧的反应气体输入混合物，随后将其提供至 C_3 前驱体化合物经非均相催化的气相部分氧化生成丙烯酸的反应中(随后将其用于部分氧化区中在固态催化剂上反应气体输入混合物中所存在的 C_3 前驱体化合物经非均相催化的部分气相氧化生成丙烯酸的反应中)。

[0125] 该循环气体法的基本原理为现有技术方法所已知的(参见例如 DE-A102007055086、WO2004/085362、WO2004/007450、DE-A10360396、DE-A10336386、DE-A10353014、DE-A102010001228 和本文中所引用的现有技术)。

[0126] 通常输送残余气体混合物 II 的非循环部分进行焚化(参见 WO2006/08224 和

DE-A1962467)。

[0127] 然而,在应用时,适宜使传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 传输穿过冷凝区 II,且在残余气体混合物 II 穿过冷凝区 II 的路径中,通过其直接和/或间接冷却冷凝出水性冷凝物 II,留下残余气体混合物 III,所述残余气体混合物 III 尤其由至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体组成且实质上不含丙烯酸。在应用时,水性冷凝物 II 的形成有利地以一定方式进行以使随后保留的残余气体混合物 III 包含部分氧化区中所存在的主要量的丙烯醛且用作其主要出口(基于各种情况下所存在的丙烯醛流动速率(kg/h)计,于是残余气体混合物 III 包含产物气体混合物中所存在的丙烯醛的通常≥ 60%,优选≥ 70% 或≥ 80%,且更优选≥ 90% 的量的丙烯醛)。

[0128] 对于传输出冷凝区 II 的残余气体混合物 III,后续步骤可如上文对于尚未传输穿过冷凝区 II 的残余气体混合物 II 所建议。换言之,残余气体混合物 III 的一部分可作为循环气体再循环或作为惰性稀释气体源再利用以制备包含丙烯酸的至少一种 C_3前驱体化合物和分子氧的反应气体输入混合物,随后将其提供至 C_3前驱体化合物经非均相催化的气相部分氧化生成丙烯酸的反应中。可再次输送残余气体混合物 III 的未循环部分进行焚化。应理解,也可输送整个残余气体混合物 III 进行焚化。

[0129] 通常基本上组成残余气体混合物 III 的至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体通常为至少一种选自 N_2、CO、稀有气体(例如 He、Ne 及 Ar)和甲烷、乙烷以及丙烷的气体。至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体首先有助于吸收丙烯酸的 C_3前驱体化合物部分氧化时所释放的反应热,且其次通常通过使部分氧化区内的反应气体混合物保留在爆炸范围之外或仍可安全控制的爆炸范围区域内而同时确保 C_3前驱体的非均相催化的气相部分氧化的安全操作(参见例如 DE-A19740253、DE-A19740252、DE-A10232482、DE-A10243625、DE-A10332758 和 WO2004/035514)。

[0130] 通常,在 C_3前驱体化合物的非均相催化的部分气相氧化中,至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体以小于 95mol% 的程度,优选小于 97mol% 的程度且更优选小于 99mol% 的程度转化为丙烯酸(在惰性稀释气体混合物的情况下,基于单独的各混合物成分计及基于穿过部分氧化区的单程反应气体混合物计)。

[0131] 通常,至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体在标准压力(1.01 巴)下的沸点为≤ 0℃,优选沸点为≤ -10℃且更优选沸点为≤ -20℃。

[0132] 一般而言,至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体在至少一种 C_3前驱体化合物的非均相催化的气相部分氧化的产物气体混合物中的比例为 30 至 90 体积%,或 40 至 90 体积%,优选 50 至 85 体积%,或 60 至 85 体积%,且更优选 70 至 85 体积% 或 75 至 85 体积%。

[0133] 相应地,在用于使至少一种 C_3前驱体化合物经非均相催化的气相部分氧化生成丙烯酸的包含至少一种 C_3前驱体化合物的反应气体输入混合物中,至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体的比例可为 30 至 90 体积%,或 40 至 90 体积%,优选 50 至 85 体积%,或 60 至 85 体积%,且更优选 70 至 85 体积% 或 75 至 85 体积%。

[0134] 在本发明方法中,除 CO_2和水之外的优选的惰性稀释气体为分子氮。

[0135] 因此,一般而言,至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体(至少一种 C_3前驱体化合物的非均相催化的气相部分氧化的产物气体混合物中和包含至少一种 C_3前驱体化合物且用于气相部分氧化的反应气体输入混合物中)由至少 40 体积%,优选至少 50 体积%,或至

少 60 体积 %，更优选至少 70 体积 %，或至少 80 体积 %，且更优选至少 90 体积 % 或至少 95 体积 % 的分子氮组成（在各种情况下基于其总体积计）。

[0136] 至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体（产物气体混合物中和反应气体输入混合物中）也可由例如最高达 50 体积 % 或 50 体积 % 以上的丙烷组成。例如，当至少一种 C_3 前驱体化合物为可通过丙烷进行部分非均相催化的脱氢获得的丙烯时为此情况（参见例如 DE-A102005009891）。

[0137] 根据本发明，至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体的上文所述的沸腾特征的有利之处在于至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体在其穿过本发明方法的不同吸收区和冷凝区的路径中基本上保持气态形式，且以这种方式使本发明方法的特定吸收区或冷凝区中的特定气相中的丙烯酸分压降低（当用于部分氧化的反应气体输入混合物已包含作为成分的 CO_2 时，其以相应的方式发挥作用（除例如 CO_2 可在吸收区 II 中吸收至用作吸收剂 II 的水性碱金属碱中之外））。其适用于在部分氧化过程中作为副产物形成的 CO_2 和在部分氧化中未转化且保留于产物气体混合物中的 O_2。

[0138] 有利之处在于，其使得在本发明方法中可在不同的吸收区和冷凝区中将特定的工艺条件在各种情况下配置成在相对宽范围内可变而不会引起丙烯酸的不期望的（“过早”）冷凝。例如，本发明方法的不同吸收区和冷凝区中的工作压力（绝对压力）可为 0.5 至 5 巴。其通常为 1.05 至 4 巴，或 1.1 至 3 巴或 1.5 至 3 巴。

[0139] 根据目前已进行的陈述，上述压力范围为部分氧化区的可能压力范围。

[0140] 应理解，对于部分氧化，用于部分氧化区的反应气体输入混合物中已存在的 CO_2 和 / 或水基本上以与除 CO_2 和 / 或水之外不同的可能惰性稀释气体相同的方式发挥作用。根据本发明，用于部分氧化的反应气体输入混合物（基于其总体积计）优选包含至多 20 体积 %，或至多 15 体积 %，或至多 10 体积 %，优选至多 7 体积 % 且更优选至多 5 体积 % 或至多 4 体积 % 的 CO_2。

[0141] 另外，在本发明方法中，冷凝区 II 原则上可如冷凝区 I 配置。

[0142] 换言之，为了使残余气体混合物 II 中所存在的水在冷凝区 II 中冷凝的目的，传输出吸收区 II 进入冷凝区 II 的残余气体混合物 II 原则上可通过间接冷却或通过直接冷却而冷却。应理解，间接冷却和直接冷却也可在冷凝区 II 中结合使用以用于上述目的。

[0143] 间接冷却可借助于适当的间接热交换器（冷凝器，例如表面冷凝器）进行，其中待冷却的残余气体混合物 II 不与作为冷却剂传输穿过热交换器的流体制冷剂接触。然而，根据本发明，残余气体混合物 II 在冷凝区 II 中优选通过直接冷却而冷却（换言之，在最简单的情况下，冷凝区 II 的配置可如建议用于冷却区的直接冷却器而设计）。为此，根据本发明，有利地从冷凝区 II 中所形成的水性冷凝物 II 取出冷凝物 II 的一部分。为了使其冷却的目的，使其传输穿过至少一个间接热交换器（适宜用泵传送；在本文中总（根据本发明有利地）根据 DE-A10228859 将径向离心泵用于此目的），且于其中冷却后，作为冷却液再循环至冷凝区 II 中且于其中与待冷却的残余气体混合物 II 直接接触。作为从冷凝区 II 取出的冷凝物 II 的一部分的冷却剂，除冷却水之外，例如可使 C_3 前驱体化合物（例如丙烯或丙烷）传输穿过至少一个间接热交换器。C_3 前驱体化合物在该过程中蒸发且随后用于配置用于气相部分氧化的反应气体混合物。

[0144] 在应用时，从冷凝区 II 取出冷凝物 II 用作冷却液的部分的温度与使其在流过间

接热交换器之后以已冷却形式再循环进入冷凝区 II 的温度之间的差异适宜为 5 至 30℃，通常为 5 至 15℃。

[0145] 为了直接冷却的目的，可使冷凝区 II 中的冷却液（例如已喷雾为微液滴）与待冷却的残余气体混合物 II 以并流或逆流形式传输。一般而言，在此情况下，冷凝区 II 不具有任何内件以进一步增加冷却液与待冷却的残余气体混合物 II 之间的交换面积（以简单的方式，在此情况下，冷凝区 II 可配置为例如长度比其横截面大得多的中空圆柱形塔（或配置为该塔的区段））。相应配置可用于冷凝区 I。

[0146] 然而，根据本发明，冷凝区 II 优选可配有内件，其通常用作分离内件以提高热分离过程中的分离效率。这类适用的分离内件尤其为在本文中建议为适合用于吸收区 I 的所有分离内件。在应用时，冷却液（优选以未喷雾形式）和待冷却的残余气体混合物 II 适宜彼此以逆流形式传输穿过冷凝区 II 和其中存在的内件。由于冷凝物 II 的在冷凝区 II 中用作冷却液的部分循环穿过冷凝区 II 且穿过冷却热交换器，因此以这种操作模式在冷凝区 II 中产生的分离作用自然限于≤ 1 个理论塔板的值。通常，从温度为 20 至 40℃的间接热交换器提供冷凝区 II 的冷却液（冷凝物 II 的相应部分）的温度。

[0147] 通常，为了上述原因，在本发明方法中，使用例如至多一个至三个传质塔盘（或相应量的规整填料和 / 或无规则填料）作为冷凝区 II 中的“分离”内件。为此目的适用的传质塔盘尤其为泡罩塔盘、筛盘（例如强制筛盘或喷淋筛盘（双流塔盘））、浮阀塔盘（例如具有固定浮阀或以浮阀板塔盘的形式）和 / 或**Thormann®**塔盘。

[0148] 使冷凝区 II 中作为冷凝液 II 获得的不用作冷凝区 II 中直接冷却的冷却液的部分传输出冷凝区 II。根据本发明，其适宜用于获得用作吸收剂 II 的水性碱金属碱和 / 或与吸收剂 II 一起提供至吸收区 II。原则上，传输出冷凝区 II 的冷凝物 II（其通常具有 30 至 50℃的温度）也可例如以某种其他方式处理或使用。

[0149] 在本发明方法中，在冷凝区 II 中在冷凝中保持气态形式的残余气体混合物 III 通常在 30 至 50℃的温度下传输出冷凝区 II。

[0150] 在本发明方法中，产物气体混合物可借助于将包含至少一种 C_3 前驱体化合物的反应气体输入混合物的成分的至少一部分（例如用作分子氧源的空气）从低起始压力变为高最终压力的压缩机系统传送出部分氧化区且穿过吸收区 I、冷凝区 I、吸收区 II、任选地冷凝区 II 和任选地冷却区（参见例如 DE-A10353014）。

[0151] 一般而言，压缩机系统包含 DE-A10353014 中所建议的至少一个径向压缩机。随后，包含至少一种 C_3 前驱体化合物的反应气体输入混合物的高压力水平使得（促使）反应气体输入混合物传送穿过部分氧化区且随后所得的产物气体混合物传送穿过本发明方法的不同的冷却区、吸收区和冷凝区。

[0152] 由于传送伴有的压降，因此本发明步骤中的残余气体混合物 II 和残余气体混合物 III 的压力水平通常低于用于非均相催化的部分气相氧化的包含至少一种 C_3 前驱体化合物的反应气体输入混合物的压力水平。

[0153] 因此，在应用时，残余气体混合物 II 和残余气体混合物 III 的循环气体传输适宜借助于至少一个来自上述压缩机系统（例如径向压缩机或径向风机）的压缩机（参见 DE-A10353014）执行，该压缩机吸入适当的残余气体混合物且使其再压缩至部分氧化区所需的压力水平。该压缩机可为独立循环气体压缩机。应理解，上述压缩任务也可另外由所

用的另一台空气压缩机承担。

[0154] 在应用时，在通往循环气体压缩的路径中，优选可使相应的残余气体混合物穿过另一个间接热交换器，其中残余气体混合物的温度增加例如 5 或 10 至 20℃，以阻碍残余气体混合物成分在传输至压缩机的过程中或压缩的过程中发生任何可能的冷凝。

[0155] 上文所述借助于压缩机系统进行的传送尤其在部分氧化区已载有反应气体输入混合物必须流过的由成形体床构成的固定催化剂床且不同吸收区和冷凝区具有使反应气体混合物及其成分必须流过的分离内件时使用，因为在此情况下沿流动路径形成的压降相对高。

[0156] 在包括以下的情况下，当部分氧化区例如以壳管式反应器的形式配置时，其反应管未用由成形体床组成且具有相对高流动阻力的固定催化剂床填充，而是具有反应管内壁涂有催化活性组合物且反应管内部为中空的反应管（如例如由 DE-A19839782 所建议），相关的传送也可以某种其他方式配置，因为这种反应管的流动阻力相对低。

[0157] 例如，在部分氧化区的这种流动阻力相对低的情况下，在应用时，本发明方法的冷却区、吸收区和冷凝区有利地可配置为喷射泵（喷射器）（参见例如 DE-A102006045088 的图 7）。

[0158] 喷射泵的基本原理在于以高速率离开喷嘴的液体动力喷射流（liquidmotive jet）从其环境吸入、夹带且以压缩方式传送气体。因此，在各种情况下，待用于特定区的冷却液和 / 或吸收液适宜以喷射泵的动力喷射流形式使用，其随后吸入且以压缩方式传送待传送的反应气体输入混合物或待传送的产物气体混合物。在此情况下，残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 的工作压力通常高于包含至少一种 C_3 前驱体化合物的反应气体输入混合物的工作压力，因此在此情况下无需任何另外的压缩机以使其再循环。在此情况下，传送分别的冷却液和 / 或吸收液的泵承担通常使用且引入传送气体混合物所需的能量的压缩机系统的任务。在此情况下无需任何其他的压缩机系统。

[0159] 在本发明方法中，冷却区可如文献 DE-A102007055086, DE-A102010001228, DE-A10243625, WO2004/035514, WO2005/007609and DE-A10336386 中所公开的用于直接冷却部分氧化产物气体混合物的直接冷却器（淬火系统）适宜配置为单独的装置。

[0160] 在本发明方法中，吸收区 I、冷凝区 I、吸收区 II 和任选另外使用的冷凝区 II 可以特别简单的方式配置为存在于同一个分离塔且以上述次序层叠排列的分离区段（空间区域、塔区段），可将任选预先冷却的产物气体混合物提供至分离塔的底部空间（底部空间在底部将分离塔封端）且自底部向上流过分离塔。在应用时，如 EP-A1095685 中所建议，底部空间有利地相比于沿向上方向与其邻接的塔区段具有更窄的横截面。对应于冷凝区的塔区段中所需的冷却有利地配置为直接冷却。

[0161] 循环穿过冷却热交换器且穿过适当塔区段的冷却液优选为在特定区段中形成的冷凝物（这相应地适用于在吸收区 II 中叠加（优选）直接冷却时；则循环穿过间接热交换器的液体为被吸收物 II）。

[0162] 在形成（构成）吸收区或冷凝区的特定塔区段中，所使用的吸收和 / 或冷却液适宜与上升的气体混合物以逆流形式传输。

[0163] 特定的塔区段优选具有传质塔盘（在各种情况下通常至多六个）作为分离内件 / 增加内表面积的内件。因此泡罩塔盘、筛盘（例如双流塔盘）、浮阀塔盘（例如具有固定浮阀或

以浮阀板塔盘的形式)和/或Thormann®塔盘特别适合。也可使用规整填料或无规则填料。

[0164] 底部空间为形成吸收区I的塔区段的最下方分离/增加内表面积的内件以下的空间。被吸收物I于其中积聚且从其中传输出。

[0165] 在连接在分离塔上游的直接冷却器中直接冷却来自部分氧化的产物气体混合物有利地用从底部空间取出被吸收物I作为冷却液而实施。有利地将产物气体混合物和冷却液的所得混合物进料至分离塔的高于被吸收物I液位的底部空间中。

[0166] 在应用时,构成吸收区或冷凝区的塔区段与沿向上方向与其邻接的塔区段适宜借助于(至少)一个烟囱式塔盘划界。烟囱式塔盘的原理是现有技术中已知的。适合本发明的烟囱式塔盘描述于例如文献DE-A10159825、DE-A102010001228、DE-A10200705508和DE-A102005009469中。

[0167] 特定的烟囱式塔盘同时用作于其上积聚的液体(例如积聚的被吸收物或冷凝物)的收集塔盘。

[0168] 除对于在分离塔中从底部向上流的气体具有必不可少的可透性之外,在各种情况下,吸收区I和冷凝区I之间存在的烟囱式塔盘和所使用的吸收区II和任何冷凝区II之间存在的烟囱式塔盘也对积聚于其上的液体(例如冷凝物I或冷凝物II)进入沿向下方向邻接的吸收区I或吸收区II具有限制的可透性。

[0169] 然而,应理解,也可首先将这种烟囱式塔盘上积聚的冷凝物(例如冷凝物I)从该烟囱式塔盘传输出分离塔,且随后进料至适当的吸收区中(传输回适当的塔区段中)(例如作为吸收剂I进入吸收区I中(进入吸收区段I中))。换言之,上述烟囱式塔盘原则上也可对其上积聚的液体(例如冷凝物)具有完全不透性。

[0170] 在本发明方法中,在应用时,冷凝区I(冷凝区段I)和吸收区II(吸收区段)之间存在的烟囱式塔盘适宜配置为使得对于其上积聚的被吸收物II具有不透性。

[0171] 根据本发明,如例如以从文献DE-A102010001228和EP-A316682中已知的类似方式使用,有利地在分离塔的顶部安装液滴分离器(除雾器)。除雾器阻止残余气体混合物II或残余气体混合物III夹带液滴。

[0172] 极一般而言,且以完全等效于执行本发明步骤的目的的方式,在刚刚描述的分离塔中代表吸收区或冷凝区的各个单独区段当然也可配置为独立的较小分离塔。在刚刚描述的在分离塔中“层叠”排列的吸收区/冷凝区的一个(各个)配置也可相应地配置为相应较小分离塔的串联形式的“连续”配置。

[0173] 如果在实施本发明方法的过程中使水性中间物I不传输出冷凝区I,则该方法仅产生水性中间物II,其除用水性碱金属碱部分中和的丙烯酸之外,通常还包含丙烯醛(通常仅以相对小的残余量)、苯甲醛和2-糠醛作为不期望的次要成分。水性中间物II中的这些次要成分的含量(尤其后两者)通常过高而不能从水性中间物II进行作为本发明的既定情况下的目标的自由基聚合。

[0174] 通过用有机萃取剂(其为在萃取条件下与水(或与待萃取的水性中间物)具有混溶隙(miscibility gap)从而在萃取过程中可在有机萃取剂和水相萃余物之间产生相分离的有机溶剂)萃取,可相对选择性地于有机萃取剂中吸收在水性中间物II(作为萃取物料II)中以过高量存在的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛。

[0175] 剩余水相包含相对选择性减少量的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛且称作(水相)萃余物II。在萃取条件下其不能与作为有机萃取物II形成的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛于有机萃取剂中的溶液均匀混溶。使水相萃余物II从有机萃取物II分离得到包含丙烯酸及其共轭碱的水性目标产物溶液,由此可执行作为本发明情况下的目标的自由基聚合。

[0176] 应理解,水和/或水性碱金属碱也可在水性中间物II与水性萃取剂萃取之前加入至水性中间物II,以另外影响萃取时形成的水相萃余物II的水含量和/或pH。根据本发明,添加量适宜使得其适合于萃取时形成的水相萃余物II的预期的其他用途。

[0177] 如所述执行的萃取成功的一个依据在于丙烯酸和碱金属丙烯酸盐对水的亲和性比其对有机溶剂的亲和性显著得多,而相反地,相关有机醛偏爱有机溶剂作为环境。

[0178] 如果在各自情况下基于在各种情况下执行本发明方法的边界条件可预见所得水相萃余物II不能直接投入其他用途中,则可将水相萃余物II中间储存与储存罐中。发现高度中和的萃余物II是有利的,因为其阻止发生不期望的迈克尔加成和不期望的自由基聚合。适用的储存罐和储存条件的实例包括WO2005/049453、WO2008/034778和WO2008/034783中公开的那些。

[0179] 作为储存水相萃余物II的替代,或者也可以相应的方式储存水性中间物II。在此情况下,仅当水相萃余物II需要用于适当后续用途时输送水性中间物II以用有机萃取剂对其进行萃取。

[0180] 如果执行本发明方法不仅涉及从吸收区II取出水性中间物II,而且还涉及将水性中间物I传输出冷凝区I(在许多情况下其为有利的),则可利用两种根本上不同的方法变型来出于本发明目的移除通常以过高量存在于两种水性中间物中的有机醛丙烯醛(仅以相对低残余量)、苯甲醛和2-糠醛。

[0181] 在一种步骤中,首先结合(合并、混合)水性中间物II和水性中间物I以得到水性中间物III。

[0182] 当然可在结合得到水性中间物III之前、期间和/或之后向结合所涉及的水性中间物I、II、III添加水和/或水性碱金属碱(即在萃取水性中间物III之前),以进一步影响萃取时形成的水相萃余物III的水含量和/或pH(中和度)。根据本发明,该添加量适当使得其适合于萃取时形成的水相萃余物III的预期其他用途(其添加也可仅向萃余物III或进一步向萃余物III添加)。

[0183] 对于最终获得的水性中间物III的其他步骤可随后如对于唯一水性中间物II所述。换言之(在其产生之后立即或在水性中间物III适当中间储存之后),可通过用有机萃取剂萃取以于有机萃取剂中相对选择性吸收以过高量存在于水性中间物III(作为萃取物料III)中的丙烯醛(仅以相对小残余量)、苯甲醛和2-糠醛。

[0184] 剩余水相仅包含相对选择性减少的量的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛且被称作(水相)萃余物III。在萃取条件下其不能与作为有机萃取物III形成的丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛于有机萃取剂中的溶液均匀混溶。使水相萃余物III从有机萃取物III分离得到包含丙烯酸及其共轭碱的水性目标产物溶液,由此可执行作为本发明情况下的目标的自由基聚合。上文所述步骤通常在立即需要水相萃余物III进行适当其他用途时使用(应理解,也可在其制备之后对水相萃余物III中间储存直至该其他用途之时)。

[0185] 替代所述步骤,也可如下进行。如果使水性中间物I传输出冷凝区I,则通过用有

机萃取剂萃取从水性中间物 II 中吸收存在于其中的次要成分丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛(在其产生之后立即或在适当中间储存水性中间物 II 之后),且从形成的有机萃取物 II 移出剩余水相萃余物 II,且通过用有机萃取剂萃取从水性中间物 I 吸收其中所存在的次要成分丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛(在其产生之后立即或在适当中间储存水性中间物 I(与水性中间物 II 的相应中间储存空间上分离)之后),且从所形成的有机萃取物 I 移出剩余水相萃余物 I,且结合(合并、混合)水相萃余物 II 和水相萃余物 I (任选在前述以空间上分离形式中间储存两种水相萃余物 I、II 之后)以得到包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液。当然也可在结合两种水相萃余物 I、II 之前、期间和 / 或之后添加水和 / 或水性碱金属碱(这种添加也可在萃取之前仅仅和 / 或另外对一种或两种水性中间物进行)。分别萃取水性中间物 I 和水性中间物 II 的所述步骤尤其在并非立即需要目标产物水溶液用于适当其他用途时为可取的。在此情况下,在应用时,适宜以空间分离形式中间储存水性中间物 I 和水性中间物 II,随后用有机萃取剂对也以空间分离形式的两种水性中间物 I 和 II 进行本发明萃取。

[0186] 在本发明步骤的替代性配置中,也可以一种方式进行使得仅对水性中间物 II 进行本发明的萃取以移除其中所存在的有机醛。与之相比,对传输出冷凝区 I 的水性中间物 I 进行结晶以移出其中所存在的丙烯酸(该步骤尤其在水性中间物 I 必须中间储存时为可取的)。为了进行该结晶移出的目的,原则上可使用所有已知的结晶方法(例如 DE-A19838845 和 DE-A102005015637 中所提及的方法)(参见例如 EP-A616998、WO2006/092415 和 WO2006/092405)。除了层结晶方法(动态(例如降膜结晶或在冷却的流管中)和 / 或静态)之外,其尤其包括悬浮结晶方法。根据本发明,后者为优选的。

[0187] 所形成的丙烯酸悬浮结晶和剩余母液可例如通过离心彼此分离。通过随后用预先移出的丙烯酸熔融物洗涤离心时剩余的晶体饼,可改进母液和晶体之间的分离。根据本发明,如例如文献 WO01/77056、WO03/078378 和 WO02/055469 中所建议,剩余母液和所形成的丙烯酸悬浮晶体之间的分离优选借助于洗涤塔(优选用动态洗涤塔且更优选用液压洗涤塔)执行。另外,在此情况下也可利用 WO0209839、DE-A10036881、WO2004/035514、DE-A10122787、DE-A10122788、DE-A10223058、DE-A102007055086、DE-A102005018702、DE-A10242746、DE-A102008040340、DE-A102008042009、DE-A102008042010、DE-A102009000987 和 DE-A102010030279 的教导。移出的母液可随后再循环至本发明步骤的一种或多种不同分离区中(例如吸收区 I、冷凝区 I、所用任何冷凝区 II、所用任何冷却区和 / 或吸收区 II)。根据本发明,优选使剩余母液再循环至吸收区 I 且作为其成分向例如水性吸收剂 I 提供。移出的冰丙烯酸晶体可随后与由水性中间物 II 获得的水性萃余物 II 结合以得到本发明的目标产物水溶液。

[0188] 作为从中间物水溶液 I 结晶移出丙烯酸的替代,如例如 DE-A10138101 和 DE-A10220494 (第 15 栏)中所建议,也可利用精馏移出,其中在精馏之前使存在的醛结合于所谓的醛捕获剂。

[0189] 在本发明方法中,原则上在最低但优选高于特定熔点温度下进行任何水性中间物 I、水性中间物 II、水性萃余物 I、水性萃余物 II、水性萃余物 III 和 / 或目标产物水溶液的中间储存(中间储存优选在稀空气(lean air)下进行)。

[0190] 通常,在本发明方法中,在部分氧化区中通过其中执行的至少一种 C_3前驱体化合物的非均相催化的部分气相氧化获得的产物气体混合物包含作为副产物的 CO_2(二氧化碳)。

这是因为部分氧化区中通常也存在中间物、副产物和/或至少一种C_3前驱体化合物的小程度充分燃烧。

[0191] 此外，在本发明方法中，CO_2也可作为稀释惰性气体提供至用于部分氧化区的包含至少一种C_3前驱体化合物的反应气体输入混合物中(例如也作为循环的残余气体混合物II或残余气体混合物III的成分)。

[0192] 如已描述的，在本发明方法中，二氧化碳可从经吸收区II流入吸收区II中用作吸收剂II的水性碱金属碱的残余气体混合物I以主要至完全的程度溶解于吸收区II中，且以显著的程度以主要以溶解形式存在于其中的碱金属碳酸盐和/或碱金属碳酸氢盐结合于吸收区II中所形成的水性被吸收物II中(尤其在吸收区中使用高比例MR*的情况下)。此外，用作吸收剂II的水性碱金属碱可能已包含碱金属碳酸盐和/或碱金属碳酸氢盐。

[0193] 因此，在本发明方法中，水性中间物I和水性中间物II的结合或水性萃余物I和水性萃余物II的结合可通过水性中间物I或水性萃余物I中所存在的酸(例如丙烯酸)与水性中间物II或水性萃余物II中所存在的碱金属碳酸盐和/或碱金属碳酸氢盐的化学反应而导致显著再形成气态CO_2，该气态CO_2基本上可从结合时产生的混合物脱除。随后，根据本发明，有利地执行该水性中间物III或该水性萃余物I和水性萃余物II的水性混合物的CO_2脱除(伴有该CO_2脱除(尤其在水性中间物III的CO_2脱除的情况下)的有利现象为进一步汽提液相以使其去除其中仍存在的丙烯醛)。

[0194] 在应用时，以特别简单的方式，可在容器中进行CO_2脱除，在该容器中对待脱气的液体进行搅拌。通过降低工作压力和/或通过升高温度，可促进CO_2脱除。根据本发明，CO_2脱除优选基本上仅通过适当升高温度来促进，且因此此时优选使用可加热的搅拌容器。通常，将如所述待脱气的液体的温度保持在95至115℃的范围内，优选在100至110℃的范围内。

[0195] 原则上，CO_2脱除也可通过使惰性汽提气体穿过待脱气的液体来促进。该惰性汽提气体可例如为分子氮、空气或稀空气(富含分子氮的空气)。根据本发明，此时含有分子氧的汽提气体将是优选的，因为分子氧对丙烯酸和溶解于水性介质中的碱金属丙烯酸盐具有聚合抑制作用。总体而言，根据本发明，借助于汽提气体促进CO_2脱除是次优选的。

[0196] 原则上，可如残余气体混合物II或残余气体混合物III对在CO_2脱除中获得的含有CO_2的尾气进行操作。换言之，其可例如通过焚化处理。其次，含有CO_2的尾气也可作为循环气再利用以惰性稀释反应气体输入混合物。一般而言，含有CO_2的尾气也包含水和丙烯酸。因此，其也可以与残余气体混合物II相同的方式，在其焚化和/或循环气再循环之前进行冷凝而冷凝出其中存在的水和丙烯酸作为丙烯酸水溶液。可使在此情况下获得的包含丙烯酸的水性冷凝物随后再循环回待脱气和/或已脱气的液体中。为了避免丙烯酸损失，除来自部分氧化区的产物气体混合物之外，也可使仍包含水和丙烯酸的“CO_2尾气”传输至吸收区I中。

[0197] 在本发明方法中，所述水性中间物III的极大量CO_2脱除的有利之处在于这避免在后续水性中间物III萃取过程中脱气，其促进不受干扰地进行形成萃余物III和萃取物III的相分离。在CO_2脱除结束后，通常适宜通过例如穿过空气或烯空气使分子氧溶解(优选直至饱和)于水性中间物III中以抑制聚合。在本发明方法中，该溶解分子氧的量由于所有包含丙烯酸和/或碱金属丙烯酸盐的水相的稳定性原因为有利的。

[0198] 尤其当在吸收区 II 中不使用高比例 MR* 时，通常可无需对所得水性中间物 II 或 III 进行 CO_2脱除。这是因为，随后，吸收丙烯酸同时通常仅存在相对限制的 CO_2吸收。另外，也仍可在产生超吸水性聚合物的过程中（例如在凝胶干燥和 / 或后交联的过程中）脱除 CO_2。

[0199] 原则上，可以相同方式执行本发明的水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 的萃取。

[0200] 执行萃取的适用的萃取装置包括所有已知的液 - 液萃取装置（也参见 DE-A10220494 中第 12/13 栏）。在该装置中，在作为萃取物料的特定水性中间物与在萃取条件下不能均匀混溶的有机萃取剂之间产生最大接触区域（相界面）。为此，两个液相之一（其变成分散相）分布于另一液相（其形成连续相）中（例如借助于搅拌器或静态混合器）。分配形式通常为小液滴形式。在完成萃取物料向萃取剂的传质时，再次将经分配的液相（例如以最长尺寸有利地为 1 至 10mm 优选 2 至 5mm 的液滴的形式）结合，得到均匀相。由于剩余水相萃余物和所形成的有机萃取物的质量密度（g/cm^3或 kg/m^3）存在足够差异，因此结合可由重力驱动（塔中所存在的分散相的总体积通常小于塔中所存在的连续相的总体积）。根据本发明，该步骤为优选的。

[0201] 在质量密度差异较小的情况下，结合也可通过有效离心力借助于离心而驱动。出于进行所述结合的目的，叠加电场也可为适当的。

[0202] 在最简单的情况下，本发明方法中所用的萃取装置为混合器和沉降器的结合。适用的混合器包括静态混合器和搅拌容器。它们可使用所有常规搅拌器搅拌。实例包括圆盘搅拌器、叶轮搅拌器、横梁搅拌器、框式搅拌器、叶片搅拌器、锚式搅拌器、桨式搅拌器、螺旋桨式搅拌器、螺旋搅拌器和多级脉动式逆流搅拌器（multilevel pulsed countercurrent stirrer）。在多级搅拌器中，两个或两个以上搅拌器层叠安装或沿公共轴线连续安装。优选使用二级叶轮搅拌器。

[0203] 适用的沉降器包括任何种类的沉降容器。所用的沉降容器优选为卧式容器。在分批操作的情况下，混合器和沉降器可彼此结合。换言之，在同一容器中实施混合和沉降。

[0204] 然而，优选连续执行萃取。在此情况下，待萃取物质（醛）在混合器中从供体相（水性中间物）传递至受体相（有机萃取剂（有机溶剂）），其中向混合器中连续提供两个液相。通常具有不同质量密度的两相在沉降器中分离（例如由于重力），其中该沉降器在空间上与混合器分离且向该沉降器中连续提供在混合器中连续获得的两相混合物。在质量密度具有足够差异的情况下，沉降容器为适当的。在沉降容器中沿流动方向横向安装的内件可促进来自混合器的进料在沉降容器中分离为较高比重相和较低比重相。原则上适用的内件包括所有常规内件。其可例如为冲孔薄片、塔盘、规整填料和 / 或无规则填料。在无规则填料中，优选包含环状填料、螺旋状填料、鞍形填料、拉西环、因托斯环或鲍尔环、贝尔鞍或矩鞍、Top-Pak 等或编织填料的无规则填料。特别优选冲孔薄片结合无规则填料。沉降容器中的停留时间通常为 0.05 至 2 小时。使水相萃余物和有机萃取物连续传输出沉降器。

[0205] 通常，由混合器和沉降器组成的装置实现一个理论塔板。如果一个该理论塔板不足以实现本发明目的，则在分批操作中用新鲜萃取物再次萃取剩余水相萃余物等。

[0206] 在连续操作中，分离作用可通过以串联方式连接几个混合器 - 沉降器装置形成级联来促进。在应用时，随后适宜借助于泵使萃取物料和萃取剂以逆流形式传输穿过级联。原

则上，所述级联的混合器－沉降器单元(在许多情况下也称为装置组(battery))也可以并流或错流形式连接。

[0207] 一般而言，出于本发明的目的，以逆流形式操作且包括至多五个混合器－沉降器单元的级联为适当的。在许多情况下，甚至四个或三个混合器－沉降器单元的适当操作的级联为适当的。

[0208] 在混合器－沉降器单元中，也可使用离心机作为本发明的萃取中的沉降器。该单元称作离心萃取器。适合本发明的离心萃取器为例如波特贝尔尼克(Podbielniak)萃取器和卢吉－韦斯特法里亚(Lurgi-Westfalia)萃取器。

[0209] 然而，根据本发明执行的水性中间物的萃取优选在连续萃取塔中执行，所述连续萃取塔通常具有分离内件且借助于泵向该连续萃取塔提供两相。原则上，也可通过操作以串联方式连接的一个以上萃取塔来改善分离作用。

[0210] 将较高比重相(在本发明的方法中，通常为待萃取的水性中间物)连续提供至萃取塔的上端，且将较低比重相(在本发明的方法中，通常为有机萃取剂)提供至萃取塔的下端(通常各借助于适当的分配器系统均匀分布于塔横截面中)。在塔中，两相在重力影响下彼此以逆流形式移动。较低比重相在萃取塔中上升且较高比重相在萃取塔中下降。

[0211] 原则上，在各种情况下，较高比重的液相或较低比重的液相可为分散相，且另一相为连续相。根据本发明，优选水性中间物为分散相且有机萃取剂为连续相。根据本发明(尤其在工业规模操作中)，其有利之处在于，在丙烯酸和/或溶解于水性中间物中的碱金属丙烯酸盐发生任何不期望的自由基聚合的情况下，其通常以局部有限的方式在所述水性液滴中进行。

[0212] 当两相中较低比重相为分散相(即以液滴形式存在)时，相分离在萃取塔顶部的分离区中进行。相比于其余塔横截面，此区域可随后具有增加的横截面且包括促进聚结的内件。使在其中沉降出的较低比重相连续传输出塔(作为顶部产物)。

[0213] 在相反情况下，其中较高比重相为分散相，相分离在萃取塔的底部进行。相比于其余塔横截面，此区域可随后具有增加的横截面且包括促进聚结的内件。使于其中沉降出的较高比重相连续传输出塔(作为底部产物)。在各种情况下，调节器或虹吸管调节输出使得在输出点上游，分离层维持在较低比重相和较高比重相之间，且萃取塔中的液位保持基本上恒定。如果分散相为较高比重相，则有利地使其在分离层下方提供至塔。如果分散相为较低比重相，则有利地使其在分离层上方提供至塔。原则上，在各种情况下，相分离也可在分离塔外提供的下游沉降器中进行。

[0214] 在各种情况下，使连续相传输出萃取塔的另一端。

[0215] 用于本发明萃取的萃取塔的适用的分离内件包括也用于精馏塔中的规整填料、无规则填料和/或筛盘。它们具有如下任务：阻止分散分布相过早聚结和/或使得分散相可沿萃取塔的纵轴多次重复分布和结合。本发明萃取特别优选为具有能量输入的萃取塔，通过能量输入促进沿萃取塔的纵轴多次混合和沉降。

