

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 57/05 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03127421.8

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100341841C

[22] 申请日 2003.8.6 [21] 申请号 03127421.8

[30] 优先权

[32] 2002.8.8 [33] JP [31] 231448/02

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 平尾晴纪 松本行弘 真田健次

西村武

[56] 参考文献

CN1308048A 2001.8.15

US4203906A 1980.5.20

CN1249300A 2000.4.5

CN1317476A 2001.10.17

审查员 吕青

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称

生产丙烯酸的方法

[57] 摘要

公开一种在维持丙烯酸精制条件处于恒定范围和防止丙烯酸聚合的条件下高收率地生产丙烯酸的方法。通过采用单一的一个单反应器，向其中引入浓度调节在 7~15 体积%范围的丙烯和含量调节在 0~10 体积%范围的水，从而获得含丙烯酸气。然后该气体引入到丙烯酸吸收塔中，将水含量调节在 1~45wt%的范围，从而防止了聚合。

1. 一种生产丙烯酸的方法，包括将含丙烯和分子氧的混合气引入到填充了以钼和铋为关键组分的复杂氧化物催化剂的第一反应区中和丙烯氧化以及获得含丙烯醛气的步骤，将所述含丙烯醛气引入到填充了以钼和钒为关键组分的复杂氧化物催化剂的第二反应区中并获得含丙烯酸气的步骤，以及将所述含丙烯酸气引入到丙烯酸吸收塔中并使其与吸收剂接触从而获得一种含丙烯酸溶液的步骤，包括下列步骤：

- (a) 所述第一反应区和所述第二反应区在单反应器中由至少一块多孔管板将反应管分隔开而形成，
- (b) 用于引入到所述第一反应区的所述混合气的丙烯浓度介于 7~15 体积%，其水浓度介于 0~6 体积%，
- (c) 所述吸收剂以 0.1~1.5 倍于引入到所述第一反应区的丙烯质量流率的质量流率引入到所述丙烯酸吸收塔中，以及
- (d) 在所述丙烯酸吸收塔中吸收到的所述含丙烯酸溶液的水浓度介于 1~25 wt%。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中所述吸收剂具有以下组成：0~10 wt%丙烯酸、0~20 wt%乙酸和 70~100 wt%水。

3. 按照权利要求 1 的方法，其中在步骤 (a) 中的丙烯浓度介于 10~12 体积%。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中在步骤 (d) 中的水浓度介于 1~20wt%。

5. 一种生产聚丙烯酸的方法，包括聚合权利要求 1 的方法制取的丙烯酸的步骤。

6. 一种生产聚丙烯酸的方法，包括采用权利要求 2 中的方法制取的丙烯酸。

生产丙烯酸的方法

技术领域

本发明涉及一种生产丙烯酸的方法，包括将高浓度原料丙烯引入到具有由至少一块多孔管板分隔开而形成的第一反应区和第二反应区的反应器中，以及将丙烯酸吸收塔中含丙烯酸溶液的水含量改进到介于 1~45 wt%的水平，从而防止该溶液在生产过程的后续步骤中聚合。

背景技术

丙烯酸除了用于丙烯酸类纤维共聚物或作为粘合剂乳液之外还被用于涂料、纤维加工、皮革加工和建筑材料。目前，对此种化合物的需求正与日俱增。它通常通过，例如丙烯的催化气相氧化反应来生产，为的是利用低廉原料实现大规模生产。该原料气一般以约 4~7 体积%的浓度供应，因为催化气相氧化反应存在着属于爆炸范围的可能，具体视氧化反应中所用分子氧的比例而定。鉴于原料气优选以高浓度使用以便改进生产的效率，已提出各种各样的修改方案以提供高浓度原料气。

例如，JP-A-2000-103761 号公报公开了一种从丙烯生产丙烯酸的方法，包括将含有 7 Vol.%以上的丙烯、分子氧、水蒸汽和平衡量的惰性气体的反应混合物供入装备有两个填充了催化剂、具有许多反应管适当分布在其中的反应器中。当催化气相氧化反应得到的混合产物气体引入到吸收器中得到一种含水丙烯酸溶液时，从吸收器出来的尾气中含有未反应的丙烯、未反应的丙烯醛和丙烯酸残留物。当这种尾气投入循环使用时，吸收系数降低且丙烯酸的收率也降低，因为流过吸收器的惰性气体的体积增加，从而在吸收器的顶部产生负荷。相反，当尾气不投入循环使用时，流过吸收器的气体中的水含量改变，因为氧化反应的选择性、加成比例和催化剂活性受到水含量的影响，由于使用水蒸汽作为稀释气体。上面提到的该公报中公开的方法包括通过使用比以前的单反应器系统中较高浓度的丙烯和减少为了稀释而需要留在吸收器中的尾气来减小对吸收器的负荷。

顺便指出，在含丙烯酸的气体经吸收之后，可以进行诸如含丙烯

酸的溶液的脱水和其中所含的低沸点物质和高沸点物质的分离之类的步骤。

然而，丙烯酸是一种容易聚合的化合物。当为提高方法的生产率而采用高浓度原料气时，该方法易于在丙烯酸吸收步骤以及吸收后丙烯酸的后续精制步骤中产生丙烯酸聚合物。鉴于各种各样精制塔继续加工丙烯酸，同时又要通过调节诸如蒸馏压力、温度和进料量之类的因素防止聚合的发生，因此这些因素的控制并非易事，因为这些条件的改变又将影响其他条件。例如，当丙烯酸浓度通过改变吸收塔塔底液的组成被降低时，蒸馏条件维持在高丙烯酸浓度势必在蒸馏塔中产生丙烯酸聚合物。尽管尚不致达到需要被迫停产的地步，但却可能造成生产出的丙烯酸因包含聚合物而质量降等，另外也因此而降低产物的收率。

丙烯酸的精制步骤往往采用被称之为脱水塔、轻质馏分塔和重质馏分塔的蒸馏塔来完成，将众多具有不同功能的蒸馏塔串在一起并联合运转它们从而完成一系列精制。于是，该精制步骤的控制，由于这些蒸馏塔中任何一个的塔底液组成波动都需要在后续步骤精制条件上做出恰当改变这一事实而变得越发困难。

溶液、尾气以及从生产丙烯酸的步骤中排放出来的类似东西常常包含原料化合物、产物和其他有用化合物。此类排出物在生产过程中的循环利用，因而可改进生产的收率。例如，尾气的组成随着蒸馏条件而改变，而聚合物的生成则像链式反应一样地进行。因此，在生产丙烯酸的该方法中，尤其是包括尾气循环步骤的，要控制蒸馏条件恒定是极端困难的。

发明内容

本发明人发现，当在由丙烯原料生产丙烯酸的方法中，从催化气相氧化反应的反应器到丙烯酸吸收塔内的丙烯酸吸收的条件都被限制在规定的范围内，丙烯酸可以以高生产率由高浓度丙烯在反应器中生产，并且该方法用于精制的操作可以简化。本发明就是在这一认识的基础上完善化的。

具体地说，通过将吸收塔的塔底液中水含量限制在 1~45 wt% 的范围，方法后续步骤中聚合物的出现可得到有效地防止。这样的水含量控制可通过调节吸收剂的数量来达到。通过在 1~45 wt% 范围内某一更具体区间内实现此种控制，有可能缩小后续步骤中蒸馏条件的控制宽度，

