



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0020605

(51)⁷ **C07C 319/18, 323/22, 45/28**

(13) **B**

(21)	1-2014-04149	(22)	13.06.2013		
(86)	PCT/EP2013/062206	13.06.2013	(87)	WO2014/001093	03.01.2014
(30)	12173892.6	27.06.2012	EP		
(45)	25.03.2019	372	(43)	27.04.2015	325
(73)	EVONIK DEGUSSA GMBH (DE) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany				
(72)	Pablo ZACCHI (IT), Caspar-Heinrich FINKELDEI (DE), Martin KORFER (DE)				
(74)	Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)				

(54) **QUY TRÌNH KẾT HỢP ĐỂ ĐIỀU CHẾ ACROLEIN VÀ 3-METYL MERCAPTO PROPIONALDEHYT**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế 3-methylmercaptopropionaldehyt (MMP) từ acrolein và methyl mercaptan, trong đó các bước sau đây được thực hiện lần lượt:

A) oxy hóa pha khí propylen với sự hỗ trợ của không khí thông qua chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng;

B) thu gom dòng khí chứa acrolein từ A) ở giai đoạn làm mát để loại bỏ sản phẩm phụ;

C) thu hồi các phần acrolein còn lại từ chất lỏng có mặt ở phần dưới của giai đoạn làm mát B) bằng cách cất;

D) gom phần thứ nhất của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) ở giai đoạn hấp thụ với sự có mặt của nước để thu dịch nước acrolein;

D1) tuần hoàn ít nhất một phần khí không ngưng từ bước D) ở dạng khí pha loãng vào giai đoạn phản ứng A);

E) tách acrolein ra khỏi dịch nước acrolein từ bước D) bằng cách chưng cất ở giai đoạn chưng cất;

E1) ngưng tụ sản phẩm chưng cất chứa acrolein E) và cấp sản phẩm chưng cất vào giai đoạn phản ứng;

F) và nạp trực tiếp phần tiếp theo của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) vào giai đoạn phản ứng F) để phản ứng với methyl mercaptan với sự có mặt của MMP và/hoặc MMP/methyl mercaptan (MC) hemithioaxetal.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình điều chế acrolein và 3-methylmercaptopropionaldehyd.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

4-thiapentanal (3-(methylthio)propionaldehyd, 3-methylmercaptopropionaldehyd), ở đây gọi là MMP, là chất được sử dụng chủ yếu làm nguyên liệu ban đầu để tổng hợp hóa học axit amin D,L-methionin hoặc các chất tương tự methionin hydroxy (axit 2-hydroxy-4-(methylthio)butyric). Con đường chuẩn để điều chế MMP là từ phản ứng giữa methyl mercaptan (MC) và acrolein (AC).

Quy trình điều chế acrolein chuẩn, dựa trên sự oxy hóa một phần propylen, đã biết trong tài liệu chuyên ngành (xem tài liệu: Arntz, D., Fischer, A., Höpp, M., Jacobi, S., Sauer, J., Ohara, T., Sato, T., Shimizu, N., Schwind, H., Acrolein and Methacrolein, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, 2007, cụ thể là các trang 7-9) và chủ yếu bao gồm bước phản ứng, bước làm mát/loại bỏ sản phẩm phụ và bước hấp thụ/chưng cất. Để tinh chế thêm sản phẩm (ví dụ, loại bỏ hợp chất bay hơi, như axetaldehyd), có thể sử dụng một hoặc nhiều bước chưng cất phụ. Phản ứng oxy hóa một phần thường được thực hiện trong thiết bị phản ứng kiểu tầng cố định được làm lạnh bằng muối ở nhiệt độ làm việc nằm trong khoảng từ 300 đến 400°C. Thiết bị phản ứng này được lắp các ống đã được nạp đầy chất xúc tác dạng hạt và được giữ ở nhiệt độ cần thiết bằng cách tuần hoàn muối lỏng mà được làm lạnh ở giai đoạn sau trong thiết bị trao đổi nhiệt, thường bằng cách tăng lượng hơi nước. Propylen và dòng khí cấp thường được pha loãng bằng khí pha loãng trơ như nitơ, hơi nước, cacbon dioxit hoặc hỗn hợp của chúng. Các hydrocacbon không có phản ứng đáng kể bất kỳ trên chất xúc tác trong điều kiện phản ứng bình thường, như hydrocacbon propano, cũng có thể là một phần của hỗn hợp. Việc pha loãng hỗn hợp được thực hiện để điều hòa nhiệt độ đỉnh trong tầng xúc tác và để giảm thiểu nguy cơ tạo thành hỗn hợp hỗn hợp dễ nổ. Thiết bị phản ứng thường được lắp giàn làm lạnh sau (môi trường làm lạnh thường là muối lỏng) trong đó nhiệt độ của hỗn hợp khí được giảm xuống 200-280°C, trước khi nó đi vào giai đoạn làm mát của cột thứ nhất.

Trong bước xử lý tiếp theo này, cho hỗn hợp tiếp xúc với nước để giảm nhiệt độ nhanh. Ở thời điểm này, phần lớn sự ngưng tụ của nước sinh ra trong phản ứng oxy hóa và của nước (có thể) được thêm dưới dạng chất pha loãng vào hỗn hợp phản ứng cũng diễn ra. Sau vùng làm mát của cột, dòng khí giàu acrolein đi lên trong cột và tiếp xúc với dòng hơi nước đi xuống, có nhiệm vụ loại bỏ sản phẩm phụ không mong muốn, chủ yếu là axit acrylic và axit axetic và các tạp chất khác. Màng nước nhỏ xuống bắt nguồn từ sự ngưng tụ nước ở phần trên của cột, làm việc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 8 đến 25°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 đến 20°C. Có thể tùy ý cấp hơi nước bổ sung cho phần trên của cột để đạt được tỷ lệ lỏng-khí thích hợp hơn. Sản phẩm phụ cần loại bỏ đi ra khỏi cột cùng với nước ngưng tụ qua phần đáy và được khử độc bằng nhiệt hoặc phương pháp sinh học sau khi chúng đi qua cột tách, để làm giảm hàm lượng acrolein của dòng này tới mức thấp nhất có thể. Acrolein được tách ra khỏi dòng khí đi ra từ phần trên cùng của cột thứ nhất trong giai đoạn xử lý sau đó bằng cách hấp thụ trong môi trường thích hợp (thường là dung dịch nước). Chất lỏng thu được ở đáy của thiết bị, thường là cột hấp thụ, được nạp vào cột chưng cất, trong đó acrolein có điểm sôi thấp được tách ra khỏi môi trường hấp thụ có điểm sôi cao và được thu hồi ở dạng lỏng. Nếu nước được sử dụng làm môi trường hấp thụ, sẽ thu được sản phẩm gần đạt tới nồng độ đẳng phí ở dạng sản phẩm đỉnh. Tạp chất chính có mặt là axetaldehyt, trong khi sản phẩm phụ khác của phản ứng được tìm thấy ở lượng rất nhỏ hoặc lượng vết. Acrolein có thể được vận chuyển ở dạng này đến thùng dự trữ, hoặc có thể được đưa tới bước xử lý tiếp theo để gia tăng độ tinh khiết bằng cách làm giảm hàm lượng sản phẩm phụ đi kèm. Liên quan đến hàm lượng oxy thấp của chúng, khí chứa hàm lượng acrolein thấp không thể ngưng tụ đi ra khỏi bước hấp thụ qua phần trên của cột có thể được tuần hoàn ít nhất một phần vào thiết bị phản ứng dưới dạng nguồn nguyên liệu trơ. Khí chứa hàm lượng acrolein thấp còn lại thường được cho đi qua bộ đốt để loại bỏ chúng hoặc khử độc của chúng. Phản ứng oxy hóa một phần thường không được thực hiện đến mức độ chuyển hóa hoàn toàn propylen để đạt được hiệu suất acrolein tối đa có thể. Propylen không chuyển hóa trong giai đoạn phản ứng sẽ được làm mát/loại bỏ sản phẩm phụ và để lại chất hấp thụ qua phần đỉnh cùng với khí không ngưng khác. Việc sử dụng phần khí chứa hàm lượng acrolein thấp này làm môi trường pha loãng cho hỗn hợp phản ứng cũng thu được tác dụng tích cực khác là cho phần propylen không chuyển hóa quay lại giai đoạn phản ứng. Theo cách này,

sự chuyển hóa toàn bộ nguyên liệu ban đầu này trong điều kiện phản ứng thích hợp nhất gia tăng, dẫn đến tổng hiệu suất acrolein cao hơn.

Acrolein là chất rất độc, dễ cháy, rất dễ phản ứng, có xu hướng tham gia vào các phản ứng polyme hóa tỏa nhiệt cao. Vì xu hướng nêu trên, chất ổn định để chống lại sự polyme hóa gốc tự do được thêm vào ở một vài giai đoạn trong quy trình hoặc trước khi bảo quản.

Để giảm về cơ bản nguy cơ về độ an toàn liên quan đến việc bảo quản acrolein, một số quy trình điều chế/tinh chế khác đã được đề xuất. Vì mục đích sử dụng chính của acrolein là để điều chế MMP, các quy trình này thường bao gồm phản ứng của acrolein tạo ra MMP mà không cần bước bảo quản trung gian đáng kể bất kỳ. Ví dụ, công bố đơn Mỹ số US 7531066 mô tả quy trình tương tự với quy trình chuẩn nêu trên, ngoại trừ rằng, thay vì thực hiện việc thu lấy acrolein ở dạng lỏng làm sản phẩm đỉnh của bước chưng cất, thì thực hiện ngưng tụ một phần và khí acrolein còn lại được cho phản ứng trực tiếp với metyl mercaptan ở dạng lỏng hoặc khí trong giai đoạn khác với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra MMP.

