

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4477640号
(P4477640)

(45) 発行日 平成22年6月9日 (2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月19日 (2010.3.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 51/25 (2006.01)

C O 7 C 51/25

C O 7 C 57/055 (2006.01)

C O 7 C 57/055

A

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 C 57/055

B

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 13 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-535279 (P2006-535279)
 (86) (22) 出願日 平成16年12月21日 (2004.12.21)
 (65) 公表番号 特表2007-523054 (P2007-523054A)
 (43) 公表日 平成19年8月16日 (2007.8.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2004/003373
 (87) 国際公開番号 W02005/061414
 (87) 国際公開日 平成17年7月7日 (2005.7.7)
 審査請求日 平成18年4月18日 (2006.4.18)
 (31) 優先権主張番号 10-2003-0096476
 (32) 優先日 平成15年12月24日 (2003.12.24)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤン
 グデウングボグ・ヨイドードング・20
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 キョンス・ハ
 大韓民国・デジョン・305-751・ソ
 ーグ・マンニョンドン・(番地なし)・
 チョウォン・アパートメント・109-5
 02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固定層触媒酸化反応器における改善された熱制御システムによる不飽和酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シェルアンドチューブ型熱交換式反応器で固定層触媒部分酸化反応により不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する方法において、

不飽和酸を製造する反応領域を遮蔽板で二つ以上の空間に区画し、

区画された各シェル空間を、伝熱媒体で満たして等温または 0 ~ 5 の温度差の範囲内に保持し、

反応領域における遮蔽板で区画されたシェル空間を、軸方向に沿って領域 1、領域 2、領域 3、・・・、領域 N のように称する時、 $T_{h1} - T_{s a l t 1} \geq 130$ であり、 $T_{hN} - T_{s a l t N} \geq 110$ (N は、2 以上の整数である) であることを特徴とする製造方法。

【ここで、 T_{h1} は、第 1 のシェル空間に当たる触媒層での反応混合物の最高温度を表し、 T_{hN} は、第 N のシェル空間に当たる触媒層での反応混合物の最高温度を表す。また、 $T_{s a l t 1}$ は、第 1 のシェル空間に満たした伝熱媒体の温度を表し、 $T_{s a l t N}$ は、第 N のシェル空間に満たした伝熱媒体の温度を表す。】

【請求項 2】

シェルアンドチューブ型熱交換式反応器で固定層触媒部分酸化反応により不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する方法において、

不飽和酸を製造する反応領域を遮蔽板で二つ以上の空間に区画し、

区画された各シェル空間を、伝熱媒体で満たして等温または 0 ~ 5 の温度差の範囲内

10

20

に保持し、

遮蔽板が設けられる位置に当たる接触管内の位置に不活性物質単独または不活性物質と触媒物質との混合物からなる反応抑制層を備えることを特徴とする製造方法。

【請求項 3】

アクロレイン含有混合気体からアクリル酸を製造する方法であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

隣接するシェル空間に満たされる伝熱媒体の温度差が 0 超過 50 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 5】

遮蔽板の配設位置は、一つ以上の温度ピークを含むように設定することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 6】

温度ピークは、反応器の入口または反応領域の前部、または異なる活性を有する隣接する触媒層の境の近傍で発生することを特徴とする請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

遮蔽板が配設される位置に当たる接触管内の位置に不活性物質単独または不活性物質と触媒物質との混合物からなる反応抑制層を備えることを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 8】

反応抑制層における不活性物質の触媒物質に対する体積比は、20%乃至100%であることを特徴とする請求項 2 または 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

反応抑制層の充填高さは、遮蔽板の厚みの20%乃至500%であることを特徴とする請求項 2 または 7 に記載の製造方法。

【請求項 10】

各シェル空間に充填された伝熱媒体の温度は、相互独立的に制御が可能であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 11】

反応器の入口から注入される不飽和アルデヒドの空間速度が $50 \sim 130 \text{ hr}^{-1}$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 12】

固定層触媒部分酸化反応によりオレフィンから不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ型熱交換式反応器において、

前記反応器は、一つ以上の接触管を含み、前記接触管は、不飽和酸を主に製造する反応領域を含むか、或いは不飽和アルデヒドを主に製造する第1段階の反応領域と、不飽和酸を主に製造する第2段階の反応領域とを含み、不飽和酸を主に製造する反応領域または第2段階の反応領域は、遮蔽板で二つ以上の空間に区画され、区画された各シェル空間を、伝熱媒体で満たして等温または $0 \sim 5$ の温度差の範囲内に保持され、第2段階の反応領域における遮蔽板で区画されたシェル空間を、軸方向に沿って領域1、領域2、領域3、
・・・、領域Nのように称する時、 $T_{h1} - T_{salt1} \leq 130$ であり、 $T_{hN} - T_{saltN} \leq 110$ (Nは、2以上の整数である)であることを特徴とするシェルアンドチューブ型熱交換式反応器。

[ここで、 T_{h1} は、第1のシェル空間に当たる触媒層での反応混合物の最高温度を表し、 T_{hN} は、第Nのシェル空間に当たる触媒層での反応混合物の最高温度を表す。また、 T_{salt1} は、第1のシェル空間に満たされた伝熱媒体の温度を表し、 T_{saltN} は、第Nのシェル空間に満たされた伝熱媒体の温度を表す。]

【請求項 13】

固定層触媒部分酸化反応によりオレフィンから不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ型熱交換式反応器において、

前記反応器は、一つ以上の接触管を含み、前記接触管は、不飽和酸を主に製造する反応領域を含むか、或いは不飽和アルデヒドを主に製造する第1段階の反応領域と、不飽和酸を主に製造する第2段階の反応領域とを含み、不飽和酸を主に製造する反応領域または第2段階の反応領域は、遮蔽板で二つ以上の空間に区画され、区画された各シェル空間を、伝熱媒体で満たして等温または0～5の温度差の範囲内に保持し、遮蔽板が配設される位置に当たる接触管内の位置に不活性物質単独または不活性物質と触媒物質との混合物からなる反応抑制層を備えることを特徴とするシェルアンドチューブ型熱交換式反応器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、接触気相酸化反応により不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する工程、具体的には、アクロレインからアクリル酸を製造する工程、及び前記製造工程で使用される固定層シェルアンドチューブ型熱交換式反応器に係る。

【背景技術】

【0002】

オレフィンから不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造する工程は、代表的な接触気相酸化反応(catalytic vapor phase oxidation)に当たる。

【0003】

一般に、接触気相酸化反応は、1種以上の触媒が顆粒状に反応チューブ(接触管)に充填され、供給ガスが管を通して反応器に供給され、供給ガスが接触管内で触媒と接触して気相酸化反応を行う。反応途中で発生する反応熱は、伝熱媒体との熱交換により除去され、伝熱媒体の温度が、所定の温度に保持される。この時、熱交換のための伝熱媒体は、接触管の外面に設けられ熱交換を行う。所望の生成物を含有する反応混合物は、管を通して収集回収及び精製段階に送られる。接触気相酸化反応は、通常、高い発熱反応であるため、反応温度を特定範囲内に調節し、反応領域内の高温点(hot spot)の大きさを小さくすることが非常に重要である。