[0216] 载有规整填料(更具体而言，规整化或有序填料)和/或无规则填料的适合本发明的萃取塔可在有能量输入或无能量输入下操作。在无规则填料中，优选包含环状填料、螺旋状填料、鞍形填料、拉西环、因托斯环或鲍尔环、圆筒鞍(barrel saddle)或矩鞍、Top-Pak 等的无规则填料。特别适合于根据本发明使用的萃取塔的规整填料为例如来自

JuliusMontz GmbH,D-40705Hilden的规整填料,例如Montz-Pak B1-350规整填料。优选使用孔规整填料。具有规整填料的填料塔为本领域技术人员已知的且描述于例如Chem.-Ing.Tech.58(1986)第1期,第19-31页和Technische Rundschau Sulzer2/1979,第49及其后页,Gebrüder Sulzer Aktiengesellschaft,Winterthur,Switzerland中。

[0217] 在填充有规整填料和/或无规则填料且无能量输入的萃取塔的情况下,在应用时,萃取塔在启动时适宜填充有连续相,且经由分配器提供分散相。所述分配器可为例如环状分配器、梳状分配器或星形分配器。其基本上为例如以星形方式分叉的管,且分散相从该管流动和滴落。其尤其适合于分布式提供较高比重的液相。一般而言,分配器管在通常圆柱形萃取塔的特定横截面长度上延伸且具有均匀的管横截面。它们在长度上具有(通常圆形)出口(孔),所述出口(孔)通常具有相同横截面。如果在塔顶提供分散相,则出口适宜指向下。如果在塔底提供分散相,则出口适宜指向上。上述通道口的直径(最长直径)通常为1至10mm,优选3至6mm且在许多情况下为2至5mm。因此,获得的液滴尺寸的最长尺寸在相同范围内且有利于本发明萃取(最长尺寸=连接表面上两点的最长直线)。

[0218] 或者,也可使用筛盘分配分散相,通过筛盘使分散相传输至塔中且液滴化。随后选择在下一阶段提供/移出的连续液相和分散液相的流动速率以形成稳定操作状态,其中萃取塔中所存在的连续相的总体积V_C与萃取塔中所存在的分散相的总体积V_D的比例适宜为$V_C:V_D$=10:1至1.1:1、优选5:1至1.5:1的范围内(所述比例通常在本发明萃取塔的本发明操作中是有利的)。

[0219] 应选择规整填料和/或无规则填料的材料(极通常而言,对于萃取塔中的分离内件也为该情况)以使其对连续液相具有良好地润湿性且对分散液相具有不佳地润湿或零润湿,因为否则,分散液相的液滴可能在规整填料和/或无规则填料上过早聚结,且因此两个液相彼此以逆流方式移动过去而降低萃取作用。如果在待萃取水性中间物的本发明萃取的过程中,待萃取水性中间物构成分散相(其在工业规模执行的情况下为优选的),则根据本发明由**Teflon®**制成的分离内件或涂布Teflon的分离内件为优选的。其适用于随后用于分配所述分散相的分配器。

[0220] 也可使用其他塑料替代Teflon。

[0221] 如果在本发明萃取中,有机萃取剂构成分散相且水性中间物构成连续相,则已发现陶瓷适用于分离内件和分配器。

[0222] 水性中间物和有机萃取剂可不利地润湿由金属制成的内件和分配器。然而,一般而言,水性中间物更善于润湿不锈钢。除分离内件之外,本发明的萃取水性中间物的萃取单元(如同本发明方法的其他装置单元)由DIN材料1.4571(根据DIN EN10020)制成。或者,也可使用US6966973B2和US6441228B2中所建议的材料。在本发明的相关液相不仅包含丙烯酸而且包含乙二醛时尤其如此。在此情况下,根据DE-A102010042216的教导,优选同时抑制聚合。

[0223] 适用于根据本发明执行的萃取的载有规整填料和/或无规则填料且具有能量输入的萃取塔尤其为搅拌塔,如—Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik[Basic Operations in Chemical Process Technology],W.R.A.Vauck和H.A.Müller,Verlag Theodor Steinkopf,第4版,Dresden1974‖(在本文中称作—来源I‖)的图369a中示意性示出。在所述塔中,基本上无分离内件的搅拌塔区段(混合区)与配有规整填料和/或

无规则填料的非搅拌塔区段(无风区(calm zone))沿流动方向交替。通过搅拌实现能量输入。连续搅拌产生新的传质界面。在应用时,所有搅拌器均适宜处于自上向下传输穿过萃取塔的公共轴上。

[0224] 作为搅拌塔的替代装置,如来源 I 的图 369a 中示意性示出,也可使用旋转圆盘塔作为在能量输入下操作的萃取塔来进行本发明的水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 的萃取。所述萃取塔不具有彼此明确划界的任何(明显)混合区和无风区。换言之,“混合”和“分离”的组件操作(component operation)不以空间分辨方式(spatially resolvedmanner)进行。通常,这些萃取塔的圆柱形壳在其内壁上配有定子环。随后,在塔横截面中央自上向下在中心传输的轴以一定方式支承转子盘以使得一个转子盘在每两个定子环之间旋转。也可能有孔的旋转转子盘产生混合作用。

[0225] 适用于本发明目的的搅拌盘或旋转盘塔为例如 RDC (转盘接触器)塔、ARD (非对称转盘)塔、Kühni 塔(根据 Kühni 设计的搅拌塔)和 QVF 搅拌池萃取器。

[0226] 此外,筛盘塔特别适合于本发明的水性中间物的萃取。其可分成交叉流筛盘塔和脉冲式筛盘塔。后者特别优选用于本发明的中间物萃取。

[0227] 交叉流筛盘塔的示意图示于来源 I 的图 369c 中。连续相于其中从一个筛盘经由轴传输至另一个筛盘,且由于两个液相之间的质量密度差异,因此仅使分散相强制穿过筛盘的通道孔(通常为孔,即环形通道孔),且不断再分散。

[0228] 脉冲式筛盘塔为具有能量输入的萃取塔。两相于其中传输穿过筛盘中的通道孔(通常为孔,即环形通道孔)。换言之,此处筛盘不具有任何轴。因此,在脉冲的上行冲程中,使较低比重相强制向上穿过筛盘的孔,且在下行冲程中,相应地使较高比重相向下强制穿过筛盘的孔。在两相中,塔中具有较低总结合体积的相通常构成分散相。所用的脉动器通常为活塞泵。其通常在脉冲式筛盘塔的下端且与塔内部流体连接。在脉冲式筛盘塔中,活塞泵的置换器(活塞)的来回周期性移动使整个液体柱以震荡(脉冲)方式上下移动,且冲程(振幅)必须不小于筛盘的厚度且通常不大于两个连续筛盘之间的距离的 75%。以这种方式,使两个液相强制性周期性流过筛盘孔 :较低比重的液相在上行冲程中,且较高比重的液相在下行冲程中。因此周期性更新分散分布。

[0229] 作为整个液体柱的震荡向上和向下移动的替代,塔本身中的筛盘也可上下移动,如例如卡尔塔(Karr column)为此情况。

[0230] 最后,也应注意,也可使用配有持液填料(holdup packing)(例如配有 Alpha PACK® DSP)作为分离内件的萃取塔进行本发明的水性中间物的萃取。其为规整填料,其中“分散板”(筛盘)安装在上端或下端。如果较高比重相构成分散相,则此板安装在规整填料的上端 ;如果较低比重相为分散相,则此板安装在规整填料的下端。每两个层叠安装的规整填料之间留有无内件的分离空间。在应用时,该萃取塔也适宜以脉充式操作使用。

[0231] 也可以脉冲方式操作仅具有无规则填料的塔和仅具有规整填料的塔。在无降液管(downcomer)的筛盘塔的情况下,必须为脉冲式操作。

[0232] 出于将以溶解形式存在于水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 中的丙烯醛、苯甲醛及 2- 糠醛吸收至有机萃取剂中的目的进行本发明的水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 的萃取通常不会伴有任何显著放热。在该背景下,无需控制萃取塔

的温度。在应用时，通常适宜在外部热绝缘。在工业规模上，其有利地由壁厚度为 5 至 20mm 的不锈钢制成。

[0233] 提供水性萃取物料和有机萃取剂以进行萃取的温度可为 1 至 80℃范围内。根据本发明，其优选为 20 至 50℃且更优选 25 至 35℃。根据本发明，优选在相同温度下提供萃取物料和萃取剂以进行本发明的水性中间物的萃取。在应用时，两个温度之间的差异适宜至多为 20℃。通常，上述温度差异为≥ 0℃且≤ 15℃或≥ 0℃且≤ 10℃。

[0234] 当待萃取的水性中间物为已预先进行热促进的 CO_2脱除的水性中间物 III 时，根据本发明，适宜在其萃取之前在间接热交换器中使其冷却。当有机萃取剂为随后例如通过精馏从移出且再循环至水性中间物的萃取操作中的有机萃取物移出的萃取剂时其同样适用。

[0235] 在本发明方法中，提供至萃取塔的有机萃取剂的质量流率 M_0[kg/h] 与提供至萃取塔的水性中间物（水性萃取物料）的质量流率 M_I[kg/h] 的比例 M_0:M_I可为 0.1 至 10，有利地为 0.1 至 5，优选为 0.1 至 2 且更优选为 0.1 至 1。

[0236] 适用于本发明的水性中间物的萃取的萃取塔的理论塔板数可为 1 至 15。根据本发明，其优选为 3 至 10 且更优选为 4 至 8。

[0237] 通常，萃取塔中的蒸气压基本上为大气压力（约 1.01 巴）。

[0238] 仅在使用相对挥发性有机萃取剂的情况下，萃取塔中的蒸气压显著高于大气压力。然而，根据本发明，该步骤为次优选的。在液相中，压力通常基本上为传送压力，其可为最高达 6 巴。

[0239] 另外，来源 I 第 718 至 738 页的评论相应地适用于本发明的水性中间物的萃取。

[0240] 出于从水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 萃取醛的目的，适用的有机萃取剂基本上为在萃取条件（通常在 1 至 80℃的温度范围中）下与水性中间物具有混溶隙的所有有机溶剂。因此，适合的有机萃取剂包括在 20℃和标准压力下于水中的溶解度小于 10 重量％、优选小于 7 重量％、更优选小于 5 重量％且最优选小于 1 重量％的有机溶剂（在各种情况下，所述量基于所得溶液计）。

[0241] 其中，优选为如下有机萃取剂，其质量密度（以 kg/m^3计）与（水性中间物的）待萃取的萃取物料的质量密度（也以 kg/m^3计）相差≥ 10kg/m^3，优选≥ 15kg/m^3或≥ 25kg/m^3，更优选≥ 30kg/m^3或≥ 40kg/m^3且最优选≥ 50kg/m^3（基于萃取中所用的压力及萃取中所用的温度（萃取条件））。然而，一般而言，上述质量密度差异不超过 300kg/m^3。其通常为≤ 250kg/m^3，在一些情况下甚至≤ 200kg/m^3或≤ 150kg/m^3。

[0242] 此外，当在萃取条件下有机萃取剂的动态黏度小于待萃取水性中间物的动态黏度时对于本发明方法为有利的。

[0243] 当水性中间物为分散相且有机萃取剂为连续相时，这使得两相之间的传质加速且最终使得对于相同分离结果所用的塔较短。

[0244] 因此，根据本发明，在萃取条件下有机萃取剂的动态黏度≤ 1mPa·s、较好≤ 0.9mPa·s 为优选的。一般而言，在萃取条件下，有机萃取剂的动态黏度不小于 0.3mPa·s。原则上，在萃取条件下，用于水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 的有机萃取剂的动态黏度可为最高达 100mPa·s。换言之，适用的萃取剂也包括在萃取条件下动态黏度为 >1mPa·s 至 50mPa·s 或 2mPa·s 至 10mPa·s 的萃取剂。

[0245] 当在萃取条件下两个液相之间的界面张力相对高时对于从水性中间物萃取醛更为有利。

[0246] 当有机萃取剂不含任何胺基 $-NH_2$、任何磺酸基 $-SO_3$、任何羧基 -COOH 或任何酸酐基团 -COOCO- 时更为有利。此外，有机萃取剂应尽可能不与水在萃取条件下发生化学反应(即为水解稳定的)，且在水中或水性中间物 I、水性中间物 II 或水性中间物 III 中具有最小溶解度。

[0247] 在目前为止所作陈述的背景下，根据本发明适用于从水性中间物萃取醛的适用萃取剂包括：

[0248] - 芳族烃，例如苯和联苯，

[0249] - 经烷基取代的芳族烃，例如甲苯、乙基苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯和异丙苯，

[0250] - 卤化芳族烃，例如单氯苯、单溴苯和单氟苯，

[0251] - 石蜡烃(直链、支链或环状)，例如 C_6 至 C_{16} 烷烃(例如己烷、庚烷、辛烷和环己烷)或 C_{10} 至 C_{14} 烷烃(例如十四烷)，

[0252] - 工业烃(technical hydrocarbon)，例如石油醚和汽油馏分，

[0253] - 卤化石蜡烃，例如氯仿、二氯甲烷、氯乙烷、1,1- 二氯乙烷、1,2- 二氯乙烷、二氯丙烷(例如 1,3- 二氯丙烷及 1,2- 二氯丙烷)和三氯乙烷，

[0254] - 芳族烃的烷基醚及芳基醚，例如 2,4- 二叔丁基苯酚、2,6- 二叔丁基苯酚、苯甲醚和二苯醚，

[0255] - 具有至少 4 个碳原子的脂族和脂环族醚，例如二乙醚、甲基叔丁醚、二异丙醚、二正丁醚和乙基叔丁醚，

[0256] - 芳族羰基化合物，例如二苯甲酮，

[0257] - 具有至少 5 个碳原子的脂族和脂环族酮，例如甲基丙基酮、甲基异丙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、乙基丙基酮、乙基丁基酮、二异丙基酮、二异丁基酮、环己酮和三甲基环己酮，

[0258] - 脂族 C_1-C_4 单羧酸与 C_1-C_6 烷醇或环烷醇的优选总共具有 4 至 10 个且更优选 5 至 8 个碳原子的酯，例如甲酸异丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸环己酯、乙酸正己酯、丙酸异丁酯、丁酸异丁酯和异丁酸异丁酯，

[0259] - 卤化烷醇和 / 或被芳基取代的烷醇，例如六氟 -2- 苯基 -2- 丙醇，

[0260] 及

[0261] - 脂族、烯族及芳族二羧酸的二烷酯，例如顺丁烯二酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯。

[0262] 应理解，用于本发明的相关目的的有机萃取剂也可为上述萃取剂的混合物。实例包括 2,4- 二叔丁基苯酚(40 重量 %)和 2,6- 二叔丁基苯酚(60 重量 %)的低共溶混合物、70 至 75 重量 % 二苯醚与 25 至 30 重量 % 联苯的混合物；和如下混合物，其由 70 至 75 重量 % 二苯醚与 25 至 30 重量 % 联苯的混合物(该混合物可例如以**Diphyl®**购得)和基于所述混合物计 0.1 至 25 重量 % 邻苯二甲酸邻二甲酯组成。也可使用长链单烷羧酸(例如 2- 乙基己酸、辛酸、壬酸及 / 或癸酸)作为适用于本发明目的的萃取剂。

[0263] 在上述萃取剂中，用于本发明的相关目的的优选萃取剂为 1,3- 二氯丙烷、1,2- 二

氯丙烷、1,1-二氯乙烷和2,4-二叔丁基苯酚与2,6-二叔丁基苯酚的低共熔混合物。已发现在萃取测试中根据本发明尤其优选的萃取剂为Diphyl、甲苯、氯苯、氟苯和苯。

[0264] 因为选择萃取剂以使得在萃取时其对萃取中间物中所存在的醛(即丙烯醛、苯甲醛和2-糠醛(尤其后两者))具有极佳的吸收,而同时对丙烯酸及其共轭碱具有极不佳的吸收或零吸收,因此出于该原因,在本发明醛的萃取过程中,通常也存在于水性中间物中且化学上类似于丙烯酸的组分(即丙酸及其共轭碱、甲酸及其共轭碱和乙酸及其共轭碱)与丙烯酸及其共轭碱一起保留于水相萃余物中。

[0265] 如对于制备水相萃余物I或水相萃余物III或水相萃余物I与水相萃余物II的混合物(该混合物可任选在自由基聚合之前进行CO_2脱除)所述执行的方法之后可直接进行自由基聚合方法,其使特定水相萃余物中所存在的丙烯酸及其共轭碱并入聚合物中(或者,特定水相萃余物可在例如25℃的温度下且在稀空气覆盖下以如文献WO2005/049543、DE-A2006045089和DE-A102006045088中所述的相应方式储存于储存容器(储存罐)中)。换言之,根据本发明产生的水性萃余物可直接用于制备自由基聚合物(通过自由基引发而获得的聚合物)。在聚合之前、期间和/或之后,可进一步添加碱金属碱、其水溶液(水性碱金属碱)和/或水。

[0266] 在各种情况下,进行自由基聚合的反应混合物包含一定量的水相萃余物和执行特定聚合所需要的添加剂。

[0267] 所述添加剂可任选包含共聚单体(另一种可能的添加剂为冰丙烯酸(GAA))。其通常也为除丙烯酸及其共轭碱以外的优选具有良好水溶性的单烯键式不饱和化合物,例如甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、衣康酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸;所述酸的酰胺;所述酸的碱金属盐;所述酸的铵盐;丙烯酸的单羟基烷酯;甲基丙烯酸的单羟基烷酯;N-乙烯基甲酰胺等。

[0268] 共聚单体也可为具有水难溶性的单烯键式不饱和化合物,例如苯乙烯、一元醇的(甲基)丙烯酸酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和乙烯酯(例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯)。如果基于反应混合物中所存在的所有单体计水难溶性单体(自由基可聚合的至少单烯键式不饱和化合物)的比例较高,则在自由基聚合过程中获得例如水性聚合物分散液;如果比例较低,则一般获得聚合物水溶液。

[0269] 通常,在聚合反应混合物中除丙烯酸及其共轭碱之外的单体的总量基于所存在的单体的总量计为≤40mol%,或≤30mol%,或≤20mol%,或≤10mol%,或≤5mol%。

[0270] 上文所述也适用于出于制备超吸收性聚合物的水溶液的目的的自由基聚合的情况,其中共聚单体的含量优选较低或小至趋于零。其为交联的且因此为基本水不溶性聚合物。

[0271] 所述聚合物可借助于水性反应混合物的自由基聚合而获得,所述水性反应混合物除丙烯酸及其共轭碱和任选地所述共聚单体(其比例优选较低且更优选小至趋于零)之外还包含添加量较小的至少一种所谓核心交联剂(core crosslinker)。后者为具有至少两个烯键式不饱和键的化合物。适合的核心交联剂(也称作内部交联剂(internalcrosslinker))的实例为聚烷二醇的N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯,其相对摩尔质量(基于^1H计)为100至1500;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯;三羟甲基丙烷每个OH基团与1至8mol环氧乙烷的至少二丙烯酸酯化或二甲基丙烯酸酯化

反应产物，尤其为三羟甲基丙烷每个 OH 基团与 2 至 6mol 环氧乙烷的完全丙烯酸酯化或甲基丙烯酸酯化反应产物；三烯丙基胺及四烯丙基氯化铵。适合的内部交联剂的其他实例可见于现有技术中(例如 WO2006/05373 第 9 页和第 10 页中和 WO03/002623 及 DE-A10220494 中)。

[0272] 一般而言，自由基聚合的水性反应混合物基于其重量计包含 0.001 至 5 重量 %、优选 0.01 至 2 重量 % 的至少一种核心交联剂。基于聚合反应混合物中所存在的丙烯酸、其共轭碱及共聚单体的摩尔总量计，反应混合物通常包含 0.001 至 5mol%、或 0.005 至 2mol%、优选 0.05 至 0.2mol% 的至少一种内部交联剂(核心交联剂)。

[0273] 此外，水性反应混合物通常包含至少一种引发自由基聚合的加成聚合引发剂(原则上，自由基聚合也可例如通过在水性反应混合物上作用电子束而引发)。所用的聚合引发剂可为在聚合条件下分解成自由基的所有化合物，例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和氧化还原引发剂。在许多情况下，有利的是使用不同聚合引发剂的混合物，例如过氧化物和过硫酸钠和 / 或过硫酸钾的混合物。适合的有机过氧化物为例如过氧化乙酰丙酮、叔丁基过氧化氢、过氧化二苯甲酰和过氧化氢异丙苯。其他适合的自由基聚合引发剂可见于先有技术中(例如 WO03/002623 第 17 页和第 18 页中及 DE-A10220494 第 10 栏中)。适用的聚合引发剂也为通过电磁辐射作用而诱导形成自由基的光引发剂。其可为 α - 裂变剂(α -splitter)、夺氢体系(H-abstracting system)或叠氮化物。实例包括二苯甲酮衍生物。

[0274] 通常，自由基聚合的反应混合物基于其中所存在的丙烯酸、其共轭碱、除该两者之外的共聚单体及其共轭碱以及核心交联剂的总量计(即基于所存在的单体的总量计)包含 0.001 至 5 重量 %、优选 0.01 至 5 重量 % 且更优选 0.05 至 2 重量 % 的至少一种加成聚合引发剂。具体而言，具有所述组成的水性反应混合物的自由基聚合可例如如文献 WO2008/009599、EP-A1237937、DE60012108T2、EP-A0372706、WO99/42494、WO01/38402、WO03/002623、US2010/0041549A1 和 WO2006/053731 及这些文献和本申请中所引用的其他现有技术中详述执行。通过自由基聚合一般获得凝胶，其仍包含聚合反应周围呈结合形式的水性介质。

[0275] 通过在通常 80 至 250℃或 120 至 200℃的温度下干燥凝胶且随后研磨，获得细小聚合物粉末，其已能够超吸收水溶液。

[0276] 超强吸收剂的吸收和保留特征通常通过使上述聚合物粉末颗粒表面后交联而进一步改进(参见 DE-A10220494)。适用的表面后交联剂包括可与粉末中所存在的聚合物的官能团(例如具有羧基和 / 或羧酸盐基团)反应的化合物。通常，向聚合物颗粒喷雾至少一种后交联剂于惰性溶剂(例如水、一元醇、多元醇或上述物质中的至少两种的混合物)中的至少一种溶液。为引发或促进表面后交联(例如促进表面后交联的缩合反应)，如所述喷雾的聚合物颗粒表面保持在 50 至 250℃、优选 115 至 190℃范围内的温度下。后交联剂的实例包括多元醇，例如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,4- 丁二醇和甘油；和二 -N- 羟甲基化合物以及聚 -N- 羟甲基化合物，例如亚甲基双 (N- 羟甲基甲基丙烯酰胺)。其他适合的后交联剂可见于现有技术(参见例如 WO03/002623、WO2006/053731、US2010/0041549、US2008/0119626 和 WO2008/009599 及该文献和本申请中所引用的其他现有技术)中。

[0277] 也可如例如 WO2008/009599 中所述通过液滴聚合使水性反应聚合物进行自由基

聚合。此处的聚合和干燥可彼此叠加。

[0278] 由于凝胶干燥过程中和后交联过程中使用相对高温(通常存在另一气流穿过凝胶干燥区),因此在根据本发明制备的水相萃余物 II 或萃余物 III 或水相萃余物 I 和水相萃余物 II 的混合物(其中每种均形成自由基聚合的反应混合物的基础)中存在的少量有机萃取剂通常在干燥和 / 或后交联的过程中从所形成的聚合物移除,且因此在自由基聚合之前从水性萃余物移除该萃取剂内含物并非为必不可少的。

[0279] 应理解,这种预先移除也可以相对简单的方式进行。一种方案为通过吸附(例如借助于活性炭作为吸附剂)移除根据本发明获得的水相萃余物中所存在的相对少量的有机萃取剂。替代性方案为出于移除目的通过萃取从根据本发明获得的水相萃余物中移除以溶解形式保留于其中的(第一)有机萃取剂。在应用时,用于该目的的(第二)有机萃取剂适宜为于水相萃余物中的溶解度比所存在的溶解于水相萃余物中的(第一)有机萃取剂的溶解度低得多的有机溶剂。以溶解形式保留于水相萃余物中的第一有机萃取剂随后从其中吸收至第二有机萃取剂中。以此方式,如 US-A2008/0119626 和 US-A2008/0161512 所建议,水相萃余物 II 或水相萃余物 III 或水相萃余物 I 与水相萃余物 II 的混合物的有机萃取剂含量可容易地调节至 1 至 1000 重量 ppm 的范围,以萃余物的重量计。当然,该值也可能略低于 1 重量 ppm 的下限。一般而言,1 至 3 个理论塔板足以满足此分离任务(1 个理论塔板通常足够)。可能的第二有机萃取剂的实例包括己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、环己烷、十五烷、十六烷、十七烷、十八烷、十九烷、二十烷、二十二烷、二十三烷和二十四烷。

[0280] 然而,或者也可利用如下事实 :适合本发明的许多(第一)有机萃取剂在标准压力下具有相对低沸点和 / 或与水形成少量相对低沸点的共沸物(可用蒸汽汽提)。

[0281] 在两种情况下,第一有机萃取剂可通过精馏从包含溶解形式的第一有机萃取剂的水相萃余物中移除(例如,甲苯可以该方式相对简单地(即具有相对低能量消耗)移除,其使得甲苯为根据本发明特别优选的第一有机萃取剂)。

[0282] 在应用时,可适宜在具有分离内件且仅具有汽提段的精馏塔中执行精馏移除。用于此目的的分离内件原则上为现有技术中已知用于精馏塔且在本文中已多次提及的所有分离内件。根据本发明,优选使用双流塔盘作为分离内件。

[0283] 理论塔板数可在 1 至 50 范围内变化。在应用时,其适宜为 5 至 20。孔直径(双流塔盘中通道口的直径)一般为 8 至 50mm,优选为 10 至 35mm。塔盘通常等距离排列。塔盘间距通常为 300 至 800mm,在许多情况下为 400 至 600mm 且通常为 500mm。例如,在应用时,适宜借助于液体环式泵将汽提塔中的顶部压力调节为在 0.1 至 1 巴范围内的值(原则上,替代液体环式泵以产生减压(作为其替代方法),在本文中总也可使用蒸汽喷射器(蒸汽操作的喷射泵)或水喷射器(用液体水喷射流操作的喷射泵))。塔的底部压力可相应地为 0.1 至 5 巴。水相萃余物优选在最上方的(理论)塔板处进料至塔中。可使用常规设计的内部和 / 或外部间接热交换器(例如罗伯特蒸发器(Robert evaporator)、强制循环壳管式换热器、强制循环壳管式快速换热器、板式换热器等 ;参见例如 EP-A854129)和 / 或夹套加热(所用热载体有利地为用部分氧化的废热获得的蒸汽)向分离塔的底部提供分离所需的热能。优选经由具有天然或强制循环的外部循环式蒸发器提供。特别优选使用具有强制循环(任选快速循环)的外部循环式蒸发器。

[0284] 极一般而言，在本发明方法中，在需要蒸发器的所有情况（丙烯酸和 / 或其共轭碱由于其不期望的聚合趋势而为潜在形成沉积物的物质）下，有利地可使用薄膜式蒸发器（例如**Luwa®**或**Sambay®**或**Sako®** KV 或 Sako KH 型薄膜式蒸发器）。在应用时，Sambay 蒸发器尤其适宜用于本发明的目的。

[0285] 适合本发明的换热器包括 WO2009/133042 和 DE-A19539295 中所述的换热器。

[0286] 可能的底部温度可为 50 至 100℃。水相萃余物可基本上在与其从水性中间物的醛萃取中取出相同的温度下进料。

[0287] 使不含第一有机萃取剂的水相萃余物连续传输出汽提塔的底部，且如对于仍包含第一有机萃取剂的水相萃余物已述输送以对其进行储存和 / 或输送至下游过程中以进行自由基聚合。

[0288] 蒸汽相在最上方的（理论）塔板上冷凝。冷凝优选通过间接冷却实施。此目的所需的间接热交换器也可能在汽提塔的外部。在应用时，适宜将所形成的冷凝物（其温度可为例如 20 至 40℃）进料至相分离器，

[0289] 其中分离相可分别传输出相分离器。使水相以回流形式再循环至汽提塔（优选最上方的（理论）塔板）中。经汽提的有机相可作为“新鲜”第一有机萃取剂再循环至醛萃取操作（醛萃取塔）中和 / 或进行焚化。在顶部冷凝时保持气态形式的物料通常经由液体环式泵输送至尾气处理。在应用时，液体环式泵中所存在的操作液体适宜为由水相和 / 或有机相形成的冷凝产物（操作液体的蒸汽压越低，则用液体环式泵可获得的压力越低）。根据本发明，本发明方法中所用的液体环式泵适宜如 DE-A10143565 中所建议操作。

[0290] 替代通过间接热交换器向塔底提供所需的分离能，分离能也可通过直接途径通过向底部液体中引入蒸汽来提供。在此情况下，可能不需要间接热交换器。为此，可使用初始压力为 1.5 至 100 巴的蒸汽（在穿过例如入口阀门进入汽提塔中时，蒸汽膨胀至内部塔压）。其温度可为 120℃至 311℃。

[0291] 一般不需要通过使低压缩性气体（例如空气、稀空气、分子氮）从塔的底部至顶部额外流过精馏塔而进一步促进从包含溶解形式的第一有机萃取剂的水相萃余物中汽提出第一有机萃取剂。另外，在外部热绝缘下操作汽提塔。

[0292] 在本发明的从水性中间物 II 或水性中间物 III 或水性中间物 I 和 II 移除醛（丙烯醛、苯甲醛和 2- 糠醛）的过程中获得的有机萃取物 II 或有机萃取物 III 或有机萃取物 I 和 II 的情况下，经济上适宜从其中再次移出其中所存在的萃取剂且使其再循环至本发明的萃取操作中。根据本发明，所述移出可适宜通过在包含至少一个精馏段和至少一个汽提段的精馏单元中精馏来执行。所述精馏单元可具有本身已知的设计。其通常配置为如从现有技术（参见例如 DE-A10336386 和 DE-A102010001228）已知的具有分离内件的精馏塔。原则上，这类适用的分离内件包括常用于精馏的所有分离内件。其尤其包括塔盘、规整填料和 / 或无规则填料。在质传塔盘中，优选为泡罩塔盘、筛盘（例如强制筛盘或喷淋筛盘（双流塔盘））、浮阀塔盘（例如具有固定阀门或呈浮阀板塔盘的形式）和 / 或 Thormann 塔盘。在无规则填料中，特别适合的为包含环状填料、螺旋状填料、鞍形填料、拉西环、因托斯环或鲍尔环、贝尔鞍或矩鞍、Top-Pak 等或编织填料的无规则填料。规整填料最优选用作精馏塔的分离内件来精馏分离萃取物。其可为规整化和 / 或非规整填料。非规整填料为气体可透容器中所存在的指定形状主体的床。其可为环状填料、圆柱状填料、鞍形填料或其类似物。为在

借助于增加表面积而强化蒸汽相 - 液相接触的同时降低压降，在许多情况下主体的侧面破裂。其产生极复杂的结构，例如高流环（Hiflow ring）或高流鞍（Hiflow saddle）。

[0293] 规整填料在相对高的分离效能的同时一般具有相对低的压降。在该填料的情况下，折叠和 / 或卷绕金属织物或薄片从而使得蒸气和液体的挠度加强且伴随加强两者之间的接触。表面的其他结构化和孔的引入进一步增强填料表面的可湿性和传质。本发明的用于相关精馏分离的适合填料尤其为来自 Montz 的填料，例如 Montz B1 型、A3 型、BSH 型、M 型和 MN 型规整填料。

[0294] 可经由常规设计的内部和 / 或外部间接热交换器（例如薄膜式蒸发器、罗伯特蒸发器、强制循环壳管式换热器、强制循环壳管式快速换热器、板式换热器等；参见例如 EP-A854129）和 / 或经由夹套加热（所用热载体有利地为用部分氧化的废热获得的蒸汽）向精馏塔的底部提供精馏分离所需的热能。在使用具有相对大塔横截面的精馏塔的情况下，可取的是使用以串联或并联方式连接的数个蒸发器（间接换热器）。在此情况下，优选以并联方式操作 2 至 4 个间接热交换器（蒸发器）。根据本发明此处优选使用强制循环快速蒸发器。

[0295] 在方法技术上，根据本发明优选的两种极限情况可彼此进行比较。在第一种情况下，用于水性中间物的醛萃取的有机萃取剂（例如**Diphyl®**）在标准压力（1.01 巴）下的沸点高于在相同压力下苯甲醛的沸点。

[0296] 在此情况下，向精馏塔中间部分或中间部分以下（但至少在塔底以上 2 个（一般最高达 5 个）理论塔板（其为精馏塔中最下方内件以下的空间））连续提供连续传输出醛萃取操作的有机萃取物。因为已述的醛萃取在相对中等温度下执行，因此在应用时，适宜使包含溶解形式的醛的有机萃取物在其从萃取至精馏塔的路径中传输穿过间接换热器以提高其温度。有利地，将温度提高至基本上对应于精馏塔的进料点处所存在的温度。例如，该温度可在 160 至 190℃范围内或在 170 至 180℃范围内。根据本发明，同时传输穿过间接热换热器的流体热载体优选为传输出精馏塔的底部液体。其为在精馏塔中基本上去除不期望的醛的有机萃取剂。在本发明的精馏中，其可在 170 至 200℃的温度下传输出精馏塔的底部。随后其可在 120 至 130℃的温度下离开上述间接换热器。为补偿所遭受的萃取剂损失，离开间接换热器的萃取剂流可用新鲜有机萃取剂补充，随后再循环至水性中间物的醛萃取操作中。进一步对制冷剂（例如水）进行间接热交换可进一步降低萃取剂在回流过程中的温度。应理解，将提供至精馏塔的有机萃取物加热和将传输出萃取塔底部的纯化的有机萃取剂冷却也可在空间上分离的间接热交换器中用替代性热载体或制冷剂（例如蒸汽或水）执行。

[0297] 在应用时，在所述情况下移除精馏醛适宜用液体环式泵降低塔顶压力下执行。此压力可为例如 50 至 150 毫巴或 70 至 140 毫巴。液体环式泵的适用的操作液体可为例如冷凝产物或经水稀释的冷凝产物。底部压力根据顶部压力、分离塔内件的数目和类型以及精馏的流体动力学要求产生，且通常为 150 至 250 毫巴或 160 至 200 毫巴。一般而言，在精馏单元中（精馏塔中）5 至 10 个理论塔板是足够的。

[0298] 到达塔顶部的低沸物流可例如在间接热交换器中间接冷凝（所用冷却剂可为例如地表水），其本身为本领域技术人员已知且不受到任何特定限制，和 / 或例如在配置为喷雾冷却器的淬火装置中直接冷凝。其优选通过直接冷却实施。为此，借助于间接热交换器将已冷凝的低沸物馏分冷却（通常冷却至 20℃至 50℃的温度）且在蒸汽中在高于取出点处将

经冷却的冷凝物喷雾。

[0299] 该喷雾可在单独的装置中或在精馏单元本身中(在精馏塔中)实施。在于精馏单元中喷雾的情况下,取出点有利地配置为收集塔盘。也可分多个阶段执行低沸物流的直接冷凝,优选沿向上方向温度降低。改善经冷却冷凝物与蒸汽的混合的内件可改善直接冷却的效果。适用于此目的的内件包括本文中已提及的所有分离内件。

[0300] 将所形成的低沸物冷凝物的一部分(其包括不期望的醛)从精馏分离进料至其处理处。将另一部分在精馏单元中(在精馏塔中)用作回流。回流液体的温度通常为 20℃至 50℃。通常经由液体环式泵输送在顶部冷凝时保持气态形式的组分以进行尾气处理。

[0301] 在方法技术上,在根据本发明优选的第一极限情况下的一个改进的实施方案中,将精馏单元的精馏段配置为侧馏分塔。换言之,使积聚在塔顶与载有醛的有机萃取物于精馏塔中的进料点之间的收集塔盘上的(回流)液体的一部分从其中传输出精馏塔,作为醛出口。

[0302] 在一个实施方案中,来自随后仍到达塔顶的低沸物流的仅作为回流液体所需的相对小部分的组分(其存在于低沸物流中且在标准压力(1.01 巴)下的沸点≥ 0℃)可通过如刚刚所述的直接及 / 或间接冷却冷凝出。在此情况下,包含丙烯酸的剩余残余气体流可再循环(例如用液体环式泵压缩传送)至选自吸收区 I、冷凝区 I、吸收区 II、任选的冷却区和任选的冷凝区 II 的至少一个区域中。在应用时,适宜主要或仅仅再循环至吸收区 II 中。为避免不期望的冷凝,气体流可通过液体环式泵上游的间接热交换而加热。

[0303] 在另一个实施方案中,通过直接和 / 或间接冷却使存在于仍到达塔顶的低沸物流中且在标准压力下的沸点≥ 0℃的组分以相对定量的方式冷凝出。所得冷凝物仅一部分用作精馏塔的回流液体(经由液体环式泵提供保持未冷凝形式的残余流以进行尾气处理)。根据本发明,有利地使所形成的冷凝物包含丙烯酸的另一部分传输至选自吸收区 I、冷凝区 I、吸收区 II、任选的冷却区和任选的冷凝区 II 的至少一个区域中。在应用时,适宜主要或仅仅将其提供至吸收区 I 中。再循环至吸收区 I 中适宜用作吸收剂 I 或作为其他吸收剂流。所示再循环操作模式可使丙烯酸损失最小化。在所描述的所有情况下,精馏塔的汽提段可在外部伴热(trace heating)下操作以避免内部塔壁上不期望的丙烯酸冷凝。

