

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6290219号
(P6290219)

(45) 発行日 平成30年3月7日(2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日(2018.2.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 51/25	(2006.01)	C07C	51/25	
B01J 8/04	(2006.01)	B01J	8/04	3 1 1 A
C07C 57/05	(2006.01)	C07C	57/05	
B01J 8/06	(2006.01)	B01J	8/06	
B01J 23/887	(2006.01)	B01J	23/887	Z

請求項の数 28 (全 58 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-533071 (P2015-533071)
 (86) (22) 出願日 平成25年8月20日 (2013.8.20)
 (65) 公表番号 特表2015-535826 (P2015-535826A)
 (43) 公表日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2013/055689
 (87) 國際公開番号 WO2014/046829
 (87) 國際公開日 平成26年3月27日 (2014.3.27)
 審査請求日 平成28年8月19日 (2016.8.19)
 (31) 優先権主張番号 61/704,636
 (32) 優先日 平成24年9月24日 (2012.9.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 13/652,522
 (32) 優先日 平成24年10月16日 (2012.10.16)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 500307340
 アーケマ・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 19406 ペンシルベニア
 州キング・オブ・プロシア、ファースト・
 アベニュー 900
 900 First Avenue, King of Prussia, Pennsylvania 19406 U.S.A.
 .
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 マイケル・エス・デコルシー
 アメリカ合衆国 77059 テキサス州ヒュ
 ーストン、パインアット・ベイ・コート 1
 5411

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された耐ファウリング性を有するシェルアンドチューブ酸化反応器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程をプロセスフロー順序で含むアクリル酸の製造プロセス：

a) 複数の反応チューブを備える単一シェルオープン段間シェル及びチューブ反応器の第1反応段にプロピレンを含む混合供給ガスを提供し、ここで、前記第1反応段は、プロピレンをアクロレインに酸化させるための混合金属酸化物触媒を含み、

b) 前記第1反応段で前記プロピレンを酸化してアクロレインを含むプロセスガスを生成し、

c) 前記第1反応段と第2反応段との間に配置される段間熱交換器で前記プロセスガスを冷却し、

d) 前記冷却されたプロセスガスを、反応チューブを含まないオープン段間領域に通し、

e) 前記プロセスガスを、複数の反応チューブを備える第2シェル及びチューブ反応段に通し、ここで、前記第2反応段は、アクロレインをアクリル酸に酸化させるための混合金属酸化物触媒を含み、

f) 前記第2反応段で前記アクロレインを酸化してアクリル酸を含む生成物ガスを生成することと、

を含む、アクリル酸の製造プロセス。

【請求項 2】

前記混合供給ガスが少なくとも 7 . 5 m o l % のプロピレンを含む、請求項 1 に記載の

プロセス。

【請求項 3】

前記混合供給ガスが 1 . 6 ~ 2 . 0 の酸素対プロピレンモル比で酸素をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記混合供給ガスが 1 . 2 以下の水蒸気対プロピレンモル比で水蒸気をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記混合供給ガスが、前混合供給ガスの露点温度よりも高い温度で前記第 1 反応段に提供される、請求項 1 に記載のプロセス。 10

【請求項 6】

前記プロセスガスを冷却する工程が、前記プロセスガスを 280 以下の温度に冷却することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記ガスを冷却する工程が、前記プロセスガスを 240 ~ 280 の範囲内の温度に冷却することを含む、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

追加の酸化剤を前記オープン段間領域で前記プロセスガスに提供することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記オープン段間領域で前記プロセスガスと前記追加の酸化剤とを混合することをさらに含む、請求項 8 に記載のプロセス。 20

【請求項 10】

前記オープン段間領域で前記プロセスガスと前記追加の酸化剤とを混合する工程が、混合装置で混合することを含む、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記プロセスガスが 1 . 5 秒間以下の滞留時間で前記段間熱交換器に存在する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記プロセスガスが 3 秒間以下の滞留時間で前記段間熱交換器及び前記オープン段間に存在する、請求項 1 に記載のプロセス。 30

【請求項 13】

前記冷却されたプロセスガスをオープン段間に通す工程が、少なくとも 930 m^2 の全表面積を有する不活性材料に前記プロセスガスを通すことにより前記プロセスガスからファウリング物質を除去することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記不活性材料が少なくとも 2790 m^2 の全表面積を有する、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記第 1 反応段の混合金属酸化物触媒が、モリブデン、ビスマス、及び鉄の酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 1 に記載のプロセス。 40

【請求項 16】

前記第 2 反応段の混合金属酸化物触媒が、モリブデン及びバナジウムの酸化物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記第 1 反応段、前記段間熱交換器、及び前記第 2 反応段を介してクーラントを循環させることをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記クーラントが、前記第 1 反応段、前記段間熱交換器、及び前記第 2 反応段の少なくとも 1 つで独立して循環される、請求項 17 に記載のプロセス。 50

【請求項 19】

前記クーラントが並流構成で循環される、請求項 17 に記載のプロセス。

【請求項 20】

前記段間熱交換器がインサートを含み、かつ前記プロセスガスを冷却する工程が前記インサートの表面材上に前記プロセスガスを凝縮させない、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 21】

前記第 2 反応段の触媒の質量が、前記第 1 反応段の触媒の質量の 0 . 9 5 ~ 1 . 6 5 倍である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記第 2 反応段の触媒の質量が、前記第 1 反応段の触媒の質量の 1 . 2 5 ~ 1 . 6 倍である、請求項 21 に記載のプロセス。 10

【請求項 23】

i) 前記生成物ガスを冷却して冷却された生成物ガスを形成することと、

i i) 前記冷却された生成物ガスを、脱水塔及び仕上げ塔を含む無溶媒アクリル酸捕集・精製システムに移送することと、

i i i) 前記脱水塔から非凝縮性ガスと水蒸気とを含むオーバーヘッド蒸気ストリームを取り出すことと、

i v) 前記仕上げ塔から少なくとも 9 8 w t % のアクリル酸を含む側流抜出しアクリル酸ストリームを取り出すことと、

(v) 前記仕上げ塔からヘビーエンドを含むボトム再循環ストリームを取り出すことと 20

、
をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記側流抜出しアクリル酸ストリームを溶融結晶化プロセスで処理することをさらに含む、請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 25】

ヘビーエンドを含む前記ボトム再循環ストリームの少なくとも一部分を、二量体分解器を含むエステルプロセスに、移送することをさらに含む、請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 26】

v i) 非凝縮性ガスと水蒸気とを含む前記オーバーヘッド蒸気ストリームを再循環ガスストリームとバージストリームとに分割することと、 30

v i i) 前記再循環ガスストリームを前記単一シェルオープン段間反応器に戻すことと、

v i i i) 前記バージストリームを接触燃焼ユニット、熱酸化器、及び廃熱回収システムの 1 つ以上で処理することと、

をさらに含む、請求項 23 に記載のプロセス。

【請求項 27】

前記再循環ガスストリームの質量流量が、非凝縮性ガスと水蒸気とを含むオーバーヘッド蒸気ストリームの質量流量の 5 % ~ 5 0 % である、請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 28】

前記第 2 反応段の反応チューブが 2 2 . 3 mm を超える直径を有する、請求項 1 に記載のプロセス。 40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、プロピレンの酸化を介してアクリル酸を製造するためのシェルアンドチューブ酸化反応器及びプロセスに関する。

【背景技術】**【0 0 0 2】**

プロピレンの固定床接触酸化によるアクリル酸の製造は、広く実施されており、プロピ 50

レンを中間体アクロレインに酸化することと、次いで、アクロレインをアクリル酸にさらに酸化することと、を含む。この二段酸化プロセスを促進するために、多くの固体微粒子型触媒が開発されてきた。また、これらの触媒の調製方法は、文献で十分に実証されている。

【 0 0 0 3 】

一般的には、商業規模の製造設備では、アクリル酸の製造時、組成の異なる2種の触媒、すなわち、第1段触媒及び第2段触媒が利用される。第1段触媒（本明細書では「R1触媒」として参照される）は、一般にモリブデンとビスマスと任意選択で鉄とを含む混合金属酸化物（「MMO」）触媒であり、プロピレンからアクロレインへの転化を促進するために使用される。第2段触媒（本明細書では「R2触媒」として参照される）もまた、混合金属酸化物（MMO）触媒であるが、これは、一般にモリブデンとバナジウムとを含み、アクロレインからアクリル酸への転化を促進するために使用される。10

【 0 0 0 4 】

アクリル酸を製造するための現在の商業規模のプロセスでは、多くの場合、シェルアンドチューブ熱交換器をモデルにした反応器が利用される。典型的には、そのような商用反応器は、単一の反応槽内に約12,000～約22,000本のチューブを含み、93%の稼働率で操作して100kT/年（220,000,000ポンド/年）までのアクリル酸製造能力を有しうる。大規模な商用反応器は、あまり一般的ではないが、単一の反応槽内に25,000～約50,000本のチューブを含みうる。この場合、225kT/年（500,000,000ポンド/年）までの製造能力を有する。そのようなシェルアンドチューブ型反応器では、反応器のチューブ内に微粒子型MMO触媒を充填することにより、固定触媒床を構成することが可能である。プロセスガスは、触媒粒子と直接接触した状態でチューブを貫流しうる。一方、クーラントは、槽シェルを通り抜けて反応熱を除去することが可能である。典型的なクーラントとしては、溶融硝酸塩及び有機伝熱流体、例えば、Dowtherm（商標）が挙げられる。反応器から得られた生成物ガスは、販売に好適な、又はアクリレートエステル、超吸収性ポリマーなどの製造に使用するのに好適な、アクリル酸生成物を得るために、追加の下流の装置で、例えば、クエンチ槽、吸收塔、脱水塔、抽出器、共沸蒸留塔、及び晶析器の1つ以上で、捕集及び精製が可能である。20

【 0 0 0 5 】

先行技術で一般に使用される基本的シェルアンドチューブ型酸化反応器設計には、タンデム反応器及び単一反応器シェル（「SRS」）反応器の2つが存在する。30

【 0 0 0 6 】

タンデム反応器は、一般的には、中間導管により逐次接続された2つの個別のシェルアンドチューブ型反応槽を含む。第1反応槽（R1触媒を使用する）でプロピレンからアクロレインへの転化を行えるように、かつ第2反応槽（R2触媒を使用する）でアクロレインからアクリル酸への転化を行えるように、2つの反応槽を逐次操作することが可能である。第1反応槽及び第2反応槽の操作温度を互いに独立して制御しうるよう、各反応槽シェルにそれ自体のクーラント循環を備えることが可能である。タンデム反応器の代表例は、米国特許第4,147,885号明細書、米国特許第4,873,368号明細書、及び米国特許第6,639,106号明細書に提供されている。いくつかの実施形態では、第2反応槽に入る前に中間プロセスガストリームを冷却するために、第1反応槽と第2反応槽との間に任意選択の熱交換器を追加しうる。他の実施形態では、タンデム反応器設計に「追加の酸化剤供給」機能を組み込みうる。この場合、中間導管への接続部を介して追加の酸素（又は空気）が第2反応槽に提供される。そのような特徴を持たせれば、タンデム反応器をより高い製造速度で操作したりかつ／又は反応器供給原料中の酸素濃度を低減したりできるので、供給システム火災の可能性が低減されうる（例えば、米国特許第7,038,079号明細書を参照されたい）。しかしながら、長年にわたる開発及び最適化にもかかわらず、アクロレインの自動酸化、中間導管の有機ファウリング、及び2つの反応槽（1つと対比して）を有することに伴う高い資本コストが、タンデム反応器の主4050

な欠点であることに変わりはない。

【0007】

S R S 反応器は、典型的には、タンデム反応槽内のチューブの約 2 倍の長さのチューブを有する単一のシェルアンドチューブ型反応槽を含む。各チューブの上流端部に R 1 触媒を充填して、かつ各チューブの下流端部に R 2 触媒を充填して、各チューブ内に 2 つの逐次反応ゾーンを形成することが可能である。各チューブのほぼ中点に一定量の不活性材料（例えばラシヒリング）を配置して、2 つの触媒反応ゾーンを互いに分離するいわゆる不活性物質層を形成しうる。そのほかに、不活性物質層とほぼ同じ場所で S R S 反応器のシェル内に中間チューブシートを配置して、シェルを上側冷却ゾーンと下側冷却ゾーンとに分割しうる。第 1 反応ゾーン及び第 2 反応ゾーンの操作温度を互いに独立して制御しうるよう、各冷却ゾーンにそれ自体のクーラント循環を備えることが可能である。S R S 反応器の代表例は、米国特許第 6,069,271 号明細書及び米国特許第 6,384,274 号明細書に提供されている。S R S 反応器でアクリレインの自動酸化を大幅に排除することが可能であるが、段間ゾーン内及び第 2 反応ゾーン内の両方へのモリブデン及び炭素質物質の蓄積が重大な問題であることに変わりはなく、これらの蓄積は、反応チューブを通るフローを制限して生産性を抑制するだけでなく、R 2 反応ゾーンでの触媒表面のマスキングに起因して収率を低減する。そのほかに、S R S 反応器設計で利用される長いチューブは、蓄積された固体をチューブの中点から除去するのを非常に困難にするので、高圧ウォータープラスト処理などの大胆な技術の使用及びドリル装置の使用、例えば、米国特許出願公開第 2009/0112367 号明細書に開示される装置が必要になる。S R S 反応器設計の他の欠点は、追加の酸化剤供給に適応するように容易に変更できないことである。10
20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様では、先行技術のタンデム反応器及び S R S 反応器の欠点の少なくともいくつかに対処するとともに商業量のアクリル酸を経済的に製造するシェルアンドチューブ型反応器設計を含む单一シェルオープン段間（「SSOI」）反応器が提供される。本発明に係る S S O I 反応器は、公知のシェルアンドチューブ反応器と比較して、次の利点、すなわち、単一の反応槽を用いることによる資本コストの削減、洗浄時及び触媒交換時の到達度の向上、反応器内への炭素質固体蓄積及び酸化モリブデン蓄積の減少、反応器を介する圧力低下の減少、脱コードに必要とされる休止時間の減少、固体堆積に起因する触媒活性損失の減少、アクリレイン自動酸化の減少、副生成物酢酸形成の減少、触媒耐用寿命に合わせた部分的触媒再充填の減少、及び反応段間に追加の酸化剤を提供する能力、の少なくとも 1 つ以上を提供しうる。30

【0009】

本発明の一態様は、

a) 複数の反応チューブを含む第 1 シェルアンドチューブ反応段であって、第 1 反応段の反応チューブは第 1 触媒を含む、第 1 シェルアンドチューブ反応段と、40

b) 段間熱交換器と、

c) オープン段間領域と、

d) 複数の反応チューブを含む第 2 シェルアンドチューブ反応段であって、第 2 反応段の反応チューブは第 2 触媒を含む、第 2 シェルアンドチューブ反応段

を含むアップフロー単一シェルオープン段間反応器に関する。この場合、前記段間熱交換器は、前記第 1 反応段と前記オープン段間領域との間に配置され、前記反応器は、アップフロー操作用として構成される。

【0010】

本発明の他の態様は、プロセスフロー順に、

a) 第 1 触媒を含有する複数の反応チューブを含むシェルアンドチューブ第 1 反応段と50

、

b) 第1反応段の複数の反応チューブと同軸状に連続する複数のチューブを含む一体化段間熱交換器と、
 c) 追加の酸化剤混合アセンブリーを含むオープン段間領域と、
 d) 第2触媒を含有する複数の反応チューブを含むシェルアンドチューブ第2反応段と、
 を含む单一シェルオープン段間反応器に関する。

【0011】

本発明のさらに他の態様は、

- a) 複数の反応チューブを含む第1シェルアンドチューブ反応段と、
- b) 段間熱交換器と、
- c) オープン段間領域と、

d) 複数の反応チューブを含む第2シェルアンドチューブ反応段と、
 を含む单一シェルオープン段間反応器に関する。この場合、第2反応段の反応チューブは、前記第1反応段の反応チューブの直径よりも大きい直径を有する。

【0012】

本発明の他のさらなる態様は、本明細書に開示される反応器を用いたアクリル酸の製造方法に関する。

【0013】

本発明のさらなる態様は、プロセスフロー順に、

a) 複数の反応チューブを含む第1シェルアンドチューブ反応段であって、第1反応段の反応チューブはプロピレンを酸化してアクリレインを生成するための第1触媒を含む、第1シェルアンドチューブ反応段と、

- b) 段間熱交換器と、
- c) オープン段間領域と、

d) 複数の反応チューブを含む第2シェルアンドチューブ反応段であって、第2反応段の反応チューブはアクリレインを酸化してアクリル酸を生成するための第2触媒を含む、第2シェルアンドチューブ反応段と、

を含む、プロピレンからアクリル酸を製造するための单一シェルオープン段間反応器に関する。この場合、第2反応段の反応チューブは、22.3mm(0.878in)超の直径を有する。

【0014】

本発明のまたさらなる態様は、

a) 单一シェルオープン段間反応器の下端部に位置する第1反応段にプロピレンを含む混合供給ガスを提供することであって、第1反応段は、混合金属酸化物触媒を含む提供することと、

b) 第1反応段でプロピレンを酸化してアクリレインを含むプロセスガスを生成することと、

- c) 段間熱交換器でプロセスガスを冷却することと、
- d) 冷却されたプロセスガスをオープン段間領域に上向きに通すことと、

e) プロセスガスを第2反応段に上向きに通すことであって、第2反応段は、混合金属酸化物触媒を含む通すことと、

f) 第2反応段でアクリレインを酸化してアクリル酸を含む生成物ガスを生成することと、

を含むアクリル酸の製造プロセスに関する。

【図面の簡単な説明】**【0015】**

【図1a】SSOI反応器の第1実施形態のチューブ側(プロセス)の特徴を示す側面図である。

【図1b】SSOI反応器の第1実施形態のシェル側(クーラント)の特徴を示す側面図である。

10

20

30

40

50

【図1c】SSOI反応器の第1実施形態のチューブシートのレイアウトを示す上面図である。

【図1d】コニカル触媒保持スプリングの側面図である。

【図1e】触媒保持クリップの上面図である。

【図2】SSOI反応器の第2実施形態のチューブ側（プロセス）の特徴を示す側面図である。

【図3a】SSOI反応器の第3実施形態のチューブ側（プロセス）の特徴を示す側面図である。

【図3b】SSOI反応器の第3実施形態のシェル側（クーラント）の特徴を示す側面図である。10

【図4】追加の酸化剤添加のための混合手段を含むSSOI反応器の一実施形態のチューブ側（プロセス）の特徴を示す側面図である。

【図5】追加の酸化剤添加のための混合手段を含むSSOI反応器の他の実施形態のチューブ側（プロセス）の特徴を示す側面図である。

【図6】追加の酸化剤添加のためのベンチュリーミキサーの断面側面図である。

【図7】酢酸收率%対第2反応段圧力の関係を示すグラフである。

【図8】本発明に係るSSOI反応器と無溶媒アクリル酸捕集・精製システムとを含むアクリル酸の統合製造プロセスの一実施形態である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以上的一般的な説明及び以下の詳細な説明は両方とも、例示的かつ解説的なものにすぎず、本教示を限定するものではないことを理解すべきである。本出願に引用された特許及び特許出願は全て、その全体が参照によりいずれの目的に対しても明示的に組み込まれる。組み込まれた参考文献中の用語の定義が本教示に提供された定義と異なると思われる場合、本教示に提供された定義が優先するものとする。わずかな実質的でない逸脱が本教示の範囲内にあるように、本教示で考察された温度、寸法、流量、濃度、時間などの前に默示的な「約」が存在することは、分かるであろう。

【0017】

とくに定義されていないかぎり、本明細書に記載の本教示との関連で用いられる科学技術用語は、当業者が通常理解する意味を有するものとする。さらに、とくに文脈上必要とされないかぎり、単数形の用語は、複数形を含むものとし、複数形の用語は、単数形を含むものとする。一般的には、シェルアンドチューブ反応器設計、アクリル酸製造、及び酸化反応との関連で利用される名称及びそれらの技術は、当技術分野で通常用いられる周知のものである。本明細書に提供される実施形態に従って利用される場合、とくに指定がないかぎり、以下の用語は、以下の意味を有すると理解されるものとする。30

【0018】

本明細書で用いられる場合、「段間熱交換器」又は「ISHX」という語句は、单一反応器の段間に位置する熱交換器を意味する。例えば、ISHXは、第1反応段と第2反応段との間に配置されうる。

【0019】

「一体化段間熱交換器」又は「一体化ISHX」という語句は、反応段の反応チューブと同軸状に連続するチューブを有する熱交換器を意味する。

【0020】

「オープン段間」又は「OIS」という語句は、反応チューブを含まないかつ单一反応器の段間又は单一反応器の段と段間熱交換器との間に位置する領域を意味する。例えば、OISは、段間熱交換器と第2反応段との間に配置されうる。

【0021】

本明細書で用いられる場合、「大表面積材料」という語句及びその変形は、少なくとも $78.7 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ ($24 \text{ f t}^2 / \text{f t}^3$) の表面積対バルク体積比を意味する。

【0022】

10

20

30

40

50

本明細書で用いられる場合、「不活性材料」という用語は、供給材料又は反応生成物の反応の触媒に実質的に無効な材料を意味する。例えば、プロピレンの酸化を介してアクリル酸を製造する反応器では、不活性材料は、プロピレンの酸化の触媒又はアクロレインの酸化の触媒に実質的に無効なものである。

【0023】

「安定材料」という用語は、本明細書で用いられる場合、プロセス温度、プロセス操作圧力、又はプロセス内の化学成分に暴露された時に変形、溶融、気化、分解、又は燃焼を起こさない材料を意味する。

【0024】

本明細書で用いられる場合、「インターフェース」という用語は、2つの近接反応器セクション間の境界部を意味する。「接続部」という用語は、近接反応器セクション間のインターフェース外周接触箇所を意味し、一時的又は永久的なものでありうる。「チューブシート」という用語は、インターフェースに配置された平面表面材を意味し、前記表面材は、反応器の実質的に全断面にわたり延在し、かつ反応チューブの端部が通り抜ける複数の孔を含む。反応チューブの端部は、溶接や圧延などの公知の手段によりチューブシートに装着され、チューブシートはさらに、その外周で槽シェルに装着される。それにより、シェル側クーラントが一方のセクションから他方のセクションに流れるのを防止する。「段間バッフル」という用語は、インターフェースに配置された平面表面材を意味し、前記表面材は、実質的に全反応器断面にわたり延在し、かつ反応チューブが通り抜ける複数の孔を含む。しかしながら、チューブシートとは異なり、反応チューブは、バッフルに装着されず、シェル側クーラントの流体連通は、近接セクション間で許容される。最後に、「セグメントバッフル」という用語は、インターフェースに配置された平面表面材を意味し、前記表面材は、反応器断面の一部のみにわたり延在し、かつ反応チューブが通り抜ける複数の孔を含む。段間バッフルと同様に、反応チューブは、セグメントバッフルに装着されず、シェル側クーラントの流体連通は、セグメントバッフルの対向表面間で許容される。

【0025】

「直径」及び「断面積」という用語は、チューブを参照する場合、チューブの形状ではなくチューブのサイズを定義するために用いられる。本明細書に提供される実施例では、円形断面を有するチューブが使用されるが、他の形状を有するチューブを使用してもよい。他の形状を有するチューブの場合、代替形状から生じる変化（例えば、熱伝達、物質移動など）をいずれも考慮しつつ断面積を決定することにより、本明細書に開示される直径を代替形状の適切な寸法に変換可能であることは、当業者であれば理解されるであろう。「直径」及び「断面積」という用語は、チューブの開口の直径又は断面積、すなわち、内側の直径又は断面積を意味すべく用いられる。

【0026】

本明細書で用いられる場合、「アップフロー」及び「ダウンフロー」という用語は、重力を基準にして反応器を通る流れの方向を意味する。アップフローとは、重力と反対方向に進行する上向き垂直プロセスフローを意味する。ダウンフローとは、重力の方向に進行する下向きプロセスフローを意味する。

【0027】

「滞留時間」という用語は、1つ以上の特定セクションにガスが留まる時間を意味する。例えば、滞留時間は、ISHXに留まる時間を意味しうる。同様に、滞留時間は、複数のセクションに留まる時間、例えば、ISHX及びOIS領域に留まる時間の合計などを意味しうる。とくに明記されていないかぎり、反応器内のプロセスガスフローの滞留時間は、240及び圧力30psi(2atm)の参照条件で決定される。