Công bố đơn Mỹ số US 5352837 (hoặc WO94/29254) và công bố đơn Mỹ số US 5744647 mô tả quy trình điều chế MMP, trong đó acrolein đầu tiên được tạo ra bằng cách oxy hóa một phần propylen hoặc propan trong thiết bị phản ứng, sau đó làm nguội khí phản ứng để loại bỏ nước và sản phẩm phụ và dòng khí còn lại chủ yếu bao gồm hợp phần không ngưng tụ được và cho acrolein tiếp xúc với MMP lỏng trong bước xử lý sau đó để giữ acrolein trong pha lỏng và trong cùng môi trường này, cho acrolein phản ứng với metyl mercaptan với sự có mặt của chất xúc tác để tạo ra MMP. So với quy trình acrolein thông thường, quy trình được mô tả trong tài liệu công bố đơn Mỹ số US 5352837 và công bố đơn Mỹ số US 5744647 có ưu điểm là acrolein lỏng không cần tách và bảo quản trung gian. Tuy nhiên, quy trình này khác biệt ở chỗ nó không có bước tuần hoàn một phần khí có hàm lượng oxy thấp đi ra từ bước hấp thụ acrolein. Nguyên liệu trợ cần để pha loãng hỗn hợp phản ứng trước khi đi vào thiết bị phản ứng trong trường hợp này là hơi nước (steam). Một lượng lớn hơi nước được nạp vào thiết bị phản ứng được ngưng tụ ở bước làm mát và đi ra khỏi quy trình cùng với sản phẩm phụ axit (chủ yếu là axit acrylic và axit axetic). So với quy trình acrolein thông thường nêu trên, quy trình này có nhược điểm là có chi phí xử lý/loại bỏ nước thải cao hơn đáng kể. Hơn nữa, hiệu suất tổng của acrolein, dựa trên hydrocacbon cấp

vào quy trình, thường thấp hơn so với quy trình chuẩn. Như đã nêu, để đạt được hiệu suất acrolein tốt, phản ứng thường không được thực hiện đến mức độ chuyển hóa hoàn toàn propylen đã được cấp. Tỷ lệ chuyển hóa propylen cao hơn khoảng lý tưởng đối với chất xúc tác được sử dụng sẽ dẫn đến tỷ lệ sản phẩm phụ cao. Như đã nêu, trong quy trình điều chế acrolein thông thường, tỷ lệ propylen không chuyển hóa được tuần hoàn vào thiết bị phản ứng ở dạng thành phần khí chứa nồng độ oxy thấp đối với mục đích pha loãng hỗn hợp khí nạp. Việc tuần hoàn phần hydrocacbon đã cấp trở lại thiết bị phản ứng cùng với dòng khí tuần hoàn có thể làm cho quy trình gần đạt tới sự chuyển hóa một dòng lý tưởng để tối đa hiệu suất acrolein, trong khi, đồng thời, sự chuyển hóa toàn bộ hydrocacbon của nguyên liệu ban đầu đắt tiền này được tăng so với thiết bị một dòng. Nói cách khác, nhược điểm của dòng tuần hoàn này là ở chỗ quy trình được mô tả trong công bố đơn Mỹ số US 5352837 (hoặc WO94/29254) và công bố đơn Mỹ số US 5744647 có hiệu suất nguyên liệu ban đầu thấp hơn (ít acrolein – hoặc MMP – trên một đơn vị hydrocacbon cung cấp) so với quy trình điều chế acrolein thông thường. Việc sử dụng hơi nước làm nguồn khí trơ trong các quy trình cuối đã mô tả có thể phát sinh từ việc không mong muốn tuần hoàn khí nồng độ oxy thấp đi ra khỏi giai đoạn hấp thụ quay trở lại thiết bị phản ứng, vì khí này chứa một lượng nhất định hợp chất lưu huỳnh có ảnh hưởng bất lợi đến chất xúc acrolein dị thể, có thể tích lũy trong hệ thống hoặc có thể tạo ra sản phẩm phụ không mong muốn, dẫn đến các nhược điểm lớn.

Công bố đơn Mỹ số US4225516 hoặc DE2627430 mô tả quy trình điều chế MMP, trong đó, theo các ví dụ này, khí phản ứng chứa nước với lượng 48,2%mol, N₂ với lượng 41,6%mol, acrolein với lượng 5,55%mol và axit acrylic với lượng 0,65%mol được nạp vào thiết bị loại bỏ axit acrylic, sau đó được làm lạnh xuống nhiệt độ khoảng 0°C, để loại nước và sau đó cho chạy qua thiết bị hấp thụ, trong đó acrolein được hấp thụ vào MMP. MMP đi vào phần trên của cột ở nhiệt độ khoảng -10°C. Hỗn hợp gồm MMP và acrolein thu được ở phần đáy của cột được cho qua thiết bị phản ứng trong đó acrolein phản ứng với metyl mercaptan với sự có mặt của chất xúc tác. Trong quy trình này, metyl mercaptan được thêm liên tục vào thiết bị phản ứng. Khí đi ra khỏi thiết bị hấp thụ được nạp vào thiết bị đốt. Sự có mặt của nước với lượng lớn trong hỗn hợp khí phản ứng đi vào giai đoạn tinh chế của quy trình chỉ ra rằng nguồn nguyên liệu trơ cho phản ứng của acrolein là hơi nước. Giống như quy trình được mô

tả trong công bố đơn Mỹ số US 5352837 và công bố đơn Mỹ số US 5744647, một lượng lớn nước được nạp vào thiết bị phản ứng, so với quy trình điều chế acrolein chuẩn, tạo ra một lượng lớn nước thải và do đó chi phí xử lý/loại bỏ cao hơn. Hơn nữa, vì propylen không chuyển hóa không được tuần hoàn trở lại thiết bị phản ứng, nên tổng hiệu suất của acrolein dựa trên hydrocacbon cung cấp thường thấp hơn hiệu suất ở quy trình chuẩn. Điều này dẫn đến mức tiêu thụ riêng lượng hydrocacbon (propylen/propan) cấp trên một mol acrolein (hoặc MMP) thu được cao hơn, đây là nhược điểm lớn của các quy trình này.

DE-102010064250.9 mô tả quy trình sản xuất MMP, trong đó acrolein thu được bằng cách oxy hóa một phần propylen trong pha khí đầu tiên sẽ được làm mát/loại bỏ sản phẩm phụ, sau đó được hấp thụ trong MMP và phản ứng với metyl mercaptan tự do hoặc với metyl mercaptan giải phóng ra từ 3-methylmercaptopropionaldehyt/metyl mercaptan hemithioaxetal (MMP/MC hemithioaxetal, từ MC+MMP) được tạo ra ở dạng hợp chất trung gian để thu được MMP. Sáng chế này sử dụng metyl mercaptan chứa lượng tạp chất (dimetyl sulphua, ete dimetyl) và chất xúc tác đồng thể hoặc chất xúc tác dị thể đối với phản ứng MMP tương đối lớn. Trong quy trình này, nguyên liệu trợ được nạp vào thiết bị phản ứng bao gồm hỗn hợp nitơ, cacbon dioxit và một lượng nhỏ hơi nước. So với các quy trình sử dụng hơi nước làm nguồn khí trợ chính, như nêu trên, quy trình này có ưu điểm là tạo ra nước thải với lượng ít hơn nhiều, nhưng nhược điểm của nó là dòng khí thải lớn hơn, các khí này chứa hợp chất lưu huỳnh hữu cơ. Lượng khí thải cũng cao hơn nhiều so với quy trình acrolein chuẩn. Hơn nữa, vì không có sự tuần hoàn propylen trở lại bước phản ứng, nên sáng chế sử dụng propylen với lượng thấp hơn và do đó lượng acrolein (hoặc MMP) được điều chế trên một đơn vị mol hydrocacbon cung cấp nhỏ hơn so với quy trình acrolein chuẩn.

Patent Mỹ số US6187963B1 bộc lộ quy trình kết hợp để sản xuất MMP và acrolein từ propan bao gồm bước tuần hoàn các chất không ngưng đến thiết bị phản ứng oxy hóa. Propan được oxy hóa thành dòng chứa propylen và sau đó thành dòng khí chứa acrolein nhờ sự trợ giúp của O₂. Các sản phẩm phụ được loại bỏ và dòng chứa acrolein tinh sạch thu được nhờ quá trình hấp thụ và chưng cất, và dòng này được cho phản ứng với metyl mercaptan.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent châu Âu số EP0022697A1 cũng bộc lộ quy trình kết hợp để sản xuất MMP và acrolein từ propylen không có bước tuần hoàn các chất không ngưng đến thiết bị phản ứng oxy hóa.

Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO97/36848A1 bộc lộ quy trình kết hợp để sản xuất MMP và acrolein từ propylen. Propylen được oxy hóa thành dòng khí chứa acrolein với sự trợ giúp của O_2 . Các sản phẩm phụ được loại bỏ. Dòng chứa acrolein tinh sạch thu được nhờ quá trình hấp thụ và chưng cất và dòng này được cho phản ứng với methylmercaptan.

Công bố đơn sáng chế quốc tế số WO97/00858A1 và công bố đơn Mỹ số US2626282A cũng bộc lộ quy trình sản xuất MMP không có bước tuần hoàn chất không ngưng bất kỳ đến thiết bị phản ứng oxy hóa.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình kết hợp để điều chế acrolein bằng cách oxy hóa pha khí propylen có xúc tác bằng khí chứa oxy và cho acrolein tạo ra phản ứng tiếp với methyl mercaptan để tạo ra MMP, làm giảm tới mức nhất định nhược điểm của các quy trình đã biết, nếu không muốn nói là tất cả.