[0304] 在根据本发明优选的第二极限情况下,用于水性中间物的醛萃取的有机萃取剂(例如甲苯)在标准压力(1.01 巴)下的沸点低于相同压力下的丙烯酸的沸点。

[0305] 在此情况下,向精馏塔的中间区段或中间区段以上(但至少在塔顶以下 2 个(一般最高达 5 个)理论塔板)连续提供连续传输出醛萃取操作的有机萃取物。同样有利地在基本上提高至精馏塔的进料点处所存在的温度的温度下进料。在塔的顶部,优选也调节低于标准压力的工作压力(其可通常(同样有利地用液体环式泵设定)在 70 至 250 毫巴范围内)。底部压力根据顶部压力、分离塔内件的数目和类型及精馏的流体动力学要求产生,且通常为 200 至 350 毫巴。一般而言,在精馏单元中(精馏塔中)5 至 10 个理论板为足够的。在精馏塔的顶部,以与其他已述极限情况的情况下相同的方式,存在于进入的低沸物流中且在标准压力(1.01 巴)下沸点为≥ 0℃的温度的组分大量地从其中冷凝出。

[0306] 将未冷凝的组分作为尾气流(其构成另一丙烯醛出口)经由液体环式泵提供以进行尾气处理(例如通过焚化)。将所形成的冷凝物的一部分(其基本上不含醛)用作精馏塔的回流液体。将所形成的冷凝物的的其余部分(其基本上由有机萃取剂组成)可作为“新鲜”

萃取剂直接再循环至水性中间物的醛萃取操作中。其中所存在的丙烯酸内含物并不造成麻烦。

[0307] 连续传输出塔底的底部液体包含以富集形式的不期望的醛且可直接进行处理(例如通过焚化)。原则上,或者可至少部分输送包含沸点高于丙烯酸的醛以及丙烯酸的底部液体以从传输出吸收区 I 且不用于冷却来自部分氧化区的产物气体混合物的被吸收物 I 进行如下所述的丙烯酸回收。也应强调在所述的所有精馏变化形式中,此时可使空气或稀空气从底部向上传输穿过精馏塔以抑制聚合。也应指出,在所述第二极限情况的情况下,可类似于 DE-A10138101 中所示的步骤通过在其精馏处理之前向包含溶解形式的醛的有机萃取物添加至少一种醛清除剂来促进醛和有机萃取剂之间的精馏分离。所述醛清除剂通过与醛发生化学反应而将醛转化成沸点为甚至更高温度的化合物。这类适用的醛清除剂包括具有至少一个伯氨基的氮化合物(一个实例为氨基胍碳酸氢盐,其为特别优选的醛清除剂)。

[0308] 基于文献 DE-A102007055086、DE-A10336386、WO2009/133042、WO2004/035514 和 WO00/53560 中所公开的预解离方法,在本发明步骤中适宜不将传输出吸收区 I 且不仅包含高沸物苯甲酸、顺丁烯二酸、邻苯二甲酸及其酸酐而且也包含丙烯酸且不用作直接冷却部分氧化区中所形成的产物气体混合物的冷却液的被吸收物 I 流直接输送至其处理处。反而,根据本发明,有利地将被吸收物 I 的传输出吸收区 I 的部分输送至回收单元以回收其中以单体形式或以迈克尔加合物形式存在的丙烯酸。

[0309] 所用的回收单元可为包含分离内件或不含分离内件的任何分离空间。在一个简单的实施方案中,使用可配有本身已知的分离内件的回收塔。一般而言,此处 1 至 2 个理论塔板足够。由于分离任务相对简单,因此也可无需内件和回流液。

[0310] 将被吸收物 I 进料(通过泵传送)至回收塔的下部区域,优选直接进料至塔底。底部温度适宜调节为 140 至 230℃范围内的值,优选 160 至 210℃范围内的值。可经由常规设计的内部和 / 或外部间接热交换器(参见 WO2009/133042)和 / 或经由夹套加热提供热。优选为具有天然或强制循环的外部循环蒸发器。特别优选为具有强制循环的外部循环蒸发器,例如强制循环快速蒸发器(强制循环快速换热器)。为此,也可使用薄膜式蒸发器。

[0311] 回收塔的顶部压力可设定为低于标准压力(1.01 巴)的值或高于标准压力的值(一般至多为 2 巴且至少为 200 毫巴)。回收单元中的停留时间应为 0.5 至 3 小时。可将包含丙烯酸且在回收塔中转化为蒸汽相的低沸物馏分直接传输(即不形成回流液体)至吸收区 I 中。当将塔顶的压力调节为高于标准压力的值时,低沸物馏分的传送通常由自生压力承担。然而,如果在本发明方法中传输出部分氧化区的产物气体混合物在提供至吸收区 I 之前于冷却区中冷却,则上述低沸物馏分优选与产物气体混合物一起传输至冷却区中。将保留于塔底中的高沸物馏分排出且送至焚化。优选经由底部残余物的粘度调节塔底中的停留时间(底部优选具有横截面减小的收缩件(constriction)(参见 EP-A1095685)),以使得取出的底部液体仍然可泵送。更优选地,每隔一定时间将底部液体排出且传输以例如进行焚化处理。为获得更佳的可传送性,可用亲水液体例如有机酸(例如乙基己酸、丙酸)或烷醇(例如乙醇或甲醇)或例如二甲基甲酰胺的液体稀释取出的底部液体。

[0312] 如 WO2004/035514、DE-C2407236、WO2010/066601、WO2009/133042、WO2008/077767 和 WO00/53560 中所述,根据本发明,适宜通过添加促进从二丙烯酸(迈克尔加合物)再解离出单体丙烯酸的活性化合物(裂解催化剂)来执行丙烯酸回收操作。可将其直接引入回收塔

的底部。或者，也可将其添加至被吸收物 I 的提供至丙烯酸回收操作的部分。适合本发明的再解离催化剂为例如 KOH、K_2CO_3、$KHCO_3$、NaOH、Na_2CO_3、$NaHCO_3$、LiOH、Li_2CO_3和 $CaCO_3$。适合本发明的其他再解离催化剂尤其为弱有机或无机布朗斯特酸（例如磷酸、硼酸、甲酸或乙酸）的碱金属和 / 或碱土金属盐。因此，换言之，适合的再解离催化剂尤其为碱金属和 / 或碱土金属磷酸盐、硼酸盐、甲酸盐和乙酸盐。然而，所述再解离催化剂也可为季铵盐、叔胺或该叔胺与布朗斯特酸的盐。其中，优选为 WO2008/077767 所建议的催化剂。优选选择再解离催化剂以使其可溶于在所选回收条件下从回收塔的底部排出的底部液体中。根据 US-A4293347，邻苯二甲酸二烷酯的存在也对相关再解离具有有利作用。

[0313] 如 US-A5733075 及 DE-A4101879 中所述，丙烯酸低聚物的再解离原则上也可在不添加裂解催化剂下（即基本上仅在加热下）执行。根据本发明，该步骤为优选的。然而，也可使用酸性裂解催化剂。这类适用的催化剂包括十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、硫酸或 JP-A178949 的固体酸性催化剂。在应用时，也适宜使含有分子氧的气体（例如空气或稀空气）流过回收单元。在一个特别简单的实施方案中，回收单元也可为配有夹套（出于可加热性原因）且上面具有防护板（例如填充有拉西环的短塔）的搅拌反应器，借助于该搅拌反应器可使包含丙烯酸的低沸物流以气态形式且在无回流下移出，且直接再循环至部分氧化的产物气体混合物的吸收区 I 和 / 或冷却区中。

[0314] 原则上，可对丙烯酸回收塔中获得的低沸物馏分进行逆流精馏，该操作在 WO2004/035514 的方法中必不可少。然而，本发明步骤的一个特定优势在于可无需这种逆流精馏。

[0315] 通常，回收单元也由奥氏体钢（austenitic steel）、优选材料 1.4571（根据 DIN EN10020）制成。

[0316] 应理解，在本发明方法中，所有方法步骤，尤其当其中涉及包含丙烯酸和 / 或其共轭碱的液相时，均在添加阻止丙烯酸和 / 或其共轭碱的不期望的（过早）自由基聚合的聚合抑制剂下执行。这类适用的聚合抑制剂包括在本申请中作为现有技术引用的文献中建议作为丙烯酸的聚合阻滞剂的所有抑制剂体系。其尤其包括烷基酚，例如邻甲酚、间甲酚和对甲酚（甲基苯酚）、2- 叔丁基 -4- 甲基苯酚、6- 叔丁基 -2,4- 二甲基苯酚、2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚、2- 叔丁基苯酚、4- 叔丁基苯酚、2,4- 二叔丁基苯酚、2- 甲基 -4- 叔丁基苯酚、4- 叔丁基 -2,6- 二甲基苯酚和 2,2'- 亚甲基双 (6- 叔丁基 -4- 甲基苯酚）；羟基苯酚，例如氢醌、2- 甲基氢醌、2,5- 二叔丁基氢醌、儿茶酚 (1,2- 二羟基苯酚）和苯醌；氨基苯酚，例如对氨基苯酚；亚硝基苯酚，例如对亚硝基苯酚；烷氧基苯酚，例如 2- 甲氧基苯酚、2- 乙氧基苯酚、2- 异丙氧基苯酚、4- 甲氧基苯酚（MEHQ= 氢醌单甲醚）、单叔丁基 -4- 甲氧基苯酚或二叔丁基 -4- 甲氧基苯酚；生育酚，例如邻生育酚；N- 氧基，例如 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 N- 氧基（4-OH TEMPO）和 4- 乙酰氧基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 N- 氧基；芳族胺或苯二胺，例如 N,N- 二苯胺和 N- 亚硝基二苯胺；羟胺，例如 N,N- 二乙基羟胺；磷化合物，例如三苯基膦、亚磷酸三苯酯、次磷酸和亚磷酸三乙酯；硫化合物，例如二苯硫醚、亚甲基蓝和啡噻嗪 (PTZ)，在各情况下任选与一或多种金属盐（例如铜、锰、铈、镍和铬的氯化物、二硫代氨基甲酸盐、硫酸盐、水杨酸盐和乙酸盐）结合。应理解，也可使用所提及的聚合抑制剂的混合物。也可使用 DE-A102010042216 中建议用于抑制丙烯酸聚合的方法。根据本发明（尤其在使用 MEHQ 的情况下；因为其在连续方法中经长时间消耗），一般有利地使用分子氧作为共抑制

剂。本发明方法的基本步骤可有利地在相对低温度下执行(例如吸收区 I 和 II、冷凝区 I、醛萃取、冷却区、从水性萃余物精馏移出萃取剂)。其有利之处在于在这些方法步骤中使用 MEHQ 作为过程抑制剂通常足够(在根据本发明任选另外操作的冷凝区 II 中,一般可完全无需主动抑制,因为操作温度和丙烯酸含量通常均足够低)。此外,所用的聚合抑制剂的量(其可由 DE-A10336386 和 DE-A10220494 中的建议指导)可保持相对低。其有利之处在于,在随后主动引发的自由基聚合中使用根据本发明制备的“即用混合物”(例如水相萃余物 III)的情况下,仅以极少量存在于“即用混合物”中的聚合抑制剂不再能够造成可察觉的麻烦。仍以溶解形式存在于“即用混合物”中的分子氧可在任何这种主动抑制自由基聚合之前用分子氮置换。在必须使用高温的方法步骤中,根据本发明,有利地用 PTZ 共稳定或仅用 PTZ 稳定(例如在丙烯酸回收单元中或在从有机萃取物移出沸点(标准压力下)低于苯甲醛的萃取剂时)。一般而言,由于 PTZ 的高沸点,不存在将由此使用的吩噻嗪夹带至目标产物水溶液中的风险。如果在冷凝区 I 中使用例如 PTZ 共抑制,则其一般同样不会进入水性目标产物中,因为其在醛萃取时基本上被定量吸收至有机萃取剂中。4-OH TEMPO 也有利地适用于在水溶液的情况下和在有机溶液的情况下共抑制。因为其比 MEHQ 更易挥发,因此其在保留于水相萃余物 II、水相萃余物 III 或水相萃余物 I 和水相萃余物 II 且在其他用途中造成麻烦的有机萃取剂的汽提过程中通常也被汽提,且在萃取剂再循环的过程中再利用。

[0317] 在本发明方法中,部分氧化区的反应气体输入混合物的至少一种 C_3前驱体化合物特别为丙烷、丙烯、丙烯醛、丙酸、丙醇、丙醛和 / 或甘油。根据本发明,C_3前驱体化合物特别优选为丙烯。

[0318] 在本发明方法中,反应气体输入混合物中至少一种 C_3前驱体化合物的比例可例如在 4 至 20 体积 % 或 5 至 15 体积 % 或 6 至 12 体积 % 范围内。

[0319] 通常,根据至少一种 C_3前驱体化合物部分氧化为丙烯酸的反应的化学计量,用于部分氧化区的反应气体输入混合物包含过量的分子氧以再氧化一般氧化催化剂。总体而言,一般优选调节用于部分氧化区的反应气体输入混合物的组成以使得反应条件下无可燃混合物存在(参见例如 DE-A10232482)。

[0320] 另外,部分氧化区中非均相催化的部分气相氧化制备丙烯酸的方法可如现有技术中所述执行(参见例如 DE-A10220494, 第 14 栏)。一般而言,用于部分氧化区的反应气体输入混合物包含基于其体积计至少 1 体积 % 的水。通常,反应气体输入混合物的水含量以相应标准计为 2 至 30 体积 %。

[0321] 当 C_3前驱体化合物为丙烯醛时,例如非均相催化的部分气相氧化制备丙烯酸可例如如文献 EP-A609750、EP-A700893、WO00/53559、DE-A4442346、WO2004/108267、DE-A10325488、DE-A102004021763、DE-A102004021763 及 WO2008/104577 中所述执行。

[0322] 当 C_3前驱体化合物为甘油时,例如非均相催化的部分气相氧化制备丙烯酸可例如如文献 WO2007/090991、WO2006/114506、WO2006/073160、WO2006/114506、WO2006/092272 和 WO2005/073160 中所述执行。

[0323] 当 C_3前驱体化合物为丙烷时,例如非均相催化的部分气相氧化制备丙烯酸可例如如文献 EP-A608838、DE-A19835247、DE-A10245585、DE-A10246119、DE-A102007029053 和 DE60124481T2 以及这些文献中所引的现有技术中所述执行。

[0324] 根据本发明优选的 C_3前驱体化合物为丙烯。也已建议通过在部分气相氧化的上

游使丙烷脱氢和 / 或氧化脱氢而获得作为 C_3前驱体化合物的丙烯，随后在脱氢反应中未转化的丙烷伴随下将形成的丙烯提供至非均相催化的部分氧化生成丙烯酸的反应中。在此情况下，在非均相催化的丙烯部分氧化中，丙烷构成惰性稀释气体，其本身也为部分氧化区中所产生的产物气体混合物的一部分。

[0325] 当本发明的步骤适用于该不仅包含丙烯酸而且尤其包含丙烷的产物气体混合物时，获得仍包含丙烷的残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III。

[0326] 根据本发明，有利地使该含有丙烷的残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 随后至少部分不再循环至用于部分氧化区的反应气体输入混合物中，而是再循环至其上游所连接的将丙烷非均相催化的部分脱氢和 / 或氧化脱氢产生丙烯的反应气体输入混合物中。在此情况下发现特别有利的是可在本发明的吸收区 II 中洗涤残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 以使其基本上不含 CO_2（尤其在本发明的使用增加的比例 MR* 制备水性中间物 II 的情况下）。

[0327] 本发明方法在当 C_3前驱体化合物为“丙烯”的情况下部分氧化区之前的上游的丙烷经非均相催化的部分脱氢产生丙烯时尤其有利，其中在丙烷非均相催化的部分脱氢中获得部分氧化区中所需的丙烯且使由此获得的丙烯不经移除伴随其的残余丙烷而从其中传输至部分氧化区中。

[0328] 因此，在以下情况下产生优选步骤：该情况包括在 DE-A10245585、DE-A10246119、WO01/96270、WO01/96271、WO2006/2703、DE-A102004032129、DE-A102005013039、DE-A102005056377、DE-A102005057197、DE-A102006024901 和 DE-A102005022798 的方法中，整合于所述方法中的从丙烯部分氧化的产物气体混合物移出丙烯酸的方法替换为本发明的移除方法（尤其残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 在本发明的吸收区 II 中洗涤而使其基本上不含 CO_2的方法）时的情况。

[0329] 当本发明方法为丙烯经非均相催化的部分氧化生成丙烯酸时，根据 DE-A102004021764，所用的丙烯源尤其为聚合级丙烯或化学级丙烯。

[0330] 根据文献 EP-A257565 和 EP-A253409，当产物气体输入混合物包含作为惰性稀释气体的蒸汽时，在丙烯经非均相催化的部分气相氧化生成丙烯酸的反应中副产物乙酸的形成特别显著（相反地，不含蒸汽的反应气体输入混合物能够降低乙酸副产物形成）。

[0331] 因此，已发现尤其当用于部分氧化区的反应气体输入混合物，除 4 至 20 体积 % 丙烯、或 5 至 15 体积 % 丙烯、或 6 至 12 体积 % 丙烯之外，还包含至少（≥）1 体积 %H_2O、或≥ 2 体积 %H_2O、或≥ 3 体积 %H_2O、或≥ 4 体积 %H_2O、或≥ 5 体积 %H_2O、或≥ 7 体积 %H_2O 或≥ 9 体积 % 或≥ 15 体积 %H_2O、或≥ 20 体积 % 蒸汽时，本发明步骤为有利的。一般而言，用于丙烯部分氧化的反应气体输入混合物的蒸汽含量至多为（≤）40 体积 %，通常至多（≤）30 体积 %。

[0332] 从文献 WO2007/074045 和 WO2007/074044 也已知，当用于丙烯部分氧化为丙烯酸的丙烯源仍包含少量环丙烷时，在丙烯经非均相催化的部分氧化生成丙烯酸的反应中丙酸副产物形成特别显著（相反地，小至趋于零的环丙烷含量能够降低丙酸副产物形成）。

[0333] 因此，发现尤其在用于部分氧化区的产物气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含 >0 至 3mol% 环丙烷时，本发明步骤为有利的。

[0334] 换言之，例如当反应气体输入混合物包含基于其中所存在的丙烯的摩尔量计 10

摩尔 ppb 至 3mol%、或 50 摩尔 ppb 至 2mol%、或 100 摩尔 ppb 至 1mol%、或 1 摩尔 ppm 至 8000 摩尔 ppm、或 10 摩尔 ppm 至 5000 摩尔 ppm、或 100 摩尔 ppm 至 3000 摩尔 ppm、或 200 摩尔 ppm 至 2500 摩尔 ppm、或 300 摩尔 ppm 至 2000 摩尔 ppm、或 400 摩尔 ppm 至 1500 摩尔 ppm、或 700 摩尔 ppm 至 1300 摩尔 ppm 环丙烷时，本发明方法为特别适合的。

[0335] JP-A11-35519 和 WO01/96270 中教导在丙烯的非均相催化的气相部分氧化中影响丙酸副产物形成的其他因素。

[0336] 也可通过 DE-A102004021764 中公开的后置反应器操作模式降低丙烯经非均相催化的气相部分氧化生成丙烯酸的反应中的副产物形成。

[0337] 另外，在本发明方法中，部分氧化区中执行的丙烯经非均相催化的部分气相氧化生成丙烯酸的反应可如现有技术中(例如在文献 DE-A10353014、WO2004/007450、DE-A10360396、DE-A10336386、DE-A10313208、DE-A10313209、DE-A10351269、DE-A102004021764、EP-A990636、EP-A1106598、DE-A102004025445、DE-A102005009891、WO2007/082827、WO2004/085369、WO00/53557、WO00/53558、DE-A19927624、DE-A19948248、DE-A1995516、DE-A19955176、WO2007/074045 和 WO2007/074044 中) 所述执行。

[0338] 换言之，在丙烯经非均相催化的部分气相氧化生成丙烯酸的情况下，本发明方法的部分氧化区通常包含两个反应阶段 1 和 2 (“第一”反应阶段和“第二”反应阶段)。在第一反应阶段中，丙烯基本上部分氧化成丙烯醛，且在第二反应阶段中，第一反应阶段中所形成的丙烯醛(通常不从第一反应阶段的产物气体混合物预先分离) 基本上部分氧化成丙烯酸。两个反应阶段可在单个反应器(例如所谓的二区域壳管式反应器(或“单反应器”)，如例如在 US-A4256783 中所详述)中或在两个空间上连续连接(排列)的反应器(例如壳管式反应器，如例如在文献 DE-A4431957 和 DE-A4431949 中所述) 中执行，其中反应器填充有非均相催化的气相部分氧化所需的催化剂。第一反应阶段通常具有第一催化剂床(例如固定催化剂床)，其中的催化剂具有至少一种包含 Mo、Fe 和 Bi 的多金属氧化物作为活性组合物。第二反应阶段一般具有第二催化剂床(例如固定催化剂床)，其中的催化剂具有包含 Mo 和 V 的多金属氧化物作为活性组合物。

[0339] 随后，通常以一定方式执行部分氧化以使包含丙烯、分子氧(优选以 O_2:C_3H_6 摩尔比例≥ 1)和至少一种除 CO_2 和蒸汽之外的惰性稀释气体的反应气体输入混合物 1 (其为提供至部分氧化区的反应气体输入混合物) 首先在高温(其通常在 250 至 490℃范围内、优选在 270 至 450℃范围内或在 280 至 420℃范围内且更优选在 300 至 380℃范围内) 下传输穿过第一反应阶段的第一催化剂床，从而在反应气体输入混合物 1 穿过第一催化剂床的单程中获得≥ 80 或≥ 90mol% 的丙烯转化率。其后，可任选降低离开第一反应阶段的产物气体混合物 1 的温度(其可通过直接冷却、通过间接冷却或通过直接和间接冷却进行)，且任选将分子氧或惰性气体(其可包含 CO_2 和 / 或蒸汽和 / 或不同于该气体的惰性气体)或分子氧和惰性气体形式的第二气体添加至产物气体混合物 1 中。随后，使作为反应气体输入混合物 2 的包含丙烯醛、分子氧(优选以 O_2:C_3H_4O 摩尔比例≥ 0.5)、蒸汽和至少一种除 CO_2 和蒸汽之外的惰性稀释气体的产物气体混合物 1 在高温(其通常在 180 至 390℃范围内、优选在 200 至 370℃范围内或在 200 至 320℃范围内且更优选在 220 至 300℃范围内) 下传输穿过第二反应阶段的第二催化剂床，从而在反应气体输入混合物 2 穿过第二催化剂床的单程中获得≥ 80 或≥ 90mol% 的丙烯转化率。一般而言，上述丙烯转化率为≤ 99.9mol% 或≤ 99.8mol%，

且上述丙烯醛转化率为≤ 99.99mol% 或≤ 99.98mol%。

[0340] 在本发明方法中，离开第二反应阶段且包含所形成的丙烯酸（目标产物）的产物气体混合物 2 构成部分氧化区中所形成的产物气体混合物。

[0341] 一般而言，反应气体输入混合物 1 中所存在的分子氧与该混合物中所存在的丙烯的摩尔比为≥ 1 且≤ 3。该比例通常为≥ 1.3 且≤ 2.5，通常在≥ 1.5 至≤ 2.3 的范围内。

[0342] 反应气体输入混合物 2 中分子氧的量通常使得反应气体输入混合物 2 中所存在的分子氧与该混合物中所存在的丙烯醛的摩尔比为≥ 0.5 至≤ 2，通常为≥ 0.75 至≤ 1.5。

[0343] 当产物气体混合物 2 仍包含最高达 5 体积 % 或最高达 3 体积 % 分子氧时为有利的。

[0344] 除仍存在于残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 中且任选以循环气体模式再循环至部分氧化区中的分子氧之外（在部分氧化过程中未转化的丙烯也作为残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 的一部分再循环），用于反应气体输入混合物 1 或反应气体输入混合物 2 中所存在的分子氧的来源通常为空气。然而，也可使用去除分子氮的空气或纯分子氧作为氧源。

[0345] 一般而言，本发明方法中的反应气体输入混合物 1 包含 3 至 25 体积 %，在许多情况下 5 至 20 体积 % 且通常 6 至 13 体积 % 丙烯。

[0346] 反应气体输入混合物 1 的蒸汽含量可为≥ 0 至 40 体积 %，通常 1 至 25 体积 %、或 3 至 15 体积 % 或 5 至 10 体积 %。

[0347] 此外，反应气体输入混合物 1 通常包含至少一种除 CO_2 和蒸汽之外的选自 N_2、CO、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的惰性稀释气体，其比例基于反应气体输入混合物 1 的体积计为 30 至 90 体积 %，通常为 40 至 90 体积 %，优选为 50 至 85 体积 % 或 60 至 85 体积 %，且更优选为 7085 体积 % 或 75 至 85 体积 %。

[0348] 应理解，反应气体输入混合物 1 也可已包含 CO_2 作为惰性稀释气体。然而，根据本发明，其比例基于反应气体输入混合物 1 的总体积计有利地至多为 20 体积 %、或至多 15 体积 %、或至多 10 体积 %，优选至多 7 体积 %，且更优选至多 5 体积 % 或至多 4 体积 %。应理解，反应气体输入混合物 1 中的 CO_2 含量也可高于上述值。

[0349] 当反应气体输入混合物 1 包含高比例（以体积计）的 CO_2 时，反应气体输入混合物 1 中至少一种除 CO_2 和 H_2O 之外的惰性稀释气体的比例（以体积计）可以相对较小。在极端情况下，其可为小于 1 体积 % 或甚至小于 0.1 体积 %。然而，根据本发明，其不应小至趋于零。换言之，CO_2 也可为反应气体输入混合物 1 中除 H_2O 之外的最主要惰性气体。然而，根据本发明，该方法为次优选的。

[0350] 例如，文献 WO2007/074045 和 WO2007/074044 中详述的反应气体输入混合物 1 的所有组成也适用于本发明方法。

[0351] 适用于第一反应阶段且活性组合物为至少一种包含 Mo、Fe 和 Bi 的多金属氧化物的催化剂可见于所引用的现有技术（例如 WO02/24620 和 DE-A19855913）中。

[0352] 多种包含 Mo、Fe 和 Bi 的多金属氧化物活性组合物可由通式 I 概述

[0353] $Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n$ (I)，

[0354] 其中变量各如下定义：

[0355] X^1= 镍和 / 或钴，

[0356] X^2= 铊、碱金属和 / 或碱土金属，

[0357] X^3= 锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、铅和 / 或钨，

[0358] X^4= 硅、铝、钛和 / 或锆，

[0359] a=0.5 至 5，

[0360] b=0.01 至 5，优选为 2 至 4，

[0361] c=0 至 10，优选为 3 至 10，

[0362] d=0 至 2，优选为 0.02 至 2，

[0363] e=0 至 8，优选为 0 至 5，

[0364] f=0 至 10，且

[0365] n= 由 I 中非氧元素的化合价和次数确定的数值。

[0366] 特别是在本身以已知方式（参见例如 DE-A4023239）获得且例如基本上成形而得到球体、环状物或圆柱体或根据本发明以蛋壳型催化剂（eggshell catalyst）（即涂有活性组合物的预成形惰性载体）的形式使用时为上述情形。应理解，在其以粉末形式作为催化剂用于第一反应阶段（例如在流化床反应器中）时也为陈述的情形。

[0367] 原则上，通式 I 的活性组合物一般以简单的方式通过从其元素组分的适合来源获得组成对应于其化学计量的极均质、优选细分散状干燥混合物且在 350 至 650℃的温度下煅烧而制备。煅烧可在惰性气体下或在氧化气氛（例如空气（惰性气体和氧气的混合物））下或在还原气氛（例如惰性气体、NH_3、CO 和 / 或 H_2的混合物）下实施。煅烧时间可为数分钟至数小时且通常随温度升高而缩短。多金属氧化物活性组合物 I 的元素组分的适用来源包括已为氧化物的化合物和 / 或可通过至少在氧气存在下加热而转化为氧化物的化合物。

[0368] 除氧化物之外，该适用的起始化合物尤其为卤化物、硝酸盐、甲酸盐、草酸盐、柠檬酸盐、乙酸盐、碳酸盐、胺络合物、铵盐和 / 或氢氧化物（例如 NH_4OH、$(NH_4)_2CO_3$、NH_4NO_3、NH_4CHO_2、CH_3COOH、$NH_4CH_3CO_2$和 / 或草酸铵的化合物可进一步并入均质干燥混合物中，该化合物在不迟于后续煅烧的过程中分解和 / 或可分解为以气态形式释放的化合物）。

[0369] 均质混合起始化合物以制备多金属氧化物活性组合物 I 可以干式或湿式实施。当其以干式实施时，起始化合物适宜以细粉形式使用且在混合和任选压实之后进行煅烧。然而，优选以湿式均质混合。其通常涉及使起始混合物以水溶液和 / 或悬浮液形式彼此混合。当起始物料仅为以溶解形式存在的元素组分的来源时，所述混合方法中获得尤其均质的干燥混合物。所用的溶剂优选为水。随后，干燥所得水性物料，干燥操作优选通过在气体出口温度为 100 至 160℃的热气流（例如空气或氮气）中喷雾干燥水性混合物而实施。通常气体入口温度为 250 至 450℃范围内，优选 270 至 370℃范围内。

[0370] 通式 I 的多金属氧化物活性组合物可以粉末形式或成形为特定催化剂几何结构下用于本发明方法的第一反应阶段中，在后一情况下成形可在最终煅烧之前或之后进行。例如，可使用粉末形式的活性组合物或其未煅烧和 / 或部分煅烧的前驱体组合物通过压实成所需的催化剂几何结构（例如通过制锭或挤出）来制备非负载型催化剂，在此情况下可任选添加助剂（例如作为润滑剂和 / 或成形助剂的石墨或硬脂酸）和增强剂（例如玻璃、石棉、碳化硅或钛酸钾的微纤维）。替代石墨，也可如 DE-A102005037678 所建议，使用六方氮化硼作为成形助剂。适合的非负载型催化剂几何结构为例如外径和长度为 2 至 10mm 的实心圆柱体或空心圆柱体。在空心圆柱体的情况下，1 至 3mm 的壁厚度为适当的。应理解，非负载型催化剂也可具有球形几何结构，在此情况下球体直径可为 2 至 10mm。

[0371] 本发明尤其适宜的空心圆柱体几何结构为 5mm x3mm x2mm（外径 x 长度 x 内径），尤其在非负载型催化剂的情况下。

[0372] 应理解，本发明的适宜粉状活性组合物或其仍待煅烧和 / 或已部分煅烧的粉状前驱体组合物也可通过施用于预成形的惰性催化剂载体来成形。如例如从 DE-A2909671、EP-A293859 或 EP-A714700 已知，涂布载体以制备蛋壳型催化剂一般在适合的可旋转容器中执行。载体适宜通过润湿待施用的粉末物料且在施用之后例如借助于热空气再次干燥来涂布。施用于载体的粉末物料的层厚度通常在 10 至 1000μm 范围内，优选在 50 至 500μm 范围内且更优选在 150 至 250μm 范围内选择。

[0373] 所用的载体材料可为常规多孔或无孔氧化铝、二氧化硅、二氧化钍、二氧化锆、碳化硅或硅酸盐（例如硅酸镁或硅酸铝）。其一般对于本发明方法下的目标反应基本上呈惰性。载体可具有规则或不规则形状，优选为具有明显表面粗糙度的规则形状载体（例如球体或空心圆柱体）。根据本发明适宜使用具有粗糙表面的基本上无孔球形块滑石载体，其直径为 1 至 10mm 或 1 至 8mm，优选为 4 至 5mm。然而，根据本发明也适宜使用圆柱体作为载体，其长度为 2 至 10mm 且其外径为 4 至 10mm。在环状物作为载体的情况下，壁厚度另外通常为 1 至 4mm。用于本发明的环形载体的长度为 2 至 6mm，外径为 4 至 8mm 且壁厚度为 1 至 2mm。本发明的适宜载体也为几何尺寸为 7mm×3mm×4mm（外径 × 长度 × 内径）的环状物。当然应根据所需外壳厚度调节待涂覆于载体表面的催化活性氧化物组合物的细度（参见 EP-A714700）。

[0374] 适用于第二反应阶段且活性组合物为至少一种包含 Mo 和 V 的多金属氧化物的催化剂可见于所引用的现有技术中。

[0375] 多种包含 Mo 和 V 的多金属氧化物活性组合物可由通式 II 概述

[0376] $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_n$ (II)，

[0377] 其中变量各如下定义：

[0378] X^1=W、Nb、Ta、Cr 和 / 或 Ce，

[0379] X^2=Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 / 或 Zn，

[0380] X^3=Sb 和 / 或 Bi，

[0381] X^4= 一种或多种碱金属，

[0382] X^5= 一种或多种碱土金属，

[0383] X^6=Si、Al、Ti 和 / 或 Zr，

[0384] a=1 至 6，

[0385] b=0.2 至 4，

[0386] c=0.5 至 18，

[0387] d=0 至 40，

[0388] e=0 至 2，

[0389] f=0 至 4，

[0390] g=0 至 40，且

[0391] n= 由 II 中非氧元素的化合价和次数确定的数值。

[0392] 在活性多金属氧化物 II 中，本发明的尤其相关实施方案为由通式 II 的变量的以下定义所涵盖的活性多金属氧化物 II：

[0393] X^1=W、Nb 和 / 或 Cr，

[0394] X^2=Cu、Ni、Co 和 / 或 Fe，

[0395] X^3=Sb，

[0396] X^4=Na 和 / 或 K，

[0397] X^5=Ca、Sr 和 / 或 Ba，

[0398] X^6=Si、Al 和 / 或 Ti，

[0399] a=1.5 至 5，

[0400] b=0.5 至 2，

[0401] c=0.5 至 3，

[0402] d=0 至 2，

[0403] e=0 至 0.2，

[0404] f=0 至 1，且

[0405] n= 由 II 中非氧元素的化合价和次数确定的数值。

[0406] 本发明的相关多金属氧化物活性组合物 II 可以本身已知方式（例如 DE-A4335973 或 EP-A714700 中所公开的方式）获得。

[0407] 一般而言，通式 II 的多金属氧化物活性组合物可以简单方式通过从其元素组分的适合来源获得组成对应于其化学计量的极均质、优选细分散状干燥化合物且在 350℃至 600℃的温度下煅烧而制备。煅烧可在惰性气体下或在氧化气氛（例如空气（或惰性气体和氧气的混合物））下或在还原气氛（例如惰性气体和还原气体（例如 H_2、NH_3、CO、甲烷和 / 或丙烯醛）的混合物或单独的所述还原气体）下执行。煅烧时间可为数分钟至数小时且通常随温度升高而缩短。多金属氧化物活性组合物 II 的元素组分的适用来源包括已为氧化物的化合物和 / 或可通过至少在氧气存在下加热而转化为氧化物的化合物。

[0408] 均质混合起始化合物以制备多金属氧化物组合物 II 可以干式或湿式实施。在其以干式实施时，起始化合物适宜以细粉形式使用且在混合和任选压实之后进行煅烧。然而，优选以湿式均质混合。

[0409] 其通常涉及使起始混合物以水溶液和 / 或悬浮液形式彼此混合。当起始物料仅为以溶解形式存在的元素组分的来源时，所述混合方法中获得尤其均质的干燥混合物。所用的溶剂优选为水。随后，干燥所得水性组合物，干燥操作优选通过在气体出口温度为 100 至 160℃下喷雾干燥水性混合物（如在制备多金属氧化物活性组合物 I 的情况下）而实施。

[0410] 所得的通式 II 的多金属氧化物组合物可以粉末形式（例如在流化床反应器中）或成形为特定催化剂几何结构下用于第二反应阶段中，在后一情况下成形可在最终煅烧之前或之后进行。例如，可使用粉末形式的活性组合物或其未煅烧的前驱体组合物通过压实成所需的催化剂几何结构（例如通过制锭或挤出）来制备非负载型催化剂，在此情况下可任选添加助剂（例如作为润滑剂和 / 或成形助剂的石墨或硬脂酸）和增强剂（例如玻璃、石棉、碳化硅或钛酸钾的微纤维）。适宜的非负载型催化剂几何结构为例如外径和长度为 2 至 10mm 的实心圆柱体或空心圆柱体。在空心圆柱体的情况下，1 至 3mm 的壁厚度为适当的。应理解，非负载型催化剂也可具有球形几何结构，在此情况下球体直径可为 2 至 10mm（例如 8.2mm 或 5.1mm）。

[0411] 应理解，粉状活性组合物或其仍待煅烧的粉状前驱体组合物也可通过施用于预成

形的惰性催化剂载体来成形。如例如从 DE-A2909671、EP-A293859 或 EP-A714700 已知，涂布载体以制备蛋壳型催化剂一般在适合的可旋转容器中执行。

[0412] 载体适宜通过润湿待施用的粉末组合物且在施用之后例如借助于热空气再次干燥来涂布。施用于载体的粉末组合物的层厚度以本发明适宜的方式通常在 10 至 1000μm 范围内，优选在 50 至 500μm 范围内且更优选在 150 至 250μm 范围内选择。

[0413] 所用的载体材料可为常规多孔或无孔氧化铝、二氧化硅、二氧化钍、二氧化锆、碳化硅或硅酸盐(例如硅酸镁或硅酸铝)。载体可具有规则或不规则形状，优选为具有明显表面粗糙度的规则形状载体(例如具有粗砂层的球体或空心圆柱体)。适宜使用具有粗糙表面的基本上无孔球形块滑石载体，其直径为 1 至 10mm 或 1 至 8mm，优选为 4 至 5mm。换言之，适当的球体几何结构可具有 8.2mm 或 5.1mm 的直径。然而，也适宜使用圆柱体作为载体，其长度为 2 至 10mm 且其外径为 4 至 10mm。在环状物作为载体的情况下，壁厚度另外通常为 1 至 4mm。使用的环形载体的长度优选为 2 至 6mm，外径为 4 至 8mm 且壁厚度为 1 至 2mm。几何结构为 7mm×3mm×4mm(外径 × 长度 × 内径)的环状物也尤其适宜作为载体。当然应根据所需外壳厚度调节待施用于载体表面的催化活性氧化物组合物的细度(参见 EP-A714700)。

