



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월23일  
(11) 등록번호 10-2267815  
(24) 등록일자 2021년06월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 8/04 (2006.01) B01J 8/06 (2006.01)  
C07C 51/215 (2006.01) C07C 51/235 (2006.01)  
C07C 51/25 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B01J 8/0453 (2013.01)  
B01J 8/065 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7016530(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년08월20일  
심사청구일자 2020년07월07일
- (85) 번역문제출일자 2020년06월09일
- (65) 공개번호 10-2020-0070429
- (43) 공개일자 2020년06월17일
- (62) 원출원 특허 10-2015-7010626  
원출원일자(국제) 2013년08월20일  
심사청구일자 2018년08월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/055689
- (87) 국제공개번호 WO 2014/046829  
국제공개일자 2014년03월27일
- (30) 우선권주장  
61/704,636 2012년09월24일 미국(US)  
13/652,522 2012년10월16일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
US04518574 A  
(뒷면에 계속)

- (73) 특허권자  
알케마 인코포레이티드  
미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
- (72) 발명자  
드커시 마이클 에스.  
미국 텍사스주 77059 휴스턴 피누트 베이 코트 15411  
스테인바흐 존 엘.  
미국 텍사스주 77573 리그 시티 엑세서터 로드 6144  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 17 항

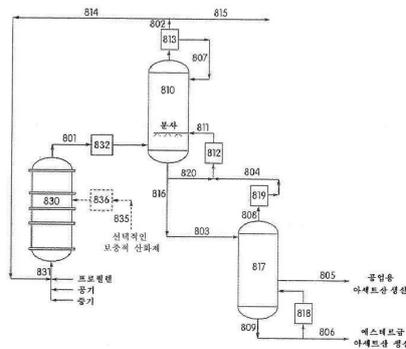
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 방오성이 개선된 셀 앤드 튜브형 산화 반응기

(57) 요약

본 개시 내용은 단일 셀 개방형 단간 반응기("SSOI")에 관한 것이다. 본 SSOI는 제1 반응단, 단간 열 교환기, 개방형 단간 영역 및 제2 반응단을 포함한다. SSOI는 상향류 또는 하향류 작동을 위해 구성될 수 있다. 뿐만 아니라, SSOI의 개방형 단간 영역은 보충적 산화제 공급물을 포함할 수 있다. 개방형 단간 영역이 보충적 산화제 공급물을 포함할 때, SSOI는 보충적 산화제 혼합 조립체를 추가로 포함할 수 있다. 프로필렌의 산화를 통하여 아크릴산을 제조하는 방법도 또한 개시되어 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

*B01J 8/067* (2013.01)  
*C07C 51/215* (2013.01)  
*C07C 51/235* (2013.01)  
*C07C 51/252* (2013.01)  
*B01J 2208/00221* (2013.01)  
*B01J 2208/00849* (2013.01)  
*B01J 2208/0092* (2013.01)  
*B01J 2208/025* (2013.01)  
*B01J 2219/30226* (2013.01)

(72) 발명자

**뒤퐁 니콜라**

프랑스 에프-57500 생 아블드 로티스망 레 카뤼생  
20

**라운디 로저 엘.**

미국 텍사스주 77583 로샤론 채플 트레이스 코트  
5402

(56) 선행기술조사문헌

US06384274 B1  
US20060099131 A1  
US20080021242 A1  
US20090253934 A1  
US04873368 A

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

a) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제1 셸 앤드 튜브형(shell-and-tube) 반응단(여기서, 제1 반응단의 반응 튜브들은 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 생산하기 위한 제1 촉매를 포함함);

b) 단간(interstage) 열 교환기;

c) 개방형 단간 영역; 및

d) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제2 셸 앤드 튜브형 반응단(여기서, 제2 반응단의 반응 튜브들은 아크롤레인을 산화시켜 아크릴산을 생산하기 위한 제2 촉매를 포함하고; 제2 반응단의 반응 튜브들의 직경은 22.3 mm (0.878 in) 초과임);

을 공정 흐름 순서로 포함하는, 프로필렌으로부터 아크릴산을 생산하기 위한 단일 셸 개방형 단간 반응기.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 개방형 단간 영역은 보충적 산화제 공급 라인을 포함하는 반응기.

**청구항 3**

제2항에 있어서, 상기 개방형 단간 영역은 보충적 산화제 혼합 조립체를 추가로 포함하는 반응기.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 상기 보충적 산화제 혼합 조립체는 보충적 산화제 공급 라인들과, 선택적으로는 산화제 열 교환기, 및 벤츄리 혼합기를 포함하는 반응기.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 벤츄리 혼합기는

a) 유입구 수축성 구획;

b) 하나 이상의 배합 부재를 포함하는 중간 스롯(throat) 구획; 및

c) 유출구 확대 구획

을 포함하는 반응기.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 하나 이상의 배합 부재는 노즐, 주입기, 가스-가스 혼합 부재, 분배기, 흡출기, 코안다-효과 혼합 부재, 스파저, 고정 혼합 부재, 배출기(eductor), 랜스 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 반응기.

**청구항 7**

제5항에 있어서, 상기 유입구 수축성 구획은 벌크 공극률이 50% 미만인 미립자형 비활성 재료를 포함하는 반응기.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 개방형 단간 영역은 적어도 부분적으로 하나 이상의 비활성 재료로 충전되어 있는 반응기.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 하나 이상의 비활성 재료의 표면적 대 벌크 용적 비는  $78.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$  ( $24 \text{ ft}^2/\text{ft}^3$ ) 이상인 반응기.

**청구항 10**

제8항에 있어서, 상기 하나 이상의 비활성 재료는 총 표면적이  $2790 \text{ m}^2$  ( $30,000 \text{ ft}^2$ ) 이상이 되기에 충분한 양으로 존재하는 반응기.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 제1 촉매는 몰리브덴, 비스무트 및 철의 산화물들로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 반응기.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 제2 촉매는 몰리브덴 및 바나듐의 산화물들로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하는 반응기.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 단간 열 교환기는 85% 이상의 공극률을 갖는 삽입물들을 포함하는 반응기.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 제2 촉매의 질량은 상기 제1 촉매의 질량의 0.95배 내지 1.65배인 반응기.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 제2 촉매의 질량은 상기 제1 촉매의 질량의 1.25배 내지 1.6배인 반응기.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 단간 열 교환기는 단간 열 교환기를 빠져나가는 공정 가스의 온도를  $240^\circ\text{C}$  내지  $280^\circ\text{C}$ 의 범위로 유지시킬 수 있는 반응기.

**청구항 17**

제1항의 반응기 내에서 프로필렌을 산화시키는 단계를 포함하는, 아크릴산을 제조하는 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 셸 앤드 튜브형 산화 반응기 및 프로필렌의 산화를 통하여 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 프로필렌의 고정층 촉매 산화에 의한 아크릴산의 제조는 널리 행하여지고 있으며, 프로필렌을 중간체인 아크롤레인으로 산화시킨 다음, 아크롤레인을 아크릴산으로 추가로 산화시키는 단계를 포함한다. 이러한 2단 산화 공정을 가속화하기 위해 다수의 고체 입자형 촉매들이 개발되어 오고 있으며, 이들 촉매들을 제조하는 방법은 문헌에 잘 기록되어 있다.

