

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 57/04
C07C 57/055 C07C 51/16
C07C 69/54



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97102987.3

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1102140C

[22] 申请日 1997.1.10 [21] 申请号 97102987.3
[30] 优先权
[32] 1996. 1.12 [33] DE [31] 19600955.3
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 联邦德国路德维希港
[72] 发明人 O·麦克哈默 T·多克纳
G—J·恩格特 T·普罗尔
[56] 参考文献
DE 2164767A 1972.07.13
EP616998A 1994.09.28
审查员 李 越

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 丙烯酸和丙烯酸酯的制备
[57] 摘要

制备丙烯酸和/或丙烯酸酯的方法，包括下列步骤：(a) 丙烯和/或丙烯醛的催化气相氧化成为丙烯酸，得到含有丙烯酸的气体反应产物；(b) 溶剂吸收反应产物；(c) 精馏含有丙烯酸的溶剂，得到粗丙烯酸和溶剂；(d) 用结晶提纯粗丙烯酸；和(e) 任选酯化结晶的丙烯酸。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 制备丙烯酸和/或丙烯酸酯的方法，包括下列步骤：
 - (a) 丙烯和/或丙烯醛的催化气相氧化成为丙烯酸，得到含有丙烯酸的气体反应产物；
 - (b) 溶剂吸收反应产物；
 - (c) 在塔中精馏含有反应产物的溶剂，得到粗丙烯酸和溶剂；
 - (d) 用结晶提纯粗丙烯酸；和
 - (e) 任选酯化结晶的丙烯酸。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中在步骤 (b) 中使用沸点高于 160℃ 的溶剂。
3. 根据权利要求 2 的方法，其中的溶剂是二苯醚和联苯的混合物。
4. 根据权利要求 1 的方法，有一个或多个下列特征：
 - 在步骤 (b) 前面通过反应产物与溶剂接触和蒸发部分溶剂冷却反应产物；
 - 步骤 (b) 的吸收在吸收塔中以逆流吸收形式进行；
 - 吸收塔的底部产物在步骤 (c) 前面进行解吸，除去低沸点次要组分；
 - 在步骤 (c) 中在精馏塔的顶部得到的产物循环至步骤 (b)；
 - 在步骤 (c) 中在精馏塔的底部得到的产物循环至吸收步骤 (b)；
 - 在步骤 (c) 中粗丙烯酸从精馏塔中以侧线馏分取出。
5. 根据权利要求 1 至 4 之一的的方法，其中在步骤 (d) 中使用动态结晶和静态结晶结合的分级结晶。
6. 根据权利要求 5 的方法，其中在步骤 (d) 中，动态结晶的剩余物进行静态结晶，静态结晶产物进行动态结晶。
7. 根据权利要求 6 的方法，其中动态结晶用全填充设备或降膜进行。
8. 根据权利要求 5 的方法，其中步骤 (d) 的动态结晶和/或静

态结晶以逆流结晶形式进行。

9. 制备丙烯酸的设备，按照下列顺序包括：

- 至少一个催化气相反应的反应器；
- 吸收塔；
- 精馏塔；
- 至少一个动态结晶器和至少一个静态结晶器；和
- 至少一个中间储存器。

10. 根据权利要求9的设备，有一个或多个下列特征：

- 一部分汽化溶剂的直接冷凝器装在催化气相反应器和吸收塔之间；
- 吸收塔制成逆流吸收塔；
- 解吸塔装在吸收塔和精馏塔之间；
- 精馏塔装备筛板；
- 动态结晶器和/或静态结晶器以热交换器的形式制成。

丙烯酸和丙烯酸酯的制备

本发明是关于制备丙烯酸和丙烯酸酯的方法和设备。

丙烯酸是重要的基本化学产品。由于丙烯酸的很活泼的双键和酸官能团，其特别适合用作制备聚合物的单体。制备的丙烯酸单体的总量中大部分在聚合前被酯化，生成丙烯酸酯，然后例如聚合成粘合剂、分散剂或涂料。制备的丙烯酸单体中仅较小部分被直接聚合，例如生成超吸收剂。丙烯酸的直接聚合一般需要高纯度的单体，而在聚合前转化成丙烯酸酯时对纯度要求没有那么高。

