



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

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

(11) 
1-0022768

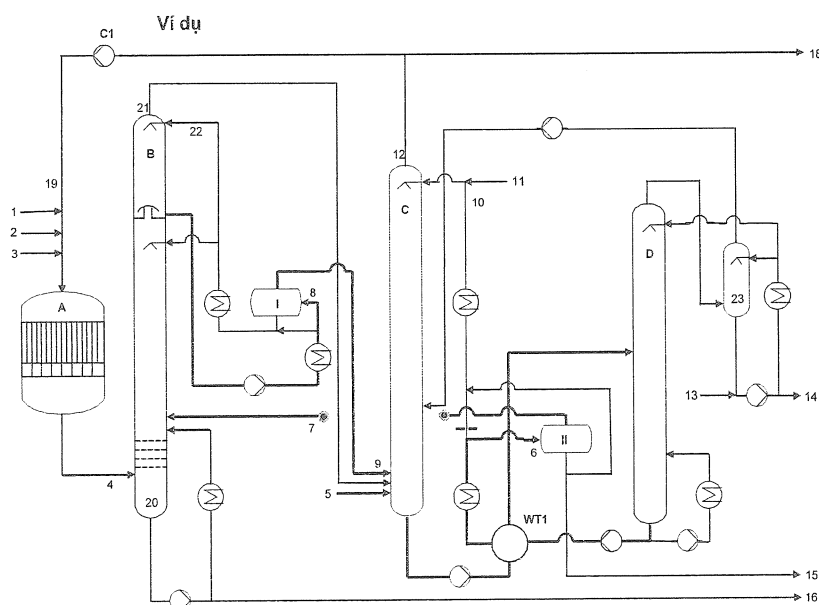
(51)⁷ C07C 45/35, 45/78, 45/82, 47/22

(13) B

(21) 1-2015-03246 (22) 28.01.2014
(86) PCT/EP2014/051573 28.01.2014 (87) WO2014/122044 14.08.2014
(30) 13154227.6 06.02.2013 EP
(45) 27.01.2020 382 (43) 25.12.2015 333
(73) EVONIK DEGUSSA GMBH (DE)
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany
(72) BOCK Wolfgang (DE), TAUGNER Wolfgang (DE), GRUBER Udo (DE)
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ ACROLEIN LIÊN TỤC

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình tách acrolein ra khỏi khí quy trình của quy trình oxy hóa propen bằng oxy không khí có sử dụng chất xúc tác dị thể, trong đó trước hết các chất có nhiệt độ sôi cao (chứa axit acrylic) được tách ra khỏi khí quy trình bằng công đoạn làm nguội và sau đó acrolein có độ tinh khiết kỹ thuật chứa tỷ lệ nhỏ các chất có nhiệt độ sôi thấp được thu lại bằng cách hấp thụ và chưng cất. Nhờ việc bổ sung vào các cột và các thiết bị trao đổi nhiệt trong quy trình xử lý lượng nhỏ dung môi, nên các oligome tạo thành được tách ra và xu hướng tạo bọt trong các thiết bị hoặc các cột được hạn chế. Theo sáng chế, dung môi này được tách ra và được đưa trở lại dưới dạng pha hữu cơ tại chỗ trong các quy trình hiện có.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến quy trình tách acrolein ra khỏi khí quy trình của quy trình oxy hóa propen bằng oxy không khí. Cụ thể, sáng chế đề cập đến quy trình điều chế acrolein liên tục bằng cách tách acrolein bằng cách chưng cất nó ra khỏi dung dịch nước acrolein chứa pha hữu cơ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong tình trạng kỹ thuật của sáng chế, quy trình oxy hóa propen bằng oxy không khí có sử dụng chất xúc tác dị thể đã được mô tả đầy đủ trong ấn bản gần đây nhất của Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, D. Arntz et al., bản điện tử trực tuyến ngày 15.04.2007, Volume 1, Wiley-VCH-Verlag und Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, W. G. Etzhorn, bản điện tử trực tuyến ngày 18.12.2009, Volume 1, John Wiley and Sons Inc.

Phản ứng oxy hóa propen được tiến hành ở nhiệt độ cao (300 – 400°C) và áp suất cao hơn áp suất khí quyển một chút trên các chất xúc tác được điều chỉnh trong các thiết bị phản ứng dạng ống chùm. Ngoài propen và không khí, hơi nước và các khí trơ khác cũng thường được trộn lẫn vào khí nạp để giữ cho thành phần khí nạp nằm ngoài các giới hạn đánh lửa. Nhiệt phản ứng thường được lấy ra bằng muối nóng chảy tuần hoàn trong khoảng trống ngoài vỏ bên trong của thiết bị phản ứng dạng ống chùm. Nhiều chất xúc tác thích hợp được cho là các hệ hỗn hợp oxit khác nhau chứa molipden, bismut, sắt, coban, niken làm thành phần cơ bản, và các chất trợ xúc tác khác, ví dụ như loại được nêu trong công bố đơn PCT số WO 2008/046843 hoặc WO 2008/104432. Nhiều hệ hỗn hợp oxit khác thuộc loại này có tác dụng làm tăng hiệu suất acrolein đã được đề cập trong nhiều tài liệu sáng chế. Cả chất xúc tác có hoạt tính đầy đủ (ví dụ dưới dạng viên hoặc hình trụ rỗng) lẫn chất trợ xúc tác (ví dụ như các chất xúc tác có lớp bảo vệ) đều được sử dụng. Thông thường, trong tất cả các hệ thống phản ứng, thì ngoài sản phẩm đích là acrolein, phản ứng oxy hóa cũng tạo ra các sản phẩm phụ khác nhau khác (bao gồm axit acrylic, axit axetic, formaldehyt, axetaldehyt, rượu allylic, CO, CO₂).

Để có thể sử dụng acrolein làm nguyên liệu ban đầu cho các phản ứng tổng hợp tiếp theo, thì nó cần phải được tách ra khỏi hỗn hợp phản ứng thu được và được tinh

ché. Phương pháp cơ bản cũng được đề cập trong các tài liệu viện dẫn nêu trên. Trước hết, khí phản ứng phải được làm lạnh và sau đó các hợp phần có nhiệt độ sôi cao và nước phải được tách khỏi khí phản ứng. Nước thải chứa các chất có nhiệt độ sôi cao thu được thường được loại bỏ bằng nhiệt. Tuy nhiên, các cách loại bỏ khác cũng có thể được sử dụng. Tiếp đó, acrolein được lọc rửa (được hấp thụ) ra khỏi dòng khí quy trình đã được tinh chế sơ bộ bằng cách này do việc ngưng tụ sẽ hoàn toàn không kinh tế vì hàm lượng loãng và điểm sôi thấp. Acrolein và các chất có nhiệt độ sôi thấp vẫn có mặt được chưng cất ra khỏi dung dịch hấp thụ thu được. Sau đó, chất lỏng hấp thụ không còn acrolein có thể được tái sử dụng để hấp thụ acrolein. Nước hoặc hỗn hợp chứa nước và dung môi hữu cơ thường được sử dụng làm chất lỏng hấp thụ.

Nếu cần, sau đó acrolein có thể được chưng cất tiếp để tách các chất có nhiệt độ sôi thấp ra. Qua các tài liệu viện dẫn nêu trên và qua nhiều tài liệu viện dẫn khác, đã biết rằng acrolein, hoặc axit acrylic, formaldehyt hoặc rượu allylic, dễ dàng bị polyme hóa. Do đó, cần phải bổ sung chất làm ổn định trong vùng xử lý hoặc vào chính acrolein để hạn chế xu hướng polyme hoá. Ví dụ, hydroquinon được thấy là thích hợp cho mục đích này, nhưng nhiều hệ chất làm ổn định khác cũng đã được đề cập. Ngay cả khi bổ sung chất làm ổn định, thì cũng không thể ngăn ngừa được 100% quá trình polyme hoá ở vùng xử lý. Cụ thể, do ứng suất nhiệt trong quá trình tách acrolein ra khỏi chất lỏng hấp thụ, nên luôn có một lượng nhỏ oligome được tạo ra chúng tích tụ trong chất lỏng hấp thụ theo thời gian và dẫn đến sự tạo ra các polyme, sau đó các polyme này sẽ gây tắc thiết bị sản xuất, dẫn đến cần phải làm sạch các thiết bị này.