将丙烯酸在吸收塔中的损失和整个方法所产生的废水的波动分别限制在最低水平，并保证后续步骤的操作，包括废水处理设备操作的稳定。

现已发现，调节吸收浓度，具体地说通过改变吸收塔内吸收剂的数量来调节，可导致能够在高浓度下吸收丙烯酸而不改变从吸收塔顶排出的水量，并且此种调节，特别是当吸收塔尾气被投入循环使用时，有利于稳定生产条件。

按照本发明，在由原料丙烯生产丙烯酸的方法中，其中包括采用具有由至少一块多孔管板分隔开而形成的其第一反应区和第二反应区的反应器进行催化气相氧化反应的步骤以及吸收丙烯酸的步骤，通过将生产操作中的条件限制在特定范围，有可能以高生产率由高浓度丙烯气在该反应器中生产丙烯酸，同时也有利于精制加工中的操作。

具体地说，通过将吸收塔的塔底液水含量调节在 1~45 wt% 的范围，后续步骤的处理可变得简单而容易。

当改变供应给吸收塔的吸收剂的数量时，丙烯酸可以高浓度排出而不改变从吸收塔塔顶吸收的水量。此种改变将带来稳定生产条件的极佳效果，尤其当吸收塔的尾气被投入循环利用时。

附图说明

图 1 是一种流程图，表示一种采用由至少一块多孔管板将反应管分隔开而形成的有第一反应区和第二反应区的单反应器生产丙烯酸的方法的一部分。

具体实施方式

本发明第一方面是一种生产丙烯酸的方法，包括将含丙烯和分子氧的混合气引入到填充了以钼和铋为主要组分的复杂氧化物催化剂的第一反应区中和丙烯氧化并获得含丙烯醛气的步骤，将所述含丙烯醛气引入到填充了以钼和钒为主要组分的复杂氧化物催化剂的第二反应区中并获得含丙烯酸气的步骤，以及将所述含丙烯酸气引入到丙烯酸吸收塔中并使其与吸收剂接触从而获得一种含丙烯酸溶液的步骤，包括下列步骤：

(a) 所述第一反应区和所述第二反应区由至少一块多孔管板将反应管分隔开而形成，

(b) 用于引入到所述第一反应区的所述混合气的丙烯浓度介于 7~15 体积%，其水含量介于 0~10 体积%，以及

(c) 所述丙烯酸吸收塔中吸收到的所述含丙烯酸溶液的水含量介于

1 ~ 45 wt%。

为提高生产的收率，有效的是提高丙烯浓度并需要的话，提高氧浓度。然而鉴于由此产生的反应热的吸收将变得不充分和反应控制变得困难，故有时催化气相氧化反应将由于涉及爆炸范围而不能以稳定方式完成。在此种情况下，上面提到的爆炸范围可通过下述方法避免，即预先测定符合于某种假设操作条件的爆炸范围，然后当发现操作落入该预定的爆炸范围时引入如丙烷这样的一种能使该范围变窄的稀释气。现已发现，通过同时地将已吸收了产物丙烯酸的含丙烯酸溶液的水含量调节到1 ~ 45 wt%的水平，有可能防止在吸收塔和后续步骤中生成聚合物，从而减轻后续步骤精制操作的负担。术语“精制”在本发明中被用来涵盖蒸馏、汽提、结晶、萃取、吸收、分凝(部分冷凝)等。术语“蒸馏”是指一种包括以下内容的方法：将溶液加热到其沸点，从溶液中分离出其中包含的挥发性组分，术语“汽提”是指一种向液体中供应汽提气(或汽)并实现液相中的目标物质向气相转移的方法，术语“结晶”是指将目标物质以晶体形式分离出来的方法，术语“萃取”是指通过将目标物质溶解到一种溶剂中将其分离出来的方法，术语“吸收”是指通过目标物质与一种液体或固体接触将其分离到气相或液相中的方法，以及术语“分凝”是指通过造成气或汽的部分冷凝来分离目标物质的方法。术语“低沸点物(质)”在本发明中被用来指标准条件下的沸点低于丙烯酸的物质，而术语“高沸点物(质)”是指标准条件下的沸点高于丙烯酸的物质。现在，将详细描述本发明。

本发明通过下列步骤获得含丙烯酸气：将丙烯引入到填充了以钼和铋为主要组分的复杂氧化物催化剂的第一反应区中从而将丙烯氧化并生成含丙烯醛气，然后将含丙烯醛气引入到填充了以钼和钒为主要组分的复杂氧化物催化剂的第二反应区中。

该反应器不必做特定限制，而只要求能实施催化气相氧化反应。有利的是使用管壳式反应器，因为它的反应效率超卓。反应管的材质、尺寸和质量以及此种管的分布可任意选择。因此，任何已知试验管都可使用。本发明的特征是采用一种具有第一反应区和第二反应区的反应器(下称“单反应器”)，它是通过用至少一块多孔管板将反应管分隔开而形成的。第一反应是指使丙烯氧化并使其主要转化成丙烯醛的步骤，而第二反应是指将丙烯醛氧化成丙烯酸的步骤。关于用于填充反应区的氧化催

化剂，在第一反应区中填充一种复杂氧化物催化剂(i)，该催化剂具有钼和铋作为主要组分并旨在通过丙烯氧化来获得丙烯醛，并在第二反应区中填充一种复杂氧化物催化剂(ii)该催化剂具有钼和钒作为主要组分并旨在通过丙烯醛氧化来获得丙烯酸。

下面将参考图 1 来解释本发明实施方案的一个实例，其中使用一个有第一反应区和第二反应区的反应器，两个反应区由一块多孔管板隔开。在图 1 中，1 代表丙烯，2 水蒸汽，3 空气，10 反应器，11 反应管，12 复杂氧化物催化剂(i)，13 复杂氧化物催化剂(ii)，15 多孔管板，20 含丙烯酸气，23 热交换器，30 吸收塔，31 填料塔，32 分配器，33 吸收剂，34 冷却器，35 含丙烯酸溶液，36 尾气，40 脱水塔，41 馏出蒸汽，42 溶剂相，43 水相，50 下一步骤，60 废气，71 热交换器和 72 流率调节装置。

首先，原料气丙烯 1 连同水蒸汽 2 和含分子氧空气 3 一起送入第一反应器 10。反应器 10 中的反应管 11 填充了复杂氧化物催化剂(i)12 和复杂氧化催化剂(ii)13 作为氧化催化剂，然后催化剂(i)12 使丙烯氧化得到丙烯醛。随后，催化剂(ii)将丙烯醛氧化得到含丙烯酸气 20。随后，含丙烯酸气 20 被引入到丙烯酸吸收塔 30 中并被吸收剂 33 吸收。该塔的塔底液作为含丙烯酸溶液 35，部分地循环到丙烯酸吸收塔 30 并借助冷却器 34 保持冷却状态，而其余则引入到脱水塔 40 中并在其中接受脱水处理。从脱水塔 40 馏出的蒸气 41 由布置在脱水塔 40 顶部的冷凝器冷凝，随后，生成的冷凝液分离为溶剂相 42 和水相 43。溶剂相 42 循环到脱水塔 40 中，而水相 43 可再次用作吸收剂 33。脱水塔 40 的塔底液被送到后续步骤 50 并进一步接受精制以便分离掉低沸点物和高沸点物。从吸收塔 30 出来的尾气 36 可作为废气 60 完全处置掉。替代地，部分尾气 36 可借助鼓风机 4 循环返回到反应器 10 作为循环气，而仅其余部分可作为废气 60 处置掉。