20

【0004】

オレフィンの部分酸化反応には、モリブデンとビスマスまたはバナジウム含有酸化物またはこれら酸化物の混合物が触媒として使用される。プロピレンを酸化させてアクロレインまたはアクリル酸を製造する工程、ナフタレンまたはオルトキシレンを酸化して無水フタル酸を製造したり、ベンゼン、ブチレンまたはブタジエンを部分酸化して無水マレイン酸を製造する工程が代表的である。

30

【0005】

一般に、プロピレンから二段階の接触気相部分酸化反応により最終生産物であるアクリル酸が生成される。即ち、第1段階では、酸素、希釈不活性気体、水蒸気及び任意量の触媒によりプロピレンが酸化され、主にアクロレインが製造され、第2段階では、酸素、希釈不活性気体、水蒸気及び任意量の触媒により前記アクロレインが酸化されてアクリル酸が製造される。第1段階における触媒は、Mo-Biを基本とする酸化触媒としてプロピレンを酸化し、主にアクロレインを生成する。また、一部のアクロレインは、この触媒相に酸化され続けて、アクリル酸が一部生成される。第2段階における触媒は、Mo-Vを基本とする酸化触媒にて第1段階で生成されたアクロレイン含有混合気体中から主にアクロレインを酸化し、主にアクリル酸を生成する。

40

【0006】

このような工程を行う反応器は、一つの装置で前記二段階の工程のいずれもを行うことができるか、または前記二段階の工程をそれぞれ別の装置で行うことができるような構成を有すればよい(米国特許第4,256,783号参照)。

【0007】

一方、アクリル酸を生産する業界では、前記反応器による製造生産量を高めるために、前記反応器の構成的な面を改良したり、酸化反応を引き起こすための最適の触媒を提案したり、または工程の運転面を改善するなどの、多角的な努力を注いできている。

50

【 0 0 0 8 】

その一環として、従来では、前記反応器に提供されるプロピレンの空間速度を高めたり、またはプロピレンの濃度を高めたりしていたが、この場合には、前記反応器内における酸化反応が高速で起こり、その結果、反応温度を制御することが難しいのみならず、反応器内の触媒層に対する高い高温点 (hot spot) の生成と高温点近傍での熱蓄積により高温で一酸化炭素、二酸化炭素、及び酢酸等の副産物をより多く生成し、アクリル酸の収率を落とすという不具合がある。

【 0 0 0 9 】

更に、プロピレンの高い空間速度及び高濃度を用いてアクリル酸を製造する場合、異常な温度上昇が反応器内で発生し、この結果、触媒層からの有効成分の離脱、金属成分の焼結による活性点個数の減少等のような不具合が生じ、その機能が低下することもある。

10

【 0 0 1 0 】

このように、アクリル酸の製造に際する当該製造反応器における反応熱の制御は、高い生産性の確保のためにはなにより重要であり、特に、触媒層に対する高温点及びこの近傍での熱蓄積を抑え、この高温点による反応器のランナウェイ (run away; 発熱反応が激しくて反応器が制御されないか、または反応器が爆発する状態) に走らないように反応器を効率よく制御する必要がある。

【 0 0 1 1 】

従って、高温点及び高温点の近傍での熱蓄積を抑えることにより、触媒を長寿命化させて副反応を抑えることで収率を向上することは非常に重要であり、これを達成するために様々な試みが行われてきた。

20

【 0 0 1 2 】

基本的な方法は、反応物の進行方向 (以下、軸方向) に沿って活性を調節した複数の段階の触媒層を構成することであって、高温点が発生する反応器の入口側には、低い活性を有する触媒層を使用し、出口側に向かうにつれて活性が徐々に高くなる触媒層を構成する方法がある。広く知られている活性調節方法としては、触媒物質と不活性物質とを混ぜて各種の活性を有する触媒粒子を製造する方法 (例えば、US 特許第 3,801,634、日本国特許第 53-30688B、日本国特許第 63-38831)、アルカリ金属種を変えたり量を調節することで活性及び選択度を調節する方法 (例えば、US 特許第 6,563,000)、触媒粒子の占有体積を調節することで活性を調節する方法 (例えば、US 特許第 5,719,318)、触媒を製造するに際する焼成温度の調整により活性を調節する方法 (例えば、US 特許第 6,028,220) 等が代表的である。これらの方法は、それなりの効果があるものの、依然として補完すべきところがある。

30

【 0 0 1 3 】

また、前記技術をより効率よく用いるためには、反応が起こる反応装置系を発熱の激しい酸化反応に適するように設計する必要がある。特に、激しい発熱による触媒の不活性化を抑えるためには、高温点での過度に高いピーク温度、高温点の近傍での熱蓄積、及びランナウェイが制御できる効率的な熱制御システムの構築が必須的である。効率よい熱制御システムの構築のために多孔遮蔽板の導入 (例えば、US 特許第 4,256,783、ヨーロッパ特許第 293224A、日本国特許第 52-83936)、各種のバッフルの配設による溶融塩の循環経路の設定 (例えば、US 特許第 3,871,445)、冷却熱交換器を統合した酸化反応器の設計 (例えば、US 特許第 3,147,084)、改善された熱交換システムによる多段階熱制御構造 (例えば、韓国特許出願番号第 10-2002-40043、海外特許出願番号 PCT/KR02/02074) 等についての研究が進められてきている。

40

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

前記のように接触気相酸化反応は、高温で行われるのみならず、反応熱の激しい発熱反応であるため、反応器の入口の周辺での非常に高い高温点の発生、またはその近傍での熱

50

蓄積により選択度が悪くなり、更には、長期的には、触媒の性能を顕著に落としかねない。特に、高温点の温度が触媒の焼成温度を超えれば、触媒の寿命が短縮し、全体の触媒層の取替え時期を早めるため、経済的損失を被らなければならない。しかも、充填された触媒層の活性が低下し、伝熱媒体（溶融塩）の温度を上げることで落ちた活性を補償しようとする場合、高温点での温度または高温点での熱蓄積も同時に上昇するため、これに対する対策を講じなければならない。

【 0 0 1 5 】

主に不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する第２段階の反応領域に使用される触媒は、通常、300～500 で焼成されるため、触媒層の最高ピーク温度が製造時の焼成温度を超えれば、当該触媒層の劣化が起こり、これが収率の減少につながるため、触媒層を複数の反応空間に分け、各反応領域のピーク温度を管理することができる製造工程及び反応器の構造が必要である。

10

【 0 0 1 6 】

また、本発明者らの数年にわたる実験によれば、第２段階の反応器にアクロレインの転換率が95%を超える高活性の触媒を充填して軸方向に沿う独立的な温度調節なしに運転した場合、触媒層の前半部に触媒の焼成温度に近い高温点が発生するようになる。

