



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88104812.7

[51] Int.Cl⁴
C07C 27/14

[43] 公开日 1989年3月8日

[22] 申请日 88.6.27

[30] 优先权

[32]87.6.27 [33]JP [31]158825 / 87

[32]87.6.27 [33]JP [31]158827 / 87

[32]87.8.5 [33]JP [31]194345 / 87

[32]87.8.5 [33]JP [31]194346 / 87

[71] 申请人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

共同申请人 协和瓦斯化学工业株式会社

[72] 发明人 仓贺野守正 岩崎晃三 浅部刚士

深田功 越部实 濑崎义广

濑川博三 野口胜治

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 罗 宏

C07C 45 / 35 C07C 47 / 21

C07C 51 / 25 C07C 57 / 03

说明书页数: 22 附图页数: 2

[54] 发明名称 含异丁烯酸反应物气体的骤冷方法及骤冷液的处理方法

[57] 摘要

通过骤冷由异丁烯等催化氧化而得到的反应物气体以回收异丁烯醛和 / 或异丁烯酸, 该反应物气体双壁管送入骤冷塔, 然后与作为冷却介质的冷凝液进行接触。通过控制骤冷塔底部温度和骤冷塔单元塔顶气体的温度而防止了对苯二酸等在骤冷塔内的沉积。将芳香羧酸、芳香醛、金属粉末添加到含有对苯二酸的异丁烯酸水溶液中, 以使对苯二酸等沉淀下来而除去它们。

1. 一种骤冷反应物气体的方法，所说的反应物气体是由异丁烯、叔丁醇、异丁烯醛或异丁醛与提供氧分子的气体在蒸汽存在条件下进行催化氧化而得到的，该反应物气体含有异丁烯醛和异丁烯酸，在骤冷塔内以反应物气体的冷凝液为冷却介质，以便从反应物气体中回收异丁烯醛和异丁烯酸，本发明的方法包括：

使反应物气体和绝热气体分别通过一内流管和一外流管，所说的内、外流管是由双壁管组成的，该双壁管由内管及套在内管外的外管构成，并延伸通过骤冷塔壁；

使来自反应物气体释放部分的反应物气体向蓄留在骤冷塔底部的冷凝液表面释放；

向反应物气体释放部分喷射部分冷凝液，所说的部分是预先经过冷却的；并且

将另一部分冷凝液循环至骤冷塔的顶部，使所说的这部分冷凝液借助骤冷塔内的填料与反应物气体进行逆流接触。

2. 一种骤冷反应物气体以便从该气体中获得异丁烯醛和异丁烯酸的方法，所说的反应物气体是由异丁烯、叔丁醇、异丁烯醛或异丁醛与提供氧分子的气体在蒸汽存在条件下进行催化氧化而得到的并且含有异丁烯醛和异丁烯酸，本发明的方法包括：

将反应物气体导入骤冷塔内；

使反应物气体逆向与一部分骤冷塔的冷凝液和一部分来自至少由一个骤冷塔组成的骤冷塔单元的冷凝液之混合液接触，以使骤冷塔底部温度在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 范围内；

将塔顶气体从骤冷塔顶部引向骤冷塔单元，并且使塔顶气体与骤冷塔单元内预先冷凝积蓄的液体进行逆行接触，致使骤冷塔单元内的塔顶气体温度达到 $10^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

3. 一种处理异丁烯酸水溶液以便获得异丁烯醛和异丁烯酸的方法。所说的水溶液是通过骤冷反应物气体而得到的，所说的反应物气体是由异丁烯、叔丁醇、异丁烯醛或异丁醛与提供氧分子的气体在蒸汽存在条件下进行催化氧化而得到的，本发明的方法包括：

将至少一种有机化合物和金属粉末两者中的至少一种添加到水溶液中以便将水溶液中所含的有机化合物沉淀出来，其中所说的至少一种有机化合物选择于芳香羧和芳香醛，

分离并除去如此沉淀出来的有机化合物。

4. 根据权利要求3的方法，其中是在从水溶液中除去轻馏分以后添加所说的至少一种化合物和金属粉末两者中的至少一种。

5. 一种处理异丁烯酸水溶液以便获得异丁烯醛和异丁烯酸的方法，所说的水溶液是通过骤冷反应物气体而得到的，所说的反应物气体是由异丁烯、叔丁醇、异丁烯醛或异丁醛与提供氧分子的气体在蒸汽存在条件下进行催化氧化而得到的，本发明的方法包括：

使反应物汽体和绝热气体分别通过一内流管和一外流管，所说的内、外流管是由双壁管组成的，该双壁管是由内管及套在内管外的外管构成的并且延伸通过骤冷塔壁，使来自反应物气体释放部分的反应物气体向残留在骤冷塔底部的冷凝液表面释放，将一部分预先冷却的冷凝液向反应物气体释放部分喷射，并且将另一部分冷凝液与一部分来自至少由一个骤冷塔组成的骤冷塔单元的冷凝液一起循环至骤冷塔顶部，

使反应物气体与一部分来自骤冷塔的冷凝液和一部分来自骤冷塔单元的冷凝液之混合液借助骤冷塔内的填料而进行逆流接触，以使骤冷塔底部温度在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ ，将塔顶气体从骤冷塔顶部引进骤冷塔单元并使塔顶气体与预先冷凝积蓄在骤冷塔单元内的液体进行逆流接触，以此使骤冷塔单元内的塔顶气体温度达到 $10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ ；

将至少一种有机化合物和金属粉末两者中至少一种添加到所得的异丁烯酸水溶液中以沉淀出水溶液中所含的有机化合物，其中所说的至少一种有机化合物选择于芳香羧酸和芳香酯，然后分离和除去如此沉淀出来的有机化合物。

6. 根据权利要求5的方法，其中是在从含水溶液中除去经馏分以后，再添加所说的至少一种有机化合物和金属粉末两者中的至少一种。

含异丁烯酸反应物气体的骤冷方法 及骤冷液的处理方法

本发明涉及的是一种将由异丁烯等经气相催化氧化而得到的反应物气体进行骤冷，以回收异丁烯醛和/或异丁烯酸的方法。更进一步说是一种骤冷方法以及从如此骤冷而得的液体中进行合理回收的方法。