[0003] 일반적으로 아크릴산 제조에 있어서 상업적 규모의 제조 설비들은 조성에 있어서 확연히 차이가 나는 촉매 2개, 즉 1단 촉매 및 2단 촉매를 사용한다. 1단 촉매들(본원에서는 "R1 촉매"라고 칭하여짐)은 일반적으로 몰리브덴과 비스무트를 포함하고, 선택적으로는 철을 포함하는 혼합 금속 산화물("MMO") 촉매로서, 프로필렌으로부터 아크롤레인으로의 전환을 촉진하는 데 사용된다. 2단 촉매(본원에서는 "R2 촉매"라고 칭하여짐)도 또한 혼합 금속 산화물("MMO") 촉매이지만, 이 2단 촉매는 일반적으로 몰리브덴과 바나듐을 포함하고, 아크롤레인으로 부터 아크릴산으로의 전환을 촉진하는 데 사용된다.

[0004] 현재 상업적 규모의 아크릴산 제조 방법은 종종 셸 앤드 튜브형 열 교환기를 바탕으로 한 반응기들을 사용한다.

통상적으로 이와 같은 상업용 반응기들은 단일 반응 용기 내에 약 12,000 개 내지 최대 약 22,000 개의 튜브를 포함하고, 아크릴산 생산 용량이 (흐름상 팩터(onstream factor) 93%으로 작동시) 연간 최대 100 kT(연간 220,000,000 파운드)일 수 있다. 일반성이 떨어지긴 하지만 대규모의 상업적 반응기들은 하나의 반응 용기 내에 25,000개 내지 최대 약 50,000 개의 튜브를 포함할 수 있으며, 이 경우 아크릴산 생산 용량은 연간 최대 225 kT(연간 500,000,000 파운드)이다. 이와 같은 셀 앤드 튜브형 반응기들에 있어서, 고정 촉매층은 미립자형 MMO 촉매들을 반응기의 튜브들에 부하함으로써 조립될 수 있다. 공정 가스는 튜브를 거쳐 흘러가면서 촉매 입자들과 직접 접촉할 수 있게 되고, 이때 냉매들은 용기의 셀을 통과하면서 반응 열을 제거할 수 있다. 통상의 냉매로서는 용융 질산염과 유기 열 전달 유체, 예를 들어 다우텀(Dowtherm)<sup>TM</sup>을 포함한다. 반응기로부터 제조된 생성 가스는 추가의 하류 장비, 예를 들어 급랭 용기, 흡수제 컬럼, 탈수 컬럼, 추출 장치, 공비 증류 타워 및 결정화 장치 중 하나 이상의 장치에서 수집 및 정제되어, 판매용으로 적당할 뿐만 아니라, 아크릴산염 에스테르 또는 고흡수성 폴리머 등의 생산에 사용되기에도 적당한 아크릴산 생성물이 제조될 수 있다.

[0005] 선행 기술에서 일반적으로 사용되는 2가지의 기본 셀 앤드 튜브형 산화 반응기 디자인으로서는 탠덤 반응기(tandem reactor)와 단일 반응기 셀("SRS") 반응기가 있다.

[0006] 탠덤 반응기는 일반적으로 2 개의 별도 셀 앤드 튜브형 반응 용기를 포함하는데, 이 반응 용기들은 중간 도관에 의해 일렬로 연결되어 있다. 2 개의 반응 용기는 연속으로 작동하는데, 즉 프로필렌으로부터 아크롤레인으로의 전환은 제1 반응 용기 내에서 이루어질 수 있고(R1 촉매가 사용됨), 아크롤레인으로부터 아크릴산으로의 전환은 제2 반응 용기 내에서 이루어질 수 있다(R2 촉매가 사용됨). 각각의 반응 용기 셀에는 이 반응기 자체의 냉매 순환이 공급될 수 있는데, 이로 말미암아 제1 반응 용기와 제2 반응 용기의 작동 온도는 서로 독립적으로 제어될 수 있다. 탠덤 반응기의 대표적인 예가 미국 특허 제4,147,885호; 미국 특허 제4,873,368호; 그리고 미국 특허 제6,639,106호에 제공되어 있다. 몇몇 구현예에서, 상기 제1 반응 용기와 제2 반응 용기 사이에는 선택적인 열 교환기가 부가되어, 중간 공정 가스 흐름이 제2 반응 용기에 들어가기 전에 냉각될 수 있다. 다른 구현예에서, 탠덤 반응기 디자인은 "보충적 산화제 공급물(supplemental oxidant feed)" 수용 기능을 포함할 수 있는데, 이 경우 추가의 산소(또는 공기)는 중간 도관상 연결부를 통하여 제2 반응 용기에 제공되고; 이와 같은 특징은 탠덤 반응기가 더 빠른 생산 속도 및/또는 반응기 공급물 중 더 낮은 산소 농도에서도 작동할 수 있게 만들 수 있으며, 이로써 공급 시스템에 화재가 발생할 가능성을 줄여준다(예를 들어, 미국 특허 제7,038,079호 참조). 그러나 다년간 이루어진 개발과 최적화에도 불구하고, 아크롤레인의 자동 산화, 중간 도관의 유기물로 인한 오염, 그리고 (반응 용기가 1 개 존재할 때에 비하여) 반응 용기가 2 개 존재함으로써 말미암은 높은 자본비는 탠덤 반응기의 주요 문제점으로 남아있다.

[0007] SRS 반응기들은 통상적으로 탠덤 반응 용기 내부의 튜브들보다 대략 2배 정도 긴 튜브들을 가지는 하나의 셀 앤드 튜브형 반응 용기를 포함한다. 각각의 튜브의 상류 말단부는 R1 촉매로 부하될 수 있고, 각각의 튜브의 하류 말단부는 R2 촉매로 부하될 수 있는데, 이로써 각각의 튜브에는 2 개의 순차적인 반응 대역들이 형성된다. 일정량의 비활성 재료(예를 들어, 라시히링(raschig ring))은 각각의 튜브의 대략 중간 지점에 배치될 수 있으며, 이로써 2 개의 촉매 반응 대역들을 서로 분리하는, 소위 비활성 물질층이 형성된다. 뿐만 아니라, 중간 튜브시트는 비활성 물질층과 거의 같은 공간을 차지하는 SRS 반응기 셀 내부에 배치되어, 셀이 상부 및 하부 냉각 대역들로 구분될 수 있다. 각각의 냉각 대역에는 이 대역 자체의 냉매 순환이 공급될 수 있으므로, 제1 반응 대역과 제2 반응 대역의 작동 온도는 서로 독립적으로 제어될 수 있다. SRS 반응기의 대표적인 예가 미국 특허 제6,069,271호와 미국 특허 제6,384,274호에 제공되어 있다. 비록 SRS 반응기 내에서 아크롤레인의 자동 산화는 거의 일어나지 않을 수 있지만, 단간 대역과 제2 반응 대역 둘 다의 내부에서 일어나는 폴리브덴과 탄소질 재료의 축적은 심각한 문제로 남아 있으며; 이러한 축적은 반응 튜브들을 거치는 흐름을 제한하여 생산성을 떨어뜨릴뿐만 아니라, R2 반응 대역 내 촉매 표면을 마스킹함으로써 수율을 떨어뜨리기도 한다. 뿐만 아니라, SRS 반응기 디자인에 사용되는 튜브들은 그 길이가 길기 때문에, 튜브의 중간 지점에서 축적되어 있는 고체들을 제거하기가 매우 어려우며, 이와 같이 축적된 고체들을 제거하는 데에는, 예를 들어 공격적인 기법, 예를 들어 고수압 환기(high pressure waterblasting)의 사용 및 드릴 장치, 예를 들어 공개된 미국 특허 출원 공개 US 2009/0112367호에 개시된 장치의 사용을 필요로 한다. SRS 반응기 디자인의 또 다른 단점으로는, 이 반응기는 보충적 산화제 공급물을 수용하도록 용이하게 변형될 수가 없다는 점이 있다.

