

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/48

C07C 57/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00815659.X

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1185201C

[22] 申请日 2000.9.12 [21] 申请号 00815659.X

[30] 优先权

[32] 1999.9.14 [33] FR [31] 99/11483

[86] 国际申请 PCT/FR2000/002505 2000.9.12

[87] 国际公布 WO2001/019769 法 2001.3.22

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.14

[71] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 M·福科尼特 D·劳伦特

M·斯托亚诺维克

审查员 戴年珍

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

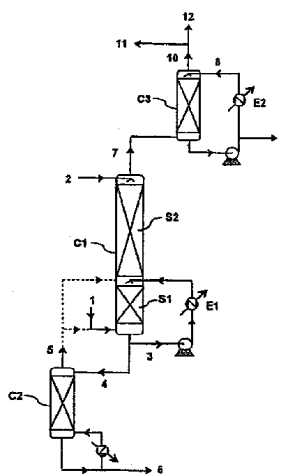
代理人 马崇德 罗才希

权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称 氧化丙烯和/或丙烯醛所得到的丙烯酸
的纯化方法

[57] 摘要

由丙烯，必要时，最后的氧化产物，丙烯酸、丙烯醛、水蒸汽、醋酸和重产物组成的气体反应混合物 1，加到吸收塔 C1 底部，以逆流方式在所述的塔 C1 顶部往该塔 C1 加入一种疏水吸收重溶剂。在塔 C1 顶部得到由丙烯和最后氧化产物，大量水和醋酸以及丙烯醛构成的气流 7；以及在塔 C1 底部，得到由丙烯酸、重溶剂、重产物和少量醋酸和水构成的物流 4。把气流 7 送入热交换器 C3，在该热交换器 C3 中，它与 C3 顶部加入的下行液流 8 接触，液流 8 由一部分预先冷却的 C3 循环底流 9 构成，以便在顶部得到一种气流 10，它含有原料流 7 中存在的化合物，只是没有最大部分的水和全部的醋酸，它们在 C3 底流 9 中已被除去。



1. 一种采用催化法或氧化还原法氧化丙烯和/或丙烯醛气态基质所得到的丙烯酸的纯化方法，当基质含有丙烯、最后的氧化产物，丙烯酸、丙烯醛、水蒸汽、醋酸和副反应的重产物时，来自所述反应的所述气体混合物(1)基本上由丙烯构成，其特征在于：

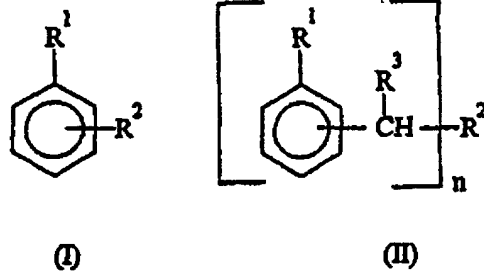
- 向吸收塔(C1)底部加入反应气体混合物(1)，以逆流方式在所述的塔顶部往该塔加入至少一种疏水吸收重溶剂，以便：
 - 在所述塔(C1)顶部，得到由丙烯和该混合物(1)最后氧化产物，大量水和醋酸以及丙烯醛构成的气流(7)；以及
 - 在所述塔(C1)底部，得到由丙烯酸、一种或多种疏水吸收重溶剂、副反应的重产物、少量醋酸和水以及聚合抑制剂构成的物流(4)；
- 把所述吸收塔(C1)顶部的气流(7)送入热交换器(C3)，在该热交换器(C3)中，它与在所述热交换器(C3)顶部加入的下行液流(8)充分接触，所述的液流(8)由一部分预先冷却的热交换器(C3)循环底流(9)构成，以便在热交换器(C3)顶部得到一种气流(10)，该气流为所述热交换器(C3)原料流(7)中存在的化合物，只是没有最大部分的水和全部的醋酸，它们在热交换器(C3)底流(9)中已被除去；

其中：

所述吸收塔(C1)包括：

- 在其下部，至少一个配置通过外交换器(E1)的循环系统的冷却段(S1)，在所述的一个或多个段(S1)下部回收物流(4)的一部分(3)，以便将其物流送到所述的一个或多个段(S1)的顶部；以及
- 在其上部，气体混合物(1)的吸收和精馏段(S2)；

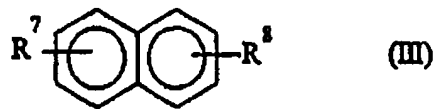
所述疏水吸收重溶剂为至少一种不水解的疏水芳族化合物，选自用下述通式(I)或(II)表示的化合物：



式中:

- R¹代表氢或 C₁-C₄烷基;
- R²代表 C₃-C₈烷基、-O-R⁴、-O-Ph-(R⁵)-R⁶或-Ph-(R⁵)-R⁶; 其中 R⁴代表 C₃-C₈烷基, R⁵和 R⁶每个各自代表氢或 C₁-C₄烷基, Ph 代表苯核;
- R³代表氢或 C₁-C₄烷基; 以及
- n 是 1 或 2;

以及用下述通式(III)表示的化合物:



式中:

- R⁷代表氢或 C₁-C₄烷基; 以及
- R⁸代表 C₁-C₄烷基; 和

所述疏水芳族化合物具有:

- 在大气压下的沸点是 260-380℃;
- 结晶温度低于 35℃, 以及
- 在温度 30-80℃ 范围内, 粘度低于 10 毫帕·秒。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于选择一种沸点为 270-320℃ 的疏水芳族化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于选择一种结晶温度低于 0℃ 的疏水芳族化合物。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于往吸收塔(C1)中加入一种或多种纯溶剂和/或一种或多种来自后面纯化步骤所得到的一

种或多种循环流的溶剂。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于所述吸收在大气压下或接近大气压的压力下，以及在用于加入一种或多种疏水吸收重溶剂的温度 20-100℃下，在塔(C1)中进行。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于在至少一种聚合抑制剂存在下在塔(C1)中进行吸收，其中所述抑制剂选自酚衍生物、吩噻嗪及其衍生物、醌类、硫代氨基甲酸金属盐、具有亚硝基的化合物以及胺类。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述酚衍生物选自氢醌及其衍生物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于所述酚衍生物为氢醌甲醚。

9. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述吩噻嗪及其衍生物为亚甲基蓝。

10. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述醌类为苯醌。

11. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述硫代氨基甲酸金属盐为二丁基二硫代氨基甲酸铜。

12. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述具有亚硝基的化合物为 N-亚硝基苯基羟胺。

13. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述胺类为对苯二胺衍生物。

14. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于将来自塔(C1)的物流(4)加入蒸馏塔(C2)中，在其中进行蒸馏以便：

- 在塔顶，得到一个由轻杂质构成的物流(5)，将该物流送到吸收塔(C1)的下部；以及
- 在塔底，得到一个由在一种或多种疏水吸收重溶剂中溶解的丙烯酸、少量醋酸、副反应的重产物和一种或多种聚合抑制剂构成的物流(6)。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于在压力 2.66×10^3 帕至 3.33×10^4 帕和塔顶温度 40-90℃以及塔底温度 60-150℃下在蒸馏塔(C2)中进行蒸馏。

16. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于热交换器(C3)是一种直接接触式冷凝器或一种部分冷凝塔。

17. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于气流(10)至少部分地循环到反应步骤。

18. 根据权利要求 1-17 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在热交换器(C3)中, 在大气压或在接近大气压的压力下, 在塔顶温度 30-90℃下进行操作, 在热交换器(C3)除去的水的百分数是 20-80 重量%。

氧化丙烯和/或丙烯醛所得到的丙烯酸的纯化方法

5 本发明涉及一种采用催化法或氧化还原法，氧化丙烯和/或丙烯醛所得到的丙烯酸的纯化方法。

一般合成丙烯酸的基本方法应用了用含有氧的混合物催化氧化丙烯的反应。这个反应一般在气相中进行，往往分两步进行：

- 第一步将丙烯基本定量地氧化成富含丙烯醛的混合物，其中丙烯酸是少量的；
- 10 · 第二步完成丙烯醛向丙烯酸的转化。

这两个步骤的反应条件是不同的，因此需要非常精确地调节反应器的运行参数。

该反应也可以在只是一个反应器中进行，但是，在这种情况下，分离与循环使用在氧化步骤中产生的大量丙烯醛是必不可少的。

- 15 在法国专利申请 FR-A-2 760 008 和 2 760 009 中描述过氧化还原法：首先涉及生产丙烯酸的第一个步骤，即在无分子氧存在下，让丙烯通过特别的混合氧化物固体组合物，该组合物起作氧化还原系统的作用，并且提供该反应所必需的氧，通过气相氧化丙烯生产丙烯醛；其次涉及生产丙烯酸的第二个步骤，按照这个步骤，让丙烯醛和
- 20 水蒸汽，必要的话，以及惰性气体的气体混合物，与特别的混合氧化物固体组合物反应，该组合物起作氧化还原系统的作用，并且提供该反应所必需的氧。

- 25 原则上，这些反应在多管式反应器中进行，这些方法是所谓的催化剂“固定床”（传统的催化法）或活性固体“固定床”（新的氧化还原法）。

对于上述的每个步骤（使用丙烯生产丙烯醛和使用丙烯醛生产丙烯酸），人们还知道一种所谓的“移动床”方法，该床由用二氧化硅包裹的上述活性固体组成，该反应在上升管类反应器中进行。

