



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I583447 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：102131869

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : **B01J8/00 (2006.01)****C07C57/045 (2006.01)**

(30)優先權：2012/09/24 美國

61/704,636

2012/10/16 美國

13/652,522

(71)申請人：愛克瑪公司(美國) ARKEMA INC. (US)

美國

(72)發明人：狄克爾西 麥克 S DECOURCY, MICHAEL S. (US)；史町貝琪 約翰 L

STEINBACH, JOHN L. (US)；杜龐特 尼可拉斯 DUPONT, NICOLAS (FR)；魯恩

狄 羅吉爾 L ROUNDY, ROGER L. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101172938A

審查人員：謝瑩貞

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：8 共 119 頁

(54)名稱

具有改進的抗污損性的殼管式氧化反應器

SHELL AND TUBE OXIDATION REACTOR WITH IMPROVED RESISTANCE TO FOULING

(57)摘要

本揭露內容涉及一種單殼開放式級間反應器(“SSOI”)。這種 SSOI 包括一第一反應級、一級間熱交換器、一開放式級間區域、以及一第二反應級。這種 SSOI 可以被配置為用於上流式或下流式運行。此外，這種 SSOI 的開放式級間區域可以包括一補充性氧化劑進料。當該開放式級間區域包括一補充性氧化劑進料，該 SSOI 可進一步包括一補充性氧化劑混合組件。還揭露了藉由丙烯的氧化來生產丙烯酸之方法。

The present disclosure relates to a single shell open interstage reactor (“SSOI”). The SSOI comprises a first reaction stage, an interstage heat exchanger, an open interstage region, and a second reaction stage. The SSOI may be configured for upflow or downflow operation. Further, the open interstage region of the SSOI may comprise a supplemental oxidant feed. When the open interstage region comprises a supplemental oxidant feed, the SSOI may further comprise a supplemental oxidant mixing assembly. Processes for producing acrylic acid through the oxidation of propylene are also disclosed.

指定代表圖：

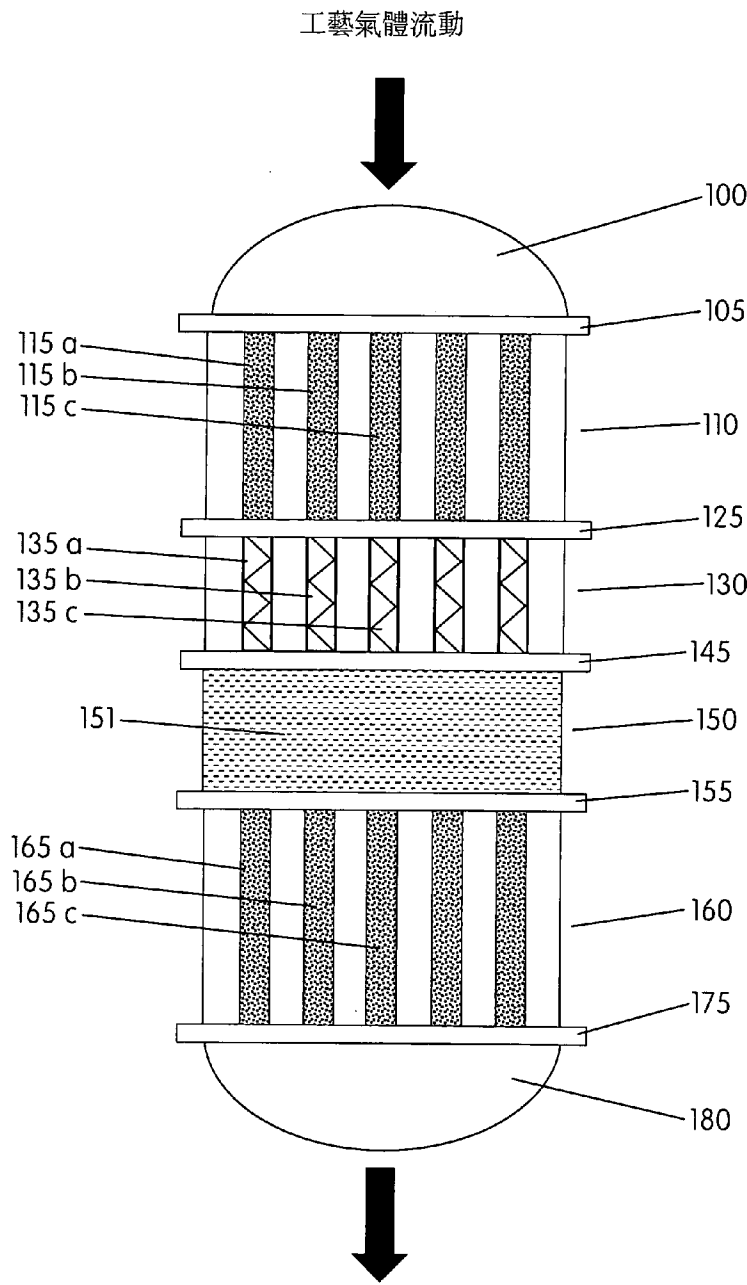


圖 1a

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 入口蓋
 - 105 . . . 介面
 - 110 . . . 第一反應級
 - 115a . . . 無縫碳鋼管
 - 115b . . . 無縫碳鋼管
 - 115c . . . 無縫碳鋼管
 - 125 . . . 介面
 - 130 . . . 級間熱交換器
 - 135a . . . 管段
 - 135b . . . 管段
 - 135c . . . 管段
 - 145 . . . 介面
 - 150 . . . 開放式級間區域
 - 151 . . . 惰性材料
 - 155 . . . 介面
 - 160 . . . 第二反應級
 - 165a . . . 無縫碳鋼管
 - 165b . . . 無縫碳鋼管
 - 165c . . . 無縫碳鋼管
 - 175 . . . 介面
 - 180 . . . 出口蓋

發明摘要

※ 申請案號：102131869

※ 申請日：

102.9.4

※IPC分類：B01J 8/00 (2006.01)

C07C57/45 (2005.01)

【發明名稱】

具有改進的抗污損性的殼管式氧化反應器

SHELL AND TUBE OXIDATION REACTOR WITH IMPROVED
RESISTANCE TO FOULING

【中文】

本揭露內容涉及一種單殼開放式級間反應器 (“SSOI”)。這種SSOI包括一第一反應級、一級間熱交換器、一開放式級間區域、以及一第二反應級。這種SSOI可以被配置為用於上流式或下流式運行。此外，這種SSOI的開放式級間區域可以包括一補充性氧化劑進料。當該開放式級間區域包括一補充性氧化劑進料，該SSOI可進一步包括一補充性氧化劑混合組件。還揭露了藉由丙烯的氧化來生產丙烯酸之方法。

【英文】

The present disclosure relates to a single shell open interstage reactor (“SSOI”). The SSOI comprises a first reaction stage, an interstage heat exchanger, an open interstage region, and a second reaction stage. The SSOI may be configured for upflow or downflow operation. Further, the open interstage region of the SSOI may comprise a supplemental oxidant feed. When the open interstage region comprises a supplemental oxidant feed, the SSOI may further comprise a supplemental oxidant mixing assembly. Processes for producing acrylic acid through the oxidation of propylene are also disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 (1a) 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	入口蓋
105	介面
110	第一反應級
115a	無縫碳鋼管
115b	無縫碳鋼管
115c	無縫碳鋼管
125	介面
130	級間熱交換器
135a	管段
135b	管段
135c	管段
145	介面
150	開放式級間區域
151	惰性材料
155	介面
160	第二反應級
165a	無縫碳鋼管
165b	無縫碳鋼管
165c	無縫碳鋼管
175	介面
180	出口蓋

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

具有改進的抗污損性的殼管式氧化反應器

SHELL AND TUBE OXIDATION REACTOR WITH IMPROVED
RESISTANCE TO FOULING

交叉引用相關申請案

本申請案主張 2012 年 9 月 24 日申請之美國臨時申請案第 61/704,636 號之優先權，該美國臨時申請案係以全文引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及殼管式氧化反應器以及藉由氧化丙烯製造丙烯酸的方法。

【先前技術】

藉由丙烯的固定床催化氧化生產丙烯酸係廣泛實施的並且涉及將丙烯氧化為中間體丙烯醛並且然後進一步將丙烯醛氧化為丙烯酸。已經開發了許多的固體微粒類型催化劑來促進這個兩階段氧化過程並且用於製備該等催化劑的方法很好地在文獻得到證明中。

總體上，在丙烯酸的生產中，商業規模的生產設施利用兩種組成不同的催化劑，一第一級催化劑以及一第二級催化劑。第一級催化劑（在此被稱為“R1 催化劑”）係混合金屬氧化物（“MMO”）催化劑，該混合金屬氧化物催化劑總體上包含鉬、鉍、以及任選地鐵，並且用於促進丙烯向丙烯醛的轉化。第二級催化劑（在此被稱為“R2 催化劑”）也是混合金屬氧化物（MMO）催化劑，但該等混合金屬氧化物催化劑總體上包含鉬和鈦，並且用於促進丙烯醛向丙烯酸的轉化。

用於生產丙烯酸在目前商業規模方法經常利用模仿殼管式熱交換器的反應器。典型地，此類商業反應器在一單一反應器容器中包括從大約 12,000 個至高達大約 22,000 個管並且可以具有高達 100 千噸/年 (220,000,000 磅/年) 的丙烯酸生產能力，並且以 93% 的開工率 (onstream factor) 運行。大規模的商業反應器，儘管不常見，可以在一單一反應器容器中包括 25,000 個至高達大約 50,000 個管，並且具有高達 225 千噸/年 (500,000,000 磅/年) 的生產能力。在此類殼管式類型的反應器中，一固定催化劑床可以藉由將微粒類型的 MMO 催化劑裝載到該反應器的管中而進行組裝。工藝氣體可以流動穿過該等管道，與該等催化劑顆粒直接接觸，而冷卻劑可以穿過該容器殼體來去除反應熱。典型的冷卻劑包括熔融硝酸鹽以及有機熱傳遞流體，如 Dowtherm™ (道氏熱載體)。從該反應器所產生的產物氣體可以在另外的下游設備 (如一或多個驟冷容器、吸收器柱、脫水柱、萃取器、共沸蒸餾塔、以及結晶器) 中被收集和純化，以便獲得適合於出售的，或用於生產丙烯酸酯、高吸水性聚合物、或類似物的丙烯酸產物。

先前技術中存在兩種常用的基本的殼管式類型氧化反應器設計：串聯反應器和單反應器殼式 (“SRS”) 反應器。

串聯反應器總體上包括藉由一中間管道串聯連接的兩個單獨的殼管式類型反應容器。這兩個反應容器係串聯運行的，從而使得丙烯向丙烯醛的轉化可以在該第一反應容器 (使用一 R1 催化劑) 中進行並且丙烯醛向丙烯酸的轉化可以在該第二反應容器 (使用一 R2 催化劑) 中進行。每個反應容器殼體可

以配備有它自己的冷卻劑循環，使得該第一反應容器和該第二反應容器的工作溫度可以是獨立於彼此而受控制的。在美國專利號 4,147,885、美國專利號 4,873,368、以及美國專利號 6,639,106 中提供了串聯反應器的多個代表性實例。在一些實施方式中，可以在該第一反應容器與該第二反應容器之間添加一任選的熱交換器，以便在該中間工藝氣體進入該第二反應容器中之前將其冷卻。在其他的實施方式中，該串聯反應器設計可以結合“補充性氧化劑進料”能力，其中將另外的氧氣（或空氣）藉由在該中間管道上的一連接提供至該第二反應容器中；此種特徵可以允許該串聯反應器在一更高的生產速率下進行操作和/或降低該反應器進料中的氧氣濃度，由此減少進料系統火災的可能性（參見例如美國專利號 7,038,079）。然而，儘管許多年的發展和優化，丙烯醛的自動氧化、中間管道的有機污垢、以及與具有兩個反應容器（對比一個）相關聯的高資本成本依然是串聯反應器的主要缺點。

SRS 反應器典型地包括一種具有大致是在串聯反應容器中的管的兩倍長的多個管的單一殼管式類型反應容器。每個管的上游端可以裝載有 R1 催化劑並且每個管的下游端可以裝載有 R2 催化劑，從而在每個管內形成兩個順序的反應區。可以將一定量的惰性材料 - 如拉西環 - 放置在大致每個管的中點處，從而形成將這兩個催化反應區與彼此分開的一所謂的惰性物質層。此外，可以將一中間管板放置在該 SRS 反應器的殼體內，大致與該惰性物質層是重合的，以便將該殼體分成為上和下冷卻區。每個冷卻區可以配備有它自己的冷卻劑循環，使得該第一反應區和該第二反應區的工作溫度可以是獨立於彼此

而受控制的。在美國專利號 6,069,271 和美國專利號 6,384,274 中提供了 SRS 反應器的代表性實例。儘管丙烯醛的自動氧化可以在該 SRS 反應器中在很大部分上被消除，在該級間區域和該第二反應區內鉬和含碳物質的累積仍然是一個重要的問題；該等累積不僅限制了穿過該等反應管的流動，從而限制了生產力，而且由於在該 R2 反應區中對催化表面的掩蔽還減少了產量。此外，在該 SRS 反應器設計中利用的該等長管使得非常難以從該等管的中點去除累積的固體，從而要求使用侵蝕性技術，如高壓水噴射以及使用鑽孔裝置，如在公開的美國專利公開號 2009/0112367 中揭露的設備。該 SRS 反應器設計的另一缺點係不能容易地將它改進來適應補充性氧化劑進料。

【發明內容】

本發明的一個方面提供了一種包括殼管式類型反應器設計之單殼開放式級間 (“SSOI”) 反應器，該殼管式類型反應器設計解決了先前技術串聯反應器和 SRS 反應器的至少一些缺點，同時經濟地生產商業量值的丙烯酸。本發明 SSOI 反應器與已知殼管式反應器相比可以提供以下的優點的至少一項或多項：藉由使用一單一反應器容器更低的資本成本、在清潔和催化劑更換過程中增強的可及性、在該反應器內減少的含碳固體和氧化鉬累積、跨過該反應器的降低的壓降、除焦所要求的減少的停工時間、由於固體沈積而減少的催化劑活性的損失、減少的丙烯醛的自動氧化、減少的副產物乙酸的形成、藉

由對催化劑使用壽命進行匹配而減少的部分催化劑重裝 (repack)、以及在反應級之間提供補充性氧化劑的能力。

本發明的一個方面涉及一種上流式單殼開放式級間反應器，該反應器包括：

- a) 一第一殼管式反應級，該第一殼管式反應級包括多個反應管，其中該第一反應級的該等反應管包括一第一催化劑；
- b) 一級間熱交換器；
- c) 一開放式級間區域；以及
- d) 一第二殼管式反應級，該第二殼管式反應級包括多個反應管，其中該第二反應級的該等反應管包括一第二催化劑；

其中所述級間熱交換器被安置在所述第一反應級和所述開放式級間區域之間，並且其中所述反應器被配置為用於上流式運行。

本發明的另一方面涉及一種單殼開放式級間反應器，該反應器按工藝流程順序包括：

- a) 一殼管式第一反應級，該殼管式第一反應級包括含有一第一催化劑的多個反應管；
- b) 一整合式級間熱交換器，該整合式級間熱交換器包括與該第一反應級的多個反應管同軸連續的多個管；
- c) 一開放式級間區域，該開放式級間區域包括一補充性氧化劑混合組件；以及

d) 一殼管式第二反應級，該殼管式第二反應級包括含有一第二催化劑的多個反應管。

本發明的又另一方面涉及一種單殼開放式級間反應器，該反應器包括：

- a) 一第一殼管式反應級，該第一殼管式反應級包括多個反應管；
- b) 一級間熱交換器；
- c) 一開放式級間區域；以及
- d) 一第二殼管式反應級，該第二殼管式反應級包括多個反應管；

其中該第二反應級的該等反應管具有的直徑大於所述第一反應級的該等反應管的直徑。

本發明的其他另外的方面涉及使用在此揭露的反應器製造丙烯酸之方法。

本發明的另一些方面涉及用於從丙烯生產丙烯酸之單殼開放式級間反應器，該反應器按工藝流程順序包括：

- a) 一第一殼管式反應級，該第一殼管式反應級包括多個反應管，其中該第一反應級的該等反應管包括一第一催化劑，該第一催化劑用於將丙烯氧化來生產丙烯醛；
- b) 一級間熱交換器；
- c) 一開放式級間區域；以及

d) 一第二殼管式反應級，該第二殼管式反應級包括多個反應管，其中該第二反應級的該等反應管包括一第二催化劑，該第二催化劑用於將丙烯醛氧化來生產丙烯酸；並且

其中該第二反應級的該等反應管具有的直徑大於 22.3 mm (0.878 英寸)。

本發明的還有另外的方面涉及一種製造丙烯酸之方法：

a) 將一包含丙烯的混合進料氣體提供至位於一單殼開放式級間反應器的下端部的一第一反應級，其中該第一反應級包括一混合的金屬氧化物催化劑；

b) 使在該第一反應級中的丙烯氧化來生產一包含丙烯醛的工藝氣體；

c) 在一級間熱交換器中使該工藝氣體冷卻；

d) 將該冷卻的工藝氣體向上穿過一開放式級間區域；

e) 將該工藝氣體向上傳送到一第二反應級，其中該第二反應級包括一混合金屬氧化物催化劑；並且

f) 使在該第二反應級中的丙烯醛氧化來生產一包含丙烯酸的工藝氣體。

【圖式簡單說明】

圖 1a 係表示用於一 SSOI 反應器的第一實施方式的管程 (工藝) 特徵之側視圖。

圖 1b 係表示用於一 SSOI 反應器的第一實施方式的殼程 (冷卻劑) 特徵之側視圖。

圖 1c 係表示用於一 SSOI 反應器的第一實施方式的管板佈局之頂視圖。

圖 1d 係一錐形催化劑保持彈簧的側視圖。

圖 1e 係一催化劑保持夾之頂視圖。

圖 2 係表示用於一 SSIO 反應器的第二實施方式的管程 (工藝) 特徵之側視圖。

圖 3a 係表示用於一 SSOI 反應器的第三實施方式的管程 (工藝) 特徵之側視圖。

圖 3b 係表示用於一 SSOI 反應器的第三實施方式的殼程 (冷卻劑) 特徵之側視圖。

圖 4 係表示用於 SSOI 反應器的一實施方式的管程 (工藝) 特徵之側視圖，該 SSOI 反應器包括用於補充性氧化劑添加之混合裝置。

圖 5 係表示用於 SSOI 反應器的另一實施方式的管程 (工藝) 特徵之側視圖，該 SSOI 反應器包括用於補充性氧化劑添加之混合裝置。

圖 6 係用於補充性氧化劑添加的一文丘裡混合器 (venturi-mixer) 之截面側視圖。

圖 7 係示出了乙酸%產量對比第二反應級壓力的關係之圖示。

圖 8 係一用於製造丙烯酸之整合式工藝之實施方式，包括本發明的 SSOI 反應器以及一無溶劑的丙烯酸收集和純化系統。

詳細說明

應當理解的是上文的概括描述以及下文的詳細描述均只是示例性的和說明性的並且不是對本發明傳授內容的限制。在本申請中引用的所有的專利和專利申請出於任何目的藉由引用以其全文結合在此。當在該等結合的文件中的術語定義顯得與在本發明傳授內容中提供的定義不同時，在本發明傳授內容中提供的定義應該控制。將認識到的是，在本發明傳授內容中所討論的溫度、尺寸、流速、濃度、時間，等等的之前存在一暗含的“大約”，這樣使得輕微的以及無實質的偏差係在本發明傳授內容的範圍內。

除非另外定義，在此描述的與本發明傳授內容相結合使用的科學和技術術語應該具有熟習該項技術者通常所理解的含義。此外，除非上下文另外要求，單數術語應該包括複數含義並且複數術語應該包括單數含義。通常來說，與殼管式反應器設計、丙烯酸生產、以及氧化反應相結合而使用的術語和技術係在本領域中所熟知並且常用的那些。如根據在此提供的該等實施方式所使用的，以下術語，除非另外指明，應該理解為具有以下含義：

如在此使用的，短語“級間熱交換器”或“ISHX”係指位於一單一反應器的級之間的一熱交換器。例如，該 ISHX 可以被安置在一第一反應級與一第二反應級之間。

短語“整合式級間熱交換器”、或“整合式 ISHX”係指具有與一反應級的反應管同軸連續的多個管的一熱交換器。

短語“開放式級間”或“OIS”係指不包括反應管並且位於一單一反應器的級之間或位於一單一反應器的級與級間熱交換器之間的區域。例如，該 OIS 可以被安置在一級間熱交換器與一第二級反應級之間。

如在此使用的，短語“高表面面積材料”、以及其變體，係指表面面積與總體積之比為至少 $78.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (24 平方英尺/立方英尺)。

如在此使用的，術語“惰性材料”係指在催化該等原料或反應產物的反應上是實質上無效的一材料。例如，在藉由將丙烯氧化來生產丙烯酸的一反應器中，一惰性材料係對催化丙烯的氧化或催化丙烯醛的氧化上實質上無效的材料。

如在此使用的，術語“穩定的材料”係指當被暴露於在該工藝內的工藝溫度、工藝操作壓力、或化學組分時，不會變形、熔化、蒸發、分解、或燃燒的材料。

如在此使用的，術語“介面”係指在兩個相鄰的反應器區段之間的邊界。術語“連接”係指在一介面處在相鄰的反應器區段之間的圓周接觸點並且可以是臨時的或永久的。術語“管板”係指安置在一介面處的平面表面，所述表面實質上在該反應器的整個截面上延伸並且包括多個孔 (該等反應管的端部穿過該等孔)。藉由已知的手段如焊接或軋軋將該等反應管的端部附接到該管板上，並且將該管板在它的外部圓周處進一步附接到該容器殼體上，由此防止殼程冷卻劑從一個區段傳送到另一個區段。術語“級間擋板”係指安置在一介面處的一平面表面，所述表面實質上在該整個反應器截面上延伸並且包括

多個孔（該等反應管穿過該等孔）。然而，與一管板不同，不將該等反應管附接到該擋板上，並且在相鄰的區段之間允許殼程冷卻劑的流體連通。最後，術語“區段式擋板”係指一並非安置在介面處的平面表面，所述表面只在該反應器截面的一部分上延伸並且包括多個孔（該等反應管穿過該等孔）。與一級間擋板相同，不將該等反應管附接到一區段式擋板上，並且在相鄰的區域的相對的表面之間允許殼程冷卻劑的流體連通。

當提及一管時，術語“直徑”以及“截面面積”，用於定義該管的尺寸而不是該管的形狀。在此提供的該等實例使用具有一圓形截面的管，但可以使用具有其他形狀的管。對於具有其他形狀的管，熟習該項技術者將會理解當考慮到由替代的形狀產生的任何變化時（例如，熱傳遞、質量傳遞，等等），藉由確定截面面積可以將在此揭露的該等直徑轉換為對於替代形狀的適當的尺寸。術語“直徑”和“截面面積”用於指該管的開口的直徑或截面面積，即內徑或截面面積。

如在此使用的，術語“上流式”和“下流式”涉及相對於重力穿過該反應器的流動方向。上流式描述了對抗重力而行進的一向上豎直的工藝流動。下流式描述了在重力的方向上行進的一向下工藝流動。

術語“停留時間”係指氣體在一或多個限定的區段中所花費的時間的量值。例如，該停留時間可能是指在該 ISHX 中所花費的時間的量值。類似地，該停留時間可以是指是多個區段中所花費的時間的量值，如例如，在該 ISHX 和 OIS 區段中所花費的時間的組合的量值。除非另外指明，在 240°C 和 30

pisa (2 atm) 壓力的基準條件下確定在該反應器內的工藝氣體流動的停留時間。

在至少一個實施方式中，該 SSIO 反應器按工藝流程順序包括：

- a) 一入口反應器蓋；
- b) 一殼管式第一反應級；
- c) 一整合式級間熱交換器；
- d) 一開放式級間區域；
- e) 一殼管式第二反應級；以及
- f) 一出口反應器蓋。

該第一反應級 (“R1”) 可以包括多個反應管，其每個可以填充有一催化劑，例如，一 R1 催化劑。當用於將丙烯氧化來形成丙烯酸時，該 R1 催化劑可以是選自鉬、鉍、以及鐵的氧化物的一 MMO 催化劑。

該第一反應級可以包括一殼程冷卻劑。熟習該項技術者將認識的是可以對該冷卻劑和冷卻循環進行選擇以及設計來滿足該具體應用的熱傳遞需要。

該第二反應級 (“R2”) 可以包括多個反應管。該 R2 反應管可以填充有一催化劑 (一 R2 催化劑) 來催化該第二級的反應。在該示例性的反應中，其中在 R2 中將丙烯醛氧化來形成丙烯酸，該 R2 催化劑可以包含選自鉬和鈳氧化物的一 MMO。該第二反應級的殼程可以包括一冷卻劑。該第二反應級的冷卻劑可以是獨立於該第一反應級的冷卻劑而受控制的。可替代地，該第二反應級的冷卻劑可以是與該第一反應級的冷卻劑一起而受控制的。

在至少一個實施方式中，該 ISHX 可以包括一殼程冷卻劑。該 ISHX 冷卻劑可以是分開地或與該第一反應級冷卻劑一起而受控制的。在至少一個實施方式中，該 ISHX 冷卻劑係獨立於該第一反應級冷卻劑而受控制的。根據至少一個實施方式，該 ISHX 冷卻劑將離開該 ISHX 的工藝氣體的溫度維持在 240°C 與 280°C 之間。

在本揭露的至少一個實施方式中，該等 R1 和 R2 反應管可以具有不同的直徑或截面面積。例如，該等 R2 反應管可以大於該等 R1 反應管。可替代地，該等 R1 和 R2 反應管可以具有相同的直徑或截面面積。在至少一個實施方式中，該等 R2 反應管可以具有的截面面積比該等 R1 反應管的截面面積大出至少 25%。在一另外的實施方式中，該等 R2 反應管可以具有的截面面積比該等 R1 反應管的截面面積大出至少 50%。

在至少一個實施方式中，該等 R1 反應管可以具有 22.3 mm (0.878 英寸) 或更小的直徑。在其他的實施方式中，該等 R1 反應管可以具有的直徑為大於 22.3 mm (0.878 英寸) ，如例如，25.4 mm (1 英寸) 或更大。

在至少一個實施方式中，在該 SSOI 反應器內的第二反應級的該等管的內徑可以是大於 22.3 mm。在至少一個實施方式中，該等 R1 和 R2 反應管具有大於 22.3 mm (0.878 英寸) 的直徑。在一另外的實施方式中，在該 SSOI 反應器內的第二反應級的該等管的內徑的範圍係從 23.6 mm 至 50mm。在至少一個實施方式中，在該 SSOI 反應器內的第二反應級的該等管的內徑係至少