众所周知，可以通过丙烯与分子氧用固体催化剂在温度200至400℃的多相催化气相氧化用经过丙烯醛的两步反应制备丙烯酸（参见例如DE-A 1 962 431，DE-A 2 943 707，DE-C 1 205 502，EP-A 2 575 655，EP-A 2 534 099，DE-B 2 251 364，EP-A 1 171 466，GB-C 1 450 986和EP-A 2 932 244）。使用的催化剂是以例如钼、铬、钒或碲元素的氧化物为基础的含氧多组分催化剂。

DE-C 2 136 396公开了通过用75%（重量）二苯醚和25%（重量）联苯的混合物的逆流吸收从丙烯或丙烯醛的催化氧化得到的反应气体中除去丙烯酸的方法。另外，DT-A 2 449 7800公开了通过在逆流吸收前面的直接冷凝器（骤冷设备）中部分蒸发溶剂冷却热的反应气体。该步骤和其他工艺步骤有关的问题是在设备中产生固体，降低了设备利用率。根据DE-A 4 308 087，通过将0.1-25%（重量）极性溶剂例如邻苯二甲酸二甲酯加入相对非极性的二苯醚和联苯的混合溶剂中可以减少产生的固体量。

除了上述的将含有丙烯酸的反应产物吸收于高沸点溶剂混合物中外，其他现有方法包括全部冷凝在催化氧化过程中生成的丙烯酸和反应水。生

成物是丙烯酸水溶液，其可以进一步通过用共沸剂蒸馏处理（参见DE-C 3 4 2 9 3 9 1，JA 1 1 2 4 7 6 6，JA 7 1 1 8 7 6 6，JA 7 1 1 8 9 6 6-R，JA 7 1 1 8 9 6 8-R，JA-7 2 4 1 8 8 5）或用萃取方法处理（参见DE-A 2 1 6 4 7 6 7，J 5 8 1 4 0-0 3 9，J 4 8 0 9 1 0 1 3）。在EP-A 5 5 1 1 1 1中，由催化气相氧化得到的丙烯酸和副产物的混合物与水在吸收塔中接触，得到的水溶液在与极性低沸点物例如水或乙酸形成共沸物的溶剂存在下蒸馏。DE-C 2 3 2 3 3 2 8描述了通过用特殊的有机溶剂混合物萃取从含水丙烯酸酯化废液或用丙烯或丙烯醛的氧化制备丙烯酸中生成的丙烯酸水溶液中除去丙烯酸的方法。

无论上述哪种丙烯酸的制备方法，可得到的丙烯酸的质量一般不能用于直接聚合。特别是催化气相氧化的副产物乙酸、丙酸和醛阻止了其进一步转化成聚丙烯酸。已知通过用AGHC（碳酸氢氨基胍）或 NH_2NH_2 处理（参见例如EP-A 2 7 0 9 9 9，PT-7 8 7 5 9-A，PT 8 1 8 7 6-A，US-3 7 2 5 8 0 8-S）和进一步蒸馏处理步骤（低沸点物蒸馏和丙烯酸提纯）除去醛。用该方法提纯的丙烯酸适于例如制备超吸收剂。还知道通过蒸馏从酯化后的丙烯酸酯中除去乙酸。

即使丙烯酸不用作制备聚丙烯酸的直接原料，在进一步加工前酯化（全世界生产大量的粗丙烯酸都是这样）时也要受上述组分乙醇、丙酸和醛影响。

实际上，几乎所有的对丙烯酸的进一步处理都受相同组分即乙酸、丙酸和醛的影响。由于高温和丙烯酸形成二聚物、低聚物或聚合物的强倾向性，丙烯酸的蒸馏存在问题。具有相近沸点的组分，特别是丙酸，在丙烯酸的蒸馏中不可能分离出来（丙烯酸沸点 141.6°C ，丙酸沸点 140.9°C ）。