**발명의 내용**

[0008] 본 발명의 하나의 양태는, 선행 기술인 탠덤 반응기 및 SRS 반응기의 단점들 중 적어도 몇 가지라도 해결해줄과 아울러, 상업적 규모의 양의 아크릴산을 경제적으로 생산하는 셀 앤드 튜브형 반응기 디자인을 포함하는 단일

셀 개방형 단간("SSOI") 반응기를 제공하는 것이다. 본 발명의 SSOI 반응기는 공지된 셀 앤드 튜브형 반응기에 비하여, 하나의 반응 용기를 사용함으로써 인한 자본비의 감축, 청소 및 촉매 교체시 진입성의 증가, 반응기 내 탄소질 고체 및 폴리브덴 산화물 축적의 감소, 반응기 전체에 걸쳐 발생하는 압력 강하 현상의 감소, 탈탄소 과정에 필요한 다운 시간(downtime)의 단축, 고체 침착으로 말미암은 촉매 활성 상실의 감소, 아크롤레인 자동 산화의 감소, 부산물인 아세트산 형성 감소, 촉매 유효 수명(catalyst useful life)을 부합시킴으로써 인한 촉매의 부분적 재충전 감소, 그리고 반응 단들 간 보충적 산화제 제공 가능성 부여와 같은 이점들 중 적어도 하나 이상을 제공할 수 있다.

- [0009] 본 발명의 하나의 양태는,
- [0010] a) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제1 셀 앤드 튜브형 반응단(여기서, 제1 반응단의 반응 튜브들은 제1 촉매를 포함함);
- [0011] b) 단간 열 교환기;
- [0012] c) 개방형 단간 영역; 및
- [0013] d) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제2 셀 앤드 튜브형 반응단(여기서, 제2 반응단의 반응 튜브들은 제2 촉매를 포함함);
- [0014] 을 포함하는 상향류 단일 셀 개방형 단간 반응기에 관한 것이며, 여기서 상기 단간 열 교환기는 상기 제1 반응단과 상기 개방형 단간 영역 사이에 위치하고 있고, 상기 반응기는 상향류 작동을 위해 구성되어 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 양태는,
- [0016] a) 제1 촉매를 포함하는 다수의 반응 튜브들을 포함하는 셀 앤드 튜브형 제1 반응단;
- [0017] b) 제1 반응단의 반응 튜브들 다수 개와 동축을 이루며 연속적으로 존재하는 다수의 튜브들을 포함하는 통합형 단간 열 교환기;
- [0018] c) 보충적 산화제 혼합 조립체를 포함하는 개방형 단간 영역; 및
- [0019] d) 제2 촉매를 포함하는 다수의 반응 튜브들을 포함하는 셀 앤드 튜브형 제2 반응단;
- [0020] 을 공정 흐름의 순서로 포함하는 단일 셀 개방형 단간 단 반응기에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 양태는,
- [0022] a) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제1 셀 앤드 튜브형 반응단;
- [0023] b) 단간 열 교환기;
- [0024] c) 개방형 단간 영역; 및
- [0025] d) 다수의 반응 튜브를 포함하는 제2 셀 앤드 튜브형 반응단;
- [0026] 을 포함하는 단일 셀 개방형 단간 반응기에 관한 것이며, 여기서 상기 제2 반응단의 반응 튜브들의 직경은 상기 제1 반응단의 반응 튜브들의 직경보다 더 크다.
- [0027] 본 발명의 다른 추가의 양태는 본원에 개시된 반응기를 사용하여 아크릴산을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 추가의 양태는,
- [0029] a) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제1 셀 앤드 튜브형 반응단(여기서, 제1 반응단의 반응 튜브들은 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인으로 만들기 위한 제1 촉매를 포함함);
- [0030] b) 단간 열 교환기;
- [0031] c) 개방형 단간 영역; 및
- [0032] d) 다수의 반응 튜브들을 포함하는 제2 셀 앤드 튜브형 반응단(여기서, 제2 반응단의 반응 튜브들은 아크롤레인을 산화시켜 아크릴산으로 만들기 위한 제2 촉매를 포함하고; 제2 반응단의 반응 튜브들의 직경은 22.3 mm (0.878 in)보다 큼);
- [0033] 을 공정 흐름의 순서로 포함하는, 프로필렌으로부터 아크릴산을 제조하기 위한 단일 셀 개방형 단간 반응기에

관한 것이다.

- [0034] 본 발명의 또 다른 양태는,
- [0035] a) 프로필렌을 포함하는 혼합 공급물 가스를, 단일 셀 개방형 단간 반응기의 하부 말단에 위치하는 제1 반응단에 공급하는 단계(여기서, 상기 제1 반응단은 혼합 금속 산화물 촉매를 포함함);
- [0036] b) 상기 제1 반응단 내 프로필렌을 산화시켜 아크롤레인을 포함하는 공정 가스를 생산하는 단계;
- [0037] c) 단간 열 교환기 내에서 상기 공정 가스를 냉각하는 단계;
- [0038] d) 냉각된 공정 가스를 상향시켜 개방형 단간 영역을 통과시키는 단계;
- [0039] e) 상기 공정 가스를 상향시켜 제2 반응단을 통과시키는 단계(여기서, 상기 제2 반응단은 혼합 금속 산화물 촉매를 포함함); 및
- [0040] f) 상기 제2 반응단 내 아크롤레인을 산화시켜 아크릴산을 포함하는 생성 가스를 생산하는 단계;
- [0041] 를 포함하는 아크릴산 제조 방법에 관한 것이다:

**도면의 간단한 설명**

- [0042] 도 1a는, SSOI 반응기의 제1 구현예에 대한 튜브측(공정)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 1b는, SSOI 반응기의 제1 구현예에 대한 셀측(냉매)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 1c는, SSOI 반응기의 제1 구현예에 대한 튜브시트 배열을 나타내는 평면도다.
- 도 1d는, 스프링 모양을 유지하는 원추형 촉매의 측면도이다.
- 도 1e는, 클립 모양을 유지하는 촉매의 평면도다.
- 도 2는, SSOI 반응기의 제2 구현예에 대한 튜브측(공정)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 3a는, SSOI 반응기의 제3 구현예에 대한 튜브측(공정)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 3b는, SSOI 반응기의 제3 구현예에 대한 셀측(냉매)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 4는, 보충적 산화제 첨가를 위한 혼합 수단을 포함하는, SSOI 반응기의 하나의 구현예에 대한 튜브측(공정)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 5는, 보충적 산화제 첨가를 위한 혼합 수단을 포함하는, SSOI 반응기의 또 다른 구현예에 대한 튜브측(공정)의 특징들을 나타내는 측면도이다.
- 도 6은, 보충적 산화제 첨가를 위한 벤츄리 혼합기의 횡단 측면도이다.
- 도 7은, 아세트산 수율(%) 대 제2 반응단 압력 간 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은, 본 발명의 SSOI 반응기와 무용매 아크릴산 수집 및 정제 시스템을 포함하는, 아크릴산 제조용 통합 공정에 관한 하나의 구현예다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0043] 전술된 일반적인 설명과 이하 상세한 설명은 둘 다 본 교시 내용을 예시 및 설명하기 위한 것일 뿐 제한하는 것은 아님이 이해되어야 한다. 본 출원에 인용된 모든 특허들 및 특허 출원들은 명백히 임의의 목적으로 전체가 참조로 포함되어 있다. 포함된 참고 문헌들에서의 용어의 정의들이 본 교시 내용들에 제공된 정의들과 상이한 것으로 보일 때, 본 교시 내용들에 제공된 정의들이 우선할 것이다. 본 교시 내용들에 논의된 온도, 치수, 유량, 농도, 시간 등의 앞에는 "약"이 암시되어 있는데, 이는 본 교시 내용의 범주 내에 약간의 미미한 편차들이 있다는 것임이 이해될 것이다.
- [0044] 달리 특정되지 않는 한, 본원에 기술된 본 교시 내용들과 연관되어 사용된 과학 용어들과 기술 용어들은 당업자들에 의해 일반적으로 이해되는 의미들을 가질 것이다. 또한, 내용상 달리 요구되지 않는 한, 단수인 용어들은 복수인 용어들도 포함할 것이고, 복수인 용어들은 단수인 용어들도 포함할 것이다. 일반적으로 셀 앤드 튜브형 반응기 디자인, 아크릴산 생산 및 산화 반응과 관련하여 사용되는 명명법과, 셀 앤드 튜브형 반응기 디자인, 아크릴산 생산 및 산화 반응에 관한 기법과 관련하여 사용되는 명명법은 당업계에 널리 알려져 있으며 일반적인

로 사용되는 것이다. 다음과 같은 용어들이 본원에 제공된 구현예에 따라서 사용될 때, 이 용어들은 달리 나타내어지지 않는 한 다음과 같은 의미들을 가지는 것으로 이해되어야 할 것이다:

- [0045] 본원에 사용된 어구 "단간 열 교환기" 또는 "ISHX"란, 단일 반응기의 단들 사이에 위치하는 열 교환기를 말한다. 예를 들어, ISHX는 제1 반응단과 제2 반응단 사이에 위치할 수 있다.
- [0046] 어구 "통합형 단간 열 교환기" 또는 "통합형 ISHX"란, 반응단의 반응 튜브들과 동축을 이루며 연속적으로 존재하는 튜브들을 포함하는 열 교환기를 말한다.
- [0047] 어구 "개방형 단간" 또는 "OIS"란, 반응 튜브들은 포함하지 않고, 단일 반응기 내 단들 사이 또는 단일 반응기의 단과 단간 열 교환기 사이에 위치하는 영역을 말한다. 예를 들어, OIS는 단간 열 교환기와 제2 반응단 사이에 위치할 수 있다.
- [0048] 본원에 사용된 어구 "고 표면적 재료" 및 이의 변형 어구는, 표면적 대 벌크 용적 비가  $78.7 \text{ m}^2/\text{m}^3 (24 \text{ ft}^2/\text{ft}^3)$  이상인 재료를 말한다.
- [0049] 본원에 사용된 용어 "비활성 재료"란, 공급 재료 또는 반응 생성물의 반응을 촉진하는데 있어서 실질적으로 효과가 없는 재료를 의미한다. 예를 들어, 프로필렌의 산화를 통해서 아크릴산을 생산하는 반응기에 있어서, 비활성 재료는 프로필렌의 산화를 촉진하거나 아크롤레인의 산화를 촉진함에 있어서 실질적으로 효과가 없는 재료이다.
- [0050] 본원에 사용된 용어 "안정적인 재료"란, 공정 온도, 공정 작동압 또는 공정에 관여하는 화학 성분들에 노출되었을 때 변형, 용융, 증발, 분해 또는 연소되지 않는 재료를 말한다.
- [0051] 본원에 사용된 용어 "계면"이란, 2 개의 인접한 반응기 내 구획들간 경계를 말한다. 용어 "연결부"란, 계면에 있는, 인접한 반응기 내 구획들간 원주형 접촉 지점을 말하는 것으로서, 일시적으로 형성되는 것이거나 영구적으로 형성되는 것일 수 있다. 용어 "튜브시트"란, 계면에 배치되어 있는 편평한 표면으로서, 실질적으로 전체 반응기 횡단면에 걸쳐 확장되어 있고, 반응 튜브들의 말단부들이 관통하는 구멍을 다수 개 포함하는 표면을 말한다. 반응 튜브들의 말단들은 공지의 방법, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 튜브시트에 부착되며, 이 튜브시트는 그 외곽 원주에서 용기 셸과 추가로 부착되어, 셸측 냉매가 하나의 구획에서 다른 구획으로 통과하는 것을 막아준다. 용어 "단간 배플"이란, 계면에 배치된 편평한 표면을 말하는데, 여기서 상기 표면은 실질적으로 전체 반응기 횡단면에 걸쳐 확장되어 있고, 반응 튜브들이 관통하는 구멍을 다수 개 포함한다. 그러나 튜브시트와는 달리, 반응 튜브들은 배플에 부착되어 있지 않고, 셸측 냉매들의 유체 소통은 인접한 구획들간에 허용된다. 마지막으로, 용어 "분절 배플"이란, 계면에 배치되어 있지 않은 편평한 표면을 말하는데, 여기서 상기 표면은 반응기 횡단면의 오로지 일부에 걸쳐서만 확장되어 있고, 반응 튜브들이 관통하는 구멍을 다수 개 포함한다. 단간 배플이 존재하는 관계로, 반응 튜브들은 분절 배플에 부착되어 있지 않으며, 셸측 냉매의 유체 소통은 분절 배플의 반대편 표면들간에 허용된다.
- [0052] 용어 "직경" 및 "횡단면적"은, 튜브와 관련하여 사용될 때 튜브의 형태보다는 튜브의 크기를 정의하는 데 사용된다. 본원에 제공된 실시예들에서는 횡단면이 원형인 튜브들이 사용되지만, 기타 다른 형태를 가지는 튜브들도 사용될 수 있다. 기타 다른 형태를 가지는 튜브에 있어서, 당업자는, 대안적 형태로 인한 임의의 변형을 고려하여(예를 들어, 열 전달용인지 아니면 질량 전달용인지 등을 고려하여) 횡단면적을 결정함으로써 본원에 개시된 직경들이 대안적 형태들에 적당한 치수로 전환될 수 있음을 이해할 것이다. 용어 "직경" 및 "횡단면적"은, 튜브 입구의 직경 또는 횡단면적, 즉 튜브 입구의 내경 또는 횡단면적을 말하는 데 사용된다.
- [0053] 본원에 사용된 용어 "상향류" 및 "하향류"는, 중력에 대해 유체가 반응기를 통과하는 방향에 관한 것이다. 상향류는 중력에 맞서며 진행되는 상향 수직 공정 흐름을 말하는 것이다. 하향류는 중력 방향으로 진행되는 하향 공정 흐름을 말하는 것이다.
- [0054] 용어 "체류 시간"이란, 하나 이상의 특정 구획들 내에서 가스가 소비하는 시간의 양을 말한다. 예를 들어, 체류 시간은 ISHX 내에서 가스가 소비하는 시간의 양을 말할 수 있다. 이와 유사하게, 체류 시간은 다수의 구획들 내에서 소비되는 시간의 양, 예를 들어 ISHX와 OIS 영역 내에서 소비되는 시간의 총량을 말할 수 있다. 달리 특정되지 않는 한, 반응기 내 공정 가스 흐름의 체류 시간은 240°C 및 30 psia(2 atm) 압력의 기준 조건에서 측정된다.
- [0055] 하나 이상의 구현예에서, SSOI 반응기는,