[0414] 如已述，第一催化剂床和第二催化剂床优选均为固定催化剂床(然而，原则上，两者或仅一者可为例如流化床或移动床)。后者可仅由适用于第一反应阶段或第二反应阶段的催化剂组成，但也可由其与惰性成形体的混合物组成。第一催化剂床和第二催化剂床的体积比活性均有利地沿反应气体混合物的流动方向增加。

[0415] 第一催化剂床和第二催化剂床优选均以固定床形式存在于管壳式反应器的管道中。出于控制其温度的目的，使至少一种流体热载体(优选盐熔体)沿所述反应管的外部流动(参见例如 DE-A4431957、DE-A4431949、DE-A19910508、DE-A19948523、DE-A19910506、DE-A19948241、DE-C2830765、DE-C2513405、US-A3147084、DE-A2201528、EP-A383224、DE-A2903218)。

[0416] 或者，第一催化剂床和/或第二催化剂床也可如例如 DE-A10361456、DE-A10361515、DE-A102004017150 和 DE-A102004017151 中所建议在所谓的热板反应器的中间空间内。

[0417] 极一般而言，部分氧化区中(即第一反应阶段中和第二反应阶段中)的工作压力可低于标准压力(例如低至 0.5 巴；反应气体混合物经抽吸穿过)或高于标准压力。通常，部分氧化区中(即第一反应阶段中和第二反应阶段中)的工作压力应为 1 至 5 巴、通常为 1.5 至 3.5 巴的值。

[0418] 第二反应阶段中所需的分子氧可能已存在于第一反应阶段的反应气体输入混合物中。

[0419] 然而，其也可在两个反应阶段之间(例如以空气或去除分子氮的空气(例如≥ 90 体积 $\%O_2$，≤ 10 体积 $\%N_2$)的形式)提供至产物气体混合物 1。

[0420] 第一催化剂床或第二催化剂床的上游和/或下游的仅由惰性成形体组成的床可补充反应器进料。适用于惰性成形体的材料包括例如多孔或无孔氧化铝、二氧化硅、二氧化钍、二氧化锆、碳化硅、硅酸盐(例如硅酸镁或硅酸铝)或滑石。

[0421] 第一催化剂床(在此情况下，仅由惰性成形体组成的区段不视为第一催化剂床的一部分)的丙烯负载量可为例如≥ 80l(STP)/l·h 至≤ 250l(STP)/l·h 或≥ 80l(STP)/l·h

至≤ 3001(STP)/l·h。在≥ 601(STP)/l·h 至≤ 2501(STP)/l·h 或≥ 601(STP)/l·h 至≤ 3001(STP)/l·h 范围内的类似定义的丙烯醛负载量可以相应方式用于第二催化剂床(参见 WO2007/074045 和 WO2007/074044)。

[0422] 通常,本发明方法的部分氧化区中丙烯酸的至少一种 C_3前驱体(尤其当 C_3前驱体为丙烯且所用的丙烯源为化学级和/或聚合级丙烯时)经非均相催化的气相部分氧化的产物气体混合物具有如下内含物:

[0423] 0.4 至 40 重量%,优选 1 至 25 重量%且更优选 3 至 15 重量%的水,在各种情况下基于产物气体混合物的重量计,

[0424] 0.05 至 15 重量%,优选 0.1 至 10 重量%或 0.3 至 5 重量%的 CO_2,在各种情况下基于产物气体混合物的重量计,

[0425] 1 至 30 重量%,优选 5 至 20 重量%的丙烯酸,在各种情况下基于产物气体混合物的重量计,

[0426] 及基于产物气体混合物中所存在的丙烯酸总重量计,

[0427]

≥50重量ppm至≤0.25重量%的	丙酸,
≥200重量ppm至≤2.5重量%的	甲酸,
≥3000重量ppm至≤12重量%的	乙酸,
≥15重量ppm至≤1重量%的	苯甲酸,
≥15重量ppm至≤5重量%的	顺丁烯二酸酐和顺丁烯二酸的总量,按顺丁烯二酸酐计算,
≥15重量ppm至≤1重量%的	邻苯二甲酸酐和邻苯二甲酸的总量,按邻苯二甲酸酐计算,
≥55重量ppm至≤5重量%的	丙烯醛,
≥55重量ppm至≤1重量%的	苯甲醛,
≥55重量ppm至≤0.5重量%的	2-糠醛,及

[0428] 基于补足至 100 重量%的产物气体混合物的剩余残余量计,至少 80 重量%,优选至少 85 重量%,更优选至少 90 重量%且最优选至少 95 重量%的至少一种选自 N_2、CO、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的组分,

[0429] 前提条件是产物气体混合物中所存在的 N_2、CO、CO_2、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的总量基于产物气体混合物的总体积计至少为 30 体积%。

[0430] 此处应强调,本文中的“丙烷”意为“正丙烷”。在本发明方法的部分氧化区中形成的产物气体混合物也包含乙二醛和/或甲醛的情况下,发现本发明步骤的有利之处在于两者均可在水性介质中转化为造成较小麻烦的化合物(例如亚甲基二醇(methylene glycol)、乙醇酸(羟基乙酸)和聚乙二醛与乙二醛的水合物(参见例如 WO2010/12586))。pH 值 >7 的水性介质尤其如此。在制备超吸收性聚合物的水溶液中在所用的高温下进行凝胶干燥和后交联的过程中,剩余甲醛一般也以气体形式从聚合物结构逸出。

[0431] 极一般而言，当在相对低反应温度下和 / 或以相对低转化率执行丙烯酸的至少一种 C_3前驱体化合物的非均相催化的部分气相氧化时，基于反应气体输入混合物穿过至少一种 C_3前驱体化合物的部分氧化区的单程计，在本发明方法的部分氧化区中形成的产物气体混合物包含较低比例的副产物和 / 或除丙烯酸之外的中间物时也为该情况。相对低的工作压力同样有利于提高目标产物形成的选择性。

[0432] 当用于至少一种 C_3前驱体化合物的来源为包含最大纯度的 C_3前驱体化合物的原材料（例如聚合级丙烯而非化学级丙烯）时，也发现有利于降低副产物形成。

[0433] 在本发明方法中，在部分氧化区中使用相对选择性催化剂也对副产物形成（尤其对 CO_2副产物形成）具有限制作用。

[0434] 在此情况下，包含 Mo、Fe 和 Bi 且有利于丙烯部分氧化的第一反应阶段的多金属氧化物活性组合物为 DE-A19955176 的通式 I 多金属氧化物活性组合物；DE-A19948523 的通式 I 多金属氧化物活性组合物；DE-A10101695 的通式 I、II 和 III 的多金属氧化物活性组合物；DE-A19948248 的通式 I、II 和 III 的多金属氧化物活性组合物和 DE-A19955168 的通式 I、II 和 III 的多金属氧化物活性组合物以及 EP-A700714 中所述的多金属氧化物活性组合物。

[0435] 由此方面，如下多金属氧化物催化剂也适用于丙烯部分氧化的第一反应阶段，所述多金属氧化物催化剂包含 Mo、Fe 和 Bi 且描述于以下出版物中：日期为 2005 年 8 月 29 日的研究公开第 497012 号、DE-A10046957、DE-A10063162、DE-C3338380、DE-A19902562、EP-A15565、DE-C2380765、EP-A807465、EP-A279374、DE-A3300044、EP-A575897、US-A4438217、DE-A19855913、WO98/24746、DE-A19746210（通式 II 的多金属氧化物催化剂）、JP-A91/294239、EP-A293224 和 EP-A700714。这些文献中的说明性实施方案尤其如此，其中尤其优选 EP-A15565、EP-A575897、DE-A19746210 和 DE-A19855913 的多金属氧化物催化剂。在此情况下尤其强调根据 EP-A15565 的实施例 1c 的催化剂和以相应方式制备但活性组合物具有组成 $Mo_{12}Ni_{6.5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0.0065}K_{0.06}O_x \cdot 10SiO_2$的催化剂。另外强调来自 DE-A19855913 的几何结构为 5mm×3mm×2mm（外径 × 高度 × 内径）的非负载型空心圆柱形催化剂形式的第 3 号实施例（化学计量：$Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0.6}K_{0.08}Si_{1.6}O_x$）和根据 DE-A 197 46 210 的实施例 1 的非负载型多金属氧化物 II 催化剂。另外应提及 US-A4,438,217 的多金属氧化物催化剂。当这些空心圆柱体的几何尺寸为 5.5mm×3mm×3.5mm、或 5mm×2mm×2mm、或 5mm×3mm×2mm、或 6 mm×3 mm×3mm 或 7mm×3mm×4mm（在各种情况下为外径 × 高度 × 内径）时，后者尤其如此。在此情况下，其他可能的催化剂几何结构为挤出物（例如长度为 7.7mm 且直径为 7mm；或长度为 6.4mm 且直径为 5.7mm）。在此情况下也建议根据 DE-A 10046957 的实施例 1 的无载体催化剂。

[0436] 包含 Mo 和 V 且有利于丙烯部分氧化的第二反应阶段的多金属氧化物活性组合物为例如 DE-A10046928、DE-A19815281、DE-A4335973、EP-A714700、EP-A668104、DE-A19736105、DE-A10046928、DE-A19740493 和 DE-A19528646 的多金属氧化物活性组合物。DE-A 10046928（例如制备实施例 5）的蛋壳型催化剂以及 DE-A10360057、DE-A10325488、DE-A102010028328 和 DE-A102010023312 的蛋壳型催化剂尤其有利。

[0437] 通过本发明步骤，可获得如下（目标产物）水溶液作为水相萃余物 II、作为水相萃余物 III 或作为水相萃余物 I 与水相萃余物 II 的混合物，其包含基于该水溶液的重量计总

量按丙烯酸计算至少 10 重量％的丙烯酸及其共轭碱，及基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0438]

≥50 重量 ppm	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
≥200 重量 ppm	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
≥3000 重量 ppm	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
≤10 重量 ppm	苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，
≤10 重量 ppm	顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，
≤10 重量 ppm	邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，
≤50 重量 ppm	丙烯醛，
≤50 重量 ppm	苯甲醛，
≤50 重量 ppm	2-糠醛，及

[0439] 至少 20mol％的至少一种碱金属阳离子。

[0440] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_A。

[0441] 措辞“羧酸及其共轭碱的总量，按羧酸计算”意为，为计算总量，水溶液中所存在的共轭碱的摩尔量视为羧酸的共轭碱也以羧酸形式存在于水溶液中。

[0442] 措辞“酸酐、酸及其共轭碱的总量，按酸计算”意为，为计算总量，水溶液中所存在的酸酐的摩尔量和水溶液中所存在的共轭碱的摩尔量视为酸酐及其共轭碱也以酸形式存在于水溶液中。

[0443] 以相应方式，对于产物气体混合物或液相的组成，措辞“酸和酸酐的总量，按酸酐计算”意为，为计算总量，产物气体混合物或液相中所存在的酸的摩尔量视为酸也以酸酐形式存在于产物气体混合物或液相中。

[0444] 相反地，措辞“酸和酸酐的总量，按酸计算”意为，为计算总量，所存在的酸酐的摩尔量视为其也以酸形式存在。

[0445] 在水溶液 L_A 中，根据本发明，特别优选基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0446] ≤ 5 重量 ppm 的 苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，

[0447] ≤ 5 重量 ppm 的 顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，及

[0448] ≤ 5 重量 ppm 的 邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，

[0449] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_B。

[0450] 在水溶液 L_A 中，根据本发明，优选基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0451] ≤ 1 重量 ppm 的 苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，

[0452] ≤ 1 重量 ppm 的 顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，及

[0453] ≤ 1 重量 ppm 的 邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，

[0454] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_C。

[0455] 在水溶液 L_A、L_B 和 L_C 中，在各种情况下，优选基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0456] ≤ 40 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0457] ≤ 40 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0458] ≤ 40 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0459] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_D。

[0460] 在水溶液 L_A、L_B 和 L_C 中，在各种情况下，优选基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0461] ≤ 30 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0462] ≤ 30 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0463] ≤ 30 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0464] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_E。

[0465] 在水溶液 L_A、L_B 和 L_C 中，在各种情况下，特别优选基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0466] ≤ 20 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0467] ≤ 20 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0468] ≤ 20 重量 ppm 的 - 糠醛。

[0469] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_F。

[0470] 在水溶液 L_A、L_B 和 L_C 中，在各种情况下，极特别优选基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0471] ≤ 10 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0472] ≤ 10 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0473] ≤ 10 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0474] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_G。

[0475] 在水溶液 L_G 中，优选基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0476] ≤ 5 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0477] ≤ 5 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0478] ≤ 5 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0479] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_H。

[0480] 在水溶液 L_G 中，极特别优选基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，包含如下的水溶液：

[0481] ≤ 1 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0482] ≤ 1 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0483] ≤ 1 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0484] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_I。

[0485] 如果所述水溶液（或水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H）仍包含以溶解形式与其平衡的甲醛或亚甲基二醇，则如果需要其可通过化学吸附于胺官能化的吸附剂（例如苄胺官能化的聚苯乙烯树脂或丙基二亚乙基三胺官能化的二氧化硅）上而从这些水溶液中移除。为此，在最简单的实施方案中，将特定水溶液与特定吸附剂一起搅拌，并随后从被吸附物滤出。所述吸附剂可为例如市售物质，例如 Envisorb B+、Perlcat97-0 和 46-10、KC-Trockenperlen、Benzylamin@PS、**ScavengerPore®** SC11102 和 DETA-PKS（来自 BASF SE、Rapp Polymere 和 Sigma-Aldrich）。“水溶液 L_I”（或 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H）也涵盖剩余滤液。

[0486] 一般而言，水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H和 L_I基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含

[0487] ≤ 0.25 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0488] ≤ 2.5 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0489] ≤ 12 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0490] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_J。

[0491] 换言之，本发明水溶液也为基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I和 L_J：

[0492] ≥ 100 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0493] ≥ 500 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0494] ≥ 5000 重量 ppm 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0495] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_K。

[0496] 然而，本发明水溶液也为基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J和 L_K：

[0497] ≤ 0.20 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0498] ≤ 2.0 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0499] ≤ 10 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0500] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_L。

[0501] 因此，本发明水溶液也为基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K和 L_L：

[0502] ≥ 150 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0503] ≥ 750 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0504] ≥ 7500 重量 ppm 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0505] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_M。

[0506] 本发明水溶液（根据本发明可获得的水溶液）也包括基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L和 L_M：

[0507] ≤ 0.15 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0508] ≤ 1.5 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0509] ≤ 8 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0510] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_N。

[0511] 本发明水溶液也包括基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M和 L_N：

[0512] ≥ 180 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0513] ≥ 1000 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0514] ≥ 1 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0515] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_O。

[0516] 因此，本发明水溶液也包括基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N和 L_O：

[0517] ≤ 0.1 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0518] ≤ 1 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0519] ≤ 5 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0520] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_P。

[0521] 因此，本发明水溶液也为基于特定水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算各包含如下的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O和 L_P：

[0522] ≥ 200 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0523] ≥ 1500 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0524] ≥ 1.3 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0525] 在本文中，该水溶液将称作水溶液 L_Q。

[0526] 本发明水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、LL、LM、LN、LO、LP 和 L_Q基于其中所存在的丙烯酸及其共轭碱的(摩尔)总量计可各包含至少一种碱金属阳离子，其量为 20 至 200mol%、或 20 至 150mol%、或 30 至 140mol%、或 40 至 120mol%、或 50 至 110mol%、或 50 至 100mol% 或 50 至 95mol%，优选为 60 至 90mol%，更优选为 60 至 80mol%，且更优选为 60 至 75mol% 或 65 至 75mol%。至少一种碱金属阳离子优选为 Li^+、K^+和 / 或 Na^+。

[0527] 根据本发明，所有本发明水溶液(根据本发明可获得的水溶液)、尤其本发明水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q，与其其余组分无关，基于其中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计，有利地包含至少 50mol% 的量的 Na^+，优选至少 75mol% 的量的 Na^+，更优选至少 90mol% 的量的 Na^+，甚至更优选至少 95mol% 的量的 Na^+且特别优选至少 98mol% 的量或至少 99mol% 的量或 100mol% 的量的 Na_+。

[0528] 原则上，所有本发明水溶液、尤其本发明水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q，与其其余组分无关，基于其中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计，可包含至少 50mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，有利地至少 75mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，更佳至少 90mol% 的量、甚至更佳至少 95mol% 的量或至少 98mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，优选至少 99mol% 的量或 100mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+。

[0529] 根据本发明，水性中间物 II 有利地包含基于其中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计至少 80mol%、或至少 90mol% 或至少 100mol%、优选至少 100.1mol% 或至少 102mol%、更优选至少 104mol% 或至少 106mol% 的至少一种碱金属阳离子。至少一种碱金属

阳离子一般有利地为 Li^+、K^+和 / 或 Na^+，特别有利地为 K^+和 / 或 Na^+且极特别有利地为 Na^+。

[0530] 原则上，水性中间物 II 可包含基于其中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 20mol% 至 400mol% 或 20mol% 至 300mol%、或 20mol% 至 250mol%、或 20mol% 至 200mol%、或 20mol% 至 150mol%、或 30mol% 至 140mol%、或 40mol% 至 120mol%、或 50mol% 至 110mol%、或 50mol% 至 100mol%、或 50mol% 至 95mol%、或 60mol% 至 90mol%、或 60mol% 至 80mol%、或 60mol% 至 75mol% 或 65mol% 至 75mol% 的至少一种碱金属阳离子。至少一种碱金属阳离子优选为 Li^+、K^+和 / 或 Na^+。

[0531] 根据本发明，所有水性中间物 II 与其其余组分无关有利地包含基于其中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计至少 50mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，优选至少 75mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，特别优选至少 90mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，极特别优选至少 95mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+且特别有利地至少 98mol% 的量或至少 99mol% 的量或 100mol% 的量的 K^+和 / 或 Na^+，在所有情况下，优选 Na^+作为唯一碱金属阳离子。

[0532] 所有本发明水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q的水含量与其碱金属阳离子的含量及其类型无关，可为基于所述水溶液的重量计 15 至 85 重量 %、或 30 至 80 重量 %、或 40 至 70 重量 %，或优选为 50 至 65 重量 % 或 55 至 60 重量 %。根据本发明，上述水含量优选≤ 65 重量 %，更优选≤ 60 重量 %。

[0533] 上述水含量相应地适用于水性中间物 I、II 和 III，但现基于特定水性中间物的重量计。

[0534] 此外，根据本发明，当本发明水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q——与其碱金属阳离子的含量及其类型无关——包含基于所述水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少为 15 重量 %、优选至少为 20 重量 % 且更优选至少为 25 重量 % 的丙烯酸及其共轭碱时为有利的。

[0535] 一般而言，本发明水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q各包含基于所述水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至多为 70 重量 %、通常至多 60 重量 % 且通常至多 50 重量 % 的丙烯酸及其共轭碱。根据本发明，水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q更优选各包含基于所述水溶液的重量计总量按丙烯酸计算为 25 至 40 重量 % 且更优选 25 至 35 重量 % 的丙烯酸及其共轭碱。

[0536] 根据本发明，水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P和 L_Q极特别优选各包含基于所述水溶液的重量计总量按丙烯酸计算为 20 至 40 重量 % 的丙烯酸及其共轭碱、和基于所述水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 60 至 80 重量 % 的至少一种碱金属阳离子和基于所述水溶液的重量计 50 至 65 重量 % 的水，至少一种碱金属阳离子为 Li^+、Na^+和 / 或 K^+（至少一种碱金属阳离子有利地至少为 90mol% 的量的 Na^+，更佳至少为 95mol% 的量的 Na^+且最佳至少为 99mol% 的量或 100mol% 的量的 Na^+（在各种情况下以其总摩尔量计））。

[0537] 在本文中，上述水溶液称作水溶液 L_R。

[0538] 当根据本发明水性中间物 II 优选 pH>7 时，则根据本发明，优选的本发明水溶液（例如优选的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q和 L_R）的 pH 有利地在 5 至 6.5 范围内，特别有利地在 5.2 至 6 范围内。

[0539] 遵循 WO03/002623 的教导，根据本发明可获得（尤其水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、

L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q和 L_R）且 pH 为 4 至 5.7 或 4.4 至 5.1 的水溶液也特别有利。

[0540] 然而，应理解，根据本发明可获得且 pH>6.5 或 >7 的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q和 L_R也对多种其他用途具有重大意义。

[0541] 一般而言，根据本发明可获得的所有水溶液（例如溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q和 LR）基于其中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计包含≤ 5mol%、优选≤ 4mol%、更优选≤ 3mol%、甚至更优选≤ 2mol% 或≤ 1mol% 的除碱金属阳离子之外且除 H^+（及其与水的反应产物）之外的阳离子。在本文中，该水溶液称作水溶液 L_S。

[0542] 一般而言，根据本发明可获得的所有水溶液（例如溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、LR 和 LS）基于其中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计包含≤ 5mol%、优选≤ 4mol%、更优选≤ 3mol%、甚至更优选≤ 2mol% 或≤ 1mol% 的除 CO_3^{2-}、HCO_3^-、OH（及其与水的反应产物）、部分氧化的产物气体混合物中所存在的羧酸和羧酸酐的共轭碱之外、除丙烯酸的迈克尔加合物的共轭碱之外且除含有自由基聚合的丙烯酸的低聚物的共轭碱之外的阴离子。在本文中，该水溶液称作水溶液 L_T。换言之，根据本发明可获得的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、L_R、L_S和 L_T中所存在的至少一种碱金属阳离子的量（以 mol% 计）——基于其中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计——通常基本上对应于所有该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱按丙烯酸计算的摩尔总量的中和度。

[0543] 本文的本发明实施方案也包括水溶液（根据本发明可获得的水溶液）L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、L_R、L_S和 L_T，该水溶液基于其中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔量计包含 0.001 至 5mol% 的至少一种具有至少两个也可彼此共轭的烯键式不饱和双键的化合物。

[0544] 当本发明方法的部分氧化区中所形成的的产物气体混合物也包含 3- 糠醛作为副产物时，在本发明方法中其特征如本文对于 2- 糠醛所示。如果产物气体混合物包含原白头翁素（protoanemonin）作为副产物，则本文对于 2- 糠醛所示也适用于原白头翁素。基于产物气体混合物中所存在的 2- 糠醛的摩尔量计，产物气体混合物所包含的 3- 糠醛和原白头翁素的量各自仅为 <10mol%（当丙烯酸的 C_3前驱体化合物为丙烯时尤其如此）。

[0545] 当本发明方法的部分氧化区中所形成的产物气体混合物也包含丙烯酸烯丙酯和 / 或甲酸烯丙酯作为副产物时，在本发明方法中这两种化合物的特征如本文对于丙烯醛所示。如果产物气体混合物包含丙醛作为副产物，则本文对于丙烯醛所示也适用于丙醛。如果丙烯为至少一种 C_3前驱体化合物，则在各种情况下，产物气体混合物所包含的丙烯酸烯丙酯和甲酸烯丙酯和丙醛的量基于产物气体混合物中所存在的丙烯醛的摩尔量计通常为 <2mol%。

[0546] 原则上，也可在卫生领域中使用由根据本发明制备的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、L_R、L_S和 / 或 L_T获得的超吸收性聚合物的水溶液。

[0547] 根据本发明，有利的是，水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、L_R、L_S和 L_T通过本发明步骤获得，其中 MEHQ 含量基于该水溶液的重量计一般至多 200 重量 ppm、有利地至多 100 重量 ppm、特别有利地至多 50 重量 ppm 且特别有利地至多 20 重量 ppm。然而，通常，该水溶液中的 MEHQ 含量以此标准计为≥ 5 重量 ppm。在应用时，水溶

液适宜包含溶解形式的分子氧作为共抑制剂。上述水溶液中通常不存在其他聚合抑制剂。更具体而言，其中亚甲基蓝、吩噻嗪和 Cu^{2+}/Cu^{+}的含量，各组分单独对待且基于水溶液的重量计，通常不超过 10 重量 ppm、优选 5 重量 ppm、更优选 1 重量 ppm 且更优选 0.1 重量 ppm。在根据本发明获得的水溶液中，上述聚合抑制剂(阻滞剂)特别有利地在分析上检测不到。

[0548] 根据本发明可获得的水溶液 L_A、L_B、L_C、L_D、L_E、L_F、L_G、L_H、L_I、L_J、L_K、L_L、L_M、L_N、L_O、L_P、L_Q、L_R、L_S和 L_T基于其重量计也可包含 1 至 1000 重量 ppm 的有机溶剂(有机萃取剂)(如例如 US2008/0119626A1 建议)，该有机溶剂即不为部分氧化区中所形成的产物气体混合物的一部分，也不通过该混合物的组分的化学反应在其本发明的制备过程中形成。

[0549] 本发明制备方法过程中产生的混合物中的组分可通过气相色谱 -GC、高压液相色谱 - HPLC - (醛的测定优选以与 2,4- 二硝基苯肼反应之后的肼的形式进行；羧酸的测定通过离子排斥色谱进行)和发射光谱学(测定碱金属阳离子；尤其 ICP (电感耦合等离子体) - OES)的方法获得。pH 值(尤其在 4 至 10 的值范围内)是指在 25℃和 1atm (1.01 巴)下用配置为复合电极的玻璃电极获得的测量值。玻璃电极借助于具有接近于所追求测量值的已知 pH 的缓冲溶液校准。凝聚相中的水通过卡尔费歇尔法(Karl Fischer method)测定。以下实施例中所引用的组成和流动速率不仅基于分析测定而且基于组分平衡、质量平衡和能量(热量)平衡的计算元素。

[0550] 由于甲醛和 2- 亚甲基二醇在分析上(例如通过气相色谱)通常不能区分，因此操作实施例中分析检测的量在包含水的液相的情况下全部以亚甲基二醇形式记录且在气相的情况下全部以甲醛形式记录。为测定液相中的“总甲醛含量”，首先将 10 ml 的 10 重量 % 具有水解作用的硫酸水溶液添加至体积为 100 至 200 mg 的样品中以供分析。通过随后在标准压力下蒸馏(Eppendorf 微蒸馏器，112 至 120℃，约 2 小时)和在初始进料的水中吸收，移除甲醛。随后，使甲醛与乙酰基丙酮在用乙酸铵 / 乙酸缓冲的水性介质中反应(汉奇反应(Hantzsch reaction))。其形成黄色二氢二甲基吡啶衍生物，该衍生物基于其在 412 nm 下的 UV/VIS 吸光度使用预先绘制的校准曲线定量(也参见 B. Kakac, Z. J. Vejdelek, Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen [Handbook of Photometric Analysis of Organic Compounds], 第 1 卷，Verlag Chemie, 1974)。

[0551] 因此，本专利申请尤其包括以下本发明实施方案：

[0552] 1. 一种水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 10 重量 % 的丙烯酸及其共轭碱，及基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0553]

≥50 重量 ppm 的　丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

≥200 重量 ppm 的　甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，

≥3000 重量 ppm 的　乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，

≤10 重量 ppm 的　苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，

≤10 重量 ppm 的　顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，

≤10 重量 ppm 的　邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，

[0554]

≤50 重量 ppm 的　丙烯醛，

≤50 重量 ppm 的　苯甲醛，

≤50 重量 ppm 的　2-糠醛，及

[0555] 至少 20mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0556] 2. 根据实施方案 1 的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0557] ≤ 5 重量 ppm 的　苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，

[0558] ≤ 5 重量 ppm 的　顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，及

[0559] ≤ 5 重量 ppm 的　邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，

[0560] 3. 根据实施方案 1 的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0561] ≤ 1 重量 ppm 的　苯甲酸及其共轭碱的总量，按苯甲酸计算，

[0562] ≤ 1 重量 ppm 的　顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸及其共轭碱的总量，按顺丁烯二酸计算，及

[0563] ≤ 1 重量 ppm 的　邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸及其共轭碱的总量，按邻苯二甲酸计算，

[0564] 4. 根据实施方案 1 至 3 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计以按丙烯酸计算，

[0565] ≤ 40 重量 ppm 的　丙烯醛，

[0566] ≤ 40 重量 ppm 的　苯甲醛，及

[0567] ≤ 40 重量 ppm 的　2- 糠醛。

[0568] 5. 根据实施方案 1 至 3 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0569] ≤ 30 重量 ppm 的　丙烯醛，

[0570] ≤ 30 重量 ppm 的　苯甲醛，及

[0571] ≤ 30 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0572] 6. 根据实施方案 1 至 3 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0573] ≤ 20 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0574] ≤ 20 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0575] ≤ 20 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0576] 7. 根据实施方案 1 至 3 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0577] ≤ 10 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0578] ≤ 10 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0579] ≤ 10 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0580] 8. 根据实施方案 1 至 3 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0581] ≤ 5 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0582] ≤ 5 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0583] ≤ 5 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0584] 9. 根据实施方案 1 至 3 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0585] ≤ 1 重量 ppm 的 丙烯醛，

[0586] ≤ 1 重量 ppm 的 苯甲醛，及

[0587] ≤ 1 重量 ppm 的 2- 糠醛。

[0588] 10. 根据实施方案 1 至 9 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0589] ≤ 0.25 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0590] ≤ 2.5 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0591] ≤ 12 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0592] 11. 根据实施方案 1 至 9 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0593] ≤ 0.20 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0594] ≤ 2.0 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0595] ≤ 10 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0596] 12. 根据实施方案 1 至 9 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0597] ≤ 0.15 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0598] ≤ 1.5 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0599] ≤ 8 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0600] 13. 根据实施方案 1 至 9 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0601] ≤ 0.1 重量 % 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0602] ≤ 1 重量 % 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0603] ≤ 5 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0604] 14. 根据实施方案 1 至 13 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0605] ≥ 100 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0606] ≥ 500 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0607] ≥ 5000 重量 ppm 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0608] 15. 根据实施方案 1 至 13 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0609] ≥ 150 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0610] ≥ 750 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0611] ≥ 7500 重量 ppm 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0612] 16. 根据实施方案 1 至 13 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0613] ≥ 180 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0614] ≥ 1000 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0615] ≥ 1 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0616] 17. 根据实施方案 1 至 13 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[0617] ≥ 200 重量 ppm 的 丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[0618] ≥ 1500 重量 ppm 的 甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，及

[0619] ≥ 1.3 重量 % 的 乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算。

[0620] 18. 根据实施方案 1 至 17 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 20 至 150mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0621] 19. 根据实施方案 1 至 18 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 30 至 140mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0622] 20. 根据实施方案 1 至 19 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 40 至 120mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0623] 21. 根据实施方案 1 至 20 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 50 至 110mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0624] 22. 根据实施方案 1 至 21 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 50 至 100mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0625] 23. 根据实施方案 1 至 22 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 50 至 95mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0626] 24. 根据实施方案 1 至 23 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 60 至 90mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0627] 25. 根据实施方案 1 至 24 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 60 至 80mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0628] 26. 根据实施方案 1 至 25 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙

烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 60 至 75mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0629] 27. 根据实施方案 1 至 26 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 65 至 75mol% 的至少一种碱金属阳离子。

[0630] 28. 根据实施方案 1 至 27 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子为 Li^+、K^+和 / 或 Na^+。

[0631] 29. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 50mol%。

[0632] 30. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 75mol%。

[0633] 31. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 90mol%。

[0634] 32. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 95mol%。

[0635] 33. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 98mol%。

[0636] 34. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 99mol%。

[0637] 35. 根据实施方案 1 至 28 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 K^+和 / 或 Na^+的量为其摩尔总量的至少 100mol%。

[0638] 36. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 50mol%。

[0639] 37. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 75mol%。

[0640] 38. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 90mol%。

[0641] 39. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 95mol%。

[0642] 40. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 98mol%。

[0643] 41. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 99mol%。

[0644] 42. 根据实施方案 1 至 35 中任一项的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其摩尔总量的至少 100mol%。

[0645] 43. 根据实施方案 1 至 42 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计 15 至 85 重量 % 的水。

[0646] 44. 根据实施方案 1 至 43 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计 30 至 80 重量 % 的水。

[0647] 45. 根据实施方案 1 至 44 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计 40 至 70 重量 % 的水。

[0648] 46. 根据实施方案 1 至 45 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计 50 至 65 重量％的水。

[0649] 47. 根据实施方案 1 至 46 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计 55 至 60 重量％的水。

[0650] 48. 根据实施方案 1 至 45 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计≤ 65 重量％的水。

[0651] 49. 根据实施方案 1 至 46 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计≤ 60 重量％的水。

[0652] 50. 根据实施方案 1 至 49 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 15 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0653] 51. 根据实施方案 1 至 49 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 20 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0654] 52. 根据实施方案 1 至 49 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算至少 25 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0655] 53. 根据实施方案 1 至 52 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算不多于 70 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0656] 54. 根据实施方案 1 至 52 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算不多于 60 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0657] 55. 根据实施方案 1 至 52 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算不多于 50 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0658] 56. 根据实施方案 1 至 52 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算 25 至 40 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0659] 57. 根据实施方案 1 至 52 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算 25 至 35 重量％的丙烯酸及其共轭碱。

[0660] 58. 根据实施方案 1 至 17 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计总量按丙烯酸计算 20 至 40 重量％的丙烯酸及其共轭碱；和基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计 60 至 80mol％的至少一种碱金属阳离子；以及基于该水溶液的重量计 50 至 65 重量％的水，其中至少一种碱金属阳离子为 Li^+、Na^+和 / 或 K^+。

[0661] 59. 根据实施方案 58 的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其总摩尔量的至少 90mol％。

[0662] 60. 根据实施方案 58 的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其总摩尔量的至少 95mol％。

[0663] 61. 根据实施方案 58 的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其总摩尔量的至少 99mol％。

[0664] 62. 根据实施方案 58 的水溶液，其中至少一种碱金属阳离子中 Na^+的量为其总摩尔量的至少 100mol％。

[0665] 63. 根据实施方案 1 至 62 中任一项的水溶液，其 pH 为 5 至 6.5。

[0666] 64. 根据实施方案 1 至 62 中任一项的水溶液，其 pH 为 5.2 至 6。

[0667] 65. 根据实施方案 1 至 62 中任一项的水溶液，其 pH 为 4 至 5.7。

[0668] 66. 根据实施方案 1 至 62 中任一项的水溶液，其 pH 为 4.4 至 5.1。

[0669] 67. 根据实施方案 1 至 62 中任一项的水溶液，其 pH 为 >6.5。

[0670] 68. 根据实施方案 1 至 62 中任一项的水溶液，其 pH 为 >7。

[0671] 69. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 5mol% 的除碱金属阳离子之外且除 H^+ 及其与水的反应产物之外的阳离子。

[0672] 70. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 4mol% 的除碱金属阳离子之外且除 H^+ 及其与水的反应产物之外的阳离子。

[0673] 71. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 3mol% 的除碱金属阳离子之外且除 H^+ 及其与水的反应产物之外的阳离子。

[0674] 72. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 2mol% 的除碱金属阳离子之外且除 H^+ 及其与水的反应产物之外的阳离子。

[0675] 73. 根据实施方案 1 至 68 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 1mol% 的除碱金属阳离子之外且除 H^+ 及其与水的反应产物之外的阳离子。

[0676] 74. 根据实施方案 1 至 73 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 5mol% 的除 CO_3^{2} 之外、除 HCO_3 之外、除 OH 及其与水的反应产物之外、除部分氧化的产物气体混合物中所存在的羧酸和羧酸酐的共轭碱之外、除丙烯酸的迈克尔加合物的共轭碱之外且除包含自由基聚合的丙烯酸的低聚物的共轭碱之外的阴离子。

[0677] 75. 根据实施方案 1 至 73 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 4mol% 的除 CO_3^{2} 之外、除 HCO_3 之外、除 OH 及其与水的反应产物之外、除部分氧化的产物气体混合物中所存在的羧酸和羧酸酐的共轭碱之外、除丙烯酸的迈克尔加合物的共轭碱之外且除包含自由基聚合的丙烯酸的低聚物的共轭碱之外的阴离子。

[0678] 76. 根据实施方案 1 至 73 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 2mol% 的除 CO_3^{2} 之外、除 HCO_3 之外、除 OH 及其与水的反应产物之外、除部分氧化的产物气体混合物中所存在的羧酸和羧酸酐的共轭碱之外、除丙烯酸的迈克尔加合物的共轭碱之外且除包含自由基聚合的丙烯酸的低聚物的共轭碱之外的阴离子。

[0679] 77. 根据实施方案 1 至 73 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量计≤ 1mol% 的除 CO_3^{2} 之外、除 HCO_3 之外、除 OH 及其与水的反应产物之外、除部分氧化的产物气体混合物中所存在的羧酸和羧酸酐的共轭碱之外、除丙烯酸的迈克尔加合物的共轭碱之外且除包含自由基聚合的丙烯酸的低聚物的共轭碱之外的阴离子。

[0680] 78. 根据实施方案 1 至 77 中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙

烯酸及其共轭碱的摩尔总量计0.001至5mol%的至少一种具有至少两个可彼此共轭的烯键式不饱和双键的化合物。

[0681] 79. 根据实施方案1至78中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计≤200重量ppm的4-甲氧基苯酚。

[0682] 80. 根据实施方案1至78中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计≤100重量ppm的4-甲氧基苯酚。

[0683] 81. 根据实施方案1至78中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计≤50重量ppm且≥5重量ppm的4-甲氧基苯酚。

[0684] 82. 根据实施方案1至78中任一项的水溶液，其包含基于该水溶液的重量计≤20重量ppm的4-甲氧基苯酚。

[0685] 83. 根据实施方案1至82中任一项的水溶液，其包含≤10重量ppm的量的亚甲基蓝、吩噻嗪、Cu^{2+}和Cu^{+}，各组分单独对待且基于该水溶液的重量计。

[0686] 84. 根据实施方案1至82中任一项的水溶液，其包含≤5重量ppm的量的亚甲基蓝、吩噻嗪、Cu^{2+}和Cu^{+}，各组分单独对待且基于该水溶液的重量计。

[0687] 85. 根据实施方案1至82中任一项的水溶液，其包含≤1重量ppm的量的亚甲基蓝、吩噻嗪、Cu^{2+}和Cu^{+}，各组分单独对待且基于该水溶液的重量计。