本发明的目的是提供制备丙烯酸和丙烯酸酯的方法，因此，上述有影响的次要组分被除去，并根据需要可容易地得到不同等级的丙烯酸。

我们发现，本发明的目的由下述步骤达到：由丙烯和/或丙烯醛的催化气相氧化得到粗丙烯酸，接着溶剂吸收，精馏丙烯酸/溶剂混合物，用分级

动态和静态结晶提纯粗丙烯酸。

因此，本发明提供了制备丙烯酸和/或丙烯酸酯的方法，包括下列步骤：

- (a) 丙烯和/或丙烯醛的催化气相氧化成为丙烯酸，得到含有丙烯酸的气体反应产物；
- (b) 溶剂吸收反应产物；
- (c) 精馏含有反应产物的溶剂，得到粗丙烯酸和溶剂；
- (d) 用结晶法提纯粗丙烯酸；和
- (e) 任选酯化结晶的丙烯酸。

本发明还提供实施本发明方法的设备。本发明的优选方案在相应的从属权利要求中确定。

步骤 (a)：

根据本发明，丙烯和/或丙烯醛用分子氧的催化气相氧化生成丙烯酸的反应按照已知方法、特别是按照上述参考文献中描述的方法进行。反应优选在

200 - 400 °C 下进行。使用的多相催化剂优选以钼、铬、钒和/或碲的氧化物为基础的含氧多组分催化剂。

丙烯转化为丙烯酸的反应是强烈的放热反应。反应气体除了含有原料和产物外，还优选含有稀释气体，例如循环气（见下文）、常压氮和/或水蒸汽，反应气体仅可以吸收小部分反应热。虽然对使用的反应器的性质原则上无任何限制，但是最普遍的是使用装填氧化催化剂的管束热交换器。由于使用这种设备，反应中产生的大部分热由对流和辐射经冷却管壁而除去。

然而，步骤 (a) 不能得到纯丙烯酸，而是得到气体混合物，该气体混合物除了含有丙烯酸外，可含有作为共组分的未反应的丙烯醛和/或丙烯、水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳、氮、氧、乙酸、丙酸、甲醛、其他醛和马来酐。反应产物混合物通常含有，在各种情况下以总的反应混合物为基础计算，

0.05 - 1 % (重量) 丙烯和 0.05 - 1 % (重量) 丙烯醛，0.01 - 2

% (重量) 丙烷, 1 - 20 % (重量) 水蒸汽, 0.05 - 15 % (重量) 氧化碳, 10 - 90 (重量) 氮, 0.05 - 5 % (重量) 氧, 0.05 - 2 % (重量) 乙酸, 0.01 - 2 % (重量) 丙酸, 0.05 - 1 % (重量) 甲醛, 0.05 - 2 % (重量) 其他醛, 和 0.01 - 0.5 % (重量) 马来酐。

步骤 (b)

步骤 (b) 包括通过用溶剂吸收从反应气体中除去丙烯酸和部分其他组分。根据本发明, 合适的溶剂特别包括所有高沸点溶剂, 优选沸点高于 160 °C 的溶剂。特别适合的是二苯醚和联苯的混合物, 尤其是市场上可买到的 75 % (重量) 二苯醚和 25 % (重量) 联苯的混合物。

在本说明书中, 术语“高沸点物”、“中沸点物”和“低沸点物”及相应的定语“高沸点”、“中沸点”和“低沸点”分别表示沸点高于丙烯酸沸点的化合物 (高沸点物); 沸点与丙烯酸沸点大致相同的化合物 (中沸点物); 沸点低于丙烯酸沸点的化合物 (低沸点物)。

从步骤 (a) 中得到的热反应气体在吸收之前通过合适的设备例如直接冷凝器或骤冷设备中部分蒸发溶剂冷却。适于此目的设备包括文丘里洗涤器、泡罩塔或喷淋式冷凝器。步骤 (a) 反应气体中的高沸点组分冷凝在未汽化的溶剂中。另外, 溶剂的部分蒸发是溶剂的清洗步骤。在本发明的优选实施方案中, 流出的未汽化的溶剂, 优选占进入吸收塔溶剂量量的 1 - 10 % 被放出, 进行溶剂清洗步骤。该步骤包括蒸馏溶剂, 留下含有高沸点组分的剩余物, 必要时进一步浓缩, 可以清除掉, 例如焚烧掉。溶剂蒸馏用于避免溶剂液流中重的高沸点物过高的浓度。