- [0056] a) 유입구 반응기 헤드;
- [0057] b) 셸 앤드 튜브형 제1 반응단;
- [0058] c) 통합형 단간 열 교환기;
- [0059] d) 개방형 단간 영역;
- [0060] e) 셸 앤드 튜브형 제2 반응단; 및
- [0061] f) 유출구 반응기 헤드;
- [0062] 를 공정 흐름 순서로 포함한다.
- [0063] 제1 반응단("R1")은, 각각이 촉매, 예를 들어 R1 촉매로 충전될 수 있는 다수의 반응 튜브들을 포함할 수 있다. 상기 R1 촉매가 프로필렌을 산화시켜 아크릴산을 형성하는데 사용될 때, 이 R1 촉매는 몰리브덴, 비스무트 및 철의 산화물들로부터 선택되는 MMO 촉매일 수 있다.
- [0064] 제1 반응단은 셀측 냉매를 포함할 수 있다. 당업자는, 특정 용도에 따라서 열 전달 필요성이 충족되도록 냉매와 냉매 순환이 선택 및 디자인될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0065] 제2 반응단("R2")은 다수의 반응 튜브들을 포함할 수 있다. R2 반응 튜브들은 제2 단의 반응을 촉진하는 촉매 (R2 촉매)로 충전될 수 있다. 아크롤레인이 R2에서 산화되어 아크릴산을 형성하는 예시적 반응에 있어서, R2 촉매는 몰리브덴 및 바나듐 산화물들로부터 선택되는 MMO를 포함할 수 있다. 제2 반응단의 셀측은 냉매를 포함할 수 있다. 제2 반응단의 냉매는 제1 반응단의 냉매와는 독립하여 제어될 수 있다. 대안적으로, 제2 반응단의 냉매는 제1 반응단의 냉매와 함께 제어될 수 있다.
- [0066] 하나 이상의 구현예에서, ISHX는 셀측 냉매를 포함할 수 있다. ISHX 냉매는 개별적으로 제어될 수 있거나, 아니면 제1 반응단 냉매와 함께 제어될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, ISHX 냉매는 제1 반응단 냉매와는 독립적으로 제어된다. 하나 이상의 구현예에 따르면, ISHX 냉매는 ISHX를 빠져나가는 공정 가스의 온도를 240°C 내지 280°C로 유지한다.
- [0067] 본 개시 내용의 하나 이상의 구현예에 있어서, R1 및 R2 반응 튜브들은 직경 또는 횡단면적이 상이할 수 있다. 예를 들어, R2 반응 튜브들은 R1 반응 튜브들보다 더 클 수 있다. 대안적으로, R1 및 R2 반응 튜브들은 직경과 횡단면적이 동일할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, R2 반응 튜브들의 횡단면적은 R1 반응 튜브들의 횡단면적보다 25% 이상 클 수 있다. 추가의 구현예에서, R2 반응 튜브들의 횡단면적은 R1 반응 튜브들의 횡단면적보다 50% 이상 클 수 있다.
- [0068] 하나 이상의 구현예에서, R1 반응 튜브들의 직경은 22.3 mm(0.878 in) 이하일 수 있다. 다른 구현예에서, R1 반응 튜브들의 직경은 22.3 mm(0.878 in) 이상, 예를 들어 25.4 mm(1 in) 이상일 수 있다.
- [0069] 하나 이상의 구현예에서, SSOI 반응기 내 제2 반응단의 튜브들의 내경은 22.3 mm 초과일 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, R1 및 R2 반응 튜브들의 직경은 22.3 mm(0.878 in) 초과이다. 추가의 구현예에서, SSOI 반응기 내 제2 반응단의 튜브들의 내경은 23.6 mm 내지 50 mm의 범위이다. 하나 이상의 구현예에서, SSOI 반응기 내 제2 반응단의 튜브들의 내경은 25.4 mm(1 in) 이상이다. 본 개시 내용의 구현예에 따르면, 제2 반응단의 튜브들의 길이는 4,500 mm(177 in) 이하이다.
- [0070] 직경이 더 큰 튜브들의 열 제거에 미치는 부정적인 영향력은 기타 다른 디자인 변수들, 예를 들어 셀측 배플의 개수, 배플의 기하학적 형태 및 배치, 튜브시트 배열 및 튜브들간 간격(튜브 피치라고도 알려짐), 냉각 염의 순환 유량, 그리고 냉각 염의 공급 온도 중 하나 이상을 적절히 조정함으로써 보상될 수 있다. 예를 들어 하나의 구현예에서, 반응기 셸을 거치는 염의 순환 유량이 적어지면, 염 순환 펌프에 소비되는 전력이 최소화되고; 이와 같은 디자인 철학은 일반적으로 반응기 셸을 거치는 염의 온도 상승폭(염의 유입 온도에 대한 염의 유출 온도)을 14°C 내지 17°C(25°F 내지 30°F)로 만들 수 있다. 대안적 구현예에서, 높은 염 순환 유량이 적용되고, 반응기 셸을 거치는 염의 온도 상승폭은 단지 1°C 내지 3°C(2°F 내지 5°F)의 범위로 제한된다.
- [0071] 이와 같은 디자인은 HTRI 등으로부터 시판중인 디자인 소프트웨어를 사용하여 열 교환기 디자인 업계의 당업자에 의해 조정될 수 있으며; 대안적으로 냉각 시스템 디자인 서비스는 확립된 반응기 제작 업체, 예를 들어 맨터보 아게(MAN Turbo AG)(구 데겐도르페 베르프트 앤드 아이젠바우 게엠베하(Deggendorfer Werft and Eisenbau GmbH))(본 업체는 자체적으로 잘 확립된 디자인 규칙과 방법들을 사용할 것임)에 의해 외주 제작될 수 있다.