- 30 所陈述的两个氧化方法（催化法和氧化还原法）生产出反应气相混合物，其一部分组分是共同的。这种混合物组成如下：

- 一方面，在标准压力与温度下未冷凝的化合物：未转化的丙烯，如一氧化碳、二氧化碳等最终氧化产物，丙烷或在所用的丙烯中作为

杂质而任选存在的其它烷烃；以及

- 另一方面，在大气压和接近环境温度的温度下是液体的可冷凝化合物；

· 丙烯酸；

5 · “轻”有机化合物，即沸点比丙烯酸低的化合物、反应水、未转化的丙烯醛以及来自竞争的氧化反应的化合物，比如醋酸、甲醛等；以及

· “重”有机化合物，即沸点比丙烯酸高的化合物：马来酸酐、糠醛、苯甲醛等。

10 除了这些在两个方法中共同的化合物以外，由氧化还原方法进行丙烯氧化反应所得到的气体混合物，其组成明显不同于催化方法，前者的特征是丙烯或丙烯醛氧化的步骤和活性固体的再氧化是分离的，而在后一个反应中，丙烯或丙烯醛的氧化与催化剂的再氧化是同时进行的。因此，由于丙烯氧化步骤（在没有空气或有少量空气下）和用
15 空气使活性固体再生的步骤是分离的，所以氧化还原方法的反应气体不含有氮气，而氮气构成传统的催化氧化方法的主要不凝惰性化合物。因此，在氧化还原反应中大大减小了惰性化合物的体积。

另外，与催化剂方法相反，在氧化还原方法中遇到的反应物的转化是不完全的，气体混合物中含有不可忽略量未转化丙烯；而在来自
20 氧化还原反应器的气体中水和丙烯醛的浓度也更高。

由于这些特点，此方法的赢利性就在于定量地回收未反应的丙烯和丙烯醛。相反应该部分吹除水蒸气以避免其在送入反应器中的气体回路中累积。

但是这些宗旨在传统的催化反应情况下也总是备受关注的。

25 本发明的目的就是提供一种丙烯酸的提纯方法，该方法能够由吸收塔塔顶的不凝气中选择性地和定量地回收未转化的反应物（丙烯、丙烯醛），以循环到反应步骤中，并分离出足够量的水，从而避免其在由为反应器引入新鲜气体和循环气体构成的回路中累积。

30 在文献中叙述的提纯方法包括将来自反应的气体混合物冷凝和借助于水或重疏水溶剂进行逆流洗涤以提取这些有机化合物。

法国专利 1,558,432 叙述的方法包括借助于高沸点的脂族或芳族酸的酯或者磷酸三丁酯或磷酸三甲酚酯，通过逆流吸收，由丙烯或丙

烯醛氧化反应的气体中分离出丙烯酸。在此吸收步骤的出口，在第一蒸馏塔的塔顶除掉轻组分(丙烯醛、甲醛)，而第二个蒸馏塔能够在塔顶得到比现有技术中更浓的丙烯酸水溶液。要求保护的溶剂是相对极性的，因此，由吸收步骤得到的粗制丙烯酸溶液还富含水。这样使得该方法不怎么吸引人，因为最后水的分离还需要一些费钱的操作。

5 法国专利 FR2 002 126 描述了在使用由丙烯酸生产酯的纯化塔底所回收的高沸点馏分混合物的应用，该混合物主要含有马来酸酯、聚丙烯酸和聚丙烯酸酯。该方法能够在蒸馏塔顶仅一步就可除去最大部分的低沸点化合物，例如丙烯醛、甲醛、水和醋酸。然而，这种丙烯酸酯的生产方法不适合于生产纯丙烯酸，特别是由于在开始的粗制丙烯酸混合物中存在着在吸收段中循环的酯化衍生物。

10 法国专利 FR 2 146 386 描述了使用由联苯和二苯基醚构成的重疏水溶剂，通过吸收所得到的丙烯酸的纯化方法。法国专利 FR 2 196 986 描述了使用由沸点高于 160℃ 的羧酸酯构成的溶剂，通过吸收所得到的丙烯酸的纯化方法。作为溶剂实例，列举邻苯二甲酸二乙酯。美国专利 US 5 426 221 描述了使用由联苯、二苯基醚和邻苯二甲酸二甲酯构成的重疏水溶剂混合物，通过吸收所得到的丙烯酸的纯化方法。这三份专利能够在提取段后得到无水的除去大部分轻有机产物的溶液，该轻有机产物是起始的气体混合物(丙烯醛、甲醛、醋酸)，于是明显地有利于以后的丙烯酸纯化。它们没有描述回收丙烯醛，也没有描述为了它们在反应段中循环而除去未吸收气体中的水。