骤冷塔通常用于收集反应物气体中的异丁烯醛和/或异丁烯酸，所说的反应物气体是由选择于异丁烯，叔丁醇，异丁醛和异丁烯醛之中的至少一种化合物与氧分子在蒸汽存在条件下经一步或二步气相催化氧化反应而获得的。在这种骤冷塔内作为气-液接触方式有两种，一种是逆流接触，另一种是并流接触。适用于这些接触的液体化合物可以是反应气冷凝液苯，被一个或多个具有1~4个碳原子的烷基、烷氧基和/或烷氧基羰基取代的苯衍生物、具有5~7个碳原子的脂族烃和脂环烃等。反应物气体除含有目的物异丁烯醛和/或异丁烯酸外，还含有相当高浓度的高沸点副产物，例如苯甲酸、甲苯甲酸、马来酸、柠康酸、对苯二酸和类似焦油的物质。引起麻烦的是这些高沸点副产物在反应物气体冷却过程中会沉淀下来，由此而堵塞管路。

因此，现已提出了各种防止管路堵塞的方法，包括例如(1)在反应物气体的压力下，将反应物气体保持在至少等于马来酸酐的沸点温度下，并进一步将反应物气体的平均线速度控制在5米/秒或更高(日本专利公开126605/1975号)，(2)将反应物气体在骤冷塔的进料口的流速控制在10米/秒或更高，并且使反应物

气体与冷凝液并流接触(日本专利公开91944/1982号),
(3)在涤气器入口处将反应物气体的温度保持在130℃或更高(日本专利公开122327/1981号), (4)使气体反应混合物在不高于100℃的温度下与部分预先冷凝并蓄积的冷凝液直接逆流接触,
(日本专利公开52027/1979号), 等等。

尽管这些方法按其说明书的阐述对防止管路堵塞是有效的, 但仍不能认为是十分有效的方法, 也就是说, 采用这些方法会引起这样的问题, 即将冷凝液并流送入时, 当反应物气体进入骤冷塔时由于热对周围结构部件的传导使骤冷塔进口处的局部温度下降, 且大量的冷凝液流集中在气体流出端, 致使高沸点副产物析出。如上所述的高沸点副产物的沉积一旦发生, 这些副产物就将被反应物气体中所含的异丁烯醛和异丁烯酸浸渍, 这些化合物热稳定性差, 因此, 它们会发生聚合反应并且逐渐变厚, 以致将管路堵塞。

已知在气体冷凝前, 将反应物气体导入收集器, 其内温度维持在气体露点之上但要低于250℃(日本专利公开52239/1983号), 藉此除去高沸点副产物, 使回收得到改善, 在该方法中, 为了除去反应物气体中的气态形式所含的高沸点和高熔点杂质而迫使它们沉积, 但是如此沉积的杂质是由各种物质组成的, 因此, 在类似的温度范围内完全除去这些杂质是极为困难的, 关于去除按此方法沉淀和沉积的杂质尚有许多实际问题。

本发明人已经提出使氨气或氢氧化铵和反应物气体冷凝液一起与反应物气体进行接触以便将反应物气体骤冷下来(日本专利公开438/1987号), 该方法对于防止多元有机酸的沉积如作为高沸点副产物的对苯二酸以及防止异丁烯醛和异丁烯酸的聚合是非常有效的, 但

是上述有机酸的铵盐被分隔在继后提取步骤的提取残余物中，并由此组成一部分流出物，因此，对其处理就有必要采用特殊的测定，考虑到上述所述特点，不能认为上述方法是十分完善的。

也曾试图通过改进设备来解决管路堵塞问题，日本专利公开 9 1 9 4 4 / 1 9 8 2 号提出了此法，该方法是使反应物气体通过与塔壁成直角的进料管而引入骤冷塔的底部，并逆向通过先水平伸展而后呈转向U型面伸展的 baffle 板，从而流向塔顶，另一方面，通过热交换器已经冷却的部分冷凝液与聚合抑制剂一起如淋浴般从塔顶喷降下来，藉此，这部分冷凝液与反应物气体进行逆流接触，从而反应物气体骤冷并冷凝下来。在上述方法中，从伸展板上方流下的冷的冷凝液落在伸展板上致使伸展板冷却，因此反应物气体通过伸展板也被冷却，从而导致了高沸点副产物的冷凝和凝聚。由于伸展板的内面未直接暴露在含有聚合抑制剂的冷凝液中，因此在进料管的顶部即发生高沸点副产物气体的冷凝、凝聚及聚合现象，最终操作将不可能再进行下去。

上述专利公开还提出将反应物气体和冷凝液从骤冷塔顶部引进，使它们相互并流接触。在此方法中，顶部的壁由于热传导而加热，而底部的壁也暴露在高温中，并流供给的冷凝液沿塔壁喷淋而下，因此冷凝液被浓缩，导致了高沸点副产物的沉积和异丁烯醛和异丁烯酸的聚合。

上述大多数骤冷反应物气体的方法或过程，一般都是在 1 0 0 °C 或更低的温度下采用一步或多步来冷凝反应物气体，仅给出了很宽的温度范围，正如上所述，异丁烯酸等的聚合以及对苯二酸等的固体物的形成是非常严峻的问题，通常当温度控制在尽可能低时，前者的问题可以得到解法，但是后一个问题，特别是固体物的发展和在气相中

悬浮的固体物用常规板式塔或填料塔靠洗涤是不能去除的，对于防止这类聚合或固体形成的发生至今尚未有更好的技术，对此主要的作法是借助旋风机或文丘里涤气器收集和除去来自反应物气体骤冷过程或异丁烯醛吸收过程的气体中所含的固体物，因此，最初投资很大，此外还有一个缺点，即必须增大反应压力以补偿由于附加设备而引起的压力损失。