25.4 mm (1 英寸)。根據本揭露的一實施方式，該第二反應級的該等反應管在長度上是不大於 4,500 mm (177 英寸)。

對更大直徑的管的排熱的負面影響可以藉由在一或多個其他設計變數上適當的調整而補償，該設計變數為如例如，殼程擋板的數量、擋板幾何形狀和佈局、管板佈局和在管之間的間距 (也被稱為管間距 (tube pitch))、冷卻鹽的循環速率、以及冷卻鹽的供應溫度。例如，在一實施方式中，使用穿過該反應器殼體的低鹽循環速率，由此將對該鹽循環泵的功率要求最小化；此類設計原理可能通常導致高達 14°C 至 17°C (25°F 至 30°F) 的穿過該反應器殼體的鹽的溫度上升 (外面的鹽溫度相對於裡面的鹽溫度)。在一可替代的實施方式中，使用高鹽循環速率並且穿過該反應器殼體的鹽的溫度上升係被約束在僅僅 1°C 至 3°C (2°F 至 5°F) 的範圍內。

使用來自 HTRI 或類似物的可商購的設計軟體，在熱交換器設計領域中的普通技術人員可以實現此類設計調整；可替代地，冷卻系統設計服務可以被外包至已建立的反應器製造公司，如例如，曼恩透平機械公司 (MAN Turbo AG，原名 Deggendorfer Werft and Eisenbau GmbH)，他們將使用他們自己的已良好建立的設計規則和方法學。

類似地，在 R1 和 R2 中的反應管的數量可能是相同的或不同的。在至少一個實施方式中，R1 反應管的數量可以大於 R2 反應管的數量。在至少一個另外的實施方式中，R1 反應管的數量可以大於 R2 反應管的數量，並且 R2 反應管可以具有大於 R1 反應管的直徑或截面面積。

在此揭露的 SSOI 反應器可以被配置為用於上流式或下流式運行。在至少一個實施方式中，該 SSOI 反應器被配置為用於上流式運行。在一上流式 SSOI 反應器中，該入口反應器蓋位於該 SSOI 反應器的底部並且該出口反應器蓋位於該 SSOI 反應器的頂部。

在至少一個實施方式中，該 OIS 區域包括一補充性氧化劑供應。當該補充性氧化劑供應存在時，該 OIS 區域可以進一步包括一補充性氧化劑混合元件。

在其中從丙烯的氧化來生產丙烯酸酸的實施方式中，在該 ISHX 以及該 OIS 兩者內的合併的停留時間（在此被稱為該“級間停留時間”）係 3 秒或更小。在至少一個實施方式中，在該 ISHX 內的停留時間係小於 1.5 秒。

在至少一個實施方式中，對於未反應的丙烯濃度和未反應的丙烯醛濃度，可以使用至少一種線上分析儀，如例如，氣相色譜儀、近紅外的（“NIR”）分析儀、可調諧二極體鐳射器（“TDL”）、或拉曼光譜儀中的一或多種來對該運行 SSOI 反應器的該等工藝氣體進行監控，並且可以調節至該第一反應級和該第二反應級的鹽供應溫度來控制丙烯以及丙烯醛的轉化率。在一實施方式中，可以調節該第一級冷卻鹽的供應溫度（ $T_{RI \text{ 鹽}}$ ）來將丙烯轉化率維持在 94%或更大、在 95%或更大、或在 96.5%或更大。

在另一實施方式中，可以調節該第一級冷卻鹽的供應溫度（ $T_{RI \text{ 鹽}}$ ）來將在該 SSOI 反應器產物氣體中的未反應的丙烯濃度維持在 0.05 mol%與 0.35 mol%之間，如例如，在 0.13 mol%至 0.26 mol%之間。在一個實施方式中，可

以調節該第二級冷卻鹽的供應溫度 ($T_{R2 \text{ 鹽}}$) 來將丙烯醛轉化率維持在 98% 或更大, 如在 99% 或更大、或在 99.5% 或更大。

在另一實施方式中, 可以調節該第二級冷卻鹽的供應溫度 ($T_{R2 \text{ 鹽}}$) 來將在該 SSOI 反應器產物氣體中的未反應的丙烯醛濃度維持在不大於 500 ppm, 如例如, 不大於 300 ppm。

在至少一個實施方式中, 可以在該反應系統內配備溫度測量裝置, 如熱電偶或電阻式熱器件 (RTD) 來監控工藝工作條件以及來任選地作為用於該反應系統的安全儀錶系統 (SIS) 內的感測器。單獨的和多點的 E-類型、J-類型、以及 K-類型的熱電偶都適合於用於本發明的 SSOI 反應器並且從多個供應商可商購的, 該等供應商包括美國德克薩斯州威利斯的 STI 製造公司 (STI manufacturing Inc. of Willis); 美國密蘇里州聖路易斯的華特羅電子製造公司 (Watlow Electric Manufacturing Company)、美國德克薩斯州休斯頓市的 Sandelius 儀器公司 (Sandelius Instruments Inc.)、以及美國德克薩斯州帕薩迪納市的 Gayesco 國際公司 (Gayesco International Inc.)。

可以任選地將一或多個熱電偶放置在該入口蓋、出口蓋、進口管路、出口管路、以及開放式級間區域的一處或多處內。在一個實施方式中, 可以將多個熱電偶放置在該反應器進口蓋內而用於與一個 SIS 關閉系統一起使用。根據至少一個實施方式, 可以將至少 4 個熱電偶安裝在該開放式級間區域內並且可以將該等熱電偶均勻地分佈在整個級間區域內。此外, 可以任選地將熱電偶直接附接到在該反應器內的該等管板上。

多個多點工藝熱電偶可以用在該反應器的該等管內，以便在沿該管的軸線的不同的距離監控工藝側催化劑溫度。在至少一個實施方式中，可以將多個多點鹽熱電偶放置在該反應器的該等管內，以便監控沿該反應器的長度的殼程鹽溫度。然而，應該指出的是，多點工藝熱電偶以及多點鹽熱電偶不能在同一反應器管中共存。

在一個實施方式中，在具有 22.3 mm 內徑的第一反應級管內使用一個多點工藝熱電偶元件，該多點工藝熱電偶組件包括沿其長度以不同間隔被放置的並且容納在 3.2 mm 外徑鞘內的 14 個熱電偶接點。在另一實施方式中，在具有 25.4 mm 內徑的第一反應級管內使用一個多點工藝熱電偶元件，該多點工藝熱電偶組件包括至少 10 個沿其長度以等間隔被放置的並且容納在 6 mm 外徑鞘內的熱電偶接點。在這兩個實施方式的任一個中，該工藝熱電偶元件可以是沿該反應管的中心線而定向的並且該催化劑和惰性物質可以被放置在該管的剩餘環形空間內。

在至少一個實施方式中，至少 4 個反應器管（如例如，至少 6 個管、或至少 10 個管）可以裝配有此類多點工藝熱電偶元件。類似地，在一個實施方式中，在具有 22.3 mm 內徑的第一反應級管內使用一個多點鹽熱電偶元件，該多點鹽熱電偶組件包括沿其長度以等間隔被放置的並且容納在 3.2 mm 外徑鞘內的 4 個熱電偶接點。

在一替代實施方式中，在具有 25.4 mm 內徑的第一反應級管內可以使用一個多點鹽熱電偶元件，該多點鹽熱電偶組件包括至少 3 個沿其長度以等間

隔被放置的並且容納在 6 mm 外徑鞘內的熱電偶接點。至少 4 個反應器管 (如例如，至少 6 個管、或至少 10 個管) 可以裝配有此類多點鹽熱電偶元件。在一個實施方式中，該鹽熱電偶元件可以沿該反應管的中心線而定向，惰性球體被放置在該管的剩餘環形空間內，並且一可密封的帽或塞子被放置在至少該管的上游端，以便防止穿過該管的軸向工藝氣體流動。在一替代實施方式中，該鹽熱電偶元件可以沿該反應管的中心線而定向，並且小直徑 (例如，不大於 4 mm 直徑) 的惰性顆粒，如例如，沙、氧化鋁粉末、或碳化矽粗砂，可以被放置在該管的剩餘環形空間內，以便提供對軸向工藝氣體流動的高耐受力；此類實施方式可以進一步任選地在至少該管的上游端包括一可密封的蓋或塞子。

在一個實施方式中，在具有 22.3 mm 內徑的第二反應級管內可以使用一個多點工藝熱電偶元件，該多點處理熱電偶組件包括至少 8 個沿其長度以不同間隔被放置的並且容納在 3.2 mm 外徑鞘內的熱電偶接點。在另一實施方式中，在具有 25.4 mm 內徑的第二反應級管內可以使用一個多點處理熱電偶元件，該多點處理熱電偶組件包括至少 10 個沿其長度以等間隔被放置的並且容納在 6 mm 外徑鞘內的熱電偶接點。該工藝熱電偶元件可以是沿該反應管的中心線而定向的，並且催化劑和惰性物質可以被放置在該管的剩餘環形空間內。在至少一個實施方式中，至少 4 個反應器管 (如例如，至少 6 個管、或至少 10 個管) 裝配有此類多點工藝熱電偶組件。類似地，在一個實施方式中，在具有 22.3 mm 內徑的第二反應級管內可以使用一個多點鹽熱電偶元

件，該多點鹽熱電偶組件包括至少 2 個沿其長度以不同間隔被放置的並且容納在 3.2 mm 外徑鞘內的熱電偶接點。

在一替代實施方式中，在具有 25.4 mm 內徑的第二反應級管內可以使用一個多點鹽熱電偶元件，該多點鹽熱電偶組件包括至少 3 個沿其長度以等間隔被放置的並且容納在 6 mm 外徑鞘內的熱電偶接點。在至少一個實施方式中，至少 4 個反應器管（如例如，至少 6 個管、或至少 10 個管）可以裝配有此類多點鹽熱電偶元件。在一個實施方式中，該鹽熱電偶元件可以沿該反應管的中心線而進行定向，將惰性球體放置在該管的剩餘環形空間內，並且將一可密封的帽或塞子放置在至少該管的上游端，以便防止穿過該管的軸向工藝氣體流動。在一替代實施方式中，該鹽熱電偶元件可以沿該反應管的中心線而定向，並且將小直徑（例如，不大於 4 mm 直徑）的惰性顆粒，如例如，沙、氧化鋁粉末、或碳化矽粗砂，放置在該管的剩餘環形空間內，以便提供對軸向工藝氣體流動的高耐受性；此類實施方式可以進一步任選地在至少該管的上游端包括一可密封的帽或塞子。

圖 1a、1b、以及 1c 組合表示一單殼開放式級間（“SSOI”）反應器設計的一個實施方式。這個實施方式的反應器具有大約 5,600 mm（18.4 英尺）的殼體直徑以及大於 15240 mm（50 英尺）的總長度。在典型的進料比以及 1770 hr^{-1} （在 0°C 和 1 atm 下確定的）的總進料氣體空間速率下，這個實施方式的反應器具有大約 100 千噸的丙烯酸標稱年生產能力。

進料氣體（包含，例如，丙烯、蒸汽、氧氣、以及氮氣）從頂部（參見圖 1a）進入該反應器，豎直地向下流動穿過該反應器，並且在底部離開該反應器。這個安排因此是一下流式工藝配置。

該反應器的主要區段包括入口蓋 100、第一反應級 110（“R1”）、級間熱交換器 130（“ISHX”）、開放式級間區域 150、第二反應級 160（“R2”）、以及出口蓋 180。除非另外指明，所有的反應器部件可以由碳鋼，如例如 ASME SA-516 級 70 碳鋼構造。

在相鄰區段之間的介面，在該圖中識別為 105、125、145、155、以及 175，可以包括永久性（例如，焊接的）連接或可以任選地包括可分離的連接，如用多個緊固件（如例如螺栓或夾鉗）固定的法蘭連接。在圖 1a 的實施方式中，介面 105 和介面 175 係可分離的連接，從而允許為了催化劑更換而容易地拆除入口蓋 100 和出口蓋 180，而介面 125、145 以及 155 係焊接的連接。

在這個實施方式中，反應器入口蓋 100 係由用於增加的抗腐蝕性的 316 不銹鋼構造的。反應器入口蓋 100 和出口蓋 180 均還結合了任選的溫度控制部件（未示出），如例如電伴熱、蒸汽加熱夾套、以及循環鹽熱傳送盤管，用於將內表面溫度維持在該工藝氣體流的露點溫度之上。還可以在該反應器蓋以及在別處在該反應器殼體和相關聯的管路系統上使用外絕緣。

反應器入口蓋 100 和出口蓋 180 可以進一步裝配有一或多個任選的應急泄壓裝置（未示出），如例如，壓力安全閥（PSVs）或爆破片。在一些實施

方式中，反而可以在與該反應器連接的入口和/或出口管路上安裝此類應急泄壓裝置。

再次參見圖 1a，第一反應級 110 具有 4,600 mm (15 英尺) 的長度並且包括多個無縫碳鋼管，在該圖中總體上表示為 115a、115b、以及 115c。可以將在該第一反應級中的每個管的入口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R1 入口管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與可分離的連接 105 相同的位置)。在第一反應級 110 內的每個管延伸穿過級間擋板 126 (參見圖 1b) 並且完全穿過具有 2,100 mm (6.9 英尺) 的長度的級間熱交換器 130。這意味著管段 135a 係管 115a 的下端部，管段 135b 係管 115b 的下端部，管段 135c 係管 115c 的下端部，以此類推。其結果係，該等同軸連續的管的實際長度係 6,700 mm (22 英尺)，等同於在可分離的連接 105 與焊接的連接 145 之間的距離。可以將每個管段 135a、135b、以及 135c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 ISHX 管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與焊接的連接 145 相同的位置)。這個設計特徵，在其中該第一反應級的該等管與該級間熱交換器的管是連續的，並且其中該第一反應級與該級間熱交換器兩者共用一共同的容器外殼，在此被稱為一整合式級間熱交換器。應該指出的是，級間擋板 126 與一真正的管板的不同之處在於沒有管-至-擋板的附接 (例如，焊接)；反而，穿過級間擋板 126 的該等穿孔具有的內徑輕微大於該等管 (115a、b、c) 的外徑，使得在每個管周圍形成在 0.25 mm 與 2.5 mm 之間寬的一小環形間隙 (未示出)。因為這個環形間隙，小體積的 ISHX 冷卻鹽 (較

佳的是在輕微高於該 R1 冷卻鹽的壓力下被供應) 可以連續地穿過該級間擋板並且與該 R1 冷卻鹽循環併合。鑒於本揭露的益處，用於將一適當體積的鹽從該 R1 循環系統循環回到該 ISHX 循環系統的手段容易地由工藝工程領域的普通技術人員指明並且不需要在此進一步詳細描述。

在這個實施方式中，該 R1 入口管板具有 5,517 mm (18.1 英尺) 的直徑並且包括 22,000 個管。圖 1c 表示從上方所觀察到的該 R1 入口管板的佈局。這個視圖顯示了在該管板的中心 (在其中不存在管) 存在一圓形區域 (由虛線圓指示的) ；這排空了具有大約為 1,144 mm (3.75 英尺) 直徑的圓形區域。該等管具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑以及 26.9 mm (1.060 英寸) 的外徑。將該等管以 60 度三角形模式安排，具有 34 mm (1.34 英寸) 的管板間距，從而導致在該等管板之間 7 mm (0.275 英寸) 的距離。從該等尺寸，可以計算管間距 (t) 與該管的外徑 (d_a) 的比率，如在美國專利 7,226,567 所定義的：

$$t = (26.9 + 7) \text{ 並且 } d_a = (26.9), \text{ 因此 } t/d_a = 1.26$$

許多 R1 催化劑係可商購的並且適合於用於本發明的 SSOI 反應設備中。實例包括但不限於該等第一級 (R1) 催化劑：ACF、ACF-2、ACF-4、ACF-7、和 ACF-8 (所有從日本的日本催化劑株式會社 (Nippon Shokubai of Japan) 係可商購的)，以及 YX-38、YX-111、和 YX-129 (所有從日本的日本化藥株式會社 (Nippon Kayaku of Japan) 係可商購的)。該等 R1 催化劑中的一些係以多於一種尺寸而可獲得的，例如 ACF-7 催化劑係作為大和小尺寸

的柱體（在此被指定為 ACF-7L（大的）和 ACF-7S（小的））而可獲得的並且可以單獨或組合使用。該等 R1 管的部分還可以包括惰性材料，如例如 6.4 mm（0.25 英寸）的 Denstone 57 球體（從美國亞克朗市的諾頓化工產品公司（Norton Chemical Process Products Corp）可獲得的），以便在每個管內的特定位置上造成預加熱或冷卻區。在該第一反應級的該等管中的適當的 R1 催化劑以及惰性材料的選擇和安裝係在熟習該項技術者的能力內。

高空隙率、引發湍流的插入件可以放置在該級間熱交換器的該等管段（135a、b、c）內來增強熱傳遞，而沒有累積污垢。高空隙率係指大於 85% 的空隙率並且較佳的是大於 90% 的空隙率。在這個具體的實施方式中，一螺旋形金屬帶，在此被稱為一“螺旋狀（twistee）”插入件，被放置在每個管內。每個螺旋狀插入件係由 1.57 mm（0.062 英寸）厚碳鋼的單一矩形帶製造的，該碳鋼測量為 19.1 mm（0.750 英寸）寬，以及 2,057 mm（81 英寸）長。可以將該帶圍繞其長軸線機械地扭曲來獲得一均勻的螺旋形幾何形狀，該螺旋形幾何形狀包括每英尺（305 mm）長度 360 度的旋轉以及 2,032 mm（80 英寸）的最終長度。然後可以由 1.6 mm（1/16 英寸）直徑的金屬絲形成外徑為 17.5 mm（11/16 英寸）的金屬環並且被附接到該螺旋狀插入件的上游端，垂直於該螺旋插入件的長軸線而定向，以便有助於在該管內的引發湍流的插入件的放置。

在一些實施方式中，一個 8 × 8 金屬絲網（包括 0.035 英寸（0.9 mm）金屬絲）還可以固定到在該螺旋狀插入件端部的金屬環上來形成一平面的流通

式障礙物，由此允許該螺旋狀插入件的上游端作為一催化劑保持裝置起作用。所產生的螺旋狀插入件可以具有大約 92% 的空隙率以及一大約為該實施方式的該等反應管的內徑的 85% 的有效外徑，從而允許容易地手動安裝和移除它們。鑒於本揭露的益處，將會明顯的是螺旋狀插入件還可以被製造用於具有不同內徑的管中。在至少一個實施方式中，該初始金屬帶的寬度（以及所附接的上游環的外徑）的範圍係在該管內徑的大約 80% 與 99.5% 之間。

在其他實施方式中，可以使用改進的螺旋狀插入件，而不是將 8×8 金屬絲網固定到該等螺旋狀插入件上。此類改進的螺旋狀插入件可以包括一錐形催化劑保持彈簧（參見圖 1d），將該催化劑保持彈簧焊接至先前所述的螺旋狀插入件中的之一的上游端。當用於 22.3 mm (0.878 英寸) 內徑的 ISHX 管中時，該錐形彈簧可以具有，例如，6.1 mm (0.241 英寸) 的頂部外徑 (d_{TS}) 以及 19.1 mm (0.75 英寸) 的底部外徑 (d_{BS}) - 等於該螺旋狀插入件的有效直徑。該錐形催化劑保持彈簧可以是由，例如，十一個均勻間隔的 1.47 mm (0.058 英寸) 直徑不銹鋼絲的線圈製造的，以便形成一錐形彈簧，該錐形彈簧具有 25.4 mm (1 英寸) 的總高度 (h_s) 以及足夠窄的線圈間距來允許該改進的螺旋狀插入件的上游端作為一催化劑保持裝置起作用。

在至少一個實施方式中，可以將該等螺旋狀插入件與一可拆除的保持裝置相組合進行安裝，如例如，在圖 1e 中所展示的類型的一催化劑夾，該催化劑夾係從德國奧博豪森的曼恩透平機械公司 (MAN Turbo AG (原名

Deggendorfer Werft and Eisenbau GmbH)) 可商購的，以便在工藝流程條件下將它們保持在該等反應器管的端部內。

儘管本發明的實施方式在該級間熱交換器內利用該等螺旋狀插入件，但是在文獻中已揭露了不同的可替代的引發湍流的插入件並且這些中的許多是可商購的來用於該等熱交換器管中。鑒於本揭露的益處，選擇用於本發明的 SSOI 反應器設計中的適合的高空隙率的引發湍流的插入件係在熟習該項技術者的能力內；還應該理解的是，在至少一個實施方式中，術語“高空隙率的引發湍流的插入件”不是旨在涵蓋微粒類型的惰性材料，如例如具有典型的小於 50% 的堆空隙率的 Denstone 57 惰性球體。適合的、可商購的高空隙率的引發湍流的插入件的實例包括但不限於：在美國專利號 4,201,736 中揭露的並且從英國的艾爾沃斯的奧米斯頓金屬絲公司 (Ormiston Wire Ltd of Isleworth) 可商購的金屬絲擾流物；從美國俄亥俄州代頓市的凱米尼爾公司 (Chemineer, Inc.) 可商購的凱尼斯 (Kenics) 靜態混合器元件；以及從美國德克薩斯州休斯頓市的科氏熱傳送公司 (Koch Heat Transfer Company) 可商購的扭曲帶 (Twisted Tapes) 。

在至少一個實施方式中，開放式級間區域 150 具有，例如，5,517 mm (18.1 英尺) 的直徑以及 2,100 mm (6.9 英尺) 的長度。根據本發明的 SSOI 反應器設計的至少一個實施方式，該開放式級間區域係至少部分地填充有一或多種穩定的、高表面面積的惰性材料 151，該惰性材料 151 的量為足夠提供

至少 930 m^2 (10,000 平方英尺) 的用於去除污垢的總表面面積，如例如，至少 $2,790\text{ m}^2$ (30,000 平方英尺) 或 $3,720\text{ m}^2$ (40,000 平方英尺)。

在至少一個實施方式中，該惰性材料可以包括選自下組的至少一種類型的材料，該組由以下各項組成：陶瓷、礦物、金屬和聚合物。

在涉及將丙烯氧化為丙烯酸的方法的至少一個實施方式中，穩定的材料可以選自耐受高達大約 365°C 的溫度、高達大於大約 3 atm 的壓力的材料，以及化學化合物如例如丙烯、丙烯酸、一氧化碳、乙酸、以及丙烯醛。適合用於本發明的 SSOI 反應器的穩定的惰性材料的實例包括但不限於碳鋼、316 不銹鋼、蒙乃爾合金、氧化鋁、二氧化矽、碳化矽、以及瓷料。

穩定的、高表面面積的惰性材料的實例包括但不限於 6 mm × 6 mm 鋁拉西環、5 mm 直徑的碳化矽球體、20 孔/英寸 (ppi) 的開孔陶瓷泡沫、16 mm (5/8 英寸) 直徑的不銹鋼鮑爾環、或 13 mm MacroTrap™ 介質 1.5 (從美國亞克朗市的諾頓化工產品公司可商購的 (Norton Chemical Process Products Corp))。當然，鑒於本揭露的傳授的內容，選擇其他適合的穩定的、高表面面積的惰性材料 (在此未被具體命名) 用於本發明的 SSOI 反應器係在工藝工程領域的普通技術人員的能力內。

開放式級間區域 150 的殼體可以包括在該反應器的相對側 (相隔 180 度) 的兩個 832 mm (32.75 英寸) 直徑的下部人孔 (在圖 1a 中未示出)，該等下部人孔被放置為使得該下部人孔中心線位於距該 R2 入口管板 155 大約 500 mm (19.7 英寸) 的距離處。此外，開放式級間區域 150 的殼體可以包括

在該反應器的相對側 (相隔 180 度) 的兩個 667 mm (26.26 英寸) 直徑的上部人孔 (在圖 1a 中未示出) , 該等上部人孔被放置為使得該人孔中心線位於距該 ISHX 管板 145 大約 420 mm (16.5 英寸) 的距離處。該等人孔可以提供用於催化劑更換和其他維修工作的到開放級間區域 150 內部的人員進入口。還可能有益地使用該上部人孔將微粒材料 - 如疏鬆填充的球體、柱體、小快、球粒、以及料粒傳送 - 到該開放式級間區域內。在這個實施方式中, 將大量 38 mm (1.5 英寸) 直徑的 EnviroStone 66 陶瓷球體 (從美國德克薩斯州休斯頓市的公司晶相技術可商購的 (Crystaphase Technologies) 放置在供應料斗 (藉由臨時的管道被連接到該上部人孔) 內, 並且然後在重力的影響下藉由“傾倒”轉移到該開放式級間區域內。

當該轉移完成時, 該等球體在傾倒時自組裝成一床層, 其中該床層具有大約 40% 的空隙率以及表面面積與總體積比為 $94.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (28.8 平方英尺/立方英尺), 並且佔據了在該開放式級間區域內體積的大約 93%, 並且在該 EnviroStone 66 層的頂部與該 ISHX 管板的底部表面之間留下大約 150 mm (6 英寸) 的空的空間。所產生的陶瓷球體床層具有 1,957 mm (6.4 英尺) 的平均深度並且佔據了 46.7 m^3 (1,650 平方英尺) 的總體積, 由此提供了大於 $4,400 \text{ m}^2$ (47,300 平方英尺) 用於去除污垢的表面面積。

在該前述的實施方式中, 第二反應級 160 具有 4,500 mm (14.76 英尺) 的長度並且含有多個無縫碳鋼管, 在該圖中總體上表示為 165a、165b、以及 165c。可以將在該第二反應級中的每個管的入口端附接 (例如藉由焊接或韌

軋) 到該 R2 入口管板上 (本身未示出, 但在該圖中位於與焊接的連接 155 相同的位置)。可以將每個管段 165a、165b、以及 165c 的出口端附接 (例如藉由焊接或軋軋) 到該 R2 出口管板上 (本身未示出, 但在該圖中位於與可分離的連接 175 相同的位置)。

這個實施方式的 R2 入口管板具有 5,517 mm (18.1 英尺) 的直徑並且包括 22,000 個管。該 R2 入口管板的佈局與該 R1 入口管板是相同的 (參見圖 1c), 包括在該管板中心處的空的圓形區域, 在其中不存在管; 該空的圓形區域也具有 1,144 mm (3.75 英尺) 的直徑。在該第二反應級內的該等管具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑以及 26.9 mm (1.060 英寸) 的外徑。將該等管以 60 度三角形模式安排, 具有 34 mm (1.34 英寸) 的管板間距, 從而導致了在該等管之間 7 mm (0.275 英寸) 的距離。

許多 R2 催化劑係可商購的並且適合於用於本發明的 SSOI 反應設備中。適合的第二級 (R2) 催化劑包含但不限於 ACS、ACS-2、ACS-6、ACS-7、和 ACS-8 (從日本的日本催化劑株式會社 (Nippon Shokubai of Japan) 可商購的), 以及 T-202 (從日本的日本化藥株式會社 (Nippon Kayaku of Japan) 可商購的)。該等催化劑中的一些也是以多於一種尺寸而可獲得的, 例如 ACS-7 催化劑係作為大的和小的直徑的球體 (在此被指定為 ACS-7L (大的) 和 ACS-7S (小的)) 而可獲得的, 並且可以單獨或組合使用。該等 R2 管的部分也可以包括惰性材料, 如例如 5 mm (5/16 英寸) 直徑的矽-氧化鋁載體球體 (被指定為“SA-5218”並且是從美國亞克朗市的諾頓化工產品公司 (Norton