吸收在逆流吸收塔中进行, 吸收塔优选装配阀、双流板, 使 (未汽化的) 溶剂向下流。气体反应产物和任何汽化的溶剂在塔的底部加入, 然后冷却至吸收温度。冷却优选通过冷却循环进行; 也就是说, 热溶剂从塔中放出, 在热交换器中冷却, 在高于其放出点的位置再加入塔中。除了丙烯酸外, 这些溶剂的冷却循环还将冷凝低、高和中沸点组分及汽化的溶剂。反应气流刚冷却至吸收温度, 实际的吸收便发生, 吸收反应气体中剩余的丙烯酸和部分低沸点组分。

剩余的未吸收的步骤 (a) 的反应气体进一步冷却, 以便可冷凝的部分低沸点组分, 特别是水、甲醛和乙酸, 可以通过冷凝进行分离。在下文中该冷凝液通称酸水。在下文中剩余的气流称为循环气, 主要由氮气、二氧化碳和未转化的原料组成。循环气优选部分作为稀释气体循环至反应步骤。

含有丙烯酸、高和中沸点组分及小部分低沸点组分的溶剂液流从步骤 (b) 中使用的塔的底部放出, 在本发明的优选的实施方案中该溶剂液流进行解吸。所述解吸优选在塔中在解吸气存在下进行, 该塔优选装配阀、双流板, 也可以装配乱堆的或有序的填料。使用的解吸气可以是任何惰性气体或气体混合物; 优选空气和氮气的混合物或循环气, 因为后者在步骤 (a) 中在部分溶剂汽化过程中得到。在解吸步骤中, 在循环到步骤 (a) 之前放出的部分循环气从载荷的溶剂中解吸大量低沸点物。由于在解吸过程中还解吸大量丙烯酸, 有经济意义的是, 不是放弃下文中称为解吸循环气的该气流, 而是将其循环, 例如循环至部分汽化溶剂的步骤中或吸收塔中。因为解吸气是部分循环气, 其还含有大量低沸点物。解吸塔的性能可以通过在解吸气加入塔中之前从其中除去低沸点物而提高。在技术上可以通过用在下述步骤 (c) 中回收的溶剂在逆流洗涤塔中提纯解吸气而达到此目的。

然后含有丙烯酸和基本上不含低沸点物的溶剂液流可以从解吸塔的底部放出。

步骤 (c):

在步骤 (c) 中, 丙烯酸与溶剂、中沸点组分和残余的低沸点组分一起精馏分离, 对于精馏, 原则上可以使用任何精馏塔。优选使用具有筛板例如由金属制造的双溢流筛板或单溢流筛板的塔。在精馏塔的精馏段, 蒸馏出丙烯酸, 除去溶剂和中沸点组分, 例如马来酐。为了降低丙烯酸中低沸点物的含量, 优选加长精馏塔的精馏段, 和从塔中以侧线馏分放出丙烯酸。丙烯酸无论纯度如何在下文中均称为粗丙烯酸。

在精馏塔的顶部, 在部分冷凝后富含低沸点物的液流被放出。但是,

由于该液流还含有丙烯酸，最好不放掉，而循环至吸收步骤（b）中。

在精馏塔的底部，放出不含低沸点物和几乎不含丙烯酸的溶剂，优选大部分循环至逆流洗涤塔中，在其中洗涤步骤（b）的解吸气，以便从解吸气中洗涤出低沸点物。然后将几乎不含丙烯酸的溶剂加入吸收塔中。

在本发明的优选实施方案中，还可能含有丙烯酸的酸水用少量几乎不含丙烯酸的溶剂萃取处理。在酸水萃取中，部分丙烯酸被萃取入溶剂中，因此从酸水中回收。反过来，酸水从溶剂液流中萃取极性中沸点组分，因此，避免了这些组分在溶剂循环中的聚集。得到的低沸点物和中沸点物的酸水液流可以浓缩，在要求环境保护时特别需要浓缩。这样甚至可以满足美国危险废物法的苛刻要求。