按上述方法骤冷的反应物气体形成一个气相和冷凝的液相，异丁烯酸在后步描述的步骤中被分离和纯化，也就是，常用吸收剂如水或含有氮气、氧气、一氧化碳、二氧化碳和蒸汽的气相中的有机溶剂来吸收和分离有用成份异丁烯醛，另一方面，从主要由异丁烯酸组成且含有少量醛类如异丁烯醛以及甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸和水的液相中，将有用成份异丁烯醛和其它醛类汽提，分离和回收。当按上述方法分离和回收异丁烯醛时，固体物常沉积在扩散塔内，因此出现了操作问题，如塔内部堵塞。而最根本的是，对苯二酸之类固体物只能少量溶于异丁烯酸的水溶液中，由于它们的沉淀速度慢，因此在这类固体物尚未完全沉淀之前已被送入扩散塔，由此固体物出现在扩散塔里并沉积在其内。

在上述方法中，异丁烯醛与其它醛类一起被汽提，分离和回收后，常用能够选择性萃取异丁烯酸的溶剂萃取液相以纯化形式分离出异丁烯酸，然后通过与溶剂共沸蒸馏除去萃取物中含有的少量甲酸、乙酸、丙酸、丙烯酸和水，在异丁烯酸的选择性萃取过程中，固体物常常沉积在萃取塔内，使稳定操作产生问题，例如塔的堵塞。根本的是，由对苯二酸形成的固体物仅能微溶于异丁烯酸的水溶液，由于这类固体物沉淀速度慢，在固体物彻底沉淀前，水溶液已被送入萃取塔，因此

随着当异丁烯酸的水溶液和萃取剂接触时，固体物在塔内出现并沉积，但是它们的沉积程度随着萃取剂种类而改变，已知解决这类问题的一般技术是在将水溶液送入萃取塔之前，先使水溶液与溶剂接触，然后过滤除去所产生的固体物（日本专利公开16438/1981号）；先向水溶液中加入一种碱性物质，再将水溶液送入萃取塔，以此造成固体物分解或作为盐留在萃取残余物中（日本专利公开99434/1983号）；先向水溶液中加入亚硫酸氢盐，然后把水溶液送入萃取塔，从而防止萃取塔内固体物产生（日本专利公开128337/1983号），等等。上述方法对于在异丁烯酸萃取之前步骤溶解在异丁烯酸水溶液中的有机化合物如对苯二酸的去除是有效的，但是，由于有机化合物沉淀缓慢，所以需要大设备或专门的化学药品，因此对萃取塔内固体物沉积的问题仍不能提供好的解决办法。

本发明的第一个目的是提供一种用于含有异丁烯酸反应物气体的骤冷塔的稳定的操作方法，该方法能够防止骤冷塔喷管堵塞并能消除高沸点产物和类焦油物质在骤冷塔内的沉积。

本发明的第二个目的是提供一种防止高沸产物和类焦油物质在骤冷塔内沉淀的方法，即将骤冷塔分成两段或多段，每段选择最佳温度，尤其是第一段的温度，以及冷凝液与气体接触的最佳方式。

另外，本发明的第三和第四个目的是提供防止固体物分别在异丁烯醛扩散塔及在异丁烯酸水溶液的溶剂萃取塔内的形成和沉积的方法，其中在异丁烯醛扩散塔内冷凝液将被进一步加工。

按照下述方法可实现本发明的第一个目的：在骤冷塔内，以及反应物气体的冷凝液作为冷却介质使反应物气体骤冷下来以便从反应物气体中获得异丁烯醛和异丁烯酸，其中所说的反应物气体是由异丁烯，

叔丁醇、异丁烯醛或异丁醛与提供含氧分子的气体在蒸汽存在条件下进行催化氧化而得到的，该方法包括：

使反应物气体和绝热气体分别通过一内流管和一外流管，所说的内、外流管是由双壁管组成的，该双壁管由内管及套在内管外的外管构成，并延长通过骤冷塔的壁；

将来自反应物气体释放部分的反应物气体向蓄留在骤冷塔底部的冷凝液表面释放；

向反应物气体释放部分喷射部分冷凝液，所说的部分是预先经过冷却的，并且

将另一部分冷凝液循环至骤冷塔的顶部，使所说的这部分冷凝液借助骤冷塔内的填料与反应物气体进行逆流接触。

按照下述方法可达到本发明的第二个目的即使反应物气体骤冷下来以便从该气体中获得异丁烯醛和异丁烯酸，该方法包括：

将反应物气体导入骤冷塔内；

使反应物气体逆向与一部分骤冷塔的冷凝液和一部分来自至少由一个骤冷塔组成的骤冷塔单元的冷凝液之混合液接触，以使骤冷塔底部温度在 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 范围内；

将塔顶气体由骤冷塔顶部引向骤冷塔单元；并且

使塔顶气体逆向与骤冷塔单元内预先冷凝积蓄的液体接触，致使骤冷塔单元内的塔顶气体温度达到 $10^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

依下述方法可实现本发明的第三个目的：将至少一种有机化合物和金属粉末两者中的至少一种加入到异丁烯酸的水溶液中，所说的至少一种有机化合物选择于芳香羧酸和芳香醛，所说的水溶液由骤冷的反应物气体而获得，以便使水溶液中所含的有机化合物如对苯二酸沉

淀下来，并且

分离和除去如此沉淀的有机化合物。

通过下述方法可达到本发明的第四个目的：将至少一种有机化合物和金属粉末两者之中的至少一种加入到异丁烯酸的水溶液中，所说的至少一种有机化合物选择于芳香羧酸和芳香醛，所说的水溶液是由骤冷反应物气体而得的异丁烯酸水溶液并已从中除去了异丁烯醛之类的轻馏分，以此水溶液中所含的有机化合物如对苯二酸沉淀出来，并分离和除去如此沉淀的有机化合物。

图 1 是适于本发明骤冷方法的一个装置实例的简单流程图；

图 2 和 3 分别表明示例装置中骤冷塔内反应物气体释放部分和冷凝液喷射部分；

图 4 是适用于本发明最佳实施方式的骤冷系统的流程图，其中包括第一骤冷塔和第二骤冷塔；

图 5 是适用于本发明最佳实施方式的固体分离系统的流程图，其中包括一个搅拌罐和一个固体增稠罐。

本发明所用的含异丁烯酸的反应物气体是由异丁烯、叔丁醇、异丁烯醛或异丁醛与氧分子在蒸汽存在条件下经一步或二步催化氧化反应而得到的。这种反应，即催化反应从美国专利 4, 0 0 1, 3 1 7 和 4, 3 0 1, 0 3 1 的实施例可得知，本发明所用的反应物气体可按这些催化反应的任何一种方式而得到。