【0028】

少なくとも一実施形態では、SSOI反応器は、プロセスフロー順に、
a) 入口反応器ヘッドと、
b) シェルアンドチューブ第1反応段と、

10

20

30

40

50

- c) 一体化段間熱交換器と、
- d) オープン段間領域と、
- e) シェルアンドチューブ第2反応段と、
- f) 出口反応器ヘッドと、

を含む。

【0029】

第1反応段（「R1」）は、複数の反応チューブを含みうる。また、各反応チューブには、触媒例えばR1触媒が充填されうる。アクリル酸を形成すべくプロピレンの酸化に使用する場合、R1触媒は、モリブデン、ビスマス、及び鉄の酸化物から選択されるMMO触媒でありうる。

10

【0030】

第1反応段は、シェル側クーラントを含みうる。特定の用途の熱伝達要件を満たすようにクーラント及びクーラント循環の選択及び設計が可能であることは、当業者であれば分かるであろう。

【0031】

第2反応段（「R2」）は、複数の反応チューブを含みうる。R2反応チューブには、第2段反応を触媒すべく触媒（R2触媒）が充填されうる。R2でアクロレインを酸化してアクリル酸を形成する例示的反応では、R2触媒は、酸化モリブデン及び酸化バナジウムから選択されるMMOを含みうる。第2反応段のシェル側は、クーラントを含みうる。第2反応段のクーラントは、第1反応段のクーラントとは独立して制御されうる。他の選択肢として、第2反応段のクーラントは、第1反応段のクーラントと共に制御されうる。

20

【0032】

少なくとも一実施形態では、ISHXは、シェル側クーラントを含みうる。ISHXクーラントは、第1反応段クーラントと個別に又は一緒に制御されうる。少なくとも一実施形態では、ISHXクーラントは、第1反応段クーラントとは独立して制御される。少なくとも一実施形態によれば、ISHXクーラントは、ISHXを離れるプロセスガスの温度を240～280に維持する。

【0033】

本開示の少なくとも一実施形態では、R1反応チューブ及びR2反応チューブは、異なる直径又は断面積を有することが可能である。例えば、R2反応チューブは、R1反応チューブよりも大きいものでありうる。他の選択肢として、R1反応チューブ及びR2反応チューブは、同一の直径又は断面積を有しうる。少なくとも一実施形態では、R2反応チューブは、R1反応チューブの断面積よりも少なくとも25%大きい断面積を有しうる。さらなる実施形態では、R2反応チューブは、R1反応チューブの断面積よりも少なくとも50%大きい断面積を有しうる。

30

【0034】

少なくとも一実施形態では、R1反応チューブは、22.3mm(0.878in)以下の直径を有しうる。他の実施形態では、R1反応チューブは、22.3mm(0.878in)超、例えば、25.4mm(1in)以上などの直径を有しうる。

【0035】

少なくとも一実施形態では、SSOI反応器内の第2反応段のチューブの内径は、22.3mm超でありうる。少なくとも一実施形態では、R1反応チューブ及びR2反応チューブは、22.3mm(0.878in)超の直径を有する。さらなる実施形態では、SSOI反応器内の第2反応段のチューブの内径は、23.6mm～50mmの範囲内である。少なくとも一実施形態では、SSOI反応器内の第2反応段のチューブの内径は、少なくとも25.4mm(1in)である。本開示の実施形態によれば、第2反応段のチューブは、4,500mm(177in)以下の長さである。

40

【0036】

より大きい直径のチューブの熱除去に及ぼす悪影響は、他の設計変数、例えば、シェル側バッフルの数、バッフルのジオメトリー及び配置、チューブシートのレイアウト及びチ

50

チューブの間隔（チューブピッチとしても知られる）、冷却塩の循環速度、冷却塩の供給温度などの1つ以上の適切な調整により補償されうる。例えば、一実施形態では、反応器シェルを介して低い塩循環速度を利用することにより、塩循環ポンプの電力要件が最小限に抑えられる。そのような設計理念では、一般的には、反応器シェルを介して14～17（25～30°F）程度の塩の温度上昇（流入塩温度に対する流出塩温度）を生じうる。代替実施形態では、高い塩循環速度が利用され、反応器のシェルを介する塩の温度上昇は、1～3（2～5°F）の適正範囲に制限される。

【0037】

熱交換器設計の当業者であれば、HTRI製の市販の設計ソフトウェアなどを用いて、そのような設計調整を行うことが可能である。他の選択肢として、既存の反応器製造会社、例えば、MAN Turbo AG（以前はDeggendorfer Werft and Eisenbau GmbH）などに冷却システム設計サービスを外注してもよい。そこでは、その会社独自の十分に確立された設計ルール及び方法が使用されるであろう。

【0038】

同様に、R1及びR2の反応チューブの数は、同一であっても異なっていてもよい。少なくとも一実施形態では、R1反応チューブの数は、R2反応チューブの数よりも多数であります。少なくともさらなる一実施形態では、R1反応チューブの数は、R2反応チューブの数よりも多数でありうるうえに、R2反応チューブは、R1反応チューブよりも大きい直径又は断面積を有しうる。

【0039】

本明細書に開示されるSSOI反応器は、アップフロー操作用又はダウンフロー操作用に構成されうる。少なくとも一実施形態では、SSOI反応器は、アップフロー操作用に構成される。アップフローSSOI反応器では、入口反応器ヘッドは、底部に位置し、かつ出口反応器ヘッドは、SSOI反応器の頂部に位置する。

【0040】

少なくとも一実施形態では、OIS領域は、追加の酸化剤供給物を含む。追加の酸化剤供給物が存在する場合、OIS領域は、追加の酸化剤混合アセンブリーをさらに含みうる。

【0041】

プロピレンの酸化からアクリル酸を製造するいくつかの実施形態では、ISHX内及びOIS内の両方の滞留時間の合計（本明細書では「段間滞留時間」として知られる）は、3秒以下である。少なくとも一実施形態では、ISHX内の滞留時間は、1.5秒未満である。

【0042】

少なくとも一実施形態では、少なくとも1つのオンラインアナライザー、例えば、ガスクロマトグラフ、近赤外（「NIR」）アナライザー、チーナブルダイオードレーザー（「TDL」）アナライザー、ラマン分光器などの1つ以上を用いて、未反応プロピレン濃度及び未反応アクリレイン濃度について、操作中のSSOI反応器のプロセスガスをモニターすることが可能であり、かつ第1反応段及び第2反応段への塩供給温度を調整して、プロピレン及びアクリレインの転化を制御することが可能である。一実施形態では、第1段冷却塩（TR1塩）の供給温度を調整して、プロピレ転化率を94%以上、95%以上、又は96.5%以上に維持しうる。

【0043】

他の実施形態では、第1段冷却塩（TR1塩）の供給温度を調整して、SSOI反応器生成物ガス中の未反応プロピレン濃度を0.05～0.35mol%、例えば、0.13～0.26mol%などに維持することが可能である。一実施形態では、第2段冷却塩（TR2塩）の供給温度を調整して、アクリレイン転化率を98%以上、例えば、99%以上又は99.5%以上に維持することが可能である。

【0044】

10

20

30

40

50

他の実施形態では、第2段冷却塩（TR2塩）の供給温度を調整して、SSOI反応器生成物ガス中の未反応アクロレイン濃度を500 ppm以下、例えば、300 ppm以下などに維持することが可能である。

【0045】

少なくとも一実施形態では、熱電対や抵抗サーマルデバイス（RTD）などの温度測定デバイスを反応系内に提供して、プロセス操作条件をモニターしたり、任意選択で、反応系に対する安全計装システム（SIS）内のセンサーとして機能させたりすることが可能である。シングルポイント及びマルチポイントのE型、J型、及びK型の熱電対は全て、本発明に係るSSOI反応器と併用するのに好適であり、STI manufacturing Inc. (Willis, Texas USA)、Watlow Electric Manufacturing Company (St. Louis, Missouri USA)、Sandelius Instruments, Inc (Houston, Texas USA)、及びGayesco International Inc. (Pasadena, Texas USA)を含めて、複数の供給業者から市販されている。10

【0046】

任意選択で、入口ヘッド内、出口ヘッド内、入口パイプ内、出口パイプ内、及びオープン段間領域内の1つ以上に1つ以上の熱電対を配置しうる。一実施形態では、SISシャットダウンシステムと併用すべく、複数の熱電対を反応器入口ヘッド内に配置しうる。少なくとも一実施形態によれば、少なくとも4つの熱電対をオープン段間領域内に設置しうるとともに、これらの熱電対を段間領域全体にわたり一様に分配させうる。さらに、任意選択で、熱電対を反応器内のチューブシートに直接装着しうる。20

【0047】

複数のマルチポイントプロセス熱電対を反応器のチューブ内で使用して、チューブの軸に沿ってさまざまな距離でプロセス側触媒温度をモニターすることが可能である。少なくとも一実施形態では、複数のマルチポイント塩熱電対を反応器のチューブ内に配置して、反応器の長さに沿ってシェル側塩温度をモニターすることが可能である。しかしながら、マルチポイントプロセス熱電対及びマルチポイント塩熱電対は、同一の反応器チューブ内に共存できないことことに留意すべきである。30

【0048】

一実施形態では、長さに沿ってさまざまな間隔で配置された14個の熱電対接合部を含みかつ外径3.2mmのシース内に収容されたマルチポイントプロセス熱電対アセンブリーが、内径22.3mmの第1反応段チューブ内で使用される。他の実施形態では、長さに沿って等間隔に配置された少なくとも10個の熱電対接合部を含みかつ外径6mmのシース内に収容されたマルチポイントプロセス熱電対アセンブリーが、内径25.4mmの第1反応段チューブ内で使用される。いずれの実施形態でも、プロセス熱電対アセンブリーは、反応器チューブの中心線に沿って方向付け可能であり、かつ触媒及び不活性物質は、チューブの残りの環状空間内に配置可能である。

【0049】

少なくとも一実施形態では、そのようなマルチポイントプロセス熱電対アセンブリーは、少なくとも4本の反応器チューブ、例えば、少なくとも6本のチューブ、少なくとも10本のチューブなどに取付け可能である。同様に、一実施形態では、長さに沿って等間隔に配置された4個の熱電対接合部を含みかつ外径3.2mmのシース内に収容されたマルチポイント塩熱電対集合が、内径22.3mmの第1反応段チューブ内で使用される。40

【0050】

代替実施形態では、長さに沿って等間隔に配置された少なくとも3個の熱電対接合部を含みかつ外径6mmのシース内に収容されたマルチポイント塩熱電対アセンブリーを、内径25.4mmの第1反応段チューブ内で使用可能である。そのようなマルチポイント塩熱電対アセンブリーは、少なくとも4本の反応器チューブ、例えば、少なくとも6本のチューブ、少なくとも10本のチューブなどに取付け可能である。一実施形態では、塩熱電50

対アセンブリーは、反応器チューブの中心線に沿って方向付け可能であり、チューブの残りの環状空間内には、不活性スフェアが配置され、かつチューブの少なくとも上流端部には、軸方向プロセスガスがチューブを貫流するのを防止すべくシール可能なキャップ又はプラグが配置される。代替実施形態では、塩熱電対アセンブリーは、反応器チューブの中心線に沿って方向付け可能であり、チューブの残りの環状空間内には、軸方向プロセスガスフローに対して高い抵抗を提供すべく、小さい直径（例えば、4 mm以下の直径）の不活性粒子、例えば、砂、アルミナ粉末、炭化ケイ素粗粒などを配置可能であり、そのような実施形態はさらに、任意選択で、チューブの少なくとも上流端部にシール可能なキャップ又はプラグを含む。

【0051】

10

一実施形態では、長さに沿ってさまざまな間隔で配置された少なくとも8個の熱電対接合部を含みかつ外径3.2 mmのシース内に収容されたマルチポイントプロセス熱電対アセンブリーを、内径22.3 mmの第2反応段チューブ内で使用可能である。他の実施形態では、長さに沿って等間隔に配置された少なくとも10個の熱電対接合部を含みかつ外径6 mmのシース内に収容されたマルチポイントプロセス熱電対アセンブリーを、内径25.4 mmの第2反応段チューブ内で使用可能である。プロセス熱電対アセンブリーは、反応器チューブの中心線に沿って方向付け可能であり、チューブの残りの環状空間内には、触媒及び不活性物質を配置可能である。少なくとも一実施形態では、そのようなマルチポイントプロセス熱電対アセンブリーは、少なくとも4本の反応器チューブ、例えば、少なくとも6本のチューブ、少なくとも10本のチューブなどに取付け可能である。同様に、一実施形態では、長さに沿って等間隔に配置された少なくとも2個の熱電対接合部を含みかつ外径3.2 mmのシース内に収容されたマルチポイント塩熱電対アセンブリーを、内径22.3 mmの第2反応段チューブ内で使用可能である。

【0052】

20

代替実施形態では、長さに沿って等間隔に配置された少なくとも3個の熱電対接合部を含みかつ外径6 mmのシース内に収容されたマルチポイント塩熱電対アセンブリーを、内径25.4 mmの第2反応段チューブ内で使用可能である。少なくとも一実施形態では、そのようなマルチポイント塩熱電対アセンブリーを少なくとも4本の反応器チューブ、例えば、少なくとも6本のチューブ、少なくとも10本のチューブなどに取付け可能である。一実施形態では、塩熱電対アセンブリーは、反応器チューブの中心線に沿って方向付け可能であり、チューブの残りの環状空間内には、不活性スフェアが配置され、かつチューブの少なくとも上流端部には、軸方向プロセスガスがチューブを貫流するのを防止すべくシール可能なキャップ又はプラグが配置される。代替実施形態では、塩熱電対アセンブリーは、反応器チューブの中心線に沿って方向付け可能であり、チューブの残りの環状空間内には、軸方向プロセスガスフローに対して高い抵抗を提供すべく、小さい直径（例えば、4 mm以下の直径）の不活性粒子、例えば、砂、アルミナ粉末、炭化ケイ素粗粒などが配置され、そのような実施形態はさらに、任意選択で、チューブの少なくとも上流端部にシール可能なキャップ又はプラグを含む。

【0053】

30

図1a、1b、及び1cは、組合せで、単一シェルオーブン段間（「SSOI」）反応器設計の一実施形態を示している。この実施形態に係る反応器は、約5,600 mm(18.4 ft)のシェル直径及び15,240 mm(50 ft)超の全長を有する。典型的な供給比及び1770 hr⁻¹(0及び1 atmで決定される)の全供給ガス空間速度で、この実施形態に係る反応器は、約100 kTのアクリル酸の公称年間製造能力を有する。

【0054】

供給ガス（例えば、プロピレン、スチーム、酸素、及び窒素を含む）は、頂部から反応器に入り（図1a参照）、反応器を介して垂直に流下し、そして底部で反応器から出る。したがって、この配置は、ダウンフロープロセス構成である。

【0055】

40

50

反応器の主要セクションは、入口ヘッド 100、第1反応段 110（「R1」）、段間熱交換器 130（「ISHX」）、オープン段間領域 150、第2反応段 160（「R2」）及び出口ヘッド 180 を含む。とくに明記されていないかぎり、反応器コンポーネントは全て、炭素鋼、例えば、ASME SA-516 グレード 70 の炭素鋼などで構築可能である。

【0056】

105、125、145、155、及び 175 として図中に規定された近接セクション間インターフェースは、永久（例えば溶接）接続部を含みうるか、又は任意選択で、複数のファスナー例えばボルトやクランプなどで固定されたフランジ接続部などの分離可能接続部を含みうる。図 1a の実施形態では、インターフェース 105 及び 175 は、分離可能接続部であり、触媒交換のために入口ヘッド 100 及び出口ヘッド 180 を容易に取外し可能であり、一方、インターフェース 125、145、及び 155 は、溶接接続部である。
10

【0057】

この実施形態では、反応器入口ヘッド 100 は、耐食性を付与すべく 316 ステンレス鋼で構築される。また、内表面温度をプロセスガスストリームの露点温度超に維持するのに使用すべく、任意選択の温度制御コンポーネント（図示せず）、例えば、電気トレース、スチーム加熱ジャケット、循環塩伝熱コイルなどが反応器の入口ヘッド 100 及び出口ヘッド 180 の両方に組み込まれる。反応器ヘッド上で、さらには反応器シェル上及び関連パイプシステム上の他の箇所で、外断熱材を利用することも可能である。
20

【0058】

反応器の入口ヘッド 100 及び出口ヘッド 180 にはさらに、1つ以上の任意選択の非常用圧力解放装置（図示せず）、例えば、圧力安全バルブ（PSV）、ラプチャーディスクなどが装備されうる。いくつかの実施形態では、その代わりに、そのような非常用圧力解放装置は、反応器に接続された入口パイプ及び / 又は出口パイプに設置されうる。

【0059】

再度、図 1a を参照すると、第1反応段 110 は、4,600 mm (15 ft) の長さを有し、かつ 115a、115b、115c として図中に一般的に示される複数のシームレス炭素鋼チューブを含有する。第1反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R1 入口チューブシート（それ自体は示されていないが、分離可能接続部 105 と図中で同一位置に位置決めされる）に装着可能である。第1反応段 110 内の各チューブは、段間バッフル 126（図 1b 参照）を介して延在し、かつ 2,100 mm (6.9 ft) の長さを有する段間熱交換器 130 を完全に貫通する。このことは、チューブセグメント 135a がチューブ 115a の下端部であり、チューブセグメント 135b がチューブ 115b の下端部であり、チューブセグメント 135c がチューブ 115c の下端部であり、以下同様であることを意味する。結果として、これらの同軸状に連続するチューブの実際の長さは、分離可能接続部 105 と溶接接続部 145 との間の距離に等しい 6,700 mm (22 ft) である。各チューブセグメント 135a、135b、135c の出口端部は、例えば溶接又は圧延により、ISHX チューブシート（それ自体は示されていないが、溶接接続部 145 と図中で同一位置に位置決めされる）に装着可能である。
30 第1反応段のチューブが段間熱交換器のチューブと連続しており、かつ第1反応段及び段間熱交換器が両方とも共通の槽シェルを共有するこの設計上の特徴は、本明細書では一体化段間熱交換器として参照される。バッフルへのチューブの装着（例えば溶接）が存在せず、その代わりに、段間バッフル 126 を貫通する穿孔が、チューブ（115a、b、c）の外径よりもわずかに大きい内径であり、その結果、幅 0.25 ~ 2.5 mm の小さい環状ギャップ（図示せず）が各チューブの周りに形成されるという点で、段間バッフル 126 は、真のチューブシートとは異なることに留意すべきである。この環状ギャップが理由で、少量の ISHX 冷却塩（好ましくは、R1 冷却塩よりもわずかに高い圧力で供給される）は、段間バッフルを連続的に通り抜けて、R1 冷却塩循環と合流一体化しうる。本開示の利点を考慮して、プロセス工学の当業者であれば、R1 循環系から適切量の塩を
40

再循環して I S H X 循環系に戻すための手段を容易に特定しうるので、本明細書にさらに詳細に記載する必要はない。

【 0 0 6 0 】

この実施形態では、R 1 入口チューブシートは、5 , 517 mm (18 . 1 ft) の直径であり、かつ 22 , 000 本のチューブを含む。図 1 c は、上から見た R 1 入口チューブシートのレイアウトを示している。この図は、チューブシートの中心にチューブが存在しない円形領域（破線の円により示される）が存在することを示しており、この空の円形領域は、約 1 , 144 mm (3 . 75 ft) の直径を有する。チューブは、22 . 3 mm (0 . 878 ") の内径及び 26 . 9 mm (1 . 060 ") の外径を有する。チューブは、34 mm (1 . 34 ") のチューブシートピッチで 60 度の三角形パターン上に配置されるので、チューブ間距離は、7 mm (0 . 275 ") になる。これらの寸法から、米国特許第 7 , 226 , 567 号明細書に定義されたように、チューブ間隔 (t) とチューブの外径 (d_a)との比を次のように計算することが可能である。
10

$$t = (26 . 9 + 7) \text{ 及び } d_a = (26 . 9), \text{ したがって } t / d_a = 1 . 26$$

【 0 0 6 1 】

多くの R 1 触媒が市販されており、本発明に係る S S O I 反応装置で使用するのに好適である。例としては、第 1 段 (R 1) 触媒 A C F 、 A C F - 2 、 A C F - 4 、 A C F - 7 、及び A C F - 8 (全て日本の株式会社日本触媒から市販されている) 、ならびに Y X - 38 、 Y X - 111 、及び Y X - 129 (全て日本の日本化薬株式会社から市販されている) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの R 1 触媒のいくつかは、2 つ以上のサイズで入手可能である。例えば、A C F - 7 触媒は、大寸法及び小寸法の両方のシリンダー形として入手可能であり (本明細書では A C F - 7 L (大) 及び A C F - 7 S (小) と称される) 、単独又は組合せで使用されうる。また、R 1 チューブの一部は、各チューブ内の特定位置に予備加熱ゾーン又は冷却ゾーンを形成するために、例えば、6 . 4 mm (0 . 25 in) の D e n s t o n e 57 スフェア (N o r t o n C h e m i c a l P r o c e s s P r o d u c t s C o r p (A k r o n O H , U S A) から入手可能である) などの不活性材料を含有しうる。第 1 反応段のチューブ内の適切な R 1 触媒及び不活性物質の選択及び設置は、当業者の能力の範囲内である。
20

【 0 0 6 2 】

蓄積ファウリング物質を伴うことなく熱伝達を向上させるために、段間熱交換器のチューブセグメント (135 a 、 b 、 c) 内に高空隙率乱流誘発インサートを配置することが可能である。高空隙率とは、85 % 超の空隙率、好ましくは 90 % 超の空隙率を意味する。この特定の実施形態では、ヘリカル金属ストリップ (本明細書では「ツイスティー (t w i s t e e) 」インサートとして参照される) が各チューブ内に配置される。各ツイスティーインサートは、幅 19 . 1 mm (0 . 750 in) × 長さ 2 , 057 mm (81 in) の大きさを有する厚さ 1 . 57 mm (0 . 062 in) の炭素鋼の単一矩形ストリップから作製される。ストリップは、1 ft (305 mm) の長さあたりの 1 回の 360 度回転及び 2 , 032 mm (80 in) の最終長さを含む均一なヘリカルジオメトリーが得られるように、その長軸を中心として機械的に捩ることが可能である。次いで、チューブ内への乱流誘発インサートの配置を容易にするために、直径 1 . 6 mm (1 / 16 in) のワイヤーから外径 17 . 5 mm (11 / 16 in) の金属リングを形成して、ツイスティーインサートの長軸に垂直な方向にツイスティーの上流端部に装着することが可能である。
30

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施形態では、0 . 035 in (0 . 9 mm) ワイヤーを含む 8 × 8 ワイヤーメッシュの部材をツイスティーインサートの端部上の金属リングに固着して平面状フロースルーバリヤーを形成することにより、ツイスティーインサートの上流端部を触媒保持装置として機能させることができる。得られるツイスティーインサートは、約 92 % の空隙率と、この実施形態に係る反応器チューブの内径の約 85 % である有効外径と、を有しうるので、手で容易に設置及び除去を行うことが可能である。本開示の利点を考慮し
40

て、さまざまな内径のチューブで使用すべくツイスティーインサートを作製しうることもまた、明らかであろう。少なくとも一実施形態では、初期金属ストリップの幅（及び装着される上流リングの外径）は、チューブ内径の約80～99.5%の範囲内である。

【0064】

他の実施形態では、ツイスティーに8×8ワイヤーメッシュを固着するのではなく、改変ツイスティーインサートを使用することが可能である。そのような改変ツイスティーインサートは、以上に記載のツイスティーインサートの1つの上流端部に溶接されたコニカル触媒保持スプリングを含みうる（図1d参照）。内径22.3mm（0.878in）のISHXチューブで使用する場合、コニカルスプリングは、例えば、6.1mm（0.241in）の頂部外径dTと、ツイスティーインサートの有効直径に等しい19.1mm（0.75in）の底部外径dBと、を有しうる。25.4mm（1in）の全高さ（hs）と、改変ツイスティーインサートの上流端部を触媒保持装置として機能させるのに十分に狭いコイル間隔と、を有するコニカルスプリングを形成するために、例えば、直径1.47mm（0.058in）のステンレス鋼ワイヤーの11個の等間隔コイルからコニカル触媒保持スプリングを作製することが可能である。