步骤（c）中得到的粗丙烯酸包括，在各种情况下均以粗丙烯酸为基础计算，优选98—99.8%（重量）、特别是98.5—99.5%（重量）丙烯酸，和0.2—2%（重量）、特别是0.5—1.5%（重量）杂质，例如乙酸、醛和马来酐。在需要时在纯度要求不很高时该丙烯酸可以用于酯化。

步骤（d）

在步骤（d）中从步骤（c）得到的粗丙烯酸用结晶、优选用动态结晶和静态结晶结合的分级结晶进一步提纯。对使用的动态结晶或静态结晶的类型无任何特殊限制。

在静态结晶中（例如US 3 597 164和FR 2 668 946）液相仅通过自然对流移动，而在动态结晶中液相通过强制对流移动。动态结晶可在全填充设备中通过形成强制流动（参见DE 2 606 364）或在冷却壁上使用滴流膜或降膜（DT 1 769 123和EP 2 185 455）进行。

根据本发明，提纯的粗丙烯酸优选以液相加入结晶器中，然后，与加入的液相组成不同的固相在冷却的表面上被凝结。当使用的丙烯酸的一定比例被凝结（优选50—80%，特别是60—70%）时，分离出剩余的液相。通过泵出剩余液相或使液相流出进行分离。结晶步骤后面可以是进一步提纯步骤，例如所说的结晶层的洗涤（参见DE 3 708 709）

或所说的熔化，即部分熔化污染的结晶区。如果要改进总体提纯效果，优选在结晶步骤后进行熔化提纯。

动态和静态结晶可以在一级或多级中进行。这里的多级方法优选根据逆流原则操作，在每级的结晶以后，结晶产物与剩余物分离，加入邻接的具有最高纯度的级中，而结晶剩余物加入邻接的具有最低纯度的级中。通常，产生比加入的粗丙烯酸溶液纯度高的结晶产物的所有级称为提纯级，而所有其他级称为解吸级。

多级结晶优选在相同的结晶器中依次将各个分级级分（结晶产物和熔融物或结晶剩余物）分别储存在容器中进行。为使产物损失减至最小，寻求高结晶收率。但是，可得到的最大收率受丙烯酸和其共同组分间的低共熔点的位置限制。如果在结晶中形成低共熔组合物，则丙烯酸和相应的杂质/共同组分不能再发生分离。用不同纯度的丙烯酸的结晶试验表明，即使杂质浓度低于低共熔组合物中的浓度，动态结晶也仅产生薄的附着结晶层。因此，建议将动态结晶的剩余熔融物在如EP 0 616 998中描述的静态结晶中进一步处理。因为结晶层形成很慢，静态结晶产生良好的附着结晶层，提纯效果良好。根据上述逆流原则，将静态结晶级结合到全过程中。也就是说，具有最高纯度的静态结晶产物加入产生具有最低纯度的动态结晶产物的结晶级中，而具有最低纯度的动态结晶剩余的熔融物加入由静态结晶产生最纯结晶的结晶级中。

动态结晶优选全填充设备或用降膜或滴流膜进行。这两种方法特别快速和有效。需要的结晶级数目取决于希望的纯度，其可容易地确定。优选在结晶开始前凝结晶种层。

步骤 (e) :

如果需要，在步骤 (d) 中得到的纯丙烯酸用已知方法酯化。

所述方法和设备参考附图描述，附图说明本发明的优选实施方案。

在附图中：

图1表示根据本发明方法的示意流程图。

图2表示根据本发明设备的相互连接图。

参考图1，基本由氮气、氧化碳和未转化的原料组成的循环气经压缩

后与丙烯和空气一起加入反应器中，在该反应器中丙烯多相催化氧化成丙烯醛。得到的中间反应气与另外的空气一起进料，以便可以在第二反应器中进行丙烯醛的多相催化氧化。

得到的包括丙烯酸的热的反应产物在经吸收步骤前通过在直接冷凝器K 9中的溶剂部分蒸发来冷却，反应产物中的高沸点组分冷凝于未汽化的溶剂中。由直接冷凝器K 9泄出的部分液流经溶剂蒸馏，蒸出溶剂，留下高沸点组分。后者可以进一步浓缩，和例如用焚烧除去。