20 另外，使用相对极性的羧酸酯类溶剂的主要缺陷是促成通过导致酯离解成其羧酸和相应的醇的水解副反应生成新杂质，该醇可能增加与丙烯酸反应，产生上述醇的丙烯酸酯。因此在水存在下，邻苯二甲酸二甲酯进行了通过吸收段热量促进的水解副反应。这个副反应导致生成新杂质，如邻苯二甲酸酐和甲醇，它们与丙烯酸反应生成相应的酯(丙烯酸甲酯)。这些生成的杂质使以后的丙烯酸纯化步骤复杂化。

30 法国专利 FR 2 287 437 描述了一种回收丙烯酸的方法，其中使用从塔底取出的一部分循环物流送到该塔顶部的液流，在该塔中以逆流方式吸收反应气体中含有的丙烯酸。向下流动的液流的温度低于气流的露点，与这个温度的差不超过 15℃。这个方法能够分离主要的丙烯醛，除去在塔顶回收气体中的丙烯醛，同时制约了在这些气体中丙烯

酸的损失。还从试验上描述了在用水吸收范围内的这种方法。它的主要缺陷是得到非常稀的粗制丙烯酸水溶液(在实施例1中丙烯酸水溶液浓度为2%)，因为主要的水都是在塔底回收的。在这种假设中，使用这些溶液获得纯的丙烯酸需要非常昂贵的脱水处理，另外，所描述的方法不能应用于采用重溶剂吸收使塔顶不造成丙烯酸大量损失的范围里。

欧洲专利 EP 706 986 叙述了一种借助于重疏水溶剂通过吸收来回收丙烯酸的方法，在该方法中，位于重溶剂吸收塔塔顶的水吸收段能够除掉含有未吸收化合物，在注入冷却水的温度下可以冷凝的各种组分(丙烯醛理所当然这些组分中的一员)的气流，而且在残留气体中可以只排出惰性稀释气体(主要是氮气)以及最终氧化的气体(CO, CO₂)。该方法没有描述丙烯醛能循环到反应段的条件。

令人惊奇地，本申请公司发现了，在某些条件下，有可能选择性地除去来自吸收塔的气体中含有的主要的水，使用这种塔，还可能选择性除去存在于这些气体中的未吸收的有机化合物，特别是醋酸，而不用冷凝未转化的贵重反应物(丙烯，丙烯醛)，因此，它们很容易地循环到反应段中。本发明的方法，由于在反应段实际上定量地回收和循环了未转化的反应物，从而提供了一个很有吸引力的由丙烯和/或丙烯醛氧化制取丙烯酸的方法，此方法特别是在没有氧或只有少量氧存在下，由丙烯和丙烯醛经不完全的转化，通过氧化还原的途径而实施的。

本发明方法的另一个重要优点源于这个事实，即由于选择性除去水，可以从未冷凝的残留气体中浓缩出其可回收的组分。因此，一方面，循环到该反应的物流，其丙烯和丙烯醛更加浓缩，这样提高了反应的产率。另一方面，这种浓缩作用还能够降低为避免最后不冷凝氧化化合物(一氧化碳和二氧化碳)积累所需要的残留气体的吹除流量，由此减少了贵重材料的损失。最后，由于来自吸收塔的残留气体混合物流除去了最大部分的水，该气流具有净增加的热值，这使得有可能将其在生产的蒸汽锅炉中分解，或有可能将其作为燃料再使用，这样使得该方法与现有的一般方法相比更经济。

本发明涉及一种采用催化法或氧化还原法氧化丙烯和/或丙烯醛气态基质所得到的丙烯酸的纯化方法，当基质含有丙烯、最后的氧化

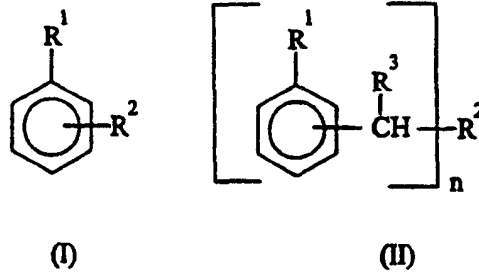
产物，丙烯酸、丙烯醛、水蒸汽、醋酸和副反应的重产物时，来自所述反应的所述气体混合物基本上由丙烯构成，其特征在于：