DE 2263496 mô tả quy trình điều chế axit acrylic và acrolein, trong đó hỗn hợp khí chứa acrolein và axit acrylic thu được từ bước oxy hóa propen trong pha khí có xúc tác được cho đi qua chất lỏng lọc rửa, chất lỏng này là hỗn hợp gồm nước và chất lỏng hữu cơ để tách axit acrylic bằng phương pháp chiết. Dung dịch nước/hữu cơ chứa axit acrylic có nhiệt độ sôi cao tạo ra ở đó được tách ra dưới dạng sản phẩm đáy. Cụ thể, 2-ethylhexanol được dùng làm dung môi chiết hữu cơ có nhiệt độ sôi cao. axit acrylic được tách bằng chưng cất ra khỏi dung dịch nước/hữu cơ theo nhiều bước xử lý. Nhằm mục đích này, trước hết nước và axit acrylic được chưng cất ra khỏi chất lỏng hữu cơ còn lại và sau đó chất lỏng hữu cơ này được tái sử dụng làm chất lỏng lọc rửa. Nhược điểm của quy trình là một lượng dung môi tương đối lớn phải được sử dụng và phải được tuần hoàn và thu hồi theo một quy trình phức tạp, tức là mức năng

lượng tiêu thụ không hề nhỏ và còn tạo ra thêm các tạp chất khác nữa, cụ thể, bởi phản ứng của dung môi với axit acrylic.

Ngoài việc loại bỏ một cách có hiệu quả các sản phẩm phụ ra khỏi quy trình sản xuất acrolein, thì cũng cần phải ngăn ngừa sự lắng phủ các sản phẩm phụ polyme tạo thành trong các thiết bị (ví dụ cột, mặt bên trong cột, thiết bị trao đổi nhiệt) và các ống dẫn, do sự lắng phủ này sẽ nhanh chóng làm suy giảm độ truyền nhiệt hoặc năng suất của thiết bị. Về nguyên tắc, điều đó cũng có thể bị ảnh hưởng bởi việc sử dụng dung dịch rửa khí là các hỗn hợp nước/dung môi, đặc biệt là trong giai đoạn làm nguội, như trong quy trình theo DE 2263496. Tuy nhiên, nhược điểm của quy trình này, cần phải có thêm chi phí cho việc tinh chế quay vòng dung dịch rửa khí.

Theo một cách khác, WO 2010044990 A1 đã mô tả quy trình tách axit acrylic khỏi nước thải của quá trình sản xuất acrolein bằng cách chiết bằng các chất khí chứa 3 nguyên tử C đã được hóa lỏng như propylen và/hoặc propan làm dung môi chiết để thu hồi axit acrylic. Quy trình này cho phép dễ dàng tách các dung môi ra khỏi dịch chiết chứa axit acrylic bằng cách chưng cất, trong đó các dung môi này có ưu điểm hơn hẳn so với các dung môi chiết có nhiệt độ sôi cao hơn.

Sau cùng, WO 2001096271 đã bộc lộ quy trình điều chế acrolein bắt đầu bằng bước hấp thụ propylen/propan trong dung môi hữu cơ (C_8 - $_{20}$ -alkan hoặc alken), sau đó propylen/propan được loại ra khỏi chất hấp thụ (điểm yêu cầu bảo hộ 1 và 3), ví dụ bằng cách chưng cất (điểm yêu cầu bảo hộ 4). Sau đó, chất hấp thụ cuộn theo được lọc rửa ra khỏi dòng propylen/propan bằng nước. Hỗn hợp dung môi nước/hữu cơ thu được được xử lý bằng cách tách pha sao cho hai pha này được đưa trở lại quy trình một cách riêng rẽ (trang 59, dòng 1 – trang 60, dòng 8).

Đối với một quy trình sản xuất kinh tế, điều đặc biệt quan trọng là sao cho khoảng thời gian vận hành giữa các lần dừng để làm sạch là lâu nhất có thể và mức độ tiêu thụ năng lượng trong quá trình hoạt động liên tục là thấp nhất có thể.

Hiện đã có tiến bộ trong việc làm giảm hơn nữa lượng axit acrylic trong quy trình sản xuất acrolein bằng cách sử dụng các chất xúc tác cải tiến như đã được mô tả, ví dụ, trong WO 2008/104432 hoặc WO 2008/046843, do đó quy trình sử dụng lượng lớn dung môi để tách axit acrylic như được mô tả trong DE 2263496 đã trở nên ít hấp dẫn hơn về mặt kinh tế.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất quy trình tách acrolein ra khỏi khí quy trình sau phản ứng oxy hóa propen có sử dụng chất xúc tác dị thể, cho phép có thể tăng thời gian vận hành của thiết bị bằng cách bổ sung dung môi hữu cơ trong vùng xử lý, đồng thời tránh được nhược điểm của các quy trình đã biết và, đặc biệt, cho phép ức chế quá trình tạo bột trong các cột và làm tăng năng suất trong các nhà máy hiện có và đồng thời cho phép có thể xử lý và quay vòng dung môi đã qua sử dụng một cách đơn giản và không tốn kém.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Các hình vẽ kèm theo đây, là một phần của bản mô tả, được dùng để minh họa các phương án của sáng chế, và giải thích ý đồ sáng tạo của sáng chế.

Fig.1 là sơ đồ công nghệ minh họa quy trình theo sáng chế như được thể hiện trong Ví dụ 1.

Fig.2 là sơ đồ công nghệ minh họa quy trình như được thể hiện trong Ví dụ so sánh 1.

Fig.3 là sơ đồ công nghệ minh họa quy trình như được thể hiện trong Ví dụ so sánh 2.

Fig.4 là sơ đồ công nghệ minh họa quy trình như được thể hiện trong Ví dụ so sánh 3.

Mô tả chi tiết sáng chế

Theo sáng chế, các nhược điểm của tình trạng kỹ thuật đã được khắc phục một cách thành công bằng cách đề xuất quy trình điều chế acrolein liên tục bao gồm các bước sau:

A) oxy hóa propen trong pha khí bằng không khí trên chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng trong một giai đoạn phản ứng để tạo ra dòng khí chứa acrolein (khí quy trình),

B) xử lý dòng khí chứa acrolein thu được từ bước A) trong giai đoạn làm nguội bao gồm bao gồm tiểu đoạn đáy, tiểu đoạn giữa, và tiểu đoạn đỉnh để

tách các sản phẩm phụ với sự có mặt của nước và pha hữu cơ chứa dung môi hữu cơ ít tan trong nước,

C) xử lý dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm nguội B) trong giai đoạn hấp thụ bao gồm tiểu đoạn đáy, tiểu đoạn giữa, và tiểu đoạn đỉnh với sự có mặt của nước và pha hữu cơ chứa dung môi hữu cơ ít tan trong nước để thu được dung dịch nước acrolein chứa pha hữu cơ, và dòng khí không ngưng tụ,

C1) đưa ít nhất một phần dòng khí không ngưng tụ từ bước C) trở lại giai đoạn phản ứng A) làm khí pha loãng,

D) tách acrolein bằng cách chưng cất nó ra khỏi dung dịch nước acrolein chứa pha hữu cơ thu được từ bước C) trong giai đoạn chưng cất,

trong đó dung dịch nước còn lại chứa pha hữu cơ và không còn acrolein được xả ra khỏi giai đoạn chưng cất D) để thu được pha hữu cơ II, pha này được tách ra khỏi phân đoạn nước liên kết II (bằng công đoạn tách pha II), pha hữu cơ II được đưa vào tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B) từ đó pha hữu cơ II được tách ra cùng với phân đoạn nước qua tiểu đoạn đỉnh bằng cách chưng cất và/hoặc cất phân nhẹ để thu được pha hữu cơ I, pha này được tách ra khỏi phân đoạn nước liên kết I (bằng công đoạn tách pha I) và được đưa vào tiểu đoạn đáy của giai đoạn hấp thụ C).

Nhằm mục đích sáng chế, dung môi hữu cơ ít tan trong nước cụ thể là dung môi hữu cơ có độ tan trong nước $\leq 20\text{g/l}$, tốt hơn nếu $\leq 6,0\text{g/l}$, đặc biệt tốt nếu $\leq 2,0\text{g/l}$, trong môi trường hợp ở nhiệt độ 20°C .

Khi giai đoạn làm nguội B) được tiến hành trong thiết bị dạng cột, đĩa thu gom trên đó có cửa ra cho pha hữu cơ/nước để cấp vào thiết bị tách pha I được điều chỉnh, tốt hơn là được lắp đặt ở đầu bên dưới của phần đỉnh (tham khảo Fig.1), sao cho chất lỏng có thể được xả ra, đặc biệt là được xả ra khỏi vùng pha lỏng chứa hợp chất trung gian thu được.