【 0 0 1 7 】

本発明者らは、オレフィンから不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造する固定層シェルアンドチューブ型熱交換式反応器において、第１段階の反応領域において生成されたアクロレイン含有混合気体を接触気相酸化させる第２段階の反応領域を遮蔽板により軸方向に沿って二つ以上の領域に分け、第２段階の反応領域における相互独立的に分けられたシェル空間（shell-space）に満たされた伝熱媒体の温度を触媒の活性と反応度合いに適するように設定した結果、高温点及び高温点の近傍での熱蓄積を抑えることができるということを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【 0 0 1 8 】

本発明は、分けられたそれぞれの反応領域内において触媒層の最大ピーク温度と該領域に当たるシェル空間に満たされた伝熱媒体の温度との差を制御することにより、活性の非常に高い触媒を使用して運転しても熱的に安定し且つ収率が低下することなく運転できる製造工程及び改善された熱交換式反応器を提供しようとする。

【 0 0 1 9 】

更に、本発明は、遮蔽板が配設された位置での発熱量の除去を容易にするために反応抑制層を挿入することを特徴とする製造工程及びシェルアンドチューブ型熱交換式反応器を提供しようとする。

30

【 0 0 2 0 】

本発明は、シェルアンドチューブ型熱交換式反応器(shell-and-tube heat exchanger type reactor)で固定層触媒部分酸化反応により不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する工程において、より詳しくは、アクロレインからアクリル酸を製造する工程において、不飽和酸を製造する反応領域を遮蔽板(partition)で二つ以上の空間に区画し、区画された各シェル空間を、伝熱媒体で満たして等温または0～5 の温度差の範囲内に保持し、伝熱媒体の温度と高温点での温度との差を制限して運転すること、及び/または遮蔽板が配設された位置に反応抑制層を挿入することを特徴とする製造工程を提供する。

40

【 0 0 2 1 】

また、本発明は、固定層触媒部分酸化反応によりオレフィンから不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ型熱交換式反応器において、前記反応器は、一つ以上の接触管を含み、各接触管は、不飽和アルデヒドを主に製造する第１段階の反応領域と、不飽和酸を主に製造する第２段階の反応領域のいずれかを含むか、または双方を含み、第２段階の反応領域が、遮蔽板で二つ以上の空間に区画され、区画された各シェル空間を、伝熱媒体で満たして等温または0～5 の温度差の範囲内に保持され、伝熱媒体の温度と高温点での温度との差を制限して運転すること、及び/または遮蔽板が配設された位置に反応抑制層を挿入することを特徴とするシェルアンドチューブ型

50

熱交換式反応器を提供する。

【0022】

ここで、区画された各シェル空間は、接触管、シェル、遮蔽板、チューブシート等で囲まれた内部空間を意味する。

【0023】

1. 遮蔽板の配設

反応器内の伝熱媒体(heat transfer medium)を均一に循環させることだけでは接触気相酸化反応の反応熱を十分に制御することができず、大きい高温点がしばしば発生して、反応器内において局所的に過度な酸化反応を引き起こす。その結果、望ましくない燃焼反応が増大し、目的とする製造物の収率を下げる。しかも、高温点の存在による高温に触媒が常に局部的に曝されるため、触媒の寿命が短くなる。

10

【0024】

また、遮蔽板なしに伝熱媒体の温度を軸方向に沿って連続して変化させる場合、接触酸化反応による反応熱を除去、または、熱蓄積を抑えるためには多くの手間がかかり、所望する温度プロファイルに精度よく設定することは非常に難しい。しかも、使用される触媒の種類と活性の度合いによって高温点はその大きさと位置が変化する。

【0025】

従って、本発明は、触媒の特性と反応性を考慮して高温点及びその近傍での熱蓄積を抑え、発熱量を構造的に制御できるように遮蔽板を用いた熱制御システムを使用する。

【0026】

20

遮蔽板の位置は、高温点の発生位置を精度よく予測し設定することが好ましい。

【0027】

本発明は、温度プロファイルの特性分析に基づいて一つ以上の温度ピークを含むように遮蔽板の位置を設定することにより、高温点及び高温点の近傍での熱蓄積が問題となる領域を独立的な熱制御空間において集中的に熱制御することができ、温度プロファイルの特性が変化してもそれに対応して適宜対処することができる。

【0028】

高温点は、最高温度ピークが発生する地点であって、触媒相接触気相酸化反応による反応熱の発生により生成され、反応物の組成、反応物の流速(L/min)、伝熱媒体の温度等の因子により決められ、一定の工程条件で一定の位置と大きさを有する。しかし、これは、経時的に触媒の活性が変われば、高温点の位置及び高温点での温度ピークが変わることもある。

30

【0029】

大概、各触媒層毎に一つ以上の高温点を有する。第2段階の反応領域で熱制御が問題とされる部分は、主反応物である不飽和アルデヒド(アクロレイン)と分子酸素の濃度の高い第2段階の酸化反応触媒層の前部、および第2段階内でも二つの層以上に充填された構造における活性の異なる隣接する触媒層との境の近傍から発生する高温点である。

【0030】

前述遮蔽板の位置は、高温点及び高温点による熱蓄積が問題とされる地点または各領域における発熱量を最大限に除去可能な地点に配設することが好ましい。

40

【0031】

2. 伝熱媒体

本発明の製造工程及び熱交換式反応器における前記区画された各シェル空間内の伝熱媒体の温度は、できれば等温に近く設定し、発熱量と伝熱媒体の伝熱能力によって、区画された各シェル空間に含まれる触媒層の両端部に当たる伝熱媒体の温度差が0~5であることが好ましく、0~3であることがより好ましい。

【0032】

第2段階の反応領域における隣接するシェル空間内の伝熱媒体の温度差は、軸方向からみて0 超過50 以下に設定することが好ましく、5~15 の温度差がより好ましい。

50

【0033】

伝熱媒体の例としては、非常に大きな粘性を有する媒体、例えば、溶融塩 (molten salt) が挙げられ、溶融塩は、主に硝酸カリウム及び亜硝酸ナトリウムとの混合物から構成される。他の伝熱媒体の例としては、フェニルエーテル媒体 (例えば、“Dowtherm”)、ポリフェニル媒体 (例えば、“Therm S”)、hot oil、ナフタレン誘導体 (S.K.oil)、水銀等が挙げられる。

【0034】

伝熱媒体の流速を調節することにより反応器内の各シェル空間における反応をほぼ同一の伝熱媒体の温度で行うことができる。

【0035】

遮蔽板で区画された各シェル空間に満たされる伝熱媒体の温度を反応物の進行方向 (以下、軸方向) に沿って異ならせて設定すれば、触媒層の反応性が温度の大きさに比例して変化する。

【0036】

本発明では、遮蔽板を用い、伝熱媒体の温度を調節した多段熱制御システムを適用することにより、同一の大きさ、同一の形状、また同一の活性を有する触媒層でも効率よく且つ安定してアクリル酸を製造する工程及び反応器を提供することができる。

【0037】

各区画されたシェル空間内の伝熱媒体 (molten salt または heat transfer salt) の温度は、触媒が最適の活性を有するように設定することが好ましい。