适于实施本发明能提供氧分子的气体通常可以是空气，纯氧气或氮气和氧气之混合气。气体中还可以含有一氧化碳、二氧化碳等。反应物气体的温度一般可以在 2 3 0 °C ~ 3 7 0 °C 的范围内，骤冷塔内冷凝液的温度一般控制在 1 0 ~ 1 0 0 °C，并以 4 0 ~ 6 0 °C 为宜。

按照上述反应而得到的反应物气体除含有异丁烯酸目的物外，还含有副产物，例如甲酸、乙酸、丙酸、马来酸、柠康酸、苯甲酸、甲苯甲酸和对苯二酸之类的羧酸以及甲醛、乙醛、丙醛、异丁烯醛、苯甲醛、甲苯醛和糠醛之类的醛。

实现本发明第一个目的所用的绝热气体最好是既不损害反应物的回收又具有尽可能高的绝热效率这样的气体，一般来说可以采用空气、氮气或氮气和氧气之混合气，绝热气体可含有一氧化碳、二氧化碳等。

参见图 1，具体说明如下：由异丁烯等气相氧化而得到的反应物气体流出反应区（图中未表示）经进料管 1 送入进料管 2。反应物气体流过进料管 2，然后从骤冷塔 8 内的反应物气体释放部分向留在骤冷塔底部的冷凝液表面释放。经热交换器 4 冷却的冷凝液通过进料管 10 送入并由喷布器 12 喷出（见图 3），由此，冷凝液与来自反应物气体释放部分的反应物气体并流接触。大部分反应物气体被绝热骤冷至其初始温度和冷凝液温度之间的基本上中值温度，因此其可冷凝成份部分地冷凝下来。

此外，剩下的反应物气体改变其方向向上流去，在其上流过程中，反应物气体与来自顶部进料管 11 的冷凝液逆流接触，这样剩下部分可冷凝的成份被冷却并几乎全部收集起来，其中从喷布器 12 侧面释放的冷凝液与从骤冷塔顶部送入的冷凝液份数之比以 1:5 ~ 1:20 为宜。

含有未冷凝的异丁烯醛和异丁烯酸的气相通过导管 6 引入下一过程。如图 2 详细描述，当反应物气体向骤冷塔内释放时，绝热气体通过绝热气进料管 3 到达绝热气出口 9 形成绝热气体环境，由于带来下述优点，也就是，如图 3 所示的冷凝液的骤冷喷射并不直接与

热的进料管 2 接触，因此防止了冷凝液的浓缩，高沸点副产物的沉淀和异丁烯醛和异丁烯酸的聚合。另外，在进料管 3 伸进骤冷塔 8 的侧壁的一部分的那段进料管 2 部分由于绝热气体的作用而来冷却，因此高沸点副产物不会沉积在进料管 2 内，完全防止了堵塞问题。在此，进料管 3 释放绝热气体的流速以维持在 0.3 ~ 5 米/秒为宜。

由于反应物气体向塔底部的冷凝液表面吹，并且因填充材料的扩散作用，冷凝液使塔内壁完全潮湿，所以填充材料不会因热的反应物气体流入骤冷塔而局部干燥，故此堵塞现象既不会在进料管 2 内发生，也不会塔内任何处出现。另外，聚合抑制剂经管路 7 送入，同时冷凝液由导管 5 排出。反应物气体的骤冷常在 L/G 比值为 0.3 ~ 2.0 范围内进行，其中 G 为反应物气体量而 L 为由塔底部循环的冷凝液的量。

现在结合图 4 说明实现本发明第二个目的的具体方法。

由异丁烯、叔丁醇、异丁醛或异丁烯醛与提供氧分子的气体在蒸汽条件下进行气相反应而得到的反应物气体经进料管 1 送入第一个骤冷塔的底部 12，第一个骤冷塔内底部部分由管路 20 排出，在热交换器 14 处进行热交换，并与第二个骤冷塔底部 13 的底部部分一起循环，所说的部分经管 24、管 21 而送入，由此，第一个骤冷塔底部的温度被控制在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 。如果第一个骤冷塔底部温度低于 50°C ，在第一个骤冷塔内所形成的固体物就不能依靠这些骤冷塔而收集起来，只能留在继后步骤的气体中。高于 70°C 的温度是不能采用的，因为底部的异丁烯醛等在这样高的温度下会发生聚合反应。如果第二个骤冷塔底部经图 4 虚线指示的管 25 排出系统，并不再循环在第一个骤冷塔，经管 18 从第一个骤冷塔排出的底部在液体质量上就

会发生问题，即异丁烯酸的浓度变高，因此在第一个骤冷塔内就会出现聚合之类的麻烦。

在第一个骤冷塔内未冷凝的气体经由管 1 7 送入第二个骤冷塔的底部 1 3，最好将管 1 7 内的气体温度控制到尽可能接近第一个骤冷塔底部的温度。

正如在第一个骤冷塔内，第二个骤冷塔的底部部分经管 2 3、2 6、2 7 再循环从第二个骤冷塔的顶部送入。底部部分被冷却至从顶部流出的气体在管 2 2 内温度为 $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

如果从第二个骤冷塔的顶部流出气体温度高于 30°C ，下一步的热负荷，也就是异丁烯醛吸收步骤变大，因此，这样高的温度在工业上是不利的。另一方面，为了使气体温度低于 10°C ，在热交换器 1 4 内要交换的热量就会变大，由于气体和冷却介质之间的温差小，这样就使热交换器 1 5 的最初投资增大。

在上述说明中，本发明的骤冷塔单元仅是由一个骤冷塔组成的，但是采用由两个或更多个骤冷塔，最好是三个或更多个骤冷塔构成的骤冷塔单元类似的骤冷操作也是可行的。当采用多段骤冷塔单元时，每段温度和流速可以按需要适当地控制。