[0688] 86. 根据实施方案1至82中任一项的水溶液，其包含≤0.1重量ppm的量的亚甲基蓝、吩噻嗪、Cu^{2+}和Cu^{+}，各组分单独对待且基于该水溶液的重量计。

[0689] 87. 根据实施方案1至82中任一项的水溶液，其包含分析上检测不到的量的亚甲基蓝、吩噻嗪、Cu^{2+}和Cu^{+}，各组分单独对待且基于该水溶液的重量计。

[0690] 88. 一种水性混合物，其可通过向实施方案1至87中任一项的水溶液添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达40mol%的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[0691] 89. 一种水性混合物，其可通过向实施方案1至87中任一项的水溶液添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达30mol%的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[0692] 90. 一种水性混合物，其可通过向实施方案1至87中任一项的水溶液添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达20mol%的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[0693] 91. 一种水性混合物，其可通过向实施方案1至87中任一项的水溶液添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达10mol%的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[0694] 92. 一种水性混合物，其可通过向实施方案1至87中任一项的水溶液添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达5mol%的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[0695] 93. 根据实施方案88至92中任一项的水性混合物，其中至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物选自甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、衣康酸、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸；所述酸的酰胺；所述酸的碱金属盐；所述酸的铵盐；丙烯酸的单羟基烷基酯；甲基丙烯酸的单羟基烷基酯；N-乙烯基甲酰胺；苯乙烯；一元醇的（甲基）丙烯酸

酯；丙烯腈；甲基丙烯腈；和乙烯酯，例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。

[0696] 94. 一种制备包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液的方法，其包括以下方法措施：

[0697] -使丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物作为包含所述丙烯酸的至少一种 C_3 前驱体化合物、分子氧和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体的反应气体输入混合物的成分穿过部分氧化区(载有固态催化剂)，并在其中通过在以固态存在的催化剂上用分子氧进行非均相催化的气相部分氧化而部分氧化成丙烯酸，以获得包含如下物质的产物气体混合物：CO_2、水、目标产物丙烯酸、次要成分甲酸、乙酸、丙酸、苯甲酸、丙烯醛、苯甲醛、2-糠醛、邻苯二甲酸酐和/或邻苯二甲酸、顺丁烯二酸酐和/或顺丁烯二酸和至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体，

[0698] -使传输出部分氧化区的产物气体混合物任选地在其温度在冷却区通过直接和/或间接冷却降低之后传输穿过吸收区 I，其中与产物气体混合物并流或逆流传输的吸收剂 I，在产物气体混合物穿过吸收区 I 的路径中，通过吸收从产物气体混合物洗涤出次要成分苯甲酸、邻苯二甲酸和/或其酸酐和顺丁烯二酸和/或其酸酐以形成被吸收物 I，

[0699] -使被吸收物 I 从吸收区 I 排出且使传输出吸收区 I 的经洗涤的产物气体混合物传输穿过冷凝区 I，且在经洗涤的产物气体混合物穿过冷凝区 I 的路径中，通过其直接和/或间接冷却使也包含呈溶解形式的次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛的丙烯酸水溶液从经洗涤的产物气体混合物作为冷凝物 I 冷凝，前提是仍存在含有 CO_2 和水的残余气体混合物 I，该残余气体混合物 I 除至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体和作为次要成分的乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛之外，仍包含至少 10% 的量的于产物气体混合物中存在的丙烯酸。

[0700] -使至少部分冷凝物 I 作为吸收剂 I 传输至吸收区 I，且使任何剩余残余量的冷凝物 I 作为水性中间物 I 传输出冷凝区 I，

[0701] -使传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 传输穿过吸收区 II，其中水性碱金属碱作为吸收剂 II 与残余气体混合物 I 并流或逆流传输，且在残余气体混合物 I 穿过吸收区 II 的路径中，水性碱金属碱通过吸收不仅从残余气体混合物 I 中洗涤出丙烯酸而且洗涤出 CO_2，以及次要成分甲酸、乙酸、丙酸、丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛，以形成碱金属丙烯酸水溶液作为被吸收物 II，留下残余气体混合物 II，所述残余气体混合物 II 除至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体和剩余量的丙烯酸之外还包含水，

[0702] -使残余气体混合物 II 传输出吸收区 II，且从吸收区 II 取出被吸收物 II 作为水性中间物 II，

[0703] -如果无水性中间物 I 被传输出冷凝区 I，则水性中间物 II 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物 II 移出剩余水相萃余物 II 作为包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液，

[0704] -如果水性中间物 I 被传输出冷凝区 I，则水性中间物 II 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物 II 移出剩余水相萃余物 II，且水性中间物 I 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从形成的有机萃取物 I 移出剩余水相萃余物 I，且结合(合并)水相萃余物 II 和水相萃余物 I 以得到包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液，任

选地从该目标产物水溶液脱除 CO_2，

[0705] 或

[0706] -结合(合并)水性中间物 II 和水性中间物 I 以得到水性中间物 III，且任选地预先脱除 CO_2的水性中间物 III 中所存在的丙烯醛、苯甲醛和 2-糠醛次要成分通过用有机萃取剂萃取而自其中吸收，且从所形成的有机萃取物 III 移出剩余水相萃余物 III 作为包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液。

[0707] 95. 根据实施方案 94 的方法，其中使产物气体混合物在其温度在冷却区通过用冷却液直接冷却降低之后传输穿过吸收区 I。

[0708] 96. 根据实施方案 95 的方法，其中冷却液和产物气体混合物以并流形式在冷却区中传输。

[0709] 97. 根据实施方案 95 或 96 的方法，其中吸收区 I 中所用的冷却液为已形成且自其中排出的被吸收物 I，且使经冷却的产物气体混合物以与用于冷却其的被吸收物 I 的混合物形式从冷却区传输至吸收区 I 中。

[0710] 98. 根据实施方案 97 的方法，其中用作冷却液的被吸收物 I 的温度为 90 至 120℃。

[0711] 99. 根据实施方案 94 至 98 中任一项的方法，其中包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物在其进入吸收区 I 时的温度为 90 至 180℃。

[0712] 100. 根据实施方案 94 至 99 中任一项的方法，其中包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物在其进入吸收区 I 时的温度为 95 至 170℃。

[0713] 101. 根据实施方案 94 至 100 中任一项的方法，其中包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物在其进入吸收区 I 时的温度为 100 至 150℃。

[0714] 102. 根据实施方案 94 至 101 中任一项的方法，其中包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物在其离开部分氧化区时的温度为 150 至 350℃。

[0715] 103. 根据实施方案 94 至 102 中任一项的方法，其中包含丙烯酸作为目标产物的产物气体混合物在其离开部分氧化区时的温度为 200 至 300℃。

[0716] 104. 根据实施方案 94 至 103 中任一项的方法，其中使吸收区 I 中的吸收剂 I 与传输穿过吸收区 I 的产物气体混合物以逆流形式传输，且吸收区 I 具有分离内件。

[0717] 105. 根据实施方案 104 的方法，其中吸收区 I 具有 1 至 5 个理论塔板。

[0718] 106. 根据实施方案 104 或 105 的方法，其中吸收区 I 具有 1 至 3 个理论塔板。

[0719] 107. 根据实施方案 94 至 106 中任一项的方法，其中吸收区 I 在与环境热隔绝下操作。

[0720] 108. 根据实施方案 94 至 107 中任一项的方法，其中所用的吸收剂 I 为在冷凝区 I 中形成且传输出冷凝区 I 的冷凝物 I。

[0721] 109. 根据实施方案 108 的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含至少 20 重量％的丙烯酸。

[0722] 110. 根据实施方案 108 的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含至少 30 重量％的丙烯酸。

[0723] 111. 根据实施方案 108 的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含至少 40 重量％的丙烯酸。

[0724] 112. 根据实施方案 108 的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含至少 50 重量％的

丙烯酸。

[0725] 113. 根据实施方案 108 至 112 中任一项的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含≤ 95 重量 % 的丙烯酸。

[0726] 114. 根据实施方案 108 至 113 中任一项的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含≤ 90 重量 % 的丙烯酸。

[0727] 115. 根据实施方案 108 至 114 中任一项的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含 50 至 80 重量 % 的丙烯酸。

[0728] 116. 根据实施方案 108 至 115 中任一项的方法，其中冷凝物 I 基于其重量计包含 50 至 70 重量 % 的丙烯酸。

[0729] 117. 根据实施方案 94 至 116 中任一项的方法，其中吸收剂 I 在 40 至 70℃的温度下提供至吸收区 I。

[0730] 118. 根据实施方案 94 至 117 中任一项的方法，其中吸收剂 I 在 45 至 65℃的温度下提供至吸收区 I。

[0731] 119. 根据实施方案 94 至 118 中任一项的方法，其中无冷凝物 I 作为水性中间物 I 传输出冷凝区 I。

[0732] 120. 根据实施方案 94 至 119 中任一项的方法，其中在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物在冷凝区 I 中通过用冷却液直接冷却而冷却。

[0733] 121. 根据实施方案 120 的方法，其中从冷凝区 I 作为冷却液取出的冷凝物 I 在间接热交换器中冷却且随后再循环至冷凝区 I 中。

[0734] 122. 根据实施方案 121 的方法，其中从冷凝区 I 取出冷凝物 I 的温度与其再循环至冷凝区 I 中的温度之间的差异为 10 至 30℃。

[0735] 123. 根据实施方案 121 的方法，其中从冷凝区 I 取出冷凝物 I 的温度与其再循环至冷凝区 I 中的温度之间的差异为 15 至 25℃。

[0736] 124. 根据实施方案 120 至 123 中任一项的方法，其中冷凝区 I 具有分离内件且冷却液在冷凝区 I 中与已传输穿过冷凝区 I 且在吸收区 I 中洗涤的产物气体混合物以逆流形式传输。

[0737] 125. 根据实施方案 94 至 124 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 包含至少 10% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0738] 126. 根据实施方案 94 至 124 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 包含至少 15% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0739] 127. 根据实施方案 94 至 124 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 包含至少 20% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0740] 128. 根据实施方案 94 至 124 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 包含至少 25% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0741] 129. 根据实施方案 94 至 124 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 包含至少 30% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0742] 130. 根据实施方案 94 至 129 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混合物 I 包含≤ 99.8% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0743] 131. 根据实施方案 94 至 129 中任一项的方法，其中传输出冷凝区 I 的残余气体混

合物 I 包含≤ 99.5% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯酸。

[0744] 132. 根据实施方案 121 至 131 中任一项的方法，其中在通过用预先从冷凝区 I 取出的经冷却的冷凝物 I 直接冷却于吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物而在冷凝区 I 中冷凝丙烯酸水溶液时，另外叠加在水中吸收于吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物流中所存在的丙烯酸的操作。

[0745] 133. 根据实施方案 132 的方法，其中向冷凝区 I 提供的作为吸收剂的水流的流动速率（kg/h）小于同时向冷凝区 I 提供的作为冷却液的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率（kg/h）。

[0746] 134. 根据实施方案 133 的方法，其中水流的流动速率小于所提供的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率的 50%。

[0747] 135. 根据实施方案 133 的方法，其中水流的流动速率小于所提供的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率的 40%。

[0748] 136. 根据实施方案 133 的方法，其中水流的流动速率小于所提供的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率的 30%。

[0749] 137. 根据实施方案 133 的方法，其中水流的流动速率小于所提供的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率的 20%。

[0750] 138. 根据实施方案 133 至 137 中任一项的方法，其中水流的流动速率不小于所提供的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率的 1%。

[0751] 139. 根据实施方案 133 至 137 中任一项的方法，其中水流的流动速率不小于所提供的经冷却的冷凝物 I 流的流动速率的 5%。

[0752] 140. 根据实施方案 94 至 118 中任一项或根据实施方案 120 至 139 中任一项的方法，其中使水性中间物 I 传输出冷凝区 I。

[0753] 141. 根据实施方案 140 的方法，其中水性中间物 I 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量 TI 与水性中间物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量 TII 的摩尔比 M=TI/TII 为 >0 至 6:1。

[0754] 142. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 1:6 至 6:1。

[0755] 143. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 >0 至 5:1。

[0756] 144. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 1:5 至 5:1。

[0757] 145. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 >0 至 4:1。

[0758] 146. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 1:4 至 4:1。

[0759] 147. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 2:1 至 5:1。

[0760] 148. 根据实施方案 141 的方法，其中 M 为 2:1 至 4:1。

[0761] 149. 根据实施方案 94 至 148 中任一项的方法，其中包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液基于该水溶液的重量计包含 15 至 85 重量 % 的水。

[0762] 150. 根据实施方案 94 至 149 中任一项的方法，其中包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液基于该水溶液的重量计包含 30 至 80 重量 % 的水。

[0763] 151. 根据实施方案 94 至 150 中任一项的方法，其中包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液基于该水溶液的重量计包含 40 至 70 重量 % 的水。

[0764] 152. 根据实施方案 94 至 151 中任一项的方法，其中包含丙烯酸及其共轭碱的目标

产物水溶液基于该水溶液的重量计包含 50 至 65 重量％的水。

[0765] 153. 根据实施方案94至152中任一项的方法，其中包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液基于该水溶液的重量计包含至多 65 重量％的水。

[0766] 154. 根据实施方案94至152中任一项的方法，其中包含丙烯酸及其共轭碱的目标产物水溶液基于该水溶液的重量计包含至多 60 重量％的水。

[0767] 155. 根据实施方案94至154中任一项的方法，其中水性碱金属碱为包含至少一种选自如下的碱金属盐的以溶解或溶解和悬浮形式的水溶液：碱金属氧化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐和上述盐的水合物。

[0768] 156. 根据实施方案 155 的方法，其中至少一种碱金属盐为至少一种选自如下的盐：Li_2O、LiOH、$LiHCO_3$、Li_2CO_3、Na_2O、NaOH、$NaHCO_3$、Na_2CO_3、K_2O、KOH、$KHCO_3$、K_2CO_3和上述盐的水合物。

[0769] 157. 根据实施方案155或156的方法，其中至少一种碱金属盐为钾盐和/或钠盐。

[0770] 158. 根据实施方案 155 或 156 的方法，其中至少一种碱金属盐为钠盐。

[0771] 159. 根据实施方案155或156的方法，其中至少一种碱金属盐为KOH和/或NaOH。

[0772] 160. 根据实施方案 155 或 156 的方法，其中至少一种碱金属盐为 NaOH。

[0773] 161. 根据实施方案 155 至 160 中任一项的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含至少 10 重量％的至少一种碱金属盐。

[0774] 162. 根据实施方案 155 至 160 中任一项的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含至少 20 重量％的至少一种碱金属盐。

[0775] 163. 根据实施方案 155 至 160 中任一项的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含至少 30 重量％的至少一种碱金属盐。

[0776] 164. 根据实施方案 155 至 160 中任一项的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含至少 40 重量％的至少一种碱金属盐。

[0777] 165. 根据实施方案 155 至 164 中任一项的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含至多 60 重量％的至少一种碱金属盐。

[0778] 166. 根据实施方案 155 至 164 中任一项的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含至多 50 重量％的至少一种碱金属盐。

[0779] 167. 根据实施方案 155 的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含 20 至 40 重量％的 NaOH 和/或 KOH。

[0780] 168. 根据实施方案 155 的方法，其中水性碱金属碱基于其重量计包含 20 至 30 重量％的 NaOH 和/或 KOH。

[0781] 169. 根据实施方案 94 至 168 中任一项的方法，其中吸收剂 II 在 0 至 60℃的温度下提供至吸收区 II。

[0782] 170. 根据实施方案 94 至 169 中任一项的方法，其中吸收剂 II 在 5 至 60℃的温度下提供至吸收区 II。

[0783] 171. 根据实施方案 94 至 170 中任一项的方法，其中吸收剂 II 在 10 至 50℃的温度下提供至吸收区 II。

[0784] 172. 根据实施方案 94 至 171 中任一项的方法，其中吸收剂 II 在 15 至 40℃的温度下提供至吸收区 II。

[0785] 173. 根据实施方案 94 至 172 中任一项的方法，其中吸收剂 II 在 15 至 30℃的温度下提供至吸收区 II。

[0786] 174. 根据实施方案 94 至 173 中任一项的方法，其中吸收剂 II 的 pH 至少为 8。

[0787] 175. 根据实施方案 94 至 173 中任一项的方法，其中吸收剂 II 的 pH 至少为 10。

[0788] 176. 根据实施方案 94 至 173 中任一项的方法，其中吸收剂 II 的 pH 至少为 12。

[0789] 177. 根据实施方案 94 至 173 中任一项的方法，其中吸收剂 II 的 pH 至少为 14。

[0790] 178. 根据实施方案 94 至 177 中任一项的方法，其中吸收剂 II 和传输出冷凝区 I 且穿过吸收区 II 的残余气体混合物 I 彼此以逆流形式在吸收区 II 内传输。

[0791] 179. 根据实施方案 178 的方法，其中吸收区 II 具有分离内件。

[0792] 180. 根据实施方案 94 至 179 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 至少为 20:100。

[0793] 181. 根据实施方案 94 至 180 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 至少为 40:100。

[0794] 182. 根据实施方案 94 至 181 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 至少为 60:100。

[0795] 183. 根据实施方案 94 至 182 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 为≤ 200:100。

[0796] 184. 根据实施方案 94 至 183 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 为≤ 150:100。

[0797] 185. 根据实施方案 94 至 184 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 为≤ 110:100。

[0798] 186. 根据实施方案 94 至 181 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 为 50-95:100。

[0799] 187. 根据实施方案 94 至 181 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 为 60-85:100。

[0800] 188. 根据实施方案 94 至 181 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与在吸收区 I 中经洗涤的产物气体混合物中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII 的摩尔比 MR=TAI/TAII 为 65-75:100。

[0801] 189. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 50:100。

[0802] 190. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 70:100。

[0803] 191. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 90:100。

[0804] 192. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 100:100。

[0805] 193. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 150:100。

[0806] 194. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 200:100。

[0807] 195. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 250:100。

[0808] 196. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≥ 300:100。

[0809] 197. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≤ 1000:100。

[0810] 198. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≤ 800:100。

[0811] 199. 根据实施方案 94 至 188 中任一项的方法，其中吸收剂 II 中所存在的碱金属阳离子的摩尔总量 TAI 与残余气体混合物 I 中所存在的丙烯酸的摩尔总量 TAII* 的摩尔比 MR*=TAI/TAII* 为≤ 600:100。

[0812] 200. 根据实施方案 94 至 199 中任一项的方法，其中吸收区 II 中的理论塔板数至多为 5。

[0813] 201. 根据实施方案 200 的方法，其中吸收区 II 中的理论塔板数至少为 1。

[0814] 202. 根据实施方案 94 至 201 中任一项的方法，其中在吸收区 II 中吸收时叠加通过直接和 / 或间接冷却来冷却传输穿过吸收区 II 的残余气体混合物 I 的操作。

[0815] 203. 根据实施方案 202 的方法，其中冷却通过用冷却液直接冷却进行。

[0816] 204. 根据实施方案 203 的方法，其中冷却液为从吸收区 II 取出、在间接热交换器中冷却且随后再循环至吸收区 II 中的被吸收物 II。

[0817] 205. 根据实施方案 204 的方法，其中从吸收区 II 取出被吸收物 II 的温度与在其

流过间接热交换器之后以经冷却形式再循环至吸收区 II 中的温度之间的差异为 5 至 30℃。

[0818] 206. 根据实施方案 204 的方法，其中从吸收区 II 取出被吸收物 II 的温度与在其流过间接热交换器之后以经冷却形式再循环至吸收区 II 中的温度之间的差异为 5 至 15℃。

[0819] 207. 根据实施方案 94 至 206 中任一项的方法，其中传输出吸收区 II 的水性中间物 II 的温度为 40 至 60℃。

[0820] 208. 根据实施方案 94 至 207 中任一项的方法，其中传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 包含至少 60% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0821] 209. 根据实施方案 94 至 207 中任一项的方法，其中传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 包含至少 70% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0822] 210. 根据实施方案 94 至 207 中任一项的方法，其中传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 包含至少 80% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0823] 211. 根据实施方案 94 至 207 中任一项的方法，其中传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 包含至少 90% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0824] 212. 根据实施方案 94 至 211 中任一项的方法，其中使残余气体混合物 II 的一部分作为循环气体再循环至部分氧化区的反应气体输入混合物中。

[0825] 213. 根据实施方案 94 至 211 中任一项的方法，其中使传输出吸收区 II 的残余气体混合物 II 传输穿过冷凝区 II，且在残余气体混合物 II 穿过冷凝区 II 的路径中，通过直接和 / 或间接冷却使水性冷凝物 II 从残余气体混合物 II 冷凝出，形成冷凝物 II 且使冷凝中保持气态形式的残余气体混合物作为残余气体混合物 III 传输出冷凝区 II。

[0826] 214. 根据实施方案 213 的方法，其中传输出冷凝区 II 的冷凝物 II 的温度为 30 至 50℃。

[0827] 215. 根据实施方案 213 或 214 的方法，其中残余气体混合物 II 通过用冷却液直接冷却而冷却。

[0828] 216. 根据实施方案 215 的方法，其中从冷凝区 II 取出的冷却液为在间接热交换器中冷却且随后再循环至冷凝区 II 中的冷凝物 II。

[0829] 217. 根据实施方案 216 的方法，其中从冷凝区 II 取出冷凝物 II 的温度与冷凝物 II 在穿过间接热交换器之后以经冷却形式再循环至冷凝区 II 中的温度之间的差异为 5 至 30℃。

[0830] 218. 根据实施方案 216 的方法，其中从冷凝区 II 取出冷凝物 II 的温度与冷凝物 II 在穿过间接热交换器之后以经冷却形式再循环至冷凝区 II 中的温度之间的差异为 5 至 15℃。

[0831] 219. 根据实施方案 216 至 218 中任一项的方法，其中冷凝物 II 在穿过间接热交换器之后的温度为 20 至 40℃。

[0832] 220. 根据实施方案 215 至 219 中任一项的方法，其中使冷却液在冷凝区 II 中与传输穿过冷凝区 II 的残余气体混合物 II 以逆流形式传输。

[0833] 221. 根据实施方案 213 至 220 中任一项的方法，其中使冷凝物 II 传输出冷凝区 II 且提供至用作吸收剂 II 的水性碱金属碱的制备操作中和 / 或进一步提供至吸收区 II 的吸收剂 II 中。

[0834] 222. 根据实施方案 213 至 221 中任一项的方法，其中冷凝区 II 具有分离内件。

[0835] 223. 根据实施方案 213 至 222 中任一项的方法，其中残余气体混合物 III 包含至少 60% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0836] 224. 根据实施方案 213 至 222 中任一项的方法，其中残余气体混合物 III 包含至少 70% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0837] 225. 根据实施方案 213 至 222 中任一项的方法，其中残余气体混合物 III 包含至少 80% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0838] 226. 根据实施方案 213 至 222 中任一项的方法，其中残余气体混合物 III 包含至少 90% 的传输出部分氧化区的产物气体混合物中所存在的丙烯醛。

[0839] 227. 根据实施方案 213 至 226 中任一项的方法，其中使残余气体混合物 III 的一部分作为循环气体再循环至部分氧化区的反应气体输入混合物中。

[0840] 228. 根据实施方案 94 至 227 中任一项的方法，其中不同于 CO_2 和水且存在于反应气体输入混合物中的至少一种惰性稀释气体在标准压力下的沸点为≤ -10℃。

[0841] 229. 根据实施方案 94 至 228 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含 30 至 90 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0842] 230. 根据实施方案 229 的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含 40 至 90 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0843] 231. 根据实施方案 94 至 230 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含 60 至 85 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0844] 232. 根据实施方案 94 至 231 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含 70 至 85 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0845] 233. 根据实施方案 94 至 229 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 30 至 90 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0846] 234. 根据实施方案 94 至 230 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 40 至 90 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0847] 235. 根据实施方案 94 至 231 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 60 至 85 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0848] 236. 根据实施方案 94 至 232 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 70 至 85 体积 % 的至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体。

[0849] 237. 根据实施方案 94 至 236 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含至少 0.05 体积 % 的 CO_2。

[0850] 238. 根据实施方案 94 至 237 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 0.1 至 20 体积 % 的 CO_2。

[0851] 239. 根据实施方案 94 至 238 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 0.2 至 10 体积 % 的 CO_2。

[0852] 240. 根据实施方案 94 至 239 中任一项的方法，其中至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体由其总量的至少 60 体积 % 的量的分子氮组成。

[0853] 241. 根据实施方案 94 至 239 中任一项的方法，其中至少一种除 CO_2 和水之外的惰性稀释气体由其总量的至少 80 体积 % 的量的分子氮组成。

[0854] 242. 根据实施方案 94 至 239 中任一项的方法，其中至少一种除 CO_2 和水之外的惰

性稀释气体由其总量的至少 90 体积 % 的量的分子氮组成。

[0855] 243. 根据实施方案 94 至 239 中任一项的方法，其中至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体由其总量的至少 95 体积 % 的量的分子氮组成。

[0856] 244. 根据实施方案 94 至 239 中任一项的方法，其中至少一种除 CO_2和水之外的惰性稀释气体由其总量的最高达 50 体积 % 的量的丙烷组成。

[0857] 245. 根据实施方案 94 至 244 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 1 至 50 体积 % 的 H_2O。

[0858] 246. 根据实施方案 94 至 245 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 3 至 25 体积 % 的 H_2O。

[0859] 247. 根据实施方案 94 至 246 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 0.5 至 20 体积 % 的丙烯酸。

[0860] 248. 根据实施方案 94 至 247 中任一项的方法，其中部分氧化区的产物气体混合物基于其体积计包含 2 至 15 体积 % 的丙烯酸。

[0861] 249. 根据实施方案 94 至 248 中任一项的方法，其中该方法的不同区域中的工作压力在 0.5 至 5 巴范围内。

[0862] 250. 根据实施方案 94 至 249 中任一项的方法，其中该方法的不同区域中的工作压力在 1.05 至 4 巴范围内。

[0863] 251. 根据实施方案 94 至 250 中任一项的方法，其中该方法的不同区域中的工作压力在 1.1 至 3 巴范围内。

[0864] 252. 根据实施方案 94 至 251 中任一项的方法，其中该方法的不同区域中的工作压力在 1.5 至 3 巴范围内。

[0865] 253. 根据实施方案 94 至 252 中任一项的方法，其中将吸收区 I、冷凝区 I、吸收区 II 和任选另外的冷凝区 II 配置为存在于同一分离塔中且以上述次序层叠排列的塔区段，且使产物气体混合物从底部向上流过分离塔。

[0866] 254. 根据实施方案 253 的方法，其中形成吸收区或冷凝区的塔区段与沿向上方向与其邻接的塔区段的至少一个烟囱式塔盘划界。

[0867] 255. 根据实施方案 254 的方法，其中将形成冷凝区 I 的塔区段与形成吸收区 II 的塔区段划界的烟囱式塔盘对形成吸收区 II 的塔区段中所形成的被吸收物 II 具有不透性。

[0868] 256. 根据实施方案 254 或 255 的方法，其中将形成吸收区 I 的塔区段与形成冷凝区 I 的塔区段划界的烟囱式塔盘对形成冷凝区 I 的塔区段中所形成的冷凝物 I 具有可透性。

[0869] 257. 根据实施方案 254 至 256 中任一项的方法，其中将形成吸收区 II 的塔区段与形成冷凝区 II 的塔区段划界的烟囱式塔盘对形成冷凝区 II 的塔区段中所形成的冷凝物 II 具有可透性。

[0870] 258. 根据实施方案 94 至 118 或 120 至 257 中任一项的方法，其中将传输出冷凝区 I 的水性中间物 I 与传输出吸收区 II 的水性中间物 II 结合，得到水性中间物 III，且对水性中间物 III 进行 CO_2脱除。

[0871] 259. 根据实施方案 258 的方法，其中水性中间物 III 的 CO_2脱除在 95 至 115℃的温度下执行。

[0872] 260. 根据实施方案 259 的方法，其中水性中间物 III 的 CO_2脱除在 100 至 110℃的温度下执行。

[0873] 261. 根据实施方案 258 至 260 中任一项的方法，其中在水性中间物 III 的 CO_2脱除结束之后，将分子氧溶解于水性中间物 III 中。

[0874] 262. 根据实施方案 94 至 261 中任一项的方法，其中在萃取塔中对任选已预先脱气以移除 CO_2的水性中间物 III、或水性中间物 II、水性中间物 I 和水性中间物 II 进行萃取。

[0875] 263. 根据实施方案 262 的方法，其中萃取塔为脉冲式筛盘塔。

[0876] 264. 根据实施方案 262 或 263 的方法，其中萃取塔中所存在的连续相的总体积 V_C与萃取塔中所存在的分散相的总体积 V_D的比例 $V_C:V_D$为 10:1 至 1.1:1。

[0877] 265. 根据实施方案 264 的方法，其中比例 $V_C:V_D$为 5:1 至 1.5:1。

[0878] 266. 根据实施方案 262 至 265 中任一项的方法，其中将特定水性中间物和有机萃取剂在 1 至 80℃范围内的温度下提供至萃取塔中。

[0879] 267. 根据实施方案 266 的方法，其中将特定水性中间物提供至萃取塔的温度与将有机萃取剂提供至萃取塔的温度之间的温度差异至多为 20℃。

[0880] 268. 根据实施方案 267 的方法，其中温度差异为 0 至 15℃。

[0881] 269. 根据实施方案 267 的方法，其中温度差异为 0 至 10℃。

[0882] 270. 根据实施方案 262 至 269 中任一项的方法，其中萃取塔具有 1 至 15 个理论塔板。

[0883] 271. 根据实施方案 270 的方法，其中萃取塔具有 3 至 10 个理论塔板。

[0884] 272. 根据实施方案 270 或 271 的方法，其中萃取塔具有 4 至 8 个理论塔板。

[0885] 273. 根据实施方案 262 至 272 中任一项的方法，其中将有机萃取剂以质量流率 M_O[kg/h]提供至萃取塔且将各水性中间物以质量流率 M_Z[kg/h]提供至萃取塔，且比例 $M_O:M_Z$为 0.1 至 10。

[0886] 274. 根据实施方案 273 的方法，其中比例 $M_O:M_Z$为 0.1 至 5。

[0887] 275. 根据实施方案 273 或 274 的方法，其中比例 $M_O:M_Z$为 0.1 至 2。

[0888] 276. 根据实施方案 273 至 275 中任一项的方法，其中比例 $M_O:M_Z$为 0.1 至 1。

[0889] 277. 根据实施方案 262 至 276 中任一项的方法，其中将特定水性中间物作为分散相提供至萃取塔且将有机萃取剂作为连续相提供至萃取塔。

[0890] 278. 根据实施方案 94 至 277 中任一项的方法，其中有机萃取剂在 20℃和标准压力下于水中的溶解度基于该溶液的重量计小于 7 质量％。

[0891] 279. 根据实施方案 94 至 277 中任一项的方法，其中有机萃取剂在 20℃和标准压力下于水中的溶解度基于该溶液的重量计小于 5 质量％。

[0892] 280. 根据实施方案 94 至 277 中任一项的方法，其中有机萃取剂在 20℃和标准压力下于水中的溶解度基于该溶液的重量计小于 1 质量％。

[0893] 281. 根据实施方案 94 至 280 中任一项的方法，其中有机萃取剂不具有任何氨基 $-NH_2$、任何磺基 $-SO_3$、任何羧基 -COOH 或任何酸酐基团 -COOCO-。

[0894] 282. 根据实施方案 94 至 281 中任一项的方法，其中有机萃取剂为至少一种选自如下的有机溶剂：

[0895] 芳族烃；烷基取代的芳族烃；卤化芳族烃；直链、支链和环状石蜡烃；卤化石蜡烃；

芳族烃的烷基醚；芳族烃的芳基醚；具有至少 4 个碳原子的脂族和脂环族醚；芳族羰基化合物；具有至少 5 个碳原子的脂族和脂环族酮；脂族 C_1-C_4单羧酸与 C_1-C_6烷醇或环烷醇的酯；卤化烷醇；卤化芳基取代的烷醇；及脂族、烯属和芳族二羧酸的二烷酯。

[0896] 283. 根据实施方案 94 至 282 中任一项的方法，其中有机萃取剂为至少一种选自如下的有机溶剂：

[0897] 苯、联苯、甲苯、乙基苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丙基苯、单氯苯、单溴苯、单氟苯、己烷、庚烷、辛烷、环己烷、十四烷、石油醚、汽油馏分、氯仿、二氯甲烷、氯乙烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷、二氯丙烷、1,3-二氯丙烷、1,2-二氯丙烷、三氯乙烷、2,4-二叔丁基苯酚、2,6-二叔丁基苯酚、苯甲醚、二苯醚、乙醚、甲基叔丁醚、二异丙醚、二正丁醚、乙基叔丁醚、二苯甲酮、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮、甲基异戊基酮、二乙基酮、乙基丙基酮、乙基丁基酮、二异丙基酮、二异丁基酮、环己酮、三甲基环己酮、甲酸异丁酯、乙酸乙酯、乙酸异丁酯、乙酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸环己酯、乙酸正己酯、丙酸异丁酯、丁酸异丁酯、异丁酸异丁酯、六氟 -2- 苯基 -2- 丙醇、顺丁烯二酸二乙酯、邻苯二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二乙酯。

[0898] 284. 根据实施方案 94 至 282 中任一项的方法，其中有机萃取剂为至少一种选自如下的有机溶剂：1,3-二氯丙烷、1,2-二氯丙烷、1,1-二氯乙烷、2,4-二叔丁基苯酚与 2,6-二叔丁基苯酚的低共熔混合物、Diphyl、甲苯、氯苯、氟苯和苯。

[0899] 285. 根据实施方案 94 至 284 中任一项的方法，其中有机萃取剂在萃取条件下的动态粘度在 0.3mPa·s 至 50mPa·s 范围内。

[0900] 286. 根据实施方案 94 至 285 中任一项的方法，其中有机萃取剂在萃取条件下的动态粘度在 0.3mPa·s 至 1mPa·s 范围内。

[0901] 287. 根据实施方案 94 至 286 中任一项的方法，其中在萃取条件下有机萃取剂的质量密度与特定水性中间物的质量密度之间的差异为≥ 10kg/m^3且≤ 300kg/m^3。

[0902] 288. 根据实施方案 94 至 287 中任一项的方法，其中在萃取条件下有机萃取剂的质量密度与特定水性中间物的质量密度之间的差异为≥ 15kg/m^3且≤ 250kg/m^3。

[0903] 289. 根据实施方案 94 至 288 中任一项的方法，其中在萃取条件下有机萃取剂的质量密度与特定水性中间物的质量密度之间的差异为≥ 25kg/m^3且≤ 200kg/m^3。

[0904] 290. 根据实施方案 94 至 289 中任一项的方法，其中在萃取条件下有机萃取剂的质量密度与特定水性中间物的质量密度之间的差异为≥ 30kg/m^3且≤ 150kg/m^3。

[0905] 291. 根据实施方案 94 至 290 中任一项的方法，其中在萃取条件下有机萃取剂的质量密度与特定水性中间物的质量密度之间的差异为≥ 40kg/m^3且≤ 150kg/m^3。

[0906] 292. 根据实施方案 94 至 291 中任一项的方法，其中在萃取条件下有机萃取剂的质量密度与特定水性中间物的质量密度之间的差异为≥ 50kg/m^3且≤ 150kg/m^3。

[0907] 293. 根据实施方案 94 至 292 中任一项的方法，其中从特定有机萃取物移出的水相萃余物包含呈溶解形式的有机萃取剂，且通过萃取、吸收和 / 或精馏从水相萃余物移出以溶解形式存在的有机萃取剂。

[0908] 294. 根据实施方案 293 的方法，其中使移出的有机萃取剂再循环至特定水性中间物的萃取中。

[0909] 295. 根据实施方案 293 的方法，其中有机萃取剂通过精馏而从水相萃余物移出且

再循环至根据实施方案 262 至 277 中任一项的方法的萃取塔中。

[0910] 296. 根据实施方案 293 至 295 中任一项的方法，其中有机萃取剂是通过精馏而从水相萃余物移出且精馏移出是在具有分离内件且仅具有汽提段的精馏塔中执行。

[0911] 297. 根据实施方案 296 的方法，其中将精馏塔的水相萃余物提供至其最上方的理论塔板中。

[0912] 298. 根据实施方案 94 至 297 中任一项的方法，其中将特定有机萃取物中所存在的萃取剂从有机萃取物移出且再循环至特定水性中间物的萃取中。

[0913] 299. 根据实施方案 298 的方法，其中从有机萃取物移出萃取剂是通过在具有汽提段和精馏段的精馏塔中精馏而来执行。

[0914] 300. 根据实施方案 299 的方法，其中在标准压力下有机萃取剂的沸点大于在适当压力下苯甲醛的沸点，且向萃取塔的中间部分或中间部分以下但在塔底以上至少 2 个理论塔板处提供有机萃取物，且从精馏塔的底部取出所移出的有机萃取剂。

[0915] 301. 根据实施方案 300 的方法，其中将精馏塔的汽提段配置为侧馏分塔，其中在塔顶和向精馏塔提供有机萃取物的点之间存在收集塔盘，且将收集塔盘上积聚的液体的一部分传输出精馏塔，作为醛出口。

[0916] 302. 根据实施方案 299 的方法，其中在标准压力下有机萃取剂的沸点低于在适当压力下丙烯酸的沸点，且向精馏塔的中间部分或中间部分以上但塔顶以下至少 2 个理论塔板处提供有机萃取物，且从萃取塔的塔顶取出所移出的有机萃取剂。

[0917] 303. 根据实施方案 94 至 302 中任一项的方法，其中从吸收区 I 排出的被吸收物 I 包含呈单体形式和呈自身迈克尔加合物形式的丙烯酸，且将吸收区 I 排出的被吸收物 I 的一部分提供至回收单元中以回收以单体形式和以自身迈克尔加合物形式存在于被吸收物 I 中的丙烯酸。