【0038】

本発明では、高い不飽和アルデヒド濃度、または高い不飽和アルデヒド空間速度下において、各段階の接触管内におけるまたは一つの接触管内の各段階における高温点及び高温点の近傍での熱蓄積を抑えるために、伝熱媒体の温度を軸方向に沿って変化させることにより、過度な発熱反応による触媒の損傷を軽減し、副反応による収率の減少を抑え、結果として、収率を向上することができる。

【0039】

前述した伝熱媒体の軸方向の温度調節は、次のように行うことが好ましい。触媒層の温度プロファイル进行分析して高温点の位置と高温点でのピークの大きさを定量的に分析し、高温点の発生する区画の反応領域では最低活性温度に近く伝熱媒体の温度を設定し、高温点での熱蓄積が然程問題とされないその他の領域では、本発明において許容する最大限の温度まで伝熱媒体の温度を引き上げることで最大の収率を得、温度プロファイルの分析をフィードバックし続けることで最適の条件になるように工程条件を設定する。

【0040】

一般に、反応物の濃度が高く反応圧力の高い反応器の前端部において反応性が最も活発であるため、反応器の前部では相当の大きさの高温点が形成され、この高温点の形成される位置に当たるシェル空間内の伝熱媒体の温度を最低活性温度まで下げることによって、反応性は然程落とすことなく高温点の大きさを抑え、高温点の近傍での熱蓄積を防止することが好ましい。

【0041】

本発明の一実施態様は、不飽和アルデヒドを分子相酸素、希釈不活性気体、蒸気、選択的に反応後に吸収塔で吸収できなかったガス中の一部の再循環されたガス (recycled off-gas) 等と共に触媒を使用して不飽和酸を製造するに際し、不飽和アルデヒド含有気体から不飽和酸を製造する第2段階の反応領域において反応器を軸方向に沿って二つ以上の領域に分けて相互独立的なシェル空間に区画し、触媒層の活性と反応度合いを適切に調節して、本発明で提示した温度差の制限範囲内で運転できるように伝熱媒体の温度を設定したことである。

【0042】

主にアクロレインからアクリル酸が生成される第2段階の反応領域において、活性を有

10

20

30

40

50

する触媒層の温度は、約 260 ~ 360 であり、伝熱媒体の温度は、約 260 ~ 330 に設定される。この時、アクリル酸の他、未反応アクロレイン、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気、酢酸、未反応プロピレン及び少量の副産物が出口から出る。第 2 段階の反応は、高温で進められるのみならず、激しい発熱反応であって、アクロレインのグラム - モル (g - m o l) 当たり約 60 k c a l の熱量が発生し、高温点での温度は、310 ~ 350 に達する。

【0043】

例えば、第 2 段階の反応領域に当たるシェル空間を三つの独立的な空間に分けるとすれば、シェル空間内に接触管軸と垂直に二つの遮蔽板が配設され、伝熱媒体の温度が独立的に制御される三つのシェル空間に分けられた構造が提供され、各空間に満たされた伝熱媒体の温度を入口から出口に向かって軸方向に沿ってそれぞれ 310、305、315 といったように設定することができる。

10

【0044】

3. 伝熱媒体の温度調節

本発明は、複數に区画されたシェル区間の伝熱媒体の温度を触媒の活性と反応度合いに適するように設定する方式で、第 2 段階の反応領域における遮蔽板で区画されたシェル空間を軸方向に沿って領域 1、領域 2、領域 3、・・・、領域 N のように称する時、 $T_{h1} - T_{salt1}$ 130 になるように、好ましくは、 $T_{h1} - T_{salt1}$ 75 になるように、また、 $T_{hN} - T_{saltN}$ 110 になるように、好ましくは、 $T_{hN} - T_{saltN}$ 70 になるように (N は、2 以上の整数である) 各伝熱媒体の温度を設定することを特徴とする。

20

【0045】

ここで、 T_{h1} は、第 1 のシェル空間に当たる触媒層での反応混合物の最高温度 (触媒層の最高温度) を表し、 T_{hN} は、第 N のシェル空間に当たる触媒層での反応混合物の最高温度 (触媒層の温度) を表す。また、 T_{salt1} は、第 1 のシェル空間に満たした伝熱媒体 (溶融塩) の温度を表し、 T_{saltN} は、第 N のシェル空間に満たした伝熱媒体の温度を表す。

【0046】

遮蔽板により区画された各シェル空間の伝熱媒体の温度を前記提示した温度差の制限範囲に設定すれば、触媒の活性と反応度合いが適切に調節され、高温点及びこの近傍での熱蓄積を抑えることができる。

30

【0047】

第 1 のシェル空間では、反応物の濃度及び圧力が高く触媒層のピーク温度と溶融塩の温度との差がそれ以降のシェル空間のそれより大きいため、当然の如く、第 1 のシェル空間での温度差の範囲がそれ以降のシェル空間のそれより大きい。しかし、本発明の方法は、第 1 のシェル空間でのピーク温度の大きさを最小化しつつ、それ以降のシェル空間でも温度差の範囲に制限を設けることで局部的に過度な発熱を抑え、全体としての温度プロファイルの形態が緩やかになる方法であり、前記制限範囲は、本発明者らの多年間にわたる多様な実験の結果である。

【0048】

かかる制限範囲を設けずに運転を行えば、高温点での触媒焼結、重要金属成分の離脱、副産物の増大等を引き起こしかねなく、特に、反応器へと混合原料物質を注入する時に於ける急な発熱反応により事故につながることもあるため、本発明の方法は、安全な反応の立ち上がりと安定した運転に必須とされる技術である。

40

【0049】

4. 反応抑制層

アクリル酸のような不飽和酸を製造する商業的なシェルアンドチューブ型反応器内における接触管の数は数千から数万に至り、ここに配設される遮蔽板も相当に肉厚であって 50 ~ 100 mm に達する。第 2 段階の反応領域において二つ以上のシェル空間に分ければ、遮蔽板が配設される位置では、反応による発熱量の除去が容易ではないことから伝熱が問

50

題とされる。

【0050】

これを解決するために、本発明では、遮蔽板が配設される位置に当たる接触管の内部に不活性物質または不活性物質と触媒物質とを混ぜてなる層、即ち、反応抑制層を設けることをまた他の特徴とする。

【0051】

この反応抑制層は、第1段階と第2段階との間に高さ約400～1000mmで充填され第2段階の反応に適する反応温度まで冷却を誘導する不活性層とは異なる性格の充填層であって、伝熱が問題とされる地点での発熱を最小化するための充填層である。

【0052】

この反応抑制層における不活性物質の触媒物質に対する体積比は、20～100%が好ましく、より好ましくは、80～100%である。反応抑制層の充填高さは、遮蔽板の厚みの20～500%程度であり、より好ましくは、120～150%程度として充填層が遮蔽板の厚みに全て重なり合うことができるようにし、充填層の高さを遮蔽板の厚みより低くしなければならない場合は、最大限に多くの面積が重なり合うように充填することが好ましい。