【0065】

少なくとも一実施形態では、プロセスフロー条件下で反応器チューブの端部内に保持するため、取外し可能な保持装置、例えば、MAN Turbo AG（以前はDeggenendorfer Werft and Eisenbau GmbH）（Oberhausen, Germany）から市販されている図1eに例示されるタイプの触媒クリップなどと組み合わせて、ツイスティーインサートを設置することが可能である。

【0066】

本実施形態では段間熱交換器内でツイスティーインサートを利用するが、種々の代替的乱流誘発インサートが文献に開示されており、これらの多くは、熱交換器チューブで使用すべく市販されている。本開示の利点を考慮して、本発明に係るSSOI反応器設計に使用するのに好適な高空隙率乱流誘発インサートを選択することは、当業者の能力の範囲内であり、少なくとも一実施形態では、「高空隙率乱流誘発インサート」という用語は、微粒子型不活性材料、例えば、50%未満の典型的なバルク空隙率を有するDenstone 57不活性スフェアなどを包含することは意図されないこともまた、理解すべきである。好適な市販の高空隙率乱流誘発インサートの例としては、米国特許第4,201,736号明細書に開示されかつOrmiston Wire Ltd（Isleworth, England）から市販されているワイヤータービュレーター、Chemineer, Inc.（Dayton, Ohio USA）から市販されているKenicsスタティックミキサー、及びKoch Heat Transfer Company, LP（Houston, Texas USA）から市販されているツイストテープが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0067】

少なくとも一実施形態では、オープン段間領域150は、例えば、5,517mm（18.1ft）の直径及び2,100mm（6.9ft）の長さを有する。本発明に係るSSOI反応器設計の少なくとも一実施形態によれば、ファウリング物質を除去すべく、少なくとも 930 m^2 （10,000 ft²）、例えば、少なくとも2,790 m²（30,000 ft²）、3,720 m²（40,000 ft²）などの全表面積を提供するのに十分な量で、1つ以上の安定大表面積不活性材料151がオープン段間領域に少なくとも部分的に充填される。

【0068】

少なくとも一実施形態では、不活性材料は、セラミックス、鉱物、金属、及びポリマーからなる群から選択される少なくとも1つのタイプの材料を含みうる。

【0069】

プロピレンをアクリル酸に酸化するプロセスに関する少なくとも一実施形態では、安定材料は、約365までの温度、約3atmまでの圧力、及び化学化合物、例えば、プロ

10

20

30

40

50

ピレン、アクリル酸、一酸化炭素、酢酸、アクロレインなどに耐える材料から選択される。本発明に係るSSOI反応器で使用するのに好適な安定不活性材料の例としては、炭素鋼、316ステンレス鋼、モネル、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素、及び磁器が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0070】

安定大表面積不活性材料の例としては、 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ のアルミニウムラシヒリング、直径 5 mm の炭化ケイ素スフェア、 20 細孔/in (ppi)の連続気泡セラミックフォーム、直径 16 mm ($5/8\text{ in}$)のステンレス鋼ポールリング、又は 13 mm のMacroTrap (商標) Media 1.5 (Norton Chemical Process Products Corp (Akron OH, USA) から入手可能である) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。当然ながら、本開示の教示を考慮して、本発明に係るSSOI反応器と併用すべく他の好適な安定大表面積不活性材料 (本明細書で特定的に命名されているわけではない) を選択することは、プロセス工学の当業者の能力の範囲内である。10

【0071】

オープン段間領域150のシェルは、下側マンウェイ中心線がR2入口チューブシート155から約 500 mm (19.7 in) の距離に位置するように配置された2つの直径 832 mm (32.75 in) の下側マンウェイ (図1aには示されていない) を反応器の両側に (180 度離れて) 含みうる。そのほかに、オープン段間領域150のシェルは、マンウェイ中心線がISHXチューブシート145から約 420 mm (16.5 in) の距離に位置するように配置された2つの直径 667 mm (26.26 in) の上側マンウェイ (図1aには示されていない) を反応器の両側に (180 度離れて) 含みうる。これらのマンウェイは、触媒交換及び他の保守作業のためにオープン段間領域150の内部に人がアクセスできるようになる。上側マンウェイはまた、オープン段間領域内に微粒子状材料 (例えば、ルーズフィルのスフェア、シリンダー、タブレット、ペレット、及びグラニュール) を移送するのに有利に利用されうる。この実施形態では、バルクの直径 38 mm (1.5 in) のEnviroStone 66セラミックススフェア (Cryspaphase Technologies, Inc (Houston Texas USA) から入手可能である) を供給ホッパー内に配置し、一時的導管により上側マンウェイに接続し、次いで、重力の影響下で「注加」によりオープン段間領域内に移送する。20

【0072】

移送の終了時、注加により自己集合して約 40% の空隙率及び $94.5\text{ m}^2/\text{立方メートル}$ ($28.8\text{ ft}^2/\text{立方ft}$) の表面積対バルク体積を有する床を形成したスフェアは、オープン段間領域内の容積の約 93% を占めて、EnviroStone 66層の頂部とISHXチューブシートの底部表面との間に約 150 mm (6 in) の空き空間を残す。得られたセラミックススフェア床は、 $1,957\text{ mm}$ (6.4 ft) の平均深さを有し、かつ 46.7 m^3 ($1,650\text{ ft}^3$) のバルク体積を占め、それにより、ファウリング物質を除去すべく $4,400\text{ m}^2$ ($47,300\text{ ft}^2$) 超の表面積を提供する。30

【0073】

以上の実施形態では、第2反応段160は、 $4,500\text{ mm}$ (14.76 ft) の長さを有し、かつ165a、165b、165cとして図中に一般的に示される複数のシームレス炭素鋼チューブを含有する。第2反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R2入口チューブシート (それ自体は示されていないが、溶接接続部155と図中で同一位置に位置決めされる) に装着可能である。各チューブセクション165a、165b、165cの出口端部は、例えば溶接又は圧延により、R2出口チューブシート (それ自体は示されていないが、分離可能接続部175と図中で同一位置に位置決めされる) に装着可能である。40

【0074】

この実施形態に係るR2入口チューブシートは、 $5,517\text{ mm}$ (18.1 ft) の直径であり、かつ $22,000$ 本のチューブを含む。R2入口チューブシートのレイアウト50

は、チューブシートの中心にあるチューブが存在しない空の円形領域を含めて、R 1 入口チューブシート（図1c 参照）と同一であり、この空の円形領域もまた、1 , 144 mm (3 . 75 f t) の直径を有する。第2反応段内のチューブは、22 . 3 mm (0 . 878 in) の内径及び26 . 9 mm (1 . 060 in) の外径を有する。チューブは、34 mm (1 . 34 in) のチューブシートピッチで60度の三角形パターン上に配置されるので、チューブ間距離は、7 mm (0 . 275 in) になる。

【0075】

多くのR 2触媒が市販されており、本発明に係るSSOI反応装置で使用するのに好適である。好適な第2段（R 2）触媒としては、日本の株式会社日本触媒から市販されているACS、ACS-2、ACS-6、ACS-7、及びACS-8、ならびに日本の日本化薬株式会社から市販されているT-202が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの触媒のいくつかは、2つ以上のサイズで入手可能であり、例えば、ACS-7触媒は、大直径及び小直径の両方のスフェアとして入手可能であり（本明細書ではACS-7L（大）及びACS-7S（小）と称される）、単独又は組合せで使用される。また、R 2チューブの一部分は、各チューブ内の特定位置に予備加熱ゾーン又は冷却ゾーンを形成するために、例えば、直径5 mm (3 / 16 インチ) のシリカアルミナ支持スフェア（「SA-5218」と称され、Norton Chemical Process Products Corp (Akron OH, USA) から入手可能である）などの不活性材料を含有しうる。第2反応段のチューブ内の適切なR 2触媒及び不活性物質の選択及び設置は、当業者の能力の範囲内である。

【0076】

この実施形態では、段間熱交換器内のツイスティーアインサートさらに第2反応段（R 2）触媒は両方とも、ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを用いて、反応器チューブ内に保持される。ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを使用すると、伝統的な触媒クリップ又は他のチューブ内保持手段を使用する場合と比較して、触媒の設置時及び除去時に有意な人手及び時間の節約を提供しうる。この特定の実施形態では、触媒支持グリッドパネルは、直径0 . 6 mmのワイヤーから形成された2 . 7 mmワイヤーメッシュのセグメントを含む。ワイヤーメッシュセグメントは、R 2出口チューブシートの特定のジオメトリーにマッチするパターンで複数の直径22 . 3 mmの孔を含む厚さ15 mm (0 . 6 in) の支持プレートに溶接される。この結果、約918 mm × 471 mm (36 in × 18 . 5 in) の公称矩形寸法を有する一群の略矩形触媒支持グリッドパネルが得られる。反応器チューブシートの外周に沿って取付けられるパネルは、当然ながら、1つ以上の弧の存在により真の矩形形状から外れるので、フルサイズの矩形パネルよりもやや小さい面積を呈する。

【0077】

この実施形態では、第2反応段のチューブ内にR 2触媒を保持するために、合計60個の触媒支持グリッドパネルが利用される。反応器チューブ内に触媒を導入する前、各触媒支持グリッドパネルは、R 2出口チューブシートの底部表面と直接接触した状態でワイヤーメッシュと共に配置可能であり、かつパネルは、パネルの中実領域を貫通するボルトで固定可能であり、チューブシートに直接固定される。少なくとも一実施形態では、ボルトは、R 2出口チューブシートに永久的に装着可能であり、触媒支持グリッドパネルを完全に貫通して延在するように十分に露出される垂直長さを有する。その場合、触媒支持グリッドパネルは、コッターピンなどの2つのタインを含む取外し可能な金属ファスナーを用いて、所定の位置に固定可能である。各ボルトの端部は、ボルトの軸に垂直に走る孔を含み、その孔をコッターピンのタインが貫通する。次いで、設置の際に2つのタインを外向きに曲げてコッターピンをボルトに固定する。ツイスティーアインサートもまた、ボルト及びコッターピンでISHXチューブシートの底部表面に固定された類似の触媒支持グリッドパネルを用いて、段間熱交換器のチューブ内に保持される。

【0078】

本明細書ではこの実施形態に係る22 , 000本チューブSSOI反応器との関連で説

10

20

30

40

50

明されているが、ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを使用すると、大規模な商用SSO I反応器、例えば、25,000本のチューブ、30,000本のチューブ、45,000本のチューブ、それ以上のチューブなどを含むSSO I反応器のさらに大きな利点が提供されるであろう。したがって、本発明では、ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを用いて25,000本以上のチューブを含むSSO I反応器のチューブ内に触媒を保持することが最も好ましい。また、本開示を考慮して、本明細書に開示されるワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルは、他の反応器設計、例えば、タンデム反応器、SRS反応器などに有利に組み込まれることは、明らかであろう。したがって、本発明はさらに、ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを用いてタンデム反応器又はSRS反応器のチューブ内に触媒を保持することを含む。

10

【0079】

次に、図1bを参照すると、本発明に係るSSO I反応器のこの実施形態は、必要に応じて各冷却セクション(110、130、160)の温度を個別に調整する能力を提供する、独立して制御される3つのクーラント循環系を含む。Coastal Chemical Co. (Houston, Texas USA)から入手可能なHITEC(登録商標)伝熱塩は、この実施形態の3つの循環系の全てにクーラント媒体として使用される。これらの系は、本明細書では、第1反応段110を支援するR1塩循環系、段間熱交換器130を支援するISHX塩循環系、及び第2反応段160を支援するR2塩循環系として参照される。

【0080】

本発明の少なくとも一実施形態に適合して、そのようなクーラント系構成は、第1反応段のプロセス温度とは独立して段間熱交換器のプロセス側温度の制御を可能にしうるので、ISHXを離れるプロセスガスを少なくとも240かつ280以下の温度に維持しうる。本発明に係る設計の本質的特徴ではないが、この実施形態はまた、段間熱交換器のプロセス温度とは独立して第2反応段のプロセス側温度を制御する能力を提供し、酸化プロセス操作を制御するそのような追加の能力は、本発明の少なくとも一実施形態で使用される。

20

【0081】

この実施形態の3つのクーラント循環系のそれぞれは、1つ以上の塩循環ポンプ、廃熱ボイラー、及び副生成物スチームを生成すべく酸化反応の発熱を回収可能な関連移送パイプ(図示せず)を含みうる。また、塩貯蔵タンク、ガス燃焼塩ヒーター、一体型熱膨張槽(「塩バッスル」としても知られる)、塩移送ポンプなどの任意選択の装置を塩循環系に組み込みうる。さらに、これらの各循環系は、反応器に供給される塩の温度及び循環速度を所望の目標値に維持すべく、熱電対などの機器(図示せず)及び流量制御バルブなどの自動制御手段を含みうる。

30

【0082】

R1塩循環系支援セクション110では、冷却塩は、セクションの底部近傍のR1供給ライン121を介して進入しうる。また、1つ以上のバッフル、フローベーン、堰、スクリーン、有孔プレートディストリビューターなどの内部フロー分布手段を含みかつ「下側塩マニホールド」として一般に参照される入口チャネル(図示せず)を介して、反応器の外周の周りに均一に分布させることが可能である。反応器シェル内に入った後、塩は、熱交換の技術分野で「ダブルセグメントバッフル」122として公知の一連の等間隔のシェル側プレートの周りを流れることにより、反応器シェルを半径方向に繰返し横切って流上しうる。この半径方向フローパターンは、チューブからの高い熱除去効率を達成すべく、チューブへの塩の良好な接触を確保しうる。R1セクションの頂部に達した後、加温塩は、「上側塩マニホールド」として一般に参照される他の外周出口チャネル(図示せず)(任意選択でフロー分布手段を含みうる)を介して捕集可能であり、かつR1帰還ライン123を介して廃熱ボイラ(図示せず)に移送可能である。

40

【0083】

ISHX塩循環系支援セクション130では、冷却塩は、セクションの底部近傍のIS

50

H X 供給ライン 141 を介して進入しうる。また、1つ以上のバッフル、フローベーン、堰、スクリーン、有孔プレートディストリビューターなどの内部フロー分布手段を含む入口チャネル（「下側塩マニホールド」、図示せず）を介して、反応器の外周の周りに均一に分布させうる。反応器シェル内に入った後、塩は、一連の等間隔のダブルセグメントバッフル 142 の周りを流れることにより、反応器シェルを半径方向に繰返し横切って流上可能である。ISHX セクションの頂部に達した後、加温塩は、フロー分布手段を任意選択で含みうる他の外周出口チャネル（「上側塩マニホールド」、図示せず）を介して捕集可能であり、かつ ISHX 帰還ライン 143 を介して廃熱ボイラー（図示せず）に移送される。

【0084】

10

同様に、R 2 塩循環系支援セクション 160 では、冷却塩は、セクションの底部近傍の R 2 供給ライン 171 を介して進入しうる。また、1つ以上のバッフル、フローベーン、堰、スクリーン、有孔プレートディストリビューターなどの内部フロー分布手段を含む「下側塩マニホールド」（図示せず）を介して、反応器の外周の周りに均一に分布させることができ可能である。反応器シェル内に入った後、塩は、一連の等間隔のダブルセグメントバッフル 172 の周りを流れることにより、反応器シェルを半径方向に繰返し横切って流上しうる。R 2 セクションの頂部に達した後、加温塩は、フロー分布手段を任意選択で含みうる他の外周「上側塩マニホールド」（図示せず）を介して捕集可能であり、かつ R 2 帰還ライン 173 を介して廃熱ボイラー（図示せず）に移送される。

【0085】

20

プロセスフローに対して略反対方向に移動するクーラントフローの構成（この場合、塩は、シェルを介して流上し、一方、プロセスガスは、チューブを介して流下する）は、向流クーラント循環として一般に参照される。クーラントがシェルを介して略下向きに流れ、かつプロセスガスがチューブを介して略上向きに流れる代替構成もまた、向流クーラント循環とみなされることに留意すべきである。さらに、本実施形態は、同一構成のクーラント循環系を3つ含むが、いくつかの場合、いくつかのクーラント循環を向流として構成することが有益でありうるとともに、同一反応器内の他の循環を並流として構成しうることを認識すべきである。そのような不均一構成は、「ハイブリッド」クーラント循環として知られる。

【0086】

30

本発明に係るSSOI反応器のプロセス「アップフロー」構成は、図2に例示される。供給ガス（プロピレン、ステーム、酸素、及び窒素を含む）は、底部から反応器に入り、反応器を介して垂直に流上し、そして頂部で反応器から出る。

【0087】

反応器の主要セクションは、入口ヘッド 200、第1反応段 210（本明細書では「R 1」としても参照される）、段間熱交換器 230（本明細書では「ISHX」としても参照される）、オープン段間領域 250、第2反応段 260（本明細書では「R 2」としても参照される）、及び出口ヘッド 280 を含む。インターフェース 225、245、及び 255 は全て、永久（例えば溶接）接続部であり、一方、インターフェース 205 及び 275 は、分離可能接続部であり、保守のために反応器ヘッド 200 及び 280 を取外し可能である。

40

【0088】

第1反応段 210 は、215a、215b、215c として図中に一般的に示される複数のチューブを含有する。これらの各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R 1 入口チューブシート（それ自体は示されていないが、分離可能接続部 205 と同一位置に位置決めされる）に装着される。また、段間熱交換器 230 は、235a、235b、235c として図中に一般的に示されるかつ数、直径、及び配置が第1反応段のチューブに等しい複数のチューブを含有する。各 ISHX チューブセグメント 235a、235b、235c の出口端部は、例えば溶接又は圧延により、ISHX チューブシート（それ自体は示されていないが、溶接接続部 245 と図中で同一位置に位置決めされる）に装

50

着可能である。

【0089】

段間熱交換器のチューブは、第1反応段のR1チューブと同軸状に連続していると言われ、このことは、チューブセグメント235aがチューブ215aの上端部であり、チューブセグメント235bがチューブ215bの上端部であり、チューブセグメント235cがチューブ215cの上端部であり、他も同様であることを意味する。以上で述べたように、第1反応段への段間熱交換器の直接接続は、本明細書では一体化段間熱交換器として参照される。

【0090】

R1シェル側クーラント循環は、段間バッフル（それ自体は示されていないが、接続部225と図中で同一位置に位置決めされる）によりISHXシェル側クーラントから分離可能であり、R1入口チューブシートからISHX出口チューブシートまで延在する同軸状に連続するチューブのそれぞれは、この段間バッフルを貫通可能である。バッフルへのチューブの装着が存在せず、その代わりに、段間バッフルを貫通する穿孔が、チューブ（215a、b、c）の外径よりもわずかに大きい内径であり、その結果、幅0.25~2.5mmの小さい環状ギャップ（図示せず）が各チューブの周りに形成されるという点で、段間バッフルは、真のチューブシートとは異なることに留意すべきである。R1シェル側クーラント循環（図示せず）は、並流構成又は向流構成で配置されうる。同様に、ISHXシェル側クーラント循環もまた、並流構成又は向流構成で配置されうるが、R1シェル側クーラント循環の構成にマッチさせる必要はない。

10

【0091】

少なくとも一実施形態では、オープン段間領域250は、チューブを含有しない。本発明の少なくとも一実施形態に係るSSO1反応器設計によれば、ファウリング物質を除去すべく、少なくとも930m²(10,000ft²)、好ましくは少なくとも2,790m²(30,000ft²)、最も好ましくは3,720m²(40,000ft²)の全表面積を提供するのに十分な量で、1つ以上の安定大表面積不活性材料251がオープン段間領域に少なくとも部分的に充填される。

20

【0092】

第2反応段260は、265a、265b、265cとして図中に一般的に示される複数のチューブを含有しうる。第2反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R2入口チューブシート（それ自体は示されていないが、溶接接続部255と図中で同一位置に位置決めされる）に装着されうる。各チューブセクション265a、265b、265cの出口端部は、例えば溶接又は圧延により、R2出口チューブシート（それ自体は示されていないが、インターフェース275と図中で同一位置に位置決めされる）に装着されうる。図2に示される実施形態の新規な特徴は、第2反応段のチューブ（R2チューブ）の数、直径、及び配置の1つ以上が、第1反応段（R1チューブ）のチューブとは異なることである。

30

【0093】

図2の反応器の一実施形態は、120kTのアクリル酸の公称年間製造能力を有する。この実施形態で使用されるクーラント媒体は、Dow Chemical Co. (Midland, Michigan USA) から入手可能なDowtherm(商標)伝熱流体である。この実施形態では、22,669本の第1反応段（R1）チューブ及び14,523本の第2反応段（R2）チューブが存在する。R1チューブは、内径25.4mm(1in)及び長さ4,700mm(15.4ft)（R1チューブシートから段間バッフルまで）であり、R2チューブは、内径31.8mm(1.25in)及び長さ4,500mm(14.75ft)である。以上に記載のツイスティーアンサートは、各ISHXチューブセグメントに設置される。この実施形態に係るオープン段間領域は、40m³(1,413ft³)の全容積を有し、かつ不活性材料として16mm(5/8in)のステンレス鋼ポールリングが完全に充填される。そのようなポールリングは、93%の空隙率及び316m²/m³の比表面積を有し、それにより、オープン段間領域内で41,

40

50

480 m^2 ($446,500\text{ ft}^2$) 超の全表面積を提供する。この実施形態の段間滞留時間は、3秒間である。

【0094】

図2の反応器の代替実施形態はまた、 120 kT のアクリル酸の公称年間製造能力を有する。しかしながら、この実施形態では、29,410本の第1反応段(R1)チューブ及び22,672本の第2反応段(R2)チューブが存在する。R1チューブは、内径 22.3 mm (0.878 in) 及び長さ $4,600\text{ mm}$ (15.1 ft) (R1チューブシートから段間バッフルまで) であり、R2チューブは、内径 25.4 mm (1 in) 及び長さ $4,200\text{ mm}$ (13.8 ft) である。以上に記載のツイスティーインサートをISHXチューブ内に配置するのではなく、この実施形態に係るISHXチューブは、その代わりに、乱流誘発インサートを用いることなく乱流を誘発する特別ヘリカルチューブ設計の「ツイストチューブ」を用いて構築される。ツイストチューブは、Koch Heat Transfer Company, LP (Houston, Texas USA) から市販されている。オープン段間領域は、 $2,438\text{ mm}$ (8 ft) の全長を有し、かつ直径 2 in のEnviroStone 66スフェアが充填され、 $4,450\text{ m}^2$ ($48,000\text{ ft}^2$) 超の全表面積及び約 2.1 秒間 の段間滞留時間を提供する。この実施形態で使用されるクーラント媒体は、HITEC(登録商標)伝熱塩である。
10

【0095】

図3a及び3bは、組合せで、 $16,000$ 本超のチューブを含む本発明に係る単一シェルオープン段間(SSOI)反応器設計の他の実施形態を示している。この実施形態に係る反応器は、約 $4,800\text{ mm}$ (15.75 ft) のシェル直径及び $18,290\text{ mm}$ (60 ft) 超の全長を有する。典型的な供給比及び $2,935\text{ Nm}^3/\text{hr}$ (110 MSCFH) の設計プロピレン供給速度で、この実施形態に係る反応器は、約 63 kT のアクリル酸の公称年間製造能力を有する。
20

【0096】

供給ガス(例えば、プロピレン、スチーム、酸素、及び窒素を含みうる)は、頂部から反応器に入り(図3a参照)、反応器を介して垂直に流下し、そして底部で反応器から出る(すなわち、ダウンフロー操作)。

【0097】

反応器の主要セクションは、入口ヘッド300、第1反応段310(本明細書では「R1」としても参照される)、段間熱交換器330(本明細書では「ISHX」としても参照される)、オープン段間領域350、第2反応段360(本明細書では「R2」としても参照される)、及び出口ヘッド380を含む。とくに明記されていないかぎり、この実施形態の反応器コンポーネントは全て、炭素鋼から構築される。 $305, 325, 345, 355$ 、及び 375 として図中に規定される近接セクション間のインターフェースは全て、永久(例えば溶接)接続部でありうる。
30

【0098】

反応器入口ヘッド300は、約 $4,040\text{ mm}$ (13.25 ft) の高さであり、かつ取外し可能ではない。それは、保守アクセスのためにヘッドの側部及び頂部に複数の 610 mm (24 in) のマンウェイ(図示せず)を含む。入口ヘッドはさらに、 508 mm (20 in) のプロセスガス入口ノズルを含む。
40