Chemical Process Products Corp) 可獲得的) , 以便在每個管內的特定位置上造成預加熱或冷卻區。在該第二反應級的該等管中的適當的 R2 催化劑以及惰性材料的選擇和安裝係在熟習該項技術者的能力內。

在這個實施方式中, 用包括金屬絲網的催化劑支撐格板將在該級間熱交換器內的螺旋狀插入件以及該第二反應級 (R2) 催化劑均保持在該等反應器管中。與使用傳統的催化劑夾或其他的管內保持裝置相比, 包括金屬絲網的催化劑支撐格板的使用在催化劑安裝和移除過程中可以提供顯著的人力以及時間節省。在這個具體實施方式中, 該催化劑支撐格板包括由 0.6 mm 直徑金屬絲形成的 2.7 mm 金屬絲網的多個區段。將該等金屬絲網區段焊接至 15 mm 厚 (0.6 英寸) 支撐板, 該支撐板包括在與該 R2 出口管板的特定幾何形狀相匹配的模式的多個 22.3 mm 直徑孔; 這導致了一組總體上矩形催化劑支撐格板, 具有大約 918 mm × 471 mm (36 英寸 × 18.5 英寸) 的標稱矩形尺寸; 由於一或多個弓形的存在, 沿該反應器管板的圓周安裝的該等板必須偏離一真正的矩形形狀, 並且因此劃定了一在某種程度上比該等全尺寸矩形板更小的區域。

在這個實施方式中, 使用了總共 60 個催化劑支撐格板來將該 R2 催化劑保持在該第二反應級的該等管內。在將催化劑引入到該等催化劑管內之前, 每個催化劑支撐格板可以被放置有金屬絲網, 該金屬絲網與該 R2 出口管板的底部表面直接接觸, 並且該板可以用螺栓固定, 該等螺栓穿過該板的固體區域並且在該管板上被直接錨定。在至少一個實施方式中, 該等螺栓可以是永

久地附接在該 R2 出口管板上並且具有足夠暴露的垂直長度來完全地延伸穿過該催化劑支撐格板；然後可以用包括兩個尖齒的可拆卸的金屬緊固件（如開尾銷）將該催化劑支撐格板固定在適當的位置上。每個螺栓的端部包括一與該螺栓的軸線垂直延伸的孔，該開尾銷的兩個尖齒從該孔穿過；然後當安裝時將這兩個尖齒向外彎曲以便將該開尾銷固定到該螺栓上。用類似的催化劑支撐格板將該等螺旋狀插入件也保持在該級間熱交換器的該等管內，該類似的催化劑支撐格板用螺栓和開尾銷固定到該 ISHX 管板的底部表面上。

儘管在此對關於本發明的 22,000 個管的 SSOI 反應器進行了描述，包括金屬絲網的催化劑支撐格板的使用將會為大規模的商業 SSOI 反應器（如例如包括 25,000 個管、30,000 個管、45,000 個管、或更多個管的 SSOI 反應器）提供甚至更大的益處。在本發明中，因此最佳的是使用具有多個包括金屬絲網的催化劑支撐格板將催化劑保持在 SSOI 反應器的該等管內，該 SSOI 反應器包括 25,000 個管或更多個管。還將會明顯的是，鑒於本揭露，可以將在此揭露的包括金屬絲網的該等催化劑支撐格板有益地結合到其他反應器設計中，如例如串聯反應器和 SRS 反應器。本發明因此進一步包括用包括金屬絲網的催化劑支撐格板將催化劑保持在串聯反應器或 SRS 反應器的該等管內。

現在參見圖 1b，本發明 SSOI 反應器的這個實例包括三個獨立受控制的冷卻劑循環系統，該等系統提供了如所需要的單獨地調節每個冷卻區域（110、130、160）的溫度的能力。在這個實施方式中，使用從美國德克薩斯州休斯頓市的沿海化工公司（Coastal Chemical Co.）可獲得的 HITEC[®]傳熱鹽

作為用於所有這三個循環系統的冷卻劑介質。該等系統在此被稱為 R1 鹽循環系統，支持第一反應級 110；ISHX 鹽循環系統，支持級間熱交換器 130；以及 R2 鹽循環系統，支持第二反應級 160。

與本發明的至少一個實施方式一致，此類冷卻劑系統組態可以允許級間熱交換器的工藝側溫度係獨立於該第一反應級的工藝溫度而受控制的，這允許將離開該 ISHX 的工藝氣體維持在至少 240°C 並且不大於 280°C 的溫度下。儘管不是本發明設計的一必要特徵，這個實施方式還提供了獨立於該級間熱交換器的工藝溫度而控制該第二反應級的工藝側溫度的能力；這種控制氧化過程操作的附加能力用於本發明至少一個實施方式中。

在本實施方式中的這三個冷卻劑循環系統各自可以包括一或多個鹽循環泵、餘熱鍋爐、以及相關聯的傳送管路（未示出），藉由其可以將該氧化反應的放熱熱量回收以生產副產物蒸汽。任選的設備，如鹽存儲槽、燃氣式鹽加熱器、整體的熱膨脹容器（也被稱為“鹽環狀容器”）、以及鹽傳送泵，也可以包括在該鹽循環系統中。此外，該等循環系統各自可以包括檢測儀器（未示出），如熱電偶，以及自動化控制，如流量控制閥，以將溫度和供應到該反應器的鹽循環速率維持在所希望的目標值上。

對於支持區段 110 的 R1 鹽循環系統，冷卻鹽可以經由在該區域的底部附近的 R1 供應管線 121 進入並且可以穿過一入口通道（未示出）被均勻地分配在該反應器圓周的周圍，該入口通道包括內部流分配裝置如擋板、流動葉片、堰、篩、以及穿孔板分配器中的一或多個，並且通常被稱為一“下部鹽歧

管”。一旦在該反應器殼體的內部，該鹽可以向上流動，藉由在一系列均勻間隔的殼程板（在熱交換器領域被稱為“雙區段擋板”122）周圍流動，在徑向上反復地穿過該反應器殼體。這個徑向流模型可以確保良好的鹽-至-管接觸，以便實現從該等管的高排熱效率。在到達該 R1 區段的頂部時，可以經由另一圓周出口通道（未示出）將該熱鹽收集，並且可以經由 R1 回流管線 123 轉移到餘熱鍋爐（未示出），其中該圓周出口通道可以任選地包括流分配裝置，通常被稱為一“上部鹽歧管”。

對於支持區段 130 的 ISHX 鹽循環系統，冷卻鹽可以經由在該區段的底部附近的 ISHX 供應管線 141 進入並且可以通過一入口通道（“下部鹽歧管”，未示出）被均勻地分配在該反應器圓周的周圍，該入口通道包括內部流分配裝置如擋板、流動葉片、堰、篩、以及穿孔板分配器中的一或多個。一旦在該反應器殼體的內部，該鹽可以向上流動，藉由在一系列均勻間隔的雙區段的擋板 142 周圍流動，在徑向上反復地穿過該反應器殼體。在到達該 ISHX 區域的頂部時，可以經由另一可以任選地包括流動分配裝置的圓周出口通道（“上部鹽歧管” - 未示出）將該熱鹽收集，並且經由 ISHX 回流管線 143 轉移到餘熱鍋爐（未示出）。

類似地，對於支持區段 160 的 R2 鹽循環系統，冷卻鹽可以經由在該區域的底部附近的 R2 供應管線 171 進入並且可以通過一“下部鹽歧管”（未示出）被均勻地分配在該反應器圓周的周圍，該入口通道包括內流分配裝置如擋板、流動葉片、堰、篩、以及穿孔板分配器中的一或多個。一旦在該反應

器殼體的內部，該鹽可以向上流動，藉由在一系列均勻間隔的雙區段的擋板 172 周圍流動，在徑向上反復地穿過該反應器殼體。在到達該 R2 區段的頂部時，可以經由另一可以任選地包括流動分配裝置的圓周“上部鹽歧管”（未示出）將該熱鹽收集，並且經由 R2 回流管線 173 轉移到餘熱鍋爐（未示出）。

在總體上與該工藝流程相反的方向上移動的冷卻劑流動配置（在這種情況下，鹽向上流動穿過該殼體，而該工藝氣體向下流動穿過該等管）通常被稱為一逆流冷卻劑循環。應該指出的是，其中該冷卻劑總體上向下流動穿過該殼體並且該工藝氣體向上流動穿過該等管的一替代的配置也被視為一逆流冷卻劑循環。此外，儘管本發明實施方式包括具有同樣配置的三個冷卻劑循環系統，應該認識到在一些情況下將一些冷卻劑循環配置為逆流而可以將在同一反應器內的其他循環配置為“並流”可以是有益的；此類不同種類的配置被稱為“混合式”冷卻劑循環。

在圖 2 中展示了本發明 SSOI 反應器的一工藝“上流式”配置。進料氣體（包含丙烯、蒸汽、氧氣、以及氮氣）從底部進入該反應器，豎直地向上流動穿過該反應器，並且在頂部離開該反應器。

該反應器的主要區段包括入口蓋 200、第一反應級 210（在此也被稱為“R1”）、級間熱交換器 230（在此也被稱為“ISHX”）、開放式級間區域 250、第二反應級 260（在此也被稱為“R2”）、以及出口蓋 280。介面 225、245、以及 255 都是永久性的（例如，焊接的）連接，而介面 205 和 275 係可分離的連接，從而允許用於維修而將反應器蓋 200 和 280 移除。

第一反應級 210 包括多個管，在該圖中總體上表示為 215a、215b、以及 215c。可以將該等管各自的入口端附接（例如藉由焊接或輥軋）到該 R1 入口管板上（本身未示出，但位於與可分離的連接 205 相同的位置）。級間熱交換器 230 也包括多個管，該等管在該圖中總體上表示為 235a、235b、以及 235c，並且在數量、直徑、以及至該第一反應級的多個管的佈置上是等同的。可以將每個管段 235a、235b、以及 235c 的出口端附接（例如藉由焊接或輥軋）到該 ISHX 管板上（本身未示出，但在該圖中位於與焊接連接 245 相同的位置）。

該級間熱交換器的該等管被認為與該第一反應級的 R1 管是同軸連續的，這係指管段 235a 係管 215a 的上端部、管段 235b 係管 215b 的上端部、管段 235c 係管 215c 的上端部，以此類推。如先前所指出的，該級間熱交換器至該第一反應級的直接連接在此被稱為一整合式級間熱交換器。

藉由一級間擋板（本身未示出，但在該圖中位於與連接 225 相同的位置）可以將該 R1 殼程冷卻劑循環與該 ISHX 殼程冷卻劑分開；從該 R1 入口管板延伸到該 ISHX 出口管板的該等同軸連續的管各自可以穿過這個級間擋板。應該指出的是，該級間擋板與一真正的管板的不同在於不存在管-至-擋板的附接；反而，穿過級間擋板的該等穿孔具有的內徑輕微大於該等管（215a、b、c）的外徑，使得在每個管周圍形成在 0.25 mm 與 2.5 mm 之間寬的小環形間隙（未示出）。該 R1 殼程冷卻劑循環（未示出）能夠以一併流或

逆流配置來安排；類似地，該 ISHX 殼程冷卻劑循環也能夠以一併流或逆流配置來安排，並且不需要與該 R1 殼程冷卻劑循環的配置相匹配。

在至少一個實施方式中，開放式級間區域 250 不包括管。根據本發明的至少一個實施方式的 SSOI 反應器設計，該開放式級間區域可以至少部分地填充有一或多種穩定的、高表面面積惰性材料 251，該惰性材料 251 的量值為足夠提供至少 930 m^2 (10,000 平方英尺) 的用於去除污垢的總表面面積、較佳的是至少 $2,790 \text{ m}^2$ (30,000 平方英尺)、以及最佳的是 $3,720 \text{ m}^2$ (40,000 平方英尺)。

第二反應級 260 可以包括多個管，在該圖中總體上表示為 265a、265b、以及 265c。可以將在該第二反應級中的每個管的入口端附接（例如藉由焊接或輥軋）到該 R2 入口管板上（本身未示出，但在該圖中位於與焊接的連接 255 相同的位置）。可以將每個管段 265a、265b、以及 265c 的出口端附接（例如藉由焊接或輥軋）到該 R2 出口管板上（本身未示出，但在該圖中位於與介面 275 相同的位置）。在圖 2 中展示的實施方式的一新穎特徵係該第二反應級的該等管（R2 管）的數量、直徑、或佈置中的一項或多項係不同於在該第一反應級中的該等管（R1 管）。

圖 2 的反應器的一實施方式具有 120 千噸丙烯酸標稱年生產能力。在這個實施方式中所用的冷卻劑介質係從美國密歇根州米德蘭市的陶氏化學公司（Dow Chemical Co.）可獲得的 DowthermTM 熱傳遞流體。在這個實施方式中，存在 22,669 個第一反應級（R1）管以及 14,523 個第二反應級（R2）管。

該等 R1 管的內徑為 25.4 mm (1 英寸) 並且長為 4,700 mm (15.4 英尺) (從 R1 管板到級間擋板) , 而且該等 R2 管的內徑為 31.8 mm (1.25 英寸) 並且長為 4,500 mm (14.75 英尺) 。在每個 ISHX 管段中安裝多個先前所述的螺旋狀插入件。這個實施方式的開放式級間區域具有 40 m^3 (1,413 平方英尺) 的總體積並且完全地填充有作為惰性材料的 16 mm (5/8 英寸) 的不銹鋼鮑爾環。此類鮑爾環具有 93% 的空隙率以及 $316 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 的比表面積, 由此在該開放式級間區域內提供大於 $41,480 \text{ m}^2$ (446,500 平方英尺) 的總表面面積。這個實施方式的級間停留時間係 3 秒。

圖 2 的反應器的一替代實施方式也具有 120 千噸丙烯酸標稱年生產能力。在這個實施方式中, 然而, 存在 29,410 個第一反應級 (R1) 管以及 22,672 個第二反應級 (R2) 管。該等 R1 管的內徑為 22.3 mm (0.878 英寸) 並且長為 4,600 mm (15.1 英尺) (從 R1 管板到級間擋板) , 並且該等 R2 管的內徑為 25.4 mm (1 英寸) 並且長為 4,200 mm (13.8 英尺) 。不是將先前所述的螺旋狀插入件放置在該等 ISHX 管內, 相反用“扭曲管 (Twisted Tubes) ”構造這個實施方式的該等 ISHX 管, 該扭曲管係不使用引發湍流的插入件而引發湍流流動的一特殊螺旋形管設計; 該扭曲管係從美國德克薩斯州休斯頓市的科氏傳熱公司 (Koch Heat Transfer Company) 可獲得的。該開放式級間區域具有 2,438 mm (8 英尺) 的總長度並且填充有 2 英寸直徑的 EnviroStone 66 球體, 從而提供了大於 $4,450 \text{ m}^2$ (48,000 平方英尺) 的總表面面積以及大約

2.1 秒的級間停留時間。在這個實施方式中所用的冷卻劑介質係 HITEC[®]傳熱鹽。

圖 3a 與 3b 的組合表示包括大於 16,000 個管的本發明單殼開放式級間 (SSOI) 反應器設計的另一實施方式。這個實施方式的反應器具有大約 4,800 mm (15.75 英尺) 的殼體直徑以及大於 18,290 mm (60 英尺) 的總長度。在典型的進料比以及 2,935 Nm³/hr (110 MSCFH) 的設計丙烯進料速率下，這個實施方式的反應器具有大約 63 千噸丙烯酸標稱年生產能力。

進料氣體 (可以包含，例如，丙烯、蒸汽、氧氣、以及氮氣) 從頂部 (參見圖 3a) 進入該反應器，豎直地向下流動穿過該反應器，並且在底部離開該反應器，即，下流式運行。

該反應器的主要區段包括入口蓋 300、第一反應級 310 (在此也被稱為“R1”)、級間熱交換器 330 (在此也被稱為“SHX”)、開放式級間區域 350、第二反應級 360 (在此也被稱為“R2”)、以及出口蓋 380。除非另外說明，在這個實施方式中的所有反應器部件係由碳鋼構造的。在相鄰區域之間的介面，在該圖中識別為 305、325、345、355 以及 375，可以都是永久性 (例如，焊接的) 連接。

反應器入口蓋 300 在高度上係大約 4,040 mm (13.25 英尺) 並且係不可拆除的。它包括用於維修入口的在該蓋的側部以及頂部的多個 610 mm (24 英寸) 的人孔 (未示出)。該入口蓋進一步包括 508 mm (20 英寸) 工藝氣體入口噴嘴。

根據這個實施方式，第一反應級 310 具有 4,600 mm (15.1 英尺) 的長度並且含有多個無縫碳鋼管，在該圖中總體上表示為 315a、315b、以及 315c。將在該第一反應級中的每個管的入口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R1 入口管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與連接 305 相同的位置)。在第一反應級 310 內的每個管延伸穿過級間擋板 326 (參見圖 3b) 並且完全穿過具有 1,956 mm (6.4 英尺) 的長度的級間熱交換器 330。這意味著管段 335a 係管 315a 的下端部，管段 335b 係管 315b 的下端部，管段 335c 係管 315c 的下端部，以此類推。其結果係，該等同軸連續的管的實際長度係大約 6,556 mm (21.5 英尺)，等同於介面連接 305 與介面連接 345 之間的距離。可以將每個管段 335a、335b、以及 335c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 ISHX 管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與焊接的連接 345 相同的位置)。如先前所述的，這種設計特徵在此被稱為一整合式級間熱交換器。在這個實施方式中應該指出的是，級間擋板 326 與一真正的管板的不同在於不存在管-至-擋板的焊接；反而，穿過級間擋板 326 的該等穿孔具有的內徑輕微大於該等管 (315a、b、c) 的外徑，使得在每個管周圍形成在 0.25 mm 與 2.5 mm 之間寬的小環形間隙 (未示出)。因為這個環形間隙，小體積的 ISHX 冷卻鹽 (較佳的是在輕微高於該 R1 冷卻鹽的壓力下被供應) 可以連續地穿過該級間擋板並且與該 R1 冷卻鹽循環併合。鑒於本揭露的益處，用於將一適當體積的鹽從該 R1 循環系統循環回地該 ISHX 循環系統的裝置係容易地由工藝工程領域的普通技術人員而指明並且不需要在此進一步詳細描述。

如在圖 3a 中總體上所指明，該反應器的第一反應級區域可以包括一空的圓柱形體積，該空的圓柱形體積位於該管板的中心並且與該反應器的縱軸線對齊，在該體積中不存在管；這個空的圓柱形體積具有大於 610 mm (2 英尺) 的平均直徑並且同樣延伸穿過該 ISHX。在該第一反應級和該 ISHX 中的剩餘的環形空體積包括大於 16,000 個同軸連續的管。該等連續的管各自具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑以及 27.3 mm (1.074 英寸) 的外徑。將該等管以 60 度三角形模式安排，具有 33.73 mm (1.328 英寸) 的管板間距，從而導致在該等管之間大約 6.5 mm (0.254 英寸) 的距離。

為了將催化劑保持在該等連續管內，可以將多個先前所述的包括金屬絲網的催化劑支撐格板直接附接到 ISHX 出口管板 345 上。該等連續的管各自自然後可以從管的上游 (入口) 端開始如下被裝入：

- 282 mm (11 英寸) 的 3/16 (4.75 mm) 直徑的 SA-5218 矽-氧化鋁載體球體 (從美國亞克朗市的諾頓化工產品公司 (Norton Chemical Process Products Corp) 可獲得的)
- 905 mm (36 英寸) 的 ACF7-L (大柱體) 催化劑
- 3,413 mm (134 英寸) 的 ACF7-S (小柱體) 催化劑
- 51 mm (2 英寸) 5/16 英寸直徑的碳化矽環 (從美國亞克朗市的諾頓化工產品公司 (Norton Chemical Process Products Corp) 可獲得的)
- 1,905 mm (75 英寸) 長的螺旋狀引發湍流的插入件，在其上游端裝配有任選的 8 × 8 金屬絲網

這個裝料安排表導致在每個第一反應級管中 1.273 kg 的總 ACF7 催化劑 (大 + 小尺寸柱體) 的加料。

在這個實施方式中，發現穿過該級間熱交換器的工藝氣體的停留時間係 0.96 秒。

這個實施方式的開放式級間區域 350 具有 2,134 mm (7 英尺) 的總長度。它的殼體包括在該反應器的相對側 (相隔 180 度) 的兩個 610 mm (24 英寸) 直徑的下部人孔 (在圖 3a 中未示出)，該等下部人孔被放置為使得該下部人孔中心線位於距 R2 入口管板 355 大約 356 mm (14 英寸) 的距離處。此外，開放式級間區域 350 的殼體包括在該反應器的相對側 (相隔 180 度) 的兩個 610 mm (24 英寸) 直徑的上部人孔 (未示出)，該等上部人孔被放置為使得該人孔中心線位於距 ISHX 管板 345 大約 356 mm (14 英寸) 的距離處。該等人孔可以提供用於催化劑更換和其他維修工作的到開放式級間區域 350 內部的人員進入口。該上部人孔還可以有益地用於如藉由傾倒將微粒材料 - 如疏鬆填充的球體、柱體、小塊、球粒、以及顆粒轉移 - 到該開放式級間區域中。

如在圖 3a 中總體上所指明的，該開放式級間區域包括 610 mm (2 英尺) 直徑的內部鹽傳送管道 353，與該反應器的縱軸線對齊。內部鹽傳送管道 353 延伸穿過該開放式級間區域的長度，從 ISHX 管板 345 至 R2 入口管板 355，並且進一步包括一整體的膨脹接頭 (未示出) 來適應熱生長。在這個實施方式中，該開放式級間區域的剩餘環形空體積的大約 75% 填充有大量 38

mm (1.5 英寸) 直徑的 Denstone 2000 惰性球體 (從美國亞克朗市的諾頓化工產品公司 (Norton Chemical Process Products Corp) 可獲得的) , 在圖 3a 中總體上表示為 351。

在至少一個實施方式中, 該等惰性球體當傾倒時自組裝成一床層, 該床層具有大約 40% 的空隙率以及 $94.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (28.8 平方英尺/立方英尺) 的表面面積與總體積之比, 形成了具有大約 1,600 mm (5.25 英尺) 的平均深度的一床層, 並且在該 Denstone 2000 層的頂部與該 ISHX 管板的底部表面之間留下大約 533 mm (1.75 英尺) 的空的空間。因此, 該陶瓷球體床層佔據了 28.5 m^3 (1,006 立方英尺) 的總體積, 並且提供了大於 $2,690 \text{ m}^2$ (28,965 平方英尺) 的用於去除污垢的表面面積。

發現穿過該開放式級間區域的工藝氣體的停留時間係 1.79 秒。對穿過該 ISHX 和該開放式級間區域的停留時間進行求和產生了 2.75 秒的合併的級間停留時間。

在這個實施方式中, 第二反應級 360 具有 2,925 mm (9.6 英尺) 的長度並且含有多個無縫碳鋼管, 在該圖中總體上表示為 365a、365b、以及 365c。將在該第二反應級中的每個管的入口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R2 入口管板上 (本身未示出, 但在該圖中位於與焊接的連接 355 相同的位置) 。將每個管段 365a、365b、以及 365c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R2 出口管板上 (本身未示出, 但在該圖中位於與焊接的連接 375 相同的位置) 。

如在圖 3a 中總體上所指明的，該反應器的第二反應級區域可以包括一空的圓柱形體積，該空的圓柱形體積位於該管板的中心並且與該反應器的縱軸線對齊，在其中不存在管；這個空的圓柱形體積具有大於 610 mm (2 英尺) 的直徑。該第二反應級的剩餘環形空體積包括大於 16,000 個管，該等管以與該第一反應級相同的方式安排，並且該等管各自具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑以及 27.3 mm (1.074 英寸) 的外徑。如該第一反應級一樣，該等管以 60 度三角形模式安排，具有 33.73 mm (1.328 英寸) 的管板間距。

為了將催化劑保持在該等連續管內，可以將多個先前所述的包括金屬絲網的催化劑支撐格板直接附接到 R2 出口管板 375 上。該等第二反應級管各自然後可以從管的上游 (入口) 端開始如下被裝入：

- 102 mm (4 英寸) 的 3/16 (4.75 mm) 直徑的 SA-5218 矽-氧化鋁載體球體 (從諾頓化工產品公司 (Norton Chemical Process Products Corp) 可獲得的)
- 800 mm (31.5 英寸) 的 ACS7-L (大球體) 催化劑
- 2,023 mm (79.6 英寸) 的 ACF7-S (小球體) 催化劑

這個裝料安排表導致在每個第二反應級管中 1.338 kg 的總 ACS7 催化劑 (大 + 小尺寸球體) 的進料，以及用於該反應器的 1.05 的總催化劑質量比。

反應器出口蓋 380 的高度上是大約 3,430 mm (11.25 英尺) 並且是不可拆除的。它包括在該蓋的頂部用於維修進入口的兩個 610 mm (24 英寸) 的人

孔 (未示出) 。該出口蓋進一步包括一個 610 mm (24 英寸) 工藝氣體出口噴嘴。

現在參見圖 3b , 本發明 SSOI 反應器的這個實施方式包括兩個獨立受控制的冷卻劑循環系統 : 該 R1 鹽循環系統 , 支持第一反應級 310 , 以及該 ISHX/R2 鹽循環系統 , 支持組合的該級間熱交換器 330 與第二反應級 360 。在這個實施方式中 , 使用從美國德克薩斯州休斯頓市的沿海化工公司 (Coastal Chemical Co.) 可獲得的 HITEC[®] 傳熱鹽作為用於這兩個循環系統的冷卻劑。

與本揭露的傳授內容一致 , 此類冷卻劑系統組態允許級間熱交換器的工藝側溫度獨立於該第一反應級的工藝溫度而受控制 , 這使能夠將離開該 ISHX 的工藝氣體維持在例如 , 至少 240°C 並且不大於 280°C 的溫度下。然而 , 應該指出在這個實施方式中 , 該第二反應級的工藝側溫度不是獨立於該級間熱交換器的工藝溫度而受控制的。

該等循環系統各自可以包括一或多個鹽循環泵、餘熱鍋爐、以及相關聯的傳送管路 (未示出) , 通過它們可以將該氧化反應的放熱熱量回收以生產副產物蒸汽。任選的設備 , 如鹽存儲槽、燃氣鹽加熱器、整體式熱膨脹容器 (也被稱為“鹽環狀容器”) 、以及鹽傳送泵也可以包括在該鹽循環系統中。此外 , 該等循環系統各自可以包括檢測儀器 (未示出) , 如熱電偶 , 以及自動化控制 , 如流量控制閥 , 以將溫度和供應到該反應器的鹽循環速率維持在所希望的目標值上。

對於支持區段 310 的 R1 鹽循環系統，冷卻鹽經由在該區域的頂部附近的 R1 供應管線 323 進入並且穿過一入口通道（未示出）被均勻地分配在該反應器圓周的周圍，該入口通道包括內部流分配裝置如擋板、流動葉片、堰、篩、以及穿孔板分配器的一或多個，並且通常被稱為一“上部鹽歧管”。一旦在該反應器殼體的內部，該鹽向上流動，藉由在一系列的十一殼程板周圍流動而以徑向反復地通過該反應器殼體，其中這十一個殼程板以相隔大約 380 mm (1.25 英尺) 的間隔被放置並且是在熱交換器領域被稱為“雙區段擋板”（總體上顯示為 322）。這種徑向流模型確保了良好的鹽-至-管接觸，以便實現從該等管的高排熱效率。在到達該 R1 區段的底部時，可以經由另一圓周出口通道（未示出）將該熱鹽收集，並且可以經由 R1 回流管線 321 轉移到餘熱鍋爐（未示出），其中該圓周出口通道可以任選地包括流動分配裝置，通常被稱為一“下部鹽歧管”。