Cụ thể hơn, quy trình theo sáng chế vận hành theo cách tiết kiệm năng lượng với hiệu suất thu hồi acrolein và MMP cao nhất, nghĩa là có mức tiêu thụ năng lượng và hơi nước tối thiểu và tạo ra dòng thải tối thiểu, nhưng đồng thời đảm bảo việc điều chế acrolein ở hiệu suất tối đa tính trên lượng propylen được sử dụng và kết quả là thu được MMP ở độ tinh khiết tối đa và hiệu suất tối đa.

Mục đích nêu trên của sáng chế đạt được bằng quy trình điều chế MMP từ acrolein và methyl mercaptan theo phương án quy trình 1, trong đó các bước dưới đây được thực hiện lần lượt:

- A) oxy hóa pha khí propylen có sự hỗ trợ của không khí qua chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng;
- B) thu gom dòng khí chứa acrolein từ bước A) ở giai đoạn làm mát để loại bỏ sản phẩm phụ, ví dụ, axit acrylic, axit axetic, formaldehyt hoặc sản phẩm chuyển hóa của chúng;

- C) thu hồi các phần acrolein còn lại từ chất lỏng có mặt ở các phần dưới của giai đoạn làm mát B) bằng cách cất, đặc biệt là từ dòng chất lỏng được hút ra từ đó;
- D) (sau khi chia dòng khí chứa acrolein thành ít nhất hai dòng) thu gom phần dòng khí chứa acrolein thứ nhất từ giai đoạn làm mát B) ở giai đoạn hấp thụ với sự có mặt của nước để thu dung dịch nước acrolein;
- D1) tuần hoàn ít nhất một phần khí không ngưng từ bước D) làm khí pha loãng hoặc khí trợ hóa vào giai đoạn phản ứng A);
- E) tách acrolein ra khỏi dung dịch nước acrolein từ bước D) bằng cách chưng cất ở giai đoạn chưng cất;
- E1) ngưng tụ sản phẩm chưng cất chứa acrolein từ bước E) và cấp sản phẩm chưng cất cho giai đoạn phản ứng F);
- và nạp trực tiếp phần khác của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) vào giai đoạn phản ứng F) để phản ứng với metyl mercaptan với sự có mặt của MMP và/hoặc MMP/MC hemithioaxetal.

Quy trình này (cấu trúc B/phương án quy trình 1) có ưu điểm đặc biệt so với các quy trình chuẩn thông thường (cấu trúc A) đó là, với cùng hiệu suất thu hồi acrolein và cùng lượng khí thải, quy trình này có lượng nước thải nhỏ hơn một chút, đồng thời giảm đáng kể lượng tiêu thụ nước khử khoáng và giảm rõ rệt lượng tiêu thụ hơi nước và năng lượng làm mát ở dạng nước của tháp làm mát hoặc nước làm mát (Bảng 1). Ngoài ra, tránh được việc lưu trữ acrolein lỏng, việc này mang lại lợi ích đáng kể là chi phí vốn thấp và tránh được việc lưu trữ các chất nguy hiểm.

So với công bố đơn sáng chế Đức số DE102010064250.9, sáng chế này còn có ưu điểm là hiệu suất thu hồi acrolein cao hơn với lượng tiêu thụ nước của tháp làm mát thấp và lượng khí thải nhỏ hơn rất nhiều và tương ứng với chi phí xử lý khí thải thấp hơn nhiều. Cụ thể hơn, quy trình theo sáng chế có ưu điểm là cho phép sản xuất và sử dụng chất pha loãng nội bộ hoặc dòng khí trợ hóa từ giai đoạn hấp thụ ở bước D và do đó tối thiểu hóa mức tiêu thụ khí trợ hóa bổ sung như nitơ, hơi nước hoặc khí trợ khác, ví dụ, metan, khí tự nhiên hoặc propan. Khí trợ trong ngữ cảnh này là khí không phản ứng với chất xúc tác dưới các điều kiện sản xuất thông thường.

Theo sáng chế, mục đích nêu trên cũng đạt được bằng quy trình điều chế MMP từ acrolein và metyl mercaptan theo phương án quy trình 2, trong đó các bước dưới đây được thực hiện lần lượt:

- A) oxy hóa pha khí propylen với sự hỗ trợ của không khí thông qua chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng trong thiết bị phản ứng đầu tiên và
 - A1) oxy hóa đồng thời pha khí propylen với sự hỗ trợ của không khí trên chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng trong thiết bị phản ứng khác;
 - B) thu gom dòng khí chứa acrolein từ bước A) ở giai đoạn làm mát có làm lạnh để loại bỏ sản phẩm phụ, ví dụ, axit acrylic, axit axetic, formaldehyt hoặc sản phẩm chuyển hóa của chúng;
 - B1) thu gom dòng khí chứa acrolein từ bước A1) ở giai đoạn làm mát song song để loại bỏ sản phẩm phụ tương ứng;
 - C) thu hồi các phần acrolein còn lại từ chất lỏng có mặt ở phần dưới trong giai đoạn làm mát B) bằng cách cất, đặc biệt là từ dòng chất lỏng được hút ra từ đó;
 - D) gom ít nhất phần dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) ở giai đoạn hấp thụ với sự có mặt của nước để thu dung dịch acrolein chứa nước;
 - D1) tuần hoàn ít nhất một phần khí không ngưng từ bước D), cũng chứa propylen chưa chuyển hóa vào giai đoạn phản ứng A) và A1) làm khí pha loãng hoặc khí trợ hóa;
 - E) tách acrolein ra khỏi dung dịch acrolein từ bước D) bằng cách chưng cất ở giai đoạn chưng cất;
 - E1) ngưng tụ sản phẩm chưng cất chứa acrolein từ bước E) và cấp sản phẩm chưng cất này cho giai đoạn phản ứng F);
- và nạp trực tiếp dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát ở bước B1) vào giai đoạn phản ứng F) để phản ứng với metyl mercaptan với sự có mặt của MMP và/hoặc MMP/MC hemithioaxetal.

Quy trình này (theo cấu trúc C/phương án quy trình 2) có ưu điểm đặc biệt hơn so với các quy trình chuẩn thông thường (cấu trúc A), tương tự với phương án quy trình 1, ở chỗ, với cùng sản lượng acrolein và cùng lượng khí thải, nó tạo ra lượng nước thải ít hơn một chút, đồng thời giảm đáng kể lượng nước khử khoáng tiêu thụ và

giảm rõ rệt lượng hơi nước tiêu thụ và năng lượng làm mát ở dạng nước làm mát (Bảng 1). Ngoài ra, tránh được việc lưu trữ acrolein lỏng, điều này mang lại lợi ích đáng kể về mặt chi phí vốn thấp và tránh được việc lưu trữ các chất nguy hiểm. Hơn nữa, nó mang lại ưu điểm là kết hợp các lợi ích của quy trình trong DE102010064250.9, cụ thể hơn là phản ứng trực tiếp hiệu quả và nhanh chóng của acrolein khí với MC thành MMP và đồng thời tiết kiệm năng lượng tiêu thụ so với DE102010064250.9 (cấu trúc quy trình D).

So với công bố đơn sáng chế Đức số DE102010064250.9, phương án quy trình 2 theo sáng chế, tương tự với phương án quy trình 1, cũng có ưu điểm là hiệu suất acrolein cao và lượng khí thải ít hơn nhiều và tương ứng là chi phí xử lý khí thải thấp hơn. Còn thuận lợi là quy trình theo sáng chế cho phép tạo ra và sử dụng chất pha loãng nội tại hoặc dòng khí trợ hóa từ giai đoạn hấp thụ ở bước D) và do đó giảm thiểu mức tiêu thụ khí trợ hóa bổ sung như nitơ, hơi nước hoặc các khí trợ khác, ví dụ, metan, khí tự nhiên hoặc propan.

Tốt hơn nếu quy trình nêu trên khác biệt ở chỗ bước A) và bước A1) từng bước được thực hiện trong thiết bị phản ứng ống lồng ống trong đó các ống của nó chứa chất xúc tác. Trong thiết bị phản ứng ống lồng ống, phản ứng oxy hóa một phần sau đó tiếp diễn để thu được acrolein. Thay vì vận hành một thiết bị phản ứng ống lồng ống, cũng có thể vận hành nhiều thiết bị phản ứng song song. Việc này cho phép tối đa hóa hiệu suất không gian-thời gian.

Bể muối được ưu tiên sử dụng để làm mát thiết bị phản ứng ống lồng ống, do nhiệt độ ở đây có thể được kiểm soát chặt chẽ. Bể muối được ưu tiên giữ ở nhiệt độ từ 300 đến 400°C để đảm bảo khả năng chuyển hóa và tính chọn lọc tốt nhất có thể. Áp suất được thiết lập ở khoảng thông thường là từ 1,3 đến 3 bara. Do đó, khí được cấp, không khí, khí pha loãng propylen và hơi nước được đưa về mức áp suất cần thiết bởi giai đoạn nén trước.

Ngoài ra, tốt hơn nếu quy trình được thực hiện sao cho mỗi dòng khí chứa acrolein từ bước A) và từ bước A1) lần lượt đi vào bước B) và B1) tương ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng 200-280°C. Việc làm mát các khí theo yêu cầu được thực hiện dễ dàng với sự trợ giúp của giai đoạn làm mát sau.