【0099】

この実施形態によれば、第1反応段310は、 $4,600\text{ mm}$ (15.1 ft) の長さを有し、かつ315a、315b、315cとして図中に一般的に示される複数のシームレス炭素鋼チューブを含有する。第1反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R1入口チューブシート(それ自体は示されていないが、分離可能接続部305と図中で同一位置に位置決めされる)に装着可能である。第1反応段310内の各チューブは、段間バッフル326(図3b参照)を介して延在し、かつ $1,956\text{ mm}$ (6.4 ft) の長さを有する段間熱交換器330を完全に貫通する。このことは、チューブセグメント335aがチューブ315aの下端部であり、チューブセグメント335bが
50

チューブ 315 b の下端部であり、チューブセグメント 335 c がチューブ 315 c の下端部であり、以下同様であることを意味する。結果として、これらの同軸状に連続するチューブの実際の長さは、インターフェーシャル接続部 305 とインターフェーシャル接続部 345との間の距離に等しい 6 , 556 mm (21 . 5 ft) である。各チューブセグメント 335 a 、 335 b 、 335 c の出口端部は、例えば溶接又は圧延により、 I SH X チューブシート（それ自体は示されていないが、溶接接続部 345 と図中で同一位置に位置決めされる）に装着される。以上に記載したように、この設計上の特徴は、本明細書では一体化段間熱交換器として参照される。この実施形態では、バッフルへのチューブの溶接が存在せず、その代わりに、段間バッフル 326 を貫通する穿孔が、チューブ（ 315 a 、 b 、 c ）の外径よりもわずかに大きい内径であり、その結果、幅 0 . 25 ~ 2 . 5 mm の小さい環状ギャップ（図示せず）が各チューブの周りに形成されるという点で、段間バッフル 326 は、真のチューブシートとは異なることに留意すべきである。この環状ギャップが理由で、少量の I SH X 冷却塩（好ましくは、 R 1 冷却塩よりもわずかに高い圧力で供給される）は、段間バッフルを連続的に通り抜けて、 R 1 冷却塩循環と合流一体化しうる。本開示の利点を考慮して、プロセス工学の当業者であれば、 R 1 循環系から適切量の塩を再循環して I SH X 循環系に戻すための手段を容易に特定しうるので、本明細書にさらに詳細に記載する必要はない。

【 0100 】

図 3 a に一般的に示されるように、反応器の第 1 反応段領域は、チューブシートの中心に位置しつつ反応器の長手方向軸にアライメントされた空のシリンダー状容積を含みうる。このシリンダー状容積内にはチューブは存在しない。この空のシリンダー状容積は、 610 mm (2 ft) 超の平均直径を有し、かつさらに I SH X を介して延在する。第 1 反応段及び I SH X の残りの環状容積は、 16 , 000 本超の同軸状に連続するチューブを含む。これらの各連続チューブは、 22 . 3 mm (0 . 878 in) の内径及び 27 . 3 mm (1 . 074 in) の外径を有する。チューブは、 33 . 73 mm (1 . 328 in) のチューブシートピッチで 60 度の三角形パターン上に配置されるので、チューブ間距離は、約 6 . 5 mm (0 . 254 in) になる。

【 0101 】

これらの連続チューブ内に触媒を保持するために、ワイヤーメッシュを含む複数の以上に記載の触媒支持グリッドパネルを I SH X 出口チューブシート 345 に直接装着することが可能である。次いで、チューブの上流（入口）端部から始めて、次のように連続チューブのそれぞれに充填しうる。

- 282 mm (11 インチ) の直径 3 / 16 インチ (4 . 75 mm) の S A - 5218 シリカアルミナ支持スフェア (Norton Chemical Process Products Corp (Akron OH , USA) から入手可能である)
- 905 mm (36 インチ) の ACF 7 - L (大シリンダー) 触媒
- 3 , 413 mm (134 インチ) の ACF 7 - S (小シリンダー) 触媒
- 51 mm (2 インチ) の 5 / 16 インチ 直径の炭化ケイ素リング (Norton Chemical Process Products Corp (Akron OH , USA) から入手可能である)
- 上流端部に任意選択の 8 × 8 ワイヤーメッシュを備えた長さ 1 , 905 mm (75 インチ) のツイスティー乱流誘発インサート

【 0102 】

この充填スケジュールは、各第 1 反応段チューブ内に 1 . 273 kg の仕込み量の全 ACF 7 触媒（大 + 小サイズシリンダー）をもたらす。

【 0103 】

この実施形態では、段間熱交換器を介するプロセスガスの滞留時間は、 0 . 96 秒間であることが見いだされる。

【 0104 】

この実施形態に係るオープン段間領域 350 は、 2 , 134 mm (7 ft) の全長を有

する。そのシェルは、下側マンウェイ中心線がR 2入口チューブシート355から約356mm(14in)の距離に位置するように配置された2つの直径610mm(24in)の下側マンウェイ(図3aには示されていない)を反応器の両側に(180度離れて)含む。そのほかに、オープン段間領域350のシェルは、マンウェイ中心線がISHXチューブシート345から約356mm(14in)の距離に位置するように配置された2つの直径610mm(24in)の上側マンウェイ(図示せず)を反応器の両側に(180度離れて)含む。これらのマンウェイは、触媒交換及び他の保守作業のためにオープン段間領域350の内部に人がアクセスできるようにする。上側マンウェイはまた、オープン段間領域内に微粒子状材料(例えば、ルーズフィルのスフェア、シリンダー、タブレット、ペレット、及びグラニュール)を注加などにより移送するのに有利に利用されうる。

10

【0105】

図3aに一般的に示されるように、オープン段間領域は、反応器の長手方向軸にアライメントされた直径610mm(2ft)の内部塩移送パイプ353を含む。内部塩移送パイプ353は、ISHXチューブシート345からR 2入口チューブシート355までオープン段間領域の長さ全体にわたり延在し、かつ熱膨張に適応すべく一体型エキスパンションジョイント(図示せず)をさらに含む。この実施形態では、オープン段間領域の残りの環状容積の約75%は、図3aに351として一般的に示されるバルクの直径38mm(1.5in)のDenstone 2000不活性スフェア(Norton Chemical Process Products Corp(Akron OH, USA)から入手可能である)が充填される。

20

【0106】

少なくとも一実施形態では、注加により自己集合して約40%の空隙率及び94.5m²/m³(28.8ft²/ft³)の表面積対バルク体積を有する床を形成した不活性スフェアは、約1,600mm(5.25ft)の平均深さを有する床を形成し、かつDenstone 2000層の頂部とISHXチューブシートの底部表面との間に約533mm(1.75ft)の空き空間を残す。したがって、セラミックススフェア床は、28.5m³(1,006ft³)のバルク体積を占め、かつファウリング物質を除去すべく2,690m²(28,965ft²)超の表面積を提供する。

【0107】

オープン段間領域を介するプロセスガスの滞留時間は、1.79秒間であることが見いだされる。ISHX及びオープン段間領域を介する滞留時間の和をとると、2.75秒間の合計段間滞留時間になる。

30

【0108】

この実施形態では、第2反応段360は、2,925mm(9.6ft)の長さを有し、かつ365a、365b、365cとして図中に一般的に示される複数のシームレス炭素鋼チューブを含有する。第2反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R 2入口チューブシート(それ自体は示されていないが、溶接接続部355と図中で同一位置に位置決めされる)に装着される。各チューブセクション365a、365b、365cの出口端部は、例えば溶接又は圧延により、R 2出口チューブシート(それ自体は示されていないが、溶接接続部375と図中で同一位置に位置決めされる)に装着される。

40

【0109】

図3aに一般的に示されるように、反応器の第2反応段領域は、チューブシートの中心に位置しつつ反応器の長手方向軸にアライメントされた空のシリンダー状容積を含みうる。このシリンダー状容積内にはチューブは存在しない。この空のシリンダー状体積は、610mm(2ft)超の直径を有する。第2反応段の残りの環状容積は、第1反応段と同一方式で配置された16,000本超のチューブを含み、これらのチューブのそれぞれは、22.3mm(0.878in)の内径及び27.3mm(1.074in)の外径を有する。第1反応段と同様に、これらのチューブは、33.73mm(1.328in)のチューブシートピッチで60度の三角形パターン上に配置される。

50

【0110】

第2反応段のチューブ内に触媒を保持するために、ワイヤーメッシュを含む複数の以上に記載の触媒支持グリッドパネルをR2出口チューブシート375に直接装着しうる。次いで、チューブの上流(入口)端部から始めて、次のように第2反応段チューブのそれぞれに充填可能である。

- ・ 102mm(4in)の直径3/16in(4.75mm)のSA-5218シリカアルミナ支持スフェア(Norton Chemical Process Products Corpから入手可能である)
- ・ 800mm(31.5in)のACS7-L(大スフェア)触媒
- ・ 2,023mm(79.6in)のACF7-S(小スフェア)触媒

10

【0111】

この充填スケジュールは、各第2反応段チューブ内に1.338kgの仕込み量の全ACS7触媒(大+小サイズスフェア)及び反応器に対して1.05の全触媒質量比をもたらす。

【0112】

反応器出口ヘッド380は、約3,430mm(11.25ft)の高さであり、かつ取外し可能ではない。それは、保守アクセスのためにヘッドの底部に2つの610mm(24in)のマンウェイ(図示せず)を含む。出口ヘッドはさらに、610mm(24in)のプロセスガス出口ノズルを含む。

20

【0113】

次に、図3bを参照すると、本発明に係るSSOI反応器のこの実施形態は、独立して制御される2つのクーラント循環系、すなわち、第1反応段310を支援するR1塩循環系と、段間熱交換器330及び第2反応段360を組み合わせて支援するISHX/R2塩循環系と、を含む。Coastal Chemical Co.(Houston, Texas USA)から入手可能なHITEC(登録商標)伝熱塩は、この実施形態の循環系の両方にクーラントとして使用される。

【0114】

本開示の教示に適合して、そのようなクーラント系構成は、第1反応段のプロセス温度とは独立して段間熱交換器のプロセス側温度の制御を可能にするので、ISHXを離れるプロセスガスを例えば少なくとも240かつ280以下の温度に維持しうる。しかしながら、この実施形態では、第2反応段のプロセス側温度は、段間熱交換器のプロセス温度とは独立して制御されないことに留意すべきである。

30

【0115】

これらの循環系のそれぞれは、1つ以上の塩循環ポンプ、廃熱ボイラー、及び副生成物スチームを生成すべく酸化反応の発熱を回収可能な関連移送パイプ(図示せず)を含みうる。また、塩貯蔵タンク、ガス燃焼塩ヒーター、一体型熱膨張槽(「塩バッスル」としても知られる)、塩移送ポンプなどの任意選択の装置を塩循環系に組み込みうる。さらに、これらの各循環系は、反応器に供給される塩の温度及び循環速度を所望の目標値に維持すべく、熱電対などの機器(図示せず)及び流量制御バルブなどの自動制御手段を含みうる。

40

【0116】

R1塩循環系支援セクション310では、冷却塩は、セクションの頂部近傍のR1供給ライン323を介して進入し、1つ以上のバッフル、フローベーン、堰、スクリーン、有孔プレートディストリビューターなどの内部フロー分布手段を含みかつ「上側塩マニホールド」として一般に参照される入口チャネル(図示せず)を介して、反応器の外周の周囲に均一に分布される。反応器シェル内に入った後、塩は、約380mm(1.25ft)の間隔を隔てて配置されたかつ「ダブルセグメントバッフル」(322として一般的に示される)として熱交換の技術分野で公知の一連の11個のシェル側プレートの周りを流れることにより、反応器を半径方向に繰返し横切って流下する。この半径方向フローパターンは、チューブからの高い熱除去効率を達成すべく、チューブへの塩の良好な接触を確保

50

する。R 1 セクションの底部に達した後、加温塩は、「下側塩マニホールド」として一般に参照される他の外周出口チャネル（図示せず）（任意選択でフロー分布手段を含みうる）を介して捕集可能であり、かつR 1 帰還ライン3 2 1を介して廃熱ボイラー（図示せず）に移送可能である。

【0 1 1 7】

I S H X / R 2 塩循環系支援セクション3 3 0 及び3 6 0 では、冷却塩は、セクション3 3 0 の頂部近傍のI S H X 供給ライン3 4 3 を介して進入し、1つ以上のバッフル、フローベーン、堰、スクリーン、有孔プレートディストリビューターなどの内部フロー分布手段を含む入口チャネル（「上側塩マニホールド」、図示せず）を介して、反応器の外周の周りに均一に分布される。反応器シェル内に入った後、塩は、約3 6 6 mm (1 . 2 0 f t) の間隔を隔てて配置された一連の4個のダブルセグメントバッフル3 4 2 の周りを流れることにより、反応器を半径方向に繰返し横切って流下する。I S H X セクションの底部に達した後、塩は、内部塩移送パイプ3 5 3 を介してR 2 セクション3 6 0 内に流下することにより、オープン段間領域3 5 0 を横切って移送されうる。R 2 セクション3 6 0 のシェル内に入った後、塩は、約3 9 0 mm (1 . 3 0 f t) の間隔を隔てて配置された他の一連の6個のダブルセグメントバッフル(3 7 2)の周りを流下することにより、継続して反応器シェルを半径方向に横切りうる。R 2 セクションの底部に達した後、加温塩は、任意選択でフロー分布手段を含みうる他の外周出口チャネル（「下側塩マニホールド」、図示せず）を介して捕集可能であり、かつR 2 帰還ライン3 7 1を介して廃熱ボイラー（図示せず）に移送可能である。10

【0 1 1 8】

プロセスフローに対して略等価な方向に移動する塩フローのこの構成（この場合、塩は、シェルを介して流下し、一方、プロセスガスは、チューブを介して流下する）は、並流クーラント循環として一般に参照される。塩がシェルを介して略上向きに流れ、かつプロセスガスがチューブを介して略上向きに流れる代替構成もまた、並流クーラント循環とみなされることに留意すべきである。20

【0 1 1 9】

図4は、それぞれ2 2 . 3 mm (0 . 8 7 8 in) の内径を有する2 2 , 0 0 0 本のチューブを含む本発明に係る単一シェルオープン段間（S S O I ）反応器設計の他の実施形態を示している。この実施形態に係る反応器は、約5 , 6 0 0 mm (1 8 . 4 f t) のシェル直径及び1 5 , 2 4 0 mm (5 0 f t) 超の全長を有する。この反応器実施形態はさらに、反応器の段間領域への追加の酸化剤添加のための手段を含む。追加の酸化剤添加により提供される操作の柔軟性により、第1反応段に通常供給される酸素の一部をR 1 の下流の点に再配置できるようになるので、反応器供給原料中のプロピレン：空気モル比の増加及び反応器供給ガスの引火性の有利な低減がもたらされる。また、以下により詳細に説明されるように、追加の酸化剤添加により、同様のサイズのS S O I 反応器と対比して、より高いプロピレン設計供給速度で反応器を効率的に操作できるようになるので、アクリル酸製造能力の増加がもたらされる。例えば、典型的な供給比で、この実施形態に係る反応器は、同様に2 2 , 0 0 0 本の内径2 2 . 3 mm のチューブを含むが約1 0 0 k T のアクリル酸の公称年間製造能力しか有していない図1 a の反応器実施形態と比較して、約1 1 0 k T のアクリル酸の公称年間製造能力を有する。30

【0 1 2 0】

図4を参照すると、供給ガス（例えば、プロピレン、スチーム、酸素、及び窒素）は、底部から反応器に入り、反応器を介して垂直に流上し、そして頂部で反応器から出る。したがって、この配置は、「アップフロー」プロセス構成として知られる。

【0 1 2 1】

反応器の主要セクションは、入口ヘッド4 0 0 、第1反応段4 1 0 （本明細書では「R 1 」としても参照される）、段間熱交換器4 3 0 （本明細書では「I S H X 」としても参照される）、オープン段間領域4 5 0 、第2反応段4 6 0 （本明細書では「R 2 」としても参照される）、及び出口ヘッド4 8 0 を含む。40

【0122】

405、425、445、455、及び475として図中に規定された近接セクション間インターフェーシャル接続部は、永久（例えば溶接）接続部を含みうるか、又は任意選択で、複数のファスナー例えばボルトやクランプなどで固定されたフランジ接続部などの分離可能接続部を含みうる。図4の実施形態では、インターフェース405及び475は、分離可能接続部であるので、触媒交換のために入口ヘッド400及び出口ヘッド480を容易に取外し可能であり、さらに、インターフェース445及び455もまた、分離可能接続部でありうるので、オープン段間領域450内のコンポーネントへの保守アクセスの改良がもたらされる。インターフェース425は、溶接接続部でありうる。

【0123】

第1反応段410は、4,600mm(15ft)の長さを有し、かつ415a、415b、415cとして図中に一般的に示される複数のチューブを含有する。これらの各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R1入口チューブシート（それ自体は示されていないが、分離可能接続部405と同一位置に位置決めされる）に装着される。R1入口チューブシートは、5,517mm(18.1ft)の直径であり、かつ22,000本のチューブを含む。チューブは、22.3mm(0.878in)の内径及び26.9mm(1.060in)の外径を有する。チューブは、34mm(1.34in)のチューブシートピッチで60度の三角形パターン上に配置されるので、チューブ間距離は、7mm(0.275in)になる。

【0124】

また、段間熱交換器430は、435a、435b、435cとして図中に一般的に示されるかつ数、直径、及び配置が第1反応段のチューブに等しい複数のチューブを含有しうる。各ISHXチューブセグメント435a、435b、435cの出口端部は、例えば溶接又は圧延により、ISHXチューブシート（それ自体は示されていないが、インターフェーシャル接続部445と図中で同一位置に位置決めされる）に装着されうる。

【0125】

段間熱交換器のチューブは、第1反応段のR1チューブと同軸状に連続可能であり、このことは、チューブセグメント435aがチューブ415aの下流端部であり、チューブセグメント435bがチューブ415bの下流端部であり、チューブセグメント435cがチューブ415cの下流端部であり、他も同様であることを意味する。以上で述べたように、第1反応段のシェル及びチューブへの段間熱交換器のそのような直接接続は、本明細書では一体化段間熱交換器として参照される。

【0126】

蓄積ファウリング物質を伴うことなく熱伝達を向上させるために、段間熱交換器のチューブセグメント(435a、b、c)内に高空隙率乱流誘発インサートが配置される。この特定の実施形態では、各ISHXチューブセグメント内にツイスティーアンサートが配置される。

【0127】

R1シェル側クーラント循環は、段間バッフル（それ自体は示されていないが、接続部425と図中で同一位置に位置決めされる）によりISHXシェル側クーラントから分離され、R1入口チューブシートからISHX出口チューブシートまで延在する同軸状に連続するチューブのそれぞれは、この段間バッフルを貫通しうる。以上に記載したように、バッフルへのチューブの溶接が存在しえず、その代わりに、段間バッフルを貫通する穿孔が、チューブ(415a、b、c)の外径よりもわずかに大きい内径であり、その結果、幅0.25~2.5mmの小さい環状ギャップ（図示せず）が各チューブの周りに形成されるという点で、段間バッフルは、真のチューブシートとは異なる。R1シェル側クーラント循環は、並流構成又は向流構成で配置されうる。同様に、ISHXシェル側クーラント循環もまた、並流構成又は向流構成で配置されうるが、R1シェル側クーラント循環の構成にマッチさせる必要はない。

【0128】

10

20

30

40

50

オープン段間領域 450 は、チューブを含有せず、かつ 3, 137 mm (10.3 ft) の全長を有する。本発明に係る SSOI 反応器設計によれば、ファウリング物質を除去すべく、少なくとも 930 m² (10,000 ft²)、例えば、少なくとも 2,790 m² (30,000 ft²)、少なくとも 3,720 m² (40,000 平方 ft) などの全表面積を提供するのに十分な量で、1 つ以上の安定大表面積不活性材料 451 がオープン段間領域に少なくとも部分的に充填される。この実施形態では、安定大表面積不活性材料は、約 12 mm ~ 305 mm (0.5 ~ 12 in) の厚さで入手可能な略矩形形状の 20 ppi ('細孔 / in') セラミックフォームタイルである。好適なセラミックフォームタイルは、Ultramet of Pacoima (California USA)、ERG Aerospace Corporation of Oakland (California USA)、Selee Corporation of Hendersonville (North Carolina USA)、及び Sud-Chemie Hi-Tech Ceramics (Alfred, New York USA) をはじめとするいくつかの供給業者から市販されている。
10

【0129】

この実施形態に係る特定の 20 ppi セラミックフォームタイルは、51 mm (2 in) の厚さ、8% の相対密度、92% の空隙率、及び約 1,260 m² / m³ (384 ft² / ft³) の有効表面積を有する。チューブシートの全表面を均一に覆うように、このセラミックフォームタイルを ISHX 出口チューブシート 445 上に直接配置して一体的に収めることが可能である。平面状頂部表面及び 152.4 mm (6 in) の均一厚さを有する連続セラミックフォーム床を達成するために、多層のタイルがスタッキングされる。そのようなセラミックフォーム床は、ファウリング物質を除去すべく 4,550 m² (49,000 ft²) 超の全表面積を提供する。
20

【0130】

オープン段間領域 450 内かつセラミックフォーム床のすぐ下流には、追加の酸化剤混合アセンブリーが存在する。この実施形態では、特定の混合アセンブリーが「ベンチュリーミキサー」として本明細書で参照されるが、本発明の趣旨から逸脱することなく、他の追加の酸化剤混合アセンブリーも利用しうる。

【0131】

追加の酸化剤供給ライン 446 は、例えば酸素を含む追加の酸化剤と、任意選択で、例えば窒素、水、二酸化炭素などの 1 種以上の不活性物質と、をガストリームとしてベンチュリーミキサーに提供する。ベンチュリーミキサーに達する前に追加の酸化剤の温度を調整すべく、任意選択の酸化剤熱交換器 447 を使用しうる。任意選択のフロー制御手段、例えば、フロー制御バルブ (図示せず) などもまた、追加の酸化剤供給ライン 446 に存在しうる。
30

【0132】

この実施形態に係るベンチュリーミキサーは、連続フロースルーミキサーを形成するように相互接続された 3 つのセクション、すなわち、入口縮小セクション 452、中間スロートセクション 453、及び出口拡大セクション 454 を含む。ベンチュリーミキサーの全長は、2,985 mm (9.79 ft) である。
40

【0133】

この実施形態では、入口縮小セクション 452 は、5,517 mm (18.1 ft) の入口直径、1,219 mm (4 ft) の出口直径、378 mm (1.24 ft) の全長、及び 160 度の開先角を有する切頭円錐である。任意選択で、縮小セクション 452 は、複数の分離可能セグメント又は「ステープ」を含み、そのそれぞれは、オープン段間領域 450 のシェル壁のアクセスマンウェイ (図示せず) を介してステープの容易な通過を可能にするように選択されたジオメトリーを有する。そのような分離可能セグメントの使用により、オープン段間領域内の保守アクセスを改良しうるとともに、インターフェース 445 及び 455 で分離可能接続部を使用する必要性を低減しうる。

【0134】

50

中間スロートセクション 453 は、1, 219 mm (4 ft) の内径及び 457 mm (18 in) の全長を有するシリンドラーであり、このスロートセクションは、ノズル、インジェクター、気・気混合エレメント、ディストリビューター、アスピレーター、コアンダ効果混合エレメント、スパージャー、スタティック混合エレメント、エダクター、及びランスを含むリストから選択される 1 つ以上のブレンディングエレメント（図示せず）を含む。

【0135】

出口拡大セクション 454 は、1, 219 mm (4 ft) の入口直径、5, 517 mm (18.1 ft) の出口直径、2, 149 mm (7.05 ft) の全長、及び 90 度の開先角を有する逆切頭円錐である。任意選択で、拡大セクション 454 は、複数の分離可能セグメント又はステープを含み、そのそれぞれは、オープン段間領域 450 のシェル壁のアクセスマンウェイ（図示せず）を介してステープの容易な通過を可能にするように選択されたジオメトリーを有する。そのような分離可能セグメントの使用により、オープン段間領域内の保守アクセスを改良しうるとともに、インターフェース 445 及び 455 で分離可能接続部を使用する必要性を低減しうる。