Ở bước C1, ngoài hoặc thay cho dòng khí không ngưng tụ (khí quy trình không ngưng tụ), các chất khí tro tiếp theo, ví dụ nitơ hoặc hơi nước hoặc khí thải chứa hàm lượng oxy ở mức thấp từ thiết bị thiêu hủy cũng có thể được sử dụng làm khí pha loãng.

Quy trình theo sáng chế cho phép, cụ thể, nhờ việc bổ sung dung môi hữu cơ và pha hữu cơ được tạo ra từ đó trong vùng xử lý, nên loại bỏ được các tạp chất dễ tạo polyme và do vậy làm tăng thời gian vận hành của thiết bị và đồng thời cho phép dung môi đã qua sử dụng được tái tuần hoàn và được tinh chế bằng cách chưng cất bên trong thiết bị mà không cần phải tốn thêm chi phí cho việc lắp đặt thiết bị cần thiết. Xu hướng tạo bọt xảy ra trong hệ thống này, đặc biệt là trong giai đoạn chưng cất, cũng được giảm. Do vậy, quy trình này cho phép làm tăng thời gian vận hành của thiết bị và năng suất dòng cấp và dòng sản phẩm.

Tốt hơn, nếu trong quy trình, dung môi hữu cơ là dung môi hữu cơ ít tan trong nước được đưa vào một cách liên tục hoặc gián đoạn để bổ sung cho pha hữu cơ ở điểm thích hợp trong quy trình. Cụ thể, quy trình này cho phép duy trì lượng pha hữu cơ không đổi và nhờ đó đạt được sự vận hành ổn định.

Đặc biệt tốt nếu dung môi hữu cơ được đưa vào tiểu đoạn đáy của giai đoạn hấp thụ và/hoặc của giai đoạn chưng cất. Cụ thể, việc đưa vào đáy của giai đoạn hấp thụ ít gây ảnh hưởng bất lợi nhất đến chức năng chính của giai đoạn hấp thụ, tức là, tách acrolein ra khỏi khí làm nguội từ giai đoạn B). Nhằm mục đích này, tốt hơn nếu dung môi hữu cơ được trộn lẫn trong dòng cấp của pha hữu cơ cho giai đoạn hấp thụ hoặc được đưa một cách riêng rẽ vào ở điểm bên dưới vị trí này. Trong trường hợp đưa dung môi vào đáy của giai đoạn chưng cất, biện pháp này cũng ngăn ngừa phá vỡ sự dung môi hoặc pha hữu cơ thành sản phẩm đỉnh của giai đoạn chưng cất và do vậy thành sản phẩm acrolein.

Tốt hơn, nếu sử dụng dung môi hữu cơ có điểm sôi ở áp suất khí quyển nằm trong khoảng từ 150 đến 230°C, đặc biệt tốt là từ 170 đến 190°C. Điều này đảm bảo, cụ thể, việc xả dung môi ra khỏi tiểu đoạn đáy đi vào phần đỉnh bằng cách cất phần nhẹ và chưng cất trong giai đoạn làm nguội. Cụ thể, trong bản mô tả này, khí quy trình dùng làm khí cất phần nhẹ.

Đặc biệt tốt, nếu sử dụng rượu mạch hở phân nhánh hoặc không phân nhánh có từ 6-10 nguyên tử C, cụ thể 2-ethylhexanol, cũng có bán trên thị trường với lượng đủ, làm dung môi hữu cơ. Do các rượu phản ứng với các chất xảy ra trong quy trình, ví dụ với axit acrylic để tạo ra este acrylic, tức là trong trường hợp 2-ethylhexanol, để tạo ra 2-ethylhexyl acrylat, hoặc với axit axetic để tạo ra 2-ethylhexyl axetat và với formaldehyt để tạo ra 2-ethylhexyl formal và 2-ethylhexyl diformal, các sản phẩm của

quy trình này, cùng với dung môi, là các thành phần trong pha hữu cơ được sử dụng trong sáng chế, trong bản mô tả này, chúng còn được gọi là chất nền dung môi (SM). Điều này thậm chí còn thuận lợi trong quy trình này, do chất nền dung môi cũng có khả năng hấp thụ tốt các oligome và các sản phẩm phụ hữu cơ tiếp theo cũng được tạo thành, trong đó đặc biệt là trường hợp khi sử dụng các pha hữu cơ được tạo ra bởi các rượu nêu trên.

Trong quy trình theo sáng chế, tốt hơn nếu lượng dung môi hữu cơ tiếp theo từ 0,05 đến 1% khối lượng, tốt hơn là từ 0,1 đến 0,5% khối lượng, tính theo lượng propen được đưa vào bước phản ứng A), được bổ sung, và tốt hơn nếu việc bổ sung lượng dung môi hữu cơ như vậy duy trì được hàm lượng pha hữu cơ không đổi.

Điều này có thể được kiểm tra bằng cách xác định lượng pha hữu cơ, đặc biệt là pha hữu cơ trong dòng sản phẩm thu được từ các quá trình tách pha, cụ thể công đoạn tách pha II, bằng phương pháp phân tích đã biết và thực hiện việc sự điều chỉnh cho phù hợp. Điều này cho phép có được chế độ vận hành của quy trình theo sáng chế một cách đặc biệt có lợi và đồng nhất, và giảm thiểu được mức tiêu thụ dung môi.

Trong quy trình theo sáng chế, cũng tốt hơn nữa nếu dòng khí chứa acrolein từ A) ở nhiệt độ 200-280°C, cụ thể 220-250°C, được dẫn vào tiểu đoạn đáy của bước B) tương ứng. Nhằm mục đích này, khí quy trình được làm nguội một cách thích hợp trong thiết bị làm nguội sau của bước phản ứng A) để giảm nước làm nguội cần thiết trong giai đoạn làm nguội. Ngoài ra, nhiệt độ cao hơn sẽ làm tăng mức độ tạo ra sản phẩm phụ. Điều này cho phép có thể kiểm vận hành kết hợp của giai đoạn phản ứng A) và giai đoạn làm nguội B) sau đó được tối ưu hoá về năng lượng và về độ chọn lọc acrolein tối đa.

Trong quy trình theo sáng chế, tốt hơn nữa nếu nhiệt độ trong tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C khi áp suất trong tiểu đoạn đỉnh nằm trong khoảng từ 1,2 đến 1,8ba (120-180KPa) (áp suất tuyệt đối) sao cho không có sự tách pha hữu cơ trong tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B. Do vậy, việc cần phải xả pha hữu cơ ở đáy trong quy trình được ngăn ngừa và cũng đảm bảo rằng các hợp phần dễ bay hơi trong pha hữu cơ được vận chuyển theo sáng chế đến tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn làm nguội B.

Đặc biệt tốt, nếu nhiệt độ trong tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B được điều chỉnh bằng cách xả ra dòng nhánh chứa chất lỏng ngưng tụ ở đó và, sau khi làm

nguội thích hợp, nó được cấp trở lại đoạn một phần ba bên dưới của giai đoạn làm nguội B (tuần hoàn bằng bơm bên dưới). Việc đưa đồng nhất và việc điều chỉnh nhiệt độ, cụ thể qua các thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài, có thể được tạo ra bằng cách này.

Rất tốt nếu dòng nhánh được xả ra chứa chất lỏng ngưng tụ được loại ra khỏi quy trình. Bằng cách này, axit acrylic và các sản phẩm phụ tiếp theo, cụ thể các sản phẩm phụ có nhiệt độ sôi cao có mặt trong pha hữu cơ II không được cất phần nhẹ cùng với pha hữu cơ II và nước của phản ứng tạo ra, được xả ra khỏi tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội và ra khỏi quy trình. Mức chất lỏng không đổi ở đáy của cột và tỷ lệ gần như không thay đổi của các sản phẩm phụ đạt được bằng cách này.

