



(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 I626988 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：106110595

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 04 日

(51)Int. Cl. : **B01J15/00 (2006.01)****C07C51/25 (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：鐘文宏

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：8 共 112 頁

(54)名稱

具有改進的抗污損性的殼管式氧化反應器

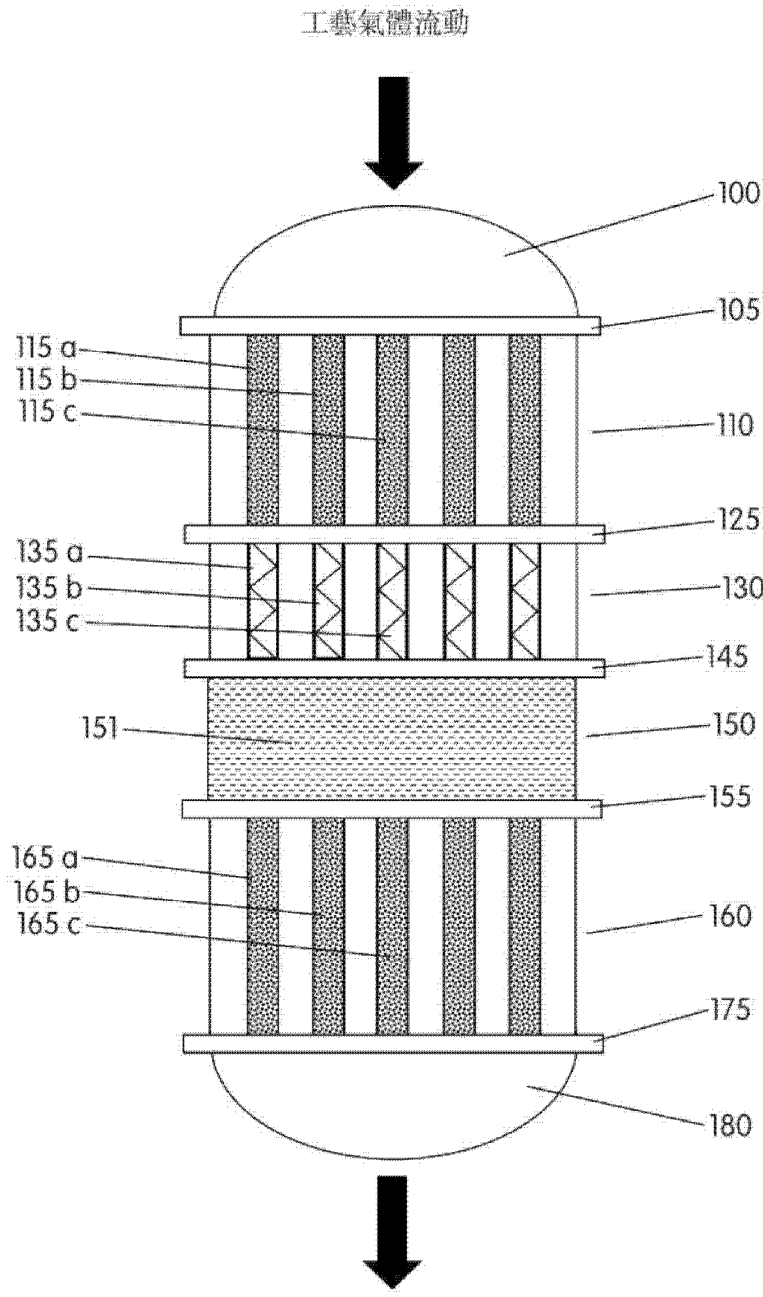
SHELL AND TUBE OXIDATION REACTOR WITH IMPROVED RESISTANCE TO FOULING

(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

【發明說明書】

【中文發明名稱】

具有改進的抗污損性的殼管式氧化反應器

【英文發明名稱】

SHELL AND TUBE OXIDATION REACTOR WITH IMPROVED
RESISTANCE TO FOULING

【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鈮，並且用於促進丙烯醛向丙烯酸的轉化。

用於生產丙烯酸的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鋁累積、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。