【0136】

第 2 反応段 460 は、4, 500 mm (14.76 ft) の長さを有し、かつ 465a、465b、465c として図中に一般的に示される複数のチューブを含有する。第 2 反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R 2 入口チューブシート（それ自体は示されていないが、インターフェーシャル接続部 455 と図中で同一位置に位置決めされる）に装着される。各チューブセクション 465a、465b、465c の出口端部は、例えば溶接又は圧延により、R 2 出口チューブシート（それ自体は示されていないが、インターフェーシャル接続部 475 と図中で同一位置に位置決めされる）に装着される。R 2 入口チューブシートは、5, 517 mm (18.1 ft) の直径であり、かつ 22, 000 本のチューブを含む。R 2 入口チューブシートのレイアウトは、R 1 入口チューブシートと同一である。第 2 反応段内のチューブは、22.3 mm (0.878 in) の内径及び 26.9 mm (1.060 in) の外径を有する。チューブは、34 mm (1.34 in) のチューブシートピッチで 60 度の三角形パターン上に配置されるので、チューブ間距離は、7 mm (0.275 in) になる。図 4 に示される実施形態では、第 2 反応段のチューブ（R 2 チューブ）の数、直径、及び配置は、第 1 反応段（R 1 チューブ）のチューブと同一である。

【0137】

この実施形態では、第 1 反応段（R 1）触媒及び第 2 反応段（R 2）触媒は両方とも、ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを用いてそれらのそれぞれの反応器チューブ内に保持される。R 1 チューブのそれぞれには、1.295 kg の ACF7 触媒が充填され、かつ R 2 チューブのそれぞれには、1.962 kg の ACS7 触媒が充填されるので、触媒質量比は、1.52 になる。

【0138】

図 4 には示されていないが、本発明に係る SSOI 反応器のこの実施形態はさらに、必要に応じて各冷却セクション（410、430、460）の温度を個別に調整する能力を提供する独立して制御される 3 つのクーラント循環系を含みうる。Coastal Chemical Co. (Houston, Texas USA) から入手可能な HITEC (登録商標) 伝熱塩は、この実施形態の 3 つの循環系の全てにクーラント媒体として使用される。これらの系は、本明細書では、第 1 反応段 410 を支援する R 1 塩循環系、段間熱交換器 430 を支援する ISHX 塩循環系、及び第 2 反応段 460 を支援する R 2 塩循環系として参照される。

【0139】

本発明に係る設計に適合して、そのようなクーラント系構成は、第 1 反応段のプロセス温度とは独立して段間熱交換器のプロセス側温度の制御を可能にしうるので、ISHX を離れるプロセスガスを例えれば少なくとも 240 かつ 280 以下の温度に維持しうる。

10

20

30

40

50

本発明に係る設計の本質的特徴ではないが、この特定の実施形態はまた、段間熱交換器のプロセス温度とは独立して第2反応段のプロセス側温度を制御する能力を提供する。シェル側塩循環系の他の特徴は、システム装置及びシェル側バッフルを含めて、図1bの以上に記載の実施形態と一致する。プロセスフローと略等価な方向に移動する本実施形態に係るクーラントフロー（すなわち、塩は、シェルを介して流上し、一方、プロセスガスは、チューブを介して同様に流上する）は、並流クーラント循環として一般に参照されることに留意すべきである。この実施形態に係るクーラントフローは、向流クーラント循環で略下向きに流れるように、さらには「ハイブリッド」クーラント循環として、構成可能である。本開示の少なくとも一実施形態では、並流クーラント循環の使用が用いられる。

【0140】

10

この例示的実施形態の操作では、供給ガス混合物は、第1反応段410に入ってアクロレインを含むR1出口ガストリームを生成する。R1出口ガストリームは、一体型段間熱交換器430で240～280の温度に急速に冷却され、次いで、大表面積不活性セラミックフォーム451の非冷却床を通り抜ける。次いで、冷却及び濾過されたR1出口ガスは、ベンチュリーミキサーの縮小セクション452に入る。追加の酸化剤供給ライン446は、空気と水蒸気とを含む追加の酸化剤ストリームを熱交換器447に連続的に提供し、そこで、追加の酸化剤ストリームは、約260の温度に設定された後、中間スロートセクション453に移送される。スロートセクション453では、ブレンディングエレメント（図示せず）により追加の酸化剤ストリームがR1出口ガスと急速に混合され、240～280の温度の酸素富化R2供給ストリームが形成される。次いで、酸素富化R2供給ストリームは、ベンチュリーミキサーの拡大セクション454を通り抜け、そしてアクリル酸へのさらなる変換のために第2反応段のチューブに分配される。

【0141】

20

この実施形態の供給ガス（表の右側の「ケース2」を参照されたい）は、図1aの実施形態のもの（表の左側の「ケース1」を参照されたい）と共に表7Aに記載されている。90%のプロピレン分子を含むケミカルグレードのプロピレンが、これらの実施形態の両方で主要炭化水素供給原料（本明細書では「C3」により表される）として使用されることに留意されたい。表7Aは、この実施形態の追加の酸化剤添加供給を用いた本発明に係るSSO I反応器の操作がプロピレン速度をどの程度増加可能であるか、つまり、反応器生産性を少なくとも10%増加可能であることを示している。

【0142】

30

【表1】

表7A				
	ケース1 SSOI反応器	ケース2 追加の酸化剤を用いた SSOI反応器		
R1 プロピレン:空気 モル比	0.100		0.122	
R1 水:空気 モル比	0.367		0.367	
第1反応段供給ガス				
	MSCFH	Nm ³ / hr	MSCFH	Nm ³ / hr
C3供給	194.8	5,219	214.28	5,741
空気供給	1,757.4	47,084	1,581.65	42,375
水供給	645.2	17,285	580.66	15,557
全フロー	2,597.4	69,588	2,376.59	63,973
R1 プロピレン濃度 (モル%)	6.75		8.11	
段間領域(追加の酸化剤)供給ガス				
	MSCFH	Nm ³ / hr	MSCFH	Nm ³ / hr
C3供給	0	0	0	0
空気供給	0	0	175.74	4,708
水供給	0	0	64.52	1,729
全フロー	0	0	240.36	6,437
プロピレン速度	19,400 lb/hr	8,820 kg/hr	21,344 lb/hr	9,702 kg/hr

【0143】

図5は、反応器の段間領域への追加の酸化剤添加のための手段を含む本発明に係る単一シェルオープン段間（SSOI）反応器設計のさらなる実施形態を示している。

【0144】

供給ガス（例えば、プロピレン、スチーム、酸素、及び窒素）は、頂部から反応器に入り、反応器を介して垂直に流下し、そして底部で反応器から出る。この配置は、ダウンフロープロセス構成である。

【0145】

反応器の主要セクションは、ドーム状入口ヘッド500、第1反応段510（本明細書では「R1」としても参照される）、段間熱交換器530（本明細書では「ISHX」としても参照される）、オープン段間領域550、第2反応段560（本明細書では「R2」としても参照される）、及びコニカル出口ヘッド580を含む。

【0146】

505、525、545、555、及び575として図中に規定された近接セクション間インターフェーシャル接続部は、永久（例えば溶接）接続部を含みうるか、又は任意選択で、複数のファスナー（例えばボルトやクランプなどで固定されたフランジ接続部などの分離可能接続部を含みうる）。図5の実施形態では、インターフェース505及び575は、分離可能接続部であるので、触媒交換のために入口ヘッド500及びコニカル出口ヘッド580を容易に取り外し可能であり、さらに、少なくとも1つもまた、分離可能接続部であり、それにより、オープン段間領域550内のコンポーネントへの改良された保守アクセスを提供する。インターフェース525は、溶接接続部でありうる。

【0147】

10

20

40

50

第1反応段510は、515a、515b、515cとして図中に一般的に示される複数の内径22.3mm(0.878in)のチューブを含有する。これらの各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R1入口チューブシート(それ自体は示されていないが、分離可能接続部505と同一位置に位置決めされる)に装着される。また、段間熱交換器530は、535a、535b、535cとして図中に一般的に示されるかつ数、直径、及び配置が第1反応段のチューブに等しい内径22.3mm(0.878in)の複数のチューブを含有する。各ISHXチューブセグメント535a、535b、535cの出口端部は、例えば溶接又は圧延により、ISHXチューブシート(それ自体は示されていないが、インターフェーシャル接続部545と図中で同一位置に位置決めされる)に装着される。

10

【0148】

段間熱交換器のチューブは、第1反応段のR1チューブと同軸状に連続し、このことは、チューブセグメント535aがチューブ515aの下端部であり、チューブセグメント535bがチューブ515bの下端部であり、チューブセグメント535cがチューブ515cの下端部であり、他も同様であることを意味する。以上で述べたように、第1反応段のシェル及びチューブへの段間熱交換器のそのような直接接続は、本明細書では一体化段間熱交換器として参照される。

【0149】

蓄積ファウリング物質を伴うことなく熱伝達を向上させるために、段間熱交換器のチューブセグメント(535a、b、c)内に高空隙率乱流誘発インサートを配置することが可能である。

20

【0150】

R1シェル側クーラント循環は、段間バッフル(それ自体は示されていないが、接続部525と図中で同一位置に位置決めされる)によりISHXシェル側クーラントから分離され、R1入口チューブシートからISHX出口チューブシートまで延在する同軸状に連続するチューブのそれぞれは、この段間バッフルを貫通しなければならない。以上に記載したように、バッフルへのチューブの溶接が存在せず、その代わりに、段間バッフルを貫通する穿孔が、チューブ(515a、b、c)の外径よりもわずかに大きい内径であり、その結果、幅0.25~2.5mmの小さい環状ギャップ(図示せず)が各チューブの周囲に形成されるという点で、段間バッフルは、真のチューブシートとは異なる。R1シェル側クーラント循環は、並流構成又は向流構成で配置されうる。同様に、ISHXシェル側クーラント循環もまた、並流構成又は向流構成で配置されうるが、R1シェル側クーラント循環の構成にマッチさせる必要はない。

30

【0151】

この特定の実施形態では、オープン段間領域550は、チューブを含有せず、かつ約6,170mm(20.25ft)の全長を有する。本発明に係るSSOI反応器設計によれば、ファウリング物質を除去すべく、少なくとも930m²(10,000ft²)、好みしくは少なくとも2,790m²(30,000ft²)、最も好みしくは3,720m²(40,000ft²)の全表面積を提供するのに十分な量で、1つ以上の安定大表面積不活性材料551及び556がオープン段間領域に少なくとも部分的に充填される。この実施形態では、選択される安定大表面積不活性材料556は、8%の相対密度、92%の空隙率、及び約1,260m²/m³(384ft²/ft³)の有効表面積を有する略矩形形状の20ppi(「細孔/in」)セラミックフォームタイルである。セラミックフォームタイルは、ISHX出口チューブシート(545)と直接接触した状態で置かれ、平面状頂部表面及び76mm(3in)の均一厚さを有する連続セラミックフォーム床を達成するような方法で配置される。このセラミックフォーム床は、ワイヤーメッシュを含む触媒支持グリッドパネルを用いて固定することが好みしいが、任意選択で、他の固定手段を使用してもよい。この実施形態で構成される場合、そのようなセラミックフォーム床は、ファウリング物質を除去すべく2,290m²(24,650ft²)超の全表面積を提供する。

40

50

【0152】

オープン段間領域550内かつセラミックフォーム床のすぐ下流には、追加の酸化剤混合アセンブリーが存在し、この実施形態では、特定の混合アセンブリーは、「ベンチュリーミキサー」であるが、本発明の趣旨から逸脱することなく、他の追加の酸化剤混合アセンブリーも利用しうる。

【0153】

追加の酸化剤供給ライン546は、例えば酸素を含む追加の酸化剤と、任意選択で、例えば窒素、水、二酸化炭素などの1種以上の不活性物質と、をガストリームとしてベンチュリーミキサーに提供する。ベンチュリーミキサーに達する前に追加の酸化剤の温度を調整すべく、任意選択の酸化剤熱交換器547を使用しうる。任意選択のフロー制御手段、例えば、フロー制御バルブ(図示せず)などもまた、追加の酸化剤供給ライン546に存在しうる。10

【0154】

この実施形態に係るベンチュリーミキサーは、連続フロースルーミキサーを形成するように相互接続された3つのセクション、すなわち、入口縮小セクション552、中間スロートセクション553、及び出口拡大セクション554を含む。ベンチュリーミキサーの全長は、6,096mm(20ft)である。

【0155】

入口縮小セクション552は、5,486mm(18ft)の入口直径、305mm(12in)の出口直径、1,494mm(4.9ft)の全長、及び120度の開先角を有する逆切頭円錐である。この実施形態では、追加の安定大表面積不活性材料551が、入口縮小セクション552内に配置され、特定的には、ファウリング物質を除去すべく、追加の1,769m²(19,000ft²)の表面積を提供する直径25.4mm(1in)のEnviroStone66不活性セラミックスフェアが、縮小セクション552に完全に充填される。ISHXチュープシートに近接する20ppiセラミックフォーム層と組み合わせた場合、これにより、オープン段間領域550内に4,060m²(43,700ft²)超の全表面積がもたらされる。不活性スフェアを支持するために、かつスロートセクション553に入るのを防止するために、水平ワイヤーメッシュスクリーン(図示せず)もまた、縮小セクション552とスロートセクション553との交差部に配置される。20

【0156】

中間スロートセクション553は、305mm(12in)の内径及び1,219mm(4ft)の全長を有するシリンダーであり、このスロートセクションは、ノズル、インジェクター、気-気混合エレメント、ディストリビューター、アスピレーター、コアンダ効果混合エレメント、スパージャー、スタティック混合エレメント、エダクター、及びランスを含むリストから選択される1つ以上のブレンディングエレメント548を含みうる。ブレンディングエレメント以外には、スロートセクション553は、混合効率を最大化するように障害物を含まないことが好ましく、例えば、少なくとも一実施形態では、スロートセクション553は、安定大表面積不活性材料を含まない。

【0157】

この特定の実施形態では、ブレンディングエレメント548は、気-気混合エレメントを含む。好適な気-気混合エレメントの一例は、欧洲特許第1726355B1号明細書に開示されている。好適な気-気混合エレメントの他の例としては、OXYNATOR(商標)(Air Liquide(Paris, France)から入手可能である)やOXYMIC(商標)酸素インジェクター(Linde Gas Division of Linde AG(Hollriegelskreuth, Germany)から入手可能である)などの市販のエレメントが挙げられる。40

【0158】

気-気混合エレメントをブレンディングエレメントとして使用する場合、エレメントの下流に少なくとも3パイプ直径の非障害長さが存在するように、エレメントをスロートセ50

クション 553 の上流端部近傍に配置することが可能である。したがって、この実施形態では、ブレンディングエレメント 548 は、スロートセクション 553 の上流端部から 305 mm (12 in) 以下の距離に配置される。

【0159】

出口拡大セクション 554 は、305 mm (12 in) の入口直径、5, 486 mm (18 ft) の出口直径、3, 377 mm (11.1 ft) の全長、及び 75 度の開先角を有する切頭円錐である。拡大セクション 554 は、空である。すなわち、安定大表面積不活性材料を含まない。

【0160】

任意選択で、オープン段間領域 550 のシェル壁の少なくとも一部分は、図 5 に点線により示されるように、取外し可能なシェルセグメントを含む。一実施形態では、取外し可能なシェルセグメントは、インターフェース 545 から 555 まで延在し、ベンチュリーミキサーの 1 つ以上の完全セクション (552、553、又は 554) をオープン段間領域 550 から取り外すのに十分なアクセスを提供する。他の実施形態では、オープン段間領域 550 のシェル壁は、反応器から完全に取外し可能であり、ベンチュリーミキサーの 3 セクションを全て同時に取り外すのに十分なクリアランスを提供する。そのような任意選択の取外し可能なシェルセグメントの使用により、オープン段間領域 550 のシェル壁のアクセスマンウェイの必要を低減しうる。

10

【0161】

第 2 反応段 560 は、565a、565b、565c として図中に一般的に示される複数の内径 31.75 mm (1.25 in) のチューブを含有する。第 2 反応段の各チューブの入口端部は、例えば溶接又は圧延により、R2 入口チューブシート (それ自体は示されていないが、インターフェーシャル接続部 555 と図中で同一位置に位置決めされる) に装着される。各チューブセクション 565a、565b、565c の出口端部は、例えば溶接又は圧延により、R2 出口チューブシート (それ自体は示されていないが、インターフェーシャル接続部 575 と図中で同一位置に位置決めされる) に装着される。この実施形態では、第 2 反応段のチューブ (R2 チューブ) の数及び直径は、第 1 反応段のチューブ (R1 チューブ) とは異なる。

20

【0162】

図 5 には示されていないが、本発明に係る SSOI 反応器のこの実施形態はさらに、必要に応じて各冷却セクション (510、530、560) の温度を個別に調整する能力を提供する独立して制御される 3 つのクーラント循環系を含む。これらの系は、本明細書では、第 1 反応段 510 を支援する R1 クーラント循環系、段間熱交換器 530 を支援する ISHX クーラント循環系、及び第 2 反応段 560 を支援する R2 クーラント循環系として参照される。少なくとも一実施形態では、Syltherm (商標) 伝熱流体 (Dow Chemical Co. (Midland, Michigan USA) から入手可能である) が、クーラント媒体として 3 つの循環系の全てに使用される。

30

【0163】

本発明に係る設計に適合して、そのようなクーラント系構成は、第 1 反応段のプロセス温度とは独立して段間熱交換器のプロセス側温度の制御を可能にするので、ISHX を離れるプロセスガスを例えば少なくとも 240 かつ 280 以下の温度に維持しうる。本発明に係る設計の本質的特徴ではないが、この特定の実施形態はまた、段間熱交換器のプロセス温度とは独立して第 2 反応段のプロセス側温度を制御する能力を提供しうる。酸化プロセス操作を制御するそのような追加の能力は、本発明の少なくとも一実施形態で使用される。シェル側塩循環系の他の特徴は、システム装置及びシェル側バッフルを含めて、図 1b の以上に記載の実施形態と一致する。プロセスフローと反対の方向に移動する本実施形態に係るクーラントフロー (すなわち、クーラント媒体は、シェルを介して流上し、一方、プロセスガスもまた、チューブを介して流下する) は、向流クーラント循環として一般に参照されることに留意すべきである。また、並流クーラント循環で略下向きに流れるように、さらには「ハイブリッド」クーラント循環として (この場合、いくつかのクー

40

50

ラントフローは、並流であり、一方、他のフローは、向流である)、この実施形態のクーラントフローを構成することも可能である。そのほかに、いくつかの実施形態では、単一反応器に対して2種以上のクーラント媒体、例えば、R1クーラント循環系及びISHXクーラント循環系でSy1therm(商標)伝熱流体、R2クーラント循環系でHITEC(登録商標)塩などを利用することが有利でありうると考えられる。

【0164】

表7Aのケース2にまとめられた追加の酸化剤添加条件下で操作した場合、この実施形態に係る反応器は、110kT/年の公称アクリル酸製造能力を有する。また、段間熱交換器、セラミックフォーム層、及びベンチュリーミキサーの各セクションを介する滞留時間の合計であるこの実施形態の段間滞留時間は、2.85秒間であると決定される。実施例7(以下参照)は、追加の酸化剤添加を用いて操作されるSSO1反応器で段間滞留時間がどのように計算されるかを示している。
10

【0165】

図6は、追加の酸化剤添加を用いて操作されるSSO1反応器に有用な追加の酸化剤混合アセンブリーの一実施形態の詳細図を提供する。この実施形態では、追加の酸化剤混合アセンブリーは、新規なインジェクターリングを含むベンチュリーミキサーであり、前記ベンチュリーミキサーは、プロセスアップフロー方向で示されている。この場合で、プロセスガスは、底部から入口縮小セクション650に入り、中間スロートセクション630を通り抜けて、出口拡大セクション640を介して出る。そのような方向は、例えば、図4に示される反応器実施形態などのプロセスアップフロー反応器に有用でありうる。本明細書にはプロセスアップフロー方向で記載されているが、図6のベンチュリーミキサー装置はまた、ダウンフロー方向でも有利には利用可能であることに留意すべきである。
20

【0166】

この実施形態では、ベンチュリーミキサーは、厚さ150mm(6in)のステンレス鋼連続気泡フォーム層660の上に着座する。入口縮小セクション650は、5517mm(18.1ft)の底面寸法D1、379mm(1.24ft)の高さH1、及び160度の開先角A1を有する円錐形状である。セクション650はさらに、厚さ約76mm(3in)の取付けフランジ651を含む。少なくとも一実施形態では、入口縮小セクションの内部容積は、50%未満のバルク空隙率を有する粒子状不活性材料を含む。一実施形態では、ベンチュリーミキサーのこのセクションの滞留時間を低減すべく、例えば、入口縮小セクション650の内部体積の50%が、直径25.4mm(1in)のDense57不活性スフェア(655としての図に示される)で占められる。
30

【0167】

中間スロートセクション630は、1,219mm(4ft)の内径D0を有するシリンダーである。セクション630は、厚さ305mm(12in)の壁セクションと一対の76mm(3in)取付けフランジ641及び651とを組み合わせて得られる457mm(1.5ft)の全高さH0を有する。取付けフランジ641及び651は、セクション630に対して分離可能接続部を提供し、取外し可能なファスナー(図示せず)例えばボルトなどを用いて所定の位置に保持される。スロートセクション630の内部は、複数のインジェクターポート635に流体接続した状態の一体型環状チャネル631を含み、本明細書では「インジェクターリング」として参照される。インジェクターポート635は、インジェクターリングのブレンディングエレメントであり、ベンチュリーミキサー装置のスロートセクション全体にわたり追加の酸化剤ストリームを均一に分布させるよう機能する。
40

【0168】

図6の実施形態では、インジェクターリングは、合計216個の直径各9.5mm(3/8in)のインジェクターポートを利用する。図に示されるように、これらのインジェクターポートは、インジェクターリングの内部表面に沿って規則的な三角形/ジグザグパターンで配置され、3つの平行な並びで構成される。各並びは、インジェクターリングの内周の周りに等間隔に72個のインジェクターポートを含有し、並びの各ポート間距離は
50

、約44mm(1.7in)である。少なくとも1つの追加の酸化剤供給ライン633をスロートセクション630に接続して、追加の酸化剤供給ガスが環状チャネル631に入る経路を提供する。この実施形態では、追加の酸化剤供給ライン633は、203mm(8in)の直径であり、任意選択の上流温度制御熱交換器(図示せず)などの温度制御手段、さらには上流フロー制御バルブ(図示せず)などのフロー制御手段を含む。少なくとも一実施形態では、インジェクターリングの全周の周りの供給ガスの分布を向上させるために、供給ライン633の直径は、インジェクターポート635のサイズと比べて大きく、例えば、供給ライン633の直径とインジェクターポート635の直径との比は、少なくとも10、例えば、少なくとも15又は少なくとも20でありうる。この特定の実施形態では、供給ラインの直径は、203mmであり、かつインジェクターポートの直径は、9.5mmであることから、供給ライン633の直径とインジェクターポート635の直径との比は、21である。また、この比が大きいため、引火の可能性のあるプロセスガスがインジェクターリングから追加の酸化剤供給ライン633に逆流するのを阻止するのに十分な圧力低下が確保される。また、望ましくない材料、例えば、高分子固体、鉛粒子、連行液体ドロップレットなどで小さい直径のインジェクターポートが詰まる可能性を最小限に抑えるべく、追加の酸化剤ガストリームの任意選択の濾過を利用しうる。
10

【0169】

出口拡大セグメント640は、5517mm(18.1ft)の底面寸法D2、2149mm(7ft)の高さH2、及び90度の開先角A2を有する円錐形状でありうる。セグメント640はさらに、厚さ約76mm(3in)の取付けフランジ641を含む。少なくとも一実施形態では、出口拡大セグメント640の内部容積は、空である。
20

【0170】

縮小セグメント650に上述のDenstoneスフェアを含むこの実施形態に係る追加の酸化剤混合アセンブリーを図4にすでに示されたタイプのSSOI反応器に設置し、さらに、表7Aのケース2の条件下(例えば、9,702kg/hrのプロピレン速度及び6,437Nm³/hrの追加の全酸化剤フロー)で操作した場合、得られるSSOI反応器は、約2.5秒間の段間滞留時間で操作され、かつ段間領域内に4,850m²(52,300ft²)超の不活性表面積を有するであろう。