【0053】

反応抑制層に使用される不活性物質は、不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する反応、例えば、アクロレインからアクリル酸への触媒酸化反応における不活性である物質を指し、形状は、球状、円筒状、環状、棒状、板状、鉄網状、及び適宜の大きさの塊状であれば使用可能であり、必要に応じては、これらを適当な割合で混ぜて使用してもよい。広く知られている不活性物質としては、アルミナ、シリカアルミナ、ステンレス鋼、鉄、ステアタイト、磁器 (porcelain)、各種のセラミック製品等があり、これらを混ぜて使用してもよい。

【0054】

5. 触媒層の構成

反応器内の接触管は、酸化反応のための触媒粒子が各段階別に一つ以上の層をなして構成される。

【0055】

第2段階の反応領域における触媒層は、軸方向に沿って均一な活性を有する一つの層、必要に応じては、活性の増大する方向に沿って二つ以上の層をラミネートして構成することができる。第1段階の反応領域における触媒層も同様である。

【0056】

6. 反応器の構造及び反応過程

本発明による反応器の構造をみてみれば、第2段階の反応領域で遮蔽板を用いて2層以上のシェル空間に区画し、各空間に満たした伝熱媒体の温度が互いに独立的に制御が可能な構造であり、各空間に満たした伝熱媒体の温度は、触媒の活性と反応度合いに適するように設定される。

【0057】

図1～3は、本発明のアイデアを伝えるべく考案されたパイロットの構造であって、本発明は、図面に示す内容だけに限定されるものではない。

【0058】

実際のシェルアンドチューブ型熱交換器形態の反応器は、一つの接触管を有する反応器にて温度、収率等の反応器の挙動特性をよく示すと知られており、本発明では、各反応段階に一つの接触管が配設されたパイロット実験を通じて発明の効果を述べることにする。

【0059】

以降の説明のために、第2段階の触媒層を次の通りに称し、次の手順は、反応が進められる経路と一致する。

【0060】

第2段階の反応における第1の触媒層 = 第2段階__イ層

10

20

30

40

50

第 2 段階の反応における第 2 の触媒層 = 第 2 段階__口層

第 2 段階の反応における第 3 の触媒層 = 第 2 段階__八層

...

【 0 0 6 1 】

必要に応じては、各段階における触媒層を、イ層、口層、八層、...、N 層にいくにつれて触媒の活性反応が増大する形に配設してもよい。

【 0 0 6 2 】

図 1 は、二つの段階の反応が一つの接触管において起こるように構成したパイロット反応器の構造を示しており、第 1 段階の反応領域 1 0 と、第 2 段階の反応領域 2 0 とは直列に連結されていて、反応器の入口から入ってきた反応物が第 1 段階と第 2 段階の反応を経てアクリル酸を生成するように構成する。必要に応じては、各段階の反応領域において二つ以上の相違する活性を有する触媒層（不活性物質層と反応抑制層を除く触媒層）を構成すればよい。

10

【 0 0 6 3 】

以下、各段階において活性の相違する二つの触媒層から構成されたことを基本とする反応系を例に挙げて詳細に説明することにする。

【 0 0 6 4 】

図 1 中の 1 1、2 1、2 2 は、温度の異なる伝熱媒体が入る各シェル空間（ジャケット、j a c k e t）である。図 1 に接触管の触媒層の構成を示し、充填層は、図中の下方から上方に向かって、次の手順に充填されている。

20

【 0 0 6 5 】

不活性粒子__イ層 1 6

第 1 段階の反応領域：

第 1 段階__イ層 1 4

第 1 段階__口層 1 5

不活性粒子__口層 3 1

第 2 段階の反応領域：

第 2 段階__イ層 2 4

第 2 段階__反応抑制層 2 7

第 2 段階__口層 2 5

30

【 0 0 6 6 】

前記第 1 段階__イ層と第 1 段階__口層には、同一の活性または相違する活性を有する触媒層を充填することができる。第 2 段階__イ層と第 2 段階__口層にも同様に、同一の活性または相違する活性を有する触媒層を充填することができる。第 1 段階の反応領域と第 2 段階の反応領域との間には、不活性粒子を適切に充填して（不活性粒子__口層）、第 2 段階に入る反応混合物の温度が第 2 段階__イ層の活性温度の範囲に入るようにする。第 2 段階の反応器におけるシェル空間は、二つの熱制御空間に分けられ独立的に熱制御される。図 1 において、第 2 段階の反応領域における遮蔽板 2 3 は、触媒層との境に位置する。図 1 中の 3 0 は、第 1 段階と第 2 段階の反応領域を仕切る遮蔽板であり、不活性物質層 3 1 は、反応物を第 2 段階の反応領域の触媒層 2 4 に適する温度へと誘導する充填層である。

40

【 0 0 6 7 】

図 1 中の 1 は、注入反応物の流れを示し、プロピレン、分子酸素、希釈ガス、蒸気から構成されている。図 1 中の 3 は、生成物の流れを示し、アクリル酸、希釈ガス、分子酸素、未反応プロピレン、未反応アクロレイン、少量の副産物等であって、主な生成物はアクリル酸である。本発明による第 2 段階の反応領域は、第 1 段階の反応領域を通ったアクロレイン含有混合気体（第 1 段階__口層を通過した直後の混合気体）が主供給物であって、アクロレイン、希釈ガス、分子酸素、未反応プロピレン、アクリル酸、一酸化炭素、二酸化炭素、及び少量の副産物等から構成されている。

【 0 0 6 8 】

図 1 中の 2 1 と 2 2 は、第 2 段階の反応領域における二つに分けられたシェル空間（ジ

50

ジャケット)であり、図1中の11は、第1段階の反応領域のシェル空間(ジャケット)である。

【0069】

図2は、第1段階の反応領域と第2段階の反応領域が二つの反応器にそれぞれ分離されているパイロット反応器の構造を示しており、基本的な反応器の構造と触媒の充填層の構造は、図1と同一である。

【0070】

図3は、各段階において相違する活性を有する触媒層を、二層以上に充填しようとする場合を示しており、遮蔽板が触媒層との境界から離れた位置に配設された構造であって、第2段階の反応器の入口から第2段階__口層の温度ピーク領域までを第1熱制御領域とし、第2段階の反応領域の余の区間を第2熱制御領域として分けようとする時に使用可能な方法である。このような構造は、触媒層において二つ以上の隣接するピークが存在し、これらのピークの温度を同時に一つのシェル空間(ジャケット)を用いて制御しようとする場合に適用可能である。

【0071】

例えば、第2段階__イ層と第2段階__口層において生じる温度ピークを、第1熱制御領域に満たした伝熱媒体の温度を調節することで、触媒層のピーク温度を管理すべき温度以下になるように制御することができる。図3に示すような遮蔽板の位置設定方法と触媒及び不活性物質の充填方法は、図1に示すそれと同様である。

【0072】

遮蔽板の配設位置は、充填手順からみて、先行する触媒充填層と当該触媒層との間に第1の遮蔽板を配設することができ、当該触媒層のピーク地点以降に第2の遮蔽板を配設することができる。仮に、当該触媒層が、反応器の入口または第2段階の反応領域の立ち上がり地点での第1の触媒充填層であるとすれば、当該触媒層のピーク以降に一つの遮蔽板を配設する。遮蔽板を配設してなるシェル空間は、複数個の触媒層から発生する一つ以上のピークの位置を含むようにしてもよい。