[0918] 304. 根据实施方案 303 的方法，其中回收单元为回收塔，且将被吸收物 I 进料至回收塔的底部。

[0919] 305. 根据实施方案 304 的方法，其中回收塔底部的温度为 140 至 230℃。

[0920] 306. 根据实施方案 304 或 305 的方法，其中回收塔底部的温度为 160 至 210℃。

[0921] 307. 根据实施方案 304 至 306 中任一项的方法，其中回收塔具有分离内件或无分离内件。

[0922] 308. 根据实施方案 304 至 307 中任一项的方法，其中在回收塔中，将包含丙烯酸的低沸物馏分转化为蒸汽相且将该蒸汽相传输至吸收区 I 中。

[0923] 309. 根据实施方案 304 至 307 中任一项的方法，其中传输出部分氧化区的产物气体混合物在其传输穿过吸收区 I 之前在冷却区中冷却，且在回收塔中，使包含丙烯酸的低沸物馏分转化为蒸汽相，且使该蒸汽相与产物气体混合物一起传输至冷却区中。

[0924] 310. 根据实施方案 94 至 309 中任一项的方法，其中至少一种 C_3 前驱体化合物为丙烷、丙烯、丙烯醛、丙酸、丙醇、丙醛和 / 或甘油。

[0925] 311. 根据实施方案 94 至 310 中任一项的方法，其中至少一种 C_3 前驱体化合物在反应气体输入混合物中的比例为 4 至 20 体积 %。

[0926] 312. 根据实施方案 94 至 311 中任一项的方法，其中至少一种 C_3 前驱体化合物在反应气体输入混合物中的比例为 5 至 15 体积 %。

[0927] 313. 根据实施方案 94 至 312 中任一项的方法，其中至少一种 C_3 前驱体化合物在反应气体输入混合物中的比例为 6 至 12 体积 %。

[0928] 314. 根据实施方案 94 至 313 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于部分氧化反应的化学计量计具有过量的分子氧。

[0929] 315. 根据实施方案 94 至 314 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计具有至少 1 体积 % 的水。

[0930] 316. 根据实施方案 94 至 315 中任一项的方法，其中至少一种 C_3 前驱体化合物为丙烯和 / 或丙烯醛。

[0931] 317. 根据实施方案 94 至 316 中任一项的方法，其中至少一种 C_3 前驱体化合物为丙烯。

[0932] 318. 根据实施方案 316 或 317 的方法，其中丙烯已通过使丙烷经非均相催化的部分脱氢和 / 或氧化脱氢产生丙烯的方法获得且与未转化的丙烷一起存在于用于部分氧化区的反应气体输入混合物中。

[0933] 319. 根据实施方案 318 的方法，其中使残余气体混合物 II 或残余气体混合物 III 的至少一部分再循环至非均相催化的部分脱氢和 / 或氧化脱氢的过程中。

[0934] 320. 根据实施方案 317 的方法，其中用于存在于反应气体输入混合物中的丙烯的来源为聚合级丙烯或化学级丙烯。

[0935] 321. 根据实施方案 317 至 320 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物包含 4 至 20 体积 % 的丙烯。

[0936] 322. 根据实施方案 317 至 321 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物包含 5 至 15 体积 % 的丙烯。

[0937] 323. 根据实施方案 317 至 322 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物包含 6 至 12 体积 % 的丙烯。

[0938] 324. 根据实施方案 317 至 323 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含 >0 至 3mol% 的环丙烷。

[0939] 325. 根据实施方案 317 至 324 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含≥ 10 摩尔 ppb 至 $3m_o$1% 的环丙烷。

[0940] 326. 根据实施方案 317 至 325 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含≥ 50 摩尔 ppb 至 $2m_o$1% 的环丙烷。

[0941] 327. 根据实施方案 317 至 326 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含≥ 100 摩尔 ppb 至 $1m_o$1% 的环丙烷。

[0942] 328. 根据实施方案 317 至 327 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含≥ 1 摩尔 ppm 至 $0.8m_o$1% 的环丙烷。

[0943] 329. 根据实施方案 317 至 328 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其中所存在的丙烯的摩尔量计包含≥ 10 摩尔 ppm 至 $0.5m_o$1% 的环丙烷。

[0944] 330. 根据实施方案 317 至 329 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 1 体积 % 的水。

[0945] 331. 根据实施方案 317 至 330 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 2 体积 % 的水。

[0946] 332. 根据实施方案 317 至 331 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 3 体积％的水。

[0947] 333. 根据实施方案 317 至 332 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 4 体积％的水。

[0948] 334. 根据实施方案 317 至 333 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 5 体积％的水。

[0949] 335. 根据实施方案 317 至 334 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 7 体积％的水。

[0950] 336. 根据实施方案 317 至 335 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 9 体积％的水。

[0951] 337. 根据实施方案 317 至 336 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至少 15 体积％的水。

[0952] 338. 根据实施方案 317 至 337 中任一项的方法，其中反应气体输入混合物基于其体积计包含至多 30 体积％的水。

[0953] 339. 根据实施方案 317 至 338 中任一项的方法，其中部分氧化区包含第一反应阶段 1 和第二反应阶段 2，反应阶段 1 包括将反应气体输入混合物中所存在的丙烯基本上部分氧化为丙烯醛，且反应阶段 2 包括将反应阶段 1 中所形成的丙烯醛基本上部分氧化为丙烯酸。

[0954] 340. 根据实施方案 339 的方法，其中使反应阶段 1 中所形成的丙烯醛在反应阶段 2 中部分氧化为丙烯酸而无需从反应阶段 1 的产物气体混合物中预先移出。

[0955] 341. 根据实施方案 317 至 340 中任一项的方法，其中反应阶段 1 具有固定催化剂床 1，所述催化剂具有至少一种包含 Mo、Fe 和 Bi 的多金属氧化物作为活性组合物。

[0956] 342. 根据实施方案 317 至 341 中任一项的方法，其中反应阶段 2 具有固定催化剂床 2，所述催化剂具有至少一种包含 Mo 和 V 的多金属氧化物作为活性组合物。

[0957] 343. 根据实施方案 341 或 342 的方法，其中将丙烯提供至反应阶段 1 中作为包含 O_2:C_3H_6摩尔比例≥ 1 的分子氧和丙烯的反应气体输入混合物的一部分，且使反应气体输入混合物在 250 至 490℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 1。

[0958] 344. 根据实施方案 341 至 343 中任一项的方法，其中将丙烯提供至反应阶段 1 中作为包含 O_2:C_3H_6摩尔比例≥ 1 的分子氧和丙烯的反应气体输入混合物的一部分，且使反应气体输入混合物在 270 至 450℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 1。

[0959] 345. 根据实施方案 341 至 344 中任一项的方法，其中将丙烯提供至反应阶段 1 中作为包含 O_2:C_3H_6摩尔比例≥ 1 的分子氧和丙烯的反应气体输入混合物的一部分，且使反应气体输入混合物在 280 至 420℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 1。

[0960] 346. 根据实施方案 341 至 345 中任一项的方法，其中将丙烯提供至反应阶段 1 中作为包含 O_2:C_3H_6摩尔比例≥ 1 的分子氧和丙烯的反应气体输入混合物的一部分，且使反应气体输入混合物在 300 至 380℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 1。

[0961] 347. 根据实施方案 341 至 346 中任一项的方法，其中将丙烯醛提供至反应阶段 2 中作为包含 O_2:C_3H_4O摩尔比例≥ 0.5 的分子氧和丙烯醛的反应气体输入混合物 2 的一部分，且使反应气体输入混合物 2 在 180 至 390℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 2。

[0962] 348. 根据实施方案 341 至 347 中任一项的方法，其中将丙烯醛提供至反应阶段 2 中作为包含 O_2:C_3H_4O 摩尔比例≥ 0.5 的分子氧和丙烯醛的反应气体输入混合物 2 的一部分，且使反应气体输入混合物 2 在 200 至 370℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 2。

[0963] 349. 根据实施方案 341 至 348 中任一项的方法，其中将丙烯醛提供至反应阶段 2 中作为包含 O_2:C_3H_4O 摩尔比例≥ 0.5 的分子氧和丙烯醛的反应气体输入混合物 2 的一部分，且使反应气体输入混合物 2 在 200 至 320℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 2。

[0964] 350. 根据实施方案 341 至 349 中任一项的方法，其中将丙烯醛提供至反应阶段 2 中作为包含 O_2:C_3H_4O 摩尔比例≥ 0.5 的分子氧和丙烯醛的反应气体输入混合物 2 的一部分，且使反应气体输入混合物 2 在 220 至 300℃范围内的温度下传输穿过固定催化剂床 2。

[0965] 351. 根据实施方案 341 至 350 中任一项的方法，其中第一反应阶段中的丙烯转化率基于包含丙烯的反应气体输入混合物穿过第一反应阶段的单程计为≥ 80mol%。

[0966] 352. 根据实施方案 341 至 351 中任一项的方法，其中第一反应阶段中的丙烯转化率基于包含丙烯的反应气体输入混合物穿过第一反应阶段的单程计为≥ 90mol%。

[0967] 353. 根据实施方案 341 至 352 中任一项的方法，其中第一反应阶段中的丙烯转化率基于包含丙烯的反应气体输入混合物穿过第一反应阶段的单程计为≤ 99.9mol%。

[0968] 354. 根据实施方案 341 至 353 中任一项的方法，其中第二反应阶段中的丙烯醛转化率基于丙烯醛穿过第二反应阶段的单程计为≥ 80mol%。

[0969] 355. 根据实施方案 341 至 353 中任一项的方法，其中第二反应阶段中的丙烯醛转化率基于丙烯醛穿过第二反应阶段的单程计为≥ 90mol%。

[0970] 356. 根据实施方案 341 至 355 中任一项的方法，其中第二反应阶段中的丙烯醛转化率基于丙烯醛穿过第二反应阶段的单程计为≤ 99.99mol%。

[0971] 357. 根据实施方案 343 至 357 中任一项的方法，其中将丙烯提供至反应阶段 1 中作为包含 O_2:C_3H_6 摩尔比例≥ 1 且≤ 3 的分子氧和丙烯的反应气体输入混合物的一部分。

[0972] 358. 根据实施方案 343 至 357 中任一项的方法，其中将丙烯醛提供至反应阶段 2 中作为包含 O_2:C_3H_4O 摩尔比例≥ 0.5 且≤ 2 的分子氧和丙烯醛的反应气体输入混合物 2 的一部分。

[0973] 359. 根据实施方案 341 至 358 中任一项的方法，其中反应阶段 1 具有固定催化剂床 1，所述催化剂具有至少一种包含 Mo、Fe 和 Bi 且具有通式 I 的多金属氧化物作为活性组合物

[0974] $Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n$ (I)

[0975] 其中变量各如下定义：

[0976] X^1= 镍和 / 或钴，

[0977] X^2= 铊、碱金属和 / 或碱土金属，

[0978] X^3= 锌、磷、砷、硼、锑、锡、铈、铅和 / 或钨，

[0979] X^4= 硅、铝、钛和 / 或锆，

[0980] a=0.5 至 5，

[0981] b=0.01 至 5，优选 2 至 4，

[0982] c=0 至 10，优选 3 至 10，

[0983] d=0 至 2，优选 0.02 至 2，

[0984] e=0 至 8，优选 0 至 5，

[0985] f=0 至 10，且

[0986] n= 由 I 中非氧元素的化合价和次数确定的数值。

[0987] 360. 根据实施方案 341 至 349 中任一项的方法，其中反应阶段 2 具有固定催化剂床 2，所述催化剂具有至少一种包含 Mo 和 V 且具有通式 II 的多金属氧化物作为活性组合物

[0988] $Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_n$ (II)

[0989] 其中变量各如下定义：

[0990] X^1=W、Nb、Ta、Cr 和 / 或 Ce，

[0991] X^2=Cu、Ni、Co、Fe、Mn 和 / 或 Zn，

[0992] X^3=Sb 和 / 或 Bi，

[0993] X^4= 一种或多种碱金属，

[0994] X^5= 一种或多种碱土金属，

[0995] X^6=Si、Al、Ti 和 / 或 Zr，

[0996] a=1 至 6，

[0997] b=0.2 至 4，

[0998] c=0.5 至 18，

[0999] d=0 至 40，

[1000] e=0 至 2，

[1001] f=0 至 4，

[1002] g=0 至 40，且

[1003] n= 由 II 中非氧元素的化合价和次数确定的数值。

[1004] 361. 根据实施方案 341 至 360 中任一项的方法，其中在固定催化剂床 1 上丙烯的空速为≥ 80l(STP)/l • h 至≤ 250l(STP)/l • h。

[1005] 362. 根据实施方案 341 至 360 中任一项的方法，其中在固定催化剂床 2 上丙烯醛的空速为≥ 60l(STP)/l • h 至≤ 250l(STP)/l • h。

[1006] 363. 根据实施方案 339 至 362 中任一项的方法，其中反应阶段 1 和反应阶段 2 中的工作压力为 0.5 至 5 巴。

[1007] 364. 根据实施方案 94 至 363 中任一项的方法，其中部分氧化区中所获得的产物气体混合物具有以下内含物：

[1008] 以该产物气体混合物的重量计 0.4 至 40 重量 % 的水，

[1009] 以该产物气体混合物的重量计 0.05 至 15 重量 % 的 CO_2，

[1010] 以该产物气体混合物的重量计 1 至 30 重量 % 的丙烯酸，

[1011] 及以该产物气体混合物中所存在的丙烯酸的总重量计，

[1012]

≥50重量ppm至≤0.25重量%的 丙酸，
≥200重量ppm至≤2.5重量%的 甲酸，
≥3000重量ppm至≤12重量%的 乙酸，
≥15重量ppm至≤1重量%的 苯甲酸，
≥15重量ppm至≤5重量%的 顺丁烯二酸酐和顺丁烯二酸的总量，按顺丁烯二酸酐计算，
≥15重量ppm至≤1重量%的 邻苯二甲酸酐和邻苯二甲酸的总量，摩尔邻苯二甲酸酐计算，
≥55重量ppm至≤5重量%的 丙烯醛，
≥55重量ppm至≤1重量%的 苯甲醛，
≥55重量ppm至≤0.5重量%的 2-糠醛，及

[1013] 基于补足至100重量%的产物气体混合物的剩余量计，至少80重量%的至少一种选自N_2、CO、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的组分，

[1014] 前提条件是产物气体混合物中所存在的N_2、CO、CO_2、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的总量基于产物气体混合物的总体积计至少为30体积%。

[1015] 365. 根据实施方案364的方法，其中，基于补足至100重量%的产物气体混合物的剩余量计，至少85重量%的至少一种选自N_2、CO、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的组分存在于该产物气体混合物中。

[1016] 366. 根据实施方案364的方法，其中，基于补足至100重量%的产物气体混合物的剩余量计，至少90重量%的至少一种选自N_2、CO、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的组分存在于该产物气体混合物中。

[1017] 367. 根据实施方案364的方法，其中，基于补足至100重量%的产物气体混合物的剩余量计，至少95重量%的至少一种选自N_2、CO、甲烷、乙烷、丙烷和稀有气体的组分存在于该产物气体混合物中。

[1018] 368. 根据实施方案364至367中任一项的方法，其中产物气体混合物基于其重量计包含5至20重量%的丙烯酸。

[1019] 369. 根据实施方案364至368中任一项的方法，其中产物气体混合物基于其重量计包含0.1至10重量%的CO_2。

[1020] 370. 根据实施方案364至369中任一项的方法，其中产物气体混合物基于其重量计包含0.3至5重量%的CO_2。

[1021] 371. 根据实施方案364至370中任一项的方法，其中产物气体混合物基于其重量计包含1至25重量%的H_2O。

[1022] 372. 根据实施方案364至371中任一项的方法，其中产物气体混合物基于其重量计包含3至15重量%的H_2O。

[1023] 373. 根据实施方案1至77或79至93中任一项的水溶液，其可通过实施方案94至372的方法获得。

[1024] 374. 根据实施方案 373 的水溶液，其包含基于其重量计 1 至 1000 重量 ppm 的有机萃取剂。

[1025] 375. 一种水性混合物，其可通过向实施方案 373 或 374 的水溶液中添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达 40mol% 的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[1026] 376. 一种水性混合物，其可通过向实施方案 373 或 374 的水溶液中添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达 30mol% 的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[1027] 377. 一种水性混合物，其可通过向实施方案 373 或 374 的水溶液中添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达 20mol% 的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[1028] 378. 一种水性混合物，其可通过向实施方案 373 或 374 的水溶液中添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达 10mol% 的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[1029] 379. 一种水性混合物，其可通过向实施方案 373 或 374 的水溶液中添加基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔总量计最高达 5mol% 的至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物而获得。

[1030] 380. 根据实施方案 375 至 379 中任一项的水性混合物，其中至少一种除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物选自甲基丙烯酸、顺丁烯二酸、衣康酸、2- 丙烯酰氨基 -2- 甲基丙烷磺酸；所述酸的酰胺；所述酸的碱金属盐；所述酸的铵盐；丙烯酸的单羟基烷酯；甲基丙烯酸的单羟基烷酯；N- 乙烯基甲酰胺；苯乙烯；一元醇的（甲基）丙烯酸酯；丙烯腈；甲基丙烯腈；及乙烯酯，例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。

[1031] 381. 根据实施方案 375 至 380 中任一项的水性混合物，其包含基于该水性混合物中所存在的的丙烯酸、其共轭碱及除丙烯酸及其共轭碱之外的单烯键式不饱和化合物的总摩尔量计 0.001 至 5mol% 的至少一种具有至少两个可彼此共轭的烯键式不饱和双键的额外化合物。

[1032] 382. 根据实施方案 381 的水性混合物，其为水溶液。

[1033] 383. 根据实施方案 373 或 374 的水溶液，其包含基于该水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的摩尔量计 0.001 至 5mol% 的至少一种具有至少两个可彼此共轭的烯键式不饱和双键的额外化合物。

[1034] 384. 一种自由基聚合的方法，其由实施方案 1 至 87、或 373、或 374、或 383 中任一项的水溶液实施。

[1035] 385. 一种自由基聚合的方法，其由实施方案 88 至 93 或 375 至 382 中任一项的水性混合物实施。

[1036] 386. 根据实施方案 94 至 372 中任一项的方法，其随后进行自由基聚合方法，该自由基聚合方法任选在已预先移除目标产物水溶液中仍存在的有机萃取剂之后由所制备的目标产物水溶液实施。

[1037] 387. 根据实施方案 94 至 372 中任一项的方法，其随后进行自由基聚合方法，其中任选在已移除目标产物水溶液中仍存在的有机萃取剂之后，将该目标产物水溶液中所存在

的丙烯酸及其共轭碱及任选地除丙烯酸及其共轭碱之外的至少单烯键式不饱和化合物聚合成聚合物。

[1038] 388. 实施方案 1 至 87、或 373、或 374、或 383 中任一项的水溶液用于制备通过自由基引发而获得的聚合物的用途。

[1039] 389. 实施方案 88 至 93 或 375 至 382 中任一项的水性混合物用于制备通过自由基引发而获得的聚合物的用途。

[1040] 实施例(描述稳定操作状态)

[1041] 实施例 1

[1042] 使用化学级纯度且基于其总体积计包含≥ 3.85 体积 % 的丙烷和≥ 96 体积 % 的丙烯的 0.23kg/h 丙烯、1.15kg/h 空气和 1.17kg/h 循环气体以获得 2.55kg/h 具有以下内含物的反应气体输入混合物(反应气体输入混合物 1):

[1043]

78.83	体积%的N_2,
10.52	体积%的O_2,
3.74	体积%的H_2O,
0.03	体积%的CO_2,
0.015	体积%的丙烯醛,
0.48	体积%的丙烷,
0.40	体积%的CO, 及
5.88	体积%的丙烯。

[1044] 部分氧化区具有两个管式反应器,其如 WO2007/074045 的实例中以串联方式连接。向各反应管的内部装入固定催化剂床,其对应于 WO2007/074045 的实施例中的反应管进料。换言之,将根据 DE-A10046957 的实施例 1 的具有包含 Mo、Bi 和 Fe 的活性组合物的非负载型催化剂用于第一反应阶段的固定催化剂床,且将根据 DE-A10046928 的制备实施例 5 的具有包含 Mo 和 V 的活性组合物的蛋壳型催化剂用于第二反应阶段的固定催化剂床。为构造固定催化剂床的活性,也使用滑石环,在各种情况下,其几何结构对应于特定催化剂几何结构。

[1045] 然而,与 WO2007/074045 的实施例相比,中间阶段进料的氧气不为基本上纯分子氧的形式,而是以空气(0.17kg/h)的形式。第一反应阶段的入口压力为 2.135 巴。第二反应阶段的入口压力为 1.83 巴。反应管的温度借助于 WO2007/074045 的实施例中详述的盐熔体控制。调节其在第一反应阶段中的温度使得在反应气体输入混合物穿过第一反应阶段的单程中达到 96.8±0.1mol% 的丙烯转化率。调节第二反应阶段的盐熔体温度使得在反应气体输入混合物 2 穿过第二反应阶段的单程中达到 99.2±0.1mol% 的丙烯醛转化率。将第一反应阶段的固定催化剂床的丙烯负载量设定为 145l(STP)/l·h (如 WO 2007/074045 中定义,使用术语“丙烯负载量”)。将第二反应阶段的固定催化剂床的丙烯醛负载量设定为 127l(STP)/l·h (如 WO2007/074045 中定义,使用术语“丙烯醛负载量”)。另外,该步骤如 WO2007/074045 的实施例中所描述。

[1046] 流出第二反应阶段的反应气体混合物的流动速率为 2.72kg/h。其温度为 260℃且出口压力为 1.5 巴。产物气体混合物具有如下内含物，基于其总重量计：

[1047]

76.13	重量%的	N_2，
2.41	重量%的	O_2，
6.01	重量%的	H_2O，
1.03	重量%的	CO_2，
589	重量ppm的	丙烯醛，
12.08	重量%的	丙烯酸，
2246	重量ppm的	乙酸，
30	重量ppm的	2-糠醛，
0.132	重量%的	顺丁烯二酸酐，
50	重量ppm的	苯甲醛，
0.69	重量%的	丙烷，
0.69	重量%的	CO，
0.143	重量%的	甲醛，
309	重量ppm的	甲酸，
30	重量ppm的	丙酸，
110	重量ppm的	苯甲酸，
150	重量ppm的	邻苯二甲酸酐，及
0.171	重量%的	丙烯。

[1048] 这对应于如下内含物，基于产物气体混合物中所存在的丙烯酸的总重量计：

[1049]

248	重量ppm的	丙酸，
2557	重量ppm的	甲酸，
1.86	重量%的	乙酸，
911	重量ppm的	苯甲酸，
1.09	重量%的	顺丁烯二酸酐，
1241	重量ppm的	邻苯二甲酸酐，

[1050]

4875 重量ppm的 丙烯醛，
413 重量ppm的 苯甲醛，及
248 重量ppm的 2-糠醛。

[1051] 基于产物气体混合物的总体积计，其包含

[1052]

80.42 体积%的 N_2，
2.23 体积%的 O_2，
0.69 体积%的 CO_2，
0.46 体积%的 丙烷，及
0.73 体积%的 CO。

[1053] 将产物气体混合物流与0.02 kg/h的传输出下文仍将描述的回收单元R的低沸物流(其具有181.5℃的温度和1.5巴的压力)一起提供至以并流形式操作的喷雾冷却器(=冷却区)中。向其中喷雾7.60 kg/h的温度为100.3℃的底部液体作为冷却液且在100.2℃的温度下从具有吸收区I、冷凝区I、吸收区II和冷凝区II且下文仍将描述的分离塔K的底部取出，且用泵传送至喷雾冷却器中。

[1054] 所述底部液体具有如下内含物：

[1055]

2.09 重量%的 水，
70.11 重量%的 丙烯酸（单体和作为迈克尔加合物），
0.44 重量%的 乙酸，
320 重量ppm的 2-糠醛，
21.0 重量%的 MAn和MAc，按MAc计算，
888 重量ppm的 苯甲醛，
1.53 重量%的 PAn和PAc，按PAc计算，
0.19 重量%的 甲酸，
210 重量ppm的 丙酸，
1.28 重量%的 苯甲酸，
2.43 重量%的 亚甲基二醇，及
0.45 重量%的 MEHQ。

[1056] 将产物气体混合物流、低沸物流和冷却液的两相混合物(总共10.34kg/h)在102.6℃的温度下在最下方分离内件以下且在底部水平面以上传输至分离塔K的底部空间中。分离塔K的底部空间中的压力为1.34巴(紧邻底部水平面以上)。

[1057] 分离塔K的示意图示于图1中。分离塔K的长度(高度)为4400mm。分离塔K的圆柱形底部空间的高度为500mm且其内径为100mm。对于其其余长度，分离塔K的圆柱形横

截面的内径均为 50mm。其由压力测试玻璃制成。

[1058] 分离塔 K 的底部空间为夹套式设计。使热载体油传输穿过中间空间以确保底部液体(被吸收物 I)的温度为 100.2℃。

[1059] 在塔底上,四个塔区段沿向上方向连续层叠放置。沿向上方向的第一区段和第二区段的长度各为 650mm。从底部开始的第三区段的长度为 1000mm,且从底部开始的第四区段的长度为 500mm。所述四个区段各自的部分长度配备有 Rombopak9M 型规整填料作为分离内件。

[1060] 第一区段(从底部开始)的填充长度延长至 500mm。第二区段(从底部开始)的填充长度延长至 620mm。第三区段(从底部开始)的填充长度延长至 900mm。第四区段(从底部开始)的填充长度延长至 450mm。填料的外径使得其外表面负压靠在特定塔区段的内壁上而无需支撑物。任一区段的填充长度的上端至该区段的上端的距离和任一区段的填充长度的下端至该区段的下端的距离在同一区段内彼此一致。

[1061] 在各种情况下,两个连续塔区段之间存在也由玻璃制成的中间塔区段,其长度为 300mm。

[1062] 图 2 示出所述中间塔区段的图。在各种情况下,其配备有也由玻璃制成的烟囱式塔盘,该塔盘具有中心圆柱形烟囱。烟囱内径为 17mm。烟囱高度为 30mm (在其中心纵轴上测定)。烟囱上端安装有槽式盖罩作为封端组件。烟囱式塔盘本身并非水平,而是倾斜的(与塔内壁所形成的角度为 75°)。烟囱式塔盘对沿向上方向向上流动的气流具有可透性。烟囱式塔盘对从其上方的区段积聚于其上的液体具有不透性。经如图 2 中所示的出口,将积聚于特定烟囱式塔盘上的液体从其中移出。

[1063] 此外,在各种情况下,如图 2 所示,中间塔区段配备有向下引导的入口。经此入口,可从外部将液体传输至分离塔 K 中的中间塔区段下方所存在的区段的填料的顶部。在各种情况下,从中间塔区段下端沿向上方向观察,长度(高度)为 300mm 的中间区段中烟囱式塔盘的中心在 215mm 高度处。烟囱式塔盘的中心以下 120mm 为向下引导的入口的出口。所述出口的内径为 8mm。

[1064] 四个区段中每一个和各个中间塔区段为夹套式配置。使流体热载体传输穿过各个中间空间以基本避免从塔内部至环境的热损失(绝热操作分离塔 K)。对于分离塔 K 的三个上部区段和中间塔区段,在各种情况下,使用加热的水作为热载体。在最下方区段中,也使用热载体油伴热。将特定流体热载体进料至中间空间中而从底部向上流动。在各种情况下提供的流体热载体的温度在各种情况下根据液体离开特定区段的填料下端的温度或离开烟囱式塔盘的液体所具有的温度进行调节。

[1065] 总共 7.63kg/h 的底部液体(被吸收物 I)传输出分离塔 K 的底部。将其中 0.03kg/h 进料至回收单元 R,而剩余 7.60 kg/h 如所述作为冷却液喷雾于冷却区中。

[1066] 分离塔 K 的最下方区段与底部空间一起形成吸收区 I。

[1067] 分离塔 K 从底部开始的第二区段形成冷凝区 I。在吸收区 I 中经洗涤的气流沿向上方向穿过第一烟囱式塔盘的烟囱流入冷凝区 I。其流动速率为 3.31kg/h。其温度为 85.1℃且其压力为 1.34 巴。

[1068] 所述气流的内含物基于其总重量计为

[1069]

62.7	重量%的	N_2，
1.99	重量%的	O_2，
10.5	重量%的	H_2O，
0.85	重量%的	CO_2，
517	重量ppm的	丙烯醛，
21.56	重量%的	丙烯酸，
3804	重量ppm的	乙酸，
41	重量ppm的	2-糠醛，
< 1	重量ppm的	MAn和MAc，按MAn计算
76	重量ppm的	苯甲醛，
0.57	重量%的	丙烷，

[1070]

0.57	重量%的	CO，
2824	重量ppm的	甲醛，
541	重量ppm的	甲酸，
60	重量ppm的	丙酸，
< 1	重量ppm的	MEHQ，
< 1	重量ppm的	苯甲酸，
< 1	重量ppm的	PAn和PAc，按PAn计算，及
0.144	重量%的	丙烯。

[1071] 经由从底部开始第一烟囱式塔盘的出口，使 16.78kg/h 的冷凝物 I 在 55℃的温度下传输出冷凝区 I。

[1072] 基于其总重量计，冷凝物 I 具有如下内含物：

[1073]

31.17	重量%的	水，
179	重量ppm的	丙烯醛，
65.72	重量%的	丙烯酸，
1.10	重量%的	乙酸，
120	重量ppm的	2-糠醛，
220	重量ppm的	苯甲醛，
-		MAn和MAc，
220	重量ppm的	苯甲醛，
1.51	重量%的	亚甲基二醇，
0.17	重量%的	甲酸，
179	重量ppm的	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn和PAc，及
160	重量ppm的	MEHQ。

[1074] 在25℃的温度下，将0.12kg/h MEHQ水溶液流添加至传输出分离塔K的冷凝物I流中。该水溶液的MEHQ含量使得所得全部聚合抑制的冷凝物流包含169重量ppm的MEHQ(基于其总重量计)。

[1075] 将全部聚合抑制的冷凝物I流提供至夹套式搅拌容器中。使水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(充当间接换热器)。在此容器中的停留时间为3分钟。

[1076] 传输出该容器的经冷却的全部聚合抑制的冷凝物I流的温度为35℃。将此全部物流中的0.59kg/h经由从底部开始的第一中间塔区段中的向下引导的入口作为吸收剂I提供至吸收区I中最上方规整填料的顶部。将此全部物流中的15.93kg/h经由从底部开始的第二中间塔区段中向下引导的入口作为冷却液再循环至冷凝区I中最上方规整填料的顶部。将此全部物流中的0.38kg/h作为水性中间物I传输离开分离塔K。

[1077] 在冷凝区I中保持气态形式的残余气体混合物I基于其总重量计具有如下内含物：

[1078]

84.54	重量%的	N_2，
2.68	重量%的	O_2，
6.36	重量%的	H_2O，
1.14	重量%的	CO_2，
628	重量ppm的	丙烯醛，
3.18	重量%的	丙烯酸，
788	重量ppm的	乙酸，
10	重量ppm的	2-糠醛，
-		MAn和MAc，
10	重量ppm的	苯甲醛，
0.76	重量%的	丙烷，
0.76	重量%的	CO，
118	重量ppm的	甲醛，
80	重量ppm的	甲酸，
10	重量ppm的	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn和PAc，及
0.19	重量%的	丙烯。

[1079] 从冷凝区 I 流至从底部开始的第三区段(吸收区 II)的残余气体混合物 I 流的温度为 55℃且流动速率为 2.45kg/h。其压力为 1.325 巴。

[1080] 经由从底部开始的第二烟囱式塔盘的出口，使 3.37kg/h 被吸收物 II 在 50℃的温度下传输出吸收区 II。

[1081] 被吸收物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1082]

68.42	重量%的	水，
119	重量ppm的	丙烯醛，
30	重量ppm的	2-糠醛，
40	重量ppm的	苯甲醛，
800	重量ppm的	亚甲基二醇，
60	重量ppm的	MEHQ，及
13.28	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1083] 及基于水性被吸收物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1084]

305	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.23	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
2.49	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸，
-		MAn和MAc，
-		PAn和PAc，及
245	mol%的	Na^+。

[1085] 将 50 重量 % 的 NaOH 水溶液（NaOH 纯度 >99.9 重量 %）流（0.26kg/h ；温度 =20℃）和 MEHQ 的抑制性水溶液流（0.23kg/h ；温度 =20℃）提供至传输出吸收区 II 的被吸收物 II 流中。所述抑制性水溶液的 MEHQ 含量使得传输出吸收区 II 的被吸收物 II 基于其重量计 MEHQ 含量为 60 重量 ppm。

[1086] 将聚合抑制的全部物流提供至夹套式搅拌容器中（如在此实施例 1 中，除非另外说明，该搅拌容器总由压力测试的玻璃制成）。水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器（间接换热器）。该容器中的停留时间为 15 分钟。传输出该容器的经冷却的全部物流的温度为 40℃。使经冷却的聚合抑制的全部物流中的 0.67kg/h 作为水性中间物 II 传输离开分离塔 K。

[1087] 使经冷却的聚合抑制的全部物流中的另外 3.19 kg/h 与 0.03 kg/h 的已经由从底部开始的第三烟囱式塔盘的出口传输出冷凝区 II 且在间接热交换器中冷却至 30℃的水性冷凝物 II 结合。

[1088] 将所得全部物流经由从底部开始的第三中间塔区段中向下引导的入口以吸收剂 II 和作为冷却液循环的冷凝物 II 的混合物形式提供至吸收区 II 中最上方规整填料的顶部。

[1089] 水性冷凝物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1090]

99.87	重量%的	水，
110	重量ppm的	丙烯醛，
10	重量ppm的	2-糠醛，及
0.027	重量%的	亚甲基二醇。

[1091] 从吸收区 II 流至从底部开始的第四区段（冷凝区 II）的残余气体混合物 II 流的温度为 50℃，流动速率为 2.30kg/h 且压力为 1.315 巴。基于其总重量计，残余气体混合物 II 具有如下内含物（其中不再存在 CO_2）：

[1092]

90.13	重量%的	N_2，
2.85	重量%的	O_2，
5.07	重量%的	H_2O，
640	重量ppm的	丙烯醛，
10	重量ppm的	苯甲醛，
0.815	重量%的	丙烷，
0.817	重量%的	CO，及
0.197	重量%的	丙烯。

[1093] 水性中间物 II 具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1094]

69.16	重量%的	水，
110	重量ppm的	丙烯醛，
20	重量ppm的	2-糠醛，
30	重量ppm的	苯甲醛，
710	重量ppm的	亚甲基二醇，
60	重量ppm的	MEHQ，
11.6	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1095] 及基于水性中间物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1096]

305	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，

[1097]

0.23	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
2.49	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
299	mol%的	Na^+。

[1098] 经由从底部开始的第三烟囱式塔盘的出口，使 2.56kg/h 冷凝物 II 在 40℃的温度下传输出冷凝区 II。将冷凝物 II 流提供至夹套式搅拌容器中。使水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(间接换热器)。在该容器中的停留时间为 25 分钟。2.56kg/h 的传输出该容器的经冷却的冷凝物 II 流的温度为 30℃。输送 0.03kg/h 的该物流以制备水性吸收剂 II。剩余 2.53kg/h 经由从底部开始的第三中间塔区段中向下引导的入口作为冷却液再循环至冷凝区 II 中最上方规整填料的顶部。

[1099] 在冷凝区 II 中保持气态形式的残余气体混合物 III 基于其总重量计具有如下内含物(其 CO_2 含量小至趋于零):

[1100]

91.45	重量%的	N_2,
2.90	重量%的	O_2,
3.67	重量%的	H_2O,
640	重量ppm的	丙烯醛,
-		丙烯酸,
10	重量ppm的	苯甲醛,
0.827	重量%的	丙烷,
0.829	重量%的	CO, 及
0.2	重量%的	丙烯。

[1101] 其温度为 40℃且其压力为 1.305 巴。其流动速率为 2.26kg/h。

[1102] 分离塔 K 的第四区段上连接有长度 500mm 的末端区段,其内径也为 50mm。其中存在金属丝编织物(除雾器;液滴分离器)以抵消不期望的液滴夹带。末端区段也为夹套式配置且用温水伴热至残余气体混合物 III 的离开温度。

[1103] 使残余气体混合物 III 流传输穿过间接换热器且在流过间接换热器的过程中加热至 55℃的温度。输送 1.09kg/h 的经加热的残余气体混合物 III 以进行焚化(在燃烧装置(flare)中)。将 1.17kg/h 的残余气体混合物 III 压缩至 2.135 巴的压力且作为循环气体再循环至制备反应气体输入混合物的操作中。

[1104] 在加热搅拌容器中结合水性中间物 I 流(0.38kg/h)和水性中间物 II 流(0.67kg/h)。在该两种水性中间物流的结合过程中,伴有 CO_2 脱除。其通过将加热搅拌容器中的温度保持在 103.1℃下而促进。从搅拌容器连续移出的气流(0.25 kg/h)具有如下内含物(基于其总重量计):

[1105]

79.77	重量%的	水，
13.89	重量%的	CO_2，
0.137	重量%的	丙烯醛，
5.54	重量%的	丙烯酸，
0.347	重量%的	乙酸，
70	重量ppm的	2-糠醛，
240	重量ppm的	苯甲醛，
50	重量ppm的	丙烷，
50	重量ppm的	CO，
0.08	重量%的	甲醛，
100	重量ppm的	甲酸，
40	重量ppm的	丙酸，及
0.12	重量%的	丙烯。

[1106] 其压力为 1.013 巴且其温度为 103.1℃。

[1107] 使该气流传输穿过配置为夹套式水冷式冷却旋管的间接换热器，其延伸长度为 4m。在流过冷却旋管的过程中，使该气流的相对易冷凝组分冷凝出，且形成的冷凝物流（0.22kg/h）在 30℃的温度下返回至搅拌容器中。以此方式，可极大量地避免 CO_2脱除所伴随的丙烯酸损失。