【0171】

本発明に係るSSOI反応器をアクリル酸捕集・精製システムと組み合わせることにより、商用純度のアクリル酸の製造プロセスを改良しうる。例えば、吸収剤液体ストリーム、例えば、水、ジフェニルなどを備えた向流吸収塔を用いて、反応器生成物ガスからアクリル酸を捕集することにより、アクリル酸と吸収剤とを含む粗生成物溶液を形成しうる。次いで、溶媒抽出や共沸蒸留などの分離工程を用いて、粗生成物溶液からアクリル酸を回収しうる。そのような吸収ベースのアクリル酸捕集・精製システムの例は、米国特許第5,426,221号明細書、同第6,639,106号明細書、及び同第6,998,505号明細書に提供されている。
30

【0172】

図8は、アップフローSSOI反応器(830)と無溶媒アクリル酸捕集・精製システムとを含む統合アクリル酸製造プロセスに関する本発明の一実施形態を示している。無溶媒アクリル酸捕集・精製システムは、脱水塔と仕上げ塔とを含む。
40

【0173】

この特定の実施形態に係る大規模な商用SSOI反応器は、160kT/年の公称アクリル酸製造能力を有する。また、本明細書で「SFT」システムとして参照される無溶媒アクリル酸捕集・精製システムは、等価(同等)なアクリル酸処理能力を提供するようサイズ決めされる。SFTシステムの例は、米国特許第8,242,308号明細書(参照により本明細書に組み込まれる)に開示されている。本発明に係るSSOI反応器と組み合わせてSFTシステムを使用することにより、SSOI反応器とより伝統的な吸収剤ベースのアクリル酸捕集・精製プロセスとの組合せよりも優れた以下の利点の少なくともの1つを提供しうる。
50

(1) SFTシステムは、吸収塔を含まないので、例えばジフェニルや水を含む液体ストリームなどの吸収剤の添加を必要としない。

(2) SFTシステムは、エチルアクリレートなどの抽出溶媒を用いることなく、又は例えばメチルイソブチルケトン(MIBK)、エチルアセテート、トルエン、イソプロピルアセテートなどの水と共に沸混合物を形成する蒸留溶媒を用いることなく、粗アクリル酸の脱水が可能である。

【0174】

そのような改良により、アクリル酸の製造を大幅に単純化しうるとともに、必要とされるプロセス装置の量を低減しうるので、先行技術のプロセスよりも運転コスト及び資本コストが有意に削減される。

10

【0175】

図8を参照すると、反応器830は、取外し可能な入口及び出口反応器ヘッドを用いて構築される。設計条件では、プロピレンは、14,100キログラム/時(31,000ポンド/時)を超える流量で反応器に提供される。プロピレン、空気、再循環ガス(ストリーム814)、及び任意選択のスチームは、インラインスタティック混合エレメントを用いてブレンド一体化され、少なくとも7.5 mol %のプロピレン濃度、1.6~2.0の酸素対プロピレンのモル比、及び約1.2以下の水蒸気対プロピレンのモル比を有する混合供給ガスを形成する。一実施形態では、混合供給ガスは、少なくとも8 mol %のプロピレン濃度を有し、かつ酸素対プロピレンのモル比は、約1.8であり、かつ水蒸気対プロピレンのモル比は、約0.75以下である。

20

【0176】

混合供給ガスは、混合物の露点温度よりも高い温度で、共通供給ライン831を介して反応器の底部に入る。一実施形態では、混合供給ガスは、約200未満、例えば、約195、さらには約145の温度で反応器に入る。熱交換器及びプロピレン気化器(図示せず)の1つ以上を任意選択で使用して個別の供給ガスの温度を制御することにより、反応器に入る混合供給ガスの温度を制御しうる。任意選択で、生成物ガスストリーム801との熱交換を介して、再循環ガスストリーム814の温度は制御しうる。熱交換装置832は、この目的のために構成されうる(図示せず)。反応器の下側部分に存在する第1反応段は、60度の三角形パターン上に配置された33,000本の内径25.4mmのシームレス炭素鋼チューブを含み、かつ3,750mm(12.3ft)の長さを有する。第1反応段内の各チューブは、第1反応段のすぐ下流に位置決めされた本明細書では一体化段間熱交換器として参照される段間熱交換器のチューブと同軸状に連続する。したがって、段間熱交換器(ISHX)もまた、33,000本の内径25.4mmのシームレス炭素鋼チューブを含む。ISHXは、2,100mm(6.9ft)の長さを有する。したがって、第1反応段及び段間熱交換器の両方を貫通する連続チューブの全長は、5,850mm(19.2ft)である。これらの連続チューブ内に触媒を保持するために、ワイヤーメッシュを含む複数の以上に記載の触媒支持グリッドパネルを第1段入口チューブシートに直接装着する。次いで、チューブの上流(入口)端部から始めて、次のように連続チューブのそれぞれに充填する。

30

- 250mm(10in)の直径1/4in(6mm)のEnviroStone 6
- 6不活性セラミックスフェア

40

- 730mm(29in)のACF7-L(大シリンダー)触媒
- 2770mm(109in)のACF7-S(小シリンダー)触媒
- 長さ2100mm(83in)のツイスティー乱流誘発インサート

【0177】

この充填スケジュールは、各第1反応段チューブ内に1.042kgの仕込み量の全ACF7触媒(大+小サイズ粒子)をもたらす。段間熱交換器を介するプロセスガスの滞留時間は、約0.94秒間である。

【0178】

プロセスガスは、約280(536°F)以下の温度で段間熱交換器から出て、次い

50

で、オープン段間領域を通り抜ける。空気や他の酸素含有ガスなどの任意選択の追加の酸化剤 835 は、任意選択の熱交換器 836 を通り抜けてからオープン段間領域に添加されうる。そのような場合、任意選択の混合装置、例えば、本明細書にすでに記載されたかつさらに図 6 に示されたタイプのベンチュリーミキサーなどを用いて、プロセスガスと追加の酸化剤との混合物を安全にホモジナイズしうる。しかしながら、この特定の実施形態では、追加の酸化剤をオープン段間領域に添加しない。

【0179】

オープン段間領域は、2,100 mm (6.9 ft) の長さであり、オープン段間領域内の容積の約 90 % を占めるのに十分な直径 38 mm (1.5 in) の EnviroStone 66 不活性スフェアが充填され、それにより、ファウリング物質を除去すべく 1,895 mm (6.2 ft) 超の平均深さ及び 4,180 m² 超 (45,000 ft² 超) の表面積を有するセラミックススフェア床が提供される。そのほかに、段間滞留時間 (ISHX 及びオープン段間領域の滞留時間の合計) は、240 及び 30 psia (2 atm) の参照条件で測定したときに、約 2.2 秒間、すなわち、3 秒未満の滞留時間である。

【0180】

次いで、プロセスガスは、反応器の上側部分に位置決めされた第 2 反応段に移行する。第 2 反応段は、3,405 mm の (11.2 ft) の長さを有する。第 2 反応段は、第 1 反応段に等しいチューブカウント、チューブ内径、及びチューブレイアウトを有するので、同様に、60 度の三角形パターン上に配置された 33,000 本の内径 25.4 mm のシームレス炭素鋼チューブを含む。これらのチューブ内に触媒を保持するために、ワイヤーメッシュを含む複数の以上に記載の触媒支持グリッドパネルを第 2 段入口チューブシートに直接装着する。チューブの上流 (入口) 端部から始めて、次のようにこれらの各チューブのそれぞれに充填する。

- ・ 長さ 280 mm (11 in) のツイスティー乱流誘発インサートの上流端部に装着された長さ 25.4 mm (1 in) のコニカル保持スプリングを含む全長 305 mm (12 in) の改変ツイスティーインサート

- ・ 640 mm (25 in) の ACS7-L (大スフェア) 触媒
- ・ 2260 mm (89 in) の ACS7-S (小スフェア) 触媒
- ・ 200 mm (7.9 in) の直径 1/4 in (6 mm) の EnviroStone 66 不活性セラミックススフェア

【0181】

この充填スケジュールは、各第 2 反応段チューブ内に 1.417 kg の仕込み量の全 ACS7 触媒 (大 + 小サイズ粒子) 及び反応器に対して 1.36 の全触媒質量比をもたらす。

【0182】

3 つの主要な反応器領域 (第 1 反応段、段間熱交換器、及び第 2 反応段) は全て、それ自体独立したシェル側クーラント循環系により冷却されうる。Dowtherm (商標)、Syltherm (商標)、又は HITEC (登録商標) 塩の 1 つ以上を冷却媒体として使用しうる。この特定の実施形態では、溶融 HITEC (登録商標) 冷却塩が利用される。図に特定的に示されるわけではないが、これらの各クーラント循環系は、他のコンポーネント、例えば、ポンプ、クーラントフロー制御バルブ、スチームボイラなどを含み、並流循環構成で操作される。つまり、各反応器領域に対して、冷却塩のストリームは、領域の下側部分に入り、加温塩のストリームは、領域の上側部分から出る。

【0183】

アクリル酸 801 を含む生成物ガスは、反応器の頂部を出て、間接熱交換器 832 で約 225 (437 °F) の温度に冷却される。間接熱交換器 832 は、限定されるものではないが、シェルアンドチューブ熱交換器、ジャケット付きチューブ、平板熱交換器 (PHE)、ツイストチューブ熱交換器、及びスパイラル熱交換器をはじめとする 1 つ以上の伝熱装置を含みうる。この実施形態では、熱交換器 832 は、シェルアンドチューブ熱交換器である。代替実施形態では、間接熱交換器 832 は、省略され、SSO1 反応器は、

10

20

30

40

50

第2反応段の出口（頂部）チューブシートと出口反応器ヘッドとの間に位置する一体型出口クーラー（図示せず）を含む。そのような一体型出口クーラーは、段間熱交換器の設計に類似しており、第2反応段のチューブと同軸状に連続するチューブ、独立したクーラント循環、及び各チューブ内の高空隙率乱流誘発インサートを有する。

【0184】

次いで、冷却生成物ガスは、脱水塔810の下側部分に入り、そこで、循環液体スプレーと直接接触する。液体脱水ボトムストリーム816は、塔810の底部から取り出され、ストリームの一部分（820）は、1つ以上の熱サイホン又は強制循環型リボイラーを含みうるリボイラー812に移送される。次いで、加熱ストリームは、脱水塔810の下側部分内のスプレー装置に供給される（移送ライン811を介して）。そのような脱水塔構成は、本明細書では「一体化クエンチ」工程として知られる。代替実施形態では、この液体接触クエンチ工程は、脱水塔810のすぐ上流の1つ以上の槽（図示せず）で行われる。そのような代替実施形態は、「段階的クエンチ」工程として参照される。
10

【0185】

図8の実施形態では、脱水塔内の液体スプレーとの接触の後、クエンチされたプロセスガスは、次いで、一連の分離段コンポーネント、例えば、1つ以上のシープトレイ、デュアルフロートレイ、バップルキャップトレイ、ルーズフィルパッキング、バルブトレイ、構造化パッキングなどを介して流上し、ライトエンド不純物からアクリル酸が分離される。水蒸気及び非凝縮性ガス、例えば、窒素、二酸化炭素、プロパン、未反応プロピレンなどを含む中間プロセスガストリームは、塔810の頂部から出て、凝縮器813を通り抜け、還流させて塔810に戻される凝縮物807と、水蒸気及び非凝縮性ガスを含む脱水塔オーバーヘッド蒸気ストリーム802と、を生成する。一実施形態では、脱水塔オーバーヘッド蒸気ストリーム802は、25mol%未満の水蒸気を含む。一実施形態では、ストリーム802は、約80%の窒素及び5%以下のCO₂とCOとの組合せを含む。脱水塔オーバーヘッド蒸気ストリーム802は、2つの部分、すなわち、再循環ガストリーム814及びバージストリーム815に分割される。再循環ガストリーム814は、オーバーヘッド蒸気ストリーム802の質量流量の5~50%、例えば、オーバーヘッド蒸気ストリーム802の10~40%、オーバーヘッド蒸気ストリーム802の15~35%などの質量流量を有する。再循環ガストリーム814は、SSO I反応器830に戻される。任意選択で、再循環ガストリーム814は、反応器830に戻される前、1つ以上コンディショニング工程、例えば、濾過、凝集、予備加熱、圧縮（図示せず）などで処理されうる。コンプレッサーを使用する場合、前記コンプレッサーの少なくとも1つは、ブロワー（当技術分野ではラジアルコンプレッサー又は遠心コンプレッサーとしても知られる）、オイルフリースクリューコンプレッサー、及び液体ジェットエジェクターコンプレッサーを含むリストから選択されるタイプであることが好ましい。一実施形態では、再循環ガストリーム814は、SSO I反応器830に戻す前、最初に、プロセス空気とブレンドされ、次いで、遠心コンプレッサーで処理される。少なくとも一実施形態では、再循環ガストリーム814が流れるプロセスラインの内部表面は、そこでの水蒸気の凝縮を防止するために、約90以上及び水の露点超の温度に維持される。バージストリーム815は、ペントされうるか、又は少なくとも一実施形態では、接触燃焼ユニット（CCU）、熱酸化器、及び廃熱回収システム（図示せず）の1つ以上でさらに処理されうる。
20
30
40

【0186】

リボイラー812に移送されない液体脱水ボトムストリーム816の一部分のストリーム803は、仕上げ塔817に提供される。仕上げ塔817は、大気圧未満の圧力で操作され、ヘビーエンド不純物からアクリル酸を分離して側流抜出しアクリル酸生成物ストリーム805を生成するために、一連の分離段コンポーネント、例えば、シープトレイ、デュアルフロートレイ、バップルキャップトレイ、ルーズフィルパッキング、バルブトレイ、構造化パッキングなどの1つ以上を含む。側流抜出しアクリル酸ストリーム805は、重量基準で少なくとも99.5%のアクリル酸、0.15%未満の水、及び0.075%
50

未満の酢酸を含む。したがって、ストリームは、「工業グレードアクリル酸」の純度規格を満たし、この目的ではさらなる精製を行うことなく使用されうる。任意選択で、さらにより高純度のアクリル酸を得るべく、側流抜出しアクリル酸生成物ストリーム 805 を溶融結晶化プロセス（図示せず）でさらに処理しうる。

【0187】

一般的には、例えばアクリル酸二量体などのヘビーエンドを含むボトム再循環 809 は、1つ以上の熱サイホン又は強制循環型リボイラーを含みうるリボイラー 818 を介して循環され、仕上げ塔の下側部分に戻される。ボトム再循環 809 の少なくとも一部は、例えば、二量体分解器を含むブチルアクリレート製造プロセスなどのエステルプロセスに移送される（エステルグレード生成物ストリーム 806 を介する）。一実施形態では、エステルグレード生成物ストリーム 806 と側流抜出しアクリル酸生成物ストリーム 805 とのマスフロー比は、1.5 以下である。他の実施形態では、エステルグレード生成物ストリーム 806 と側流抜出しアクリル酸生成物ストリーム 805 とのマスフロー比は、1.0 以下である。任意選択で、ボトム再循環 809 の一部は、重合禁止剤消費を低減するために仕上げ塔の頂部へ再循環される。仕上げ塔オーバーヘッドストリーム 808 は、全凝縮器 819 を通り抜け、得られた液体凝縮物は、塔 817 に還流されず、その代わりに、仕上げ塔凝縮物ストリーム 804 は全て、ストリーム 820 と組み合わされて、脱水塔 810 の下側部分内のスプレー装置に戻される。10

【0188】

本発明の実施形態の範囲から逸脱することなく、かなりの数の知られたさらなる特徴及び詳細、例えば、トレース、断熱材、洗浄装置、機器、インラインフィルター、マルチポイント熱電対、安全装置、エネルギー回収装置、インヒビタースプレー散布装置、及び特定の構築材料の使用、さらにはプロセス内の特定の箇所への重合禁止剤、酸素含有ガス、ファウリング防止剤、及び防食剤の添加を本プロセス設計にさらに組み込みうると考えられる。20

【0189】

少なくとも一実施形態では、第 2 反応段内の操作圧力を低下させる手段を利用しうる。そのような手段は、個別に使用しうるが、1つ以上の設計上の特徴、例えば、内径 22.3 mm 超のチューブの上記使用などと組み合わせて使用することも可能である。一実施形態では、反応器出口で乱流圧力損失を低減すべく、ドーム状又は橢円状ヘッドではなく、コニカル出口反応器ヘッド（コンポーネント 580 により図 5 に示される）を利用することができる。30

【0190】

他の実施形態では（図 8 参照）、SSOI 反応器 830 内の圧力を最小限に抑えるべく、大径出口パイプ 801 を用いて、反応器出口と、下流の捕集・精製装置、例えば、脱水塔 810 などと、の間で反応器生成物ガス（「反応ガス」としても知られる）を移送することが可能である。本明細書で用いられる場合、「大径出口パイプ」という用語は、0.08 以上の出口径比 KO を達成するのに十分な直径の出口パイプを意味する。出口径比 KO は、本明細書では、出口パイプの直径 (DP) と出口反応器ヘッドの直径 (DR) との比、すなわち、 $KO = DP / DR$ として定義される。例として、5,517 mm (18.1 ft) の出口反応器ヘッド直径を有する図 1 に示される反応器実施形態では、直径 305 mm (12 in) の出口パイプは、 $KO = 0.055$ であるので、「大径出口パイプ」とはみなされないであろう。したがって、出口反応器ヘッド直径が 5,517 mm (18.1 ft) である一実施形態では、反応器出口から脱水塔までの出口パイプは、少なくとも 457 mm (18 in) の直径 ($K = 0.083$)、例えば、少なくとも 610 mm (24 in) の直径 ($K = 0.111$)、少なくとも 762 mm (30 in) の直径 ($K = 0.138$)、少なくとも 914 mm (36 in) の直径 ($K = 0.166$) などであろう。当然ながら、反応器出口ヘッド直径が既知であると仮定すると、当業者であれば、本開示の利点を考慮して、類似の計算を行うことにより、他の「大径出口パイプ」の適切な寸法を決定することが可能である。4050

【0191】

いくつかの実施形態では、「R2出口クーラー」として本明細書で参照される任意選択の熱交換器を反応器出口の下流に配置して、生成物ガスの温度を調整してから水性吸収器や脱水塔などの下流の捕集装置に移送する。シェルアンドチューブ型設計は、R2出口クーラーサービスで使用される非常に代表的な先行技術であり（例えば、米国特許第7,038,079号明細書を参照されたい）、使用する場合、プロセスガス側の圧力低下を最小限に抑えるように設計可能である。そのほかに、そのような任意選択のシェルアンドチューブ型R2出口クーラーは、通常、ファウリングを起こすので、少なくとも一実施形態では、R2出口クーラーのプロセスガス側を例えばモネルや他の銅含有金属などの耐ファウリング性材料で構築することが可能である（例えば、米国特許第7,906,679号明細書（参照により本明細書に組み込まれる）を参照されたい）。傾斜プロセスラインや垂直配向交換器チューブなどのジオメトリー設計上の特徴もまた、ファウリング物質の蓄積を抑制するうえで有益でありうる。液相又は気相インヒビター及びファウリング防止剤の使用もまた、有益でありうる。最後に、ローポイントドレインの組込み及びプロセスガス側交換器表面のファウリングの断続的モニタリング（前記モニタリング時に確認された蓄積の迅速な除去との組合せ）は、交換器を横切る圧力低下の増加を最小限に抑えるのに役立ちうるとともに、関連する上流の第2反応段操作圧力の上昇を抑制するのに役立ちうる。

【0192】

上記のシェルアンドチューブ型R2出口クーラーの代替手段は、米国特許第8,242,308号明細書（例えば、図2参照）（参照により本明細書に組み込まれる）に記載の「スプレークーラー」としても知られる低圧力低下液体接触熱交換器である。いくつかの実施形態では、シェルアンドチューブ型R2出口クーラー及びスプレークーラーの両方を利用することが可能であり、両方のタイプの交換器を本発明に係るSSOI反応器と組み合わせて使用する場合、少なくとも一実施形態では、液体接触熱交換器は、シェルアンドチューブ型R2出口クーラーの下流に配置可能である。

【実施例】

【0193】

実施例1 - 脱コーク試験

特別な方法に利用してMMO触媒を「脱コーク」及び/又は「再生」することにより、転化率及び選択性を向上させることができると、文献に報告してきた。この方法は、一般的には、12時間以上の短い処理時間を利用することを含み、その間、反応器を製造から外して、MMO触媒を空気又はスチームと空気との組合せにin situで暴露する。文献によれば、そのような処理は、MMO触媒の酸化状態を向上させ、炭素質堆積物を除去し（その酸化を介して）、かつ反応器を横切るプロセス側圧力低下を低減することにより、性能を向上させると予想されうる（例えば、米国特許第7,897,813号明細書、第7欄、第33~67行を参照されたい）。本発明に係るSSOI反応器に適用した場合、その処理方法の使用により利点が提供されうるかを調べるために、実施例1を行った。

【0194】

この試験を行うために、図1a、1b、及び1cに示される以上に記載のSSOI反応器に新しい市販の触媒を充填した。この特定の実施例では、本発明に係るSSOI反応器に使用すべくACF-7及びACS-7触媒を選択した。

【0195】

第1反応段110の各チューブにACF-7触媒を充填した。R1入口チューブシートのチューブ入口から始めて、第1反応段のチューブ（115a、b、c）に次のように充填した。約267mmの不活性スフェア、905mmのACF-7L触媒、及び3445mmのACF-7S触媒。この結果、第1段触媒の全質量（ACF-7L + ACF-7S）は、1.295kg/チューブとなった。

【0196】

10

20

30

40

50

一体型段間熱交換器 130 を通り抜ける残りの長さ 2,057 mm のチューブセグメント (135 a、b、c) は、改変ツイスティーインサートの上に着座した不活性 5 / 16 " (8 mm) 炭化ケイ素リング (Norton Chemical Process Products Corp (Akron OH, USA) から入手可能である) の短尺 (深さ 25 ~ 50 mm) 遷移層により占有された。以上に記載したように、そのような改変ツイスティーインサートは、以上に記載の長さ 2,032 mm (80 in) のツイスティーインサートの 1 つの上流端部に溶接された長さ 25.4 mm (1 in) のコニカル触媒保持スプリング (図 1 d 参照) を含んでいた。コニカルスプリングは、6.1 mm (0.241") の頂部外径 (d TS) 及びツイスティーインサートの有効直径に等しい 19.1 mm (0.75") の底部外径 d BS を有していた。25.4 mm (1 in) の全高さ (hs) と、炭化ケイ素リングが通り抜けないように十分に狭いコイル間隔と、を有するコニカルスプリングを形成するために、直径 1.47 mm (0.058 in) のステンレス鋼ワイヤーの 11 個の等間隔コイルからコニカル触媒保持スプリングを作製した。したがって、コニカル触媒保持スプリングをツイスティーインサートの端部に装着することにより、高さ 25.4 mm ~ 51 mm のリング遷移層をツイスティーインサートのすぐ上流の所定の位置に保持した。次に、この遷移層で上流の ACS - 7 S 触媒を支持して第 1 段反応セクション内に保持し、段間熱交換器内のチューブ (135 a、b、c) の下端部が占有されないようにした。段間熱交換器内のツイスティーインサート自体は、ワイヤーメッシュを含む以上に記載の触媒支持グリッドパネルを用いて ISHX チューブ内に保持された。

10

【0197】

利用可能な段間容積の約 93 % を充填するのに十分な直径 1.5 in の EnviroS tone 66 セラミックスフェアをオープン段間領域 150 に充填した。これらのスフェアは、反応器内に注加することにより充填され、そして自己集合により約 40 % の空隙率を有する床を形成した。以上に述べたように、これにより、ファウリング物質を除去すべく約 4,400 m² の表面積 (47,500 ft²) を形成した。

20

【0198】

第 2 反応段 160 の各チューブに ACS - 7 触媒を充填した。R2 入口チューブシートのチューブ入口から始めて、第 2 反応段 (165 a、b、c) のチューブに次のように充填した。200 mm の不活性スフェア、800 mm の ACS - 7 L 触媒、及び 3500 mm の ACS - 7 S 触媒。この結果、第 2 段触媒の全質量 (ACS - 7 L + ACS - 7 S) は、2.122 kg / チューブとなり、R2 : R1 触媒質量比は、1.64 となる。第 2 反応段 (R2) 触媒は、ワイヤーメッシュを含む以上に記載の触媒支持グリッドパネルを用いて、反応器チューブ内に保持される。