【0073】

本発明の熱制御システムは、オレフィンの酸化反応のみならず、軸方向に沿う反応の種類が異なって反応が段階別に進められる反応システム及び同種の反応が起こっても反応温度を領域別に区分して最適の温度に熱制御する必要があるシステムのいずれにも適用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0074】

以下、発明の理解を助けるために好適な実施例を例示するが、次の実施例は、本発明を例示するものであるに過ぎず、本発明の範囲が次の実施例に限定されるものではない。

【0075】

実施例1(改善された熱制御システム): 溶融塩の温度設定の変化による収率の変化及び高温点の大きさの変化1

図1に示すように、第1段階と第2段階が一つの接触管において行われるパイロット反応器を用意した。前記接触管の内径は26mmであり、第2段階の反応領域に当たる接触管には、約2670mmの触媒層を充填した。図1中の21、22は、第2段階の反応領域の分けられたシェル空間であって各シェル空間に満たされた溶融塩の温度は、それぞれ285、270に設定した。第1段階の反応領域(図1中の10)に満たされた触媒物質は、モリブデン(Mo)とビスマス(Bi)を基本とする第1段階の酸化触媒層であり、この触媒の製法は、韓国特許第0349602号(出願番号第10-1997-0045132)に記載されている。第2段階の反応領域(図1中の20)に満たされた二層の触媒物質は、モリブデンとバナジウム(V)を基本とする第2段階の酸化触媒層であって、その触媒の製法は、韓国特許第0204728号及び韓国特許第0204729号に記載されている。

【0076】

第２段階の触媒層は、入口から出口にいくにつれて触媒の活性が増大する二つの層にしてそれぞれ充填し（US 3 8 0 1 6 3 4とUS 4 8 3 7 3 6 0の触媒活性調節法を使用する）、第１の触媒の活性は、第２の触媒の活性の約８７％程度である。

【００７７】

第２段階の反応領域の触媒層は、軸方向に沿って二つの触媒をそれぞれ７００mm、１９７０mmの層にして充填した。第２の反応領域における遮蔽板の位置は、軸方向に沿って触媒層の開始部から７００mmの位置に配設した。これは、本発明者らの多年間にわたる実験研究により大概高温点が１０００mmの前に発生することを見出し、実施例１の実験条件での高温点の位置が７００mmの前に発生することを見出したことに起因するものである。遮蔽板の位置に当たる接触管内には、不活性物質層の高さが遮蔽板の厚みの１２０％になるように充填した。第１段階の反応領域から生成されたアクロレイン、アクリル酸、酸素、蒸気、不活性気体、一酸化炭素、二酸化炭素、及びその他、副産物が混合されたアクロレイン含有混合気体は、第２段階の反応領域の供給物質として反応経路を経た後、３で示すように出口から出る。第２段階の反応領域に注入される出発物質は、アクロレイン５．５％、アクリル酸０．９％、酸素５．０％、CO_xと酢酸等の副産物１．０％、及び残りとしての窒素気体から構成されている。第２段階の反応領域での空間速度は、 1500 hr^{-1} （standard temperature and pressure；STP）である。ここで、第２段階の反応領域に入る反応炭化水素であるアクロレインの空間速度は、 81 hr^{-1} であり、供給混合気体の圧力は、 $0.6\text{ kgf/cm}^2\text{ G}$ である。

【００７８】

$T_{h1} - T_{salt1}$ は４６．２ で、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は３９．９ であった。

【００７９】

第２段階の反応器における高温点での温度は３３１．２ であり、アクリル酸の収率は８４．８２％であった。副産物であるCO_x（一酸化炭素と二酸化炭素）と酢酸の収率は、それぞれ９．７３％、２．１３％であった。

【００８０】

反応抑制層（不活性物質層）では反応が起こらないため、憂慮していた伝熱効率の減少による異常な温度上昇はみせなかった。

【００８１】

実施例２（改善された熱制御システム）：溶融塩の温度設定の変化による収率の変化及び高温点の大きさの変化２

第２段階の反応領域における溶融塩の温度設定を除いては、実施例１と同一である。第２段階の反応領域における溶融塩の温度は、軸方向に沿ってそれぞれ２８０、２７０ に設定した。

【００８２】

第２段階の反応領域における高温点での温度は３２５．５ であり、アクリル酸の収率は８４．４０％であった。副産物であるCO_xと酢酸の収率は、それぞれ９．９０％、１．９５％であった。

【００８３】

$T_{h1} - T_{salt1}$ は３８．１ で、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は５５．５ であった。反応抑制層（不活性物質層）では反応が起こらないため、憂慮していた伝熱効率の減少による異常な温度上昇はみせなかった。

【００８４】

実施例３（改善された熱制御システム）：溶融塩の温度設定の変化による収率の変化及び高温点の大きさの変化３

第２段階の反応領域における溶融塩の温度設定及び前端部の圧力を除いては、実施例１と同一である。第２段階の反応領域における溶融塩の温度は、軸方向に沿ってそれぞれ２８０、２７０ に設定し、前端部の圧力は、約 $0.3\text{ kgf/cm}^2\text{ G}$ である。

【００８５】

第２段階の反応領域における高温点での温度は 335.2 であり、アクリル酸の収率は 84.13% であった。副産物である CO_x と酢酸の収率は、それぞれ 8.46% 、 1.91% であった。

【0086】

$T_{h1} - T_{salt1}$ は 27.2 で、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は 68.2 であった。

【0087】

反応抑制層（不活性物質層）では反応が起こらないため、憂慮していた伝熱効率の減少による異常な温度上昇はみせなかった。

【0088】

実施例４（活性が僅かな差を有する場合）

10

第２段階の反応領域における触媒の充填構造と温度設定を除いては、実施例１と同一である。第１段階の反応領域に満たされた触媒層は実施例１と同一である。第２段階の反応領域には、前端部 700mm と、後端部 1970mm に僅かな活性の差を有する異種の触媒を充填した。両触媒の活性は 5% 程度の差を有し、後端部の方が前端部に比べて高い活性を有する。第２段階の反応領域に当たる二つのシェル空間の熔融塩の温度は、軸方向に沿ってそれぞれ 275 、 270 に設定した。

【0089】

第２段階の反応器におけるアクリル酸の収率は 83.38% であった。副産物である CO_x と酢酸の収率は、それぞれ 10.8% 、 2.17% であった。

【0090】

20

第２段階の反応領域における領域１での高温点の温度は 321.9 、領域２での高温点の温度は 313.5 であった。 $T_{h1} - T_{salt1}$ は 46.9 で、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は 43.5 であった。

【0091】

実施例５（同じ活性を有する場合）

第１段階の反応領域には約 1200mm の触媒層を充填し、第２段階の反応領域には約 1100mm の触媒層を充填した。第２段階の触媒は、活性、大きさ、形状がいずれも同一である。第２段階に注入される反応混合物の組成は、実施例１と同じである。第２段階の反応領域に当たる二つのシェル空間の熔融塩の温度は、軸方向に沿ってそれぞれ 260 、 265 に設定した。