[1108] 在 30℃的温度下和 1.013 巴的压力下离开冷却旋管的气流（0.03kg/h）具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1109]

1.70	重量%的	水，

[1110]

97.35	重量%的	CO_2，
0.338	重量%的	丙烯醛，
0.065	重量%的	丙烯酸，
40	重量ppm的	乙酸，
10	重量ppm的	2-糠醛，
70	重量ppm的	苯甲醛，
0.043	重量%的	丙烷，
0.045	重量%的	CO，及
0.43	重量%的	丙烯。

[1111] 处于对其处理的目的，使其传输至燃烧系统且进行焚化。

[1112] 在103.1℃的温度下连续传输出搅拌脱气容器的水性中间物III流的流动速率为1.02 kg/h。其具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1113]

59.65	重量%的	水，
50	重量ppm的	丙烯醛，
60	重量ppm的	2-糠醛，
100	重量ppm的	苯甲醛，
0.61	重量%的	亚甲基二醇，
70	重量ppm的	MEHQ，
31.92	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1114] 及基于水性中间物III中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1115]

281	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.25	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.87	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
71.29	mol%的	Na^+。

[1116] 水性中间物III的组分在脱气容器中的平均停留时间为15分钟。

[1117] 将水性中间物III提供至夹套式搅拌容器中。水作为冷却液在中间夹套空间内传输。圆柱形搅拌容器首先充当间接换热器以将水性中间物III冷却至50℃以准备进行后续醛萃取。同时，可使用安装在圆柱形搅拌容器内接近底部的喷射环经由其喷嘴向水性中间物III注射稀空气(用N_2稀释的空气；O_2含量=5重量%)(0.01kg/h，其温度为30℃)。该措施是出于抑制聚合的原因(优选直至用稀空气使中间物III饱和)。水性中间物III在冷却和O_2注射容器中的平均停留时间为15分钟。

[1118] 稀空气中未被水性中间物III吸收的部分具有可忽略的汽提作用且输送以进行处理。

[1119] 随后将经冷却的且聚合受到抑制的中间物III输送至萃取塔中。萃取塔为由玻璃制成的脉冲式筛盘塔。圆柱形筛盘塔的内径为25mm。萃取塔从底部向上基本上具有三个连续区段。最下方区段为高度(长度)315mm的基本上空的底部空间。三个区段的最上方区段为高度(长度)也为315mm的基本上空的顶部空间。这两个区段之间为实际活性区段。其具有40个等距层叠排列的筛盘(这两个连续筛盘之间的净距离为10mm)。筛盘为均匀设计且各具有16个圆形口(孔)，在各种情况下，该圆形口(孔)的内径为3mm，且等距(从孔中心至孔中心)分布在单个塔盘上。由不锈钢(DIN材料1.4571)制成的外径为3mm的杆状物在萃取塔的纵轴中沿其第二区段的长度传输。直径也为25mm的塔盘穿过其上(各塔盘在其中间

具有相应孔，杆状物穿过该孔延伸)。萃取塔为夹套式的，且使温水传输穿过夹套以使萃取塔在其全部长度上恒温至 50℃。塔盘由不锈钢(DIN 材料 1.4571)制成且为 2mm 厚。最上方塔盘以上 20cm(以对应于图 2 中示意性所示的方式)，延伸有具有向下凸出的出口的第一入口管。在各种情况下，入口管和出口的直径为 3mm。在最下方塔盘以下 20cm，延伸有具有向上凸出的出口的相应的第二入口管。两个入口管均向塔横截面的中间凸出。使水性中间物 III 经由第一入口管传输至萃取塔中。经由第二入口管提供有机萃取剂。顶部空间之后(沿向上方向)为长度 50cm 的相分离区段。所述相分离区段的内径为延伸至 50mm。在 50℃下，水性中间物 III 的质量密度为 1142kg/m^3。在 50℃下，有机萃取剂的质量密度为 1053kg/m^3。萃取塔顶部的气相(其对大气开放)压力为 1.01 巴。将水性中间物 III 以 1.02kg/h 的流动速率提供至萃取塔中。将有机萃取剂以 0.66kg/h 的流动速率提供至萃取塔中且进料温度也为 50℃。当萃取开始时，用水性中间物 III 完全填充萃取塔。随后，如所述连续提供萃取材料和萃取剂。有机萃取剂形成分散相且水性中间物 III 形成连续相。

[1120] 所用的脉动器为活塞泵。其位于脉冲式筛盘塔的下端且与塔内部呈流体连接。活塞泵的置换器(活塞)周期性往复运动使萃取塔中所存在的整个液体柱以震荡(脉冲)方式在脉冲式筛盘塔中往复运动，冲程为 5mm。冲程(振幅 A)与频率 F 的乘积为 600mm/min。脉动引起分散分布。所用的有机萃取剂为 Diphyl，其基于其总重量计包含 70 重量 ppm 的呈溶解形式的 MEHQ。

[1121] 在相分离区段中，较低比重的有机萃取物 III 漂浮在顶部且以 0.655kg/h 的流动速率连续传输出萃取塔。从萃取塔的底部空间连续取出 1.025 kg/h 的水相萃余物 III 作为目标产物水溶液。水相萃余物 III 和有机萃取物 III 的温度为 50℃。

[1122] 水相萃余物 III 基于其总重量计具有如下内含物：

[1123]

59.93	重量%的	水，
-		丙烯醛，
10	重量ppm的	2-糠醛，
-		苯甲醛，
0.080	重量%的	Diphyl，
0.61	重量%的	亚甲基二醇，
70	重量ppm的	MEHQ，
31.57	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1124] 及基于水相萃余物 III 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1125]

286	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.24	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.88	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及

[1126]

72.42	mol%的	Na^+。

[1127] 水相萃余物 III 中碳酸盐和碳酸氢盐的含量小至趋于零。

[1128] 有机萃取物 III 基于其总重量计具有如下内含物：

[1129]

0.105	重量%的	水，
70	重量ppm的	丙烯醛，
0.840	重量%的	丙烯酸，
0.011	重量%的	乙酸，
80	重量ppm的	2-糠醛，
0.016	重量%的	苯甲醛，
98.90	重量%的	Diphyl，
20	重量ppm的	亚甲基二醇，
50	重量ppm的	甲酸，
-		丙酸，
-		苯甲酸，
-		MAn和MAc，
-		PAn和PAc，及
70	重量ppm的	MEHQ。

[1130] 从水相萃余物 III，一般在于水相萃余物 III 中溶解的分子氧已被分子氮置换后，在任选添加例如共聚单体(任选也添加冰丙烯酸(GAA))、内部交联剂和聚合引发剂的物质之后，随后直接进行所需的自由基聚合。该特定步骤如所引用的现有技术文献中所述。

[1131] 为回收有机萃取物 III 中所存在的有机萃取剂，将其输送至具有精馏段和汽提段的精馏塔中。所述精馏塔由玻璃制成且为夹套式。将中间夹套空间抽空(中间空间的内部压力为 $<10^6$ 巴)且使内部呈镜面。在将萃取物 III 提供至精馏塔之前，使其传输穿过间接热交换器以使其温度提高至 179.2℃的提供值。

[1132] 精馏塔的底部空间的高度为 30cm 且内径为 100mm，其基本上无内件。在底部空间

上端与已加热的有机萃取物 III 的进料点之间，精馏塔的内径为 50mm。在精馏塔的汽提段中，备配有 24 个泡罩塔盘。所述泡罩塔盘等距层叠安装。两个连续泡罩塔盘之间的净距离均为 52mm。每个泡罩塔盘具有一个泡罩。泡罩高度为 35mm。泡罩的外径为 30.2mm。每个泡罩具有 12 个均匀分布于其圆周上的槽，所述槽的宽度为 2.5mm 且高度为 5mm。将回流液体提供至特定泡罩塔盘中，且从特定泡罩塔盘经由内径为 8mm 的入口管和出口管移出液体。在各种情况下，入口和出口彼此并排安装且彼此通过高度与泡罩高度相当的隔离物而隔开。泡罩塔盘在其中心具有向上引导至特定泡罩的开放式短管（open stub）。短管用泡罩包覆使得在短管的上部与泡罩之间存在中间空间。短管长度为 20mm 且短管内径为 14.5mm。泡罩的边缘向下触及泡罩塔盘。

[1133] 在精馏塔的精馏段（其为将有机萃取物 III 进料至精馏塔中以上的区段）中，精馏塔的内径仅为 32mm。其中仅等距离（38mm）排列容纳 12 个泡罩塔盘。这些泡罩塔盘的设计对应于汽提段的设计。然而，泡罩更小。其高度为 24mm 且其外径为 22.2mm。单个泡罩仅具有 9 个均匀分布于其圆周上的槽，槽的宽度为 2.5mm 且高度为 3.0mm。其内部短管的长度为 16mm 且短管内径为 12mm。所有泡罩 / 泡罩塔盘也由玻璃制成。

[1134] 精馏塔提供有外部电保护加热。在该特定区段中，将外壁温度调节至内部温度。将精馏塔的顶部压力设置为 100 毫巴。塔底的蒸汽压力为 155 毫巴。

[1135] 使用传送泵将 17.11kg/h 的纯度≥ 99.99 重量 % 且包含 70 重量 ppm 的呈溶解形式的 MEHQ 的 Diphyl 连续传输出底部空间。底部液体的温度为 185.5℃。

[1136] 将 0.66kg/h 的该取出物流提供至夹套式搅拌容器中。使控温水在中间夹套空间内传输。此外，Diphyl 的损失可通过向所述搅拌容器提供新鲜 Diphyl 而补偿。搅拌容器中的温度保持在 50℃。搅拌容器的内部体积为 5l。将有机萃取剂移出搅拌容器且提供至脉冲式筛盘塔中。

[1137] 剩余 16.45kg/h 的取出物流借助于相同的传送泵经由确保精馏所需的能量输入的不锈钢制成的 Sambay 蒸发器（薄膜式蒸发器）而循环。热载体为热载体油。

[1138] 使离开 Sambay 蒸发器的蒸汽相和液相的混合物（T=185.5℃）再循环至精馏塔液位以上的底部空间中。

[1139] 塔顶温度为 69.9℃。使在此温度下离开精馏塔的蒸汽流传输穿过配置为间接传热器的冷凝器中。作为冷却元件，其包含冷却旋管，其中冷水流过该冷却旋管。将在冷凝器中未冷凝的成分经由真空泵（膜式真空泵）以温度为 30℃的气流形式抽出。所形成的冷凝物流分成两股子流。使 0.70kg/h 在 30℃的温度下作为回流液体再循环至精馏塔的最上方泡罩塔盘中。0.01kg/h 的冷凝物作为醛排出物处理（为此，将全部冷凝物流传输穿过容量为 1l 且为夹套式的缓冲容器，使水在 30℃的控制温度下在该缓冲容器的中间空间内传输；每 12 小时，从缓冲容器中排出 120g 冷凝物进行处理）。

[1140] 冷凝物基于其总重量计具有如下内含物：

[1141]

10.08 重量%的 H_2O，
0.399 重量%的 丙烯醛，
85.07 重量%的 丙烯酸，
1.11 重量%的 乙酸，
0.83 重量%的 2-糠醛，
1.60 重量%的 苯甲醛，
0.25 重量%的 亚甲基二醇，
0.51 重量%的 甲酸，及
0.01 重量%的 丙酸。

[1142] 在目标产物水溶液的其他用途的情况(其中发现目标产物水溶液的Diphyl含量过高)下，过程如下：

[1143] 出于精馏移除其中仍存在的Diphyl的目的，将温度为50℃的水相萃余物III提供至仅具有汽提段的精馏塔中。该精馏塔由玻璃制成。其底部空间的高度为30cm且内径为100mm，其基本上无内件。出于伴热的目的，其具有单壁且其缠绕有电加热带。此外，在电加热带上涂覆有矿物质绝缘材料层。将底部空间的外壁温度保持在63.5℃。

[1144] 在底部空间上连接精馏塔的实际汽提段。在其全部长度上的内径为50 mm。其由四个区段组成，所有四者均为夹套式。在各种情况下，将中间夹套空间抽空(中间空间的内径为<10^{6}巴)且使内部呈镜面。向四个区段各自提供外部电保护加热。其涉及将特定区段的外壁温度调节至内部温度。在最下方区段上其为61.55℃；在从底部开始的第二区段上其为57.2℃；在从底部开始第三区段上其为52.85℃，且在最上方区段上其为48.5℃。

[1145] 作为分离内件，四个区段各包含12个等距离层叠排列的泡罩塔盘。两个连续泡罩塔盘之间的净距离为10cm。该泡罩塔盘也由玻璃制成。

[1146] 每个泡罩塔盘具有一个泡罩。泡罩的外径为30.2mm。泡罩高度为35mm。每个泡罩具有12个均匀分布于其圆周上的槽，所述槽的宽度为2.5mm且高度为5mm。将回流液体提供至特定泡罩塔盘中，且从特定泡罩塔盘经由内径为8mm的入口管和出口管移出液体。在各种情况下，入口和出口彼此并排安装且彼此通过高度与泡罩高度相当的溢流隔离物(溢流堰)而隔开。泡罩塔盘在其中心具有向上引导至特定泡罩的开放式短管。短管用泡罩包覆使得在短管的上部与泡罩之间存在中间空间。短管长度为20mm且短管内径为14.5mm。泡罩的边缘向下触及泡罩塔盘。所有泡罩/泡罩塔盘也由玻璃制成。借助于真空泵(膜式真空泵)将汽提塔的顶部压力调节至100毫巴。塔底的蒸汽压为195毫巴。将水相萃余物III(1.025kg/h)在其温度为50℃下提供至最上方泡罩塔盘中。使在47.4℃的温度下离开汽提塔的蒸汽流传输穿过配置为间接换热器的冷凝器。作为冷却元件，其包括冷却旋管，冷水流过该冷却旋管。将不能在冷凝器中冷凝的成分借助于真空泵以温度为25℃的气流形式抽出。

[1147] 将所形成的冷凝物流在25℃的温度下提供至相分离器中。相分离器为内径为80mm的夹套式圆柱形玻璃容器。其长度为250mm。其为水平的。使水在25℃的温度下流过中间夹套空间。冷凝物流在相分离器中从左至右流动，且在其流动时分离成有机相和水

相。使水相(0.77kg/h;T=25℃ ; 质量密度 =998.8kg/m^3)再循环至汽提塔的最上方塔盘中。收集有机相且进行处理(焚化)。

[1148] 借助于传送泵,使 9.44kg/h 的底部液体在 63.5℃的温度下连续传输出底部空间。借助于确保精馏所需的能量输入的不锈钢 Sambay 蒸发器使 8.42kg/h 的该物流循环。所用的热载体为热载体油。使离开 Sambay 蒸发器的蒸汽相和液相的混合物(T=64.1℃)再循环至精馏塔液位以上的底部空间中。出于抑制聚合的原因,使 0.01kg/h 的稀空气(O_2含量 =5 重量 %)(其温度为 30℃)连续传输至汽提塔的底部。

[1149] 连续传输出底部空间的剩余 1.02kg/h 的底部液体流构成基本上无 Diphyl 的“即用混合物”,其一般在其中仍溶解的分子氧已被分子氮置换之后,在任选添加例如共聚单体(任选也添加冰丙烯酸(GAA))、内部交联剂和聚合引发剂的物质之后,随后进行所需的自由基聚合。

[1150] 或者,使“即用混合物”在流过间接换热器的过程中冷却至 25℃,且提供至调节至该温度的储存容器中,在该储存容器中,其在稀空气覆盖下储存(由于不断消耗分子氧,在应用时,该覆盖适宜以不断流动的稀空气流形式(0.01kg/h;O_2含量 =5 重量 %)实施)。

[1151] “即用混合物”基于其总重量计具有如下内含物 :

[1152]

59.94	重量%的	水,
-		丙烯醛,
-		2-糠醛,
-		苯甲醛,
10	重量ppm的	Diphyl,
0.61	重量%的	亚甲基二醇,
70	重量ppm的	MEHQ,
31.6	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量,按丙烯酸计算,

[1153] 及基于“即用混合物”中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算,

[1154]

286	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量,按丙酸计算,
0.24	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量,按甲酸计算,
1.88	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量,按乙酸计算,
-		苯甲酸及其共轭碱,
-		MAn和MAc及其共轭碱,
-		PAn和PAc及其共轭碱,及
72.60	mol%的	Na^+。

[1155] 用汽提塔的底部中上升的蒸汽汽提水相萃余物 III 以使其不仅不含所用的萃取剂而且不含仍存在的 2- 糠醛。

[1156] 借助于传送泵，使 7.63kg/h 的温度为 100.2℃的底部液体连续传输出分离塔 K 的底部。将通过泵传送的底部液体中的 7.60kg/h 作为冷却液在以并流形式操作的喷雾冷却器中喷雾，以直接冷却来自部分氧化区的产物气体混合物。

[1157] 将剩余 0.03kg/h 提供至回收单元 R 中以回收其中所存在的单体形式和迈克尔加合物形式的丙烯酸。

[1158] 回收单元 R 为圆柱形耐压玻璃容器，其无内件且其内径为 60.3mm 且其高度为 350mm。借助于螺旋电加热带对该容器外部加热。将其液体内含物的温度保持在 181.5℃。蒸汽相的内部压力为 1.5 巴。使用 Blackmere C8 环形活塞泵从回收容器 R 经由热绝缘管连续取出 0.25kg/h 的液体内含物，且将其再循环回至回收容器 R 以在取出点以上进入回收容器 R 中所存在的液相中(以这种方式，使回收容器 R 中的内含物保持运动，从而确保充分混合和令人满意的传质)。在圆柱形容器的上端为作为防护板的填充有拉西环的短塔。每 12 小时，经由来自 AZ-Armaturen 的 Contiflow-TRF-HM 型阀门排出 120g 回收中剩余的高沸点残余物。其构成不期望的 MAn 和 MAc、PAn 和 PAc 及苯甲酸成分的出口。在不形成回流液下，使回收容器 R 中所形成的气相以 0.02 kg/h 的流动速率且在 181.5℃的温度下作为低沸物流与来自部分氧化区的产物气体混合物一起传输至所述冷却区中(传输至对于产物气体混合物所述的喷雾冷却器中)。

[1159] 传输出回收容器 R 的低沸物流具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1160]

5.46	重量%的	水，
30	重量ppm的	CO_2，
60	重量ppm的	丙烯醛，
82.20	重量%的	丙烯酸，
0.54	重量%的	乙酸，
0.036	重量%的	2-糠醛，
8.40	重量%的	MAn和MAc，按MAn计算，
0.094	重量%的	苯甲醛，
80	重量ppm的	丙烷，
1.90	重量%的	甲醛，
0.092	重量%的	甲酸，

[1161]

0.024	重量%的	丙酸，
0.447	重量%的	苯甲酸，
0.325	重量%的	PAn和PAc，按PAn计算，
20	重量ppm的	丙烯，及
0.18	重量%的	MEHQ。

[1162] 实施例 2

[1163] 实施例 2 用如实施例 1 中所述的相同氧化反应器及其他装置执行。部分氧化条件对应于实施例 1 的氧化条件(包括向氧化反应器供入固定催化剂床且在两个反应阶段之间供入中间空气)。不取出水性中间物 I。不需要对水性中间物 II 进行 CO_2脱除,这是该元件不并入装置中的原因。

[1164] 从 0.23kg/h 化学级纯度且基于其总体积计包含≥ 3.85 体积 % 丙烷和≥ 96 体积 % 丙烯的丙烯和 1.15kg/h 空气和 1.19kg/h 循环气体获得反应气体输入混合物 1。其总流动速率为 2.57kg/h 且其具有如下内含物 :

[1165]

78.11	体积%的	N_2,
10.50	体积%的	O_2,
3.73	体积%的	H_2O,
0.79	体积%的	CO_2,
0.015	体积%的	丙烯醛,
0.48	体积%的	丙烷,
0.39	体积%的	CO, 及
5.89	体积%的	丙烯。

[1166] 流出第二反应阶段的产物气体混合物的流动速率为 2.74kg/h。其温度为 260℃且其出口压力为 1.50 巴。该产物气体混合物基于其总重量计具有如下内含物 :

[1167]

75.17	重量%的	N_2,
2.39	重量%的	O_2,
5.97	重量%的	H_2O,
2.11	重量%的	CO_2,
589	重量ppm的	丙烯醛,
12.05	重量%的	丙烯酸,

[1168]

2256	重量ppm的	乙酸，
30	重量ppm的	2-糠醛，
0.133	重量%的	顺丁烯二酸酐，
50	重量ppm的	苯甲醛，
0.68	重量%的	丙烷，
0.68	重量%的	CO，
0.14	重量%的	甲醛，
309	重量ppm的	甲酸，
30	重量ppm的	丙酸，
109	重量ppm的	苯甲酸，
150	重量ppm的	邻苯二甲酸酐，及
0.169	重量%的	丙烯。

[1169] 这对应于如下内含物，基于产物气体混合物中所存在的丙烯酸的总重量计：

[1170]

249	重量ppm的	丙酸，
2564	重量ppm的	甲酸，
1.87	重量%的	乙酸，
905	重量ppm的	苯甲酸，
1.10	重量%的	顺丁烯二酸酐，
1244	重量ppm的	邻苯二甲酸酐，
4887	重量ppm的	丙烯醛，
414	重量ppm的	苯甲醛，及
249	重量ppm的	2-糠醛。

[1171] 基于产物气体混合物的总体积计，其包含：

[1172]

79.86	体积%的	N_2，
2.22	体积%的	O_2，
1.42	体积%的	CO_2，
0.46	体积%的	丙烷，及
0.72	体积%的	CO。

[1173] 将产物气体混合物流与0.02kg/h的传输出回收单元R的低沸物流(其温度为181.8℃且压力为1.5巴)一起提供至以并流形式操作的喷雾冷却器(冷却区)中。作为冷

却液，使7.85kg/h的温度为103.8℃的底部液体喷雾于其中，其在103.7℃的温度下从分离塔K的底部取出且借助于泵传送至喷雾冷却器中。

[1174] 所述底部液体具有如下内含物：

[1175]

1.70	重量%的	水，
70.13	重量%的	丙烯酸（单体和迈克尔加合物形式），
0.34	重量%的	乙酸，
539	重量ppm的	2-糠醛，
21.64	重量%的	MAn和MAc，按MAc计算，
0.18	重量%的	苯甲醛，
1.52	重量%的	PAn和PAc，按PAc计算，
0.12	重量%的	甲酸，
220	重量ppm的	丙酸，
1.27	重量%的	苯甲酸，
2.02	重量%的	亚甲基二醇，及
0.77	重量%的	MEHQ。

[1176] 将产物气体混合物流、低沸物流和冷却液的两相混合物(总共10.62kg/h)在105.2℃的温度下在最下方分离内件以下且在底部水平面以上传输至分离塔K的底部空间中。分离塔K的底部空间中的压力为1.34巴(紧邻底部水平面以上)。

[1177] 使热载体油传输穿过分离塔K的夹套式底部空间的中间空间，以确保底部液体(被吸收物I)的温度为103.7℃。

[1178] 总共7.88kg/h的底部液体(被吸收物I)传输出分离塔K的底部。将其中0.03kg/h进料至回收单元R，而剩余7.85kg/h如所述作为冷却液喷雾于冷却区中。

[1179] 在吸收区I中洗涤且流至冷凝区I（分离塔K从底部开始的第二区段）中的气流的流动速率为3.74kg/h。其温度为93.9℃且其压力为1.34巴。

[1180] 所述气流的内含物基于其总重量计为

[1181]

55.0	重量%的	N_2，
1.75	重量%的	O_2，

[1182]

6.23	重量%的	H_2O，
1.55	重量%的	CO_2，
457	重量ppm的	丙烯醛，
32.85	重量%的	丙烯酸，
3944	重量ppm的	乙酸，
94	重量ppm的	2-糠醛，
< 1	重量ppm的	MAn和MAc，按MAn计算
202	重量ppm的	苯甲醛，
0.50	重量%的	丙烷，
0.50	重量%的	CO，
0.62	重量%的	甲醛，
541	重量ppm的	甲酸，
96	重量ppm的	丙酸，
< 1	重量ppm的	MEHQ，
< 1	重量ppm的	苯甲酸，
< 1	重量ppm的	PAn和PAc，按PAn计算，及
0.125	重量%的	丙烯。

[1183] 经由从底部开始第一烟囱式塔盘的出口，使 16.21kg/h 的冷凝物 I 在 70.3℃的温度下传输出冷凝区 I。

[1184] 基于其总重量计，冷凝物 I 具有如下内含物：

[1185]

6.68	重量%的	水，
110	重量ppm的	丙烯醛，
89.0	重量%的	丙烯酸，
0.85	重量%的	乙酸，
279	重量ppm的	2-糠醛，
-		MAn和MAc，
630	重量ppm的	苯甲醛，
3.10	重量%的	亚甲基二醇，
0.12	重量%的	甲酸，
259	重量ppm的	丙酸，
-		苯甲酸，

[1186]

-		PAn和PAc，及
160	重量ppm的	MEHQ。

[1187] 将传输出分离塔K的全部冷凝物I流输送至夹套式搅拌容器中。使水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(充当间接换热器)。在此容器中的停留时间为3分钟。将MEHQ添加至该容器中。添加量使得传输出搅拌容器的物流含有170重量ppm的MEHQ(基于其总重量计)。

[1188] 传输出搅拌容器的经冷却的全部聚合抑制的冷凝物I流的温度为35℃。将此全部物流中的1.01 kg/h经由从底部开始的第一中间塔区段中的向下引导的入口作为吸收剂I提供至吸收区I中最上方规整填料的顶部。将此全部物流中的15.92 kg/h经由从底部开始的第二中间塔区段中向下引导的入口作为冷却液再循环至冷凝区I中最上方规整填料的顶部。全部聚合抑制的冷凝物I流中没有作为水性中间物I传输离开分离塔K的部分。

[1189] 在冷凝区I中保持气态形式的残余气体混合物I基于其总重量计具有如下内含物：

[1190]

75.39	重量%的	N_2，
2.39	重量%的	O_2，
5.91	重量%的	H_2O，
2.11	重量%的	CO_2，
589	重量ppm的	丙烯醛，
12.0	重量%的	丙烯酸，
2265	重量ppm的	乙酸，
30	重量ppm的	2-糠醛，
-		MAn和MAc，
40	重量ppm的	苯甲醛，
0.68	重量%的	丙烷，
0.68	重量%的	CO，
0.14	重量%的	甲醛，
300	重量ppm的	甲酸，
30	重量ppm的	丙酸，

[1191]

-		苯甲酸，
-		PAn和PAc，及
0.17	重量%的	丙烯。

[1192] 从冷凝区 I 流至从底部开始的第三区段(吸收区 II)的残余气体混合物 I 流的温度为 70.3℃且流动速率为 2.45 kg/h。其压力为 1.325 巴。

[1193] 经由从底部开始的第二烟囱式塔盘的出口,使 7.52kg/h 被吸收物 II 在 50℃的温度下传输出吸收区 II。

[1194] 被吸收物 II 基于其总重量计具有如下内含物:

[1195]

57.84	重量%的	水,
120	重量ppm的	丙烯醛,
50	重量ppm的	2-糠醛,
90	重量ppm的	苯甲醛,
0.60	重量%的	亚甲基二醇,
60	重量ppm的	MEHQ,及
31.76	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量,按丙烯酸计算,

[1196] 及基于水性被吸收物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算,

[1197]

252	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量,按丙酸计算,
0.25	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量,按甲酸计算,
1.86	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量,按乙酸计算,
-		苯甲酸,
-		MAn和MAc,
-		PAn和PAc,及
91.11	mol%的	Na^+。

[1198] 将 50 重量 % 的 NaOH 水溶液(NaOH 纯度 >99.9 重量 %)流(0.38kg/h ;温度 =20℃)和 MEHQ 的抑制性水溶液流(0.32kg/h ;温度 =20℃)提供至传输出吸收区 II 的被吸收物 II 流中。所述抑制性水溶液的 MEHQ 含量使得传输出吸收区 II 的被吸收物 II 基于其总重量计 MEHQ 含量为 60 重量 ppm。

[1199] 将聚合抑制的全部物流如实施例 1 提供至夹套式搅拌容器中。水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(间接换热器)。在该容器中的停留时间为 10 分钟。传输出该容器的经冷却的全部物流的温度为 40℃。使经冷却的聚合抑制的全部物流中的 1.12kg/h 作为水性中间物 II 传输离开分离塔 K。

[1200] 使经冷却的聚合抑制的全部物流中的另外 7.10 kg/h 与 0.03 kg/h 的已经由从底部开始的第三烟囱式塔盘的出口传输出冷凝区 II 且在间接热交换器中冷却至 30℃的水性冷凝物 II 结合。

[1201] 将所得全部物流经由从底部开始的第三中间塔区段中向下引导的入口以吸收剂 II 和作为冷却液循环的冷凝物 II 的混合物形式提供至吸收区 II 中最上方规整填料的顶部。

[1202] 水性冷凝物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1203]

97.02	重量%的	水，
110	重量ppm的	丙烯醛，
2.25	重量%的	丙烯酸，
0.27	重量%的	乙酸，
30	重量ppm的	2-糠醛，
10	重量ppm的	苯甲醛，
0.25	重量%的	亚甲基二醇，
90	重量ppm的	甲酸，及
20	重量ppm的	丙酸。

[1204] 从吸收区 II 流至从底部开始的第四区段(冷凝区 II)的残余气体混合物 II 流的温度为 50℃，流动速率为 2.34kg/h 且压力为 1.315 巴。基于其总重量计，残余气体混合物 II 具有如下内含物：

[1205]

87.90	重量%的	N_2，
2.79	重量%的	O_2，
4.82	重量%的	H_2O，
2.44	重量%的	CO_2，
629	重量ppm的	丙烯醛，
749	重量ppm的	丙烯酸，
90	重量ppm的	乙酸，
10	重量ppm的	糠醛，
10	重量ppm的	苯甲醛，

[1206]

0.79	重量%的	丙烷，
0.79	重量%的	CO，
25	重量ppm的	甲醛，及
0.192	重量%的	丙烯。

[1207] 水性中间物 II 具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1208]

59.18	重量%的	水，
120	重量ppm的	丙烯醛，
50	重量ppm的	2-糠醛，
90	重量ppm的	苯甲醛，
0.55	重量%的	亚甲基二醇，
60	重量ppm的	MEHQ，
29.06	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1209] 及基于水性中间物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1210]

252	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.25	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.86	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
105.5	mol%的	Na^+。

[1211] 经由从底部开始的第三烟囱式塔盘的出口，使2.38 kg/h冷凝物II在40℃的温度下传输出冷凝区 II。将冷凝物 II 流输送至夹套式搅拌容器中。使水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(间接换热器)。在该容器中的停留时间为 25 分钟。2.38kg/h 的传输出该容器的经冷却的冷凝物 II 流的温度为 30℃。输送 0.03kg/h 的该物流以制备水性吸收剂 II。其余 2.35kg/h 经由从底部开始的第三中间塔区段中向下引导的入口作为冷却液再循环至冷凝区 II 中最上方规整填料的顶部。

[1212] 在冷凝区 II 中保持气态形式的残余气体混合物 III 基于其总重量计具有如下内含物：

[1213]

89.11	重量%的	N_2，
2.82	重量%的	O_2，
3.61	重量%的	H_2O，
2.48	重量%的	CO_2，
639	重量ppm的	丙烯醛，
459	重量ppm的	丙烯酸，
50	重量ppm的	乙酸，
10	重量ppm的	2-糠醛，
10	重量ppm的	苯甲醛，
0.80	重量%的	丙烷，
0.81	重量%的	CO，
10	重量ppm的	甲醛，及
0.19	重量%的	丙烯。

[1214] 其温度为40℃且其压力为1.305巴。其流动速率为2.31kg/h。

[1215] 使残余气体混合物III流传输穿过间接换热器且在流过间接换热器的过程中加热至55℃的温度。输送1.12kg/h的经加热的残余气体混合物III以进行焚化。将1.19kg/h的残余气体混合物III压缩至2.135巴的压力且作为循环气体再循环至制备反应气体输入混合物的操作中。

[1216] 将水性中间物II流(1.12kg/h)(未预先使其进行CO_2脱除)提供至夹套式搅拌容器中以用于热交换和O_2注射(以稀空气形式)。水作为热载体在中间夹套空间内传输。圆柱形搅拌容器首先充当间接换热器以将水性中间物II加热至50℃以准备进行后续醛萃取。同时,可使用安装在圆柱形搅拌容器内接近底部的喷射环经由其喷嘴向水性中间物II注射稀空气(用N2稀释的空气;O_2含量=5重量%)(0.01kg/h,其温度为30℃)。该措施是出于抑制聚合的原因(优选直至用稀空气使中间物II饱和)。水性中间物II在加热和O_2注射容器中的平均停留时间为15分钟。

[1217] 稀空气中未被水性中间物II吸收的部分具有可忽略的汽提作用且输送以进行处理。

[1218] 随后,将加热至50℃聚合抑制的中间物II经由第一入口管提供至脉冲式萃取塔中。经由第二入口管提供有机萃取剂。在50℃下,水性中间物II的质量密度为1140kg/m^3。在50℃下,有机萃取剂的质量密度为1053kg/m^3。萃取塔顶部的气相(其对大气开放)压力为1.01巴。将水性中间物II以1.12kg/h的流动速率提供至萃取塔中。将有机萃取剂以0.73kg/h的流动速率提供至萃取塔中且进料温度也为50℃。当萃取开始时,用水性中间物II完全填充萃取塔。随后,如所述连续提供萃取材料和萃取剂。有机萃取剂形成分散相且水性中间物II形成连续相。所用的有机萃取剂为Diphyl,Diphyl基于其总重重量计包含70重量ppm的呈溶解形式的MEHQ。

[1219] 在相分离区段中,较低比重的有机萃取物II漂浮在顶部且以0.73kg/h的流动速

率连续传输出萃取塔。从萃取塔的底部空间连续取出 1.12kg/h 的水相萃余物 II 作为目标产物水溶液。水相萃余物 II 和有机萃取物 II 的温度为 50℃。

[1220] 水相萃余物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1221]

59.93	重量%的	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
0.080	重量%的	Diphyl，
0.55	重量%的	亚甲基二醇，
70	重量ppm的	MEHQ，
29.07	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1222] 及基于水相萃余物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1223]

279	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.25	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.86	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，
105.6	mol%的	Na^+，及
< 0.2	mol%的	碳酸根和碳酸氢根阴离子的总量。

[1224] 有机萃取物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1225]

0.105	重量%的	水，
0.018	重量%的	丙烯醛，
70	重量ppm的	2-糠醛，
0.013	重量%的	苯甲醛，
99.83	重量%的	Diphyl，
20	重量ppm的	亚甲基二醇，
-		丙烯酸，
-		甲酸，
-		乙酸，
-		丙酸，
-		苯甲酸，
-		MAn和MAc，
-		PAn和PAc，及
70	重量ppm的	MEHQ。

[1226] 从水相萃余物 II，一般在其中仍溶解的分子氧已被分子氮置换后，在任选添加例如共聚单体(任选也添加冰丙烯酸(GAA))、内部交联剂和聚合引发剂的物质之后，随后直接进行所需的自由基聚合。该特定步骤如所引用的现有技术文献中所述。

[1227] 为回收有机萃取物 II 中所存在的有机萃取剂，将其输送至具有精馏段和汽提段的精馏塔中。在将萃取物 II 提供至精馏塔之前，使其传输穿过间接热交换器以使其温度提高至 171.7℃的提供值。

[1228] 将精馏塔的顶部压力调节为 100 毫巴。塔底的蒸汽压力为 155 毫巴。

[1229] 使用传送泵将 51.08kg/h 的纯度≥ 99.99 重量 % 且包含 70 重量 ppm 的呈溶解形式的 MEHQ 的 Diphyl 连续传输出底部空间。底部液体的温度为 185.5℃。

[1230] 将 0.73kg/h 的该取出物流输送至夹套式搅拌容器中。使控温水在中间夹套空间内传输。此外，Diphyl 的损失可通过向所述搅拌容器提供新鲜 Diphyl 而补偿。搅拌容器中的温度保持在 50℃。搅拌容器的容积为 5l。将有机萃取剂从搅拌容器中取出且输送至脉冲式萃取塔中。

[1231] 剩余 50.35kg/h 的取出物流借助于相同的传送泵经由确保精馏所需的能量输入的不锈钢 Sambay 蒸发器而循环。热载体为热载体油。

[1232] 使离开 Sambay 蒸发器的蒸汽相和液相的混合物(T=185.5℃)再循环至精馏塔液位以上的底部空间中。

[1233] 塔顶温度为 47.1℃。使在此温度下离开精馏塔的蒸汽流传输穿过设计为间接传热器的冷凝器中。作为冷却元件，其包含冷却旋管，其中冷水流过该冷却旋管。将在冷凝器中未冷凝的成分借助于真空泵(水喷射泵)以温度为 30℃的气流形式抽出。所形成的冷凝物流分成两股子流。使 0.70kg/h 在 30℃的温度下作为回流液体再循环至精馏塔的最上方泡

罩塔盘中。如实施例 1,冷凝物的残余物流每隔一定时间经由缓冲容器排出,作为醛出口。

[1234] 冷凝物基于其总重量计具有如下内含物 :

[1235]

81.24	重量%的	H_2O,
1.22	重量%的	丙烯醛,
-		丙烯酸,
-		乙酸,
5.08	重量%的	2-糠醛,
9.95	重量%的	苯甲醛,
1.87	重量%的	亚甲基二醇,
-		甲酸, 及
-		丙酸。

[1236] 在目标产物水溶液的其他用途的情况(其中发现目标产物水溶液的 Diphyl 含量过高)下,过程如下。

[1237] 出于精馏移除其中仍存在的 Diphyl 的目的,将温度为 50℃的水相萃余物 II 提供至仅具有汽提段的精馏塔中。将底部空间的外壁温度保持在 64.6℃。