30

【0199】

次いで、6.5 体積 % ~ 7.1 体積 % の目標プロピレン供給濃度、13.6 体積 % の平均酸素供給濃度、27.7 体積 % の平均水供給濃度、及び窒素を含む不活性ガスである残部を用いて、この実施例の SSOI 反応器を長時間にわたり操作した。

【0200】

4,776 時間の操作経過時間の後、反応器をオフラインにして、「脱コーク」又は「再生」処理方法の第 1 の試験を行った。処理は、13,170 m³ / hr (465 MSCF H) の流量及び 224 (435 °F) の温度で空気のみを反応器に供給することからなっていた。R1 塩供給温度 ($T_{R1\text{塩}}$) を約 9 時間にわたり 347 (657 °F) の最高温度まで徐々に上昇させ、21 時間にわたりこの温度に維持した。この時間の間、R2 触媒を過熱から保護するために、R2 塩供給温度 ($T_{R2\text{塩}}$) を 285 (545 °F) に維持した。合計 30 時間の再生時間の間、触媒温度及び送出プロセスガスをモニターした。驚くべきことに、発熱は検出されず、CO 又は CO₂ 形成 (炭素質固体の酸化を表す) の徵候もなんら検出されなかった。実際に、21 時間の最大加熱の間、第 1 段触媒温度 ($T_{R1\text{触媒}}$) と第 1 段塩供給温度 ($T_{R1\text{塩}}$) との差は、本質的にゼロであった ($T_{R1\text{塩}} - T_{R1\text{触媒}} = 0.33$)。処理終了時、反応器を通常操作に戻した。24 時間の定常状態操作

40

50

の後、転化率の改良も選択率の改良もはっきりと認められなかった。また、反応器を横切る圧力低下の変化も、検出されなかった。この処理方法では、炭素堆積物の除去は見られず、MMO触媒の有意な再生もなんら見られないことが結論付けられた。

【0201】

さらに約3,400時間の操作後(8,184時間の操作経過時間)、反応器を再度オフラインにして第2の試験処理を行った。処理は、同様に、13,170 m³/hr (465 MSCFH) の流量及び224 (435°F) の温度で空気のみを反応器に供給することからなっていた。R1塩供給温度($T_{R1\text{塩}}$)を350 (662°F) ~ 365 (690°F) に維持し、R2触媒を過熱から保護するためにR2塩供給温度($T_{R2\text{塩}}$)を300 (572°F) に維持した。21時間の処理時間の間、CO又はCO₂発生の証拠は見られず、発熱反応の徴候もなんら見られなかった。反応器を通常操作に戻した。24時間後、転化率の改良も選択率の改良もはっきりと認められなかった。また、反応器を横切る圧力低下の変化も、検出されなかった。この処理方法では、炭素堆積物の除去は見られず、MMO触媒の有意な再生もなんら見られないことが結論付けられた。

【0202】

触媒が有意な時間にわたりオンストリーム状態を経た後、利点が実現されるかを確認すべく、空気のみの処理をさらに4回繰り返した。得られた結果は、最初の2回の試験と変わらなかった。全ての処理試験を表1Aにまとめる。

【0203】

【表2】

10

20

表1A

試験 #	オンストリーム時 間 (経過時間 hrs)	作業	持続時間 (時間 hrs)
0	0	初期反応器作動 / 新品触媒	----
1	4,776	空気処理	30
2	8,184	空気処理	33
3	13,440	空気処理	21
4	15,480	空気処理	19
5	19,656	空気処理	16
6	24,048	空気処理	37.5
7	29,112	反応器停止 / 触媒交換	----

30

【0204】

反応器の追加の圧力測定データを表1Bにまとめた。この表は、再生処理を実施する前の反応器内の圧力値と、全ての再生処理を終了した後の反応器内の圧力値と、を比較している。表は、各時間にわたり2つの本質的に等価な流量条件で得られたデータを含む。

【0205】

40

【表3】

平均 プロパン フロー m^3/hr	全プロセス ガスフロー m^3/hr	平均値の計算に 使用した時間 オンストリーム 時間範囲		平均圧力値 bar				
				R1 入口	段間	R2 出口	dP 入口-出口	
		開始時間 hrs	終了時間 hrs					
試験#1 の前 (最初の処理)								
4,132	63,427	60	72	2.23	1.87	1.22	1.01	
2,822	43,054	3,576	3,600	1.80	1.53	1.18	0.62	
試験#6 の後 (最後の処理)								
4,087	57,341	25,380	25,392	2.24	1.85	1.26	0.98	
2,902	41,938	28,632	28,656	1.79	1.55	1.18	0.61	

【0206】

本発明に係るSSO I反応器では、「脱コード」又は「再生」の処理による性能の向上が見られないことは、これらの実験試験から明らかである。そのような処理がタンデム反応器やSRS反応器などの他の反応器設計では利点を提供すると思われることを考えると、この結果は、驚くべきことである。理論に拘束されるものではないが、炭素質堆積物除去の徴候が見られなかった理由は、本発明に係るSSO I反応器設計がこれらの炭素質堆積物の形成を効率的に防止することにあるという仮説が立てられる。この結論は、28,000時間超の操作経過時間にわたり反応器圧力プロファイルが本質的に変化しないことによりさらに裏付けられる(表1B)。有意な堆積物が蓄積していたのであれば、SSO I反応器を横切る圧力低下は、そのような長い操作時間にわたり有意に増加したはずであると予想されよう。最後に、触媒交換のために反応器をオフラインにした時、反応器の内部を検査したが、段間熱交換器内にもオープン段間領域内にも、顕著な炭素質堆積物は見られなかった。したがって、本発明に係るSSO I反応器設計は、例えば米国特許第7,897,813号明細書の反応器などの先行技術の反応器設計よりも明らかに良好な性能であった。

【0207】

実施例2 - 滞留時間ISHX + OIS

以上に記載した図1の反応器実施形態は、22,000本のチューブ及び100kTAのアクリル酸の公称製造能力を有する。段間滞留時間さらには段間熱交換器チューブを介するプロセスガスフローの滞留時間(ISHX滞留時間)を設計操作速度で決定することが望まれた。

【0208】

19,400pph(8,799kg/hr)のプロピレン供給速度、1.8のO₂：プロピレン体積比、及び3.6のスチーム：プロピレン体積比で操作すべく、反応器を設計した。240及び30psi(2atm)の参照条件で測定した場合、段間領域を介する全ガスフローは、約2,284,360ft³/hr(64,694m³/hr)であった。

【0209】

【表4】

表2A - 段間熱交換器(ISHX)チューブ内の滞留時間		
22.3 mm 内径 (0.878 in) x 2100 mm (6.9 ft) x 22,000 チューブ; 各チューブに挿入された 1 つの乱流誘発インサート+コニカル保持スプリング		
空の ISHX チューブの全容積	638.6 ft ³	18.1 m ³
ISHX 内のツイスティーアインサートの空隙率	0.923	
ISHX チューブ内の利用可能容積, インサートの体積を差し引いた後	589.4 ft ³	16.7 m ³
ISHX を介する有効空間速度 $= (2,284,360 \text{ ft}^3/\text{hr}) / (589.4 \text{ ft}^3)$	3,876 hr ⁻¹	
ISHX 内の等価滞留時間	0.93 秒間	

10

【0210】

この 0.93 秒間という結果は、段間熱交換器を介するプロセスガスの滞留時間が 1.5 秒間以下であるという目標 SSOI 反応器設計要件の範囲内であった。

【0211】

【表5】

20

表2B - オープン段間領域内の滞留時間		
高さ 2,100 mm (6.9 ft) x 直径 5517 mm (18.1 ft); 直径 1.5 in の EnviroStone 66 不活性セラミックスフェアで 1,950 mm (6.4 ft) の深さまで容積に充填する (= 93% 充填)		
空の段間領域の全容積	1774.5 ft ³	50.3 m ³
不活性スフェアの空隙率	0.40	
段間領域内の利用可能容積, 不活性スフェアの体積を差し引いた後	784.3 ft ³	22.2 m ³
オープン段間領域を介する有効空間速度 $= (2,284,360 \text{ ft}^3/\text{hr}) / (784.3 \text{ ft}^3)$	2,913 hr ⁻¹	
等価滞留時間 オープン段間領域内	1.24 秒間	

30

【0212】

ISHX 及びオープン段間領域を介する滞留時間の和をとることにより、2.17 秒間の合計時間を得た。本明細書では、これを段間滞留時間であると定義した。この結果は、段間滞留時間が 3 秒間以下であるという目標 SSOI 反応器設計要件に適合した。

【0213】

40

実施例3 - 酢酸収率

パイロットプラントスケールの反応系を用いて、プロセス変数の変化に対する酸化反応器の応答を研究した。第1反応段は、通常の第1段循環塩冷却ジャケット内に内径 2.2 . 1 mm (0.87 in) の 2 本の垂直チューブを含んでいた。日本の日本触媒化学工業株式会社から市販されているシリンダー状 ACF R1 触媒を 4,191 mm (13.75 ft) の長さまで第1反応段のチューブに仕込んだ。第2反応段は、通常の第2段循環塩冷却ジャケット内に内径 2.2 . 1 mm (0.87 in) の 3 本の垂直チューブを含んでいた。同様に日本の日本触媒化学工業株式会社から市販されている球状 ACS R2 触媒を 2,743 mm (9 ft) の長さまで第2反応段のチューブに仕込んだ。2つの反応段間の滞留時間を 3 秒間以下に維持するように寸法決めされた十分に断熱された段間パイプに

50

より 2 つの反応段を接続した。第 1 反応段の頂部に入り、垂直チューブを介して流下し、そして第 1 反応段の底部で出るようにプロセスガスフローを構成した。次いで、「S」形の段間パイプによりプロセスガスフローを第 2 反応段の頂部に方向付けた。ここで、垂直チューブを介して流下し、第 2 反応段の底部で出た。第 1 及び第 2 反応段の両方に対しても、塩循環を向流フローで構成した。この場合、塩は、ジャケットの底部に入り、流上し、そしてジャケットの頂部から出る。R 1 及び R 2 塩循環の両方に対する供給温度は、独立して制御可能であった。

【 0 2 1 4 】

パイロットプラントスケールの反応系を前の実験で利用したので、この研究時、R 1 及び R 2 触媒は、すでに約 2,450 時間にわたり操作されたものであった。

10

【 0 2 1 5 】

これらの研究では、1 本のチューブあたり 0.32 kg / hr (1 本のチューブあたり 0.71 ポンド / hr) の速度でプロピレンを第 1 段に供給した。反応系への供給ガスは、6 体積% の公称プロピレン濃度を有し、 2.07 ± 0.02 の酸素 / プロピレン体積比及び 5.15 ± 0.10 の水 / プロピレン体積比を用いて操作された。第 2 反応段から出る生成物ガスストリームをプロピレン及びアクリレインの含有率に関して分析し、転化率を決定した。研究の間、実施計画に依存してプロピレン転化率を 95.5 % 又は 96.5 % のいずれかに維持するように、R 1 塩供給温度 ($T_{R1\text{塩}}$) を調整した。同様に、アクリレイン転化率を 99.5 % に維持するように、R 2 塩供給温度 ($T_{R2\text{塩}}$) を調整した。第 2 反応段の出口のバルブを調整することにより、反応器内の操作圧力を制御した。

20

【 0 2 1 6 】

図 7 からわかるように、副生成物酢酸の収率が第 2 反応段内の操作圧力にかなり依存することを、これらの実験で見いだした (0.9676 の R^2 値で、強い相関を示す)。プロピレン酸化反応系の目的がアクリル酸を生成することであったので、第 2 反応段を低圧で操作することにより副生成物酢酸の収率を最小限に抑えることが好ましかった。

【 0 2 1 7 】

実施例 4 - チューブサイズの選択

(A) Perry's Chemical Engineers' Handbook (6th ed., 1984) の第 11 節には、標準的熱交換器チューブの外径が 6.35 mm (0.25 in) ~ 38 mm (1.50 in) の範囲内であること、及び熱交換器チューブの壁厚がバーミンガムワイヤーゲージ (BWG) ユニットで測定されること、が教示されている。この用語を用いた記述は、熱交換器設計の技術分野では周知であるが、分野外の者には馴染みがないかもしれない。例えば、「1 in × 16 BWG 热交換器チューブ」という記述は、次の寸法、すなわち、25.4 mm (1 in) の外径、1.65 mm (0.065 in) の壁厚、及び 22.1 mm (0.87 in) の内径を有するチューブを意味する。同様に、「1.06 in × 18 BWG 热交換器チューブ」という記述は、26.9 mm (1.06 in) の外径、1.24 mm (0.049 in) の壁厚、及び 24.4 mm (0.962 in) の内径のチューブを意味する。そのほかに、「1.5 in × 13 BWG 热交換器チューブ」という記述は、38.1 mm (1.5 in) の外径、2.4 mm (0.095 in) の壁厚、及び 33.3 mm (1.31 in) の内径のチューブを意味する。これらの例を考慮すれば、いくつかの先行技術文書で用いられる不正確な記述、例えば、「1 in のチューブ」という語句などが、不要な混乱を引き起こすおそれがあることは、明らかであろう。したがって、そのような問題を回避するために、本明細書の実施例では、チューブの実際の内径を明記する。

30

【 0 2 1 8 】

(B) 実際問題として、約 51 mm (2 in) 超の外径の熱交換器チューブが使用されることとは、非常に稀である。なぜなら、これは、典型的には、チューブ製造業者の日常的な在庫の中で最も大きいシームレスチューブサイズであると考えられるからである (51 mm 超のサイズは、典型的には、割増価格及びより長い納期を有するカスタムオーダーであるとみなされる)。

40

50

【0219】

(C) さらに、反応器チューブに充填される市販の触媒ペレットは、典型的には、最小直径が5~6mmである。したがって、反応器チューブ用として特定可能な内径の範囲は、実際上、約7mm~約50mmの範囲に制限される。

【0220】

(D) 操作温度を高くすると、アクリル酸に対する選択率が低くなり、同時に、副生成物例えはCO/CO₂や酢酸などの発生が増加することは、プロピレン酸化の技術分野で広く知られている。したがって、酸化反応器設計の目的は、チューブ内のMMO触媒の体積からの発熱の速度(Q_g)に対してチューブ壁の表面積を介する熱除去の速度(Q_r)を効率的にバランスさせることにより、操作温度を最小限に抑えることである。

10

【0221】

熱伝達技術の当業者であれば、 Q_r が、次の関係：

$$Q_r = U A (T)$$

を介してチューブの表面積Aに依存すること、及びチューブの表面積が、次のジオメトリー関係：

$$A = 2(r)l$$

(式中、rは、チューブの半径であり、かつlは、チューブの長さである)

から計算可能であることは、分かるであろう。

【0222】

同様に、 Q_g は、次のジオメトリー関係：

20

$$V = (r)^2 l$$

(式中、rは、この場合もチューブの半径であり、かつlは、チューブの長さである)

から計算可能なチューブ内のMMO触媒の体積Vに依存性する。

【0223】

当業者であれば、さらに、チューブの半径rが増加するにつれて、チューブ内のMMO触媒の体積(したがって発熱速度 Q_g)が、チューブの表面積(したがって熱除去速度 Q_r)よりもかなり急速に増加することは、分かるであろう。この関係[(r)²>(r)]から、明らかに、小さい直径の反応チューブ(この場合、チューブ壁の伝熱表面積(A)は、チューブ内の触媒体積(V)と比べて大きい)は、大きい直径の反応チューブよりも操作温度を最小限に抑えるうえでより効果的であるという結論が導かれる。

30

【0224】

そのほかに、Peters及びTimmerhaus(Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 3rd ed., 1980)は、「小さい直径のチューブを有する交換器は、所与の表面積をより小さいシェル直径に適合させることができるので、大きい直径のチューブを有するものよりも伝熱表面の1平方ftあたりの費用が安くなる...」と教示している。

【0225】

したがって、プロピレン酸化反応器設計の当業者の一致した意見は、小さい直径のチューブの優先的使用であった。

【0226】

本発明者らは、驚くべきことに、当技術分野の通常の教示に従うことは実際には逆効果であることを発見した。約50mmまでのチューブサイズの範囲内で、本発明者らは、驚くべきことに、本発明に係るSSO I反応器の第2反応段内では、より小さい内径ではなくむしろより大きい内径のチューブを使用するほうが好ましいことを発見した。理論により限定することを望むものではないが、第2反応段でより大きい直径のチューブを使用すると、触媒含有チューブを介する全圧力低下を小さくできるので、MMO触媒を介する全空間速度を変化させることなく、副生成物酢酸形成の実質的低減がもたらされると考えられる(図7参照)。

40

【0227】

この効果を例示するために、次の方法を用いて、異なる直径のチューブを介する圧力低

50

下を決定した。当然ながら、このデータを直接測定により収集することが可能であるが、そのような手法は、時間もコストもかかる。本明細書に開示される計算方法を用いれば、その必要はない。

【0228】

22.3 mmの内径及び4500 mmの長さを有する第2反応段(R2)チューブを含む実施例1の反応器を用いて、この実施例の初期プロセスデータを収集した。次の平均供給組成物、すなわち、6.5体積%のプロピレン、13体積%の酸素、31体積%の水、及び窒素を含む不活性ガスである残部を用いて、4,745 N m³/時(60°F/1 atmで177.1 MSCFH)の全プロピレン供給速度で、反応器を操作した。直接測定により、反応器内の反応器圧力は、次のように見いだされた。

10

【0229】

【表6】

R1の入口の圧力	2.5 atm	(22.1 psig)
段間の圧力(=R2 inlet)	2.0 atm	(15.0 psig)
R2の出口での圧力	1.3 atm	(4.1 psig)

【0230】

M. Leval (Bulletin 504, Bureau of Mines, 1951)の研究に基づいて、追加の実験室研究により、反応器チューブ内の球状触媒粒子を介する圧力低下の関係式を開発及び精密化した。球状MMO触媒粒子が充填されて、同一プロセス条件(フロー、温度、入口圧力、及び組成)下で操作された異なるジオメトリーのチューブに対して、単純化された圧力低下関係式を以下のように決定した。

20

$$dP = (k) (L / e^3) (1 - e)^{1.1}$$

式中、

dPは、單一チューブを介する圧力低下であり、

kは、プロセス条件に関連付けられる定数であり、

Lは、チューブの長さである、かつ

eは、チューブ内の触媒粒子間の実際の空隙率である

30

【0231】

空隙率(e)は、粒子直径とチューブ直径との比に依存するので、粒子直径とチューブサイズとの各組合せに対して測定により決定しなければならない。このデータの有意なコレクションは、A. Dixon's Correlations for Wall and Particle Shape Effects on Fixed Bed Bulk Voidage(Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 66, October 1988, pp 705-708)で入手可能であり、この実施例で利用された。

【0232】

内径22.3 mm及び長さ4500 mmの寸法を有する22,000本の反応器チューブの全容積は、38.65 m³であった。実施例で考慮した各代替的チューブ直径に対して、この全容積を一定に保って得られるチューブの長さ(L)を表4に示されるように計算した。次いで、各チューブサイズに対して、空隙率及び圧力低下を決定した。最後に、これら値を実施例3の実験データと組み合わせて、以下の表4にまとめられた結果を得た。

40

【0233】

【表7】

表4						
チューブ内径		L mm	e	k	dP (psi) R2 入口-出口	%収率 酢酸
mm	インチ					
22.3	0.878	4,500	0.42	3.30 E-04 計算値	11.00 測定値	5.1
12.7	0.500	13,875	0.44	3.30 E-04	28.38	7.5
19.1	0.750	6,167	0.44	3.30 E-04	12.61	5.3
23.6	0.929	3,844	0.42	3.30 E-04	9.40	4.8
25.4	1.000	3,469	0.42	3.30 E-04	8.48	4.7
31.8	1.250	2,220	0.40	3.30 E-04	6.52	4.4
38.1	1.500	1,542	0.40	3.30 E-04	4.20	4.1

【0234】

基準の内径 22.3 mm よりも大きいチューブは、より少量の副生成物酢酸を提供し、一方、基準の内径 22.3 mm よりも小さいチューブは、より多量の副生成物酢酸を提供することが、この実施例から明らかであった。さらに、チューブ内径を比較的わずかに変化させた場合でさえも、副生成物酢酸生成の有益な低減を達成しうることが、実験データから明らかである。そのほかに、本発明に係る SSOI 反応器設計では、炭素質ファウリング物質の蓄積が抑制されたので、反応器を横切る圧力低下、したがって第2反応段の操作圧力は、経時的に有意に変化しなかった。結果として、最初の数ヶ月間の操作だけでなく、触媒仕込みの全寿命にわたり、第2反応段チューブ直径の増加による圧力低減効果が実現された。

【0235】

実施例5 - チューブカウント

第2反応段内の圧力を最小化する他の手法は、チューブの全長を低減すると同時に反応器内のチューブの全数（「チューブカウント」としても知られる）を増加させることである。この設計最適化は、チューブ内径や各反応段の全容積を変化させることなく利用される。反応器シェル直径、したがって製造コストは、チューブカウントの増加に伴って増加するが、圧力低下の低減及びそれに伴う酢酸収率の低減を達成するために、ときには追加の資本コストを負担することが、有利なこともあります。そのような経済アセスメントは、本開示の利点を考慮して、プロセス設計の当業者の能力の範囲内である。

【0236】

表5Aは、22.3 mm の固定チューブ内径及び反応器内の固定反応段容積を維持しつつ、触媒により占有される各チューブの長さ及びチューブカウントを SSOI 反応器の設計でどのように変化させうるかを示している。

【0237】

10

20

30

40

【表8】

表5A - SSOI反応器設計選択肢
120kT /年 アクリル酸基準(7モル%プロピレン供給濃度)
R1 チューブ内径 = R2 チューブ内径 = 22.3 mm

第1反応段内の全利用可能容積 = $52.3 m^3$ 第2反応段内の全利用可能容積 = $46.2 m^3$				
R1触媒により占有される長さ	4600 mm	4100 mm	3500 mm	3000 mm
R2触媒により占有される長さ	4000 mm	3600 mm	3100 mm	2700 mm
チューブカウント (R1およびR2は等しい)	29,410	32,673	38,057	44,653

10

【0238】

20

表5Bは、25.4mmの固定チューブ内径及び反応器内の固定反応段容積を維持しつつ、触媒により占有される各チューブの長さ及びチューブカウントをSSOI反応器の設計でどのように変化させうるかを示している。

【0239】

【表9】

表5B - SSOI反応器設計選択肢
120kT /年 アクリル酸基準(7モル%プロピレン供給濃度)
R1 チューブ内径 = R2 チューブ内径 = 25.4 mm

第1反応段内の全利用可能容積 = $52.3 m^3$ 第2反応段内の全利用可能容積 = $46.2 m^3$				
R1触媒により占有される長さ	3000 mm	3500 mm	4600 mm	4690 mm
R2触媒により占有される長さ	2700 mm	3100 mm	4000 mm	4140 mm
チューブカウント (R1およびR2は等しい)	34,419	29,334	22,669	22,000

30

【0240】

40

表5Cは、触媒により占有される各チューブの長さ及びチューブカウントを固定反応段容積のSSOI反応器の設計でどのように変化させうるかを示している。この表はまた、チューブの内径にかかわらず、触媒長さの等価な変化がチューブカウントの同一パーセント増加を生じることを示している。

【0241】

【表10】

表5C -SSOI反応器設計選択肢 120kT /年 アクリル酸基準(8モル%プロピレン供給濃度) R1チューブ内径 = R2チューブ内径						
第1反応段内の全利用可能容積 = 53.7 m ³ 第2反応段内の全利用可能容積 = 44.5 m ³						
チューブ内径	25.4 mm (1")		31.75 mm (1.25")		38.1 mm (1.5")	
R1触媒により占有される長さ, mm	3500	3000	3500	3000	3500	3000
R2触媒により占有される長さ, mm	2900	2500	2900	2500	2900	2500
チューブカウント(R1およびR2は等しい)	30,310	35,360	19,398	22,630	13,471	15,716
チューブカウントの増加	16.7 %		16.7 %		16.7 %	

10

20

【0242】

実施例6 - 触媒質量比

以下の実施例は、長い持続時間の個別実験さらには多数の商業規模の試験を行ったという両方の点で、当技術分野では例外的である。この実施例では、15,000~25,000本のチューブをそれぞれ含む商業規模のSSOI型プロピレン酸化反応器を用いて、一連の触媒評価を行った。各反応器の第1(R1)反応段及び第2(R2)反応段の両方に等しい数のチューブが存在し、チューブは全て、22.3 mm (0.878 in) の内径であった。