在这些骤冷塔内冷凝的液体最终与第一个骤冷塔底部汇合，经由管路 1 9 排出系统，然后送入下个步骤，即异丁烯醛和异丁烯酸的分离步骤。

实现本发明第三个目的的具体方法说明如下。

按照前面所述的本发明的第三个方法，例如，以超饱和状态溶解在来自管路 1 9 的异丁烯酸水溶液中的对苯二酸之类的有机化合物，通过添加至少一种有机化合物和金属粉末两者之中的至少一种而加快

沉淀速度可以分离出来，其中所说的至少一种有机化合物选择于芳香羧酸和芳香醛。在该方法中，在进入扩散塔除去异丁烯醛之类轻馏分之前的步骤中，对苯二酸之类的有机化合物可以很容易地被分离出来，因此避免了这类有机化合物转化为固体并沉积在扩散塔内，同时也彻底避免了它们在随后步骤的塔中转化为固体以及沉积下来。

芳香羧酸和芳香醛仅能少量溶于异丁烯酸的水溶液中，它们可以包括：例如对苯二酸和间苯二酸之类的芳香羧酸以及对苯二醛和间苯二醛之类的芳香醛。由于在实施方法过程中产生和分离出来的固体物主要是由对苯二酸组成的有机化合物，因此将分离和回收的一部分对苯二酸再循环使用可以说是一种较佳的方法。

用作金属粉末的，例如可以是不锈钢粉末，虽然对所用金属粉末颗粒大小没有特殊限制，但颗粒大小以 $5\mu\text{m}$ —— $50\mu\text{m}$ 为宜。

至于添加有机化合物和/或金属粉末的方法，可以将其直接投于异丁烯酸水溶液的储蓄器内。但是从工业角度看，以连续添加并与异丁烯酸水溶液的相对比例保持不变为好，最好是在搅拌条件下添加有机化合物和/或金属粉末。以异丁烯酸水溶液重量计，其添加比例可以在 100PPm 至 1% ，最好是在 600 —— 6000PPm 。虽然对苯二酸之类的有机化合物在常温下可以产生沉淀，但从异丁烯酸水溶液中汽提异丁烯醛时最好是在等于扩散塔底部温度的条件下进行沉淀，即 50°C 或直到大约 10°C 温度，低于底部温度也是可行的。

结合图5对此作进一步说明。通过骤冷反应物气体而得到的异丁烯水溶液经管路19连续地进入搅拌罐28，另外，含有有机化合物，例如在此是作为固体而沉淀出来的对苯二酸的稠浆由固体增稠罐29循环至管路19，其中增稠罐29是用于进行下步工序的，其经管路

3 0 结合在管路 1 9 上。

当以超饱和状态溶于搅拌罐 2 8 的有机化合物如对苯二酸在搅拌罐 2 8 内产生沉淀后，所得液体混合物从搅拌罐 2 8 排出经管路 3 1 导入罐 2 9，对苯二酸之类的有机化合物在下一个固体增稠罐 2 9 内作为固体沉积下来。

在搅拌罐 2 8 内 1 小时左右的停留时间是足够了，从连续化过程的角度，大约 1 小时也是符合要求的。已经除去固体物对苯二酸之类有机化合物的异丁烯酸水溶液作为上清液经管路 3 2 送入扩散塔 3 3 的上部。异丁烯醛之类的轻馏分通过扩散塔 3 3 的顶管 3 4 而消除，所得的已消除了异丁烯醛之类轻馏分的异丁烯酸水溶液作为底部部分从开在扩散塔 3 3 底部的管 3 5 而排出。

固体增稠罐 2 9 的容量可由流出并进入管 3 2 所能承受的固体量决定。当停留时间确定为 1 小时时，基本上观察不到有固体流出，但是在管 3 2 上可配置过滤器等以确保固体物的消除。

如上所述，从固体增稠罐 2 9 底部排出的有机化合物如对苯二酸的稠浆，其中一部被再循环作为引起来自管 3 0 以超饱和状态溶在异丁烯酸水溶液中的有机化合物沉淀的种浆。在这种情况下，稠浆可以直接循环至搅拌罐 2 8，尽管图 5 对此没有描述。剩下部分的稠浆藉管 3 6 而排出系统。如果有必要，可将由管 3 6 排出的浆液过滤以回收异丁烯酸水溶液。

最后阐述一下达到本发明第四个目的具体方法。

在本实施方式中，将上述选择于芳香羧酸和芳香醛的有机化合物和/或金属粉末添加于已除去异丁烯醛之类轻馏分的异丁烯酸水溶液中并再循环，如通过图 4 所示的管 2 4 循环，由此，异丁烯酸水溶液

中所含的有机化合物如对苯二酸沉淀并分离出来，因此避免有机化合物在萃取塔内沉淀和沉积是有可能的，所说的萃取塔是在其内用一种萃取剂萃取异丁烯水溶液，进行下道工序所用到的。在此，以异丁烯酸水溶液重量计，添加剂的比例可以为 $100 \text{ P P m} - 1\%$ ，最好是 $500 - 4000 \text{ P P m}$ 。尽管对苯二酸之类的有机化合物在室温下可以沉淀出来，但最好是在选择性萃取异丁烯酸时萃取塔内的温度至前述提到的低于 10°C 的温度范围进行。这种情况下的实施方式借助图 5 将以说明，可以这样设想该实施方式的流程，即把用于异丁烯醛之类轻馏分的扩散塔 3.3 视为溶剂萃取塔，已沉淀出对苯二酸之类有机化合物的异丁烯酸水溶液经由管路 3.2 送入萃取塔 3.3 的上部作为上清液，用进入萃取塔 3.3 底部的萃取剂 3.7 萃取异丁烯酸，但用于萃取剂 3.7 的进料管在图中未表示出来，所得萃取物通过顶管 3.4 而流出。在该方法中，异丁烯酸水溶液中所添加的萃取剂是能够选择性萃取异丁烯酸的溶剂，例如萃取剂包括庚烷、辛烷、甲苯、二甲苯以及两种或更多种的这些溶剂的混合物。

实现本发明第一至四目的方法按系列过程已作描述，每个方法都有其各自的优点，虽然该系列过程被推荐为实施本发明第一至四方式的~~最佳方法~~，但实施本发明并非一定要采用该系列过程。