Tốt hơn nếu dòng phụ chứa sản phẩm ngưng tụ có ở một phần ba thể tích phía trên của mỗi cột làm mát B và B1 được tách ra từ đây, và tùy ý sau khi làm mát, tốt hơn là xuống dưới $< 20^{\circ}\text{C}$, được nạp trở lại phần đầu của cột B hoặc B1 tương ứng (dòng tuần hoàn được bơm phía trên). Trên đường đến phần trên của cột, khí phản ứng tiếp xúc với dòng nước chảy ngược chiều và điều này làm giảm thêm lượng sản phẩm phụ trong dòng khí. Dòng nước bắt nguồn từ sự ngưng tụ diễn ra trong khi làm mát thêm khí phản ứng xuống $< 20^{\circ}\text{C}$ ở phần trên của cột (dòng tuần hoàn được bơm phía trên).

Tốt hơn nữa nếu dòng phụ chứa chất lỏng được ngưng ở đáy của mỗi cột làm mát ở bước B và B1 được lấy ra ở đây, và sau khi làm mát, được nạp trở lại một phần ba thể tích phía dưới của cột B hoặc B1 tương ứng (dòng tuần hoàn được bơm phía dưới). Một phần lớn của sản phẩm phụ, chủ yếu là axit acrylic và axit axetic, được giữ lại trong chất lỏng ngưng tụ và ra khỏi cột làm mát qua phần đáy. Kết quả của việc tuần hoàn đồng thời chất lỏng bằng hệ thống tuần hoàn bằng bơm và làm mát ở bên ngoài, chất lỏng được sử dụng đồng thời làm môi trường làm mát để làm mát khí phản ứng (dòng tuần hoàn được bơm phía dưới). Dòng chất lỏng đi ra khỏi cột làm mát tốt hơn là được bơm vào phần phía trên của cột tách (C), trong đó phần lớn acrolein đã tan còn lại được thu hồi. Sau đó chất lỏng còn lại, ví dụ, được nạp vào giai đoạn oxy hóa bằng nhiệt hoặc thiết bị xử lý sinh học để loại bỏ.

Để nâng cao hiệu suất, các phần acrolein còn lại được thu hồi từ bước C) tốt hơn là được tuần hoàn vào bước B).

Giai đoạn hấp thụ D tốt hơn là được vận hành ở nhiệt độ từ 1 đến 25°C , tốt hơn nữa là từ 3 đến 15°C , để đảm bảo sự hấp thụ tối đa acrolein.

Giai đoạn chưng cất E tốt hơn là được vận hành ở áp suất từ 0,4 đến 1,2 bara (bar tuyệt đối) và ở nhiệt độ được thiết lập, ví dụ, thường là nằm trong khoảng từ 25 đến 65°C , ở đỉnh của cột. Điều này đảm bảo thu được hỗn hợp giàu acrolein chứa nước gần với thành phần đẳng phí qua phần trên của cột và dòng nước hầu như không có acrolein qua phần đáy của cột.

Tốt hơn nữa nếu sản phẩm đáy chứa nước không chứa acrolein của sản phẩm chưng cất được tuần hoàn đến giai đoạn hấp thụ D, để chỉ cần lượng tối thiểu của nước bổ sung trong đó, trong khi đồng thời làm giảm tải trọng nước thải.

Đối với bước phản ứng F, việc thêm methyl mercaptan 1,4 lên trên acrolein, tốt hơn là sử dụng chất xúc tác chứa bazơ, tốt hơn nữa là amin, tốt nhất là trong hỗn hợp với axit. Điều này đảm bảo cho tỷ lệ chuyển hóa và độ chọn lọc cao khi tạo thành MMP. Do có độ tan tốt nên chất xúc tác này hoạt động như chất xúc tác đồng thể. Tốt hơn nếu sử dụng lượng dư ít xấp xỉ 1,005mol methyl mercaptan/mol acrolein để đảm bảo cho mức độ chuyển hóa cao của acrolein.

Tốt hơn nếu bazơ được sử dụng là N-amin dị vòng được thể tùy ý hoặc amin có công thức $NR_1R_2R_3$ trong đó R_1 , R_2 và R_3 giống hoặc khác nhau và mỗi gốc độc lập với nhau là H, C1-C14-alkyl hoặc C7-C14-aralkyl, với điều kiện là, khi R_1 , R_2 hoặc R_3 là H, hai gốc còn lại trong mỗi trường hợp không phải là H.

Bazơ đặc biệt thích hợp là, ví dụ, pyridin, pyridin được thế alkyl, tốt hơn nếu là picolin hoặc lutidin, trimethylamin, triethylamin, tripropylamin, tributylamin, tridexylamin, tridodexylamin hoặc dimethylbenzylamin.

Axit đặc biệt thích hợp là axit vô cơ, tốt hơn nếu là axit clohydric, axit sulphuric hoặc axit phosphoric, hoặc axit hữu cơ, tốt hơn nếu là axit formic, axit axetic, axit propionic, axit lactic, axit succinic, axit tartaric hoặc axit citric.

Phản ứng ở giai đoạn phản ứng F tốt hơn nếu được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,5 bara và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, tốt hơn là từ 60 đến 90°C, tốt hơn nữa là từ 75 đến 85°C.

Tốt hơn nữa nếu phần bổ sung thêm của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát ở bước B), được dẫn trực tiếp vào giai đoạn phản ứng F), tương ứng với lượng 30–70% theo trọng lượng, tốt hơn là 40–60% theo trọng lượng và tốt hơn nữa là 45–55% theo trọng lượng, đặc biệt là xấp xỉ 50% theo trọng lượng, của tổng lượng khí chứa acrolein từ bước B). Điều này cho phép mức tiêu thụ năng lượng làm mát và hơi nước đặc biệt thấp so với các quy trình sản xuất chuẩn (cấu trúc A trong Bảng 1). Chế độ phản ứng theo sáng chế, đặc biệt là việc sử dụng đồng thời các phần acrolein lỏng và khí, đạt được hiệu suất MMP cao hơn so với trong quy trình theo DE 10 2010 064 250.9, đây là một ưu điểm lớn khi áp dụng quy trình ở quy mô công nghiệp.

Do đó, đặc biệt được ưu tiên cho quy trình theo phương án quy trình 1, khác biệt ở chỗ bước oxy hóa pha khí propylen ở bước A được thực hiện song song ở ít nhất một thiết bị phản ứng khác nữa (A1).

Đặc biệt ưu tiên đối với quy trình theo phương án quy trình 1, khác biệt ở chỗ bước thu gom dòng khí chứa acrolein từ bước A1 để loại bỏ sản phẩm phụ được thực hiện ở giai đoạn làm mát bổ sung ở bước B1. Ở phương án này, quy trình khác được tiến hành theo phương án quy trình 2.

Tổng kết lại, các ưu điểm quan trọng của quy trình theo sáng chế (cấu trúc B, C, Bảng 1) là như sau:

- so với quy trình acrolein/MMP chuẩn (cấu trúc A, Bảng 1):
 - không cần lưu trữ acrolein
 - lượng tiêu thụ hơi nước ít hơn khoảng 50%
 - lượng tiêu thụ nước khử khoáng ít hơn 50%
 - mức tiêu thụ năng lượng làm mát thấp hơn
 - lượng khí thải tương tự nhưng chứa các hợp chất lưu huỳnh ở lượng vết (để loại bỏ hơn)
- so với MMP/trơ hóa hơi nước (cấu trúc E, Bảng 1):
 - lượng nước thải ít hơn 50%
 - lượng tiêu thụ hơi nước hầu như ít hơn 40%
 - hiệu suất acrolein cao hơn
 - lượng khí thải nhỏ hơn (chứa hợp chất lưu huỳnh)
- so với DE 10 2010 064 250.9 ("MMP-Kombi" cấu trúc D, Bảng 1)
 - lượng khí thải ít hơn xấp xỉ 50% (chứa hợp chất lưu huỳnh, dễ dàng loại bỏ)
 - lượng tiêu thụ hơi nước cao hơn trong quy trình
 - hiệu suất acrolein cao hơn
 - năng lượng tiêu thụ thấp hơn
 - không cần nguồn khí pha loãng/trơ hóa từ bên ngoài

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 minh họa sơ đồ quy trình điều chế MMP từ acrolein và metyl mercaptan theo phương án thứ nhất (quy trình 1).

Fig.2 minh họa sơ đồ quy trình điều chế MMP từ acrolein và metyl mercaptan theo phương án thứ hai (quy trình 2).