在本发明中，第一反应区中使用的复杂氧化物催化剂(i)只要求包含钼和铋。由通式 $MO_a-Bi_b-Fe_c-A_d-B_e-C_f-D_g-O_x$ (其中 Mo、Bi 和 Fe 分别代表钼、铋和铁，A 代表至少一种选自镍和钴的元素，B 代表至少一种选自碱金属和铊的元素，C 代表至少一种选自磷、铈、锰、铈、碲、钨、铋和铅的元素，D 代表至少一种选自硅、铝、锆和钛的元素，O 代表氧，而 a、b、c、d、e、f、g 和 x 分别代表 Mo、Bi、Fe、A、B、C、D 和 O

的原子比例,使得 $b=0.1 \sim 10$, $c=0.1 \sim 10$, $d=2 \sim 20$, $e=0.001 \sim 5$, $f=0 \sim 5$ 和 $g=0 \sim 30$ 得到满足,若假定 $a=12$ 的话, x 代表由相关元素的氧化态确定的数值)所代表的催化剂可作为优选范例举出。

随后,复杂氧化物催化剂(ii)只要求包含钼和钒。由通式 $Mo_a-V_b-W_c-Cu_d-A_e-B_f-C_g-O_x$ (其中 Mo 代表钼, V 代表钒, W 代表钨, Cu 代表铜, A 代表至少一种选自铋、铊、锡、铌、钴、铁、镍和铬的元素, B 代表至少一种选自碱金属和碱土金属的元素, C 代表至少一种选自硅、铝、锆和钛的元素, O 代表氧, 以及 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 和 x 分别代表 Mo 、 V 、 W 、 Cu 、 A 、 B 、 C 和 O 的原子比例,使得 $b=2 \sim 14$, $c=0 \sim 12$, $d=0.1 \sim 5$, $e=0 \sim 5$, $f=0 \sim 5$ 和 $g=0 \sim 20$ 得到满足,若假定 $a=12$ 的话, x 代表由相关元素的氧化态确定的数值)所代表的催化剂可作为优选范例举出。

本发明使用的催化剂的制备方法和诸组分材料的混合方法以及形成的混合物的模塑方法不需要具体限定。它们可以选自普遍使用的方法和原料。本发明所想出的催化剂的形状不必具体地限定。例如,催化剂可成形为球形,圆柱和圆筒形。模塑方法可以是静态模塑、挤塑、粒料模塑等。另外,由催化(活性)物质沉积在耐火材料载体上组成的催化剂也可使用。

在本发明中,引入到第一反应区中的混合气中丙烯浓度优选介于 $7 \sim 15$ 体积%,更优选 $8 \sim 12$ 体积%,尤其优选 $8 \sim 12$ 体积%。如果丙烯浓度低于 7 体积%,则此种短缺将可能导致生产效率的下降和吸收到的丙烯酸浓度下降。反之,如果丙烯浓度超过 15 体积%,则此种过量将可能导致反应器进入爆炸范围,从而加剧操作的危险。

供应给第一反应区的混合气中水含量优选介于 $0 \sim 10$ 体积%,更优选 $0 \sim 7$ 体积%,尤其优选 $0 \sim 6$ 体积%。要使用的水全部被送入到吸收塔中。如果混合气的水含量超过 10 体积%,则此种超过将不利地增加吸收塔塔底液的水含量。已阐明,试图将吸收塔塔底液的水含量维持在低水平,将导致吸收塔中吸收效率的降低和吸收塔和吸收塔配管中液体可聚合性的增加。术语“吸收效率(%)”在本文中被用来指 $100 \times \{(AA_{进} - AA_{出}) / AA_{进}\}$ 所代表的数值大小,其中 $AA_{进}$ 代表引入到吸收塔中的丙烯酸量, $AA_{出}$ 代表从吸收塔顶排出的丙烯酸量。按照本发明,通过将水含量调节到不超过 10 体积%的水平,可使吸收塔中丙烯酸的吸收效率,超过 95% , 优选 96% 。

上面提到的混合气要求其中包含分子氧。丙烯:分子氧的体积比设定在 1:1.0~2.0 的范围。虽然用空气作为分子氧的进料源是有利的,但情况需要的话也可使用富氧空气或纯氧。

混合气的其他组分是氮、二氧化碳或其他惰性气体。从吸收塔 30 排出的尾气可循环用于混合气中。在此种情况下,混合气的组成所需要的水蒸汽的量、分子氧量和其他惰性气体的量可利用循环气的量加以调节。

在第一反应区中,上面提到的组成的混合气以 $500 \sim 3,000 \text{ h}^{-1}$ (STP) 每 1 m^3 催化剂 (i) 之间的空速在常压到 0.5 MPa (表压) 范围的反应压力下供给。反应温度控制在 $250 \sim 450^\circ\text{C}$, 优选 $300 \sim 380^\circ\text{C}$ 范围的水平。

从第一反应区排出的含丙烯醛气可照原样引入到第二反应区。含丙烯醛气以 $300 \sim 5,000 \text{ h}^{-1}$ (STP) 每 1 m^3 催化剂 (ii) 之间的空速,常压 ~ 0.5 MPa (表压) 的反应压力供入到第二反应区中。反应温度控制在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$, 优选 $220 \sim 380^\circ\text{C}$ 的范围。送入到第一反应区的混合气中水含量可采用气相色谱术、Carl-Fischer (卡尔-费歇尔) 法或采用湿度计来测定。混合气的水含量可直接测定。或者,它可通过测定引入到第一反应区中的各种气体的水含量,并对测定结果进行计算来确定。

催化气相氧化反应所获得的含丙烯酸气 20 的温度在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 之间。优选的是,将它冷却至 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度,尤其是 $130 \sim 270^\circ\text{C}$,然后再将它供应给吸收塔 30。作为降低温度使用的热交换器 23,任何已知的热交换器均可使用。此种冷却必须防止将反应器混合物的温度降低到低于混合物的露点。当反应气温度已降低到适当温度范围时,当然就不需要冷却了。

在本发明中,含丙烯酸气 20 被送入到吸收塔 30 中,并在其中利用吸收剂 33 进行吸收处理。导入到吸收塔 30 中的含丙烯酸气 20 一般含有 $10 \sim 30 \text{ wt}\%$ 丙烯酸, $0.2 \sim 5 \text{ wt}\%$ 乙酸和 $5 \sim 15 \text{ wt}\%$ 水。吸收条件,包括反应气的各组分气体的组成,吸收剂的组成以及吸收温度,都可任意选择,只要它们使丙烯酸吸收塔塔底液中含丙烯酸溶液 35 的水含量落在 $1 \sim 45 \text{ wt}\%$ 的范围。该塔的塔底液水含量更优选介于 $1 \sim 25 \text{ wt}\%$, 尤其优选 $1 \sim 20 \text{ wt}\%$ 。水含量低于 $1 \text{ wt}\%$ 难以做到,并且不利地提高了丙烯酸的损失量。相反,如果水含量超过 $45 \text{ wt}\%$, 则此种超过将不利地要求在后续步骤中使用诸如加大的蒸馏塔之类的设备并带来脱水液数量

和废水数量增加的缺点。再者，在丙烯酸与水在混合物中的质量比为约 1:1 时该液体的可聚合性最高，因此该溶液往往在吸收塔和后续步骤中产生聚合物。另外，当脱水是采用恒沸蒸馏实施，正如附图所示时，脱水塔 40 中部分冷凝水量的增加将诱导丙烯酸的聚合，从而趋于生成聚合物。具体地说，为了使含丙烯酸溶液 35 脱水，通常要求采用在恒沸溶剂存在下进行的恒沸脱水处理。如果水含量超过 45 wt%，此种超过将招致疏水的恒沸脱水溶剂与水之间大动干戈的油-水分离，使阻聚剂的分散体变得不均一并将丙烯酸损失在聚合之中。