Cũng tốt hơn, nếu trong quy trình theo sáng chế, dòng nhánh chứa sản phẩm ngưng tụ có trong tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn làm nguội B được xả ra, tốt hơn là được làm nguội đến nhiệt độ $< 20^{\circ}\text{C}$ và được cấp trở lại tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn làm nguội B, kết quả là dòng khí chứa acrolein cấp vào từ phần giữa của giai đoạn làm nguội B được làm lạnh và sản phẩm ngưng tụ tiếp theo được tạo ra một cách liên tục và nó được đưa trở lại dưới dạng dòng chảy ngược đến phần giữa của giai đoạn làm nguội (tuần hoàn bằng bơm bên trên). Điều này cho phép, cụ thể, việc đưa đồng nhất và việc điều chỉnh nhiệt độ, cụ thể qua các thiết bị trao đổi nhiệt bên ngoài để ngưng tụ nước và pha hữu cơ hoặc dung môi.

Cũng tốt hơn, nếu trong quy trình theo sáng chế, dòng nhánh chứa sản phẩm ngưng tụ từ phần đỉnh của giai đoạn làm nguội B được cấp cho công đoạn tách pha I. Kết quả là, pha hữu cơ I có thể được tách ra tại chỗ theo cách rất đơn giản và hiệu quả để tái sử dụng ngay trong quy trình.

Trong quy trình theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu công đoạn tách pha I được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 8 đến 60°C , tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C , đặc biệt tốt nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 12 đến 40°C . Điều này cho phép, cụ thể, tách tối ưu pha hữu cơ cùng với dung môi có mặt với mức tổn hao tối thiểu.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, công đoạn tách pha I được tiến hành với thời gian lưu nằm trong khoảng từ $0,5$ đến 20 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 phút. Các điều kiện này cũng góp phần vào việc tách tối ưu pha hữu cơ cùng với dung môi có mặt với mức tổn hao tối thiểu.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, phân đoạn nước I từ công đoạn tách pha I được bổ sung ít nhất một phần vào dòng chảy ngược của sản phẩm ngưng tụ được tạo ra từ giai đoạn làm nguội B. Điều này phần lớn ngăn ngừa được sự phá vỡ axit acrylic ở giai đoạn hấp thụ và làm giảm mức độ tích tụ dung môi trong phần giữa của cột làm nguội.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, dung dịch nước (dung dịch hấp thụ) được xả ra khỏi giai đoạn chưng cất D chứa pha hữu cơ không còn acrolein được đưa trở lại một phần trực tiếp đến tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn hấp thụ C và phần còn lại được cấp cho công đoạn tách pha II.

Theo cách này, dung dịch hấp thụ từ quá trình chưng cất được sử dụng tại chỗ ngay lập tức và hầu như không làm tổn hao và tổng lượng dòng chất thải được giảm đến mức tối thiểu. Kiểu vận hành này cho phép thời gian lưu trong công đoạn tách pha II được điều chỉnh để có thể tách pha hữu cơ một cách tối ưu.

Ngoài thời gian lưu đủ lâu, việc lựa chọn nhiệt độ thích hợp là rất quan trọng đối với chức năng tối ưu của thiết bị tách pha II được vận hành theo sáng chế. Do đó, tốt hơn nếu quy trình, trong đó công đoạn tách pha II được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 90°C, tốt hơn là từ 15 đến 60°C, đặc biệt tốt là từ 20 đến 40°C. Điều này đảm bảo được việc tách tối ưu pha hữu cơ cùng với dung môi có mặt ở độ nhớt nhất định với mức tổn hao tối thiểu.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, công đoạn tách pha II được tiến hành với thời gian lưu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 phút. Tương tự, điều này cũng góp phần tách tối ưu pha hữu cơ cùng với dung môi có mặt với mức tổn hao tối thiểu và lại kinh tế.

Theo sáng chế, ngoài ra tốt hơn nếu trong quy trình, lượng pha hữu cơ II được đưa vào giai đoạn làm nguội B) là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1% khối lượng, tính theo tổng lượng propen được đưa vào giai đoạn phản ứng A). Điều này đảm bảo hiệu quả tối ưu của pha hữu cơ với sự nhiễm tạp tối thiểu từ các dòng bổ sung được đưa vào.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, một phần phân đoạn nước II từ công đoạn tách pha II được đưa trở lại đến giai đoạn hấp thụ C), tốt hơn là đến tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn hấp thụ, và tốt hơn là dòng nhánh tiếp theo của phân đoạn

nước II được xả ra khỏi quy trình này. Bằng cách này, nước vận hành được sử dụng ngay lập tức và hầu như không bị tổn hao và tổng lượng dòng chất thải được giảm đến mức tối thiểu. Việc loại bỏ như vậy khỏi quy trình có tác dụng kiểm soát tổng lượng chất lỏng trong quy trình (được duy trì) và tránh được sự tích tụ của các sản phẩm phụ trong pha nước.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, lượng pha hữu cơ trong dung dịch hấp thụ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 3% khối lượng. Do vậy, hàm lượng của pha hữu cơ chứa dung môi là quá cao khiến cho pha hữu cơ II có thể được tách ra.

Theo sáng chế, cũng tốt hơn nếu trong quy trình, dung dịch hấp thụ được đưa vào giai đoạn hấp thụ C) ở nhiệt độ nằm trong khoảng 5 - 18°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng 6 - 12°C, và ở áp suất trong tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn hấp thụ C) nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,7 ba. Điều này đảm bảo sự hấp thụ đáng kể acrolein từ dòng khí sau khi làm nguội.

Trong quy trình theo sáng chế, tốt hơn nếu mỗi giai đoạn làm nguội, hấp thụ và/hoặc chưng cất được tiến hành trong thiết bị dạng cột. Dạng này có ưu điểm là, không kể những cái khác, việc vận hành quy trình đơn giản, có thể thay đổi việc lắp đặt vật liệu nhồi hoặc các đĩa và do vậy phù hợp với điều kiện biên khác nhau của quy trình, ví dụ năng suất, các giai đoạn tách, v.v..

Thông thường, tốt hơn nếu các cột chứa vật liệu nhồi đã được sắp xếp, các cột chứa các yếu tố cấu thành vật liệu nhồi ngẫu nhiên hoặc các cột đĩa chẳng hạn như các cột đĩa tạo bọt hoặc các cột đĩa lưới.

Quy trình theo sáng chế cho phép sử dụng lượng rất nhỏ dung môi so với các quy trình đã biết, lượng này, khi được đưa vào thiết bị sản xuất acrolein hiện có, được thu hồi và tái sử dụng mà không cần đến lượng lớn thiết bị hoặc mức tiêu thụ năng lượng bổ sung, với hiệu quả về năng suất và độ khả dụng của thiết bị như nêu trên. Đây là ưu điểm về mặt kinh tế và môi trường mỹ mãn đối với một quy trình để thực hiện trên quy mô công nghiệp.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được minh họa qua các ví dụ thực hiện sáng chế, có viện dẫn đến Fig.1 thể hiện quy trình theo một phương án của sáng chế.

Tương ứng với tình trạng kỹ thuật, trước hết propen được làm bay hơi và khí propen (3) được trộn với không khí (1), hơi nước (2) và khí tái tuần hoàn (19, khí quy trình không ngưng tụ = khí thải vận hành được tái tuần hoàn) và hỗn hợp này được cấp vào thiết bị phản ứng dạng ống chùm (tương ứng với bước A). Sau đó, việc chuyển hóa hợp chất propen thành acrolein và các sản phẩm phụ tiếp theo (phản ứng) được xảy ra trên chất xúc tác thích hợp.

Trước hết, khí quy trình (4, khí phản ứng) đi ra khỏi đáy của thiết bị phản ứng không còn các chất có nhiệt độ sôi cao trong cột thứ nhất (với các đĩa và vật liệu nhồi đã được sắp xếp, dưới đây được gọi là cột làm nguội, tương ứng với giai đoạn B). Nhằm mục đích này, trước hết khí quy trình đến ở nhiệt độ 220-250°C được làm nguội bằng hệ thống làm nguội ở phần bên dưới của cột. Ở phần giữa của cột, các chất có nhiệt độ sôi cao, cụ thể axit acrylic, sau đó được loại bỏ phần lớn. Việc làm nguội tiếp khí quy trình di chuyển đi lên từ phần giữa của cột xảy ra trong hệ thống làm nguội ở phần trên của cột làm nguội, với chất lỏng được ngưng tụ từ dòng khí bão hòa và được đưa trở lại dưới dạng dòng chảy ngược đến phần giữa của cột.