對於支持區段 330 和 360 的 ISHX/R2 鹽循環系統，冷卻鹽經由在區段 330 的頂部附近的 ISHX 供應管線 343 進入並且穿過一入口通道被均勻地分配在該反應器圓周的周圍，該入口通道包括內部流分配裝置如擋板、流動葉片、堰、篩、以及穿孔板分配器中的一或多個（“上部鹽歧管”，未示出）。一旦在該反應器殼體的內部，該鹽向上流動，藉由在以相隔大約 366 mm (1.20 英尺) 的間隔放置的一系列的四個雙區段擋板 342 周圍流動而以徑向反復地穿過該反應器殼體。在到達該 ISHX 區段的底部時，該鹽可以藉由向下流動穿過內部鹽傳送管道 353 而被傳送穿過開放式級間區域 350 並且進入 R2 區段

360。一旦在該 R2 區段 360 的殼體內，該鹽可以繼續藉由在以相隔大約 390 mm (1.30 英尺) 的間隔放置的另一系列的六個雙區段擋板 (372) 周圍流動而以徑向穿過該反應器殼體。在到達該 R2 區段的底部時，可以經由另一圓周出口管道將該熱鹽收集，並且經由 R2 回流管線 371 轉移到餘熱鍋爐 (未示出)，其中該圓周出口通道可以任選地包括流動分配裝置 (“下部鹽歧管” - 未示出)。

在總體上與該工藝流程等同的方向上移動的鹽流動的這種配置 (在這種情況下，鹽向下流動穿過該殼體而該工藝氣體向下流動穿過該等管) 通常被稱為一併流冷卻劑循環。應該指出的是，其中鹽總體上向上流動穿過該殼體並且工藝氣體向上流動穿過該等管的一替代的配置也視為一併流冷卻劑循環。

圖 4 表示包括 22,000 個管的本發明的單殼開放式級間 (SSOI) 反應器設計的另一實施方式，其中每個管具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑。這個實施方式的反應器具有大約 5,600 mm (18.4 英尺) 的殼體直徑以及大於 15,240 mm (50 英尺) 的總長度。該反應器實施方式進一步包括用於至該反應器的級間區域的補充性氧化劑添加的裝置。由補充性氧化劑添加提供的操作靈活性允許通常進料至該第一反應級的氧氣中的一些重新位於一 R1 下游的點，從而導致在該反應器進料中增加的丙烯：空氣莫耳比，以及有利的該反應器進料氣體的可燃性的降低。如將在以下更加詳細描述的，補充性氧化劑添加還可以允許該反應器相對於類似尺寸的 SSOI 反應器在更高的丙烯設計進料速率下有

效率地運行，由此提供增加的丙烯酸生產能力。例如，在典型的進料比下，與圖 1a 的反應器實施方式（也包括 22,000 個具有 22.3 mm 內徑的管，但是只具有大約 100 千噸丙烯酸的標稱年生產能力）相比，這個實施方式的反應器具有大約 110 千噸丙烯酸的標稱年生產能力。

參見圖 4，進料氣體（例如，丙烯、蒸汽、氧氣、以及氮氣）從底部進入該反應器，豎直地向上流動穿過該反應器，並且在頂部離開該反應器。這個安排因此被稱為一“上流式”工藝配置。

該反應器的主要區段包括入口蓋 400、第一反應級 410（在此也被稱為“R1”）、級間熱交換器 430（在此也被稱為“SHX”）、開放式級間區域 450、第二反應級 460（在此也被稱為“R2”）、以及出口蓋 480。

在相鄰區段之間的該等介面連接，在該圖中識別為 405、425、445、455、以及 475，可以包括永久的（例如，焊接的）連接或可以任選地包括可分離的連接，如用多個緊固件（如例如螺栓或夾鉗）固定的法蘭連接。在圖 4 的實施方式中，介面 405 和介面 475 係可分離的連接，從而允許為了催化劑更換容易地拆除入口蓋 400 和出口蓋 480；此外，介面 445 和 455 還可以是可分離的連接，由此提供了至開放式級間區域 450 內的多個部件的改進的維修進入口。介面 425 可以是一焊接的連接。

第一反應級 410 具有 4,600 mm（15 英尺）的長度並且包括多個管，在該圖中總體上表示為 415a、415b、以及 415c。可以將該等管各自的入口端附接（例如藉由焊接或輥軋）到該 R1 入口管板上（本身未示出，但位於與可分離

的連接 405 相同的位置)。該 R1 入口管板具有 5,517 mm (18.1 英尺) 的直徑並且包括 22,000 個管。該等管具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑以及 26.9 mm (1.060 英寸) 的外徑。將該等管以 60 度三角形模式安排，具有 34 mm (1.34 英寸) 的管板間距，導致在該等管之間 7 mm (0.275 英寸) 的距離。

級間熱交換器 430 還可以包括多個管，該等管在該圖中總體上表示為 435a、435b、以及 435c，並且在數量、直徑、以及至該第一反應級的多個管的佈置上是等同的。可以將每個 ISHX 管段 435a、435b、以及 435c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 ISHX 管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與介面連接 445 相同的位置)。

該級間熱交換器的該等管可以與該第一反應級的該等 R1 管是同軸連續的，這係指管段 435a 係管 415a 的下游端、管段 435b 係管 415b 的下游端、管段 435c 係管 415c 的下游端，以此類推。如先前所指出的，該級間熱交換器至該第一反應級的殼體和管的此類直接連接在此被稱為一整合式級間熱交換器。

在該級間熱交換器的該等管段 (435a、b、c) 內放置高空隙率、引發湍流的插入件以增強熱傳遞，而沒有累積污垢。在這個具體實施方式中，在每個 ISHX 管段中放置一螺旋狀插入件。

藉由一級間擋板 (本身未示出，但在該圖中位於與連接 425 相同的位置) 將該 R1 殼程冷卻劑循環與該 ISHX 殼程冷卻劑分開；從該 R1 入口管板延伸到該 ISHX 出口管板的該等同軸連續的管各自可以穿過這個級間擋板。如

先前所述的，該級間擋板與一真正的管板的不同在於可以不存在管-至-擋板的焊接；反而，穿過級間擋板的該等穿孔具有的內徑輕微大於該等管（415 a、b、c）的外徑，使得在每個管周圍形成在 0.25 mm 與 2.5 mm 之間寬的小環形間隙（未示出）。該 R1 殼程冷卻劑循環能夠以一併流或逆流配置來安排；類似地，該 ISHX 殼程冷卻劑也能夠以一併流或在逆流配置來安排，並且不需要與該 R1 殼程冷卻劑循環的配置相匹配。

開放式級間區域 450 不包含管並且具有 3,137 mm（10.3 英尺）的總長度。根據本發明的 SSOI 反應器設計，該開放式級間區域可以至少部分地填充有一或多種穩定的、高表面面積惰性材料 451，該惰性材料的量值為足夠提供至少 930 m²（10,000 平方英尺）的用於去除污垢的總表面面積，如例如，較佳的是至少 2,790 m²（30,000 平方英尺）、或至少 3,720 m²（40,000 平方英尺）。在這個實施方式中，該穩定的、高表面面積的惰性材料係 20 ppi（“孔/英寸”）陶瓷泡沫貼磚，該陶瓷泡沫貼磚具有總體上矩形形狀並且以在大約 12 mm 與 305 mm 之間（在 0.5 英寸與 12 英寸之間）的厚度可獲得。適合的陶瓷泡沫貼磚從幾個供應商是可商購的，這幾個供應商包括：美國加利福尼亞州的 Ultramet of Pacoima；美國加利福尼亞州奧克蘭市的 ERG 航空公司（ERG Aerospace Corporation）；美國北卡羅來納州亨德森維爾市的西利公司（Selee Corporation）；美國紐約市的 Sud-Chemie Hi-Tech Ceramics of Alfred。

這個實施方式的特定的 20 ppi 陶瓷泡沫貼磚具有 51 mm（2 英寸）的厚度、8%的相對密度、92%的空隙率、以及大約 1,260 m²/m³（384 平方英尺/立

方英尺) 的有效表面面積。可以將該等陶瓷泡沫貼磚直接放置在 ISHX 出口管板 445 上並且一起裝配以均勻地覆蓋該管板的整個表面。該等貼磚的多個層係堆疊的，以便獲得具有平面的頂部表面以及 152.4 mm (6 英寸) 的均勻厚度的一連續的陶瓷泡沫床層。此類陶瓷泡沫床層提供了用於去除污垢的大於 $4,550 \text{ m}^2$ (49,000 平方英尺) 的總表面面積。

在開放式級間區域 450 內並且緊接著該陶瓷泡沫床層的下游係一補充性氧化劑混合組件。在這個實施方式中，這個特定混合元件在此被稱為一“文丘裡混合器”，但還可能使用其他的補充性氧化劑混合元件，而不偏離本發明的精神。

補充性氧化劑供應管線 446 提供了補充性氧化劑，該補充性氧化劑包括例如，氧氣以及任選地一或多種惰性物質，如例如氮氣、水、或二氧化碳，作為到該文丘裡混合器的一氣體流。任選的氧化劑熱交換器 447 可以用於在該補充性氧化劑到達該文丘裡混合器之前調節其溫度。任選的流量控制裝置，如例如一流量控制閥 (未示出) 也可以於補充性氧化劑供應管線 446 上存在。

這個實施方式的文丘裡混合器包括三個區段，這三個區段係互連的以形成一連續的、流通式混合組件：一入口收縮段 452、一中間喉管段 453、以及一出口擴張段 454。該文丘裡混合器的總長度係 2,985 mm (9.79 英尺)。

在這個實施方式中，該入口收縮段 452 係具有 5,517 mm (18.1 英尺) 的內徑、1,219 mm (4 英尺) 的外徑、378 mm (1.24 英尺) 的總長度、以及 160

度的夾角的一截錐體。任選地，收縮段 452 包括多個可分離的區段，或“狹板”，其每個所具有的幾何形狀被選擇為允許該等狹板容易穿過在開放式級間區域 450 的殼體壁上的一入口人孔（未示出）。此類可分離的區段的使用可以改進在該開放式級間區域內的維修進入口並且可以減少在介面 445 和 455 上使用可分離的連接的需要。

中間喉管段 453 係具有 1,219 mm (4 英尺) 的內徑以及 457 mm (18 英寸) 的總長度的一柱體；這個喉管段包括一或多種選自以下清單的共混元件（未示出），該清單包括噴嘴、注入器、氣氣混合元件、分配器、吸氣器、康達效應混合元件、鼓泡器、靜態混合元件、噴射器、以及噴槍。

出口擴張段 454 係具有 1,219 mm (4 英尺) 的內徑、5,517 mm (18.1 英尺) 的外徑、2,149 mm (7.05 英尺) 的總長度、以及 90 度的夾角的一倒置截錐體。任選地，擴張段 454 包括多個可分離的區段，或狹板，其每個所具有的幾何形狀被選擇為允許該等狹板容易穿過在開放式級間區域 450 的殼體壁上的一入口人孔（未示出）。此類可分離的區段的使用可以改進在該開放式級間區域內的維修進入口並且可以減少在介面 445 和 455 上使用可分離的連接的需要。

第二反應級 460 具有 4,500 mm (14.76 英尺) 的長度並且包括多個管，在該圖中總體上表示為 465a、465b、以及 465c。將在該第二反應級中的每個管的入口端附接（例如藉由焊接或輥軋）到該 R2 入口管板上（本身未示出，但在該圖中位於與介面連接 455 相同的位置）。將每個管段 465a、465b、以

及 465c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R2 出口管板上 (本身未示出, 但在該圖中位於與可分離的連接 475 相同的位置)。該 R2 入口管板具有 5,517 mm (18.1 英尺) 的直徑並且包括 22,000 個管。該 R2 入口管板的佈局與該 R1 入口管板的佈局是相同的。在該第二反應級內的該等管具有 22.3 mm (0.878 英寸) 的內徑以及 26.9 mm (1.060 英寸) 的外徑。將該等管以 60 度三角形模式安排, 具有 34 mm (1.34 英寸) 的管板間距, 從而導致在該等管之間 7 mm (0.275 英寸) 的距離。因此, 在圖 4 中展示的實施方式中, 該第二反應級的該等管 (R2 管) 的數量、直徑、或佈置與在該第一反應級中的該等管 (R1 管) 是相同的。

在這個實施方式中, 用包括金屬絲網的催化劑支撐格板將該第一反應級 (R1) 催化劑和該第二反應級 (R2) 催化劑均保持在它們各自的反應器管中。該等 R1 管各自裝載有 1.295 kg 的 ACF7 催化劑並且該等 R2 管各自裝載有 1.962 kg 的 ACS7 催化劑, 從而導致 1.52 的催化劑質量比。

儘管在圖 4 中未示出, 本發明 SSOI 反應器的這個實例進一步可以包括三個獨立受控制的冷卻劑循環系統, 該等系統提供了如需要的單獨地調整每個冷卻區域 (410、430、460) 的溫度的能力。在這個實施方式中, 使用從美國德克薩斯州休斯頓市的沿海化工公司 (Coastal Chemical Co.) 可獲得的 HITEC[®] 傳熱鹽作為用於所有這三個循環系統的冷卻劑介質。該等系統在此被稱為 R1 鹽循環系統, 支持第一反應級 410; 該 ISHX 鹽循環系統, 支持級間熱交換器 430; 以及該 R2 鹽循環系統, 支持第二反應級 460。

與本發明設計一致，此類冷卻劑系統組態可以允許級間熱交換器的工藝側溫度獨立於該第一反應級的工藝溫度而受控制，從而確保可以將離開該 ISHX 的工藝氣體維持在例如，至少 240°C 並且不大於 280°C 的溫度下。儘管不是本發明設計的一必要特徵，這個具體實施方式還提供了獨立於該級間熱交換器的工藝溫度而控制該第二反應級的工藝側溫度的能力。包括系統設備和殼程擋板的該等殼程鹽循環系統的其他特徵與先前所述的圖 1b 的實施方式是一致的。應該指出，總體上在與該工藝流程等同的一方向移動的本發明冷卻劑流動 – 即，鹽向上流動穿過該殼體，而該工藝氣體也向上流動穿過該等管 – 通常被稱為一併流冷卻劑循環。有可能將這個實施方式的冷卻劑流動配置為以一逆流冷卻劑循環、或甚至作為一“混合式”冷卻劑循環而總體上向下流動。在本揭露的至少一個實施方式中，使用了並流冷卻劑循環的使用。

在這個示例性實施方式的操作中，該進料氣體混合物進入第一反應級 410 來生產一包含丙烯醛的 R1 出口氣體流。在該整合式級間熱交換器 430 中將該 R1 出口氣體流迅速地冷卻至在 240°C 與 280°C 之間的溫度，並且然後穿過具有高表面面積的惰性陶瓷泡沫 451 的未冷卻床層。該已冷卻並且過濾的 R1 出口氣體然後進入該文丘裡混合器的收縮段 452。補充性氧化劑供應管線 446 將一包含空氣和水蒸汽的補充性氧化劑流連續地提供至熱交換器 447，在該熱交換器中使該補充性氧化劑流在被傳遞到中間喉管段 453 之前達到大約 260°C 的溫度。在喉管段 453 中，共混元件（未示出）快速地將該補充性氧化劑流與該 R1 出口氣體進行混合，以便形成在 240°C 與 280°C 之間的溫度下的

一富含氧氣的 R2 進料流。該富含氧氣的 R2 進料流然後穿過該文丘裡混合器的擴張段 454，並且被分配到用於進一步轉化為丙烯酸該第二反應級的管中。

在表 7A 中描述了用於這個實施方式的進料氣體（參見在表的右手側的“例 2”），連同用於圖 1a 的實施方式的那些進料氣體（參見在表的左手側的“例 1”）。注意，化學級的丙烯用作在這兩個實施方式中的初級烴進料（在此表示為“C3”），該初級烴進料包含 90%的丙烯分子。表 7A 展示了具有這個實施方式的補充性氧化劑添加進料的本發明 SSOI 反應器的如何運行可以增加至少 10%的丙烯速率，以及因此反應器生產率。

表 7A				
	例 1 SSOI 反應器		例 2 具有補充性氧化劑的 SSOI 反應器	
R1 丙烯:空氣 莫耳比	0.100		0.122	
R1 水:空氣 莫耳比	0.367		0.367	
	第一反應級進料氣體			
	MSCFH	Nm ³ / hr	MSCFH	Nm ³ /hr
C3 進料	194.8	5,219	214.28	5,741
空氣進料	1,757.4	47,084	1,581.65	42,375
水進料	645.2	17,285	580.66	15,557
總流量	2,597.4	69,588	2,376.59	63,973
R1 丙烯濃度 (mol%)	6.75		8.11	
	級間區域 (補充性氧化劑) 進料氣體			
	MSCFH	Nm ³ / hr	MSCFH	Nm ³ / hr
C3 進料	0	0	0	0

空氣進料	0	0	175.74	4,708
水進料	0	0	64.52	1,729
總流量	0	0	240.36	6,437
丙烯速率	19,400 lb/hr	8,820 kg/hr	21,344 lb/hr	9,702 kg/hr

圖 5 表示本發明單殼開放式級間 (SSOI) 反應器設計的一另外實施方式，該反應器設計包括用於到該反應器的級間區域的補充性氧化劑添加的裝置。

進料氣體 (例如，丙烯、蒸汽、氧氣、以及氮氣) 從頂部進入該反應器，豎直地向下流動穿過該反應器，並且在底部離開該反應器。這個安排係一下流式工藝配置。

該反應器的主要區段包括圓頂形入口蓋 500、第一反應級 510 (在此也被稱為“R1”)、級間熱交換器 530 (在此也被稱為“SHX”)、開放式級間區域 550、第二反應級 560 (在此也被稱為“R2”)、以及錐形出口蓋 580。

在相鄰區域之間的該等介面連接，在該圖中識別為 505、525、545、555、以及 575，可以包括永久的 (例如，焊接的) 連接或可以任選地包括可分離的連接，如用多個緊固件 (如例如螺栓或夾鉗) 固定的法蘭連接。在圖 5 的實施方式中，介面 505 和 575 係可分離的連接，從而允許為了催化劑更換容易地拆除入口蓋 500 和錐形出口蓋 580；此外，在至少一個實施方式中，介面 545 和 555 中的至少一個也是可分離的連接，由此提供至開放式級間區域 550 內的多個部件的改進的維修進入口。介面 525 可以是一焊接的連接。

第一反應級 510 包括多個 22.3 mm (0.878 英寸) 內徑的管，在該圖中總體上表示為 515a、515b、以及 515c。可以將該等管各自的入口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R1 入口管板上 (本身未示出，但位於與可分離的連接 505 相同的位置)。級間熱交換器 530 也包括多個 22.3 mm (0.878 英寸) 內徑的管，該等管在該圖中總體上表示為 535a、535b、以及 535c，並且在數量、直徑、以及至該第一反應級的該等管的佈置上是等同的。將每個 ISHX 管段 535a、535b、以及 535c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 ISHX 管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與介面連接 545 相同的位置)。

該級間熱交換器的該等管與該第一反應級的該等 R1 管是同軸連續的，這係指管段 535a 係管 515a 的下端部、管段 535b 係管 515b 的下端部、管段 535c 係管 515c 的下端部，以此類推。如先前所指出的，該級間熱交換器至該第一反應級的殼體和管的此類直接連接在此被稱為一整合式級間熱交換器。

可以將高空隙率、引發湍流的插入件放置在該級間熱交換器的該等管段 (535a、b、c) 內來增強熱傳遞，而沒有累積污垢。

藉由一級間擋板 (本身未示出，但在該圖中位於與連接 525 相同的位置) 將該 R1 殼程冷卻劑循環與該 ISHX 殼程冷卻劑分開；從該 R1 入口管板延伸到該 ISHX 出口管板的該等同軸連續的管各自必須穿過這個級間擋板。如先前所述的，該級間擋板與一真正的管板的不同在於不存在管-至-擋板的焊接；反而，穿過級間擋板的該等穿孔具有的內徑輕微大於該等管 (515a、b、c) 的外徑，使得在每個管周圍形成在 0.25 mm 與 2.5 mm 之間寬的小環形間

隙 (未示出)。該 R1 殼程冷卻劑循環能夠以一併流或逆流配置來安排；類似地，該 ISHX 殼程冷卻劑循環也能夠以一併流或逆流配置來安排，並且不需要與該 R1 殼程冷卻劑循環的配置相匹配。

在這個具體實施方式中，開放式級間區域 550 不包括管並且具有大約 6,170 mm (20.25 英尺) 的總長度。根據本發明的 SSOI 反應器設計，該開放式級間區域可以至少部分地填充有一或多種穩定的、高表面面積惰性材料 551 和 556，其量值為足夠提供至少 930 m^2 (10,000 平方英尺) 的用於去除污垢的總表面面積、較佳的是至少 $2,790 \text{ m}^2$ (30,000 平方英尺)、以及最佳的是 $3,720 \text{ m}^2$ (40,000 平方英尺)。在這個實施方式中，所選擇的穩定的、高表面面積的惰性材料 556 係 20 ppi (“孔/英寸”) 陶瓷泡沫貼磚，該陶瓷泡沫貼磚具有總體上矩形形狀並且具有 8% 的相對密度、92% 的空隙率、以及大約 $1,260 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (384 平方英尺/立方英尺) 的有效表面面積。該等陶瓷泡沫貼磚被放置為與該 ISHX 出口管板 (545) 直接接觸並且以此種方式安排以便獲得具有平面的頂部表面和 76 mm (3 英寸) 均勻厚度的一連續的陶瓷泡沫床層。較佳的是用包括金屬絲網的多個催化劑支撐格板將這個陶瓷泡沫床層固定在位置上，儘管可以任選地使用其他固定裝置。如在這個實施方式中配置的，此類陶瓷泡沫床層提供了大於 $2,290 \text{ m}^2$ (24,650 平方英尺) 的用於去除污垢的總表面面積。

在開放式級間區域 550 內緊接著該陶瓷泡沫床層的下游是一補充性氧化劑混合組件；在這個實施方式中，這個特定的混合元件係一“文丘裡混合器”，但還可以使用其他補充性氧化劑混合元件，而不偏離本發明之精神。

補充性氧化劑供應管線 546 提供補充性氧化劑，該補充性氧化劑包括氧氣以及任選地一或多種惰性物質，如例如氮氣、水、或二氧化碳，作為到該文丘裡混合器內的一氣體流。任選的氧化劑熱交換器 547 可以用於在該補充性氧化劑到達該文丘裡混合器之前而調節其溫度。任選的流量控制裝置，如例如一流量控制閥（未示出）也可以於補充性氧化劑供應管線 546 上存在。

這個實施方式的文丘裡混合器包括三個區段，這三個區段係互相連接的以形成一連續的、流通式混合組件：一入口收縮段 552、一中間喉管段 553、以及一出口擴張段 554。該文丘裡混合器的總長度係 6,096 mm（20 英尺）。

入口收縮段 552 係具有 5,486 mm（18 英尺）的內徑、305 mm（12 英寸）的外徑、1,494 mm（4.9 英尺）的總長度、以及 120 度的夾角的一倒置截錐體。在這個實施方式中，將另外的穩定的、高表面面積的惰性材料 551 放置在入口收縮段 552 內；具體地，收縮段 552 完全地填充有 25.4 mm（1 英寸）直徑的 EnviroStone 66 惰性陶瓷球體，該 EnviroStone 66 惰性陶瓷球體提供了 $1,769 \text{ m}^2$ （19,000 平方英尺）的用於去除污垢的另外的表面面積。當與鄰近于該 ISHX 管板的 20 ppi 的陶瓷泡沫層相結合時，這導致大於 $4,060 \text{ m}^2$ （43,700 平方英尺）的在開放式級間區域 550 內的總表面面積。在收縮段 552

與喉管段 553 的相交處還放置了一水平的金屬絲篩網（未示出），以便支撐該等惰性球體並且防止它們進入喉管段 553。

中間喉管段 553 係具有 305 mm（12 英寸）的內徑以及 1,219 mm（4 英尺）的總長度的一柱體；這個喉管段可以包括一或多種選自以下清單的共混元件 548，該清單包括噴嘴、注入器、氣氣混合元件、分配器、吸氣器、康達效應混合元件、鼓泡器、靜態混合元件、噴射器、以及噴槍。除了該等共混元件之外，較佳的是喉管段 553 不含有障礙物，使得將混合效率最大化，例如，在至少一個實施方式中，喉管段 553 不包括穩定的、高表面面積的惰性材料。

在這個具體實施方式中，共混元件 548 包括一氣氣混合元件。在 EP 1726355（B1）中揭露了一適合的氣氣混合元件的一實例。適合的氣氣混合元件的其他實例包括可商購的元件，如 OXYNATOR™（從法國巴黎的液化空氣集團（Air Liquide）可獲得的）以及 OXYMIX™ 氧氣注入器（從德國 Hollriegelskreuth 的林德集團的林德氣體分離公司（Linde Gas Division of Linde AG, Hollriegelskreuth）可獲得的）。

當一氣氣混合元件用作該共混元件時，可以將該元件放置在喉管段 553 的下游段的附近，使得在該元件的下游存在至少 3 個具有無阻礙的管直徑。因此在這個實施方式中，將共混元件 548 放置在距喉管段 553 的上游端不大於 305 mm（12 英寸）的距離處。

出口擴張段 554 係具有 305 mm (12 英寸) 的內徑、5,486 mm (18 英尺) 的外徑、3,377 mm (11.1 英尺) 的總長度、以及 75 度的夾角的一截錐體。擴張段 554 係空的，即，它不包括穩定的、高表面面積的惰性材料。

任選地，開放式級間區域 550 的殼體壁的至少一個部分包括可拆除的殼體區段，如在圖 5 中由虛線所指示的。在一個實施方式中，該可拆除的殼體區段從介面 545 延伸到 555，從而提供足夠的入口以便從開放式級間區域 550 移除該文丘裡混合器的一或多個完整區段 (552、553、或 554)。在另一個實施方式中，可以從該反應器完全地移除開放式級間區域 550 的殼體壁，從而提供足夠的空隙以便同時移除該文丘裡混合器的所有三個區段。此類任選的可拆除的殼體區段的使用可以減少在開放式級間區域 550 的殼體壁上對入口人孔的需要。

第二反應級 560 包括多個 31.75 mm (1.25 英寸) 內徑的管，在該圖中總體上表示為 565a、565b、以及 565c。將在該第二反應級中的每個管的入口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R2 入口管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與介面連接 555 相同的位置)。將每個管段 565a、565b、以及 565c 的出口端附接 (例如藉由焊接或輥軋) 到該 R2 出口管板上 (本身未示出，但在該圖中位於與可分離的連接 575 相同的位置)。在這個實施方式中，該第二反應級的該等管 (R2 管) 的數量、直徑、或佈置不同於該第一反應級中的該等管 (R1 管)。