- [0072] 이와 유사하게, R1 및 R2 내 반응 튜브들의 개수는 동일하거나 상이할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, R1 반응 튜브들의 개수는 R2 반응 튜브들의 개수보다 많을 수 있다. 하나 이상의 추가의 구현예에서, R1 반응 튜브들의 개수는 R2 반응 튜브들의 개수보다 많을 수 있으며, R2 반응 튜브들의 직경 또는 횡단면적은 R1 반응 튜브들의 직경 또는 횡단면적보다 클 수 있다.
- [0073] 본원에 개시된 SSOI 반응기들은 상향류 작동 또는 하향류 작동을 위해 구성될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, SSOI 반응기들은 상향류 작동을 위해 구성된다. 상향류 SSOI 반응기에 있어서, 유입구 반응기 헤드는 SSOI 반응기의 하부에 위치하고 있으며, 유출구 반응기 헤드는 SSOI 반응기의 상부에 위치하고 있다.
- [0074] 하나 이상의 구현예에서, OIS 영역은 보충적 산화제 공급물을 포함한다. 보충적 산화제 공급물이 존재할 때, OIS 영역은 보충적 산화제 혼합 조립체를 추가로 포함할 수도 있다.
- [0075] 프로필렌 산화로부터 아크릴산이 생산되는 구현예에서, ISHX 및 OIS 둘 다의 내부 체류 시간의 합(본원에서 "단간 체류 시간"이라고도 알려져 있음)은 3 초 이하이다. 하나 이상의 구현예에서, ISHX 내부 체류 시간은 1.5 초 미만이다.
- [0076] 하나 이상의 구현예에서, 작동중인 SSOI 반응기의 공정 가스는 하나 이상의 온라인 분석 장치, 예를 들어 크로마토그래피 장치, 근적외선("NIR") 분석 장치, 파장 가변 다이오드 레이저("TDL") 분석 장치 또는 로마 분광기를 사용하여 미반응 프로필렌 농도와 미반응 아크롤레인 농도에 대해 모니터링될 수 있으며, 제1 반응단과 제2 반응단으로의 열 공급 온도는 프로필렌 및 아크롤레인의 전환을 제어하도록 조정될 수 있다. 하나의 구현예에서, 제1 단 냉각 열의 공급 온도( $T_{R1열}$ )는 프로필렌 전환율이 94% 이상, 95% 이상 또는 96.5% 이상으로 유지되도록 조정될 수 있다.
- [0077] 다른 구현예에서, 제1 단 냉각 열의 공급 온도( $T_{R1열}$ )는 SSOI 반응기 생성 가스 중 미반응 프로필렌 농도가 0.05 mol% 내지 0.35 mol%, 예를 들어 0.13 mol% 내지 0.26 mol%로 유지되도록 조정될 수 있다. 하나의 구현예에서, 제2 단 냉각 열의 공급 온도( $T_{R2열}$ )는 아크롤레인 전환율이 98% 이상, 예를 들어 99% 이상 또는 99.5% 이상으로 유지되도록 조정될 수 있다.
- [0078] 다른 구현예에서, 제2 반응단 냉각 열의 공급 온도( $T_{R2열}$ )는 SSOI 반응기 생성 가스 중 미반응 아크롤레인 농도가 500 ppm 이하, 예를 들어 300 ppm 이하로 유지되도록 조정될 수 있다.
- [0079] 하나 이상의 구현예에서, 온도 측정 장치, 예를 들어 열전대 또는 열 저항 장치(Resistance Thermal Device; RTD)는 반응 시스템 내에 제공되어, 공정 작동 조건을 모니터링하는데 사용될 수 있고, 선택적으로는 반응 시스템용 안전 계기 시스템(SIS) 내부의 센서의 역할을 할 수 있다. 개별 및 멀티포인트 E-타입, J-타입 및 K-타입 열전대는 모두 본 발명의 SSOI 반응기에 사용되기 적합하며, 다수의 공급처, 예를 들어 STI 매뉴팩처링 인코포레이티드(STI manufacturing Inc.)(미국 텍사스주 윌리스 소재); 왓로우 엘렉트릭 매뉴팩처링 컴퍼니(Watlow Electric Manufacturing Company)(미국 미주리주 세인트루이스 소재); 산델리우스 인스트루먼트즈, 인코포레이티드(Sandelius Instruments, Inc)(미국 텍사스주 휴스턴 소재) 및 가에스코 인터내셔널 인코포레이티드(Gayesco International Inc.)(미국 텍사스주 파사데나 소재)로부터 시판되고 있다.
- [0080] 하나 이상의 열전대가 유입구 헤드, 유출구 헤드, 유입구 파이프, 유출구 파이프, 그리고 개방형 단간 영역 중 하나 이상의 내부에 선택적으로 배치될 수 있다. 하나의 구현예에서, 다수의 열전대는 SIS 첫다운 시스템과 함께 사용되도록 반응기 유입구 헤드 내부에 배치될 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 4개 이상의 열전대가 개방형 단간 영역 내부에 설치될 수 있으며, 이러한 열전대들은 단간 영역 전반에 고르게 분포될 수 있다. 뿐만 아니라, 열전대들은 선택적으로 반응기 내부의 튜브시트들에 직접 부착되어 있을 수도 있다.
- [0081] 튜브의 축을 따라서 다양한 간격으로 떨어져 있는, 공정측 촉매 온도 모니터링 멀티포인트 공정 열전대 다수 개가 반응기의 튜브들 내부에 사용될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 반응기의 길이 방향에 따른 셀측 열 온도를 모니터링하기 위해서 멀티포인트 열 열전대 다수 개는 반응기 튜브들의 내부에 배치될 수 있다. 그러나, 멀티포인트 공정 열전대 및 멀티포인트 열 열전대는 동일한 반응기 튜브 내에 공존할 수 없다는 것에 주목하여야 한다.
- [0082] 하나의 구현예에서, 멀티포인트 공정 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 다양한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 3.2 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 14 개의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 공정 열전대 조립체는 내경이 22.3 mm인 제1 반응단 튜브 내부에 사용된다. 다른 구현예에서, 멀티포인트 공정 열전대 조

립체 자체의 길이 방향을 따라서 동일한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 6 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 10 개 이상의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 공정 열전대 조립체는 내경이 25.4 mm인 제1 반응단 튜브 내부에 사용된다. 어느 하나의 구현예에서, 공정 열전대 조립체는 반응기 튜브의 중앙선을 따라서 배향될 수 있고, 촉매와 비활성 재료는 튜브에 잔류하는 고리 모양 공간 내에 충전될 수 있다.