Mô tả chi tiết sáng chế

Mô tả phương án quy trình 1 theo Fig.1

Theo phương án được ưu tiên, (xem Fig.1 tương ứng với phương án quy trình 1), hydrocacbon dạng khí (3), tốt hơn là propylen, được cấp cùng với không khí môi trường xung quanh đã được nén (1), lượng nhỏ hơi nước (2) và khí tuần hoàn oxy thấp vào thiết bị phản ứng ống lồng ống trong đó phản ứng oxy hóa một phần diễn ra để thu được acrolein. Thay vì một thiết bị phản ứng ống lồng ống, cũng có thể sử dụng nhiều bình phản ứng song song, trong mỗi trường hợp tốt hơn là bằng các đường nạp propylen, khí và hơi nước riêng rẽ (được chỉ dẫn ở đây lần lượt là 3A, 1A và 2A). Cũng như acrolein, các sản phẩm phụ như axit acrylic, axit axetic, formaldehyt, axetaldehyt, cacbon dioxit, cacbon monoxit và lượng nhỏ các hợp chất khác, được tạo thành ở bước phản ứng. Nhiệt độ của muối làm mát được giữ ở 300 đến 400°C. Sau vùng phản ứng, hỗn hợp khí tốt hơn nếu được làm mát trong bộ làm mát sau kết hợp, nà sử dụng nước làm mát hoặc, tốt hơn nếu sử dụng muối làm mát và đi vào cột đầu tiên (cột làm mát B). Như trong quy trình acrolein thông thường được mô tả ở trên, ở giai đoạn này của quy trình, hỗn hợp khí được cho tiếp xúc với lượng lớn nước để làm mát thêm khí nóng. Phần lớn hơi nước có trong hỗn hợp này, chủ yếu ở dạng sản phẩm phụ của phản ứng oxy hóa, được ngưng tụ ở giai đoạn này của quy trình. Phần lớn các sản phẩm phụ, chủ yếu là axit acrylic và axit axetic, được giữ lại trong chất lỏng ngưng tụ và ra khỏi cột làm mát B từ đáy. Chất lỏng này cũng được tuần hoàn bằng hệ thống bơm tuần hoàn và do đó được sử dụng làm môi trường làm mát để làm mát khí phản ứng (dòng tuần hoàn được bơm phía dưới). Trên đường đến phần trên của cột, khí phản ứng được tiếp xúc với dòng chứa nước chảy ngược chiều, làm giảm thêm lượng sản phẩm phụ trong dòng khí. Dòng nước thu được từ sự ngưng tụ diễn ra trong khi làm mát thêm khí phản ứng xuống nhiệt độ $< 20^{\circ}\text{C}$ ở phần trên của cột (dòng tuần hoàn được bơm phía trên). Dòng chất lỏng rời khỏi cột làm mát được bơm đến phần phía trên của cột tách (C) trong đó phần lớn acrolein đã hòa tan được thu hồi. Sau đó,

phần chất lỏng còn lại, ví dụ, được nạp vào giai đoạn oxy hóa bằng nhiệt hoặc thiết bị xử lý sinh học để loại bỏ chúng.

Khí giàu acrolein từ phần trên của cột (B) được chia thành hai dòng. Dòng thứ nhất được nạp vào cột hấp thụ (D) trong đó acrolein được hấp thụ trong dòng chất lỏng chứa chủ yếu là nước. Lượng khí chảy qua cột này được giới hạn bởi lượng khí tuần hoàn cần cho (các) thiết bị phản ứng, dựa trên thực tế là khí chứa hàm lượng acrolein thấp rời khỏi cột được đưa hoàn toàn đến (các) thiết bị phản ứng sau giai đoạn nén. Dòng nước giàu acrolein ở đáy của cột D được nạp vào cột chưng cất (E) trong đó acrolein được chưng cất, tốt hơn nếu dưới điều kiện chân không nhẹ, để thu được hỗn hợp giàu acrolein một pha chứa nước thông qua phần trên của cột và dòng nước hầu như không chứa acrolein qua đáy cột. Dòng nước này một phần được đưa trở lại phần trên của cột hấp thụ (D) để chỉ cần lượng nước bổ sung tối thiểu, đồng thời làm giảm tải trọng nước thải. Dòng này đi qua thiết bị trao đổi nhiệt, nhờ đó dòng nạp đến cột chưng cất E được gia nhiệt thuận lợi và chuỗi các thiết bị trao đổi nhiệt khác nữa, để đạt được nhiệt độ cuối cùng nằm trong khoảng từ 0 đến 20°C, tốt hơn là từ 4 đến 12°C. Dòng giàu acrolein thu được ở phần trên của cột chưng cất E, tốt hơn nếu, có nồng độ gần với chế phẩm đẳng phí. Dòng khí acrolein được ngưng tụ và sử dụng một phần làm dòng hồi lưu trong cột chưng cất. Acrolein được ngưng tụ còn lại (5) được đưa đến đáy của thiết bị phản ứng F mà không cần bước lưu trữ trung gian, tốt hơn nếu là giai đoạn hấp thụ phản ứng ở dạng cột hấp thụ phản ứng, trong đó phản ứng được thực hiện để chuyển hóa methyl mercaptan thành MMP. Trong chu trình hấp thụ/chưng cất, nước khử khoáng được dẫn trong (10) để ngăn sự tích tụ sản phẩm phụ của phản ứng trong hệ tuần hoàn. Dòng làm sạch (11) từ hệ thống tuần hoàn này được tháo ra từ dòng dẫn ra từ cột chưng cất E theo hướng cột hấp thụ D. Dòng làm sạch này có thể được dẫn một phần đến hệ thống tuần hoàn được bơm ở phía trên của cột làm mát B để tăng tỷ lệ chất lỏng so với chất khí ở phần giữa của cột và do đó loại bỏ sản phẩm phụ dễ dàng hơn. Dòng làm sạch 11 cũng có thể được nạp trực tiếp vào giai đoạn oxy hóa bằng nhiệt hoặc thiết bị xử lý sinh học để loại bỏ.

Phần khác của khí giàu acrolein đi ra khỏi cột B cũng được nạp vào thiết bị phản ứng F. Ở giai đoạn này của quy trình, acrolein trước tiên được hấp thụ trong MMP và sau đó phản ứng với methyl mercaptan (6) với sự có mặt của chất xúc tác đồng thể (7) để tạo ra nhiều MMP hơn (methyl mercaptan dư ~1,005mol/mol) so với quy

trình theo DE 10 2010 064 250.9. Tương tự với hệ thống được mô tả trong sáng chế này, ở đây có thể hút MMP được tạo ra bằng bơm từ đáy của cột và sau đó làm mát nó trong hai bước, trước tiên bằng nước tháp làm mát (cooling tower water, CTW) đến nhiệt độ $\sim 35^{\circ}\text{C}$ và sau đó bằng nước làm mát (cooled water, CW) xuống nhiệt độ $< 10^{\circ}\text{C}$. MMP lạnh đi vào phần trên của cột hấp thụ phản ứng và đóng vai trò là môi trường hấp thụ. Sau giai đoạn làm mát thứ nhất hoặc thứ hai, phần MMP ra khỏi quy trình dưới dạng dòng sản phẩm (8). Dòng tuần hoàn nhờ bơm thứ hai sử dụng MMP được nạp vào phần giữa của cột. Nhiệt độ thấp được sử dụng trong phần phía trên của cột hấp thụ phản ứng góp phần làm giảm sự thất thoát acrolein, metyl mercaptan và MMP. Khí thải đi ra khỏi cột có thể được loại bỏ, ví dụ, ở giai đoạn oxy hóa bằng nhiệt. Trước khi đi vào thiết bị phản ứng, dòng acrolein dạng khí và/hoặc lỏng phát sinh từ bộ ngưng tụ của cột chưng cất E đi vào hệ thống.

Tất cả các thiết bị trao đổi nhiệt được thể hiện trên Fig.1 cũng có thể là nhiều thiết bị trao đổi nhiệt được sắp xếp nối tiếp hoặc song song, không cần phải sử dụng cùng một môi trường làm mát.

Mô tả phương án quy trình 2 theo Fig.2

Ngoài ra, theo một phương án khác của sáng chế, quy trình bao gồm ít nhất hai thiết bị phản ứng acrolein riêng biệt được thực hiện (Fig.2). Hydrocacbon dạng khí (3), tốt hơn là propylen, được nạp cùng với không khí môi trường xung quanh đã được nén (1), lượng nhỏ của hơi nước (2) và dòng tuần hoàn oxy thấp vào trong thiết bị phản ứng ống lồng ống (A), trong đó diễn ra phản ứng oxy hóa một phần để thu acrolein. Như được mô tả ở trên bằng Fig.1, ở cột thứ nhất (B), khí giàu acrolein được làm mát và không chứa phần lớn sản phẩm phụ. Phần lớn nhất của acrolein tan trong dòng nước thải đi ra khỏi cột B được thu hồi trong cột tách C. Khí đi ra khỏi cột B đi vào bộ hấp thụ (D), trong đó acrolein được hấp thụ trong dòng chất lỏng chứa chủ yếu là nước. Như ở trong phương án quy trình 1 của sáng chế, acrolein được chưng ở cột E và dòng sản phẩm lỏng được nạp ngay lập tức vào trong thiết bị phản ứng F (giai đoạn hấp thụ phản ứng) mà không cần bước lưu trữ trung gian. Trong số khí chứa hàm lượng acrolein thấp và oxy thấp đi ra khỏi cột D, chỉ phần cần để pha loãng hỗn hợp được cấp từ thiết bị phản ứng A được tuần hoàn. Phần khí còn lại chứa propylen chưa chuyển hóa được nạp làm khí pha loãng/trơ hóa vào thiết bị phản ứng acrolein thứ hai (A1), cũng được cung cấp nguồn cấp không khí và propylen riêng biệt. Khí đi ra khỏi

thiết bị phản ứng A1 đi vào cột B1 qua phần đáy. B1 có cấu trúc tương tự với cột B đối với thiết bị phản ứng thứ nhất. Dòng nước đi ra khỏi cột B1 được đưa đến cột tách C, trong đó phần lớn acrolein có trong dòng này được thu hồi. Dòng nước đi ra khỏi cột C được loại bỏ bằng cách xử lý nhiệt hoặc biện pháp sinh học. Khí đi ra khỏi cột B1 từ phần đỉnh được nạp trực tiếp vào giai đoạn hấp thụ phản ứng F. Ở giai đoạn này của quy trình, acrolein trước tiên được hấp thụ trong MMP và sau đó phản ứng với methyl mercaptan (6) với sự có mặt của chất xúc tác đồng thể (7) để tạo ra nhiều MMP hơn (methyl mercaptan dư ~1,005mol/mol), tương tự với phương án được mô tả trong DE102010064250.9. Dòng sản phẩm MMP được thể hiện là dòng 8. Khí thải của quy trình (9) được đưa đến giai đoạn oxy hóa bằng nhiệt. Tương tự với cấu trúc quy trình 1, nước khử khoáng được thêm (10) vào chu trình hấp thụ/chưng cất để tránh tích tụ sản phẩm phụ của phản ứng trong chu trình. Dòng làm sạch (11) từ chu trình này được tháo ra từ dòng đi ra khỏi cột chưng cất E theo chiều của cột hấp thụ D. Dòng làm sạch này có thể được dẫn một phần vào hệ thống tuần hoàn được bơm phía trên của cột làm mát B hoặc B1, để tăng tỷ lệ chất lỏng so với chất khí trong phần cột giữa và do đó loại bỏ sản phẩm phụ dễ hơn. Dòng làm sạch 11 cũng có thể được nạp trực tiếp vào giai đoạn oxy hóa bằng nhiệt hoặc vào thiết bị xử lý sinh học để loại bỏ.