儘管在圖 5 中未示出，本發明 SSOI 反應器的這個實例進一步包括三個獨立受控制的冷卻劑循環系統，該等系統提供了所需要的單獨地調節每個冷卻區域 (510、530、560) 的溫度的能力。該等系統在此被稱為 R1 冷卻劑循環系統，支持第一反應級 510；ISHX 冷卻劑循環系統，支持級間熱交換器 530；以及 R2 冷卻劑循環系統，支持第二反應級 560。在至少一個實施方式中，Syltherm™ 傳熱遞流體 (從美國密歇根州米德蘭市的陶氏化學公司 (Dow Chemical Co.) 可獲得的) 用作用於所有這三個循環系統的冷卻劑介質。

與本發明的設計一致，此類冷卻劑系統組態允許級間熱交換器的工藝側溫度係獨立於該第一反應級的工藝溫度而受控制的，從而確保可以將離開該 ISHX 的工藝氣體維持在至少 240°C 並且不大於 280°C 的溫度下。儘管不是本發明設計的一必要特徵，這個具體實施方式還可以提供獨立於該級間熱交換器的工藝溫度而控制該第二反應級的工藝側溫度的能力；這種控制氧化過程操作的附加能力在本發明的至少一個實施方式中使用。包括系統設備和殼程擋板的該等殼程鹽循環系統的其他特徵與圖 1b 的先前所述的實施方式是一致的。應該指出，總體上在一與該工藝流程相反的方向移動的本發明的冷卻劑流動-即，冷卻劑介質向上流動穿過該殼體，而該工藝氣體向下流動穿過該等管-通常被稱為一逆流冷卻劑循環。還可行的是將這個實施方式的冷卻劑流動配置為以一併流冷卻劑循環、或甚至作為一“混合式”冷卻劑循環而總體上向下流動，其中一些冷卻劑流動係並流的，而其他係逆流的。此外，設想了在一些實施方式中，可以有利的是利用用於一單一反應器的多於一種的冷卻劑

介質，如例如，在該 R1 冷卻劑循環系統和該 ISHX 冷卻劑循環系統中的 Syltherm™ 熱傳遞流體，以及在該 R2 冷卻劑循環系統中的 HITEC® 鹽。

當在表 7A 的例 2 所概述的補充性氧化劑添加條件下操作時，這個實施方式的反應器具有 110 千噸/年的標稱丙烯酸能力。而且，用於這個實施方式的級間停留時間係穿過該級間熱交換器、該陶瓷泡沫層、以及該文丘裡混合器的每個區段的停留時間的總和，被確定為 2.85 秒。實例 7 (下面) 展示了如何計算用補充性氧化劑添加操作的 SSOI 反應器的級間停留時間。

圖 6 提供了一補充性氧化劑混合元件 (在用補充性氧化劑添加操作的 SSOI 反應器中是有用的) 的一實施方式之詳細視圖。在這個實施方式中，該補充性氧化劑混合元件係一包括新穎的注入器環的文丘裡混合器，並且以一工藝上流式取向示出了所述文丘裡混合器，其中工藝氣體從底部進入穿過入口收縮段 650，穿過中間喉管段 630，並且穿過出口擴張段 640 而退出。此種取向在工藝上流式反應器中可以是有益的，如例如圖 4 之反應器實施方式。儘管在此以一工藝上流式取向進行了描述，應該指出，還可以有益地以一下流式取向使用圖 6 的文丘裡混合器裝置。

在這個實施方式中，該文丘裡混合器安置在一不銹鋼開孔泡沫 660 的 150 mm 厚 (6 英寸) 的層上。入口收縮段 650 在形狀上是錐形的，具有 5517 mm (18.1 英尺) 的基底尺寸 D1、379 mm (1.24 英尺) 的高度 H1、以及 160 度的夾角 A1。區段 650 進一步包括大約 76 mm (3 英寸) 厚的安裝法蘭 651。在至少一個實施方式中，入口收縮段的內部體積包括一具有小於 50% 的堆

空隙率的微粒惰性材料。在一實施方式中，例如，入口收縮段 650 的內部體積的 50% 被 25.4 mm (1 英寸) 直徑的 Denstone 57 惰性球體 (在該圖中表示為 655) 佔據以減少在該文丘裡混合器的這個區段的停留時間。

中間喉管段 630 係圓柱形的，具有 1,219 mm (4 英尺) 的內部直徑 D0。區段 630 具有 457 mm (1.5 英尺) 的總高度 H0，這係由 305 mm (12 英寸) 厚的壁區段與一對 76 mm (3 英寸) 安裝法蘭 641 和 651 組合而產生；安裝法蘭 641 和 651 提供了到區段 630 的一可分離的連接並且用可拆除的緊固件 (未示出)，如例如螺栓被保持在位置上。喉管段 630 的內部包括一整體的環形通道 631，該整體的環形通道處於與多個注入器端口 635 的流體連接並且在此被稱為一“注入器環”；該等注入器端口 635 係該注入器環的共混元件並且用於將該補充性氧化劑流均勻分佈在整個該文丘裡混合器裝置的喉管段內。

在圖 6 的實施方式中，該注入器環使用總共 216 個注入器端口，每個直徑係 9.5 mm (3/8 英寸)。如在該圖中所指明的，將該等注入器端口配置成為三個平行的排，這三個平行的排以沿該注入器環的內部表面一規則的三角形/交錯模式被放置。每排包括 72 個注入器端口，該等端口係圍繞該注入器環的內部圓周均勻間隔的，並且在該排中在每個端口之間具有大約 44 mm (1.7 英寸) 的距離。將至少一個補充性氧化劑供應管線 633 連接到喉管段 630，從而為補充性氧化劑進料氣體進入環形通道 631 提供了一路徑。在這個實施方式中，補充性氧化劑管線 633 在直徑上是 203 mm (8 英寸) 並且包括用於溫度

控制的裝置，如一任選的上游溫度控制熱交換器（未示出），以及還有用於流量控制的裝置，如一上游流量控制閥（未示出）。在至少一個實施方式中，供應管線 633 的直徑相對於該等注入器端口 635 的尺寸係大的，以便增強進料氣體圍繞該注入器環的整個圓周的分配，例如，供應管線 633 直徑與注入器端口 635 直徑的比率可以是至少 10，如至少 15 或至少 20。在這個具體實施方式中，該供應管線直徑係 203 mm 並且該注入器端口直徑係 9.5 mm，使得供應管線 633 直徑與注入器端口 635 直徑的比率為 21。這個大比率還確保了足夠的壓降，以便抵抗潛地可燃的工藝氣體從該注入器環回流到補充性氧化劑供應管線 633 內。還可以使用該補充性氧化劑氣體流的任選的過濾，以便最小化該等小直徑注入器端口的潛在的阻塞（由不希望的材料，如例如聚合物固體、生銹顆粒、或夾帶的液滴造成的）。

出口擴張段 640 在形狀上可以是錐形的，具有 5517 mm（18.1 英尺）的基底尺寸 D2、2149 mm（7 英尺）的高度 H2、以及 90 度的夾角 A2。區段 640 進一步包括大約 76 mm（3 英寸）厚的安裝法蘭 641。在至少一個實施方式中，出口擴張段 640 的內部體積係空的。

當將這個實施方式的補充性氧化劑混合元件（在收縮段 650 包括上述的 Denstone 球體）安裝在先前所展示的圖 4 中類型的一 SSOI 反應器中，並且在表 7A，例 2（例如，9,702 kg/hr 的丙烯速率以及 6,437 Nm³/hr 的總補充性氧化劑流量）的條件下進一步進行操作時，所產生的 SSOI 反應器將會以一大

約 2.5 秒的級間停留時間運行，並且將在該級間區域內具有大於 $4,850 \text{ m}^2$ (52,300 平方英尺) 的惰性表面面積。

將本發明的 SSOI 反應器與一丙烯酸收集以及純化系統進行結合可以導致用於製造商業純度丙烯酸的一改進的工藝。例如，配備有吸收劑液流 (例如水或聯苯) 的一逆流吸收塔可以用於從該反應器產物氣體收集丙烯酸，由此形成一包含丙烯酸和吸收劑的粗產物溶液。然後可以使用分離步驟如溶劑萃取和共沸蒸餾從該粗產物溶液中回收丙烯酸。在美國專利號 5,426,221、6,639,106 以及 6,998,505 中提供了此類基於吸收的丙烯酸收集和純化系統的多個實例。

圖 8 示出了涉及一種用於製造丙烯酸的整合式工藝的本發明的一實例，包括一上流式 SSOI 反應器 (830) 以及一無溶劑的丙烯酸收集和純化系統。該無溶劑的丙烯酸收集和純化系統包括一脫水柱和一最終處理柱。

這個具體實施方式的大規模商業 SSOI 反應器具有 160 千噸/年的額定丙烯酸能力，並且該無溶劑丙烯酸收集和純化系統 (在此被稱為“SFT”系統) 進行尺寸確定以提供等效的 (匹配的) 丙烯酸處理能力。在美國專利號 8,242,308 中揭露了 SFT 系統的一實例，將其藉由引用結合在此。使用與本發明的 SSOI 反應器相組合的一 SFT 系統可以提供的至少以下益處中的一種，優於該 SSOI 反應器與更傳統的基於吸收的丙烯酸收集和純化工藝的結合：

(1) 該 SFT 系統不包括吸收塔，並且因此不要求添加吸收劑，如例如包含聯苯或水的液流

(2) 該 SFT 系統能夠將粗丙烯酸脫水，而不使用萃取溶劑，如丙烯酸乙酯，或與水形成共沸混合物的蒸餾溶劑，如例如甲基異丁基甲酮 (MIBK)、乙酸乙酯、甲苯、或乙酸異丙酯。

此類改進可以極大地簡化丙烯酸的生產並且減少所要求的工藝設備的量值，由此導致優於先前技術工藝的顯著的操作及資本成本節省。

參見圖 8，反應器 830 係由可拆除的入口和出口反應器蓋構造而成的。在設計條件下，在大於 14,100 千克/小時 (31,000 磅/小時) 的流動速率下將丙烯提供至該反應器。用連續靜態混合元件將丙烯、空氣、循環氣體 (流 814)、以及任選地蒸汽一起進行共混，以便形成一混合進料氣體，該混合進料氣體具有至少 7.5 mol% 的丙烯濃度、在 1.6 與 2.0 之間的氧氣與丙烯的莫耳比、以及大約 1.2 或更小的水蒸汽與丙烯 screw compressor 莫耳比。在一個實施方式中，該混合進料氣體具有至少 8 mol% 的丙烯濃度，並且氧氣與丙烯的莫耳比係大約 1.8，並且水蒸汽與丙烯的莫耳比係大約 0.75 或更小。

該混合進料氣體在大於該混合物的露點溫度的溫度下經由共同的進料管線 831 進入該反應器的底部。在一個實施方式中，該混合進料氣體在溫度為小於大約 200°C，例如大約 195°C 或甚至大約 145°C 下進入該反應器。一或多個熱交換器和丙烯蒸發器 (未示出) 可以任選地用於控制該等單獨的進料氣體的溫度，由此控制進入該反應器的混合進料氣體的溫度。任選地，可以藉由與產物氣體流 801 的熱交換而控制循環氣體流 814 的溫度；為此目的 (未示出) 可以配置熱交換裝置 832。在該反應器的下部的第一反應級包括大

於 33,000 個具有 25.4 mm 內徑的無縫碳鋼管 (以 60 度三角形模式安排) , 並且具有 3,750 mm (12.3 英尺) 的長度。在該第一反應級內的每個管與位於緊接著該第一反應級的下流的該級間熱交換器的管是同軸連續的 , 並且在此被稱為一整合式級間熱交換器。因此 , 該級間熱交換器 (ISHX) 也包括大於 33,000 個具有 25.4 mm 內徑的無縫碳鋼管。該 ISHX 具有 2,100 mm (6.9 英尺) 的長度。穿過該第一反應級和該級間熱交換器兩者的該等連續管的總長度因此是 5,850 mm (19.2 英尺) 。為了將催化劑保持在該等連續的管內 , 將多個先前所述的包括金屬絲網的催化劑支撐格板直接附接到該第一級入口管板上。該等連續的管各自然後可以從管的上游 (入口) 端開始如下被裝入 :

- 250 mm (10 英寸) 的 ¼ 英寸 (6 mm) 直徑 EnviroStone 66 惰性陶瓷球體
- 730 mm (29 英寸) 的 ACF7-L (大柱體) 催化劑
- 2770 mm (109 英寸) 的 ACF7-S (小柱體) 催化劑
- 2100 mm (83 英寸) 長螺旋狀引發湍流的插入件

這個裝料安排表導致在每個第一反應級管中 1.042 kg 的總 ACF7 催化劑 (大+小尺寸顆粒) 進料。穿過該級間熱交換器的工藝氣體的停留時間係大約 0.94 秒。

該等工藝氣體在不大於大約 280°C (536°F) 的溫度下離開該級間熱交換器 , 並且然後穿過該開放式級間區域。可以將任選的補充性氧化劑 835 , 如空氣或其他含氧氣的氣體穿過任選的熱交換器 836 並且然後添加到該開放式級

間區域；在此種情況下，任選的混合裝置，如例如在此先前所述的並且進一步在圖 6 中所展示的類型的一文丘裡混合器可以用於將工藝氣體與補充性氧化劑的混合物安全地均勻化。然而，在這個具體的實施方式中，不添加補充性氧化劑至該開放式級間區域。

該開放式級間區域係 2,100 mm (6.9 英尺) 長並且裝載有足夠的 38 mm (1.5 英寸) 直徑的 EnviroStone 66 惰性球體以佔據在該開放式級間區域內的體積的大約 90%，由此提供一陶瓷球體床層，該床層具有大於 1,895 mm (6.2 英尺) 的平均深度以及大於 4,180 m² (大於 45,000 平方英尺) 的用於去除污垢的表面面積。此外，該級間停留時間 (ISHX 與開放式級間區域停留時間的合併)，如在 240°C 和 30 psia (2 atm) 的基準條件下測量的，是大約 2.2 秒，即，小於 3 秒的停留時間。

該等工藝氣體然後傳送進入位於該反應器的上部的第二反應級。該第二反應級具有 3,405 mm (11.2 英尺) 的長度。該第二反應級具有與該第一反應級相等的管計數、內部管直徑、以及管佈局，由此也包括大於 33,000 個具有 25.4 mm 內徑的無縫碳鋼管 (以 60 度三角形模式安排)。為了將催化劑保持在該等管內，將多個先前所述的包括金屬絲網的催化劑支撐格板直接附接到該第二級入口管板上。該等管各自從管的上游 (入口) 端開始如下被裝入，：

- 具有 305 mm (12 英寸) 總長度的改進的螺旋狀插入件，包括附接到 280 mm (11 英寸) 長的螺旋狀引發湍流的插入件的下游端的 25.4 mm (1 英寸) 長的錐形保持彈簧
- 640 mm (25.1 英寸) 的 ACS7-L (大球體) 催化劑
- 2260 mm (89 英寸) 的 ACS7-S (小球體) 催化劑
- 200 mm (7.9 英寸) 的 ¼ 英寸 (6 mm) 直徑 EnviroStone 66 惰性陶瓷球體

這個裝料安排表導致在每個第二反應級管中 1.417 kg 的總 ACS7 催化劑 (大+小尺寸球體) 的進料，並且提供用於該反應器的 1.36 的總催化劑質量比。

所有這三個主要反應器區域 (第一反應級、級間熱交換器、以及第二反應級) 可以藉由它們自己獨立的殼程冷卻劑循環系統而進行冷卻。一或多種 Dowtherm™、Syltherm™ 或 HITEC® 鹽可以用作該冷卻介質；在這個具體實施方式中，使用熔融的 HITEC® 冷卻鹽。儘管未在該圖中具體顯示，該等冷卻劑循環系統各自包括多個其他部件 (如例如泵、冷卻劑流量控制閥、以及蒸汽鍋爐)，並且在一併流循環配置中運行，這意味著，對於每個反應器區域，一冷卻鹽流進入該區域的下部並且一熱鹽流從該區域的上部離開。

包含丙烯酸產物氣體 801 離開該反應器的頂部並且在間接的熱交換器 832 中被冷卻至大約 225°C (437°F) 的溫度。間接的熱交換器 832 可以包括一或多個熱傳遞裝置，包括但不限於殼管式熱交換器、夾套式管、板式熱交

換器 (PHE)、扭曲管式熱交換器、以及螺旋式熱交換器。在這個實施方式中，熱交換器 832 係一殼管式熱交換器。在一替代實施方式中，將間接的熱交換器 832 省略並且該 SSOI 反應器包括一整體的出口冷卻器 (未示出)，位於該第二反應級的出口 (頂部) 管板與該出口反應器蓋之間。此類整體的出口冷卻器在設計上與該級間熱交換器類似，具有與該第二反應級的該等管同軸連續的管、一獨立的冷卻劑循環、以及在每個管內的高空隙率引發湍流的插入件。

冷卻的產物氣體然後進入脫水柱 810 的下部，其中它被一循環液體噴淋直接接觸。將一液體脫水底部流 816 從柱 810 的底部去除，並且將該流 (820) 的一部分傳遞到再沸器 812，該再沸器 812 可以包括一或多個溫差循環系統或強制循環類型的再沸器。然後將該經加熱的流供應 (經由傳送管線 811) 到在脫水柱 810 的下部內的噴淋裝置；此類脫水柱配置在此被稱為一“整合式驟冷”步驟。在一替代實施方式中，這個液體接觸驟冷步驟在緊接著脫水柱 810 的上游的一或多個容器中 (未示出) 進行；此類替代實施方式被稱為一“階段式驟冷”步驟。

在圖 8 的實施方式中，在與在該脫水柱內的液體噴淋接觸之後，該驟冷的工藝氣體然後向上穿過一系列的分離-級 (separation-stage) 部件，如例如，一或多個篩孔塔板、雙流塔板、泡罩塔板、疏鬆填充填料、閘塔板、以及規整填料，以便將丙烯酸從輕餾分雜質中分離。一中間工藝氣體流 (包含水蒸汽和不可冷凝氣體，如例如，氮氣、二氧化碳、丙烷、以及未反應的丙

烯) 從柱 810 的頂部離開並且穿過冷凝器 813, 從而產生被回流返回到柱 810 內的冷凝物 807、以及一包含水蒸汽和不可冷凝氣體的脫水柱塔頂蒸氣流 802。在一個實施方式中, 脫水柱塔頂蒸氣流 802 包含小於 25 mol% 的水蒸汽。在一個實施方式中, 流 802 包含大約 80% 的氮氣以及不大於 5% 的混合的 CO₂ 和 CO。將脫水柱塔頂蒸氣流 802 分為兩個部分, 一循環氣體流 814 以及一清洗流 815。循環氣體流 814 具有的質量流速為在塔頂蒸氣流 802 的質量流速的 5% 與 50% 之間, 如例如, 在塔頂蒸氣流 802 的 10% 與 40% 之間、或在塔頂蒸氣流 802 的 15% 與 35% 之間。將循環氣體流 814 返回到 SSOI 反應器 830 中。任選地, 循環氣體流 814 可以在被返回到反應器 830 之前在一或多個調節步驟中進行處理, 如例如過濾、聚結、預加熱、以及壓縮 (未示出)。如果使用壓縮機, 較佳的是所述壓縮機的至少一個係選自以下清單的類型, 該清單包括吹風機 (在本領域也被稱為徑向壓縮機或離心壓縮機)、無油螺旋式壓縮器、以及液體噴射排放壓縮機。在一個實施方式中, 循環氣體流 814 在被返回到 SSOI 反應器 830 之前首先與工藝氣體進行混合, 並且然後在一離心壓縮機中進行處理。在至少一個實施方式中, 將循環氣體流 814 流動穿過的該等工藝管線的內表面維持在不小於大約 90°C、並且高於水的露點的溫度下, 以便防止在其中的水蒸汽的冷凝。可以將清洗流 815 排出, 或在至少一個實施方式中, 它可以進一步, 例如, 在催化燃燒單元 (CCU)、熱氧化器、以及廢物熱能回收系統 (未示出) 的一或多個中進行處理。

將流 803，液體脫水底部流 816 的未傳送至再沸器 812 的部分，提供到最終處理柱 817。最終處理柱 817 在低於大氣壓的壓力下運行，並且包括一系列的分離-級部件，如例如，一或多個篩孔塔板、雙流塔板、泡罩塔板、疏鬆填充填料、閘塔板、以及規整填料，以便將丙烯酸從重尾部餾分雜質中分離並且生產側取物丙烯酸產物流 805。側取物丙烯酸流 805 包含按重量計至少 99.5%的丙烯酸、小於 0.15%的水、以及小於 0.075%的乙酸；因此該流滿足用於“工業級丙烯酸”的純度規格並且可以使用，而不用另外的純化。任選地，側取物丙烯酸產物流 805 可以在一熔融結晶工藝（未示出）中進一步進行處理，以便獲得甚至更高純度之丙烯酸。

通常，將底部再循環物 809（包含重尾部餾分，如例如丙烯酸二聚物）循環穿過再沸器 818（可以包括一或多個溫差循環系統或強制循環類型再沸器），並且返回到該最終處理柱的下部。將底部再循環物 809 的至少一部分傳送到一酯化工藝（經由酯級產物流 806），如例如一丙烯酸丁酯生產工藝（包括二聚物裂化器）。在一個實施方式中，酯級產物流 806 與側取物丙烯酸產物流 805 的質量流動比係不大於 1.5。在另一實施方式中，酯級產物流 806 與側取物丙烯酸產物流 805 的質量流動比係不大於 1.0。任選地，將底部再循環物 809 的一部分循環到該最終處理柱的頂部，以便減少阻聚劑消耗。將最終處理柱塔頂流 808 穿過總冷凝器 819；不將所產生的液體冷凝物回流到柱 817 中；反而，將所有最終處理柱冷凝物流 804 與流 820 相結合並且返回到在脫水柱 810 的下部內的噴淋裝置。

已經公認的是大量已知的額外特徵和細節，如使用伴熱、保溫層、清洗設備、儀器裝備、線上過濾器、多點熱電偶、安全設備、能量回收設備、抑制劑噴淋和分配裝置、以及用於構造的特定材料，連同在該工藝內的特定點上添加阻聚劑、含氧氣的氣體、防污劑、和腐蝕抑制劑，可以被進一步結合在這個工藝設計中，而不偏離本發明實施方式之範圍。

在至少一個實施方式中，可以使用裝置來減少在該第二反應級內的操作壓力。此類裝置可以單獨地使用，但是還可以與一或多種設計特徵（如上述的使用具有大於 22.3 mm 的內徑的管）組合使用。在一個實施方式中，可以使用一錐形出口反應器蓋（如在圖 5 中由部件 580 表示的），而不是一圓頂形或橢圓蓋，以便減少在該反應器出口的湍流壓力損失。

在另一實施方式中（參見圖 8），可以在該反應器出口和下游收集和純化設備（如例如，脫水塔 810）之間使用大直徑出口管路 801 來傳送反應器產物氣體（也被稱為“反應氣體”），以便最小化在 SSOI 反應器 830 內的壓力。如在此使用的，術語“大直徑出口管路”係指具有足夠直徑的出口管路，以便實現 0.08 或更大的出口直徑比 K_O 。該出口直徑比 K_O 在此被定義為該出口管路（ D_P ）的直徑與該出口反應器蓋（ D_R ）的直徑的比率-即， $K_O = D_P/D_R$ 。作為舉例，對於具有 5,517 mm（18.1 英尺）的出口反應器蓋直徑的圖 1 的反應器實施方式，305 mm（12 英寸）直徑的出口管道將不被視為“大直徑出口管路”，因為 $K_O = 0.055$ 。因此，對於其中該出口反應器蓋直徑係 5,517 mm（18.1 英尺）的實施方式，從該反應器出口至該脫水柱的出口管路的直徑將

係至少 457 mm (18 英寸) ($K = 0.083$) , 如例如 , 直徑係至少 610 mm (24 英寸) ($K = 0.111$) 、直徑係至少 762 mm (30 英寸) ($K = 0.138$) 、或直徑係至少 914 mm (36 英寸) ($K = 0.166$) 。鑒於本揭露的益處 , 鑒於一已知的反應器出口蓋直徑 , 當然可以由熟習該項技術者進行類似的計算 , 以便確定用於其他“大直徑出口管路”的適當尺寸。

在一些實施方式中 , 將一任選的熱交換器 (在此被稱為“R2 出口冷卻器”) 放置在該反應器出口的下游 , 以便在該產物氣體轉移到下游收集設備 (如水性吸收器或脫水塔) 之前調節其溫度。在先前技術中很好地描述了殼管式類型設計用於 R2 出口冷卻器服務 (參見例如美國專利號 7,038,079) , 並且 (如果使用的話) 可以被設計來最小化工藝氣體側壓降。此外 , 因為此類殼管式類型 R2 出口冷卻器的污垢係常見的 , 在至少一個實施方式中 , 該 R2 出口冷卻器的工藝氣體側可以由抗污垢的材料 , 如例如蒙乃爾合金或其他含銅的金屬構造 (參見例如 , 美國專利號 7,906,679 , 藉由引用結合在此) 。幾何設計特徵 , 如傾斜的工藝管線以及豎直取向的交換器管在抗污垢的累積上也可以是有益的。液相或氣相抑制劑和防污劑的使用也可以是有益的。最後 , 用於污垢的該工藝氣體側交換器表面的低點排出與連續的監控的合併 , 與在所述監控過程中識別的任何累積的迅速去除相結合 , 可以幫助最小化跨過該交換器的壓降增加並且幫助防止相關聯的上游第二反應級操作壓力的上升。

上述的殼管式類型 R2 出口冷卻器的一替代方案係一低壓降、液體接觸式熱交換器，也被稱為“噴淋式冷卻器”，其係在美國專利號 8,242,308 中所述的（參加，例如，圖 2）並且藉由引用結合在此。在一些實施方式中，可以使用一殼管式類型 R2 出口冷卻器和一噴淋式冷卻器兩者；如果這兩種類型的交換器與本發明 SSOI 反應器組合使用，那麼在至少一個實施方式中，可以將該液體接觸式熱交換器放置在該殼管式類型 R2 出口冷卻器的下游。

實例

實例 1—除焦試驗

在文獻中已經報導了可以使用特殊方法來對 MMO 催化劑“除焦”和/或“再生”，由此改進它們的轉化率和選擇性。該方法總體上包括利用簡短的 12 小時或更多的處理週期，在其中將該反應器從生產中取出並且將該 MMO 催化劑暴露於空氣，或一蒸汽與空氣的組合（原位）。根據文獻，預期此類處理可以提高該 MMO 催化劑的氧化態，去除碳化物沈積（經由同一氧化），並且減少跨過該反應器的工藝側壓降，由此提高性能（參見例如，美國專利號 7,897,813，第 7 欄，第 33 至第 67 行）。進行實例 1 來確定當該等方法被應用於本發明的 SSOI 反應器時，其使用是否可以提供益處。