[0083] 하나 이상의 구현예에서, 4 개 이상의 반응기 튜브들, 예를 들어 6 개 이상의 튜브들 또는 10 개 이상의 튜브들은 상기된 바와 같은 멀티포인트 공정 열전대 조립체들과 끼워 맞추어질 수 있다. 이와 유사하게, 하나의 구현예에서, 멀티포인트 염 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 동일한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 3.2 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 4 개의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 염 열전대 조립체는 내경이 22.3 mm인 제1 반응단 튜브 내부에 사용된다.

[0084] 대안적 구현예에서, 멀티포인트 염 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 동일한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 6 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 3 개 이상의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 염 열전대 조립체는 내경이 25.4 mm인 제1 반응단 튜브 내부에 사용된다. 4개 이상의 반응기 튜브들, 예를 들어 6개 이상의 튜브들 또는 10개 이상의 튜브들은 상기된 바와 같은 멀티포인트 염 열전대 조립체들과 끼워 맞추어질 수 있다. 하나의 구현예에서, 염 열전대 조립체는 반응기 튜브의 중앙선을 따라서 배향될 수 있고, 비활성 구체들은 튜브에 잔류하는 고리 모양 공간 내에 충전되며, 밀봉 가능한 캡이나 플러그는 적어도 튜브의 상류 말단에 배치되어, 축 방향으로 흐르는 공정 가스 흐름이 튜브를 거치지 못하도록 막아준다. 대안적 구현예에서, 염 열전대 조립체는 반응기 튜브의 중앙선을 따라서 배향될 수 있고, 직경이 작은(예를 들어, 직경이 4 mm를 넘지 않는) 비활성 입자들, 예를 들어 모래, 알루미늄 분말 또는 탄화규소 그릿( grit)은 튜브에 잔류하는 고리 모양 공간 내에 충전되어, 축 방향으로 흐르는 공정 가스 흐름에 대하여 큰 저항을 제공할 수 있고; 선택적으로, 이와 같은 구현예는 적어도 튜브의 상류 말단에 밀봉 가능한 캡이나 플러그를 추가로 포함할 수도 있다.

[0085] 하나의 구현예에서, 멀티포인트 공정 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 다양한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 3.2 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 8 개 이상의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 공정 열전대 조립체는 내경이 22.3 mm인 제2 반응단 튜브 내부에 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 멀티포인트 공정 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 동일한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 6 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 10 개 이상의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 공정 열전대 조립체는 내경이 25.4 mm인 제2 반응단 튜브 내부에 사용될 수 있다. 공정 열전대 조립체는 반응기 튜브의 중앙선을 따라서 배향될 수 있고, 촉매 및 비활성 재료들은 튜브에 잔류하는 고리 모양 공간 내에 충전될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 4 개 이상의 반응기 튜브, 예를 들어 6 개 이상의 튜브 또는 10 개 이상의 튜브는 이와 같은 멀티포인트 공정 열전대 조립체와 끼워 맞춰질 수 있다. 이와 유사하게, 하나의 구현예에서, 멀티포인트 염 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 동일한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 3.2 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 2 개 이상의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 염 열전대 조립체는 내경이 22.3 mm인 제2 반응단 튜브 내부에 사용될 수 있다.

[0086] 대안적 구현예에서, 멀티포인트 염 열전대 조립체 자체의 길이 방향을 따라서 동일한 간격을 두고 배치되어 있으며, 외경이 6 mm인 시스 내부에 수용되어 있는 3 개 이상의 열전대 접합부를 포함하는 멀티포인트 염 열전대 조립체는 내경이 25.4 mm인 제2 반응단 튜브 내부에 사용될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 4 개 이상의 반응기 튜브, 예를 들어 6 개 이상의 튜브 또는 10 개 이상의 튜브는 이와 같은 멀티포인트 염 열전대 조립체와 끼워 맞춰질 수 있다. 하나의 구현예에서, 염 열전대 조립체는 반응기 튜브의 중앙선을 따라서 배향될 수 있고, 비활성 구체들은 튜브에 잔류하는 고리 모양 공간 내에 충전될 수 있으며, 밀봉 가능한 캡 또는 플러그는 적어도 튜브의 상류 말단에 배치되어, 축 방향으로 흐르는 공정 가스 흐름이 튜브를 거치지 못하도록 막아준다. 대안적 구현예에서, 염 열전대 조립체는 반응기 튜브의 중앙선을 따라서 배향될 수 있으며, 직경이 작은(예를 들어, 직경이 4 mm를 넘지 않는) 비활성 입자들, 예를 들어 모래, 알루미늄 분말 또는 탄화규소 그릿은 튜브에 잔류하는 고리 모양 공간 내에 충전되어, 축 방향으로 흐르는 공정 가스 흐름에 대하여 큰 저항을 제공하는데; 선택적으로, 이러한 구현예는 적어도 튜브의 상류 말단부에 밀봉 가능한 캡이나 플러그를 추가로 포함할 수도 있다.

[0087] 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 모두 단일 셀 개방형 단간("SSOI") 반응기 디자인에 관한 하나의 구현예를 나타내는 것이다. 본 구현예의 반응기의 셀 직경은 약 5,600 mm(18.4 피트)이고, 전체 길이는 15,240 mm(50 피트) 초과이다. 통상의 공급비와 (0°C 및 1 atm에서 측정된) 총 공급물 가스 공간 속도 1770 hr<sup>-1</sup> 에서, 이러한 구현예에 따른 반응기의 연간 아크릴산의 명목상 생산 용량은 약 100 kT이다.