在塔K 10中（未气化的）溶剂向下流动，而汽化的溶剂和气体反应产物在该塔底部加入塔K 10中，然后冷却至吸收温度。冷却通过冷却循环（未标出）进行。汽化的溶剂和丙烯酸和所有高沸点和中沸点组分在这些冷却循环中冷凝。在全部反应气流冷却至吸收温度后开始出现实际的吸收。反应气体中留下的剩余的丙烯酸和部分低沸点组分被吸收。然后，未吸收的留下的反应气体进一步冷却，以便可冷凝的部分低沸点组分可以从气流中分离，如图1所示的酸水冷却。在下文中该冷凝液称为酸水。剩余的气流、循环气 可以部分作为稀释气体循环至图1的反应步骤中。

含有丙烯酸和共同组分的溶剂从塔K 10的底部放出，加入解吸塔K 20中。在塔K 20中，用从大部分低沸点物氧化步骤得到的部分循环气解吸负载的溶剂。由于大量丙烯酸被解吸，将该气流循环，例如返回直流冷凝器K 9中。

为了提高塔K 20的解吸性能，在解吸气中存在的低沸点物被除去后再将解吸气再进入塔K20中。在技术上通过在逆流洗涤塔K 19中用从下述的塔K 30得到的回收溶剂洗涤解吸气可便利地除去其中的低沸点物。

在下一个工艺步骤中含有丙烯酸和基本上不含低沸点物的溶剂液流从解吸塔K 20底部放出，加入精馏塔K 30中，塔K 30优选是筛板塔。高沸点溶剂和中沸点组分，例如马来酐，聚集在塔K 30的底部。由于在塔K 30顶部放出的丙烯酸还含有显著量低沸点组分，低沸点物的含量优选通过进一步延长塔K 30的精馏段而降低，丙烯酸以侧线馏分从该塔中放出。所述丙烯酸通称粗丙烯酸。

在精馏塔K 30的顶部放出的富含轻组分的物流还含有丙烯酸，因

此, 优选循环回吸收塔K 1 0。

从精馏塔K 3 0底部放出的溶剂不含低沸点物和几乎不含丙烯酸, 绝大部分加入上述的逆流洗涤塔K 1 9中, 以便低沸点物从进入解吸塔K 2 0的解吸气流中洗涤出来。几乎不含丙烯酸的溶剂加入吸收塔K 1 0中。小部分从精馏塔K 3 0底部放出的几乎不含丙烯酸的溶剂用于进行还含有丙烯酸的酸水溶液的萃取处理。在酸水萃取中, 从酸水中回收部分丙烯酸, 另一方面, 酸水也从流出的溶剂液流中萃取所有极性组分。得到的酸水可以预先汽化, 然后焚烧。

由精馏塔K 3 0的侧线得到的粗丙烯酸进行动态结晶和静态结晶。根据需要的丙烯酸的纯度要求, 可仅进行动态结晶。动态结晶用全填充管或降膜进行。结晶级的数目随需要的丙烯酸的纯度而变化。优选的动态结晶器的结构像热交换器。在需要时, 得到的纯丙烯酸可以用醇酯化, 形成需要的丙烯酸酯。

因此, 本发明的方法具有下述优点:

- 通过结合使用动态和静态结晶收率, 使损失较低;
- 较好的酸和酯的质量, 因为丙酸可通过结晶分离。在丙烯酸酯制备步骤中丙酸被酯化成恶臭的丙酸酯, 因此, 丙酸酯在最终产物中无论如何都是讨厌的。
- 不需要加入化学试剂除去醛;
- 在酸加工成酯时不需要乙酸酯的蒸馏;
- 在酯化步骤中醇消耗较低。