為了進行這個測試，在先前所述的圖 1a、1b、以及 1c 中表示的 SSOI 反應器裝載有新的商業催化劑。在這個特別的實例中，選擇 ACF-7 和 ACS-7 催化劑來用於本發明的 SSOI 反應器中。

用 ACF-7 催化劑裝填第一反應級 110 的每個管。從在該 R1 入口管板的管入口開始，該第一反應級 (115a、b、c) 的該等管如下進行裝載：大約 267 mm 的惰性球體、905 mm 的 ACF-7L 催化劑、以及 3445 mm 的 ACF-7S 催化劑。這導致第一級催化劑的 1.295 kg/管的總質量 (ACF-7L + ACF-7S)。

穿過整合式級間熱交換器 130 的剩餘的 2,057 mm 長的管段 (135a、b、c)，被惰性 5/16 英寸 (8 mm) 碳化矽環 (從美國美國亞克朗市的諾頓化工產品公司 (Norton Chemical Process Products Corp) 可獲得的) 的一短 (25 mm – 50 mm 深) 過渡層佔據，該短過渡層安置在一改進的螺旋狀插入件的頂上。如先前所述的，此類改進的螺旋狀插入件包括 25.4 mm (1 英寸) 長的錐形催化劑保持彈簧 (參見圖 1d)，該催化劑保持彈簧被焊接到先前所述的該等 2,032 mm (80 英寸) 長螺旋狀插入件之一的上游端。該錐形彈簧具有 6.1 mm (0.241 英寸) 的頂部外徑 d_{TS} 、以及 19.1 mm (0.75 英寸) 的底部外徑 (d_{BS} 等於該螺旋狀插入件的有效直徑)。這個錐形催化劑保持彈簧係由十一個均勻間隔的 1.47 mm (0.058 英寸) 直徑不銹鋼絲的線圈來形成錐形彈簧而製造的，該錐形彈簧具有 25.4 mm (1 英寸) 的總高度 (h_s) 以及足夠窄的盤管間距來防止該等碳化矽環穿過。因此，藉由將該錐形催化劑保持彈簧附接到該螺旋狀插入件的端部，將在高度上為在 25.4 mm 與 51 mm 之間的該等環的一過渡層保持在剛好在該螺旋狀插入件的上游的位置上。這個過渡層進而支撐該上游 ACF-7S 催化劑，將其保持在該第一反應區段內並且防止它佔據在該級間熱交換器內的該等管 (135a、b、c) 的下端部。用先前所述的包括金

屬絲網的催化劑支撐格板將在該級間熱交換器內的該等螺旋狀插入件自身保持在該等 ISHX 管內。

開放式級間區域 150 裝載有足夠的 1.5 英寸直徑的 EnviroStone 66 陶瓷球體，以便填充該可用的級間體積的大致 93%。該等球體藉由傾倒到該反應器中進行裝載並且被允許自組裝成一具有大約 40% 空隙率的床層。如先前所述的，這產生了用於去除污垢的大約 $4,400 \text{ m}^2$ (47,500 平方英尺) 的表面面積。

用 ACS-7 催化劑裝填第二反應級 160 的每個管。從在該 R2 入口管板的管入口開始，該第二反應級 (165a、b、c) 的該等管如下進行裝載：200 mm 的惰性球體、800 mm 的 ACS-7L 催化劑、以及 3,500 mm 的 ACS-7S 催化劑。這導致第二級催化劑的 2.122 kg/管的總質量 (ACS-7L + ACS-7S) 以及 1.64 的 R2 : R1 催化劑質量比。用先前所述的包括金屬絲網的催化劑支撐格板將該第二反應級 (R2) 催化劑保持在該等反應器管內。

這個實例的 SSOI 反應器然後運行經過一段長時間，其中目標丙烯進料濃度為按體積計在 6.5% 與 7.1% 之間、氧氣平均進料濃度為按體積計 13.6%、平均水進料濃度為按體積計 27.7%、以及其餘部分係包含氮氣的惰性氣體。

在經過 4,776 小時執行時間後，將該反應器進行離線取下，以便進行該“除焦”或“再生”處理方法的第一測試。該處理包括在 $13,170 \text{ m}^3/\text{hr}$ (465 MSCFH) 的流速以及 224°C (435°F) 的溫度下只將空氣供應到該反應器。將該 R1 鹽供應溫度 ($T_{R1 \text{ 鹽}}$) 逐漸升高經過大約 9 小時的時間至最大值 347°C (657°F) 並且在這個溫度下保持 21 小時。在這個時間段內，將該 R2 鹽供應

溫度 ($T_{R2 \text{ 鹽}}$) 維持在 285°C (545°F) 以保護該 R2 催化劑免於過熱。在這個總共 30 小時的再生時間內，對催化劑溫度和出口工藝氣體進行監控。出人意料地，未檢測到放熱，也未檢測到任何 CO 或 CO_2 形成的指示 (指示含碳固體的氧化)。事實上，在最大加熱為 21 小時的時間內，在該第一反應級催化劑溫度 ($T_{R1 \text{ 催化劑}}$) 與該第一反應級鹽供應溫度 ($T_{R1 \text{ 鹽}}$) 之間的差別實質上是零 ($T_{R1 \text{ 鹽}} - T_{R1 \text{ 催化劑}} \leq 0.33$)。當該處理完成時，將該反應器返回到正常運行狀態。在 24 小時的穩態運行後，沒有明顯的轉化率或選擇性改進。而且，未檢測到跨過該反應器壓降的變化。結論係，從這個處理方法，沒有去除碳沈積、也沒有該等 MMO 催化劑的任何顯著的再生。

在經過大約另一個 3,400 小時的運行 (經過 8,184 小時的運行) 後，將該反應器再次進行離線取下以進行一第二測試處理。該處理再次包括在 $13,170 \text{ m}^3/\text{hr}$ (465 MSCFH) 的流速以及 224°C (435°F) 下只將空氣供應到該反應器。將該 R1 鹽供應溫度 ($T_{R1 \text{ 鹽}}$) 維持在 350°C (662°F) 與 365°C (690°F) 之間，並且將該 R2 鹽供應溫度 ($T_{R2 \text{ 鹽}}$) 維持在 300°C (572°F) 以保護該 R2 催化劑免於過熱。在這個 21 小時處理時間內，沒有 CO 或 CO_2 再生的證據，也沒有放熱反應的任何指示。將該反應器返回到正常運行狀態。在 24 小時後，沒有明顯的轉化率或選擇性改進。而且，未檢測到跨過該反應器的壓降的變化。結論係，從這個處理方法，沒有去除碳沈積、也沒有該等 MMO 催化劑之任何顯著再生。

將這個只有空氣的處理再重複四次，以便確定是否在該催化劑經歷顯著的有效反應時間 (Time On-Stream) 後，可以實現益處。所獲得的該等結果與前兩次試驗的那些結果相同。在表 1A 中概述了所有處理測試。

表 1A			
試驗 編號#	有效反應時間 (經過的小時)	活性	持續時間 (小時)
0	0	初始的反應器啟動/新催化劑	----
1	4,776	空氣處理	30
2	8,184	空氣處理	33
3	13,440	空氣處理	21
4	15,480	空氣處理	19
5	19,656	空氣處理	16
6	24,048	空氣處理	37.5
7	29,112	反應器運轉停止/催化劑更換	----

在表 1B 中概述了該反應器的另外的壓力測量數據。這個表比較了來自進行任何再生處理之前的時間段該反應器內的壓力值與來自完成所有再生處理後的時間段該反應器內的壓力值。這個表包括在每個時間段過程中來自兩個實質上相等流速條件下的數據。

表 1B						
平均丙 烯流量 m ³ /hr	總的 工藝 氣體 流量 m ³ /hr	用於計算平均 值所經過的時 間段 有效反應時間 範圍		平均壓力值 巴		
				R1 入 口	級間 R2 出口	dP 入口 - 出口
		開始	結束			

		(小 時)	(小 時)				
在試驗#1 之前 (第一次處理)							
4,132	63,427	60	72	2.23	1.87	1.22	1.01
2,822	43,054	3,576	3,600	1.80	1.53	1.18	0.62
在試驗#6 之後 (最後一次處理)							
4,087	57,341	25,380	25,392	2.24	1.85	1.26	0.98
2,902	41,938	28,632	28,656	1.79	1.55	1.18	0.61

從該等實驗測試中明顯的是，對於本發明 SSOI 反應器，“除焦”或“再生”處理沒有導致性能改進。鑒於此類處理似乎為其他反應器設計（如串聯和 SRS 反應器）提供了益處，這個結果係出人意料的。不被理論所束縛，假設沒有觀察到碳質沈積的指示的原因係本發明 SSOI 反應器設計有效地防止了該等碳質沈積的形成。在一大於 28,000 小時的經過的執行時間內基本上未改變的反應器壓力特徵曲線（profile）（表 1B）進一步支持了這個結論；如果顯著的沈積在累積，將預期跨過該 SSOI 反應器的壓降在如此長的執行時間內已顯著地增加。最後，當為了催化劑更換而將該反應器從線上取下時，檢查該反應器的內部並且在該級間熱交換器以及該開放式級間區域內沒有發現顯著的碳質沈積。因此，本發明 SSOI 反應器設計比先前技術反應器（如例如美國專利號 7,897,813 的反應器）設計明顯地運行更好。

實例 2-停留時間 ISHX + OIS

先前所述的圖 1 反應器實施方式具有 22,000 個管以及 100 千噸丙烯酸額定生產力。所希望的是，確定該級間停留時間，以及在設計運行速率下穿過該等級間熱交換器管的工藝氣體的停留時間（該 ISHX 停留時間）。

將該反應器設計為在 19,400 pph (8,799 kg/hr) 的丙烯進料速率、1.8 的 O₂ : 丙烯體積比、以及 3.6 的蒸汽 : 丙烯體積比下運行。如在 240°C 和 30 psia (2 atm) 的基準條件所測量的，穿過該級間區域的總氣體流量係大約 2,284,360 平方英尺/hr (64,694 m³/hr)。

表 2A-在級間熱交換器 (ISHX) 管內的停留時間		
22.3 mm (0.878 英寸) 內徑 × 2100 mm (6.9 英尺) × 22,000 個管 ; 一個引發湍流的插入件 + 插入到每個管內的錐形保持彈簧		
空的 ISHX 管總體積	638.6 立方英尺	18.1 m ³
在 ISHX 管內的螺旋狀插入件的空隙率	0.923	
在 ISHX 管內的可用體積， 在扣除插入件的體積後	589.4 立方英尺	16.7 m ³
穿過 ISHX 的有效空間速率 = (2,284,360 立方英尺/hr) / (589.4 立方英尺)	3,876 hr ⁻¹	
在 ISHX 內的等效停留時間	0.93 秒	

這個 0.93 秒的結果係在工藝氣體穿過該級間熱交換器的工藝氣體停留時間為不大於 1.5 秒的目標 SSOI 反應器設計要求之內。

表 2B-在開放式級間區域內的停留時間		
2,100 mm (6.9 英尺) 高 × 5517 mm (18.1 英尺) 直徑 ; 用 1.5 英寸直徑的 EnviroStone 66 惰性陶瓷球體將體積填充到 1,950 mm (6.4 英尺) 的深度 (= 93% 填充)		
空的級間區域的總體積	1774.5 立方英尺	50.3 m ³
惰性球體的空隙率	0.40	
在級間區域中的可用體積， 在扣除惰性球體的體積後	784.3 立方英尺	22.2 m ³
穿過開放式級間區域的有效空間速率	2,913 hr ⁻¹	

= (2,284,360 立方英尺/hr) / (784.3 立方英尺)	
在開放式級間區域內的等效停留時間	1.24 秒

對穿過該 ISHX 和該開放式級間區域的停留時間進行求和產生了 2.17 秒的組合時間，該合併的時間在此定義為級間停留時間。這個結果與級間停留時間為不大於 3 秒的目標 SSOI 反應器設計要求是一致的。

實例 3-乙酸產量

使用中試工廠規模反應系統來研究氧化反應器對在工藝變數上的變化的回應。該第一反應級在一常見的第一級循環鹽冷卻夾套內包括兩個 22.1 mm (0.87 英寸) 內徑的豎直管。對該第一反應級內的該等管使用圓柱形 ACF R1 催化劑 (從日本的日本催化劑株式會社 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd) 可商購的) 裝填到 4,191 mm (13.75 英尺) 的長度。該第二反應級在一常見的第二級循環鹽冷卻夾套內包括三個 22.1 mm (0.87 英寸) 內徑的豎直管。對該第二反應級內的該等管使用球形的 ACS R2 催化劑 (從日本的日本催化劑株式會社 (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd) 也可商購的) 裝填到 2,743 mm (9 英尺) 的長度。藉由一良好絕緣的級間管道將這兩個反應級進行連接，該級間管道尺寸定為保持在這兩個反應級之間的停留時間不大於 3 秒。將工藝氣體流動配置為進入該第一反應級的頂部，向下流動穿過該等豎直管，並且在該第一反應級的底部離開；該“S”形狀的級間管道然後將該工藝氣體流動導向至該第二反應級的頂部，在那裡該工藝氣體流動向下流動穿過該等豎直管，並且在該第二反應級的底部離開。將該第一和第二反應級兩者

的鹽循環配置為逆流式流動，其中鹽進入該夾套的底部，向上流動，並且在該夾套的頂部離開。可以獨立地控制用於該 R1 和 R2 兩者鹽循環的供應溫度。

在先前的實驗中使用了中試工廠規模反應系統，使得在這個研究的時候，該 R1 和 R2 催化劑先前已經運行了大約 2,450 小時。

在該等研究中，在每個管 0.32 kg/hr (每個管 0.71 磅/小時) 的速率下將丙烯供應至該第一級。至該反應系統的進料氣體具有按體積計 6% 的標稱丙烯濃度，並且在 2.07 +/- 0.02 的氧氣/丙烯體積比以及 5.15 +/- 0.10 的水/丙烯體積比的條件下運行。針對丙烯和丙烯醛含量對離開該第二反應級的產物氣體流進行分析以確定轉化率。在這個研究的過程中，調節該 R1 鹽供應溫度 ($T_{R1 \text{ 鹽}}$) 以便將丙烯轉化率維持在 95.5% 或 96.5% (取決於該實驗計畫) ；類似地調節該 R2 鹽供應溫度 ($T_{R2 \text{ 鹽}}$) 以便將丙烯醛轉化率維持在 99.5%。藉由調節在該第二反應級的出口上的一閥來控制在該反應器內的操作壓力。

如從圖 7 可以看出，發現在該等實驗中，副產物乙酸的產量高度取決於在該第二反應級內的操作壓力 (0.9676 的 R^2 值，顯示了很強的相關性)。因為該丙烯氧化反應系統的目標係生產丙烯酸，所以較佳的是在低壓下最小化穿過第二反應級的操作的副產物乙酸的產量。

實例 4-管尺寸的選擇

(A) 佩里的化學工程師手冊 (Perry's Chemical Engineers' Handbook , 1984 年，第 6 版) 的第 11 節傳授了，標準熱交換器管的外徑範圍係從 6.35

mm (0.25 英寸) 至 38 mm (1.50 英寸) 並且在伯明罕線規 (BWG) 單元中測量了熱交換器管的壁厚。使用這個術語的描述在熱交換器設計領域中係熟知的，但對於本領域外的那些是可能不熟悉的。例如，描述“1 英寸 × 16 BWG 熱交換器管”係指具有以下尺寸的管：25.4 mm (1 英寸) 外徑、1.65 mm (0.065 英寸) 壁厚、以及 22.1 mm (0.87 英寸) 內徑。類似地，描述，“1.06 英寸 × 18 BWG 熱交換器管”係指 26.9 mm (1.06 英寸) 外徑、1.24 mm (0.049 英寸) 壁厚、以及 24.4 mm (0.962 英寸) 內徑的管。此外，描述“1.5 英寸 × 13 BWG 熱交換器管”係指 3.81 cm (1.5 英寸) 外徑、2.4 mm (0.095 英寸) 壁厚、以及 33.3 mm (1.31 英寸) 內徑的管。鑒於該等實例，將明顯的是某些先前技術文件中使用的不精確描述，如例如短語“一英寸管”能夠導致不必要的混淆；為了避免此類問題，因此在此在該等實例中將指明該等管的實際內徑。

(B) 作為一實際問題，使用大於約 51 mm (2 英寸) 外徑的熱交換器管係非常不常見的，是鑒於這係由管製造廠商常規存儲的典型地最大的無縫管尺寸 (大於大約 51 mm 的尺寸典型地被視為具有保險定價和更長交付的定制訂單) 的條件。

(C) 此外，有待裝填到該等反應器管內的可商購的催化劑球粒典型地在直徑上最小值為大約 5 mm 至 6 mm。因此，將對於該等反應器管可以指明的內徑範圍有效地限制在從大約 7 mm 至不大於大約 50 mm 的範圍內。

(D) 在丙烯酸氧化的領域廣為人知的是，更高的操作溫度產生對丙烯酸更低的選擇性，以及同時地增加的副產物（如例如 CO/CO₂ 和乙酸）的產生。因此氧化反應器設計的一目的係藉由有效地對穿過該管壁的表面面積之排熱速率（ Q_r ）與來自在該管內的 MMO 催化劑的體積之生熱速率（ Q_g ）進行平衡來最小化操作溫度。

在熱傳遞領域的普通技術人員將認識到 Q_r 藉由以下關係取決於管表面面積 A ：

$$Q_r = UA (\Delta T)$$

並且管表面面積可以從以下幾何關係進行計算：

$$A = 2\pi(r)l$$

其中 r 係管半徑並且 l 係管長度。

類似地， Q_g 取決於在管內的 MMO 催化劑的體積 V ，這可以從以下幾何關係進行計算：

$$V = \pi(r)^2 l$$

其中 r 再次係管半徑並且 l 係管長度。

熟習該項技術者將進一步認識到，隨著管半徑 r 增加，在管內的 MMO 催化劑的體積（以及因此生熱速率 Q_g ）比管的表面面積（以及因此排熱速率 Q_r ）增加快得多。這個關係[$(r)^2 > (r)$]清楚地導致以下結論：小直徑的反應管在最小化操作溫度上將會比大直徑的反應管更有效，其中小直徑管壁的熱傳遞表面面積（ A ）相對於在管內的催化劑體積（ V ）是大的。

(E) 此外，皮特斯和蒂默豪斯的對於化學工程師的化工廠的設計和經濟學 (Plant Design and Economics for Chemical Engineers , 1980 年 , 第三版) 傳授了 , “具有小直徑管的熱交換器比具有大直徑的那些在每平方英尺的熱傳遞表面上是更廉價的 , 因為一給定的表面面積可以被裝配成更小的殼體直徑..... (Exchangers with small-diameter tubes are less expensive per square foot of heat-transfer surface than those with large-diameter tubes, because a given surface area can be fitted into a smaller shell diameter...) ”

因此 , 在丙烯酸氧化器設計領域的普通技術人員的普遍共識係較佳的是使用小直徑管。

本發明諸位發明人已經出人意料地發現對本領域的常見的傳授內容的堅持實際上是達不到預期目標的。在高達大約 50 mm 的管尺寸的範圍內 , 本發明諸位發明人已經出人意料地發現 , 在本發明的 SSOI 反應器的第二反應級內相反較佳的是使用具有更大 , 而不是更小內徑的管。不希望受限於理論 , 據信在該第二反應級中使用更大直徑的管使得有可能降低穿過該含有催化劑的管的總壓降 , 導致副產物乙酸形成的實質性的減少 (參見圖 7) , 而不改變穿過該 MMO 催化劑的總空間速率。

為了展示這個效果 , 用以下方法學測量穿過不同直徑管之壓降。當然有可能藉由直接測量來收集該等數據 , 但此種方法係費時並且昂貴的 , 並且鑒於在此已揭露的計算方法是沒有必要的。

使用實例 1 的反應器 (包括具有 22.3 mm 內徑以及 4500 mm 長度的第二反應級 (R2) 管) 為這個實例收集初始工藝數據。該反應器在 $4,745 \text{ Nm}^3/\text{hr}$

(177.1 MSCFH , 在 60°F/1 atm 下) 的總丙烯進料速率下運行 , 其中平均進料組成為 : 按體積計 6.5% 的丙烯、按體積計 13% 的氧氣、按體積計 31% 的水、以及其餘部分係包含氮氣的惰性氣體。藉由直接測量 , 發現在該反應器內的反應器壓力係 :

R1 入口壓力	2.5 atm	(22.1 psig)
級間 (= R2 入口) 壓力	2.0 atm	(15.0 psig)
R2 出口壓力	1.3 atm	(4.1 psig)

基於 M. Leva 等人的研究 (公報 504 , 礦務局 (Bulletin 504, Bureau of Mines) 1951 年) , 藉由另外的實驗室研究發展並且精修了用於穿過在反應器管內的球形催化劑顆粒的壓降的關係。對於具有不同幾何形狀的管 , 填充有球形 MMO 催化劑顆粒 , 並且在同樣的工藝條件 (流動、溫度、入口壓力、以及組成) 下運行 , 這種簡化的壓降關係被確定為 :

$$dP = (k) (L / e^3) (1 - e)^{1.1}$$

其中

dP 係穿過單一管之壓降 ,

k 係與工藝條件相關聯之常數 ,

L 係管長度 , 並且

e 係在管內催化劑顆粒之間的實際空隙率

因為空隙率 (e) 取決於顆粒直徑與管直徑的比率，它必須藉由測量顆粒直徑與管尺寸的每個組合而進行確定；該等數據的重要收集在 A. Dixon 的 Correlations for Wall and Particle Shape Effects on Fixed Bed Bulk Voidage (加拿大化學工程學報 (Canadian Journal of Chemical Engineering) ，卷 66 ，1988 年十月，第 705 至第 708 頁) 中可獲得的並且用於這個實例。

具有 22.3 mm 內徑以及 4500 mm 長度的尺寸的 22,000 個反應器管的總體積係 38.65 m^3 。對於在這個實例中考慮的每個替代管直徑，將這個總體積保持恒定並且計算所生產的管長度 (L) ，如在表 4 中所示。然後確定對於每個管尺寸的空隙率和壓降。最後，將該等值與實例 3 的實驗數據相結合以獲得在以下表 4 中概述的結果：

表 4						
管內徑		L mm	e	k	dP (psi) R2 入口 - 出口	%產量 乙酸
mm	英寸					
22.3	0.878	4,500	0.42	3.30 E-04 計算的	11.00 測量的	5.1
12.7	0.500	13,875	0.44	3.30 E-04	28.38	7.5
19.1	0.750	6,167	0.44	3.30 E-04	12.61	5.3
23.6	0.929	3,844	0.42	3.30 E-04	9.40	4.8
25.4	1.000	3,469	0.42	3.30 E-04	8.48	4.7
31.8	1.250	2,220	0.40	3.30 E-04	6.52	4.4
38.1	1.500	1,542	0.40	3.30 E-04	4.20	4.1

從這個實例中清楚的是，大於基準 22.3 mm 內徑的管提供了更低量值的副產物乙酸，而小於基準 22.3 mm 內徑的那些管提供了更高量值的副產物乙酸。而且，從這個實驗數據明顯的是，在管內徑上相對地小改變甚至可以實現副產物乙酸生產上的有益的減少。此外，因為本發明 SSOI 反應器設計抗

含碳污垢的累積，跨過該反應器的壓降，以及因此該第二反應級的操作壓力不隨時間而顯著地改變；其結果係，增加的第二反應級管直徑的壓力減少的益處在該催化劑裝料的整個壽命實現-並且不僅僅是在運行的前幾個月中。

實例 5-管計數

最小化在該第二反應級內的壓力的另一途徑係減少管的總長度，而同時增加在該反應器內的管的總數量（也被稱為“管計數”）。這個設計優化可以被利用，而不改變管內徑或每個反應級的總體積。儘管反應器殼體直徑，以及因此製造成本，隨著增加管計數而增加，但有時可能有利的是招致這種額外的資本成本來獲得減小的壓降以及相關聯乙酸產量的減少。鑒於本揭露的益處，此類經濟評價係在工藝設計領域的普通技術人員的能力內。

表 5A 展示了每個管被催化劑佔據了多長並且該管計數可以在一 SSOI 反應器的設計中變化，同時維持在該反應器內的 22.3 mm 的固定管內徑以及固定反應級體積。

表 5A-SSOI 反應器設計方案				
120 千噸/年丙烯酸基礎 (7 mol% 丙烯進料濃度)				
R1 管內徑 = R2 管內徑 = 22.3 mm				
在第一反應級中的總可用體積 = 52.3 m ³				
在第二反應級中的總可用體積 = 46.2 m ³				
被 R1 催化劑佔據 的長度	4600 mm	4100 mm	3500 mm	3000 mm
被 R2 催化劑佔據	4000 mm	3600 mm	3100 mm	2700 mm

的長度				
管計數 (R1 與 R2 係相等的)	29,410	32,673	38,057	44,653

表 5B 展示了每個管被催化劑佔據了多長並且該管計數可以在 SSOI 反應器的設計中變化，同時維持在該反應器內的 25.4 mm 的固定管內徑以及固定反應級體積。

表 5B-SSOI 反應器設計方案 120 千噸/年丙烯酸基礎 (7 mol% 丙烯進料濃度) R1 管內徑 = R2 管內徑 = 25.4 mm 在第一反應級中的總可用體積 = 52.3 m^3 在第二反應級中的總可用體積 = 46.2 m^3				
被 R1 催化劑佔據 的長度	3000 mm	3500 mm	4600 mm	4690 mm
被 R2 催化劑佔據 的長度	2700 mm	3100 mm	4000 mm	4140 mm
管計數 (R1 與 R2 係相等的)	34,419	29,334	22,669	22,000

表 5C 展示了每個管被催化劑佔據了多長並且該管計數可以在具有固定反應級體積的 SSOI 反應器的設計中變化；這個表還展示了在催化劑長度上的相等變化產生在管計數上同樣百分比的增加，不管該管的內徑。

表 5C-SSOI 反應器設計方案 120 千噸/年丙烯酸基礎 (8 mol% 丙烯進料濃度) R1 管內徑 = R2 管內徑 在第一反應級中的總可用體積 = 53.7 m^3
--

在第二反應級中的總可用體積 = 44.5 m^3						
管內徑	25.4 mm (1 英寸)		31.75 mm (1.25 英寸)		38.1 mm (1.5 英寸)	
被 R1 催化劑佔據的 長度 (mm)	3500	3000	3500	3000	3500	3000
被 R2 催化劑佔據的 長度 (mm)	2900	2500	2900	2500	2900	2500
管計數 (R1 與 R2 係 相等的)	30,310	35,360	19,398	22,630	13,471	15,716
管計數之增加	16.7%		16.7%		16.7%	

實例 6-催化劑質量比

由於該等單獨實驗的長持續時間以及所進行的大量的商業規模試驗，以下實例在本領域係例外的。在這個實例中，使用多個商業規模的 SSOI 類型丙烯氧化反應器（各自包括在 15,000 個與 25,000 個之間的管）進行了一系列的催化劑評價。在每個反應器中，在該第一（R1）反應級和該第二（R2）反應級中存在相等數量的管，並且所有該等管係 22.3 mm（0.878 英寸）內徑。