- 向吸收塔 C1 底加入气体反应混合物，以逆流方式在塔顶往其塔加入至少一种疏水吸收重溶剂，以便：
 - 5 - 在所述塔 C1 顶，得到由丙烯和该混合物最后氧化产物，大量水和醋酸以及丙烯醛构成的气流；以及
 - 在所述塔 C1 底，得到由丙烯酸、一种或多种吸收重溶剂、副反应重产物和少量醋酸和水构成的物流；
- 把所述吸收塔 C1 顶部的气流加入热交换器 C3，在该热交换器 C3 中，
10 它与在所述热交换器 C3 顶部加入的下行液流充分接触，所述的液流由一部分预先冷却的热交换器 C3 循环底流构成，以便在热交换器 C3 顶部得到一种气流，该气流含有热交换器 C3 供料物流中存在的化合物，只是没有最大部分的水和全部的醋酸，它们在热交换器 C3 底部物流中已被除去。
- 15 反应气体一般地具有下述组成(以体积计)：
 - 3-20%，特别地 7-10%丙烯酸；
 - 10-45%，特别地 15-30%水；
 - 0.1-1%，特别地 0.3-0.4%醋酸；
 - 0.1-6%，特别地 1-3%丙烯醛；以及
 - 20 - 40-80%，特别地 50-70%不冷凝物。

特别地使用一种或多种疏水吸收重溶剂，该溶剂在大气压下的沸点高于 200℃。特别地，使用至少一种不水解的疏水芳族化合物作为疏水吸收重溶剂，该化合物具有：

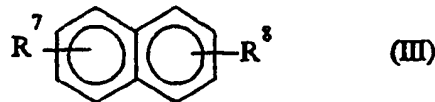
- 在大气压下的沸点是 260-380℃，优选地是 270-320℃；
- 25 - 结晶温度低于 35℃，优选地低于 0℃；以及
- 在温度 30-80℃ 范围内，粘度低于 10 毫帕·秒 (mPa·s)。

一种或多种疏水芳族化合物特别地选自用下述通式 (I) 或 (II) 表示的化合物：



式中:

- R¹ 代表氢、C₁-C₄ 烷基或环烷基;
- 5 - R² 代表 C₃-C₈ 烷基、环烷基、-O-R⁴ (其中 R⁴ 代表 C₃-C₈ 烷基或环烷基)、
-O-Ph-(R⁵)-R⁶ 或 -Ph-(R⁵)-R⁶ (其中 R⁵ 和 R⁶ 每个各自代表氢或 C₁-C₄ 烷基) (Ph 代表苯核);
- R³ 代表氢或 C₁-C₄ 烷基; 以及
- n 是 1 或 2;
- 10 以及用下述通式 (III) 表示的化合物:



式中:

- R⁷ 代表氢或 C₁-C₄ 烷基; 以及
- 15 - R⁸ 代表 C₁-C₄ 烷基。

优选地, 在这组中选择呈单个异构体或异构体混合物形式的二甲苯基醚, 该醚具有下述优点:

- 只是一个组分 (没有采用蒸馏分离的问题);
- 在吸收-汽提步骤易于分离轻组分 (主要是醋酸), 在下面的塔中易于
- 20 分离重组分;
- 凝固点非常低 (-54℃), 这样避免了冷却时出现的任何结晶问题。

可以往吸收塔 C1 加入一种或多种纯溶剂和/或一种或多种来自后面纯化步骤所得到的一种或多种循环物流的溶剂。

根据本发明特定的另外一些实施方式:

- 25 - 使用吸收塔 C1, 该塔包括:

- 在其下部，至少一个配置通过外交换器 E1 的循环系统的冷却段 S1，冷却在所述的一个或多个段 S1 下部回收的一部分物流，以便将该物流送到所述的一个或多个段 S1 的顶部；以及
 - 在其上部，气体混合物的吸收和精馏段 S2；
- 5 - 在大气压或接近大气压，与加入一种或多种溶剂的温度为 20-100℃下，在塔 C1 中进行吸收；
- 在至少一种聚合抑制剂存在下在塔 C1 中进行吸收；该抑制剂特别选自酚衍生物，例如氢醌及其衍生物，像氢醌甲醚、吩噻嗪及其衍生物，如亚甲蓝、醌类，例如苯醌、硫代氨基甲酸金属盐，例如二丁基二硫
- 10 代氨基甲酸铜、具有亚硝基的化合物，例如 N-亚硝基苯基羟胺、胺类，例如对苯二胺衍生物。一种或多种抑制剂可随疏水吸收溶剂一起加入。

根据本发明的特定实施方式，将来自塔 C1 的物流加入蒸馏塔 C2 中，在其中进行蒸馏以便：

- 15 - 在塔顶得到一个由轻杂质构成的物流，将该物流送到吸收塔 C1 的下部；以及
- 在塔底得到一个由在一种或多种吸收溶剂中溶解的丙烯酸、少量醋酸、副反应的重产物和一种或多种聚合抑制剂构成的物流。

有利地，在蒸馏塔 C2 中在压力 2.66×10^3 帕至 3.33×10^4 帕（即 20-250 毫米汞柱）和塔顶温度 40-90℃以及塔底温度 60-150℃下进行蒸