作为丙烯酸吸收塔 30，任何已知的塔器，例如，板式塔、填料塔、喷淋塔等都可使用。板式塔或填料塔已证明在待处理含丙烯酸气中丙烯酸浓度高并且需要有效地防止在塔中聚合的情况下是优选的。

在填料塔的情况下，例如，优选的是将吸收丙烯酸的效率较高的填料放在塔内吸收剂流动的上游侧，而生成丙烯酸聚合物的能力较低的填料和/或塔板放在下游侧。修饰语“较高(低)”是指，当采用大量填料时，已知的填料具有比其他填料高(低)的性能。表述“某填料具有较低生成聚合物的能力”是指，当大量填料每一种各自用于填充丙烯酸吸收塔时，给定的填料具有比其他填料低的生成聚合物的能力。一般而言，鉴于吸收剂与含丙烯酸气以逆流接触方式流动，故丙烯酸吸收塔的上部构成上游侧，而丙烯酸吸收塔的塔底侧构成下游侧。在市售可用于填充丙烯酸吸收塔的各种不同填料和塔板中，在任何普通塔中就吸收效率而言，网型规则填料排第一，紧随其后按递降顺序依次是薄片型规则填料、不规则填料、栅格型规则填料和塔板。高性能塔板与薄片型规则填料和不规则填料相等。就丙烯酸聚合的容易程度而言，网型规则填料最容易，随后依次递降是薄片型规则填料、不规则填料、栅格型规则填料和塔板。当为提高吸收效率例如采用网型规则填料时，由于网型规则填料容易造成处理中的物质聚合，因此它带来聚合的问题并且使长期操作成为不可能。相反，当为防止聚合而采用，例如栅格型规则填料时，鉴于此种填料的吸收效率差，为获得预期效率，它要求大得不合理的高度。于是，通过在在塔内含溶剂液体流动上游侧采用网型规则填料，而在下游侧采用至少一种选自薄片型规则填料和塔板的材料，尤其优选薄片型规则填料和/或不规则填料，则防止聚合的能力和吸收效率都可得到满足，并实现长期稳定的操作。网型规则填料包括苏尔采填料(Sumitomo 重工公

司制造)、Technopack(Mitsui & Co., Ltd.制造)和 M. C. Pack(三菱化学工程公司制造)、薄片型规则填料包括 MELLAPAK(Sumitomo 重工公司制造)、Technopack(Mitsui & Co., Ltd.制造)和 M. C. Pack(三菱化学工程公司制造)、栅格型规则填料包括 Flexigrid(KOCH 工程公司制造), 不规则填料包括拉希圈、鲍尔环、Cascade Mini Rings(Dodwell 公司制造)和 IMTP(Norton 公司制造), 以及塔板, 包括筛板、浮阀盘、泡罩板、baffle 盘、双液流板、Super flack 盘、波纹盘和喷射盘。在各种不规则填料当中, Cascade Mini Rings 和 IMTP, 由于容许近乎规则地填充, 已证明特别有利, 因为它们防止聚合的能力优异并且表现出高吸收效率。

丙烯酸吸收塔顶通常操作在超过常压的压力下。该塔顶压力(表压)宜于在 0~0.4 MPa 的范围, 优选 0~0.1 MPa, 尤其优选 0~0.03 MPa。如果该压力低于 0 MPa(表压), 则此种短缺势必不利地要求一种减压装置, 从而增加装置成本和公用工程成本。相反, 如果该压力超过 0.4 MPa(表压), 则此种过高将不利地要求将吸收塔的温度大大提高, 以便从塔顶赶出低沸点物并加剧吸收塔内丙烯酸的可聚合性。塔顶温度通常优选介于 30~80℃, 尤其是 40~70℃。

本发明想出将含丙烯酸溶液的水含量调节在 1~45 wt%的范围。虽然实现此种调节的方法不必做特别限制, 但此种调节可通过改变要引入的吸收剂数量来达到。本发明青睐这样来实施丙烯酸的吸收: 在引入到吸收塔内的含丙烯酸气与向塔中供应的吸收剂之间建立起一种逆流接触, 吸收剂的质量流率宜于在 0.1~1.5 倍, 有利地在 0.2~1.3 倍, 尤其有利在 0.3~1.1 倍于引入到第一反应区中的丙烯质量流率。如果吸收剂的质量流率低于 0.1 倍, 则此种不足将导致丙烯酸的吸收变得困难, 从而降低吸收塔内润湿液的数量, 并诱导吸收塔操作效率急剧下降。吸收塔润湿液数量按下式定义。

润湿液数量 [$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$] = 单位时间吸收剂的流率 [m^3/h] / 吸收塔截面面积 [m^2]。

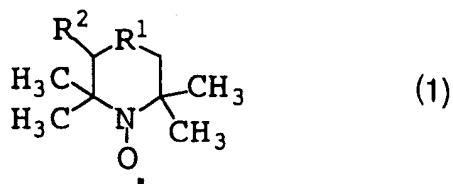
适宜的是, 润湿液的数量不低于 0.2 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 优选不低于 0.8 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, 尤其优选不低于 1.0 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。如果该质量流率超过 1.5 倍, 则此种超过将导致正在进行丙烯酸吸收的含丙烯酸溶液水含量的增加。如果提高吸收塔的温度以便将含丙烯酸溶液中的水含量固定在恒定水

平，则此种提高将不利地将丙烯酸损失在聚合之中。

作为准备送入的吸收剂的具体例子，可举出诸如水、含有机酸的水和高沸点惰性疏水有机液体。这些吸收剂既可单独也可以二或更多种的混合物形式使用。用于本发明，该吸收剂优选以水为主要组分。丙烯酸吸收塔中的吸收剂，例如，可能具有以下组成：0~10 wt%丙烯酸、0~20 wt%乙酸和 70~100 wt%水。

顺便指出，此种吸收剂，为防止诸如丙烯酸之类的物质的聚合，优选含有一种或多种选自 N-氧基化合物、酚化合物、锰盐如乙酸锰，二烷基二硫代氨基甲酸铜，例如，二丁基-硫代氨基甲酸铜、亚硝基化合物、胺化合物和吩噻嗪。

N-氧基化合物不必特别限定，而是可以选自通常已知作为乙烯基化合物的阻聚剂的那些 N-氧基化合物。在诸 N-氧基化合物当中，优选使用下式(1)代表的 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基：



其中 R^1 代表 CH_2 、 $CHOH$ 、 $CHCH_2OH$ 、 CH_2CH_2OH 、 $CHOCH_2OH$ 、 $CHOCH_2CH_2OH$ 、 $CHCOOH$ 或 $C=O$ 且 R^2 代表氢原子或 CH_2OH 。虽然，N-氧基化合物的使用不受特定限制，但恰当的是使用一种或多种选自下列能提供适当防止聚合效果的化合物：2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基、4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基和 4, 4'、4''-三-(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基)亚磷酸酯。尤其当 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基或 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基用作 N-氧基化合物时，因为它构成一种不要求在相关组分中包括金属的稳定剂体系，这就消除了设备的金属部件被稳定剂腐蚀的可能，也有利于废液的处置。

作为 N-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物的典型例子，可举出 1, 4-二羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶和 1-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶。这些 N-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物可单独也可以二或更多种的混合物形式使用。

作为 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的具体例子,可举出 2,2,6,6-四甲基哌啶和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶。这些化合物可单独也可以二或更多种的混合物形式使用。顺便指出, N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物可能作为一种杂质包含在 N-氧基化合物的市售产品中。此种市售 N-氧基化合物的使用导致 N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的附带使用。