Tương ứng với tình trạng kỹ thuật, sau đó acrolein được hấp thụ từ khí quy trình đi ra khỏi đỉnh của cột làm nguội trong cột tiếp đó (với vật liệu nhồi cấu trúc, dưới đây được gọi là cột hấp thụ, tương ứng với giai đoạn C). Nhằm mục đích này, khí quy trình này được cấp vào vùng đáy của cột hấp thụ và được tách ra bằng dung dịch hấp thụ đến từ đỉnh của cột, trong đó dung dịch hấp thụ trở nên được nạp acrolein. Khí quy trình hầu như không còn acrolein đi ra khỏi thiết bị dưới dạng khí thải (12) và một phần được đưa trở lại dưới dạng khí tái tuần hoàn (19, khí pha loãng, được đưa trở lại khí thải vận hành) để hỗn hợp cấp vào thiết bị phản ứng trở nên trơ.

Hơn thế nữa, tương ứng với tình trạng kỹ thuật, chất lỏng hấp thụ đã hấp thụ acrolein được rút ra khỏi đáy của cột hấp thụ (tương ứng với bước C) và được cấp vào gần điểm giữa của cột chưng cất (cột đĩa, còn được gọi là cột giải hấp, tương ứng với bước D). Ở đó, acrolein được tách ra bằng cách chưng cất ra khỏi dung dịch hấp thụ. Trong phần cất phần nhẹ của cột, dung dịch hấp thụ hầu như không còn acrolein và sau đó có thể được đưa trở lại cột hấp thụ (10), với lượng nhỏ nước đã được khử

ion (11) cũng được bổ sung vào dung dịch hấp thụ này. Trong phần làm giàu của cột, acrolein được cô đến gần với điểm đẳng phí và dòng hơi acrolein hiện có được ngưng tụ trong thiết bị ngưng tụ (23) bằng acrolein đã được làm quá lạnh mà chất làm ổn định (13) được bổ sung vào và tuần hoàn trong hệ thống. Hydroquinon, nếu không là chất làm ổn định thích hợp khác nói chung được sử dụng làm chất làm ổn định. Dòng chảy ngược cần cho việc tách được đưa trở lại cột và acrolein thu được được cấp vào thùng chứa acrolein (14).

Theo một số khía cạnh chính, quy trình xử lý này theo sáng chế tương ứng với tình trạng kỹ thuật hiện được bổ sung hai thiết bị tách pha I và II trong hệ thống đầu của cột làm nguội và trong việc đưa dung dịch hấp thụ (10) trở lại cột hấp thụ, và kiểu vận hành của quy trình xử lý này được thay đổi theo sáng chế như được mô tả tiếp theo dưới đây.

Dung môi hữu cơ ít tan trong nước và tạo ra pha hữu cơ khi trộn lẫn với nước và tốt hơn là có điểm sôi nằm trong khoảng 150-230°C, tốt hơn là nằm trong khoảng 170-190°C được bổ sung vào nước, thường được sử dụng làm chất lỏng hấp thụ. Hơn thế nữa, tốt hơn là dung môi cũng có khả năng hấp thụ tốt đối với các oligome được tạo thành và các sản phẩm phụ hữu cơ tiếp theo. 2-ethylhexanol và các pha hữu cơ được tạo thành là đặc biệt là thích hợp đối với mục đích này. Để đưa thêm dung môi hữu cơ, dung môi này ví dụ, được đưa vào vùng bên dưới của giai đoạn hấp thụ C (5).

Nhằm mục đích tiếp theo của dung môi, tức là để tách các tạp chất dễ tạo polyme, chất nền dung môi phải được tinh chế. Nhằm mục đích này, pha hữu cơ II (SO II) được tách ra bằng thiết bị tách pha II khỏi dòng nhánh 6 của dung dịch hấp thụ 6 được đưa trở lại cột hấp thụ (bước C). Nhiệt độ vận hành nằm trong khoảng từ 10°C - 90°C được duy trì ở đó, đặc biệt có lợi nếu ở nhiệt độ nằm trong khoảng 15°C - 60°C. Do đó, thiết bị tách pha II được bố trí nằm phía dưới của thiết bị trao đổi nhiệt, được ký hiệu là WT1. Trong WT1, chất lỏng hấp thụ ấm từ đáy của cột giải hấp được làm nguội bằng chất lỏng hấp thụ tải lạnh từ đáy của cột hấp thụ và chất lỏng hấp thụ tải lạnh này được gia nhiệt sơ bộ trước khi đi vào cột giải hấp, để tối ưu hoá tổng năng lượng.

Pha hữu cơ chứa dung môi có thể được tách ra khỏi dòng nhánh chứa chất lỏng hấp thụ, nhưng cũng có thể toàn bộ chất lỏng hấp thụ tái tuần hoàn được cho đi qua thiết bị tách pha II. Thời gian lưu (RST) trong thiết bị tách pha II được xác định bởi

thể tích của thiết bị tách pha ngập hoàn toàn II và dòng thể tích của chất lỏng được đi qua. Việc tách đủ cao đạt được ở thời gian lưu 0,5 - 20 phút, đặc biệt tốt là ở RST 1 - 10 phút, và điều này được điều chỉnh một cách phù hợp.

Sau đó, pha hữu cơ II (SO II) tách ra được cấp cho đĩa trên của hệ thống đáy trong cột làm nguội (bước B) (7). Lượng chất lỏng được rút ra khỏi thiết bị tách pha II là phải nhiều hơn một chút so với lượng SO II thu được trong thiết bị tách pha II được rút ra và nhờ đó tránh được việc tạo ra bề mặt chung trong thiết bị tách pha II. Đây là một ưu điểm vì mức độ tạo ra các polyme xảy ra ở bề mặt chung tăng lên.

Sau đó, các hợp phần của chất nền dung môi dễ bay hơi được cất phần nhẹ bằng khí quy trình nóng từ pha hữu cơ II (7, SO II) được cấp cho hệ thống đáy của cột làm nguội, trái với, các chất có nhiệt độ sôi cao còn lại, do SO II tạo ra pha thứ hai (nguyên lý chưng cất hơi nước). Trong hệ thống làm nguội bên trên (bao gồm phần đỉnh), SO II phần lớn được ngưng tụ ra với sản phẩm ngưng tụ còn lại ở các nhiệt độ thấp hơn và sau đó tách khỏi hệ thống làm nguội qua thiết bị tách pha I được bố trí trong hệ thống làm nguội bên trên (8). Pha hữu cơ I (SO I) tách ra được đưa trở lại (9) đáy của cột hấp thụ (bước C). Đối với RST, các thông số vận hành của thiết bị tách pha I là giống với các thông số vận hành của thiết bị tách pha II, nhưng nhiệt độ vận hành có thể là thấp hơn do SO I được chưng cất có độ nhớt thấp hơn so với SO II được nạp các chất có nhiệt độ sôi cao từ thiết bị tách pha II.

Kiểu vận hành này cho phép dòng dung môi có thể được điều chỉnh một cách tự do trong phạm vi rộng trong hệ thống khép kín được mô tả qua phần gia nhiệt của cột giải hấp (bước D) mà không xảy ra tổn hao dung môi lớn bất kỳ nào. Lượng này có thể được điều chỉnh trong giới hạn chủ yếu bởi khả năng chưng cất trong cột làm nguội. Hàm lượng SO được điều chỉnh theo lượng của dung môi mới cung cấp và mức tổn hao SO với nước thải (15, 16) và khí thải (18). Hàm lượng SO ít nhất phải cao để tạo ra pha hữu cơ (chứa SO); nồng độ SO quá cao trong dung dịch hấp thụ có thể làm giảm hiệu quả tách trong cột hấp thụ. Ví dụ, có lợi nếu hàm lượng SO trong dung dịch hấp thụ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng 0,2-3% khối lượng.

Các tạp chất được hấp thụ bởi dung môi còn lại ở đáy của cột làm nguội và được thiêu hủy cùng với nước thải. Có lợi nếu các tạp chất là đủ dễ dàng hòa tan trong nước thải chứa axit acrylic (16) và không có pha hữu cơ riêng biệt nào có thể làm ảnh

hưởng đến quá trình tiêu hủy tiếp đó là kết quả của năng suất tỏa nhiệt thay đổi được tạo ra. Ưu điểm đáng kể tiếp theo của quy trình này là các thiết bị cần thiết đối với quy trình được sử dụng và không có một thiết bị bổ sung nào là cần thiết để xử lý dung môi bên ngoài. Mức tiêu thụ dung môi được giảm đến mức mà chỉ với mức tổn hao tương đối nhỏ của dung môi trong khí thải và trong nước thải.