【0243】

30

各実験試験で、等しい質量の触媒を所与の反応器内の反応チューブの全てに充填し、各チューブを介して均一な圧力低下を達成するのに十分な6.4 mm (0.25") のEnviroStone 66セラミックスフェアをチューブ端部の空隙空間に充填した。

【0244】

本開示の少なくとも一実施形態に適合して、各反応器の段間冷却セクションに高空隙率(少なくとも90%の空隙率)乱流促進インサートを取り付け、オープン段間領域に直径1.5"の大表面積EnviroStone 66セラミックスフェアを充填し、そして段間クーラー内及びオープン段間領域内の合計プロセスガス滞留時間(本明細書では「段間滞留時間」として参照される)を3.0秒間以下に制限した。

【0245】

40

試験時、1本のチューブあたり0.16~0.21 Nm³/時(60°F/1 atmで6~8 SCFH)の平均流量で試験反応器内の各チューブにプロピレンを供給した。各反応器への供給ガス組成物を平均で7±0.5%のプロピレン、約3.6±2のスチーム:プロピレン体積比、及び約1.8±1の酸素:プロピレン体積比に制御した。

【0246】

全ての反応器をHITEC塩の循環ストリームで冷却した。操作の開始時、第1反応段用の冷却塩を約315(600°F)の温度T_{R1}塩で最初に供給し、第2反応段用の冷却塩を約265(510°F)の温度T_{R2}塩で最初に供給した。

【0247】

オンラインガスクロマトグラフアナライザーを用いて、各反応器の第2反応段から出る

50

ガスストリーム（本明細書では「反応器生成物ガス」ストリームとして参照される）の組成をモニターした。特定の測定は、生成物ガス中に残留する未反応プロピレンの濃度及び未反応アクロレインの濃度を含んでいた。

【0248】

実験操作の時間全体にわたり、生成物ガス中の未反応プロピレン濃度を0.13～0.26 mol %に維持するように $T_{R1\text{ 塩}}$ （第1段塩供給温度）を調整し、生成物ガス中の未反応アクロレイン濃度を約300 ppmに維持するように $T_{R2\text{ 塩}}$ （第2段塩供給温度）を調整した。そのほかに、段間熱交換器に供給される冷却塩の温度($T_{ISHX\text{ 塩}}$)を調整して、オープン段間領域に入るプロセスガスの温度を約240～280の値に維持した。

【0249】

長時間の操作にわたり、触媒エージングが原因で、 $T_{R1\text{ 塩}}$ 及び $T_{R2\text{ 塩}}$ を徐々に上昇させて、反応器からのアクリル酸の収率を維持することが必要であった。しかしながら、最終的には、触媒操作温度は、最大値に達し、 $T_{R1\text{ 塩}}$ 、 $T_{R2\text{ 塩}}$ のいずれをさらに上昇させても、アクリル酸収率の向上には無効であった。この時点で、触媒は、その耐用寿命の終りを迎える、交換が必要であった。一般的には、 $T_{R1\text{ 塩}}$ 及び $T_{R2\text{ 塩}}$ のこれらの最終値は、それぞれ、約355(670°F)及び約295(560°F)であった。

【0250】

【表11】

試験#	使用した触媒		触媒質量/チューブ (kg)		触媒質量比	触媒耐用寿命(年)	
			R1	R2		R1	R2
1a & b	YX-38	T-202	1.499	1.414	0.94	4.88	2.71 * & 2.18
2a & b	ACF-2	ACS-2	1.499	1.414	0.94	4.19	2.28 * & 1.91
3	ACF-2	ACS-2	1.529	1.963	1.28	4.14	4.14
4a & b	ACF-4	ACS-6	1.499	1.414	0.94	4.01	2.08 * & 1.93
5	ACF-4	ACS-6	1.325	1.962	1.48	4.15	4.15
6a & b	ACF-7	ACS-7	1.273	1.338	1.05	4.42	3.52 * & 0.90
7	ACF-7	ACS-7	1.295	1.886	1.46	4.71	4.71
8	ACF-7	ACS-7	1.295	2.122	1.64	3.73	3.73 +
*= R2 のみ触媒変化 (“部分的再充填”)							
+= $T_{R2\text{ 塩}}$ 上昇速度の低減 vs. 他の試験; R2 耐用寿命 > R1							

【0251】

表6に示されるように、試験1、2、4、及び6は全て、部分的R2触媒再充填を必要とした。すなわち、R2触媒仕込みの耐用寿命は、R1触媒仕込みのおよそ半分であったので、R1触媒の交換が必要になるかなり前にR2触媒を交換する必要があった。試験8では、R2触媒仕込みの耐用寿命は、R1仕込みのものを超えた。しかしながら、試験3、5、及び7では、R1及びR2触媒仕込みの耐用寿命は、効率的にマッチしたので、部分的再充填の必要性が回避された。これらの実験から、本発明の少なくとも一実施形態に

10

20

30

40

50

係る S S O I 反応器設計では、触媒質量比（第 1 段触媒 k g / 第 2 段触媒 k g ）が約 1 . 2 5 ~ 約 1 . 6 0 である場合、第 1 段及び第 2 段の触媒寿命をマッチさせて操作可能であることが示された。約 0 . 9 5 未満の触媒質量比では、R 2 触媒の耐用寿命は、R 1 触媒のものよりも実質的に短かった。約 1 . 6 0 超の触媒質量比では、試験 8 の場合のように、R 2 触媒の耐用寿命は、R 1 触媒のものよりも長かった。さらに、約 1 . 6 5 よりも実質的に高い触媒質量比では、例えば、1 . 8 0 さらには 2 . 0 の比では、R 2 触媒の耐用寿命は、R 1 触媒のものよりも有意に長いので、R 1 触媒の早期の交換が必要になると予想できることが、データから示唆された。2 つ以上の供給業者からの触媒を含めて、多くの異なる市販の触媒タイプにこの発見が適用されることを見いだしたことは、とくに驚くべきことであった。触媒寿命をマッチさせた反応器操作では、過剰量の触媒を設置する追加のコストを負担することなく部分的再充填を回避することにより、有意な経済効果が提供された。特定の実施形態に係る S S O I 反応器のチューブに充填される触媒の量を制御して、約 0 . 9 5 以上かつ約 1 . 6 5 以下、例えば、約 1 . 2 5 ~ 約 1 . 6 0 などの触媒質量比（第 1 段触媒 k g / 第 2 段触媒 k g ）を達成可能であると結論付けられた。10

【 0 2 5 2 】

実施例 7 - 追加の酸化剤添加 / 滞留時間

以上に記載される図 4 の反応器実施形態は、2 2 , 0 0 0 本のチューブを有しており、追加の酸化剤添加を用いて操作されて 1 1 0 k T / 年のアクリル酸公称製造能力を達成した。段間滞留時間さらには段間熱交換器チューブを介するプロセスガスフローの滞留時間（I S H X 滞留時間）を設計操作速度で決定することが望まれた。20

【 0 2 5 3 】

表 7 A (ケース 2) にすでに示されたように、図 4 の反応器実施形態は、2 1 , 3 4 4 p p h (9 , 7 0 2 k g / h r) のプロピレン供給速度、0 . 1 2 2 のプロピレン : 空気体積比、及び 0 . 3 6 7 のスチーム : 空気体積比で操作するように設計された。2 4 0 及び 3 0 p s i a (2 a t m) の参照条件で測定した場合、段間領域に入る全ガスフローは、約 2 , 1 8 7 , 6 6 2 f t ³ / h r (6 1 , 9 5 6 m ³ / h r) であった。

【 0 2 5 4 】

【表 1 2 】

表 7B - 段間熱交換器(I SHX)チューブ内の滞留時間

22.3 mm 内径 (0.878 in) x 2100 mm (6.9 ft) x 22,000 チューブ; 各チューブに挿入された 1 つの乱流誘発ツイスティーインサート		
空の I SHX チューブの全容積	638 ft ³	18.1 m ³
I SHX チューブ内のツイスティーインサートの空隙率	0.923	
I SHX チューブ内の利用可能容積, インサートの体積を差し引いた後	589 ft ³	16.7 m ³
ISHX を介する有効空間速度 = (2,187,662 ft ³ /hr) / (589 ft ³)	3,715 hr ⁻¹	
I SHX 内の等価滞留時間	0.969 秒間	

【 0 2 5 5 】

この 0 . 9 6 9 秒間という結果は、段間熱交換器を介するプロセスガスの滞留時間の目標実施形態である 1 . 5 秒間以下に十分に適合した。

【 0 2 5 6 】

10

20

30

40

【表 1 3】

表 7C - オープン段間領域内の滞留時間		
高さ 152 mm (0.5 ft) x 直径 5517 mm (18.1 ft); 容積は 20ppi(細孔/インチ)のセラミックフォームで完全に充填される		
空の段間領域の全容積	129 ft ³	3.64 m ³
セラミックフォームの空隙率	0.92	
セラミックフォームの固体部分で占有された体積を 差し引いた後の段間領域内の利用可能容積	118 ft ³	3.35 m ³
オープン段間領域を介する有効空間速度 $= (2,187,662 \text{ ft}^3/\text{hr}) / (118 \text{ ft}^3)$	18,492 hr ⁻¹	
ミキサーの上流の等価滞留時間 オープン段間領域内	0.195 秒間	

10

【0 2 5 7】

【表 1 4】

表 7D - 滞留時間 - ミキサー入口縮小セクション		
空の縮小セクションの全容積	135.4 ft ³	3.8 m ³
縮小セクションを介する有効空間速度 $= (2,284,360 \text{ ft}^3/\text{hr}) / (784.3 \text{ ft}^3)$	16,158 hr ⁻¹	
縮小セクション内の等価滞留時間	0.223 秒間	

20

【0 2 5 8】

ミキサーの中間スロートセクションでは、追加の酸化剤供給原料の添加に起因して全体積流量が増加した。240 及び 30 psi (2 atm) の参照条件で測定した場合、中間スロートセクション及び出口拡大セクション通り抜ける全ガスフローは、約 2,408,820 ft³/hr (68,220 m³/hr) に増加した。

30

【0 2 5 9】

【表 1 5】

表 7E - 滞留時間 - ミキサースロートおよび拡大部		
空の中間スロートセクションの全容積	18.9 ft ³	0.5 m ³
空の出口拡大セクションの全容積	767.8 ft ³	21.7 m ³
スロートセクションを介する有効空間速度 $= (2,408,820 \text{ ft}^3/\text{hr}) / (18.9 \text{ ft}^3)$	127,792 hr ⁻¹	
拡大セクションを介する有効空間速度 $= (2,408,820 \text{ ft}^3/\text{hr}) / (767.8 \text{ ft}^3)$	3,137 hr ⁻¹	
合計滞留時間 ミキサーのスロートセクション内および 拡大セクション内	1.176 秒間	

40

50

【0260】

以上の実施例の定義によれば、この実施形態の段間滞留時間は、段間熱交換器、セラミックフォーム、及びベンチュリーミキサーの各セクションを介する滞留時間の合計であった。したがって、表7B～7Eの結果を組み合わせて、段間滞留時間は、2.56秒間であると決定された。この結果は、3秒間以下という目標段間滞留時間に適合した。

【図1a】

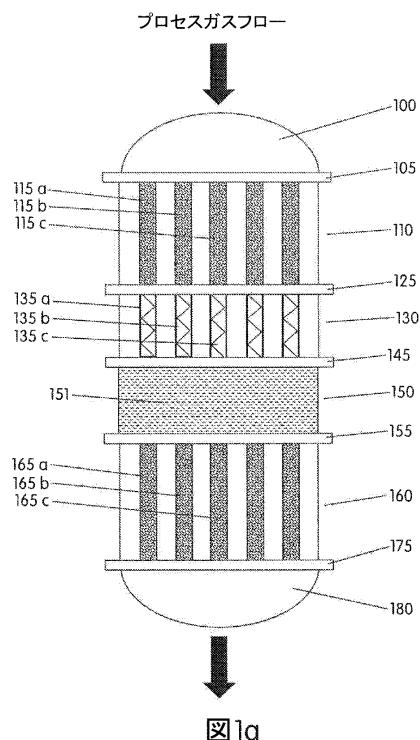


図1a

【図1b】

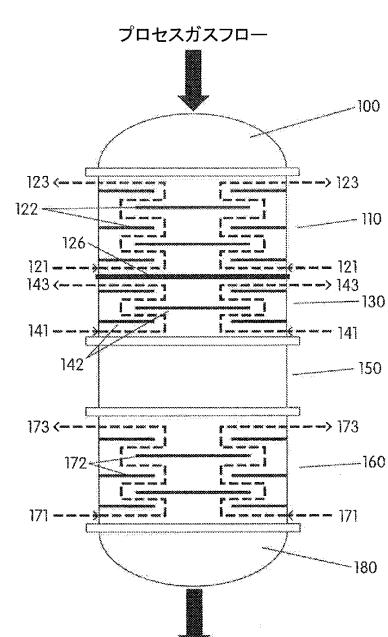


図1b

【図 1 c】

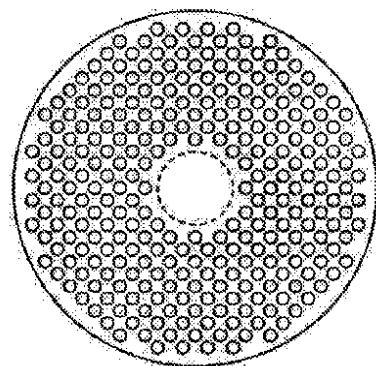


FIG. 1c

【図 1 d】

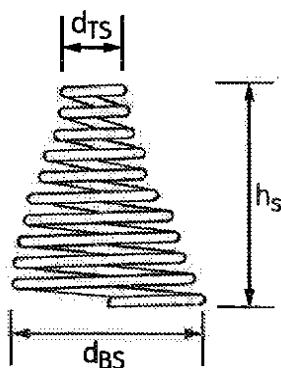


FIG. 1d

【図 1 e】

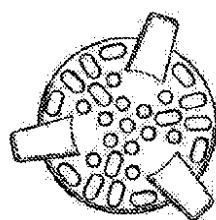


FIG. 1e

【図 2】

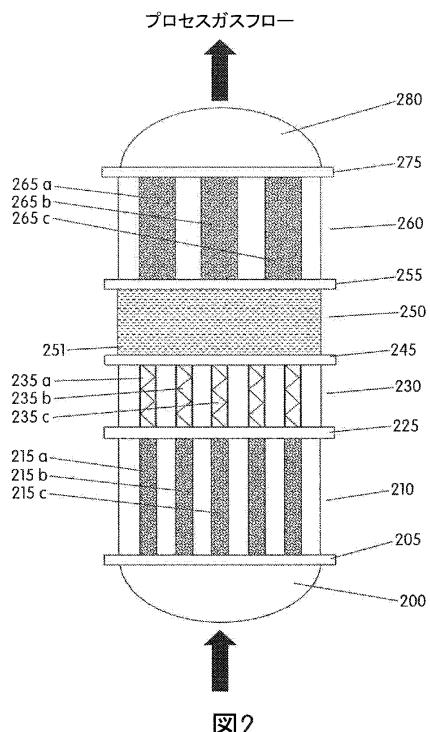


図2

【図 3 a】

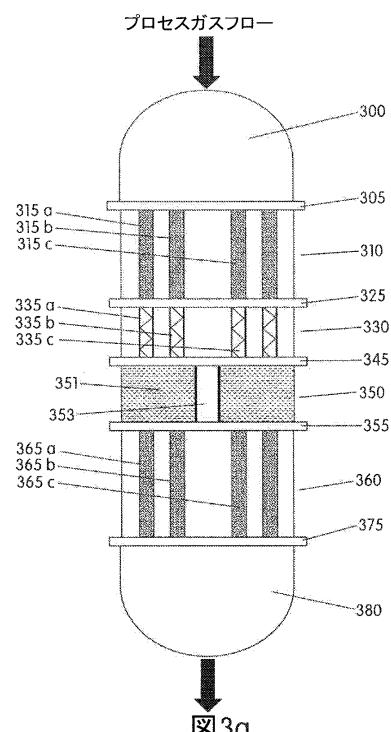


図3a

【図3b】

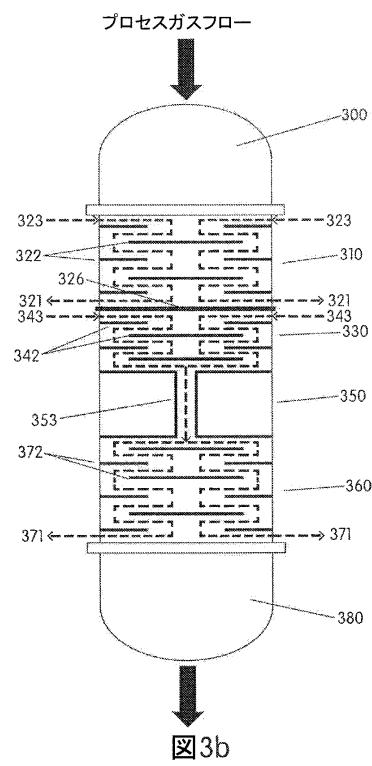


図3b

【図4】

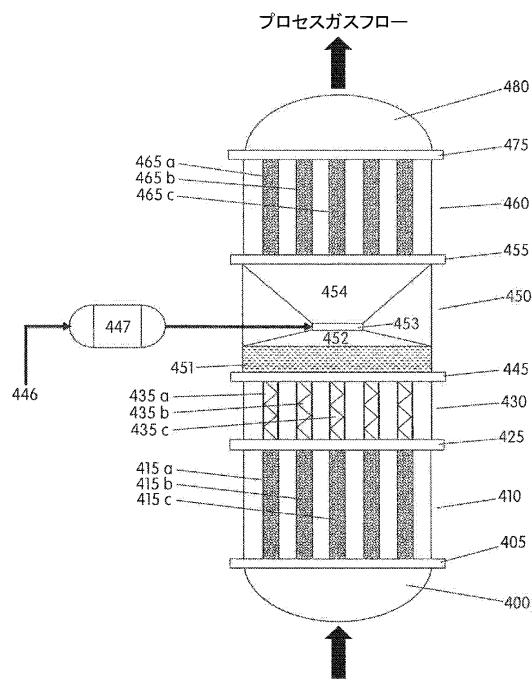


図4

【図5】

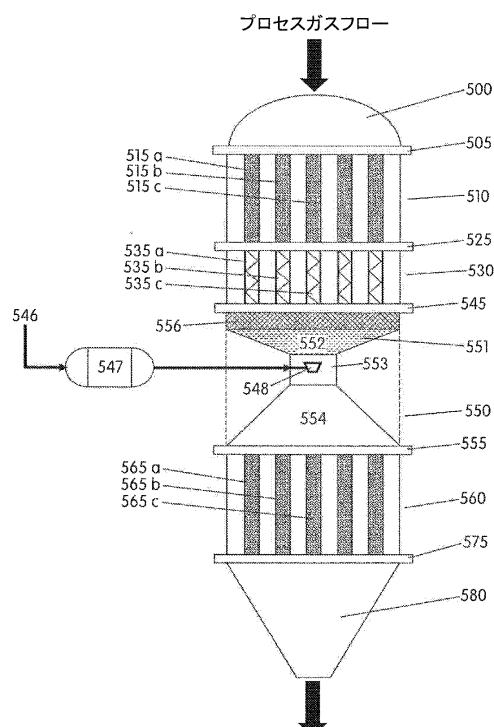


図5

【図6】

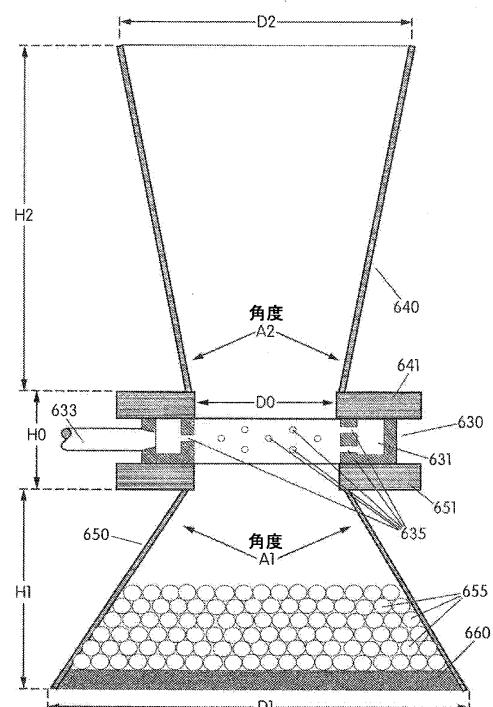
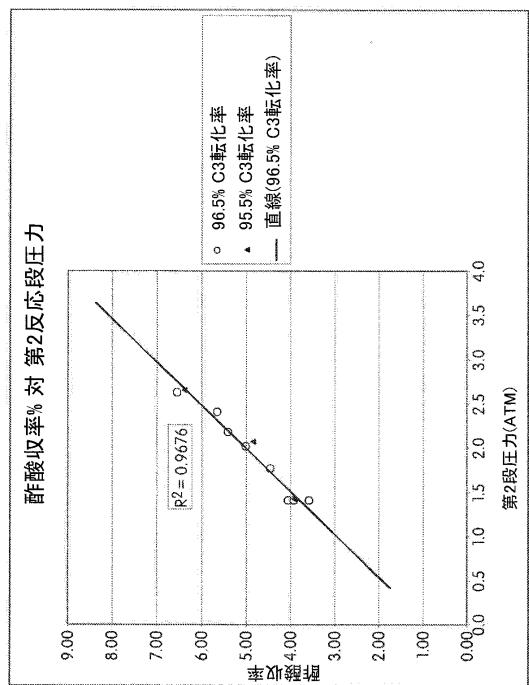


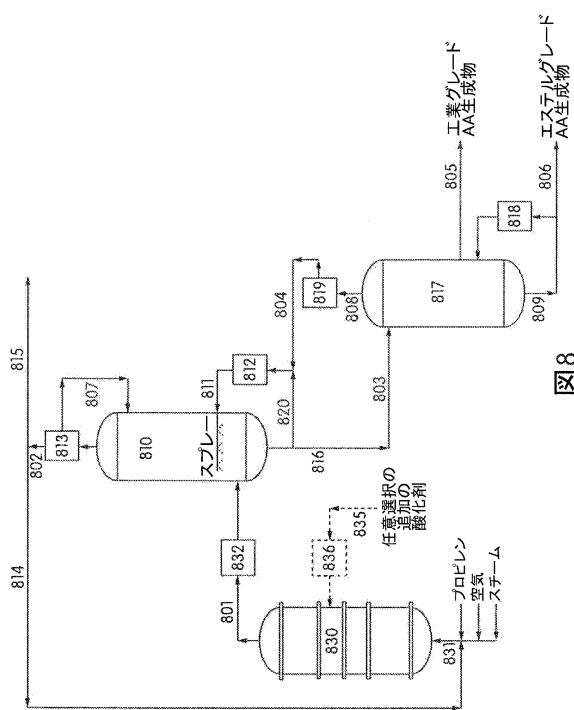
図6

【図7】



7

〔 四 8 〕



8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 01 J 23/28 (2006.01) B 01 J 23/28 Z
C 07 B 61/00 (2006.01) C 07 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 ジョン・エル・スタインバック
アメリカ合衆国7 7 5 7 3 テキサス州リーグ・シティ、エグゼタ・ロード 6 1 4 4
(72)発明者 ニコラ・デュポン
フランス国エフ - 5 7 5 0 0 サン・タヴォル、ロティスモン・レ・カプシーヌ、2 0
(72)発明者 ロジャー・エル・ラウンディ
アメリカ合衆国7 7 5 8 3 テキサス州ロシャロン、チャペル・トレース・コート 5 4 0 2

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開2 0 0 8 - 0 4 3 9 3 7 (JP, A)
特開昭5 6 - 0 7 3 0 4 1 (JP, A)
特表2 0 1 0 - 5 0 3 6 9 2 (JP, A)
特表2 0 0 9 - 5 2 4 6 3 0 (JP, A)
特開昭4 9 - 1 3 2 0 0 7 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 07 C 5 1 / 2 5
B 01 J 8 / 0 4
B 01 J 8 / 0 6
B 01 J 2 3 / 2 8
B 01 J 2 3 / 8 8 7
C 07 C 5 7 / 0 5
C 07 B 6 1 / 0 0