作为酚化合物的具体例子可举出氢醌、甲醌(methoquinone)和(对甲氧基苯酚)。甲醌证明是有利的,因为它在防止聚合的效果上优于氢醌,尤其当它与 N-氧基化合物或吩噻嗪化合物组合使用时。

作为吩噻嗪化合物的具体例子,可举出吩噻嗪、双-(α -甲基苄基)-吩噻嗪、3,7-二辛基吩噻嗪和双-(α -二甲基苄基)吩噻嗪。

该铜盐化合物不必做特定限制,而是可选自各种各样无机和有机铜盐。作为铜盐化合物的具体例子,可举出二烷基二硫代氨基甲酸铜、乙酸铜、环烷酸铜、丙烯酸铜、硫酸铜、硝酸铜和氯化铜。一价和二价形式的铜盐化合物都可使用。在上面提到的各种铜盐化合物当中,从例如效果来考虑,二烷基二硫代氨基甲酸铜证明是尤其有利的。

作为二烷基二硫代氨基甲酸铜的具体例子可举出,二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二丙基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、二戊基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸铜、二苯基二硫代氨基甲酸铜、甲基乙基二硫代氨基甲酸铜、甲基丙基二硫代氨基甲酸铜、甲基丁基二硫代氨基甲酸铜、甲基戊基二硫代氨基甲酸铜、甲基己基二硫代氨基甲酸铜、甲基苯基二硫代氨基甲酸铜、乙基丙基二硫代氨基甲酸铜、乙基丁基二硫代氨基甲酸铜、乙基戊基二硫代氨基甲酸铜、乙基己基二硫代氨基甲酸铜、乙基苯基二硫代氨基甲酸铜、丙基丁基二硫代氨基甲酸铜、丙基戊基二硫代氨基甲酸铜、丙基己基二硫代氨基甲酸铜、丙基苯基二硫代氨基甲酸铜、丁基戊基二硫代氨基甲酸铜、丁基己基二硫代氨基甲酸铜、丁基苯基二硫代氨基甲酸铜、戊基己基二硫代氨基甲酸铜、戊基苯基二硫代氨基甲酸铜和己基苯基二硫代氨基甲酸铜。这些二烷基二硫代氨基甲酸铜可以是一价也可以是二价铜盐。在上面提到的诸二烷基二硫代氨基甲酸铜当中,从效果和容易买到考虑,二甲基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜和二丁基二硫代氨基甲酸铜证明尤其有利。

作为锰盐化合物的具体例子可举出，二烷基二硫代氨基甲酸锰(烷基基团可以是甲基、乙基、丙基和丁基中的任何一种，并且两个烷基基团可相同或不同)、二苯基二硫代氨基甲酸锰、甲酸锰、乙酸锰、辛酸锰、环烷酸锰、高锰酸锰，以及乙二胺四乙酸的锰盐化合物。这些锰盐化合物可单独也可以二或更多种的混合物形式使用。

本发明优选吸收剂中包含一种或多种选自下列的化合物：N-氧基化合物、酚化合物、锰盐、二烷基二硫代氨基甲酸铜、亚硝基化合物、胺类化合物和吩噻嗪类。这七种化合物中二或更多种的组合使用将产生同等或更大的防止聚合效果。

阻聚剂的用量不必特别限定，而是可适当地调节到适合相关操作条件的水平。然而，恰当的是将阻聚剂的总用量限制在 3 ~ 3,500 ppm(质量)的范围，以待吸收反应气中丙烯酸的质量为基准。至于单个阻聚剂的用量，N-氧基化合物的用量介于 1 ~ 500 ppm，锰盐化合物或铜盐化合物的用量介于 1 ~ 200 ppm，亚硝基化合物的用量介于 1 ~ 500 ppm，酚化合物的用量介于 1 ~ 500 ppm，以及吩噻嗪化合物的用量介于 1 ~ 500 ppm，分别以反应气中丙烯酸的质量为基准。

另外，加入阻聚剂的地点和将其结合到体系中去的方法不必特别限定。但恰当的是将阻聚剂通过丙烯酸吸收塔顶加入。当阻聚剂与吸收剂在被送入体系之前混合时它将得到充分利用，因为它能被均匀地分布在丙烯酸吸收塔中。经济的做法是再使用从精制塔中分离出来的吸收剂。

本发明不拟对丙烯酸吸收步骤以后的精制方法施加任何限制，因为本发明涉及将丙烯酸吸收塔塔底液水含量调节到特定范围从而改善吸收效率和稳定各个后续步骤，而不涉及将精限制在任何特定方法上。

一般而言，脱水处理以后接着进行低沸点物的分离步骤、高沸点物的分离步骤以及其他精制步骤。本发明容许采用任何迄今技术上已知的精制方法的组合。丙烯酸的精制不仅可通过蒸馏方法实施，而且可通过汽提、结晶、萃取、吸收和部分冷凝的恰当组合。

本发明第二方面是一种生产丙烯酸的方法，包括将含丙烯和分子氧的混合气引入到填充了以钼和钨为主要组分的复杂氧化物催化剂的第一反应区中以及丙烯氧化并获得含丙烯醛气的步骤，将所述含丙烯醛气引入到填充了以钼和钨为主要组分的复杂氧化物催化剂的第二反应区中并获得含丙烯酸气的步骤，以及将所述含丙烯酸气引入到丙烯酸吸收塔中

并使其与吸收剂接触从而获得含丙烯酸溶液的步骤，包括下列步骤：

(a) 所述第一反应区和所述第二反应区由至少一块多孔管板将反应管分隔开而形成，

(b) 用于引入到所述第一反应区的所述混合气的丙烯浓度介于 7~15 体积%，所述混合气的水含量介于 0~10 体积%，以及

(c) 在丙烯酸吸收塔中获得的所述含丙烯酸溶液的所述水含量通过调节被引入的吸收剂量而调节到介于 1~45 wt% 的范围。

该第二发明在上面提到的项目 (c) 的必要条件，即，含丙烯酸溶液的水含量调节到 1~45 wt% 的范围是通过调节被引入的吸收剂量达到的这一点上，不同于第一发明。第二发明的其他必要条件则与上面提到的第一发明相同。

从吸收塔 30 顶部排出的尾气 36 含有催化气相氧化反应产生的热量、水蒸汽、未反应丙烯、丙烯醛和惰性气体。因此，可通过，如图 1 所示那样，借助热交换器 71 加热，然后由流量控制器 72 处理以便将其流率调节到最佳范围，并与空气 3，在其送入到反应器 10 去之前，进行混合。然而尾气的组成，特别是其水含量，通过吸收塔顶温度可方便地改变。因此，本发明要求将混合气中的水蒸汽含量限制在 0~10 体积% 的范围。通过改变塔顶温度来改变从塔顶排出的气体中的水含量这种做法不仅从限制混合气中水蒸汽含量的角度看不可取，而且当塔顶温度提高时容易在吸收塔内产生丙烯酸聚合物。相比之下，当改变吸收剂用量时，含丙烯酸溶液中的水含量的变化可通过改变吸收剂的量加以调节，而且从塔顶排出的气体 36 的水含量波动可得到控制。具体地说，优选采用类似于第一发明的第二发明来实施丙烯酸的吸收，即，在引入到吸收塔中的含丙烯酸气与送入其中的吸收剂之间建立起逆流接触，该吸收剂的质量流率宜于在 0.1~1.5 倍，有利地在 0.2~1.3 倍，尤其有利在 0.3~1.1 倍于引入到第一反应区中的丙烯的质量流率。