Ví dụ thực hiện sáng chế

So sánh các cấu trúc quy trình khác nhau:

Kết quả mô phỏng bằng máy tính dựa trên chương trình mô phỏng Aspen Plus (phiên bản 7.1) từ Aspen Technology, Inc. được mô tả ở đây. Việc mô phỏng dựa trên mô hình NRTL-HOC (mô hình hai chất lỏng không ngẫu nhiên/phương trình Hayden O'Connell) và NRTL-RK (mô hình hai chất lỏng không ngẫu nhiên/phương trình Redlich-Kwong). Các thông số tương tác nhị nguyên cần thiết được ước tính một phần từ các dữ liệu đo đạc nội bộ hoặc từ dữ liệu đo đạc có sẵn trong cơ sở dữ liệu dạng tài liệu/vật liệu. Ngoài ra, việc mô phỏng được hợp thức với dữ liệu thiết bị thực.

Để tính toán mô phỏng giai đoạn phản ứng, hiệu suất acrolein dựa trên nguyên liệu nạp propylen là 81,02% được nhập vào chương trình ASPEN. Mức độ chuyển hóa propylen được nhập vào là 97,1%, dựa trên một lần thực hiện quy trình (tương tự với cấu trúc D hoặc E).

Kết quả mô phỏng cho một số cấu trúc quy trình về hiệu suất acrolein tổng, mức độ chuyển hóa propylen, lượng khí thải và dòng chất lỏng chảy ra và giá trị tiêu thụ hơi nước và điện được so sánh. Chi tiết các cấu trúc quy trình là như sau:

Cấu trúc A (Ví dụ so sánh 1): Cấu trúc này tương đương với quy trình sản xuất acrolein thông thường được mô tả (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, 2007, cụ thể là trang 7-9), bao gồm ba khối xử lý chính: khối phản ứng bao gồm tầng máy nén không khí, máy nén để tuần hoàn khí, thiết bị làm bay hơi propylen và ít nhất một thiết bị phản ứng ống lồng ống có kết hợp bộ làm mát sau và máy tạo hơi nước; khối xử lý làm mát và loại bỏ sản phẩm phụ, bao gồm ít nhất một cột, bộ tách nước thải và thiết bị bơm và trao đổi nhiệt cần thiết; và khối xử lý hấp thụ/chưng cất, bao gồm cột hấp thụ, cột chưng cất và thiết bị bơm và trao đổi nhiệt cần thiết. Phần lớn nhất của môi trường hấp thụ là nước khử khoáng. Acrolein được thu hồi dưới dạng sản phẩm đỉnh của cột chưng cất có thành phần gần với thành phần đẳng phí (acrolein/nước). Tạp chất chính vẫn nằm trong sản phẩm là axetaldehyt. Cho các lần chạy mô phỏng, lượng hơi nước được nạp vào thiết bị phản ứng được đặt ở tỷ lệ propylen cung cấp 0,19kg/kg. Áp suất đầu ra được chọn cho không khí sạch và máy nén khí tuần hoàn là 2,7bara. Trong mô phỏng này, việc nén được xem là đẳng entropy (hiệu suất đẳng entropy: 0,65/1,0 hiệu suất cơ học). Nhiệt độ của không khí sạch ở điểm đầu vào của máy nén khí được điều chỉnh đến 30°C. Trong cấu trúc này, khí chứa hàm lượng acrolein thấp đi ra khỏi thiết bị hấp thụ được tái sử dụng một phần làm khí tuần hoàn để pha loãng hỗn hợp phản ứng (khí pha loãng hoặc khí trợ hóa). Phần còn lại của khí chứa hàm lượng acrolein thấp đi ra khỏi hệ thống và ở đây được chỉ định là “khí thải”. Có hai dòng chất lỏng đi ra khỏi máy: một dòng đi ra khỏi cột tách của bước làm mát và loại bỏ sản phẩm phụ và một dòng nhỏ hơn nhiều là dòng làm sạch của bước hấp thụ/chưng cất.

Cấu trúc B (Ví dụ 1): Cấu trúc này tương đương với phương án quy trình 1 được mô tả ở trên. Tương tự với cấu trúc A, áp suất nén của dòng khí được đặt ở 2,7bara và lượng hơi nước được cấp được đặt ở 0,19 kg/kg propylen cung cấp. Cho mục đích này, thiết bị làm bay hơi propylen cũng được cân nhắc. Tất cả các thông số khác của quy trình liên quan đến áp suất và nhiệt độ trong các phần A/A1, B, C, D và E (Fig.1) giống với các thông số được chọn trong cấu trúc A. Lưu lượng chất lỏng theo mol, giống như lưu lượng của các dòng tuần hoàn nhờ bơm và lưu lượng của pha lỏng

hấp thụ, được thiết lập là hàm của dòng khí tổng đi qua cột. Ngoài ra, số đĩa lý thuyết trong các cột và tỷ lệ cụ thể của khí tuần hoàn/propylen cung cấp là giống như được sử dụng trong cấu trúc A.

Để tính toán mô phỏng, các lưu lượng sau đây cũng được sử dụng: tỷ lệ của dòng từ cột làm mát B theo hướng của hệ thống hấp thụ/giải hấp (cột D) là 49,51% theo trọng lượng và tỷ lệ của chất hấp thụ phản ứng (cột F) là 50,49% theo trọng lượng.

Trong giai đoạn phản ứng F của thiết bị, dòng khí chứa acrolein đến từ cột làm mát B tiếp xúc với hỗn hợp gồm MMP, MC, MMP/MC hemithioaxetal và nước. Tương tự với cách được mô tả trong DE102010064250.9, acrolein trong hỗn hợp lỏng này được hấp thụ và phản ứng với sự có mặt của chất xúc tác có MC tự do hoặc có MC được giải phóng từ dạng hemiothioaxetal của MC và MMP, để tạo ra nhiều MMP hơn. Phản ứng được tiến hành trên các chi tiết bên trong và cũng như trong chất lỏng lưu lại ở đáy của cột. Dòng acrolein lỏng từ cột E (5) cũng được thêm vào đáy của cột F.

Cấu trúc C (Ví dụ 2): cấu trúc này tương ứng với phương án quy trình 2 được mô tả ở trên (Fig.2). Các thông số đầu vào để mô phỏng liên quan đến áp suất thu được bởi máy nén, tỷ lệ cấp hơi nước, tỷ lệ khí tuần hoàn, số đĩa lý thuyết trong các cột và các thông số khác của áp suất và nhiệt độ áp dụng cho các phần A/A1, B, C, D, E và F được giữ ở cùng một mức trong mỗi trường hợp như trong các cấu trúc đã nêu ở trên. Lưu lượng chất lỏng theo mol, giống như lưu lượng của các dòng tuần hoàn được bơm và của pha lỏng hấp thụ, được điều chỉnh là hàm của lưu lượng khí tổng cộng. Thiết bị làm bay hơi propylen cũng được cân nhắc.

Cấu trúc D (Ví dụ so sánh 2): cấu trúc này tương đương với quy trình được mô tả trong công bố đơn sáng chế Đức số DE102010064250.9. Ngược lại với các quy trình ở trên, cấu trúc này không sử dụng dòng khí tuần hoàn. Nguyên liệu tro được cấp từ nguồn bên ngoài. Khối xử lý (phản ứng) thứ nhất của hệ thống này bao gồm tầng máy nén không khí, thiết bị làm bay hơi propylen, ít nhất một thiết bị phản ứng ống lồng ống có kết hợp bộ làm mát sau và máy tạo hơi nước và máy nén để nén dòng khí tro từ bên ngoài. Sau khối phản ứng là khối làm mát và loại bỏ sản phẩm phụ tương tự với các cột được mô tả và các thiết bị ngoại vi xung quanh cột B và C trong các cấu

trúc trước. Khối xử lý cuối cùng tương tự với cột F và các thiết bị ngoại vi của nó đã có trong cấu trúc B và C. Trong trường hợp này, dòng khí tro được quy định là xuất phát từ thiết bị đốt cháy, thiết bị này đốt khí tự nhiên bằng không khí xung quanh làm chất oxy hóa. Khí thải này ở áp suất khí quyển và được làm mát trước khi nén từ 160°C xuống 50°C trong bộ truyền nhiệt hoạt động bằng nước của tháp làm mát. Khí này chứa 4,2%mol O₂ và 12,1%mol H₂O; các thành phần còn lại là N₂ và CO₂. Thành phần khí nạp ở đầu vào của thiết bị phản ứng, về mặt nồng độ propylen và oxy, tương đương với thành phần được sử dụng ở các cấu trúc trước. Các điều kiện về áp suất và nhiệt độ trong các khu vực làm mát/loại bỏ sản phẩm phụ và hấp thụ/phản ứng là giống với các điều kiện này trong cấu trúc B và C. Lưu lượng chất lỏng theo mol, giống lưu lượng của các dòng tuần hoàn bằng bơm, được điều chỉnh phù hợp với các điều kiện trong cấu trúc B và C dưới dạng hàm của lưu lượng khí tổng.