实例 1：

在采用异丁烯气相催化氧化~~生产~~异丁烯酸的装置中，在第一步氧化反应器内异丁烯被氧化成为异丁烯醛，在第二步氧化反应器内异丁烯醛被氧化成为异丁烯酸，从第二步氧化反应器流出的反应物气体被通入图 1 所示类型的骤冷塔内。

通过进料管 1，由 0.3 摩尔%异丁烯醛，2.0 摩尔%异丁烯

酸、36.0 摩尔%水、61.4 摩尔%不可冷凝性气体和0.3 摩尔%其他气体所组成的反应物气体在230℃和0.3 kg/cm²条件下向骤冷塔8的底部释放，在上述温度和压力条件下，高沸点气体成分不会在进料管1内冷凝和凝结。另一方面，通过进料管3引入的常温空气从环形出气口9吹出作为绝热气体以便使进管2流出的反应物气体保持在绝热状况中。

为了使骤冷塔在冷凝液循环速率为5000升/小时，冷凝液温度为50—60℃和顶部气体温度为41℃下操作，冷凝液在热交换器4中冷却并以4000升/小时速率从骤冷塔顶部喷出，以1000升/小时速率向反应物气体释放部分喷射。如此冷凝和增加的液体通过液体水平收集器而排出并经导管5送入下个步骤，同时气体相借助导管6提供给下步过程。

在上述操作过程中，6个多月未发现系统内压力增加。停止操作后，检查了反应物气体管路和骤冷塔内部，除了在反应物气体释放部分有一薄层黑色沉积物外，确实未发现任何变化。

比较例1：

在用于异丁烯气相催化氧化生产异丁烯酸的装置中，异丁烯在第一步氧化反应器内被氧化成为异丁烯醛，异丁烯醛在第二步氧化反应器内被氧化成为异丁烯酸，从第二步氧化反应器流出的反应物气体通入图3所示类型的骤冷塔内，见日本专利公开91944/1982号。

由0.3 摩尔%异丁烯醛、2.0 摩尔%异丁烯酸、36.0 摩尔%水、61.4 摩尔%不可冷凝性气体和0.3 摩尔%其它气体所组成的反应物气体经进料管通过在骤冷塔顶部提供的喷头在230℃和0.3 kg/cm²条件下释放出来，在此条件下，不会使高沸点气体成

分冷凝并凝结在进料管内，被加热到 230°C 的空气通过另一根进料管以 100 米/秒的平均气流速度吹至喷射周围。

为了在冷凝液循环速率为 10 吨/小时，冷凝液温度为 $50 - 60^{\circ}\text{C}$ 和排出气体温度为 41°C 下操作骤冷塔，冷凝液在热交换器内冷却并从骤冷塔顶部并流喷射。另外，也可以将聚合抑制剂装入冷凝液循环管并从骤冷塔顶部向下喷出。如此冷凝和增加的液体通过骤冷塔底部提供的液体水平收集器而排出，同时，气体相在冷凝液表面的上方位置排出提供到下步过程。尽管在操作开始后，甚至 30 天未发现压力增加，操作仍然良好，但是第二个月开始后，发现压力逐渐变高，因此停止操作，检查骤冷塔内部，发现在冷凝液循环管附近的塔内壁上沉积和积蓄着黑色类似焦油的物质，因此塔内流程减小。

实例 2：

由异丁烯醛在空气和蒸汽存在、杂多酸型氧化催化剂作用下经汽相催化而得到的反应物气体在间接冷却器中冷却至 260°C 后，用图 4 和表 1 所示类似设备的装置作试验，进行操作以控制第一骤冷塔底部 12 的底部温度为大约 58°C 和从第二骤冷塔的管路 22 流出的气体的温度在大约 11°C 。当每根管路内流速和成份稳定时，测定流速、温度和成份，结果列于表 2 中，测量后继续操作大约 2000 小时以上而不出故障是有可能的。停止反应后，检查第一和第二骤冷塔、其它设备，管路 17、22 等等的内部，未发现有聚合物和对苯二酸之类的固体物沉积。

表 1

	第一骤冷塔	第二骤冷塔
类 型	填 料 塔	填 料 塔
塔 直 径	1 0 B	8 B
高 度	填料3米高	填料2米高
材 料	SUS316L	SUS316L
填 料	3 / 4 B 玻尔环	3 / 4 B 玻尔环

表 2

管 路 号	1	17	19	21	22	1	27
总流速(公斤/小时)	—	—	38.2	5000.0	—	—	800.0
温 度 (℃)	263.5	53.5	57.4	54.7	11.2	13.5	11.8
GS*(公斤/小时)	140.5	140.5	—	—	140.5	—	—
水 (公斤/小时)	—	—	15.6	—	—	—	—
异丁烯酸(公斤/小时)	9.7	0.5	9.6	—	0.0	0.5	—
异丁烯醛(公斤/小时)	3.2	3.1	0.1	—	—	—	—
固体物** (公斤/小时)	28.0	5.0	27.7	—	0.3	—	—
其它(公斤/小时)	24.3	—	12.2	—	—	—	—

* “GS”指的是 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 和 Ar 的总重量。

** “固体物”指的是由对苯二酸在操作管内产生的未溶物质。

短线(—)表示未测。

实例3

除了温度条件如下所述，采用与实施例2完全相同的方法进行试验，其结果与实例2一样，确实未发现任何问题。

从第一骤冷塔流出的塔顶气体（管路17）的温度为65.8℃。

第一骤冷塔底部（管路19）的温度为69.7℃。

其它条件如同实例2。

比较例2：

采用与实施例2完全相同的方法操作第一骤冷塔，但控制第一骤冷塔的温度使其底部温度为38℃，顶部气体（管17）温度为34℃而第二骤冷塔采用相同的温度条件。在管路17和22中的对苯二酸之类的固体物重量分别为15克/小时和10克/小时，在操作开始之后大约700小时后，第一骤冷塔产生堵塞，冷凝液与气体一起从骤冷塔顶部流出。

比较例3：

采用与实例2相同的装置，使冷凝液流经管路25而不是通过管路16。在大约20小时后，第一骤冷塔被堵塞，操作无法进行，这时第一骤冷塔底部的温度是62℃，溶液中异丁烯酸浓度是47.1%（重量）。