顺便指出，表述“通过引入的吸收剂数量”，包含双重含义，即，水含量被控制在 1~45 wt%，以及即便当水含量维持在 1~45 wt% 范围内时，其波动仍可进一步限制在某一恒定范围内。第一层意思的意义已经在前面有关本发明第一方面的说明中解释过了。不同的是，第二层意思的意义在于生产过程下游中的波动可得到有效限制，因为构成该过程的上游的丙烯酸吸收塔塔底液组成的波动减少了。在丙烯酸的生产中，

鉴于除了包括上面提到的丙烯酸吸收步骤和脱水步骤之外，还包括低沸点物的分离步骤、高沸点物的分离步骤以及其他精制步骤在内的众多步骤都是连续进行的，因此例如，丙烯酸吸收塔塔底液水含量的改变将导致后续脱水步骤中脱水溶剂用量、脱水塔内部的温度和压力、阻聚剂用量，以及要回收并循环的溶剂相 42 和水相 43 数量随时间的改变。此种改变进一步导致脱水塔塔底液丙烯酸浓度以及要加入的阻聚剂数量的改变，以及随后高沸点物的分离条件的改变。这些条件的波动势必导致丙烯酸聚合物在精制步骤中的出现并构成产品质量降等的根源。因此，本发明涉及高纯度丙烯酸的生产，其措施在于将上面提到的一系列步骤的上游含丙烯酸溶液中的水含量调节在规定范围，从而简化和便利了随后下游一系列步骤的处理并限制了波动。

使已经落在 1~45 wt%范围内的含丙烯酸溶液水含量得以进一步控制在某一恒定范围，例如，介于 20 ± 1 wt%范围的目的可通过测定吸收塔塔底液水含量并根据测定结果改变吸收剂加入量来实现。作为测定吸收塔塔底液水含量的方法，除了气相色谱法和卡尔-费歇尔法之外还可采用根据塔底液电导率变化找出含水量的方法以及根据酸度计找出水含量的方法。

采用第一和第二发明制取的丙烯酸可送入到聚丙烯酸(盐)的生产步骤以制造聚丙烯酸(盐)，如此制造的聚丙烯酸可用于进一步制造例如吸水树脂。因此，本发明第三方面是一种生产聚丙烯酸的方法，包括采用按上面提到的方法制取的丙烯酸。

该生产聚丙烯酸(盐)的方法能通过将丙烯酸依次顺序地引入到中和步骤、聚合步骤、干燥步骤和冷却步骤，然后对该酸实施相关处理，从而生产聚丙烯酸(盐)。该方法当选择略去丙烯酸中和时将提供聚丙烯酸。因此，对此种方法来说，上面提到的中和步骤构成一种任选项。容许该方法对丙烯酸物流实施必要处理，以改善固态性能的波动。这可包括，例如，在聚合步骤期间或以后的交联步骤。

中和步骤对本发明方法是任选附加项。作为该步骤的具体例子可举出，一种包括丙烯酸或制成的聚丙烯酸(盐)与规定数量粉末或溶液形式碱性物质的混合。制备该混合物的方法不必受特定限制，而是可从已知方法中挑选。顺便指出，中和步骤可在聚合之前(对单体中和)、聚合期间或者聚合以后(对凝胶进行中和)实施。任选地，还可既在聚合之前也

在其后实施。在图示的实施例中，该方法被描绘成在中和步骤以后进行聚合步骤。当中和步骤在聚合步骤之后进行时，设备构造可适当地修改以适应工艺流程。聚合装置和中和装置可相同或不同。

用于中和的碱性物质可从已知碱性物质中恰当地选择，例如，碳酸盐或碳酸氢盐、碱金属的氢化物、氨，以及有机胺。丙烯酸的中和比例不必特殊限定。可调节中和过程，使中和比例达到 30~100 mol%，优选 50~80 mol%的水平。当要求撤出中和反应热时，可采用任意冷却手段达到此种撤热，即，通过将中和产物引入到诸如冷却塔之类的冷却装置中。当采用经由管线 4a 供应的液体热媒作为冷冻剂时，它具有降低冷却成本的优点。

中和产生的丙烯酸(盐)溶液，必要时，被引入到聚合步骤中。在此步骤实现聚合的方法不做具体限定。当聚合采用自由基聚合引发剂实施时，它可采用任何一种已知聚合方法如射线-诱导聚合、电子束诱导聚合和利用光敏剂的紫外线诱导聚合。在聚合步骤，当必要时，在聚合前丙烯酸可聚合生成丙烯酸浓度优选不低于 10 wt%，更优选不低于 20 wt%，且优选不超过 80 wt%，更优选不超过 70 wt%的丙烯酸(盐)水溶液。

在本发明中，各种条件，如聚合引发剂种类和聚合反应条件，可任意选择。诸如交联剂和其他单体，甚至水溶性链转移剂和亲水大分子化合物之类的已知添加剂可任选地加入。为实施聚合步骤，可采用任意选择的反应器或装置。聚合装置不必做具体限定，而是可恰当地从普遍使用的那些当中选择。

由聚合生成的聚丙烯酸(盐)通常为水凝胶形式的聚合物。它将进一步接受干燥步骤处理，以便赶出其中含有的水份。此种聚合物的干燥方法不必做具体限制。聚合物可在恰当选择的温度，优选在 70~230℃之间采用诸如热空气干燥机、流化床干燥机、转鼓干燥机和 Nauter 式干燥机进行干燥。作为供应给干燥步骤的热媒，可采用从丙烯酸生产步骤中排出的水蒸汽，特别是从催化气相氧化反应装置获得的反应热。

聚丙烯酸(盐)的水凝胶，即，水合聚合物，可采用普遍采用的众多干燥装置中任何一种进行热干燥。水凝胶可采用诸如转鼓干燥机或浆叶干燥机之类的导热式干燥机干燥，并令此种水凝胶暴露于用水蒸汽干燥过的干燥机的加热表面。为降低残余单体和保证干燥效率，借助让水凝胶直接暴露于水蒸汽来实施的热空气传导干燥的方法证明是有利的。具

体地说，通过以热空气，即含水蒸汽的气体，在不低于 50℃，优选不低于 60℃，但不高于 90℃，优选不高于 80℃的露点温度，和在不低于 100℃，优选不低于 150℃，但不高于 200℃，优选不高于 180℃的温度干燥该水凝胶，有可能降低残余单体和增加聚丙烯酸(盐)的吸水能力。干燥的时间长短可恰当地选择，一般介于 1 分钟~3 小时之间，优选在 5 分钟~1 小时之间。

从干燥步骤产生的聚丙烯酸(盐)在从干燥塔排出时仍然处于高温。恰当的是，将其在冷却步骤中冷却至从室温到 90℃的恰当温度，优选在 40℃~80℃之间。虽然冷却聚丙烯酸(盐)的方法不一定予以具体限定，但干燥可通过对其表面吹冷风或者将其引入到任意冷却装置，例如，冰箱中来达到。

已冷却至预期温度的聚丙烯酸(盐)可原封不动地使用。它也可进一步进行造粒和粉碎至预期的形状或在其中进一步加入各种各样添加剂，如还原剂、香料和粘结剂，以便适合最终用途的要求。