下面实施例说明本发明的优选方案。

每小时制备4 2 6 g 丙烯酸的小型设备。设备的相互连接、使用的流速和操作参数见图2。该图说明具有相同符号的图1设备的分离步骤。丙烯酸用氧经丙烯醛的氧化在两个串联的有2.5 m长催化剂床的直径2 6 m m的反应管中进行。第一反应管装填E P 5 7 5 8 9 7中描述的表面浸渍的催化剂, 第二反应管含有E P 6 0 9 7 5 0中描述的表面浸渍的催化剂。塔K 1 0、K 2 0和K 3 0是直径5 0 m m的光泽整理的或恒温的实验室塔。直接冷凝器K 9是文丘里洗涤器。标K 1 0和K 2 0装备5 m m

金属旋管。精馏塔K 3 0 装备金属制的筛板（双流板）。筛板的孔应能形成泡沫层。

动态结晶

动态结晶在D E - A 2 6 0 6 3 6 4 (B A S F) 中描述的结晶器中用全填充管进行。结晶器的参数如下:

- 每通道一根管（内径2 6 m m）的双通道,
 - 管长5 m,
 - 第一循环泵是用速度控制的离心泵;
 - 设备体积, 在第一侧为约1 1 L
 - 凝结率约4 5 % (凝结率=凝结产物量/原熔融物量)
 - 四级容器, 每个体积1 0 0 L
 - 设备温度由冷却单元和经过热交换器的4 巴蒸汽控制。
- 设备由工艺过程的控制系统控制, 一级的程序顺序如下:

- 1、充满第一循环。
- 2、放空第一循环, 凝结晶种层。
- 3、提高温度至低于熔点约2 ℃。
- 4、充满第一循环直至结晶出现。
- 5、结晶（温度程序）。
- 6、在结晶结束时泵出剩余的熔融物。
- 7、提高温度至结晶层融化。
- 8、泵出融化的结晶产物。
- 9、开始新一级。

温度、压力、体积流量取决于操作的级。

静态层结晶

为此目的使用的设备是用玻璃制的内径8 0 m m和长1 m的管状结晶器。结晶器的温度由玻璃制的夹套控制。结晶器的填充量是2.0 - 5.0 L（是可变的）。设备的温度由程控恒温器控制。凝结率（融化后）约5 0

%。一级的程序顺序如下：

- 1、充满结晶器；
- 2、将装有内容物的设备的温度调节至高于熔融温度约 1K；
- 3、结晶（温度程序）；
- 4、结晶结束后放出剩余熔融物；
- 5、熔化（温度程序）；
- 6、熔化结晶产物；
- 7、开始新一级。

温度取决于操作的级。

本发明的制备丙烯酸的设备，按照下列顺序包括：

- 至少一个催化气相反应的反应器；
- 吸收塔；
- 精馏塔；
- 至少一个动态结晶器和至少一个静态结晶器；和
- 至少一个中间储存器。

优选地，本发明的制备丙烯酸的设备有一个或多个下列特征：

一部分汽化溶剂的直接冷凝器装在催化气相反应器和吸收塔之间；

- 吸收塔制成逆流吸收塔；
- 解吸塔装在吸收塔和精馏塔之间；
- 精馏塔装备筛板；
- 动态结晶器和/或静态结晶器以热交换器的形式制成。

实施例 1

由精馏塔 K30 的侧线放出的 426g/h 粗丙烯酸，其质量如下面表 1 所示。

实施例 2

实施例 1 中所述的粗丙烯酸在一个上述动态结晶级中提纯。得到的纯丙烯酸纯度为 99.95%(重量)，含有丙酸 51ppm(重量)，乙酸 345ppm(重量)。提纯级的结晶剩余物进一步在三个动态结

晶级和两个静态结晶级中处理。这样得到的纯丙烯酸的纯度由下表所示。

表

丙烯酸类型	丙烯酸% (重量)	丙酸 ppm	乙酸 ppm
粗丙烯酸	99.7	203	2000
纯丙烯酸	99.95	51	345

正如从表中看到的，动态结晶和静态结晶结合使用，得到很纯的丙烯酸。更具体地说，丙酸含量（在丙烯酸酯制备中得到恶臭的丙酸酯）降低至原来量的四分之一，这是即使用过高的费用的精馏也不可能得到的。