對於每個實驗性試驗，在一給定的反應器內的所有反應管填充有相等質量的催化劑並且在該管端部的任何空隙空間填充有足夠的 6.4 mm（0.25 英寸）EnviroStone 66 陶瓷球體以實現穿過每個管的均勻壓降。

與本揭露的至少一個實施方式一致，每個反應器的級間冷卻區域填滿有高空隙率（至少 90%空隙率）的增強湍流的插入件，該開放式級間區域填滿有 1.5 英寸的高表面面積 EnviroStone 66 陶瓷球體，並且在該級間冷卻器內以

及該開放式級間區域 (在此被稱為該“級間停留時間”) 的合併的工藝氣體停留時間被限制為不大於 3.0 秒。

在該等試驗過程中，在每個管 $0.16 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ 與 $0.21 \text{ Nm}^3/\text{小時}$ 之間 (6 和 8 SCFH，在 $60^\circ\text{F}/1 \text{ atm}$ 下) 的平均速率下將丙烯供應到測試反應器內的每個管。將到每個反應器的進料氣體組成控制在平均為 $7\% \pm 0.5\%$ 的丙烯、大約 3.6 ± 2 的蒸汽丙烯：體積比、以及大約 1.8 ± 1 的氧氣：丙烯體積比。

用 HITEC 鹽的循環流對所有反應器進行冷卻。在運行的開始，在大約 315°C (600°F) 的溫度 $T_{R1 \text{ 鹽}}$ 下最初供應用於第一反應級的冷卻鹽，並且在大約 265°C (510°F) 的溫度 $T_{R2 \text{ 鹽}}$ 最初供應用於第二反應級的冷卻鹽。

用線上氣體色譜分析儀監控離開每個反應器的第二反應級的氣體流的組成，在此被稱為“反應器產物氣體”流。具體的測量包括產物氣體中剩餘的未反應的丙烯濃度以及未反應的丙烯醛濃度。

在整個實驗運行的時間內，對 $T_{R1 \text{ 鹽}}$ (第一級鹽供應溫度) 進行調節以將在該產物氣體中的未反應的丙烯濃度維持在 $0.13 \text{ mol}\%$ 與 $0.26 \text{ mol}\%$ 之間，並且將對 $T_{R2 \text{ 鹽}}$ (第二級鹽供應溫度) 進行調節以將在該產物氣體中的未反應的丙烯醛濃度維持在大約 300 ppm 。此外，對供應到該級間熱交換器 ($T_{\text{ISHX 鹽}}$) 的冷卻鹽的溫度進行調節以將進入該開放式級間區域的工藝氣體的溫度維持在大約 240°C 與 280°C 之間的值。

在長時間的操作過程中，催化劑老化使得必需逐漸地增加 $T_{R1 \text{ 鹽}}$ 和 $T_{R2 \text{ 鹽}}$ ，以便維持來自該反應器之丙烯酸產量。最終，然而，催化劑操作溫度達到

最大值並且 T_{R1} 鹽亦或 T_{R2} 鹽的進一步增加變得對於改進丙烯酸產量係無效的。在此時，該催化劑已經達到了它的使用壽命的終點並且需要更換。通常，該等 T_{R1} 鹽和 T_{R2} 鹽的最終值分別是大約 355°C (670°F) 以及大約 295°C (560°F)。

表 6							
試驗編號#	所用的催化劑		催化劑質量/管 (kg)		催化劑質量比	催化劑使用壽命 (年)	
	R1	R2	R1	R2	R2 : R1	R1	R2
1a & b	YX-38	T-202	1.499	1.414	0.94	4.88	2.71 * & 2.18
2a & b	ACF-2	ACS-2	1.499	1.414	0.94	4.19	2.28 * & 1.91
3	ACF-2	ACS-2	1.529	1.963	1.28	4.14	4.14
4a & b	ACF-4	ACS-6	1.499	1.414	0.94	4.01	2.08 * & 1.93
5	ACF-4	ACS-6	1.325	1.962	1.48	4.15	4.15
6a & b	ACF-7	ACS-7	1.273	1.338	1.05	4.42	3.52 * & 0.90
7	ACF-7	ACS-7	1.295	1.886	1.46	4.71	4.71
8	ACF-7	ACS-7	1.295	2.122	1.64	3.73	3.73 +
* = 只有 R2 催化劑改變 (“部分重裝”)							
+ = 減少的 T_{R2} 鹽速率的增加對比其他試驗 ; R2 使用壽命 > R1							

如在表 6 中顯示的，試驗 1、2、4、以及 3 都要求部分的 R2 催化劑重裝；即，該 R2 催化劑進料的使用壽命大致是該 R1 催化劑進料的一半，使得必須在該 R1 催化劑要求更換很早之前更換該 R2 催化劑。在試驗 8 中，該 R2 催化劑裝料的使用壽命超過了該 R1 裝料的壽命。然而，在試驗 3、5、以及 7 中，該 R1 和該 R2 催化劑的使用壽命係有效地匹配的，從而消除了對部分重

裝的需要。該等實驗顯示了，對於本發明的至少一個實施方式的 SSOI 反應器設計，當該催化劑質量比（第一級催化劑的 kg/第二級催化劑的 kg）係在大約 1.25 與大約 1.60 之間時，有可能用匹配的第一級和第二級催化劑壽命進行操作。在小於約 0.95 的催化劑質量比下，該 R2 催化劑的使用壽命實質上是短於該 R1 催化劑的使用壽命。在小於約 1.60 的催化劑質量比下，如在試驗 8 的情況下，該 R2 催化劑的使用壽命係長於該 R1 催化劑的使用壽命。此外，該等數據表明了實質上高於約 1.65 的催化劑質量比下，例如在 1.80，或甚至 2.0 的比率下，可以預期該 R2 催化劑的使用壽命係顯著地長於該 R1 催化劑的使用壽命，由此要求該 R1 催化劑的早期更換。尤其出人意料的是發現了這個發現適用於許多不同的商業催化劑類型，包括來自多於一個供應商的催化劑。具有匹配的催化劑壽命的反應器操作藉由消除部分重裝而不招致用於安裝過多量值催化劑的額外成本而提供了顯著的經濟效益。結論係，可以控制裝載到某些實施方式的 SSOI 反應器的管內的催化劑量值，以便實現不小於約 0.95 並且不大於約 1.65，如例如在約 1.25 與約 1.60 之間的催化劑質量比（第一級的 kg/第二級的 kg）。

實例 7-補充性氧化劑添加/停留時間

先前所述的圖 4 的反應器實施方式具有 22,000 個管並且用補充性氧化劑添加運行，以便實現 110 千噸/年的丙烯酸額定生產力。所希望的是，確定該級間停留時間，以及在設計操作速率下穿過該等級間熱交換器管的工藝氣體的停留時間（ISHX 停留時間）。

如先前在表 7A (例 2) 中所述的，將圖 4 的反應器實施方式設計為在 21,344 pph (9,702 kg/hr) 的丙烯進料速率、0.122 的丙烯：空氣體積比、以及 0.367 的蒸汽：空氣體積比下運行。如在 240°C 和 30 psia (2 atm) 的基準條件所測量的，進入該級間區域的總氣體流量係大約 2,187,662 平方英尺/hr (61,956 m³/hr)。

表 7B-在級間熱交換器 (ISHX) 管內的停留時間		
22.3 mm (0.878 英寸) 內徑 × 2100 mm (6.9 英尺) × 22,000 個管；一個插入到每個管內的引發湍流的螺旋狀插入件		
空 ISHX 管的總體積	638 立方英尺	18.1 m ³
ISHX 管內的螺旋狀插入件的空隙率	0.923	
ISHX 管內的可用體積， 在扣除插入件的體積後	589 立方英尺	16.7 m ³
穿過 ISHX 的有效空間速率 = (2,187,662 立方英尺/小時) / (589 立方英尺)	3,715 hr ⁻¹	
在 ISHX 內的等效停留時間	0.969 秒	

這個 0.969 秒的結果與具有不大於 1.5 秒的工藝氣體穿過該級間熱交換器的停留時間的目標實施方式係完全一致的。

表 7C-在開放式級間區域內的停留時間		
152 mm (0.5 英尺) 高 × 5517 mm (18.1 英尺) 直徑； 體積完全地填充有 20 ppi (孔/英寸 (pores-per-inch)) 陶瓷泡沫		
空的級間區域的總體積	129 立方英尺	3.64 m ³
陶瓷泡沫的空隙率	0.92	

在級間區域內的可用體積，扣除被陶瓷泡沫的固體部分佔據的體積後	118 立方英尺	3.35 m ³
穿過開放式級間區域的有效空間速率 = (2,187,662 立方英尺/小時) / (118 立方英尺)	18,492 hr ⁻¹	
在開放式級間區域內的混合器的上游的等效停留時間	0.195 秒	

表 7D-停留時間-混合器入口收縮段		
空的收縮段總體積	135.4 立方英尺	3.8 m ³
穿過收縮段的有效空間速率 = (2,284,360 立方英尺/hr) / (784.3 立方英尺)	16,158 hr ⁻¹	
在收縮段內的等效停留時間	0.223 秒	

在該混合器的中間喉管段，由於添加該補充性氧化劑進料，該總體積流量增加。如在 240°C 和 30 psia (2 atm) 的基準條件所測量的，穿過該中間喉管段和該出口擴張段的總氣體流量增加到大約 2,408,820 平方英尺/hr (68,220 m³/hr)。

表 7E-停留時間 - 混合器喉管段和擴張段		
空的中間喉管段總體積	18.9 立方英尺	0.5 m ³
空的出口擴張段總體積	767.8 立方英尺	21.7 m ³
穿過喉管段的有效空間速率 = (2,408,820 立方英尺/hr) / (18.9 立方英尺)	127,792 hr ⁻¹	

穿過擴張段的有效空間速率 = (2,408,820 立方英尺/hr) / (767.8 立方英尺)	3,137 hr ⁻¹
在混合器的喉管段和擴張段內的組合停留時間	1.176 秒

根據先前實例的定義，用於這個實施方式的級間停留時間係穿過該級間熱交換器、陶瓷泡沫、以及該文丘裡混合器的每個區段的停留時間的總和。因此，結合來自表 7B 至 7E 的該等結果，確定該級間停留時間係 2.56 秒。這個結果與不大於 3 秒的目標級間停留時間係一致的。

【符號說明】

100	入口蓋
105	介面
110	第一反應級
115a	無縫碳鋼管
115b	無縫碳鋼管
115c	無縫碳鋼管
121	供應管線
122	雙區段擋板
123	回流管線
125	介面
126	級間擋板
130	級間熱交換器
135a	管段
135b	管段
135c	管段
141	供應管線
142	雙區段擋板

143	回流管線
145	介面
150	開放式級間區域
151	惰性材料
155	介面
160	第二反應級
165a	無縫碳鋼管
165b	無縫碳鋼管
165c	無縫碳鋼管
171	供應管線
172	雙區段擋板
173	回流管線
175	介面
180	出口蓋
200	入口蓋
205	介面
210	第一反應級
215a	管
215b	管
215c	管
225	介面
230	級間熱交換器
235a	管
235b	管
235c	管
245	介面
250	開放式級間區域
251	惰性材料

255	介面
260	第二反應級
265a	管
265b	管
265c	管
275	介面
280	出口蓋
300	入口蓋
305	介面
310	第一反應級
315a	無縫碳鋼管
315b	無縫碳鋼管
315c	無縫碳鋼管
321	回流管線
322	雙區段擋板
323	供應管線
325	介面
326	級間擋板
330	級間熱交換器
335a	管段
335b	管段
335c	管段
342	雙區段擋板
343	供應管線
345	介面
350	開放式級間區域
351	惰性球體
353	內部鹽傳送管道

355	介面
360	第二反應級
365a	無縫碳鋼管
365b	無縫碳鋼管
365c	無縫碳鋼管
371	回流管線
372	雙區段擋板
375	介面
380	出口蓋
400	入口蓋
405	介面
410	第一反應級
415a	管
415b	管
415c	管
425	介面
430	級間熱交換器
435a	管
435b	管
435c	管
445	介面
446	供應管線
447	熱交換器
450	開放式級間區域
451	惰性材料
452	入口收縮段
453	中間喉管段
454	出口擴張段

455	介面
460	第二反應級
465a	管
465b	管
465c	管
475	介面
480	出口蓋
500	入口蓋
505	介面
510	第一反應級
515a	管
515b	管
515c	管
525	介面
530	級間熱交換器
535a	管
535b	管
535c	管
545	介面
546	供應管線
547	熱交換器
548	共混元件
551	惰性材料
550	開放式級間區域
552	入口收縮段
553	中間喉管段
554	出口擴張段
555	介面

556	惰性材料
560	第二反應級
565a	管
565b	管
565c	管
575	介面
580	錐形出口蓋
630	中間喉管段
631	環形通道
633	供應管線
650	入口收縮段
635	注入器端口
640	出口擴張段
641	法蘭
651	法蘭
655	惰性球體
660	不銹鋼開孔泡沫
801	產物氣體流
802	塔頂蒸汽流
803	流
804	柱冷凝物流
805	丙烯酸產物流
806	酯級產物流
807	冷凝物
808	塔頂流
809	底部再循環物
810	脫水柱
811	傳送管線

812	再沸器
813	冷凝器
814	循環氣體流
815	清洗流
816	脫水底部流
817	最終處理柱
818	再沸器
819	總冷凝器
820	流
830	SSOI反應器
831	進料管線
832	熱交換器
835	補充性氧化劑
836	任選的熱交換器
A1	夾角
A2	夾角
D0	內部直徑
D1	基底尺寸
D2	基底尺寸
d _{BS}	底部外徑
d _{TS}	頂部外徑
H0	高度
H1	高度
H2	高度
h _s	高度

申請專利範圍

1. 一種製造丙烯酸之方法，該方法包括下列步驟：
 - a) 將一包含丙烯的混合進料氣體提供至包含多個反應管之一單殼開放式級間殼管式反應器的第一反應級，其中該第一反應級包括用於氧化丙烯至丙烯醛之一混合金屬氧化物催化劑；
 - b) 使在該第一反應級中的丙烯氧化來生產一包含丙烯醛之工藝氣體；
 - c) 在設置於該第一反應級與第二反應級之間的一級間熱交換器中使該工藝氣體冷卻；
 - d) 使該冷卻的工藝氣體穿過一開放式級間區域；
 - e) 將該工藝氣體傳送到包含多個反應管之一第二殼管式反應級，其中該第二反應級包括用於氧化丙烯醛至丙烯酸之一混合金屬氧化物催化劑；並且
 - f) 使在該第二反應級中的丙烯醛氧化來生產一包含丙烯酸之產物氣體。
2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該混合進料氣體包含至少7.5 mol%的丙烯。
3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該混合進料氣體進一步包含氧氣與丙烯莫耳比為1.6與2.0之間的氧氣。
4. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該混合進料氣體進一步包含水蒸汽與丙烯莫耳比為大約1.2或更小的水蒸汽。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，將該混合進料氣體在大於該混合進料氣體露點溫度之溫度下提供至該第一反應級。
6. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，冷卻該工藝氣體包括將該工藝氣體冷卻至不大於280°C的溫度。
7. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中，冷卻該氣體包括將該工藝氣體冷卻至範圍從240°C至280°C的溫度。

8. 如申請專利範圍第1項所述之方法，該方法進一步包括將補充性氧化劑提供至在該開放式級間區域中的該工藝氣體。
9. 如申請專利範圍第8項所述之方法，該方法進一步包括將在該開放式級間區域中的該工藝氣體以及補充性氧化劑進行混合。
10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中，將在該開放式級間區域中的該工藝氣體以及補充性氧化劑進行混合包括在一混合裝置中進行混合。
11. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該工藝氣體存在於該級間熱交換器中持續不大於1.5秒的停留時間。
12. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該工藝氣體存在於該級間熱交換器以及該開放式級間中持續不大於3秒的停留時間。
13. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，將該冷卻的工藝氣體穿過一開放式級間包括藉由將該工藝氣體穿過一具有至少為930 m²的總表面面積的惰性材料將污垢從該工藝氣體中去除。
14. 如申請專利範圍第13項所述之方法，其中，該惰性材料具有至少為2790 m²的總表面面積。
15. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，在該第一反應級中的該混合金屬氧化物催化劑包含至少一種化合物，該化合物選自由鉬、鉍、以及鐵的氧化物組成之群組。
16. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，在該第二反應級中的該混合金屬氧化物催化劑包含至少一種化合物，該化合物選自由鉬和鈇的氧化物組成之群組。
17. 如申請專利範圍第1項所述之方法，該方法進一步包括將一冷卻劑循環穿過該第一反應級、該級間熱交換器、以及該第二反應級。
18. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中，將該冷卻劑在該第一反應級、該級間熱交換器、以及該第二反應級的至少一個中獨立地進行循環。
19. 如申請專利範圍第17項所述之方法，其中，將該冷卻劑在一併流配置中進

行循環。

20. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該級間熱交換器包括多個插入件並且冷卻該工藝氣體不使該工藝氣體在該插入件的表面上冷凝。
21. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，在該第二反應級中的催化劑的質量係在該第一反應級中的催化劑質量的大約0.95倍至大約1.65倍。
22. 如申請專利範圍第21項所述之方法，其中，在該第二反應級中的催化劑的質量係在該第一反應級中的催化劑質量的大約1.25倍至大約1.6倍。
23. 如申請專利範圍第1項所述之方法，該方法進一步包括：
 - i) 將該產物氣體冷卻以形成一冷卻的產物氣體；
 - ii) 將該冷卻的產物氣體轉移至包括一脫水柱和一最終處理柱的一無溶劑的丙烯酸收集和純化系統中；
 - iii) 將包含不可冷凝的氣體以及水蒸汽的一塔頂蒸氣流從該脫水柱中去除；
 - iv) 將包含至少98 wt%丙烯酸的一側取物丙烯酸流從該最終處理柱中去除；並且
 - (v) 將包含重尾部餾分的一底部物再循環流從該最終處理柱中去除。
24. 如申請專利範圍第23項所述之方法，該方法進一步包括在一熔融結晶工藝中處理該側取物丙烯酸流。
25. 如申請專利範圍第23項所述之方法，該方法進一步包括將包含該重尾部餾分的底部物再循環流的至少一部分轉移至一包括二聚物裂化器的酯化工藝中。
26. 如申請專利範圍第23項所述之方法，該方法進一步包括：
 - vi) 將包含不可冷凝的氣體和水蒸汽的該塔頂蒸氣流分為一循環氣體流和一清洗流；
 - vii) 將該循環氣體流返回至該單殼開放式級間反應器中；並且
 - viii) 在催化燃燒單元、熱氧化器、以及廢熱回收系統的一或多個中處理該

清洗流。

27. 如申請專利範圍第26項所述之方法，其中該循環氣體流之質量流率係在該包含不可冷凝的氣體和水蒸汽的塔頂蒸氣流質量流率的5%與50%之間。
28. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該第二反應級的該等反應管之直徑大於22.3 mm。

圖式

工藝氣體流動

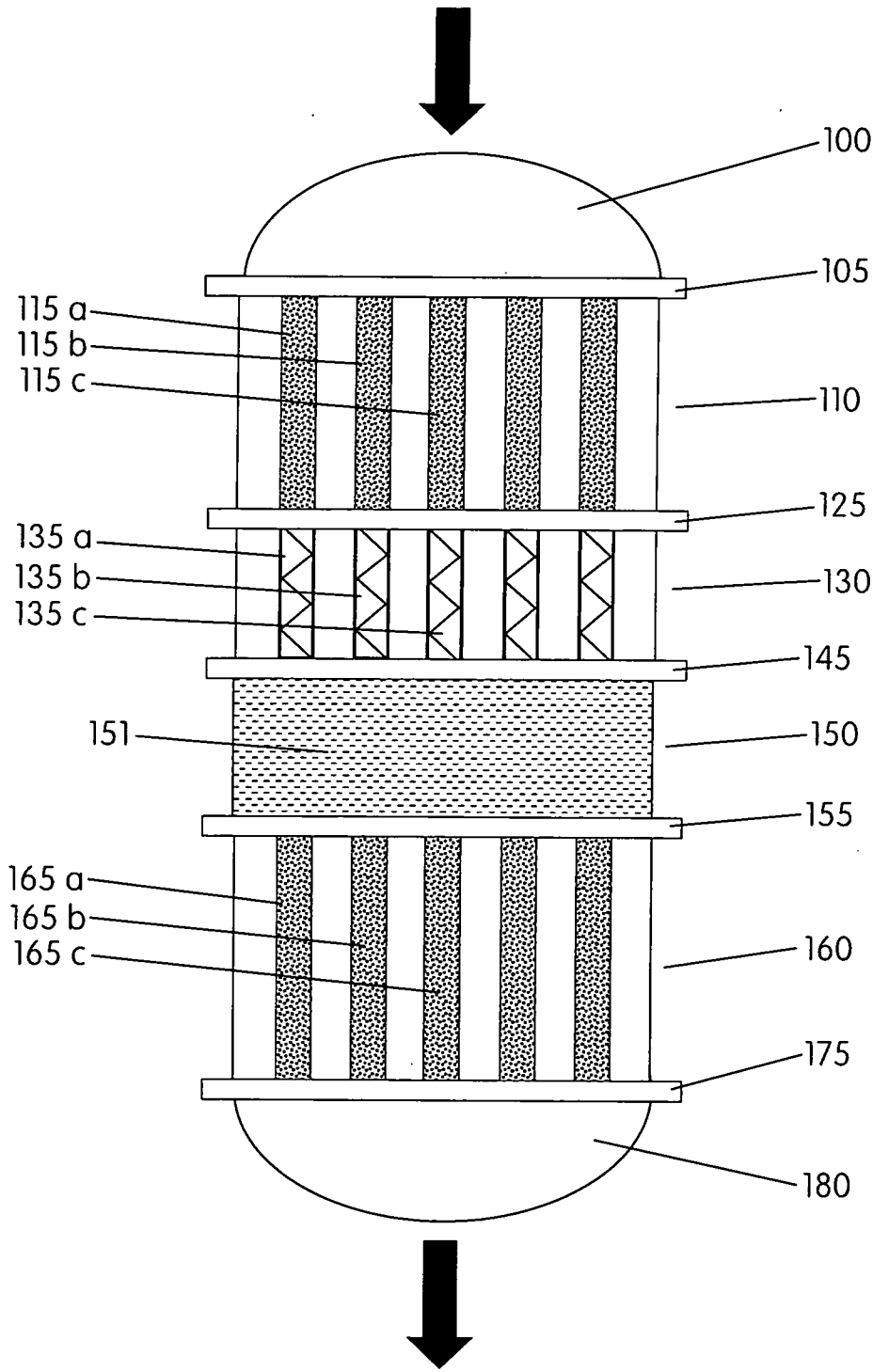
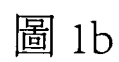