20 馏。

热交换器 C3 尤其是一种直接接触式冷凝器或一种部分冷凝塔。

另外，有利地考虑到在热交换器 C3 顶部得到的气流至少部分地循环到反应段。

25 可以在热交换器 C3 中，在大气压或在接近大气压的压力下，在塔顶温度 30-90℃，优选地是 50-80℃进行这种操作。在热交换器 C3 除去水的百分数具体是 20-80 重量%，特别是 30-70 重量%。

唯一的附图 1 表示了实施本发明方法的设备示意图。

这个设备包括吸收塔 C1、蒸馏塔 C2 和部分冷凝塔 C3。

30 吸收塔 C1

在吸收塔 C1 底部，加入物流 1，该物流由来自没有氧时丙烯和丙烯醛氧化的气体反应混合物构成，基本组成如下：

- 一方面, 在该塔运行的压力条件下不冷凝的化合物:

- 丙烯;
- 最后氧化产物: CO, CO₂;

- 另一方面, 可冷凝的化合物:

- 5
- 丙烯酸;
 - 丙烯醛;
 - 水蒸汽;
 - 醋酸;
 - 非常少量的较重副反应产物。

10 将在大气压下沸点高于 200℃ 的重疏水溶剂组成的物流 2 以逆流的方式从塔顶送入吸收塔 C1。

优选地, 吸收塔 C1 包括:

- 在其下部分, 一个或多个配置有通过外换热器 E1 的循环系统的冷却段 S1, 在 S1 下部分回收物流 4 的一部分 3, 以便将其送到这个段的顶部;
- 15 - 在其上部分, 进行吸收和混合物精馏操作的段 S2。

在段 S2 的上面加入溶剂 2。加入的溶剂可以是纯化合物或来自在后面纯化步骤中得到的循环产物。

优选地, 吸收塔 C1 在接近大气压的压力下运行。

在吸收塔 C1 底得到的物流 4 基本组成如下:

- 20
- 丙烯酸;
 - 溶剂;
 - 少量的醋酸和水; 以及
 - 稳定剂(聚合抑制剂)。

蒸馏塔 C2

25 有利地, 将物流 4 送到蒸馏塔 C2 以去除该物流中的轻杂质, 在塔中, 这些杂质与少量醋酸和溶剂一起除去。

如此得到的物流 5 在位于吸收塔 C1 下部分一个地方送进塔中, 优选地在其中一个冷却段 S1 顶部或底部的地方送进塔中。

在蒸馏塔 C2 底得到的物流 6 这时基本组成如下:

- 30
- 在溶剂中的丙烯酸溶液;
 - 很小比例的醋酸; 以及
 - 在反应气流中以非常少量存在的来自副反应的重杂质。

有利地，蒸馏塔 C2 在减压下运行。

部分冷凝塔 C3

来自吸收塔 C1 的气流 7 含有开始已存在于反应气体中的未被吸收的化合物：

- 5 - 在塔运行的压力下未冷凝的产物：丙烯、CO、CO₂；
- 水；
- 丙烯醛；
- 醋酸。

把这种物流 7 送到塔 C3 底部，在此处这种气体混合物与在塔 C3 顶部加入的下行液流物流 8 紧密接触，该物流 8 由通过外部换热器 E2 预先冷却的塔 C3 底部物流 9 的一部分循环物流 9 构成。

在塔 C3 顶部的气流 10 含有塔 C3 进料(物流 7)中存在的化合物，只是不包含最大部分的水和全部醋酸，该醋酸在物流 9 中被除去。

物流 10 主要部分有利地循环到反应段(物流 11)，以便将其含有的贵重反应物转化。可以稍微对这种物流(物流 12)进行吹扫，以便避免在由最后丙烯氧化得到的不冷凝化合物如此构成的回路中积累：CO、CO₂。

有利地，塔 C3 在接近大气压的压力下运行。

下面的实施例说明本发明，而不限制其保护范围。在这些实施例中，除非另外指出，百分数是重量百分数。

20 在这些实施例中使用的气体混合物具有的组成，与由在用丙烯生产丙烯酸条件下运行的移动催化床氧化反应器得到的气体混合物组成相同。在空气的气流中，通过完全蒸发由实际反应混合物的基本组分组成的液流产生了该气体混合物，基本组分即：

- 丙烯酸；
- 25 - 丙烯醛；
- 醋酸；以及
- 水。

30 在蒸发器中还加入空气，在相同浓度条件下代替了不冷凝化合物的气体混合物，该混合物具有从移动床氧化反应器出来的实际气体混合物的特征。

现在参照附图 1 描述实施这些实施例所使用的设备。

塔 C1

如此产生的气体混合物 1 在温度约 160℃ 下送到绝热塔 C1 底部, 该塔内径 38 毫米, 包括下部冷却段 S1, 该段装有 Sulzer EX 型元件, 和吸收/蒸馏上段 S2, 该段装有十个 Sulzer EX 型填充元件。在下部冷却段 S1 的下部加入反应气体混合物 1。