丙烯酸和丙烯酸酯的制备

图 1

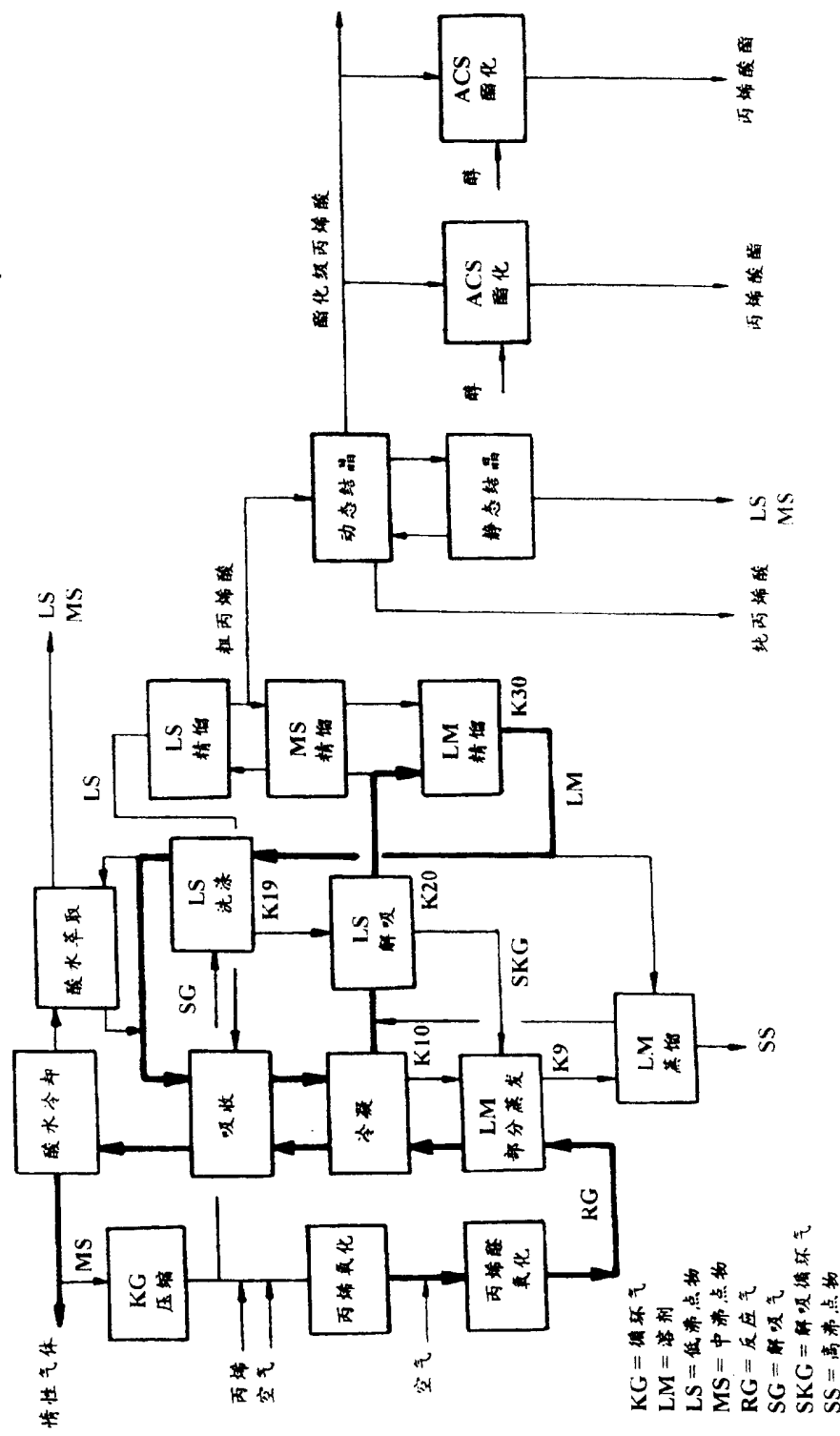


图 2