圖 1a



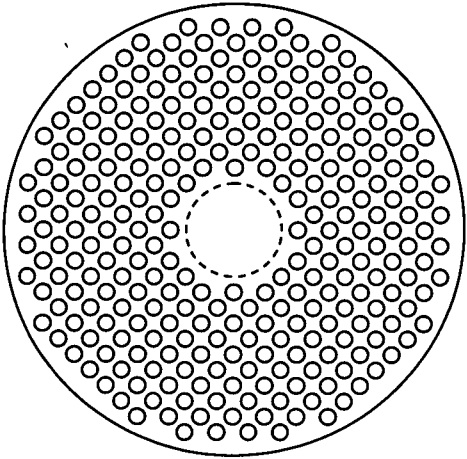


圖 1c

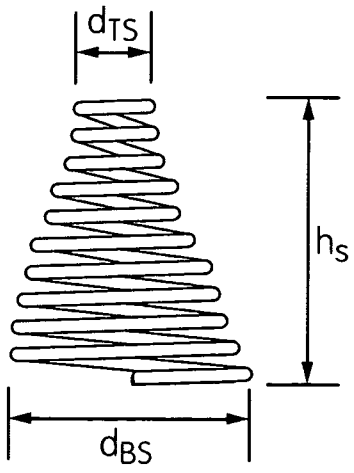


圖 1d

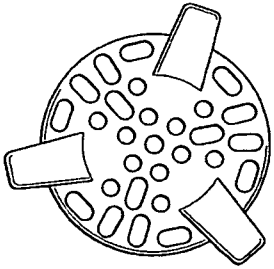


圖 1e

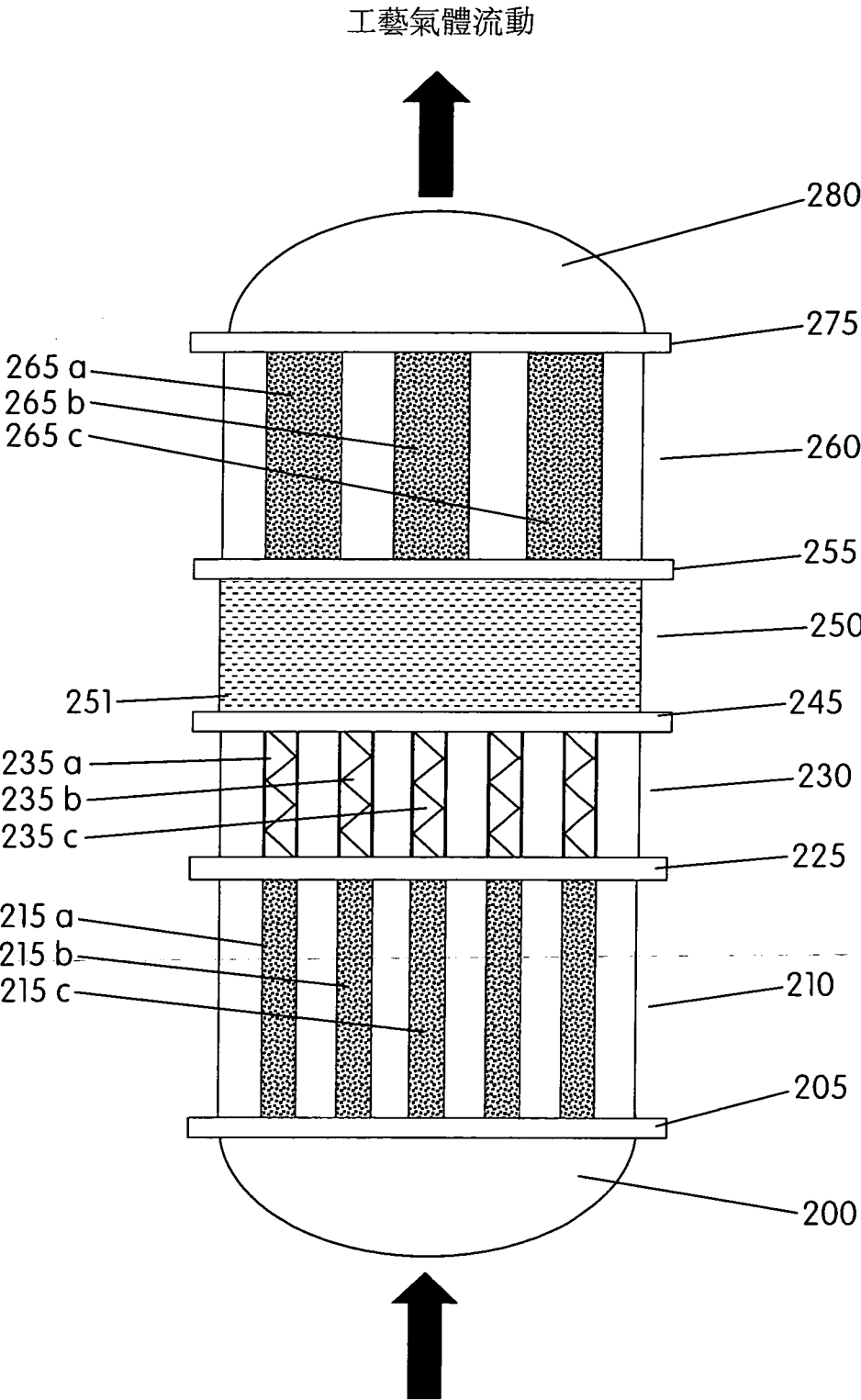


圖 2

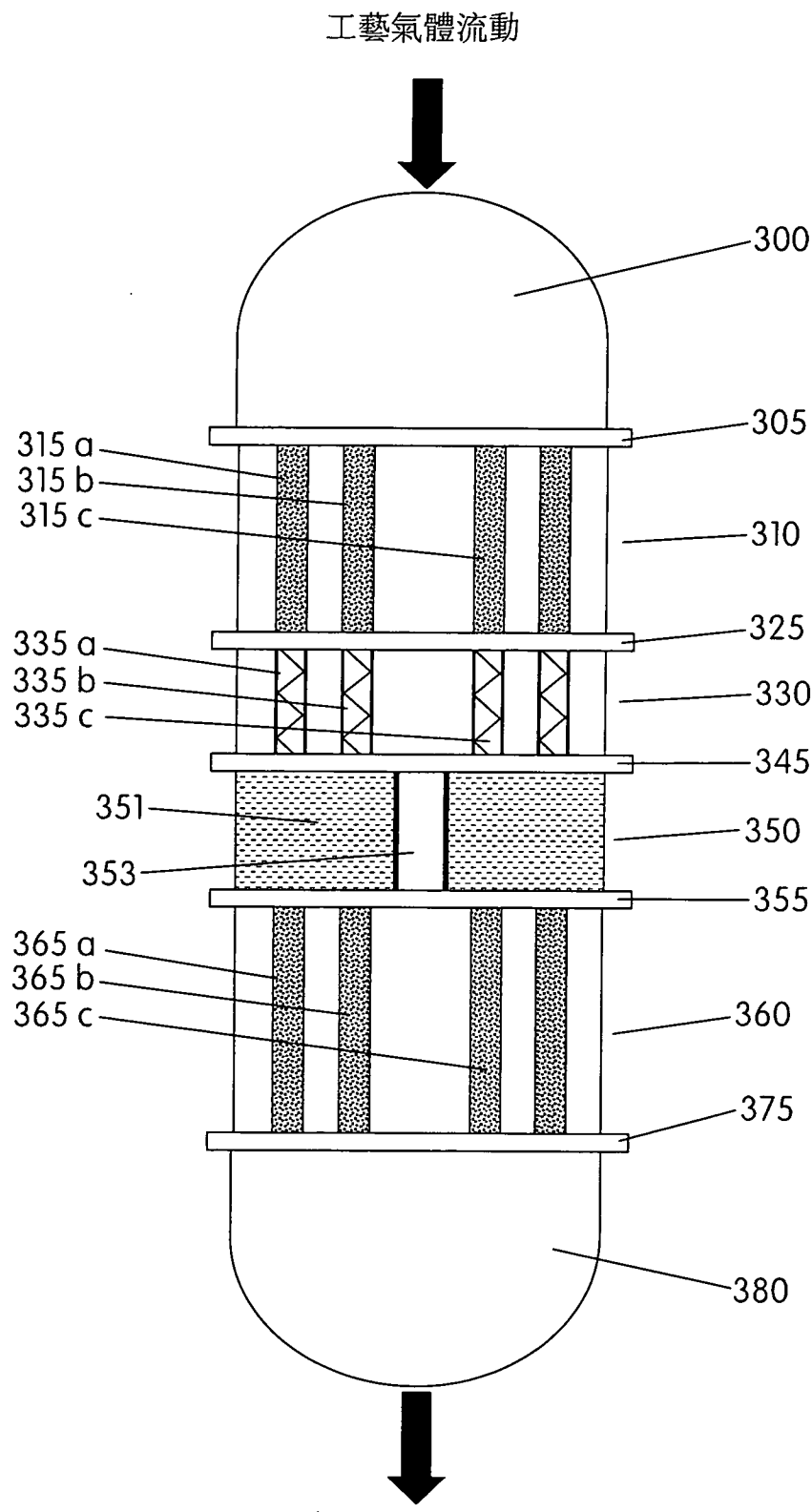


圖 3a

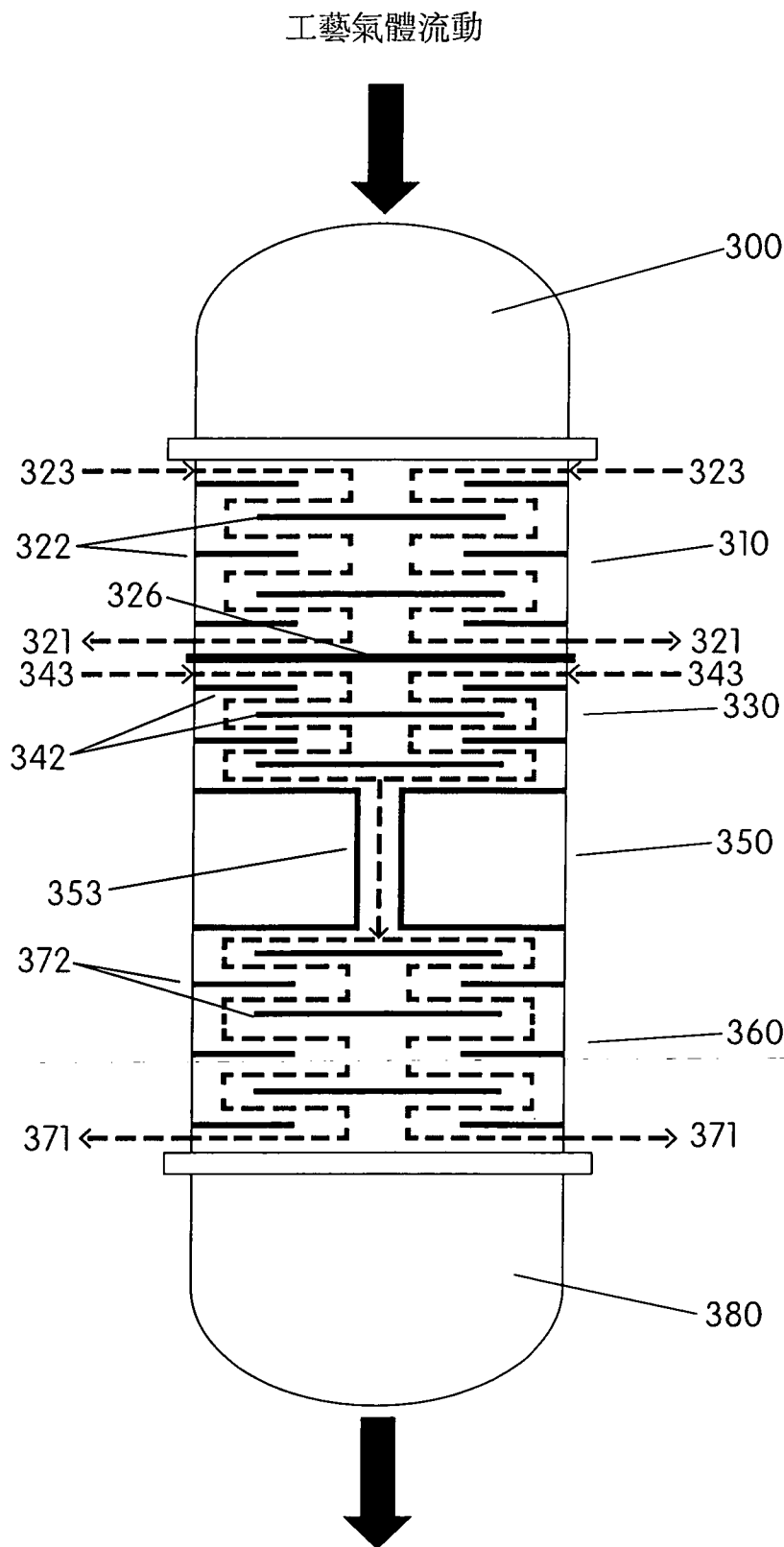


圖 3b

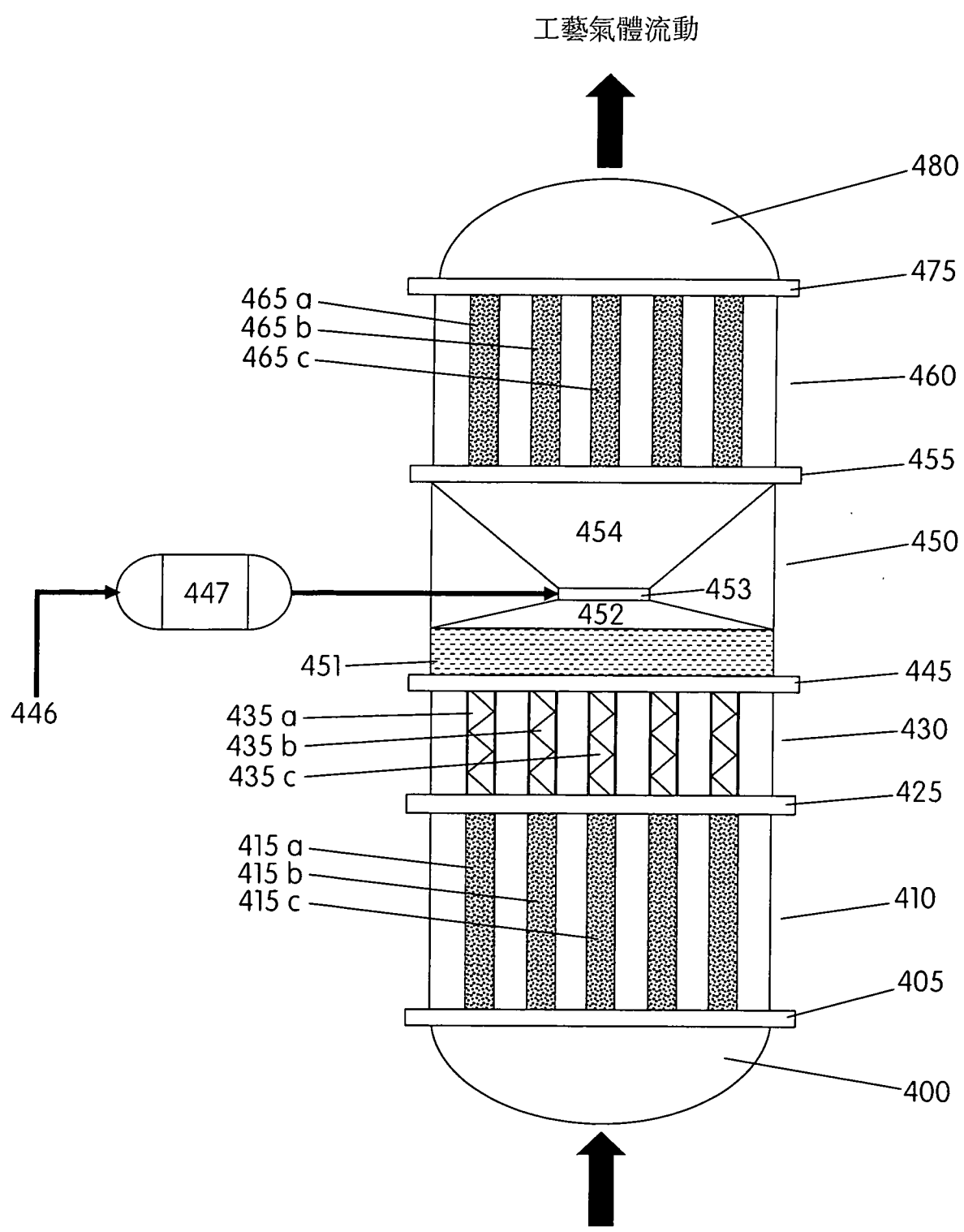


圖 4

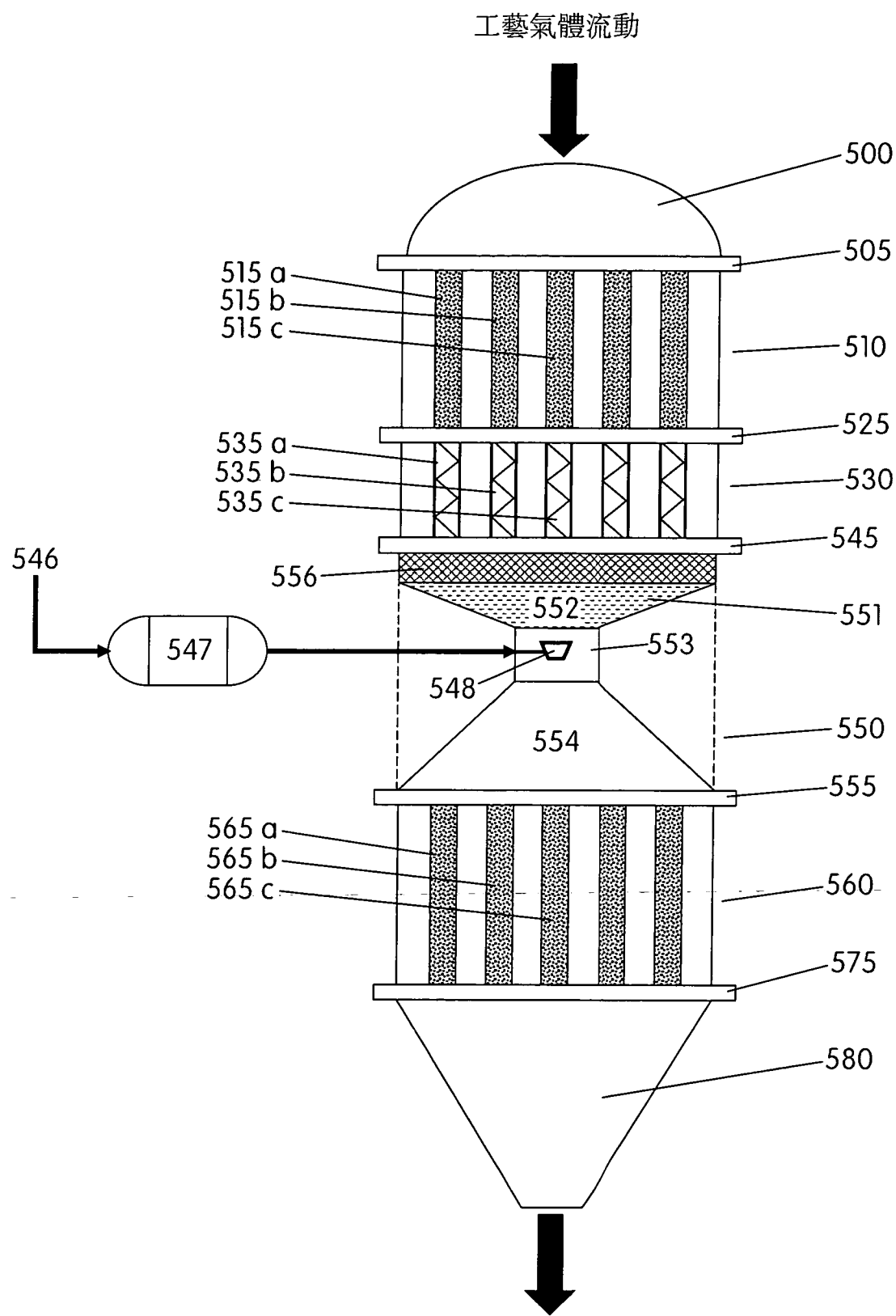


圖 5

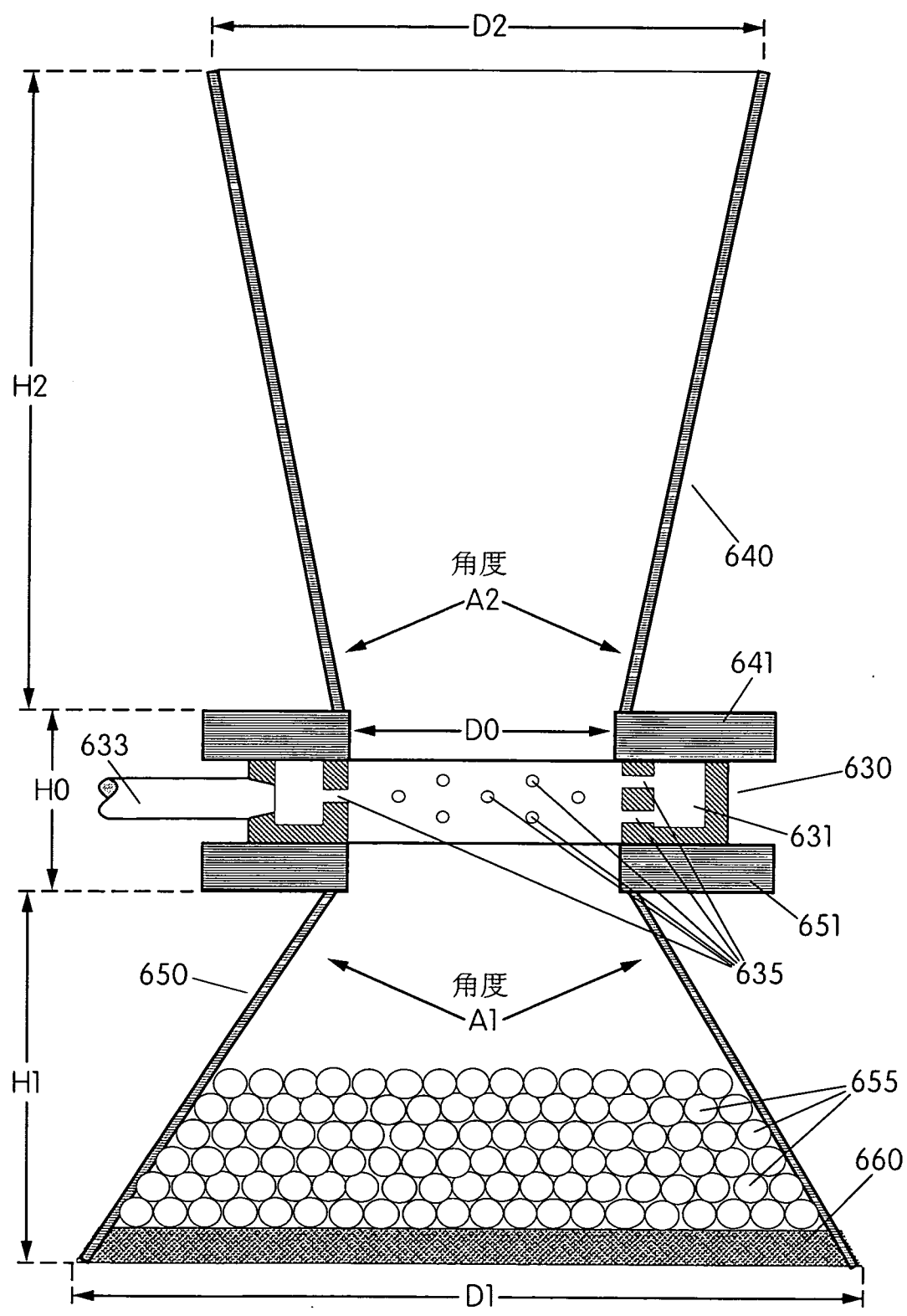


圖 6

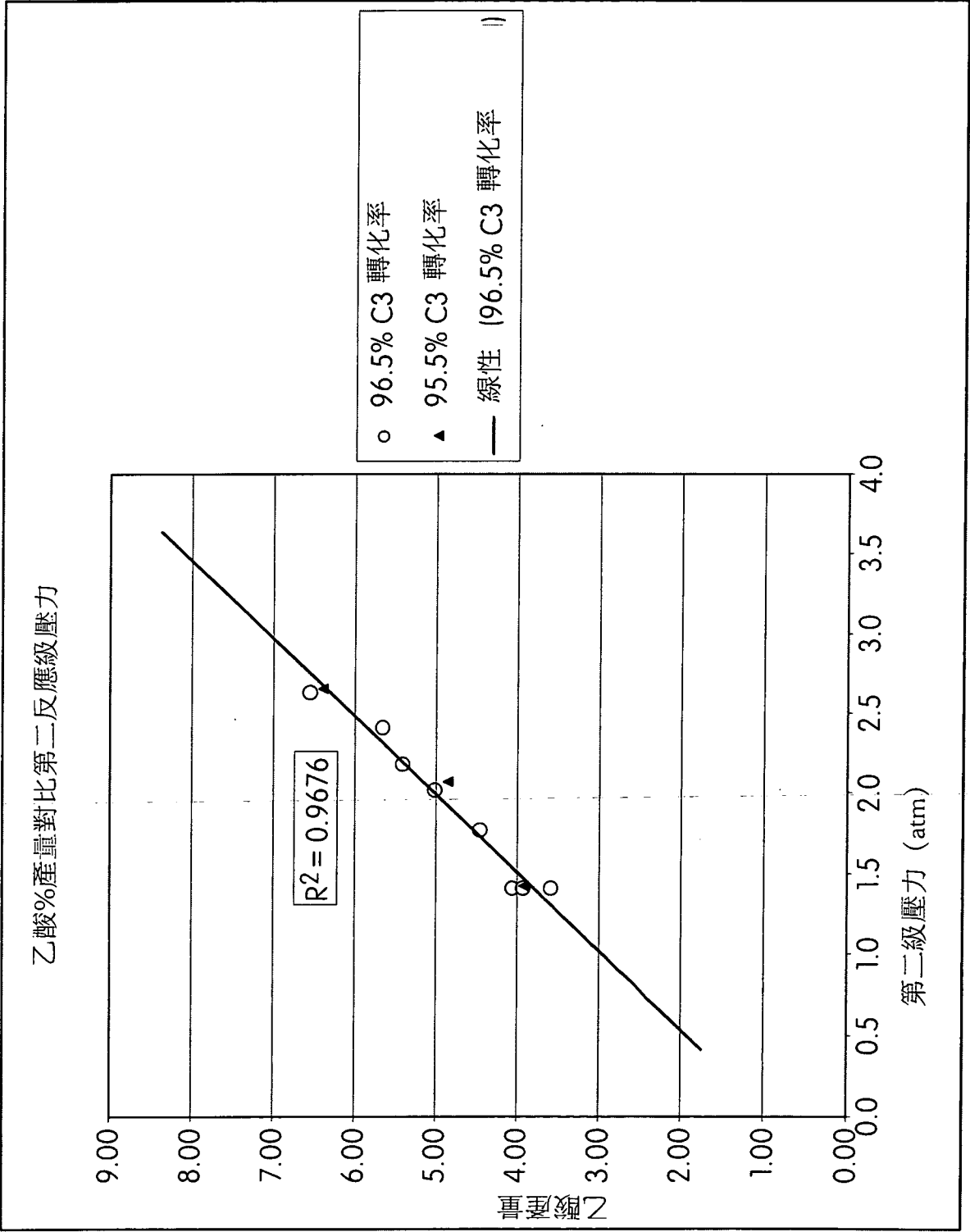


圖 7

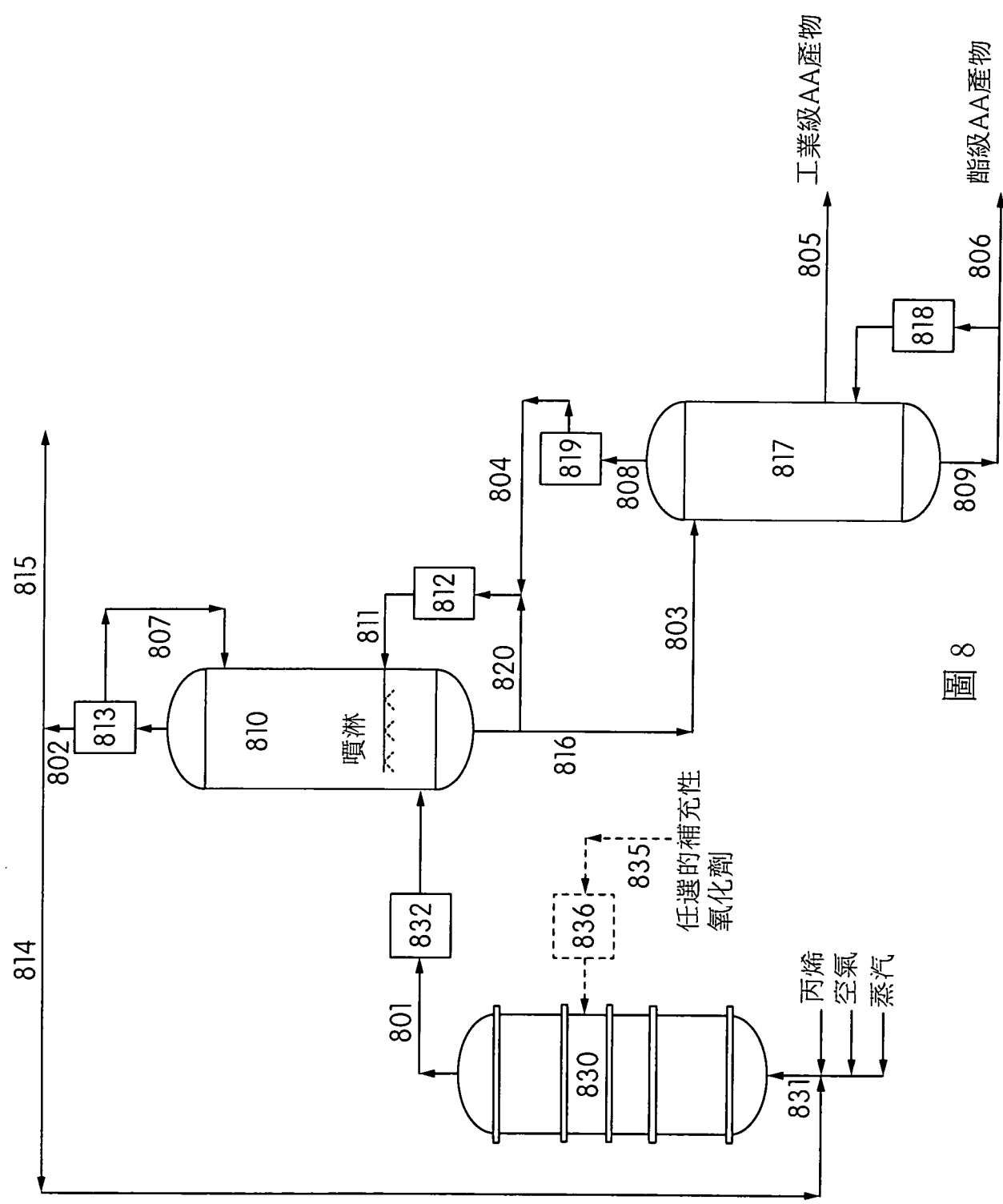


圖 8