【實施方式】

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。

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輥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、鈹、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鈹氧化物的一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（ $T_{R1鹽}$ ）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（ $T_{R1鹽}$ ）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（“SHX”）、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 m²（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 m²（30,000平方英尺）或3,720 m²（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式級間區域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）的空的空间。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Dowtherm™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 m³（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 m²/m³的比表面積，由此在該開放式級間區域內提供大於41,480 m²（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120千噸丙烯酸的標稱年生產能力。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 m²（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“ISHX”）、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）的空的空间。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“ISHX”）、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）

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 m² (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酸的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

何運行可以增加了至少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“ISHX”）、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 m²(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 m²(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 m² (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 m² (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, Holtrriegelskreuth) 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，SylthermTM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）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有用的，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 m²（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（如例如水或聯苯）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DowthermTM、SylthermTM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。

包含丙烯酸之產物氣體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係一般管式熱交換器。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、閥塔板、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流，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 m³/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CO₂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 m³/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CO₂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	總的工 藝氣體 流量	用於計算平均值所經 過的時間段		平均壓力值			
		有效反應時間範圍		巴			
		開始 (小時)	結束 (小時)	R1 入口	級間	R2 出口	dP 入口 - 出口
m ³ /hr	m ³ /hr						
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100千噸丙烯酸的額定生產力。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 = (2,284,360 立方英尺/hr) / (784.3 立方英尺)	2,913 hr ⁻¹	
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 Nm³/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 m³。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在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催化劑佔據的長度	4000 mm	3600 mm	3100 mm	2700 mm
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 Nm³/小時與0.21 Nm³/小時之間（6和8 SCFH，在60°F/1 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% +/- 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 mol%與0.26 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（ $T_{ISHX\text{鹽}}$ ）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 $T_{R1\text{鹽}}$ 亦或 $T_{R2\text{鹽}}$ 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 $T_{R1\text{鹽}}$ 和 $T_{R2\text{鹽}}$ 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} 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



【發明摘要】

【中文發明名稱】

具有改進的抗污損性的殼管式氧化反應器

【英文發明名稱】

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.

【指定代表圖】

圖 1a

【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

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種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。

【第2項】

如請求項1之反應器，其中該開放式級間區域包括一補充性氧化劑供應管線。

【第3項】

如請求項2之反應器，其中該開放式級間區域進一步包括一補充性氧化劑混合組件。

【第4項】

如請求項3之反應器，其中該補充性氧化劑混合組件包含一補充性氧化劑供應管線、任選的氧化劑熱交換器及一文丘裡混合器。

【第5項】

如請求項4之反應器，其中該文丘裡混合器包括：

- a) 一入口收縮段；
- b) 一中間喉管段，其包括至少一共混元件；以及
- c) 一出口擴張段。

【第6項】

如請求項5之反應器，其中該至少一共混元件係選自由噴嘴、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、以及噴槍及其組合組成之群。

【第7項】

如請求項5之反應器，其中該入口收縮段包括具有小於50%的堆空隙率的微粒惰性材料。

【第8項】

如請求項1之反應器，其中該開放式級間區域係至少部分地填充有至少一惰性材料。

【第9項】

如請求項8之反應器，其中該至少一惰性材料之表面面積與總體積之比為至少 $78.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

【第10項】

如請求項8之反應器，其中該至少一惰性材料係以足以提供至少 2790 m^2 的總表面面積之量存在。

【第11項】

如請求項1之反應器，其中該第一催化劑包括至少一選自鉬、鉍、以及鐵的氧化物之化合物。

【第12項】

如請求項1之反應器，其中該第二催化劑包括至少一選自鉬以及鈮的氧化物之化合物。

【第13項】

如請求項1之反應器，其中該級間熱交換器包括具有至少85%的空隙率之插入件。

【第14項】

如請求項1之反應器，其中該第二催化劑的質量係該第一催化劑質量的大約0.95倍至大約1.65倍。

【第15項】

如請求項1之反應器，其中該第二催化劑的質量係該第一催化劑質量的大約1.25倍至大約1.6倍。

【第16項】

如請求項1之反應器，其中該級間熱交換器能夠維持離開該級間熱交換器的工藝氣體的溫度在240°C與280°C之間。

【第17項】

一種製備丙烯酸之方法，其包括氧化如請求項1之反應器中的丙烯。

【第18項】

如請求項1之反應器，其中該第一反應級及該第二反應級之反應管具有的直徑大於22.3 mm。