Ưu điểm tiếp theo của cách thực hiện quy trình này là hàm lượng dung môi trước khi đưa chất lỏng hấp thụ vào cột hấp thụ và trước khi đưa tuần hoàn dòng làm nguội bên trên vào cột làm nguội hoặc dòng chảy ngược vào cột làm nguội được giảm đến mức để vật liệu nhồi (như trong ví dụ) có thể được sử dụng tại những nơi này trong các cột. Với kích thước thiết bị nhất định, điều này cho phép năng suất cao hơn so với khi các đĩa được sử dụng làm các chi tiết bên trong của cột.

Mô tả các ví dụ so sánh từ 1 đến 3

Các ví dụ so sánh được tiến hành theo cách tương tự với ví dụ nêu trên, chỉ khác là:

Fig.2: Khác với quy trình theo Ví dụ 1 (Fig.1), thiết bị tách pha I và thiết bị tách pha II không được bố trí trong Ví dụ so sánh 1 và dung môi không được đưa vào quy trình.

Fig.3: Khác với quy trình theo Ví dụ 1 (Fig. 1), thiết bị tách pha I và thiết bị tách pha II không được bố trí trong Ví dụ so sánh 2 và dung môi được cấp vào đáy của thiết bị hấp thụ trong quy trình. Chúng được tích tụ đến một mức nhất định trong chất lỏng hấp thụ và được loại bỏ dưới dạng pha hữu cơ bị nhiễm tạp ra khỏi quy trình cùng với nước thải vận hành từ hệ thống hấp thụ (dòng 15) và được loại bỏ bằng nhiệt.

Fig.4: Khác với quy trình theo Ví dụ 1 (Fig.1), thiết bị tách pha II được bố trí trong Ví dụ so sánh 3 và dung môi được cấp vào đáy của thiết bị hấp thụ trong quy trình. Pha hữu cơ II (SO II) được rút ra khỏi thiết bị tách pha II, được vận hành như được mô tả trong Ví dụ 1, được cấp vào thiết bị chưng cất chân không 2-giai đoạn. Ở giai đoạn thứ nhất, các chất có độ sôi thấp được tách ra, và phân đoạn dễ chưng cất của SO được chưng cất ra khỏi các chất có nhiệt độ sôi cao trong giai đoạn thứ hai. Phân đoạn này được đưa trở lại cùng với dung môi mới (dòng 5) trở lại tiểu đoạn đáy của giai đoạn hấp thụ.

Các điều kiện của quy trình được sử dụng trong các ví dụ (các ví dụ so sánh) được tóm tắt trong bảng 1 dưới đây.

Bảng 1: Các điều kiện của quy trình trong các ví dụ/ví dụ so sánh

Số chỉ dẫn trên hình vẽ	Mô tả	Đơn vị	Ví dụ theo Fig. 1	Ví dụ so sánh 1 theo Fig. 2	Ví dụ so sánh 2 theo Fig. 3	Ví dụ so sánh 3 theo Fig. 4
1	Không khí (khô)	Tiêu chuẩn m ³ /giờ	28500	24000	28500	28500
2	Hơi nước	kg/giờ	1500	1263	1500	1500
3	Propen (Pe)	Tiêu chuẩn m ³ /giờ	3800	3200	3800	3800
4	Khí quy trình	°C	240	240	240	240
5	2-ethylhexanol	kg/giờ	14		30	30
		kg/100kgPe	0,2		0,4	0,4
	Chưng cất từ xử lý bên ngoài	kg/giờ	n.a	n.a.		70
6	Dung dịch hấp thụ	m ³ /giờ	67,5	n.a.	n.a.	67,5
	Nhiệt độ	°C	25	n.a.	n.a.	25
	RST	phút	6	n.a.	n.a.	6
	Hàm lượng pha hữu cơ	% khối lượng	0,3	n.a.	n.a.	0,5
7	Pha hữu cơ từ thiết bị tách pha II	kg/giờ	60	n.a.	n.a.	n.a.
		kg/100kgPe	0,8			
8	Tuần hoàn dòng làm nguội	m ³ /giờ	60	n.a.	n.a.	n.a.
		°C	20	n.a.	n.a.	n.a.
	Nhiệt độ	phút.	6	n.a.	n.a.	n.a.
	RST					
9	Pha hữu cơ từ thiết bị tách pha I	kg/giờ	40	n.a.	n.a.	n.a.
		kg/100kgPe	0,6			

Bảng 1 (tiếp theo): Các điều kiện của quy trình trong các ví dụ/ví dụ so sánh

Số chỉ dẫn trên hình vẽ	Mô tả	Đơn vị	Ví dụ theo Fig. 1	Ví dụ so sánh 1 theo Fig. 2	Ví dụ so sánh 2 theo Fig. 3	Ví dụ so sánh 3 theo Fig. 4
10	Dung dịch hấp thụ	m ³ /giờ	135	120	135	135
		°C	8	8	8	8
11	Nước đã được khử ion	m ³ /giờ	1,2	1,2	1,2	1,2
12	Áp suất ở cửa ra của giai đoạn hấp thụ	ba	1,3	1,3	1,3	1,3
13	Chất làm ổn định (10% hydroquinon trong acrolein)	kg/giờ	50	42	50	50
14	Acrolein	kg/giờ	8000	6737	8000	8000
15	Nước thải từ hệ thống chứa sorbat	t/giờ	1,2	1,2	1,2	1,2
16	Nước thải từ giai đoạn làm nguội	t/giờ	5,4	4,6	5,4	5,4
17	Pha hữu cơ từ thiết bị tách pha II đến xử lý bên ngoài	kg/giờ	n.a.	n.a.	n.a.	100
18	Khí thải vận hành để thiêu hủy	Tiêu chuẩn m ³ /giờ	25600	21600	25600	25600
19	Khí thải vận hành được đưa trở lại	Tiêu chuẩn m ³ /giờ	22000	18560	22000	22000
20	Nhiệt độ trong tiêu đoạn đáy của cột làm nguội	°C	70	70	70	70
21	Áp suất ở phía trên của cột làm nguội	bara	1,5	1,5	1,5	1,5
22	Nhiệt độ trong hệ thống đỉnh của cột làm nguội	°C	14	14	14	14

n. a.: Không áp dụng

Các kết quả của các ví dụ/các ví dụ so sánh:

Mỗi ví dụ/ví dụ so sánh nêu trên được tiến hành trong thiết bị tương ứng và thể hiện trên các hình vẽ từ Fig.1 đến Fig.4. Các kết quả ghi lại được xác định chủ yếu dựa vào các thông số được mô tả.

Fig.1 Quy trình theo sáng chế

Thiết bị vận hành trong thời gian > 1 năm đến khi cần làm sạch
Mức tiêu thụ dung môi cụ thể khoảng 0,2% khối lượng dung môi mới tính theo lượng propen được sử dụng

Các ví dụ so sánh 1-3:

Fig.2 Tải trọng tối đa của thiết bị (tức là lượng Pe được cấp vào) có thể được điều chỉnh trong giới hạn ở khoảng 80% tải trọng thiết bị trong Ví dụ 1. Ở mức tải cao hơn, đặc tính vận hành của thiết bị trở nên không ổn định do sự tạo bọt trong quá trình chưng cất. Hơn thế nữa, đã quan sát thấy rằng, ngay cả ở mức tải thấp hơn này, việc làm sạch vùng đáy của thiết bị chưng cất trở nên cần thiết sau thời gian không quá 3 tháng (tạo ra sự lắng phủ polyme). Không có sự tiêu thụ dung môi.

Fig.3 Trong trường hợp này việc giảm năng suất do sự tạo bọt trong quá trình chưng cất là không còn cần thiết và khoảng thời gian làm sạch đối với thiết bị sản xuất được kéo dài lên đến 6 tháng. Mức tiêu thụ dung môi mới là $\geq 0,4\%$ khối lượng dung môi, tính theo lượng propen được sử dụng.

Fig.4 Sự vận hành của thiết bị như trong Ví dụ 1 là có thể được thực hiện, nhưng mức tiêu thụ dung môi mới là $\geq 0,4\%$ khối lượng dung môi tính theo lượng propen được sử dụng. Các chi phí đầu tư cho thiết bị chưng cất chân không là cao hơn đáng kể so với thiết bị tách pha I và việc vận hành là rất dễ bị trục trặc vì cặn chưng cất đặc quánh giống hắc ín.