Cấu trúc E (Ví dụ so sánh 3): cấu trúc này tương tự với hệ thống trong đó dòng khí tro từ bên ngoài của cấu trúc D được thay bằng hơi nước. Do vậy, khối xử lý phản ứng trong cấu trúc này chỉ bao gồm một máy nén không khí, thiết bị làm bay hơi propylen và ít nhất một thiết bị phản ứng ống lồng ống có kết hợp bộ làm mát sau và máy tạo hơi nước. Sau khối phản ứng, khí phản ứng đi vào cột làm mát/loại bỏ sản phẩm phụ tương tự như cột B và C và các thiết bị ngoại vi của chúng trong các cấu trúc trước. Ở các bước tiếp theo, dòng khí tinh sạch được nạp vào hệ thống hấp thụ/phản ứng tương tự với cột F trong các cấu trúc trước. Do không có sẵn dòng khí tro nào khác trong cấu trúc này, nên nitơ được sử dụng làm môi trường tách trong cột C. Các điều kiện về nhiệt độ và áp suất trong phần làm mát/loại bỏ sản phẩm phụ và hấp thụ/phản ứng là giống trong các cấu trúc B và C. Lưu lượng chất lỏng được điều chỉnh dưới dạng hàm của lưu lượng khí.

Kết quả của các ví dụ mô phỏng được liệt kê trong Bảng 1. So với quy trình sản xuất acrolein chuẩn (cấu trúc A), cả hai cấu trúc quy trình theo sáng chế được trình bày ở đây (cấu trúc B và C) đều cho hiệu suất sản xuất acrolein tương đương. Hiệu suất MMP thấp hơn một chút so với quy trình chuẩn do một lượng nhỏ MMP đi ra khỏi quy trình cùng với khí thải. Tuy nhiên, do không có khí tuần hoàn, nên cả hai cấu trúc có sự hấp thụ/phản ứng trực tiếp acrolein được tạo ra trong MMP (cấu trúc D và E) đều cho hiệu suất sản xuất acrolein và MMP tính trên propylen thấp hơn nhiều.

Hiệu suất thu hồi sản phẩm ảnh hưởng đáng kể đến tổng chi phí sản xuất MMP do chi phí propylen tương đối cao.

Cấu trúc B và C của sáng chế cũng có lượng tiêu thụ hơi nước ít hơn gần 50% so với quy trình chuẩn, ít hơn khoảng 30% so với cấu trúc E. Cấu trúc D không tiêu thụ lượng hơi nước bất kỳ.

Về mặt tiêu thụ nước lạnh để đạt được nhiệt độ ở phía sản phẩm $<35^{\circ}\text{C}$, cấu trúc B và C cho các giá trị thấp hơn so với cấu trúc A. Cả hai cấu trúc không có hoạt động chưng cất (D và E) đều thể hiện giá trị lượng nước lạnh tiêu thụ còn thấp hơn nữa.

Cũng đáng chú ý là cấu trúc B và C tạo ra dòng chất lỏng và dòng khí đi ra tương tự với quy trình so sánh (cấu trúc A). Mặt khác, cấu trúc D tạo ra lượng khí thải cao gần gấp hai lần, trong khi cấu trúc E tạo ra lưu lượng nước thải cao hơn gần hai lần, nhưng có lượng chất hữu cơ thấp hơn nhiều. Trong trường hợp khử độc nước thải trong hệ thống thiết bị đốt, chi phí xử lý chất thải của cấu trúc này cao hơn rất nhiều so với tất cả các quy trình khác được mô tả ở đây.

Các cấu trúc quy trình A đến E được mô tả ở đây (bao gồm phương án quy trình 1 và phương án quy trình 2 theo sáng chế) được mô phỏng với sự trợ giúp của chương trình Aspen Plus (phiên bản 7.1) và mô phỏng đã công nhận. Việc đóng gói bằng cùng đặc tính hóa lý cơ bản được sử dụng để mô phỏng cho 3 quy trình khác nhau. Các phương án quy trình 1 và 2 theo sáng chế (lần lượt được mô phỏng dưới dạng cấu trúc B và C) thể hiện ưu điểm rõ ràng hơn so với quy trình sản xuất thông thường. Thứ nhất, tránh được việc lưu trữ trung gian một lượng lớn acrolein; thứ hai, quy trình này có mức tiêu thụ hơi nước và môi trường làm mát thấp hơn nhiều. So với các quy trình dựa trên sự hấp thụ/phản ứng trực tiếp của acrolein dạng khí, cần sử dụng khí trơ từ nguồn bên ngoài hoặc hơi nước để pha loãng hỗn hợp phản ứng đi vào bước phản ứng, thì các phương án quy trình 1 và 2 có hiệu suất thu hồi sản phẩm cao hơn nhiều và lượng dòng thải ít hơn nhiều (khí thải trong một trường hợp và nước thải trong trường hợp còn lại).

Bảng 1: Kết quả chạy mô phỏng của các cấu trúc được đánh giá

	Cấu trúc A ²	Cấu trúc B / phương án quy trình 1	Cấu trúc C / phương án quy trình 2	Cấu trúc D	Cấu trúc E
PE ¹ được chuyển hóa/ PE theo [%]	98,5	98,5	98,5	97,1	97,1
mol Ac thành sản phẩm/100 mol PE	82,0	82,0	82,0	80,7	80,6
mol MMP / 100 mol PE	81,8	81,6	81,6	80,2	80,2
Mức tiêu thụ nước thấp làm mát ³ [kWh / 100kg MMP]	59,4	49,4	48,8	55,0	80,8
Mức tiêu thụ nước lạnh ⁴ [kWh / 100kg MMP]	62,5	50,6	50,9	38,6	31,9
Mức tiêu thụ hơi nước 6 bara [kg/100kg MMP]	86,5	44,0	44,2	0,0	70,5

Mức tiêu thụ nước khử khoáng [kg/100kg MMP]	8,4	4,1	4,1	4,1	0,0	0,0
Lượng nước thải [kg/100kg MMP]	48,8	43,8	43,7	44,2	101,3	
Khí thải [kg/100kg MMP]	210,4	212,7	213,3	420,4	262,0	
Hàm lượng các thành phần hữu cơ trong nước thải [% theo trọng lượng]	19,3	21,4	21,5	21,2	9,6	
Cần khử lưu huỳnh của khí thải sau khi đốt cháy (Có/Không)	Không	Có	Có	Có	Có	
Năng lượng tiêu thụ của máy nén khí [kWh/100kg MMP]	17,3	17,2	17,2	20,7	12,3	

¹ PE= propylen;

² Giả định quy trình thông thường cho phản ứng của AC và MC để thu được MMP với mức giảm hiệu suất là 0,14% tính theo propylen;

³ Nhiệt độ tối thiểu ở đầu của tất cả các thiết bị trao đổi nhiệt hoạt động bằng nước tháp làm mát ở phía thu sản phẩm được đặt ở 35°C khi mô phỏng.

⁴ Nước lạnh là môi trường làm mát để đạt được mức nhiệt độ cần thiết mà không thể đạt được khi sử dụng nước tháp làm mát (nhiệt độ đầu ra ở phía thu sản phẩm < 35°C).

Yêu cầu bảo hộ

1. Quy trình điều chế 3-methylmercaptopropionaldehyt từ acrolein và methyl mercaptan, trong đó các bước sau đây được thực hiện lần lượt:

- A) oxy hóa pha khí propylen với sự hỗ trợ của không khí trên chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng;
- B) thu gom dòng khí chứa acrolein từ A) ở giai đoạn làm mát để loại bỏ sản phẩm phụ;
- C) thu hồi các phần acrolein còn lại từ chất lỏng có mặt ở phần dưới của giai đoạn làm mát B) bằng cách cất;
- D) thu gom phần thứ nhất của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) ở giai đoạn hấp thụ với sự có mặt của nước để thu dung dịch nước acrolein;
- D1) tuần hoàn ít nhất một phần khí không ngưng từ bước D) ở dạng khí pha loãng vào giai đoạn phản ứng A);
- E) tách acrolein ra khỏi dung dịch nước acrolein từ bước D) bằng cách chưng cất ở giai đoạn chưng cất;
- E1) ngưng tụ sản phẩm chưng cất chứa acrolein từ bước E) và cấp sản phẩm chưng cất này vào giai đoạn phản ứng F);

và nạp trực tiếp phần khác nữa của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) vào giai đoạn phản ứng F) để phản ứng với methyl mercaptan với sự có mặt của 3-methylmercaptopropionaldehyt và/hoặc 3-methylmercaptopropionaldehyt/methyl mercaptan hemithioaxetal.