就本发明而言，经过干燥的聚丙烯酸(盐)优选是冷却的。例如，当水凝胶被分裂至大约一至几个毫米的尺寸然后再干燥时，从干燥产生的聚丙烯酸(盐)处于尺寸大约在一至几个毫米的干颗粒的形式。一般而言，出现在干燥后的干颗粒处于聚集体的形式，具体取决于干燥采用何种方法。当聚丙烯酸(盐)粉碎或进一步分级时，视情况要求，制成重均颗粒直径介于 10~1,000 μm，优选 100~800 μm 的聚丙烯酸(盐)粉末并且该粉末，必要时，被进一步加工，以便在其中加入各种各样改性剂，如表面交联剂的水溶液、造粒粘结剂和除臭剂，这时，可能利用冷却步骤既为了改善粉碎效率和使粒度分布变窄，也为改善吸水树脂的各种各样固体阶段性能，例如，聚丙烯酸(盐)在压力下的吸水能力，同时限制在粉末单个颗粒之间的分散，因为改性剂可均一地加入到粉末中。

实验

现在，将在下面具体地结合本发明的实施例进一步说明本发明。

(参考例 1: 催化剂的制备)

根据 JP-A-2000-325795 公报的实施例 1 程序制备一种钼-钨型催化剂作为第一反应区使用的催化剂。在下面称其为催化剂(I)。根据 JP-A-08-206504 公报的实施例 1 程序制备一种钼-钨型催化剂作为第二反应区使用的催化剂。在下面称其为催化剂(II)。

丙烯转化率(%)

$$=100 \times [(\text{反应的丙烯摩尔数}) / (\text{进料丙烯的摩尔数})]$$

丙烯醛收率(%)

$$=100 \times [(\text{生成的丙烯醛摩尔数}) / (\text{进料丙烯的摩尔数})]$$

丙烯酸收率(%)

$$=100 \times [(\text{生成的丙烯酸摩尔数}) / (\text{进料丙烯的摩尔数})]$$

(实施例 1)

使用一种包覆了热媒循环夹套的反应器，其中装有内径 25mm、长 7,000mm 的反应管，并在离夹套底部 3,500mm 的位置插入一块厚 75mm 的多孔管板。该板将反应器分成上、下 2 个垂直部分。所形成的反应区（用作第一反应区的下部和用作第二反应区的上部）允许通过使热媒分别循环到上部和下部来控制其上部和下部的热媒温度。从反应管的下部到上部顺序填充：(1)全部为平均直径 5 mm 的陶瓷球，(2)通过催化剂(I)与平均直径 5 mm 的陶瓷球按 70:30 体积比混合配成的混合物，以及(3)全部为催化剂(I)，(4)外径 5mm、内径 4.5mm、长 6mm，由不锈钢制成的拉希圈，(5)通过催化剂(II)与平均直径 5 mm 的陶瓷球按 75:25 体积比混合配成的混合物，以及(6)全部为催化剂(II)，按此顺序分别形成长度为 250 mm、700 mm、2,300 mm、500mm、600mm 和 1,900mm 的层。

向第一反应区中以 $1,250 \text{ h}^{-1}$ (STP) 在第一反应区中的空速加入包含下列组分的混合气：8.0 体积%丙烯、14.4 体积% O_2 和 5.0 体积% H_2O (其余由 N_2 、丙烷等构成)。

此刻，反应继续进行，同时调节第一反应区和第二反应区的热媒温度，使得在第二反应区出口压力等于 0.15 MPa (绝压) 条件下，丙烯转化率落在 $97 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ 的范围且丙烯醛收率在 $1 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ 的范围。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 87.0 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 170℃ 的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt% 丙烯酸、5.6 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm(wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9℃ 和塔顶压力 0.11 MPa (绝压) 的条件下，固定在 25 wt% 时，以 0.9 的吸收剂/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 98.3%。吸收塔运转一周，未在吸收塔中及附近引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，未发现塔内、塔顶和管道内有聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 11.5 小时。此种粘度的升高与开始聚合前的时间长短密切相关。时间短表明溶液容易聚合，而时间长表明溶液很难聚合。

(实施例 2)

按照实施例 1 的程序进行反应，但将供入到第一反应区的混合气体的组成改变为 9.0 Vol.% 丙烯、16.2 Vol.% O_2 和 2.9 Vol.% H_2O （其余为 N_2O 、丙烷等）。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 86.5 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 168℃的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt% 丙烯酸、6.0 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm(wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9℃和塔顶压力 0.11 MPa (绝压) 的条件下，固定在 21 wt% 时，以 0.8 的吸收剂/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 98.5%。吸收塔运转一周，未在吸收塔中及附近引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，未发现塔内、塔顶和管道内有聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 13.2 小时。

(实施例 3)

在与实施例 1 中使用的相同反应器中，从反应管的下部到上部顺序填充：(1) 全部为平均直径 5 mm 的陶瓷球，(2) 通过催化剂 (I) 与平均直径 5 mm 的陶瓷球按 55:45 体积比混合配成的混合物，(3) 通过催化剂 (I) 与平均直径 5 mm 的陶瓷球按 70:30 体积比混合配成的混合物，(4) 全部为催化剂 (I)，(5) 外径 5mm、内径 4.5mm、长 6mm，由不锈钢制成的拉希圈，(6) 通过催化剂 (II) 与平均直径 5 mm 的陶瓷球按 65:35 体积比混合配成的混合物，(7) 通过催化剂 (II) 与平均直径 5 mm 的陶瓷球按 80:20

体积比混合配成的混合物，以及(8)全部为催化剂(II)，按此顺序分别形成长度为250 mm、500 mm、500 mm、2,200 mm、500mm、500mm、500mm和2,000mm的层。

向第一反应区中以 $1,250 \text{ h}^{-1}$ (STP) 在第一反应区中的空速加入包含下列组分的混合气：10.0 体积%丙烯、18.0 体积% O_2 和 0.9 体积% H_2O (其余由 N_2 、丙烷等构成)。

此刻，反应继续进行，同时调节第一反应区和第二反应区的热媒温度，使得在第二反应区出口压力等于 0.15 MPa (绝压) 条件下，丙烯转化率落在 $97 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ 的范围且丙烯醛收率在 $1 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ 的范围。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 85.6 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 167°C 的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt% 丙烯酸、6.5 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm (wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9°C 和塔顶压力 0.11 MPa (绝压) 的条件下，固定在 17 wt% 时，以 0.7 的吸收剂/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 98.6%。吸收塔运转一周，未在吸收塔中及附近引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，未发现塔内、塔顶和管道内有聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95°C 的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 15.5 小时。

(实施例 4)

实施例 3 中获得的含丙烯酸气在 167°C 的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt% 丙烯酸、7.1 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm (wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂水的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9°C 和塔顶压力 0.11 MPa (绝压) 的条件下，固定在 8 wt% 时，以 0.5 的吸收剂水/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 97.5%。吸收塔运转一周，未在吸收塔中及附近

引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，实际上未发现塔内、塔顶和管道内有聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃ 的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 18.8 小时。

(实施例 5)

在与实施例 1 中使用的相同反应器中，顺序填充同样的催化剂，分别形成长度为 250 mm、800 mm、2,200 mm、500mm、700mm 和 1,800mm 的层。

向第一反应区中以 $1,500 \text{ h}^{-1}$ (STP) 在第一反应区中的空速加入包含下列组分的混合气：8.0 体积%丙烯、14.4 体积% O_2 和 9.6 体积% H_2O (其余由 N_2 、丙烷等构成)。

此刻，反应继续进行，同时调节第一反应区和第二反应区的热媒温度，使得在第二反应区出口压力等于 0.15 MPa (绝压) 条件下，丙烯转化率落在 $97 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ 的范围且丙烯醛收率在 $1 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ 的范围。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 86.3 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 172℃ 的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt% 丙烯酸、3.8 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm (wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂水的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9℃ 和塔顶压力 0.11 MPa (绝压) 的条件下，固定在 40 wt% 时，以 1.1 的吸收剂水/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 98.9%。吸收塔运转一周，未在吸收塔中及附近引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，未发现塔内、塔顶和管道内有聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃ 的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 8.2 小时。