30

【0092】

第２段階の反応器におけるアクリル酸の収率は 84.16% であった。副産物である CO_x と酢酸の収率は、それぞれ 8.11% 、 1.80% であった。

【0093】

第２段階の反応領域における領域１での高温点の温度は 311.8 、領域２での高温点の温度は 280.5 であった。 $T_{h1} - T_{salt1}$ は 51.8 で、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は 15.5 であった。

【0094】

実施例６（同じ活性を有する場合）

第２段階の触媒活性が実施例５に比べて 130% 程度であることを除いては、実施例５と同様な反応条件でアクリル酸を製造した。

40

【0095】

第２段階の反応領域におけるアクリル酸の収率は 83.17% であった。副産物である CO_x と酢酸の収率は、それぞれ 9.11% 、 2.00% であった。

【0096】

第２段階の反応領域における領域１での高温点の温度は 333.1 、領域２での高温点の温度は 329.5 であった。 $T_{h1} - T_{salt1}$ は 73.1 で、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は 64.5 であった。

【0097】

比較例１（多段階熱制御システムを適用せずに等温で運転した場合）：熔融塩の温度設

50

定による高温点と収率の変化 1

第 2 段階の反応領域における溶融塩の温度を 275 に等温設定したことを除いては、実施例 1 と同一である。

【0098】

第 2 段階の反応領域におけるアクリル酸の収率は 83.30% であった。副産物である COx と酢酸の収率は、それぞれ 9.07%、2.16% であった。

【0099】

等温で運転される第 2 段階の反応領域における高温点は 353.9 であり、 $T_{h1} - T_{salt1}$ は、約 79 であった。

【0100】

比較例 2 (多段階熱制御システムを適用せずに等温で運転した場合) : 高活性の同一活性、同一サイズの触媒充填 1

第 2 段階の反応領域における溶融塩の温度を 275 に等温設定したことを除いては、実施例 6 と同一である。

【0101】

第 2 段階の反応領域におけるアクリル酸の収率は 82.83% であった。副産物である COx と酢酸の収率は、それぞれ 9.35%、2.40% であった。

【0102】

等温で運転される第 2 段階の反応器における高温点は 410.1 であり、 $T_{h1} - T_{salt1}$ は 135.1 であった。

【0103】

比較例 3 (多段階熱制御システムを適用したが制限温度範囲を離れた場合) : 溶融塩の温度設定による高温点と収率の変化 2

第 2 段階の反応領域を二つのシェル空間に区画し、軸方向に沿って第 1 のシェル空間での溶融塩の温度は 275、第 2 のシェル空間での溶融塩の温度は 280 に設定したことを除いては、実施例 6 と同一である。

【0104】

第 2 段階の反応領域におけるアクリル酸の収率は 81.87% であった。副産物である COx と酢酸の収率は、それぞれ 10.2%、2.42% であった。

【0105】

第 2 段階の反応領域における第 1 のシェル区間に当たる所でのピーク温度 (高温点での温度) は 407.3、第 2 のシェル空間に当たる所でのピーク温度は 391.3 であり、 $T_{h1} - T_{salt1}$ は 132.3、 $T_{h2} - T_{salt2}$ は、約 111.3 であった。

【0106】

比較例 4 (多段階熱制御システムを適用したが反応抑制層が遮蔽板の厚みの 10% である場合) : 溶融塩の温度設定による高温点と収率の変化 2

触媒層の充填構造は実施例 4 と同一であるが、遮蔽板の位置に伝熱を考慮した反応抑制層を、遮蔽板の厚みの 10% に相当する厚みにして挿入した。第 2 段階の反応領域の溶融塩の温度は、軸方向に沿って 275、270 に設定した。実施例 4 の結果と比較例 4 の結果を表 1 に表して比較した。

【0107】

比較例 5 (多段階熱制御システムを適用したが反応抑制層を使用しない場合) : 溶融塩の温度設定による高温点と収率の変化 3

反応抑制層を使用しないことを除いては実施例 4 と同一である。伝熱速度は、溶融塩の循環速度を調節する等の方法で調節することができる。第 2 段階の反応領域の溶融塩の温度は、軸方向に沿って 275、270 に設定した。実施例 4 の結果、比較例 4 の結果、比較例 5 の結果を表 1 に表して比較した。

【0108】

10

20

30

40

【表 1】

反応領域	区分	実施例 4	比較例 4	比較例 5
第 2 段階	溶融塩温度(°C)	275 270	275 270	275 270
	T_{intf} (°C)	278.0	312.7	326.3
	$T_{\text{intf}} - T_{\text{salt1}}$ (°C)	3.0	37.7	51.3
	アクリル酸収率	84.82%	83.02%	82.91%
	CO _x 収率	9.73%	10.1%	11.2%
	酢酸収率	2.13%	2.11%	2.23%
T_{intf} : 遮蔽板の位置での触媒層の温度				

【0109】

実施例 1 ~ 4 から分かるように、 $T_{h1} - T_{salt1}$ と $T_{h2} - T_{salt2}$ は、いずれの場合においても本発明で提示した 130 と 110 の制限範囲内に収まっているのみならず、好適な制限範囲である 75 と 70 であることが分かる。多段熱制御システムにおいて反応抑制層を導入し、複合的な触媒充填層を使用した実施例と比較例とを比べてみれば、実施例の収率が比較例のそれより高い収率を示すことが分かる。

【0110】

特に、実施例 1 と改善された熱制御構造なしに施した比較例 1 とを比べてみれば、実施例 1 の最終製品であるアクリル酸の収率が比較例のそれに比べて約 1.5% 高いことが分かる。

【0111】

そして、比較例 1 は、 $\Delta T (T_h - T_{salt})$ 値が本特許で提示した好適な値の 75 を超えた場合であって、二酸化炭素、酢酸等の副産物の増大と未反応アクロレインの増加により最終生産物であるアクリル酸の収率が 1.5% 程落ちたことが分かる。

【0112】

のみならず、比較例 2 のように高活性を有するより小粒の触媒を使用して $\Delta T (T_h - T_{salt})$ 値が本発明で提示した範囲の 130 を超えた場合、実施例 6 に比べて収率が顕著に落ちたことが分かる。

【0113】

比較例 3 は、第 2 段階の反応領域を二つの反応温度域に区画し、軸方向に沿って温度設定を異ならせた。 $T_{h1} - T_{salt1}$ と $T_{h2} - T_{salt2}$ のいずれも提案した範囲の 130 と 110 をそれぞれ離れた場合であって、実施例 6 に比べて収率が更に顕著に落ち、副産物である CO_x の量が 1% 程増加したことが分かる。