- 5 由二甲苯基醚的不同异构体混合物构成的物料流 2, 在塔 C1 上段 S2 的顶部加入塔 C1 中, 该混合物中预先溶解了 0.5% 氢醌甲醚作为聚合抑制剂。吸收溶剂的加入温度可以借助热交换器进行调整。

塔 C1 工作压力是大气压。

塔 C2

- 10 在吸收塔 C1 底部得到的液体 4 通过泵送到塔 C2 上部, 该塔内径 38 毫米, 配置五个孔板, 从该塔底部起第四个孔板处装有排出口。

塔 C2 在底部装热虹吸式沸腾器 (bouilleur à thermosiphon), 在顶部装冷凝器。

在这个塔 C2 中在减压 1.87×10^4 帕 (140 毫米汞柱) 下进行蒸馏。

- 15 从塔 C2 底部提取的液流 6 是除去轻化合物的丙烯酸粗制混合物: 不凝物、水、丙烯醛、部分醋酸。

塔 C3

在塔 C1 顶部得到的未吸收的气流 7 送到塔 C3 底部, 该塔直接 38 毫米, 装有直径 8 毫米的玻璃环, 其装填高度 40 厘米。

- 20 在塔 C3 底部回收的一部分冷凝液流 8, 使用泵通过热交换器 E2 送到同一塔的顶部, 该热交换器能够将液流 8 冷却到所要求的温度。

从塔 C3 底部返回到该塔顶部的物流的比例是在底部回收流量的约 10 倍。

塔 C3 在大气压下运行。

- 25 实施例 1

这些液态化合物以当量比例混合的混合物在空气流 (430 升/小时) 中完全蒸发, 可得到合成的气体混合物。

选择其组成, 以便模拟从丙烯和丙烯醛氧化反应器出来的实际气体, 这种实际气体是采用在没有氧存在下在移动床催化剂上实施氧化步骤的方

- 30 法得到的, 其中丙烯转化率是 60%, 丙烯醛的转化率为 70%。

这种混合物组成如下:

- 一方面, 可冷凝的化合物:

	· 丙烯酸	110.7 克/小时 (38.8%)
	· 水	139.2 克/小时 (48.7%)
5	· 丙烯醛	31.7 克/小时 (11.1%)
	· 醋酸	3.9 克/小时 (1.4%)

- 另一方面, 空气流 (430N1/小时), 表示实际反应混合物中存在的不可冷凝化合物的总和。

10 这种气体混合物 1 加入温度 152℃ 的塔 C1 中。在这个塔 C1 的顶部, 以流量 1341 克/小时并在温度 50℃ 下加入二甲苯基醚 2 (不同异构体 + 0.5% 聚合抑制剂氢醌甲醚)。塔顶温度达到 64.1℃, 塔底温度达到 92.6℃。

15 调节往塔 C2 的沸腾器提供的热量, 以便除去在这个塔底物流中的所有微量的水。在塔 C2 底部得到的丙烯酸物流 6 (1497 克/小时) 含有:

- 7.36% 丙烯酸;
- 0.15% 醋酸;
- 0.014% 丙烯醛; 以及
- 0.01% 以下的水。

20 从塔 C3 底部得到的物流回收为 1500 克/小时, 以便在热交换器中冷却后将其物流送回到这个同一塔的顶部。在塔 C3 顶部出来的不可冷凝的蒸汽温度是 45℃。塔 C3 底部的物流 (123.5 克/小时) 含有:

- 1.74% 丙烯酸;
- 0.89% 醋酸; 以及
- 25 - 0.99% 丙烯醛。

在这些条件下:

- 由反应气体在塔 C2 底部物流中的丙烯酸回收率达到 99.5%;
- 为了让丙烯醛循环到反应步骤, 在塔 C3 顶部丙烯醛的回收率是 94.1%; 以及
- 30 - 在这后一个塔的底部物流中水的去除率是 86%。

实施例 2

在这个实施例中, 在蒸发器出口观察到的反应气体组成是这样

的，它模拟采用将氧化步骤(在没有氧的情况下)与催化剂再生步骤(在氧存在下)分开的方法实施的丙烯和丙烯醛氧化反应，如丙烯转化率为90%，丙烯醛转化率为90%。

这时气体混合物组成如下：

5 - 一方面，可冷凝化合物：

- 丙烯酸：116.3 克/小时(40.74%)；
- 水：151.2 克/小时(53.0%)；
- 丙烯醛：13.3 克/小时(4.65%)；
- 醋酸：4.6 克/小时(1.64%)；以及