2. Quy trình điều chế 3-methylmercaptopropionaldehyt từ acrolein và methyl mercaptan, trong đó các bước sau đây được thực hiện lần lượt:

- A) oxy hóa pha khí propylen với sự hỗ trợ của không khí trên chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng trong thiết bị phản ứng đầu tiên và;
- A1) oxy hóa đồng thời pha khí propylen với sự hỗ trợ của không khí trên chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng trong thiết bị phản ứng khác nữa;
- B) thu gom dòng khí chứa acrolein từ bước A) ở giai đoạn làm mát có làm lạnh để loại bỏ sản phẩm phụ;

- B1) thu gom dòng khí chứa acrolein từ bước A1) ở giai đoạn làm mát song song để loại bỏ sản phẩm phụ;
- C) thu hồi các phần acrolein còn lại từ chất lỏng có mặt ở phần dưới của giai đoạn làm mát B) bằng cách cất;
- D) thu gom ít nhất một phần dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) vào giai đoạn hấp thụ với sự có mặt của nước để thu dung dịch nước acrolein;
- D1) tuần hoàn ít nhất một phần khí không ngưng từ bước D) ở dạng khí pha loãng vào giai đoạn phản ứng A) và A1);
- E) tách acrolein ra khỏi dung dịch nước acrolein từ bước D) bằng cách chưng cất ở giai đoạn chưng cất;
- E1) ngưng tụ sản phẩm chưng cất chứa acrolein E) và cấp sản phẩm chưng cất cho giai đoạn phản ứng F);
- và nạp trực tiếp dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B1) vào giai đoạn phản ứng F) để phản ứng với methyl mercaptan với sự có mặt của 3-methylmercaptopropionaldehyt và/hoặc 3-methylmercaptopropionaldehyt/methyl mercaptan hemithioaxetal.
3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, mỗi bước A) và bước A1) được thực hiện trong thiết bị phản ứng ống lồng ống trong đó các ống của thiết bị phản ứng này có chứa chất xúc tác.
4. Quy trình theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, bể muối được sử dụng để làm mát thiết bị phản ứng ống lồng ống và được giữ ở nhiệt độ 300-400°C.
5. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, mỗi dòng khí chứa acrolein từ bước A) và từ bước A1) lần lượt đi vào bước B) và B1) tương ứng ở nhiệt độ 200-280°C.
6. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, dòng phụ của sản phẩm ngưng tụ ở một phần ba thể tích phía trên của mỗi cột làm mát B và B1 được loại bỏ và, tùy ý sau khi làm mát đến nhiệt độ < 20°C, được nạp trở lại vào phần đỉnh của cột B hoặc B1 tương ứng (dòng tuần hoàn được bơm phía trên).

7. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, dòng phụ của chất lỏng ngưng tụ ở đáy của mỗi cột làm mát B và B1 được lấy ra khỏi đáy cột và, sau khi làm mát, được nạp trở lại vào một phần ba thể tích phía dưới của cột B hoặc B1 tương ứng (dòng tuần hoàn được bơm phía dưới).
8. Quy trình theo ít nhất một điểm trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ, phần acrolein còn lại được thu hồi từ bước C) được tuần hoàn vào bước B).
9. Quy trình theo ít nhất một điểm trong số các điểm từ 1 đến 8, khác biệt ở chỗ, giai đoạn hấp thụ D được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 1 đến 25°C.
10. Quy trình theo ít nhất một điểm trong số các điểm từ 1 đến 9, khác biệt ở chỗ, giai đoạn chưng cất E được vận hành ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,4 đến 1,2 bara (bar tuyệt đối) và ở nhiệt độ đặt sẵn.
11. Quy trình theo ít nhất một điểm trong số các điểm từ 1 đến 10, khác biệt ở chỗ, sản phẩm đáy chứa nước không chứa acrolein của bước chưng cất được tuần hoàn trở lại giai đoạn hấp thụ D.
12. Quy trình theo ít nhất một điểm trong số các điểm từ 1 đến 11, khác biệt ở chỗ, chất xúc tác chứa bazơ được sử dụng ở bước F.
13. Quy trình theo điểm 12, khác biệt ở chỗ, bazơ là amin.
14. Quy trình theo điểm 13, khác biệt ở chỗ, amin nằm trong hỗn hợp với axit.
15. Quy trình theo điểm 13 hoặc 14, khác biệt ở chỗ, bazơ là N-amin dị vòng tùy ý được thế hoặc amin có công thức $NR_1R_2R_3$ trong đó R_1 , R_2 và R_3 là giống hoặc khác nhau và mỗi gốc này độc lập là H, C1-C14-alkyl hoặc C7-C14-aralkyl, với điều kiện là khi R_1 , R_2 hoặc R_3 là H, hai gốc còn lại ở mỗi trường hợp không phải là H.
16. Quy trình theo điểm 15, khác biệt ở chỗ, bazơ là pyridin, pyridin được thế alkyl, trimetylamin, trietylamin, tripropylamin, tributylamin, tridexylamin, tridodexylamin hoặc dimetylbenzylamin.
17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 14 đến 16, khác biệt ở chỗ, axit là axit vô cơ hoặc axit hữu cơ.
18. Quy trình theo điểm 17, khác biệt ở chỗ, axit vô cơ là axit clohydric, axit sulphuric hoặc axit phosphoric.

19. Quy trình theo điểm 17, khác biệt ở chỗ, axit hữu cơ là axit formic, axit axetic, axit propionic, axit lactic, axit succinic, axit tartaric hoặc axit citric.
20. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 19, khác biệt ở chỗ, giai đoạn phản ứng F được thực hiện ở áp suất nằm trong khoảng từ 1,0 đến 2,5 bara và ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C.
21. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 và 3 đến 20, khác biệt ở chỗ, phần khác của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B), được dẫn trực tiếp vào giai đoạn phản ứng F), tương ứng với lượng 30–70% trọng lượng trong tổng lượng khí chứa acrolein từ bước B).
22. Quy trình theo điểm 21, khác biệt ở chỗ, phần khác của dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm mát B) tương ứng với lượng từ 40 đến 60% trọng lượng trong tổng lượng khí chứa acrolein từ bước B).
23. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, phản ứng oxy hóa pha khí propylen ở bước A được thực hiện song song trong ít nhất một thiết bị phản ứng nữa (A1).
24. Quy trình theo điểm 23, khác biệt ở chỗ, việc thu gom dòng khí chứa acrolein từ A1 để loại bỏ sản phẩm phụ được thực hiện ở giai đoạn làm mát B1 khác.

Fig.1: Phương án quy trình 1

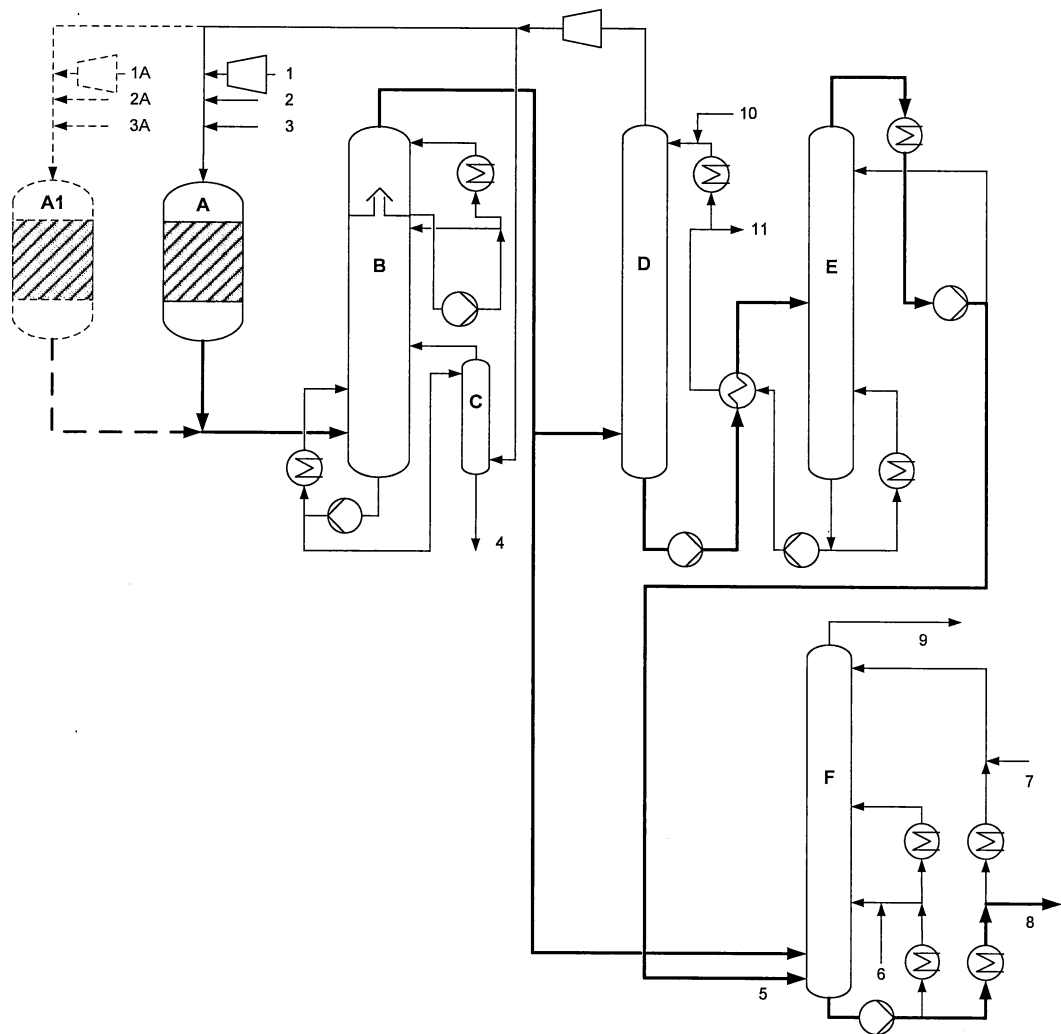


Fig.2: Phương án quy trình 2