比较例4：

采用与实施例2完全相同的方法，操作第一骤冷塔使底部温度为84℃和顶部气体（管路17）。温度为79℃，第二骤冷塔在同样的温度条件进行操作，连续操作大约72小时，第一骤冷塔被堵塞，因此无法继续操作下去。

实例4

由异丁烯醛在空气和蒸汽存在、杂多酸性氧化催化剂作用下进行气相催化氧化而得的反应物气体在间接冷却器中冷却到大约 260°C 后，将反应物气体引进骤冷塔。

该骤冷塔直径10英寸，高4米，并填充有3米多高的 $3/4$ B玻尔环填料。一部分冷凝的液体由塔顶部送入并与反应物气体逆流接触，所得异丁烯酸水溶液含有30.9重量%的异丁烯酸，540PPm溶解的对苯二酸，9.5重量%的其它有机酸和醛，其余的是水。

当把1克对苯二酸添加致1000克水溶液中时，以超饱和溶解的有机化合物如对苯二酸的浓度在45分钟这样短的时间内就达到平衡点300PPm。

实例5：

当把1克不锈钢粉末 添加到1000克实例4所述的异丁烯酸水溶液中时，溶解的有机化合物如对苯二酸的浓度在50分钟内达到平衡点。

实例6：

用类似于实例4所获得的异丁烯酸水溶液，采用流程图5所示类似设备的装置生产异丁烯酸（所用装置的情况在表3中给出）。

将异丁烯酸水溶液以30.0公斤/小时速率连续送入搅拌罐28，当整个系统达到平衡时，测定每根管内的流速和成分，结果示于表4中。在扩散塔33进料的管路32内的异丁烯酸水溶液中未发现固体物。扩散塔填充有2.4米多高的“THRU-THE-PACK. BX”填料。甚至当塔在塔底温度 50°C 下操作约2个月时，未发现塔内有沉积现象。

表 3

	类型	尺寸	材料	备注
搅拌罐	轴向流动	14 B × 0.4 m	SUS-316	
固体增稠罐	水平流动	底面积: 0.3 m ² 高度: 0.5 m	SUS-316	
扩散塔	填料	4 B × 7.0 m	SUS-316 L	用“THRU-PACK BX”填充高2.4米

表 4

管路号	流速	成份				
		异丁烯酸	有机化合物, 如对苯二酸		水	其它
			溶解的	固体		
单位	公斤/小时	重量%	PPm	PPm	重量%	重量%
SAMAS*	30.0	31.0	540	0	59.4	9.5
19	31.0	30.9	530	2200	59.3	9.5
31	31.0	30.9	320	2410	59.3	9.5
32	30.0	31.0	320	0	59.5	9.5
35	29.6	31.5	320	0	60.0	8.5
30	1.0	28.9	320	6.8	55.4	8.9

* SAMAS: 初始异丁烯酸水溶液

实例7:

由异丁烯醛在空气和蒸汽存在、杂多酸型氧化催化剂作用下进行气相催化氧化而得到的反应物气体在间接冷却器中冷却到大约260℃

以后，将反应物气体引入骤冷塔。

该骤冷塔直径10英寸，高4米，并且填充有3米多高的3/4 B玻尔环填料。将一部分冷凝的液体从塔顶部送入并与反应物气体进行逆流接触。所得冷凝液被送入扩散塔，在其内，异丁烯醛和丙酮之类的轻馏分在绝对压力为300毫米汞柱的减压条件下被除去，由此从塔底部得到异丁烯酸的水溶液，如此获得的异丁烯酸水溶液含有31.5重量%的异丁烯酸、530 P P m溶解的有机化合物如对苯二酸、9.1重量%的其它有机化合物和醛，其余的是水。

当把1克对苯二酸添加到1000克水溶液中时，以超饱和状态溶解的有机化合物如对苯二酸的浓度降低并在40分钟这样短的时间内达到平衡点250 P P m。

实例8：

当把1克不锈钢粉末添加到1000克实例7所述的异丁烯酸水溶液中时，溶解的有机化合物如对苯二酸的浓度在45分钟内达到平衡。

实例9：

用类似于实例7所获的异丁烯酸水溶液，采用类似于流程图图5所示设备的装置生产异丁烯酸，其中用直径为6英寸，高7米的旋盘式萃取塔代替扩散塔33（装置情况列于表5）。

将异丁烯酸水溶液以30.0公斤/小时速度连续地送入搅拌罐28，当整个系统达到平衡时，测定每根管内的流速和成分，所得结果示于表6中，在萃取塔的进料管32内的异丁烯酸水溶液中未发现固体物，甚至当塔在30℃温度下操作大约2个月时，塔内未发现沉积现象。

	类 型	尺 寸	材 料	备注
搅拌罐	轴向流动	14 B × 0.4 m	SUS-316	
固体增稠罐	水平流动	底面积 0.3 m ² 高度 : 0.5 m	SUS-316	
萃取塔	旋 盘	6 B × 7 m	SUS-316 L	7 0 段

表 6

管路号	流 速 公斤/小时	成 分					
		异丁烯酸 重量 %	有机化合物, 如对苯二胺		水 重量 %	其它 重量 %	正一庚烷 重量 %
			溶解的 P P m	固 体 P P m			
单位*	公斤/小时	重量 %	P P m	P P m	重量 %	重量 %	重量 %
SAMAS*	30.0	31.5	530	0	59.4	9.1	—
19	31.0	31.4	520	1650	59.3	9.1	—
31	31.0	31.4	310	1860	59.3	9.1	—
32	30.0	31.5	310	0	59.4	9.1	—
37	30.0	0	—	—	0.0	0.1	99.9
34	40.3	23.5	30	0	0.0	2.1	74.4
36	1.0	29.9	290	5.1(重量%)	55.2	9.6	0.0