【0114】

表 1 は、遮蔽板の挿入により伝熱が悪くなることを解決するための実験の結果を表している。実施例 4 は、遮蔽板が入っている位置に反応抑制層を挿入して実験を行った実施例である。比較例 4 は、反応抑制層の厚みが遮蔽板の厚みの 10% であることを除いては、実施例 4 と同一である。比較例 5 は、遮蔽板の位置に反応抑制層を挿入していないことを除いては、実施例 4 と同一である。表 1 によく表しているように、伝熱が問題とされる遮蔽板の位置における温度制御が容易ではないことから、比較例 4 では、塩の温度に比べて 37.7 の温度上昇が、比較例 5 では、51.3 の温度上昇が起こって、実施例 4 とは大差をみせ、特に比較例 5 では、 T_{intf} (遮蔽板の位置での触媒層の温度) が触媒層内の高温点の温度に近接していることが分かる。これは、遮蔽板の近傍における伝熱が悪いことに起因する発熱反応による熱蓄積が主な原因であることと考えられる。反応抑制

層を使用しないと、熱蓄積だけが問題とされることではなく、反応抑制層が十分に確保できていない比較例 4 と 5 から分かるように、最終製品であるアクリル酸の収率も実施例 4 に比べて劣ってしまう。これは、遮蔽板の位置での反応熱が逃げ難いため異常に温度が上昇し、結局のところ選択度が落ち、相対的に副産物の量が増すことを意味する。

【0115】

また、実施例 5 の結果から分かるように、同一の活性を有する一種の触媒を使用する単純な実験でも収率のみならず、高温点及びその近傍での伝熱が問題とされないことをみせた。

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明によれば、2 段階で進められるオレフィンの酸化反応による不飽和酸を製造するに際して、改善された熱制御システムを提案して高負荷反応条件下でも先行技術の長所を十分に応用することができる構造の反応器システムを設計することができ、この熱制御システムを用いれば、高温点の発生または高温点での熱蓄積が抑えられ、この結果、高い生産性で不飽和酸を製造することができ、また、触媒を長寿命化することができる。

【0117】

本発明は、各反応領域における触媒層の最高温度と伝熱媒体（溶融塩）の温度との差を制御することにより、触媒が軸方向に沿って均一な活性をもち、これにより、高温点での熱蓄積を抑え、且つ副反応を抑え、収率の低下を抑えることができる。

【0118】

従って、本発明は、高い不飽和アルデヒドの濃度または高い不飽和アルデヒドの空間速度でのみならず、第 2 段階の反応器に充填される触媒の活性を調整することなく安定して運転を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0119】

【図 1】一つの接触管内において第 1 段階の反応及び第 2 段階の反応が順次的に行われるパイロット反応器における触媒層の構成及び遮蔽板の位置を示す模式図である。第 2 段階の反応領域における遮蔽板が触媒層との境に配設されている。

【図 2】二つの接触管からなるパイロット反応器の構造と接触管内の触媒層の構成及び遮蔽板の位置を示す模式図である。第 1 段階の反応及び第 2 段階の反応がそれぞれ一つの反応器で行われ、第 2 段階の反応器における遮蔽板が触媒層との境に配設されている。

【図 3】二つの接触管からなるパイロット反応器の構造と接触管内の触媒層の構成及び遮蔽板の位置を示す模式図である。第 1 段階の反応及び第 2 段階の反応がそれぞれ一つの反応器で行われ、第 2 段階の反応器における遮蔽板の位置が触媒層との境ではない場合である。

【図 4】二つの接触管からなるパイロット反応器の構造と接触管内の触媒層の構成を示す模式図である。第 1 段階の反応及び第 2 段階の反応がそれぞれ一つの反応器で行われ、遮蔽板が配設されていないパイロット反応器の構造を示している。

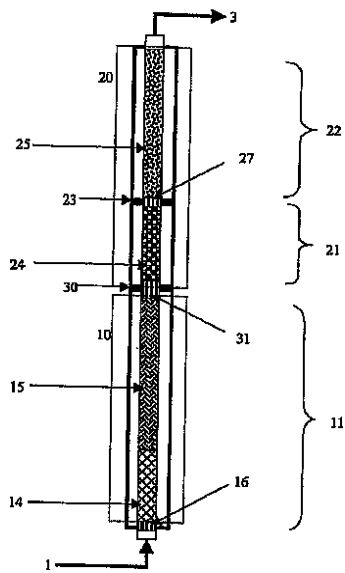
10

20

30

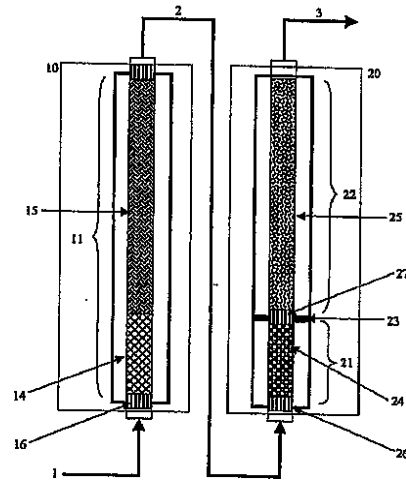
【図 1】

FIG. 1



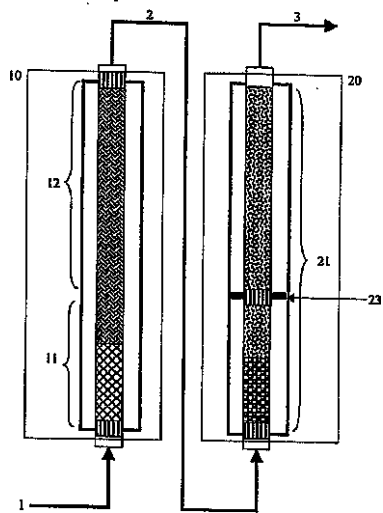
【図 2】

FIG. 2



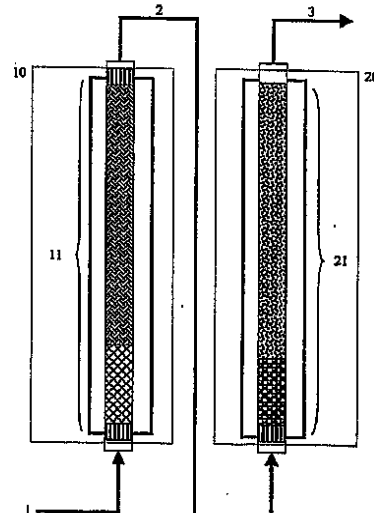
【図 3】

FIG. 3



【図 4】

FIG. 4



フロントページの続き

- (72)発明者 ギョン・ヨン・キム
大韓民国・グワンジュ・501-190・ドン・グ・ハク・ドン・719-34・ムデン・パーク
・マンション・2-203
- (72)発明者 ソン・ビル・カン
大韓民国・デジョン・302-122・ソ・グ・ダウンサン2・ドン・(番地なし)・ヒャンチョ
ン・アパートメント・107-1103
- (72)発明者 プー・ゴン・ウー
大韓民国・デジョン・305-340・ユソン・グ・ドリョン・ドン・(番地なし)・エルジー・
ケミカル・アパートメント・8-401

審査官 神野 将志

- (56)参考文献 特開平09-117664(JP,A)
特開平11-130722(JP,A)
特開2001-129384(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/25、57/055