(实施例 6)

按照实施例 4 的程序进行反应，但将供入到第一反应区的混合气体中的 H_2O 浓度改变为 7.9 Vol.%。反应开始后经过 100 小时以后，丙

烯酸收率是 86.0 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 171℃ 的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.3 wt% 丙烯酸、4.4 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm(wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸，吸收剂水/丙烯量的质量流率比固定在 1.6。此刻丙烯酸吸收塔塔顶温度为 73.7℃，塔顶压力为 0.11 MPa(绝压)，吸收塔塔底液中的水浓度为 25wt%，吸收效率是 97.1%。吸收塔运转一周，未在吸收塔中及附近引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，发现塔内、塔顶和管道内有一定数量的聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃ 的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 11.6 小时。

(比较例 1)

按照实施例 1 的程序进行反应，但将供入到第一反应区的混合气体的组成改变为 6.0 Vol.% 丙烯、10.8 Vol.% O_2 和 9.9 Vol.% H_2O (其余为 N_2 、丙烷等)。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 87.8 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 172℃ 的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt% 丙烯酸、4.8 wt% 乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm(wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂水的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9℃ 和塔顶压力 0.11 MPa(绝压)的条件下，固定在 25 wt% 时，以 0.8 的吸收剂水/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 95.2%。吸收塔连续运转 5 天后，由于吸收塔中及附近压力降的升高而中断运行。当打开并检查塔时，发现塔内、塔顶和管道内有相当数量的聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃ 的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 11.8 小时。

(比较例 2)

按照实施例 1 的程序进行反应，但将供入到第一反应区的混合气体中的 H_2O 浓度改变为 11.6 Vol.%。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 87.4 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 173℃ 的温度引入到

具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt%丙烯酸、4.1 wt%乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm(wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂水的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9℃和塔顶压力 0.11 MPa(绝压)的条件下，固定在 25 wt%时，以 0.8 的吸收剂水/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 94.9%。吸收塔连续运转 4 天后，由于吸收塔中及附近压力降的升高而停止运转。随后，当打开并检查塔时，发现塔内、塔顶和管道内有相当数量的聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 11.8 小时。

(比较例 3)

按照实施例 1 的程序进行反应，但将供入到第一反应区的混合气体中的 H₂O 浓度改变 9.6 Vol.%。反应开始后经过 100 小时以后，丙烯酸收率是 87.1 mol%。此刻获得的含丙烯酸气在 171℃的温度引入到具有 14 个理论级的丙烯酸吸收塔中，用含 1.8 wt%丙烯酸、3.5 wt%乙酸和以引入吸收塔的含丙烯酸气中丙烯酸数量为基准等于 200 ppm(wt) 数量的氢醌的吸收剂水来吸收其中的丙烯酸。当吸收剂水的数量调节到，使吸收塔塔底液水含量，在丙烯酸吸收塔塔顶温度等于 62.9℃和塔顶压力 0.11 MPa(绝压)的条件下，固定在 47wt%时，以 1.5 的吸收剂水/丙烯量的质量流率比获得一种具有目标水含量的含丙烯酸的溶液。

此刻的吸收效率是 99.0%。吸收塔运转一同，未在吸收塔中及附近引起任何压力降的升高。随后，当打开并检查塔时，未发现塔内、塔顶和管道内有聚合物。

结果获得的样品 5 mL 体积含丙烯酸溶液，放入到试管中。试管浸泡在维持 95℃的油浴中。样品粘度升高所需要的时间据发现为 6.5 小时。

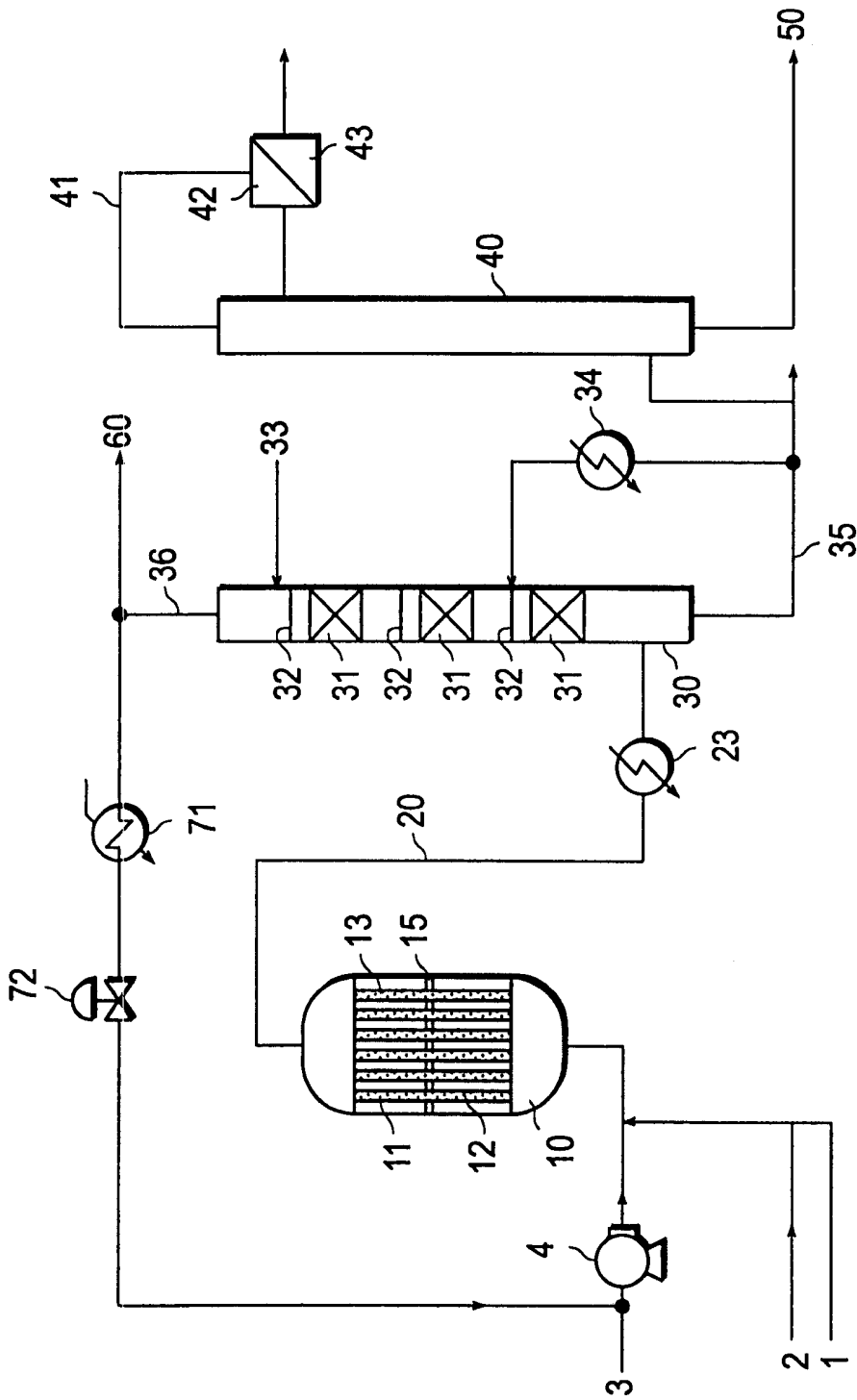


图 1