Bảng số chỉ dẫn hình vẽ

Số chỉ dẫn trong các hình vẽ	Mô tả
1	Không khí (khô)
2	Hơi nước
3	Propen
4	Khí quy trình
5	2-ethylhexanol Chung cất từ xử lý bên ngoài
6	Dung dịch hấp thụ
7	Pha hữu cơ từ thiết bị tách pha II
8	Dòng tuần hoàn làm nguội
9	Pha hữu cơ từ thiết bị tách pha I
10	Dung dịch hấp thụ
11	Nước đã được khử ion
12	Áp suất ở cửa ra từ giai đoạn hấp thụ
13	Chất làm ổn định (10% hydroquinon trong acrolein)
14	Acrolein
15	Nước thải từ hệ thống chứa sorbat
16	Nước thải từ giai đoạn làm nguội
17	Pha hữu cơ từ thiết bị tách pha II để xử lý bên ngoài
18	Khí thải vận hành để thiêu hủy
19	Khí thải vận hành được đưa trở lại
20	Nhiệt độ trong tiêu đoạn đáy của cột làm nguội
21	Áp suất ở phía trên của cột làm nguội
22	Nhiệt độ trong hệ thống đỉnh của cột làm nguội
23	Thiết bị ngưng tụ kiểu phun
WT1	Thiết bị trao đổi nhiệt 1

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình điều chế acrolein liên tục bao gồm các bước sau:

A) oxy hóa propen trong pha khí bằng không khí trên chất xúc tác dị thể với sự có mặt của khí pha loãng trong một giai đoạn phản ứng,

B) xử lý dòng khí chứa acrolein thu được từ bước A) trong giai đoạn làm nguội bao gồm tiểu đoạn đáy, tiểu đoạn giữa, và tiểu đoạn đỉnh để tách các sản phẩm phụ với sự có mặt của nước và pha hữu cơ chứa dung môi hữu cơ ít tan trong nước,

C) xử lý dòng khí chứa acrolein từ giai đoạn làm nguội B) trong giai đoạn hấp thụ bao gồm tiểu đoạn đáy, tiểu đoạn giữa, và tiểu đoạn đỉnh với sự có mặt của nước và pha hữu cơ chứa dung môi hữu cơ ít tan trong nước để thu được dung dịch nước acrolein chứa pha hữu cơ, và dòng khí không ngưng tụ,

C1) đưa ít nhất một phần dòng khí không ngưng tụ từ bước C) trở lại giai đoạn phản ứng A) làm khí pha loãng,

D) tách acrolein bằng cách chưng cất nó ra khỏi dung dịch nước acrolein chứa pha hữu cơ thu được từ bước C) trong giai đoạn chưng cất,

trong đó dung dịch nước còn lại chứa pha hữu cơ và không còn acrolein được xả ra khỏi giai đoạn chưng cất D) để thu được pha hữu cơ II, pha này được tách ra khỏi phân đoạn nước liên kết II (bằng công đoạn tách pha II), pha hữu cơ II được đưa vào tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B) từ đó pha hữu cơ II được tách ra cùng với phân đoạn nước qua tiểu đoạn đỉnh bằng cách chưng cất và/hoặc cất phân nhẹ để thu được pha hữu cơ I, pha này được tách ra khỏi phân đoạn nước liên kết I (bằng công đoạn tách pha I) và được đưa vào tiểu đoạn đáy của giai đoạn hấp thụ C).

2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, dung môi hữu cơ là dung môi hữu cơ ít tan trong nước được đưa vào một cách liên tục hoặc gián đoạn để bổ sung cho pha hữu cơ ở điểm thích hợp trong quy trình.

3. Quy trình theo điểm 2, khác biệt ở chỗ, dung môi hữu cơ được đưa vào tiểu đoạn đáy của giai đoạn hấp thụ và/hoặc của giai đoạn chưng cất.

4. Quy trình theo điểm 2 hoặc 3, khác biệt ở chỗ, dung môi hữu cơ có điểm sôi ở áp suất khí quyển nằm trong khoảng từ 150 đến 230°C, tốt hơn là có điểm sôi ở áp suất khí quyển nằm trong khoảng từ 170 đến 190°C, được sử dụng.
5. Quy trình theo điểm 4, khác biệt ở chỗ, dung môi hữu cơ là rượu có 6-10 nguyên tử C mạch hở phân nhánh hoặc không phân nhánh, tốt hơn nếu là 2-ethylhexanol.
6. Quy trình theo điểm 2 hoặc 3, khác biệt ở chỗ, dung môi hữu cơ được bổ sung với lượng nằm trong khoảng từ 0,05 đến 1% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5% khối lượng, tính theo lượng propen đưa vào bước phản ứng A), tốt hơn nếu việc bổ sung lượng dung môi hữu cơ này duy trì được hàm lượng pha hữu cơ không đổi.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, khác biệt ở chỗ, dòng khí chứa acrolein từ A) có nhiệt độ nằm trong khoảng 200-280°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 220-250°C, được dẫn vào tiểu đoạn đáy của bước B) tương ứng.
8. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 7, khác biệt ở chỗ, nhiệt độ trong tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C khi áp suất trong tiểu đoạn đỉnh nằm trong khoảng từ 1,2 đến 1,8ba (120-180KPa), sao cho không có sự tách pha hữu cơ trong tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B.
9. Quy trình theo điểm 8, khác biệt ở chỗ, nhiệt độ trong tiểu đoạn đáy của giai đoạn làm nguội B được điều chỉnh bằng cách xả dòng nhánh chứa chất lỏng ngưng tụ ở đó và, sau khi làm nguội thích hợp, đưa nó trở lại đoạn một phần ba bên dưới của giai đoạn làm nguội B (tuần hoàn bằng bơm bên dưới).
10. Quy trình theo điểm 9, khác biệt ở chỗ, dòng nhánh xả ra chứa chất lỏng ngưng tụ được loại ra khỏi quy trình.
11. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 10, khác biệt ở chỗ, dòng nhánh chứa sản phẩm ngưng tụ có trong tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn làm nguội B được xả ra, tốt hơn là được làm nguội đến nhiệt độ $< 20^{\circ}\text{C}$ và được cấp trở lại tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn làm nguội B, kết quả là dòng khí chứa acrolein cấp vào từ phần giữa của giai đoạn làm nguội B được làm lạnh và sản phẩm ngưng tụ tiếp theo

được tạo ra một cách liên tục và sản phẩm này được đưa trở lại dưới dạng dòng chảy ngược đến phần giữa của giai đoạn làm nguội (tuần hoàn bằng bơm bên trên).

12. Quy trình theo điểm 11, khác biệt ở chỗ, dòng nhánh chứa sản phẩm ngưng tụ được cấp vào công đoạn tách pha I.

13. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12, khác biệt ở chỗ, công đoạn tách pha I được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 8 đến 60°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 50°C, đặc biệt tốt là nằm trong khoảng từ 12 đến 40°C.

14. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 13, khác biệt ở chỗ, công đoạn tách pha I được tiến hành với thời gian lưu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 phút.

15. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 11 đến 14, khác biệt ở chỗ, phân đoạn nước I từ công đoạn tách pha I được đưa ít nhất một phần vào dòng chảy ngược của sản phẩm ngưng tụ thu được.

16. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 15, khác biệt ở chỗ, một phần dung dịch nước (dung dịch hấp thụ) được xả ra khỏi giai đoạn chưng cất D chứa pha hữu cơ không còn acrolein được đưa trở lại trực tiếp đến tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn hấp thụ C và phần còn lại được cấp vào công đoạn tách pha II.

17. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 16, khác biệt ở chỗ, công đoạn tách pha II được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 90°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15 đến 60°C, đặc biệt tốt là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20 đến 40°C.

18. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 17, khác biệt ở chỗ, công đoạn tách pha II được tiến hành với thời gian lưu nằm trong khoảng từ 0,5 đến 20 phút, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 10 phút.

19. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 18, khác biệt ở chỗ, pha hữu cơ II được đưa vào giai đoạn làm nguội B) với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 đến 3% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1% khối lượng, tính theo tổng lượng propen được đưa vào giai đoạn phản ứng A).

20. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 19, khác biệt ở chỗ, một phần phân đoạn nước II từ công đoạn tách pha II được đưa trở lại giai đoạn hấp thụ C), tốt hơn là đến tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn hấp thụ, và tốt hơn là dòng nhánh tiếp theo của phân đoạn nước II được xả ra khỏi quy trình.
21. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 20, khác biệt ở chỗ, lượng pha hữu cơ trong dung dịch hấp thụ nằm trong khoảng từ 0,1 đến 5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 3% khối lượng.
22. Quy trình theo điểm 16 hoặc 21, khác biệt ở chỗ, dung dịch hấp thụ được đưa vào giai đoạn hấp thụ C) ở nhiệt độ nằm trong khoảng 5 - 18°C, tốt hơn là ở nhiệt độ nằm trong khoảng 6 - 12°C, và áp suất trong tiểu đoạn đỉnh của giai đoạn hấp thụ C) nằm trong khoảng từ 1,1 đến 1,7 ba.
23. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 22, khác biệt ở chỗ, mỗi giai đoạn trong số các giai đoạn làm nguội, hấp thụ và/hoặc chưng cất đều được tiến hành trong thiết bị dạng cột.

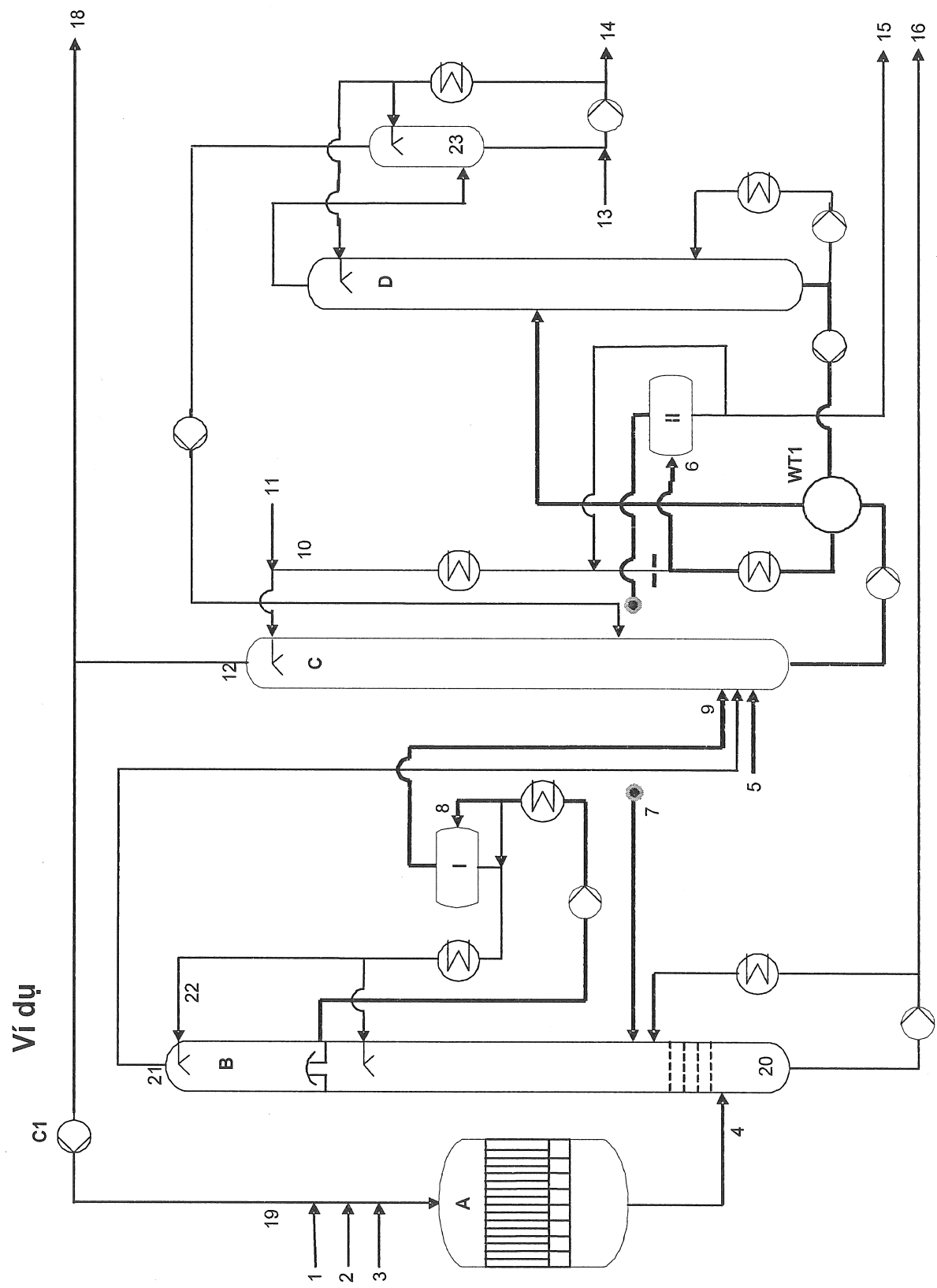
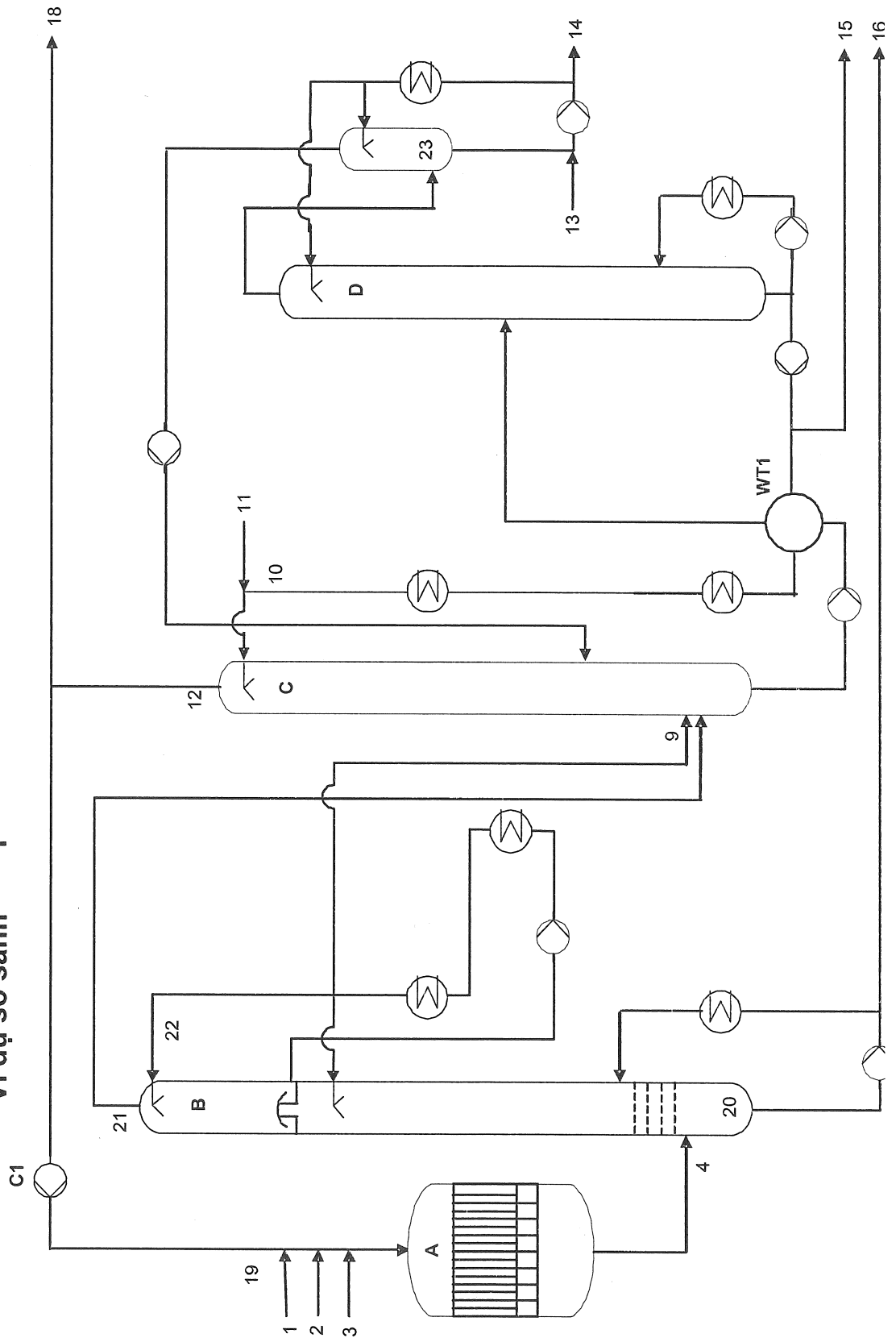


Fig. 1

Fig. 2

Ví dụ so sánh 1



Ví dụ so sánh 2

Fig. 3