[1238] 对在底部空间上连接的四个区段再次提供外部保护加热以使其加热至特定的内部温度。

[1239] 借助于真空泵(膜式真空泵)将汽提塔的顶部温度调节至 100 毫巴。塔底的蒸汽压为 195 毫巴。将水相萃余物 II (1.12kg/h)在其温度为 50℃下提供至最上方泡罩塔盘中。使在 47.8℃的温度下离开汽提塔的蒸汽流传输穿过设计为间接换热器的冷凝器。作为冷却元件,其包括冷却旋管,冷水流过该冷却旋管。将未在冷凝器中冷凝的成分借助于真空泵以温度为 25℃的气流形式抽出。

[1240] 将所形成的冷凝物流在 25℃的温度下提供至相分离器中。冷凝物流在相分离器中从左至右流动,且在其流动时分离成有机相和水相。使水相(0.88kg/h;T=25℃ ; 质量密度 =998kg/m^3)再循环至汽提塔的最上方塔盘中。对有机相进行焚化。

[1241] 借助于传送泵,使 10.58 kg/h 的底部液体在 64.7℃的温度下连续传输出底部空间。借助于确保精馏所需的能量输入的不锈钢 Sambay 蒸发器使 9.46kg/h 的该物流循环。所用的热载体为热载体油。使离开 Sambay 蒸发器的蒸汽相和液相的混合物(T = 65.5℃)再循环至精馏塔液位以上的底部空间中。出于抑制聚合的原因,使 0.01kg/h 的稀空气(O_2 含量 =5 重量 %)(其温度为 30℃)连续传输至汽提塔的底部。

[1242] 连续传输出底部空间的剩余 1.12 kg/h 的底部液体流构成基本上无 Diphyl 的目标产物水溶液,其一般在其中仍溶解的分子氧已被分子氮置换之后,在任选添加例如共聚单体(任选也添加冰丙烯酸(GAA))、内部交联剂和聚合引发剂的物质之后,随后进行所需的自由基聚合。

[1243] 或者,使目标产物水溶液在流过间接换热器的过程中冷却至 25℃,且提供至在该温度下控温的储存容器中,在该储存容器中,其在稀空气覆盖下储存(由于不断消耗分子

氧，在应用时，该覆盖适宜以不断流动的稀空气流形式（0.01kg/h；O_2含量 =5 重量 %）实施）。

[1244] 目标产物水溶液基于其总重量计具有如下内含物：

[1245]

59.94	重量%的	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
10	重量ppm的	Diphyl，
0.55	重量%的	亚甲基二醇，
70	重量ppm的	MEHQ，
29.23	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1246] 及基于目标产物水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1247]

278	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.25	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.86	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
105.6	mol%的	Na^+。

[1248] 用汽提塔的底部中上升的蒸汽汽提水相萃余物 II 以使其基本上不含所用的萃取剂。

[1249] 借助于传送泵，使7.88 kg/h的温度为100.7℃的底部液体连续传输出分离塔K的底部。将通过泵传送的底部液体中的7.85kg/h作为冷却液在以并流形式操作的喷雾冷却器中喷雾，以直接冷却来自部分氧化区的产物气体混合物。

[1250] 将剩余0.03kg/h提供至回收单元R中以回收其中所存在的单体形式和迈克尔加合物形式的丙烯酸。

[1251] 回收单元R为圆柱形耐压玻璃容器，其无内件且其内径为60.3mm且其高度为350mm。借助于螺旋电加热带对该容器外部加热。将其液体内含物的温度保持在181.8℃。蒸汽相的内部压力为1.5巴。使用BlackmereC8环形活塞泵从回收容器R经由热绝缘管连续取出0.25kg/h的液体内含物，且将其再循环回至回收容器R以在取出点以上进入回收容器R中所存在的液相中（以这种方式，使回收容器R中的内含物保持运动，从而确保充分混合和令人满意的传质）。在圆柱形容器的上端为作为防护板的填充有拉西环的短塔。每12小时，经由来自AZ-Armaturen的Contiflow-TRF-HM型阀门排出120g回收中剩余的高沸点残余物。其构成不期望的MAn和MAc、PAn和PAc及苯甲酸成分的出口。在不形成回流液下，

使回收容器 R 中所形成的气相以 0.02 kg/h 的流动速率且在 181.8℃的温度下作为低沸物流与来自部分氧化区的产物气体混合物一起传输至所述冷却区中(传输至对于产物气体混合物所述的喷雾冷却器中)。

[1252] 传输出回收容器 R 的低沸物流具有如下内含物(基于其总重量计):

[1253]

4.68	重量%的	水,
50	重量ppm的	CO_2,
50	重量ppm的	丙烯醛,
82.11	重量%的	丙烯酸,
0.41	重量%的	乙酸,
0.059	重量%的	2-糠醛,
9.06	重量%的	MAn和MAc,按MAn计算,
0.19	重量%的	苯甲醛,
70	重量ppm的	丙烷,
2.00	重量%的	甲醛,
0.055	重量%的	甲酸,
0.025	重量%的	丙酸,
0.437	重量%的	苯甲酸,
0.317	重量%的	PAn和PAc,按PAn计算,
20	重量ppm的	丙烯,及
0.31	重量%的	MEHQ。

[1254] 实施例 3

[1255] 实施例 3 用如实施例 1 中所述的相同氧化反应器及其他装置执行。部分氧化条件对应于实施例 1 的氧化条件(包括向氧化反应器供入固定催化剂床且在两个反应阶段之间供入中间空气)。不需要对水性中间物 III 进行 CO_2脱除,这是该元件不并入装置中的原因。

[1256] 从 0.23kg/h 化学级纯度且基于其总体积计包含≥ 3.85 体积%丙烷和≥ 96 体积%丙烯的丙烯和 1.15kg/h 空气和 1.19kg/h 循环气体获得反应气体输入混合物 1。其总流动速率为 2.57kg/h 且其具有如下内含物:

[1257]

78.10	体积%的	N_2,
10.50	体积%的	O_2,
3.74	体积%的	H_2O,
0.79	体积%的	CO_2,

[1258]

0.016 体积%的 丙烯醛，
0.47 体积%的 丙烷，
0.39 体积%的 CO，及
5.89 体积%的 丙烯。

[1259] 流出第二反应阶段的产物气体混合物的流动速率为 2.73kg/h。其温度为 260℃且其出口压力为 1.50 巴。该产物气体混合物基于其总重量计具有如下内含物：

[1260]

75.18 重量%的 N_2，
2.39 重量%的 O_2，
5.99 重量%的 H_2O，
2.10 重量%的 CO_2，
589 重量ppm的 丙烯醛，
12.03 重量%的 丙烯酸，
2236 重量ppm的 乙酸，
29 重量ppm的 2-糠醛，
0.132 重量%的 顺丁烯二酸酐，
52 重量ppm的 苯甲醛，
0.67 重量%的 丙烷，
0.69 重量%的 CO，
0.14 重量%的 甲醛，
310 重量ppm的 甲酸，
31 重量ppm的 丙酸，
110 重量ppm的 苯甲酸，
151 重量ppm的 邻苯二甲酸酐，及
0.17 重量%的 丙烯。

[1261] 这对应于如下内含物，基于产物气体混合物中所存在的丙烯酸的总重量计：

[1262]

258 重量ppm的 丙酸，
2577 重量ppm的 甲酸，
1.86 重量%的 乙酸，
914 重量ppm的 苯甲酸，

[1263]

1.10	重量%的	顺丁烯二酸酐，
1255	重量ppm的	邻苯二甲酸酐，
4896	重量ppm的	丙烯醛，
432	重量ppm的	苯甲醛，及
241	重量ppm的	2-糠醛。

[1264] 基于产物气体混合物的总体积计，其包含：

[1265]

79.73	体积%的	N_2，
2.22	体积%的	O_2，
1.42	体积%的	CO_2，
0.46	体积%的	丙烷，及
0.72	体积%的	CO。

[1266] 将产物气体混合物流与0.02kg/h的传输出回收单元R的低沸物流(其温度为181.5℃且压力为1.5巴)一起提供至以并流形式操作的喷雾冷却器(冷却区)中。作为冷却液，使7.63kg/h的温度为100.4℃的底部液体喷雾于其中，其在100.2℃的温度下从分离塔K的底部取出且借助于泵传送至喷雾冷却器中。

[1267] 所述底部液体具有如下内含物：

[1268]

2.15	重量%的	水，
70	重量%的	丙烯酸（单体和迈克尔加合物形式），
0.44	重量%的	乙酸，
329	重量ppm的	2-糠醛，
21	重量%的	MAn和MAc，按MAc计算，
918	重量ppm的	苯甲醛，
1.53	重量%的	PAn和PAc，按PAn计算，
0.19	重量%的	甲酸，
210	重量ppm的	丙酸，
1.28	重量%的	苯甲酸，
2.40	重量%的	亚甲基二醇，及
0.45	重量%的	MEHQ。

[1269] 将产物气体混合物流、低沸物流和冷却液的两相混合物(总共10.38kg/h)在102.7℃的温度下在最下方分离内件以下且在底部水平面以上传输至分离塔K的底部空间中。分离塔K的底部空间中的压力为1.34巴(紧邻底部水平面以上)。

[1270] 使热载体油传输穿过分离塔 K 的夹套式底部空间的中间空间，以确保底部液体(被吸收物 I)的温度为 100.2℃。

[1271] 总共 7.66kg/h 的底部液体(被吸收物 I)传输出分离塔 K 的底部。将其中 0.03kg/h 提供至回收单元 R，而剩余 7.63kg/h 如所述作为冷却液喷雾于冷却区中。

[1272] 在吸收区 I 中洗涤且流至冷凝区 I（分离塔 K 从底部开始的第二区段）中的气流的流动速率为 3.32kg/h。其温度为 85.1℃且其压力为 1.34 巴。

[1273] 所述气流的内含物基于其总重量计为

[1274]

62.01	重量%的	N_2，
1.97	重量%的	O_2，
10.48	重量%的	H_2O，
1.74	重量%的	CO_2，
515	重量ppm的	丙烯醛，
21.47	重量%的	丙烯酸，
0.38	重量%的	乙酸，
42	重量ppm的	2-糠醛，
<1	重量ppm的	MAn和MAc，按MAn计算
79	重量ppm的	苯甲醛，
0.56	重量%的	丙烷，
0.56	重量%的	CO，
0.28	重量%的	甲醛，
540	重量ppm的	甲酸，
60	重量ppm的	丙酸，
<1	重量ppm的	MEHQ，
<1	重量ppm的	苯甲酸，
<1	重量ppm的	PAn和PAc，按PAn计算，及
0.143	重量%的	丙烯。

[1275] 经由从底部开始第一烟囱式塔盘的出口，使 16.81kg/h 的冷凝物 I 在 55℃的温度下传输出冷凝区 I。

[1276] 基于其总重量计，冷凝物 I 具有如下内含物：

[1277]

31.16	重量%的	水，
180	重量ppm的	丙烯醛，
65.75	重量%的	丙烯酸，
1.10	重量%的	乙酸，
120	重量ppm的	2-糠醛，
230	重量ppm的	苯甲醛，
-		MAn和MAc，
1.51	重量%的	亚甲基二醇，
0.17	重量%的	甲酸，
179	重量ppm的	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn和PAc，及
160	重量ppm的	MEHQ。

[1278] 将0.12kg/h的MEHQ水溶液流在25℃的温度下添加至传输出分离塔K的冷凝物I流中。该水溶液的MEHQ含量使得所得的全部聚合抑制的冷凝物I流包含169重量ppm的MEHQ(基于其总重量计)。

[1279] 如实施例1,将全部聚合抑制的冷凝物I流提供至夹套式搅拌容器中。使水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(充当间接换热器)。在此容器中的停留时间为3分钟。

[1280] 传输出搅拌容器的经冷却的全部聚合抑制的冷凝物I流的温度为35℃。将此全部物流中的0.59kg/h经由从底部开始的第一中间塔区段中的向下引导的入口作为吸收剂I提供至吸收区I中最上方规整填料的顶部。将此全部物流中的15.96kg/h经由从底部开始的第二中间塔区段中向下引导的入口作为冷却液再循环至冷凝区I中最上方规整填料的顶部。此全部物流中的0.38kg/h作为水性中间物I传输离开分离塔K。

[1281] 在冷凝区I中保持气态形式的残余气体混合物I基于其总重量计具有如下内含物：

[1282]

83.45	重量%的	N_2，

[1283]

2.65	重量%的	O_2，
6.34	重量%的	H_2O，
2.33	重量%的	CO_2，
619	重量ppm的	丙烯醛，
3.17	重量%的	丙烯酸，
788	重量ppm的	乙酸，
10	重量ppm的	2-糠醛，
-		MAn和MAc，
10	重量ppm的	苯甲醛，
0.75	重量%的	丙烷，
0.76	重量%的	CO，
129	重量ppm的	甲醛，
70	重量ppm的	甲酸，
10	重量ppm的	丙酸，
-		苯甲酸，
-		PAn和PAc，及
0.19	重量%的	丙烯。

[1284] 从冷凝区 I 流至从底部开始的第三区段(吸收区 II)的残余气体混合物 I 流的温度为 55℃且流动速率为 2.46kg/h。其压力为 1.325 巴。

[1285] 经由从底部开始的第二烟囱式塔盘的出口，使 2.69kg/h 被吸收物 II 在 50℃的温度下传输出吸收区 II。

[1286] 被吸收物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1287]

75.57	重量%的	水，
100	重量ppm的	丙烯醛，
20	重量ppm的	2-糠醛，
30	重量ppm的	苯甲醛，
0.11	重量%的	亚甲基二醇，
60	重量ppm的	MEHQ，及
17.85	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1288] 及基于水性被吸收物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1289]

283	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.23	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
2.45	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸，
-		MAn和MAc，
-		PAn和PAc，及
103.7	mol%的	Na^+。

[1290] 将 50 重量 % 的 NaOH 水溶液（NaOH 纯度 >99.9 重量 %）流（0.11kg/h ；温度 =20℃）和 MEHQ 的抑制性水溶液流（0.23kg/h ；温度 =20℃）提供至传输出吸收区 II 的被吸收物 II 流中。所述抑制性水溶液的 MEHQ 含量使得传输出吸收区 II 的被吸收物 II 基于其总重量计 MEHQ 含量为 60 重量 ppm。

[1291] 将聚合抑制的全部物流如实施例 1 提供至夹套式搅拌容器中。水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器（间接换热器）。在该容器中的停留时间为 10 分钟。传输出该容器的经冷却的全部物流的温度为 40℃。使经冷却的聚合抑制的全部物流中的 0.49kg/h 作为水性中间物 II 传输离开分离塔 K。

[1292] 使经冷却的聚合抑制的全部物流中的另外 2.54 kg/h 与 0.04 kg/h 的已经由从底部开始的第三烟囱式塔盘的出口传输出冷凝区 II 且在间接热交换器中冷却至 30℃的水性冷凝物 II 结合。

[1293] 将所得全部物流经由从底部开始的第三中间塔区段中向下引导的入口以吸收剂 II 和作为冷却液循环的冷凝物 II 的混合物形式提供至吸收区 II 中最上方规整填料的顶部。

[1294] 水性冷凝物 II 基于其总重量计具有如下内含物：

[1295]

99.75	重量%的	水，
110	重量ppm的	丙烯醛，
0.015	重量%的	丙烯酸，
50	重量ppm的	乙酸，
20	重量ppm的	2-糠醛，
10	重量ppm的	苯甲醛，及
0.032	重量%的	亚甲基二醇。

[1296] 从吸收区 II 流至从底部开始的第四区段（冷凝区 II）的残余气体混合物 II 流的温度为 50℃，流动速率为 2.35kg/h 且压力为 1.315 巴。基于其总重量计，残余气体混合物 II 具有如下内含物：

[1297]

87.42	重量%的	N_2，
2.77	重量%的	O_2，
5.44	重量%的	H_2O，
2.42	重量%的	CO_2，
639	重量ppm的	丙烯醛，
10	重量ppm的	丙烯酸，
10	重量ppm的	苯甲醛，
0.79	重量%的	丙烷，
0.79	重量%的	CO，
6	重量ppm的	甲醛，及
0.194	重量%的	丙烯。

[1298] 水性中间物 II 具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1299]

76.58	重量%的	水，
90	重量ppm的	丙烯醛，
20	重量ppm的	2-糠醛，
30	重量ppm的	苯甲醛，
995	重量ppm的	亚甲基二醇，
60	重量ppm的	MEHQ，
15.87	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1300] 及基于水性中间物 II 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1301]

283	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.23	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
2.45	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
123.9	mol%的	Na^+。

[1302] 经由从底部开始的第三烟囱式塔盘的出口，使 3.18kg/h 冷凝物 II 在 40℃的温度下传输出冷凝区 II。将冷凝物 II 流如实施例 1 输送至夹套式搅拌容器中。使水在中间空间内作为冷却液传输。搅拌容器充当间接热交换器(间接换热器)。在该容器中的停留时间为 20 分钟。3.18kg/h 的传输出该容器的经冷却的冷凝物 II 流的温度为 30℃。输送 0.04kg/

h 的该物流以制备水性吸收剂 II。其余 3.14kg/h 经由从底部开始的第三中间塔区段中向下引导的入口作为冷却液再循环至冷凝区 II 中最上方规整填料的顶部。

[1303] 在冷凝区 II 中保持气态形式的残余气体混合物 III 基于其总重量计具有如下内含物：

[1304]

89.09	重量%的	N_2,
2.83	重量%的	O_2,
3.64	重量%的	H_2O,
2.47	重量%的	CO_2,
649	重量ppm的	丙烯醛,
-		丙烯酸,
10	重量ppm的	苯甲醛,
0.806	重量%的	丙烷,
0.806	重量%的	CO，及
0.2	重量%的	丙烯。

[1305] 其温度为 40℃且其压力为 1.305 巴。其流动速率为 2.31kg/h。

[1306] 使残余气体混合物 III 流传输穿过间接换热器且在流过间接换热器的过程中加热至 55℃的温度。输送 1.12kg/h 的经加热的残余气体混合物 III 以进行焚化。将 1.19kg/h 的残余气体混合物 III 压缩至 2.135 巴的压力且作为循环气体再循环至制备反应气体输入混合物的操作中。

[1307] 使水性中间物 I 流(0.38kg/h)、水性中间物 II 流(0.49kg/h)和 0.15kg/h 的也用于制备水性吸收剂 II 的 50 重量 %NaOH 水溶液流(T=20℃)传输穿过静态混合器且于其中混合以得到水性中间物 III。

[1308] 在 31.5℃的温度下连续传输出静态混合器的水性中间物 III 流的流动速率为 1.02kg/h。其具有如下内含物(基于其总重量计)：

[1309]

59.67	重量%的	水,
110	重量ppm的	丙烯醛,
60	重量ppm的	2-糠醛,
100	重量ppm的	苯甲醛,
0.61	重量%的	亚甲基二醇,
70	重量ppm的	MEHQ,
31.89	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1310] 及基于水性中间物 III 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1311]

284	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.25	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.87	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
71.57	mol%的	Na^+。

[1312] 将水性中间物 III 流(1.02kg/h)(未预先使其进行 CO_2脱除)输送至夹套式搅拌容器中以用于热交换和 O_2注射(以稀空气形式)。水作为热载体在中间夹套空间内传输。圆柱形搅拌容器首先充当间接换热器以将水性中间物 II 加热至 50℃以准备进行后续醛萃取。同时，使用安装在圆柱形搅拌容器内接近底部的喷射环经由其喷嘴向水性中间物 III 注射稀空气(用 N2 稀释的空气；O_2含量 =5 重量 %)(0.01 kg/h，其温度为 30℃)。该措施是出于抑制聚合的原因(优选直至用稀空气使中间物 III 饱和)。水性中间物 III 在加热和 O_2注射容器中的平均停留时间为 15 分钟。

[1313] 稀空气中未被水性中间物 III 吸收的部分具有可忽略的汽提作用且输送以进行处理。

[1314] 随后，将加热至 50℃的聚合抑制的中间物 III 经由第一入口管提供至脉冲式萃取塔中。经由第二入口管提供有机萃取剂。在 50℃下，水性中间物 III 的质量密度为 1141kg/m^3。在 50℃下，有机萃取剂的质量密度为 1053kg/m^3。萃取塔顶部的气相(其对大气开放)压力为 1.01 巴。将水性中间物 III 以 1.02kg/h 的流动速率提供至萃取塔中。将有机萃取剂以 0.66kg/h 的流动速率提供至萃取塔中且进料温度也为 50℃。当萃取开始时，用水性中间物 III 完全填充萃取塔。随后，如所述连续提供萃取材料和萃取剂。有机萃取剂形成分散相且水性中间物 III 形成连续相。所用的有机萃取剂为 Diphyl，Diphyl 基于其总重重量计包含 70 重量 ppm 的呈溶解形式的 MEHQ。

[1315] 在相分离区段中，较低比重的有机萃取物 III 漂浮在顶部且以 0.665kg/h 的流动速率连续传输出萃取塔。从萃取塔的底部空间连续取出 1.015kg/h 的水相萃余物 II 作为目标产物水溶液。水相萃余物 II 和有机萃取物 III 的温度为 50℃。

[1316] 水相萃余物 III 基于其总重量计具有如下内含物：

[1317]

59.93	重量%的	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
0.080	重量%的	Diphyl，
0.61	重量%的	亚甲基二醇，
70	重量ppm的	MEHQ，
31.54	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1318] 及基于水相萃余物 III 中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1319]

286	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.24	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.88	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，
72.8	mol%的	Na^+，及
< 0.02	mol%的	碳酸根和碳酸氢根阴离子的总量。

[1320] 有机萃取物 III 基于其总重量计具有如下内含物：

[1321]

0.105	重量%的	水，

[1322]

0.016	重量%的	丙烯醛，
0.84	重量%的	丙烯酸，
90	重量ppm的	乙酸
80	重量ppm的	2-糠醛，
0.015	重量%的	苯甲醛，
98.84	重量%的	Diphyl，
20	重量ppm的	亚甲基二醇，
60	重量ppm的	甲酸，
-		丙酸，
-		苯甲酸，
-		MAn和MAc，
-		PAn和PAc，及
70	重量ppm的	MEHQ。

[1323] 从水相萃余物 III，一般在其中仍溶解的分子氧已被分子氮置换后，在任选添加例如共聚单体(任选也添加冰丙烯酸(GAA))、内部交联剂和聚合引发剂的物质之后，随后直接进行所需的自由基聚合。该特定步骤如所引用的现有技术文献中所述。

[1324] 为回收有机萃取物 III 中所存在的有机萃取剂，将其输送至具有精馏段和汽提段的精馏塔中。在将萃取物 III 提供至精馏塔之前，使其传输穿过间接热交换器以使其温度提高至 179.2℃的提供值。

[1325] 将精馏塔的顶部压力调节为 100 毫巴。塔底的蒸汽压力为 155 毫巴。

[1326] 使用传送泵将 17.02kg/h 的纯度≥ 99.99 重量 % 且包含 70 重量 ppm 的呈溶解形式的 MEHQ 的 Diphyl 连续传输出底部空间。底部液体的温度为 185.5℃。

[1327] 将 0.66kg/h 的该取出物流输送至夹套式搅拌容器中。使控温水在中间夹套空间内传输。此外，Diphyl 的损失可通过向所述搅拌容器提供新鲜 Diphyl 而补偿。搅拌容器中的温度保持在 50℃。搅拌容器的容积为 5l。将有机萃取剂从搅拌容器中取出且输送至脉冲式萃取塔中。

[1328] 剩余 16.36kg/h 的取出物流借助于相同的传送泵经由确保精馏所需的能量输入的不锈钢 Sambay 蒸发器而循环。热载体为热载体油。

[1329] 使离开 Sambay 蒸发器的蒸汽相和液相的混合物(T=185.5℃)再循环至精馏塔液位以上的底部空间中。

[1330] 塔顶温度为 69.9℃。使在此温度下离开精馏塔的蒸汽流传输穿过设计为间接传热器的冷凝器中。作为冷却元件，其包含冷却旋管，其中冷水流过该冷却旋管。将在冷凝器中未冷凝的成分借助于真空泵(膜式真空泵)以温度为 30℃的气流形式抽出。所形成的冷凝物流分成两股子流。使 0.70kg/h 在 30℃的温度下作为回流液体再循环至精馏塔的最上方泡罩塔盘中。如实施例 1，冷凝物的残余物流每隔一定时间经由缓冲容器排出，作为醛出口。

[1331] 冷凝物基于其总重量计具有如下内含物：

[1332]

9.97	重量%的	H_2O，
0.83	重量%的	丙烯醛，
84.98	重量%的	丙烯酸，
0.90	重量%的	乙酸，
0.80	重量%的	2-糠醛，
1.55	重量%的	苯甲醛，
0.25	重量%的	亚甲基二醇，
0.54	重量%的	甲酸，及
0.01	重量%的	丙酸。

[1333] 在目标产物水溶液的其他用途的情况(其中发现目标产物水溶液的Diphyl含量过高)下，过程如下。

[1334] 出于精馏移除其中仍存在的Diphyl的目的，将温度为50℃的水相萃余物III提供至仅具有汽提段的精馏塔中。将底部空间的外壁温度保持在63.5℃。

[1335] 对在底部空间上连接的四个区段再次提供外部保护加热以使其加热至特定的内部温度。

[1336] 借助于真空泵(膜式真空泵)将汽提塔的顶部温度调节至100毫巴。塔底的蒸汽压为195毫巴。将水相萃余物III（1.015 kg/h）在其温度为50℃下提供至最上方泡罩塔盘中。使在47.5℃的温度下离开汽提塔的蒸汽流传输穿过设计为间接换热器的冷凝器。作为冷却元件，其包括冷却旋管，冷水流过该冷却旋管。将未在冷凝器中冷凝的成分借助于真空泵以温度为25℃的气流形式抽出。

[1337] 将所形成的冷凝物流在25℃的温度下提供至在25℃下控温的相分离器中。冷凝物流在相分离器中从左至右流动，且在其流动时分离成有机相和水相。使水相(0.77kg/h;T=25℃；质量密度=998.7kg/m^3)再循环至汽提塔的最上方塔盘中。对有机相进行焚化。

[1338] 借助于传送泵，使9.46 kg/h的底部液体在63.5℃的温度下连续传输出底部空间。借助于确保精馏所需的能量输入的不锈钢Sambay蒸发器使8.44 kg/h的该物流循环。所用的热载体为热载体油。使离开Sambay蒸发器的蒸汽相和液相的混合物(T=64.2℃)再循环至精馏塔液位以上的底部空间中。出于抑制聚合的原因，使0.01kg/h的稀空气(O_2含量=5重量%)(其温度为30℃)连续传输至汽提塔的底部。

[1339] 连续传输出底部空间的剩余1.02kg/h的底部液体流构成基本上无Diphyl的“即用混合物”，其一般在其中仍溶解的分子氧已被分子氮置换之后，在任选添加例如共聚单体(任选也添加冰丙烯酸(GAA))、内部交联剂和聚合引发剂的物质之后，随后进行所需的自由基聚合。

[1340] 或者，使“即用混合物”在流过间接换热器的过程中冷却至25℃，且提供至在该温度下控温的储存容器中，在该储存容器中，其在稀空气覆盖下储存(由于不断消耗分子氧，在应用时，该覆盖适宜以不断流动的稀空气流形式(0.01kg/h;O_2含量=5重量%)实施)。

[1341] “即用混合物”基于其总重量计具有如下内含物：

[1342]

59.88	重量%的	水，
-		丙烯醛，
-		2-糠醛，
-		苯甲醛，
10	重量ppm的	Diphyl，
0.61	重量%的	亚甲基二醇，
70	重量ppm的	MEHQ，
31.68	重量%的	丙烯酸及其共轭碱的总量，按丙烯酸计算，

[1343] 及基于目标产物水溶液中所存在的丙烯酸及其共轭碱的总量计按丙烯酸计算，

[1344]

285	重量ppm的	丙酸及其共轭碱的总量，按丙酸计算，
0.24	重量%的	甲酸及其共轭碱的总量，按甲酸计算，
1.88	重量%的	乙酸及其共轭碱的总量，按乙酸计算，
-		苯甲酸及其共轭碱，
-		MAn和MAc及其共轭碱，
-		PAn和PAc及其共轭碱，及
72.90	mol%的	Na^+。

[1345] 用汽提塔的底部中上升的蒸汽汽提水相萃余物 III 以使其基本上不含所用的萃取剂。

[1346] 借助于传送泵，使7.66 kg/h的温度为100.2℃的底部液体连续传输出分离塔K的底部。将通过泵传送的底部液体中的7.63kg/h作为冷却液在以并流形式操作的喷雾冷却器中喷雾，以直接冷却来自部分氧化区的产物气体混合物。

[1347] 将剩余0.03kg/h提供至回收单元R中以回收其中所存在的单体形式和迈克尔加合物形式的丙烯酸。

[1348] 回收单元R为圆柱形耐压玻璃容器，其无内件且其内径为60.3mm且其高度为350mm。借助于螺旋电加热带对该容器外部加热。将其液体内含物的温度保持在181.5℃。蒸汽相的内部压力为1.5巴。使用Blackmere C8环形活塞泵从回收容器R经由热绝缘管连续取出0.25kg/h的液体内含物，且将其再循环回至回收容器R以在取出点以上进入回收容器R中所存在的液相中(以这种方式，使回收容器R中的内含物保持运动，从而确保充分混合和令人满意的传质)。在圆柱形容器的上端为作为防护板的填充有拉西环的短塔。每12小时，经由来自AZ-Armaturen的Contiflow-TRF-HM型阀门排出120g回收中剩余的高沸点残余物。其构成不期望的MAn和MAc、PAn和PAc及苯甲酸成分的出口。在不形成回流液下，使回收容器R中所形成的气相以0.02 kg/h的流动速率且在181.5℃的温度下作为低沸物流与来自部分氧化区的产物气体混合物一起传输至所述冷却区中(传输至对于产物气体

混合物所述的喷雾冷却器中)。

[1349] 传输出回收容器 R 的低沸物流具有如下内含物(基于其总重量计):

[1350]

5.44	重量%的	水,
60	重量ppm的	CO_2,
60	重量ppm的	丙烯醛,
82.25	重量%的	丙烯酸,
0.54	重量%的	乙酸,
0.037	重量%的	2-糠醛,
8.43	重量%的	MAn和MAc,按MAn计算,
979	重量ppm的	苯甲醛,
70	重量ppm的	丙烷,
1.87	重量%的	甲醛,
0.091	重量%的	甲酸,
0.024	重量%的	丙酸,
0.44	重量%的	苯甲酸,
0.32	重量%的	PAn和PAc,按PAn计算,
20	重量ppm的	丙烯,及
0.19	重量%的	MEHQ。

[1351] 2011 年 6 月 3 日的美国临时专利申请第 61/492822 号通过文献引证的方式纳入本专利申请。

[1352] 关于上述教导,可以存在众多改变和差异。因此可设想,本发明在所附权利要求的范围内可以不同于本文中具体描述的方式执行。

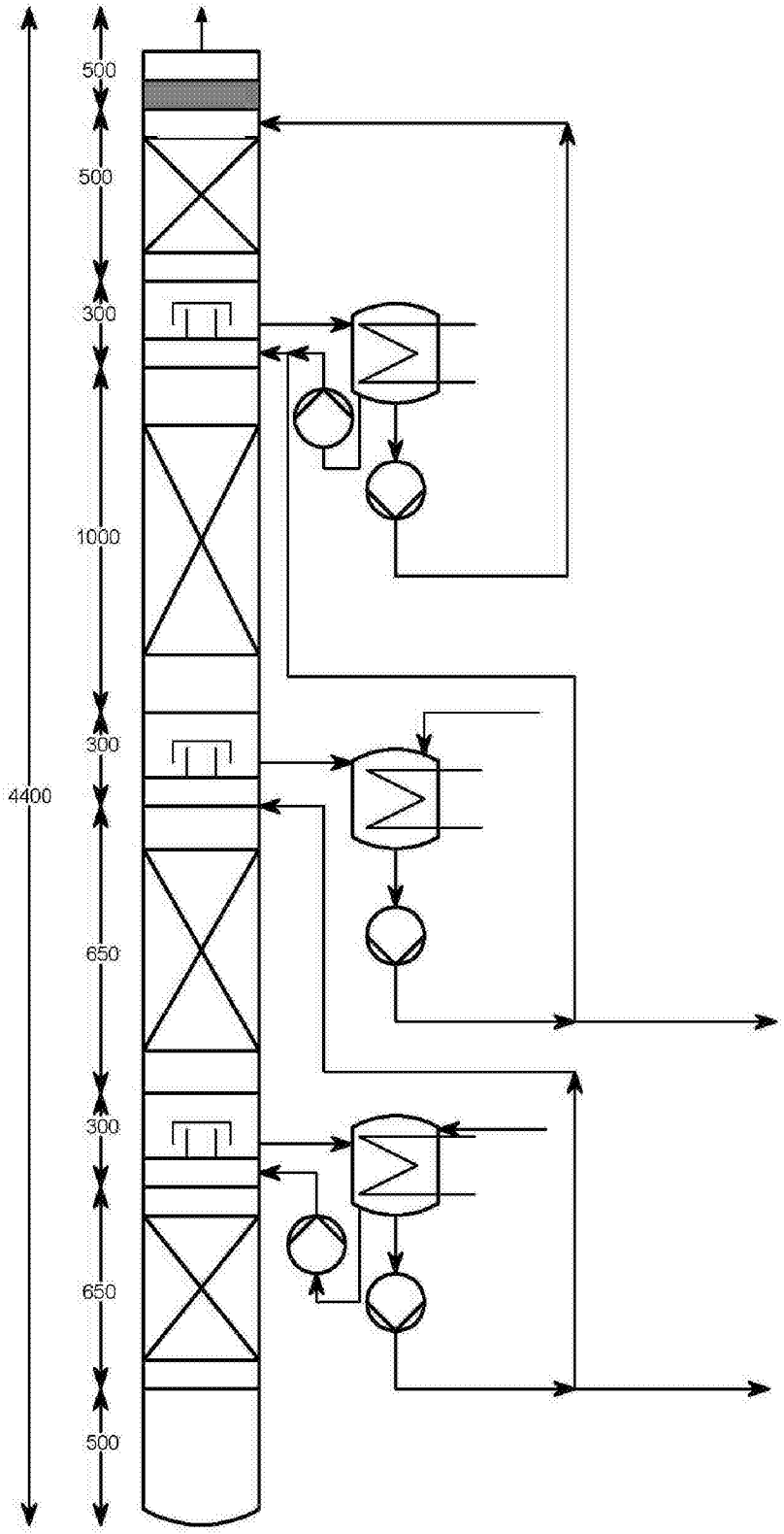

图 1

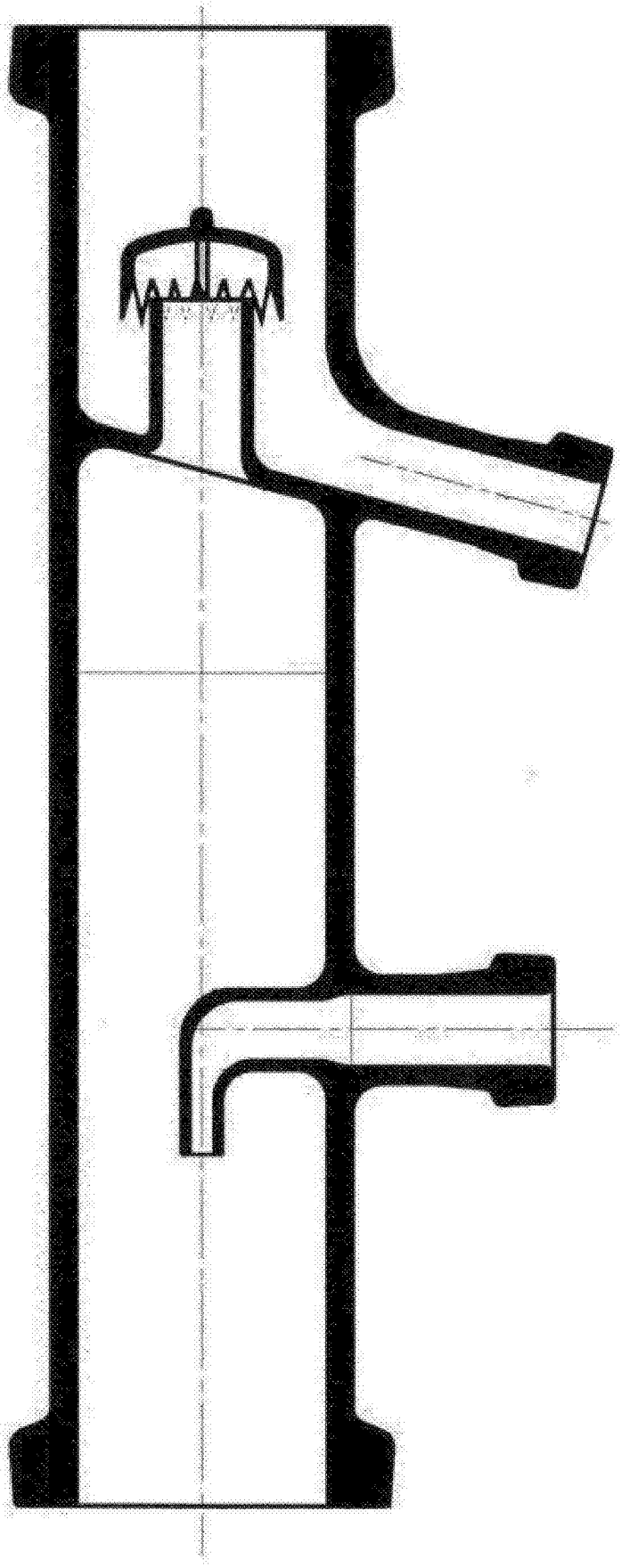

图 2