10 - 另一方面，空气流(280N1/小时)，表示实际反应混合物中存在的不可冷凝化合物的总和。

把这种气体混合物加入温度 152℃ 的塔 C1 中。该混合物与在温度 70℃ 塔顶部加入的二甲苯基醚物流(1170 克/小时)以逆流方式相遇。测量塔顶的温度为 72.7℃，塔底温度为 92.7℃。

15 往塔 C2 的沸腾器提供热量，以便在这个塔底物流中不再有水。在塔 C2 底部得到的粗制丙烯酸物流(1285 克/小时)含有：

- 8.86% 丙烯酸；
- 0.12% 醋酸；
- 0.003% 丙烯醛；以及

20 - 0.01% 以下的水。

从塔 C3 底部得到的物流回收为 1500 克/小时，以便在热交换器中冷却后将其物流送回到这个同一塔的顶部。在塔 C3 顶部出来的不冷凝的蒸汽温度是 44℃。塔 C3 底部的物流(133.3 克/小时)含有：

- 2.24% 丙烯酸；
- 25 - 2.06% 醋酸；以及
- 0.11% 丙烯醛。

在这些条件下：

- 由反应气体在塔 C2 底部物流中丙烯酸回收率达到 97.8%；
- 在用于循环的塔 C3 顶部物流中丙烯醛的回收率是 98.1%；以及
- 30 - 在这后一个塔的底部物流中水的去除率是 84%。

实施例 3

在相同条件下重复实施例 2 中所描述的实验，只是在塔 C3 中冷却

来自塔 C2 的气体混合物的温度不同。

在下表中，列出了在塔 C3 顶部测量的不同温度，丙烯醛的回收率（与开始在反应气体中存在的丙烯醛相比，在塔 C3 顶部回收的丙烯醛部分），以及水的去除率（与开始在反应气体中存在的水相比，在塔 C3 底部除去水的百分数）。

表

塔 C3 顶部温度	8℃	28℃	38℃	44℃	56℃	60℃
丙烯醛回收%	89.9	94.5	97.2	98.1	98.8	98.6
水去除%	97.2	93.3	91.7	84	69.5	56.8

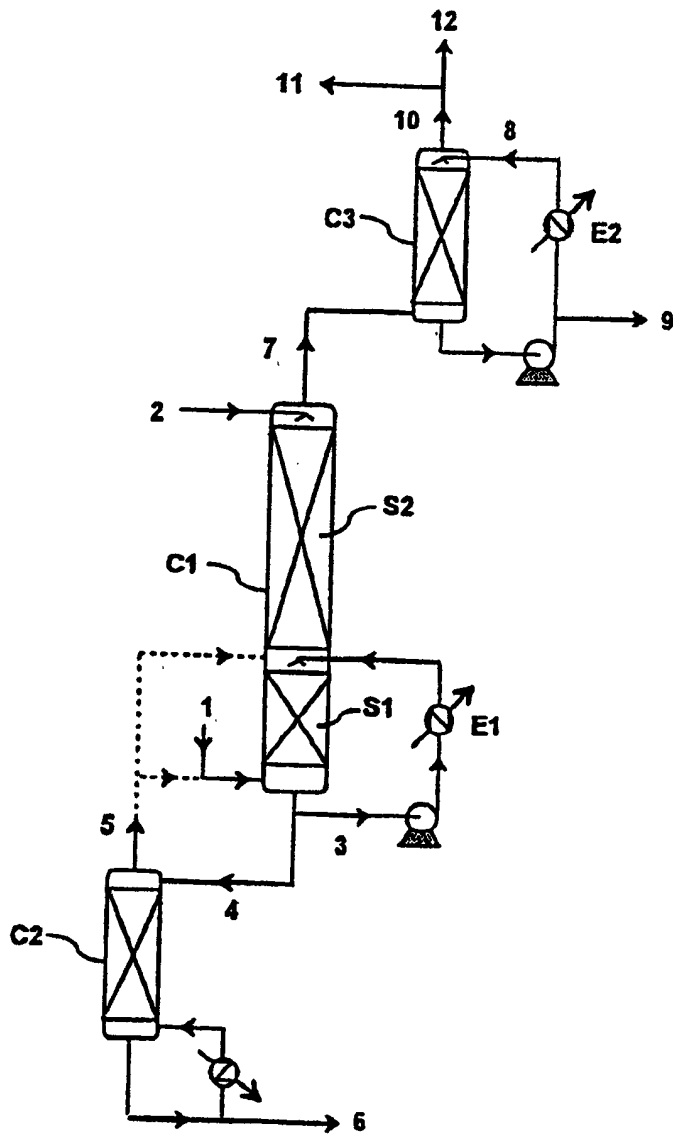


图 1