* S A M A S: 初始异丁烯酸水溶液。

图 1

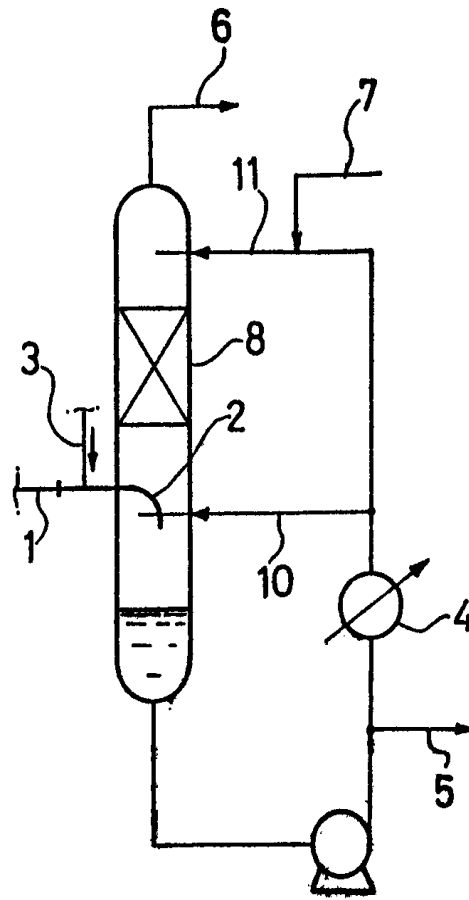


图 2

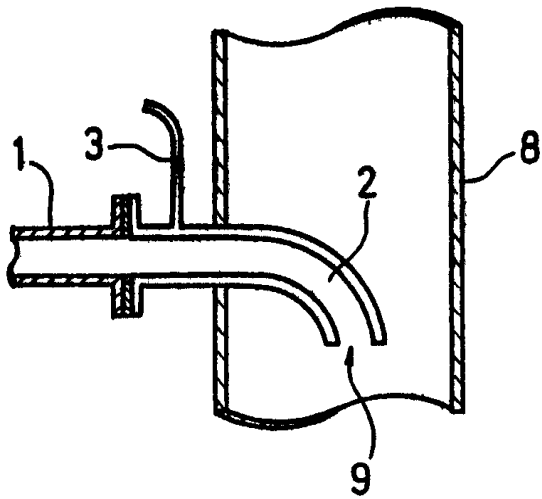


图 3

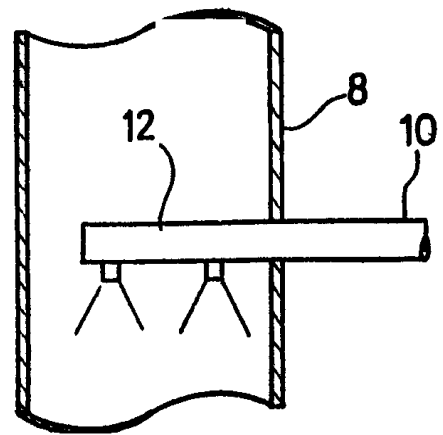


图 4

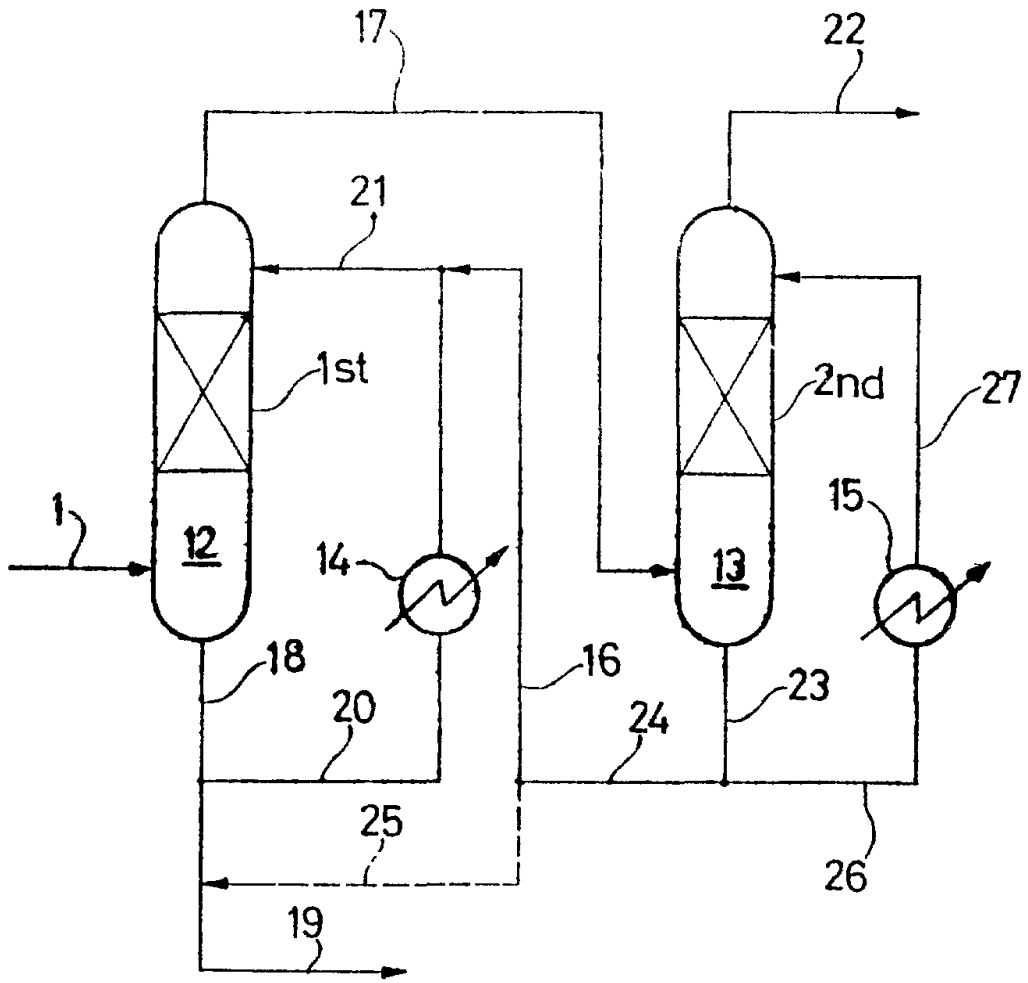


图 5