- [0088] (예를 들어 프로필렌, 증기, 산소 및 질소를 포함하는) 공급물 가스는 상부로부터 반응기로 들어가고(도 1a 참조), 이 반응기를 거쳐 수직 아래로 흘러내려오다가, 하부에서 반응기를 빠져 나간다. 따라서 이러한 배열은 하향류 공정 구성인 것이다.
- [0089] 반응기의 주 구획들은 유입구 헤드(100), 제1 반응단(110)("R1"), 단간 열 교환기(130)("ISHX"), 개방형 단간 영역(150), 제2 반응단(160)("R2"), 그리고 유출구 헤드(180)를 포함한다. 달리 특정되지 않는 한, 반응기 부품 전부는 탄소강, 예를 들어 ASME SA-516 등급 70 탄소강으로 구성될 수 있다.
- [0090] 인접 구획들간 계면(도면에서 105, 125, 145, 155 및 175로 지정된 부분)은 영구적인(예를 들어, 용접된) 연결부들을 포함할 수 있거나, 아니면 선택적으로는 분리 가능한 연결부들, 예를 들어 다수의 잠금 장치, 예를 들어 볼트 또는 클램프로 고정되어 있는 돌출된(flanged) 연결부들을 포함할 수도 있다. 도 1a의 구현예에 있어서, 계면(105 및 175)은 분리 가능한 연결부들로서, 촉매 교체시 유입구 헤드(100)와 유출구 헤드(180)가 용이하게 분리될 수 있도록 하는 한편, 계면(125, 145 및 155)은 용접된 연결부들이다.
- [0091] 이러한 구현예에서, 반응기 유입구 헤드(100)는 내식성을 부가해주는 스테인리스 강(316)으로 구성되어 있다. 반응기 유입구 헤드(100)와 유출구 헤드(180) 둘 다에는 또한 내부 표면 온도를 공정 가스 흐름의 이슬점 온도 초과로 유지하는데 사용되는, 선택적인 온도 제어 부품(미도시), 예를 들어 전기 트레이싱, 증기 가열 재킷, 그리고 순환 열 전달 코일이 통합되어 장착될 수 있다. 반응기 헤드뿐만 아니라 반응기 셸과, 이와 연관된 파이프 시스템 중 어느 부분에서도 외부 단열 장치가 사용될 수 있다.
- [0092] 반응기 유입구 헤드(100) 및 유출구 헤드(180)는 선택적인 비상 압력 조절 장치(미도시) 하나 이상, 예를 들어 압력 안전 밸브(PSV) 또는 과열판이 추가로 갖추어져 있을 수 있다. 몇몇 구현예에서, 이와 같은 비상 압력 조절 장치는 반응기에 연결되어 있는 유입구 및/또는 유출구 파이프에 대신 장착될 수 있다.
- [0093] 다시 도 1a를 참고로 하면, 제1 반응단(110)의 길이는 4,600 mm(15 피트)이고, 이음매가 없는 탄소강 튜브(일반적으로 도면에서 115a, 115b, 115c로 표시됨)를 다수 개 포함한다. 제1 반응단에 있는 각 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R1 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서는 분리 가능한 연결부(105)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다. 제1 반응단(110) 내부에 있는 각 튜브는 단간 배플(126) 너머로 확장되고(도 1b 참조), 단간 열 교환기(130)(길이 2,100 mm(6.9 피트))를 완전히 관통한다. 이는, 튜브 분절(135a)은 튜브(115a)의 하부 말단이고, 튜브 분절(135b)은 튜브(115b)의 하부 말단이며, 튜브 분절(135c)은 튜브(115c)의 하부 말단인 것과 같은 식임을 의미한다. 결과적으로, 이와 같은 동축 연속 튜브들의 실제 길이는 6,700 mm(22 피트)로서, 이는 분리 가능한 연결부(105)와 용접된 연결부(145) 사이의 거리와 동일하다. 각 튜브 분절(135a, 135b, 135c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 ISHX 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서는 용접된 연결부(145)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다. 제1 반응단의 튜브들이 단간 열 교환기의 튜브들과 연속되고, 제1 반응단과 단간 열 교환기 둘 다가 공통의 용기 셸을 공유하는 디자인상의 특징은 본원에서 통합형 단간 열 교환기라 칭하여진다. 튜브 대 배플의 부착부(예를 들어, 용접부)가 존재하지 않는 대신; 단간 배플(126)을 관통하는 천공부들의 내경은 튜브들(115a, 115b, 115c)의 외경보다 약간 커서, 각각의 튜브 주위에는 폭 0.25 mm 내지 2.5 mm인 작은 고리 모양의 갭(미도시)이 형성된다는 점에서, 단간 배플(126)이 실제 튜브시트와 상이하다는 점은 주목되어야 한다. 이 고리 모양의 갭으로 말미암아, 적은 용적의 ISHX 냉각 열(바람직하게는 R1 냉각 열이 공급될 때의 압력보다 약간 높은 압력으로 공급됨)이 단간 배플을 연속으로 통과할 수 있고, 이로써 이 열이 R1 냉각 열 순환에 혼입되어 들어갈 수 있는 것이다. 본 개시 내용의 이점이 고려될 때, R1 순환 시스템으로부터 유래하는 적절 용적의 열을 ISHX 순환 시스템으로 재순환시키는 수단은 공정 공학 업계의 숙련자에 의해 용이하게 지정되고, 본원에서 더 이상 상세히 기술될 필요가 없다.
- [0094] 이러한 구현예에서, R1 유입구 튜브시트의 직경은 5,517 mm(18.1 피트)이고, 22,000 개의 튜브들을 포함한다. 도 1c는, 위에서 바라본 R1 유입구 튜브시트의 배열을 나타내는 것이다. 이 시점은, 튜브들이 존재하지 않는 튜브시트의 중앙에 원형의 영역(점선의 원으로 표시됨)이 존재하고; 이러한 속이 빈 원형 영역의 직경은 약 1,144 mm(3.75 ft)임을 나타낸다. 튜브들의 내경은 22.3 mm(0.878")이고, 외경은 26.9 mm(1.060")이다. 튜브들은 60°의 삼각형 패턴을 이루면서 배열되어 있으며, 이때 튜브시트 피치의 길이는 34 mm(1.34")이므로, 튜브들 간 거리는 7 mm(0.275")이다. 이러한 치수들로부터 튜브 간격(t) 대 튜브 외경(d<sub>a</sub>) 간 비율이 미국 특허 제 7,226,567호에 정의되어 있는 바와 같이 산정될 수 있다:
- [0095]  $t = (26.9 + 7)$ 이고  $d_a = (26.9)$ 이므로,  $t / d_a = 1.26$ 임.

- [0096] 다수의 R1 촉매들이 시판되고 있으며, 본 발명의 SSOI 반응 장치에 사용되기 적당하다. 예로서는 제1 단(R1) 촉매 ACF, ACF-2, ACF-4, ACF-7 및 ACF-8(모두 일본 니뽤 쇼쿠바이(Nippon Shokubai)에서 시판되고 있음), 그리고 YX-38, YX-111 및 YX-129(모두 일본 니뽤 카야쿠(Nippon Kayaku)에서 시판되고 있음)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 R1 촉매들 중 일부는 두 가지 이상의 크기로서 시판되고 있다. 예를 들어, ACF-7 촉매는 치수가 큰 실린더와 치수가 작은 실린더(본원에는 ACF-7L(대형) 및 ACF-7S(소형)으로서 명명됨)로서 시판되고 있으며, 이는 별개로 사용될 수 있거나 함께 사용될 수 있다. R1 튜브 부들은 또한 비활성 재료, 예를 들어 6.4 mm(0.25 인치) 텐스톤 57 구체(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠 코퍼레이션(Norton Chemical Process Products Corp)에서 시판)를 포함하여, 각각의 튜브 내 특정 위치들에 예열 대역들 또는 냉각 대역들을 형성할 수도 있다. 제1 반응단 튜브들 내에 적절한 R1 촉매와 비활성 재료를 선택 및 부하하는 것은 당업자의 능력 범위 안에 있는 것이다.
- [0097] 높은 공극률과 난류를 유도하는 삽입물들은 단간 열 교환기의 튜브 분절들(135a, 135b, 135c) 내에 배치되어, 오염 물질이 축적되지 않으면서 열 전달을 촉진할 수 있다. 공극률이 높다는 것은 공극률이 85% 초과, 바람직하게는 공극률이 90% 초과임을 의미한다. 이러한 특정 구현예에서는, 나선형 금속제 스트립(본원에서는"트위스티(twistee)" 삽입물이라고 칭하여짐)이 각각의 튜브 내부에 존재한다. 각각의 트위스티 삽입물은 두께가 1.57 mm(0.062 in)이고, 폭이 19.1 mm(0.750 in)이며, 길이가 2,057 mm(81 in)인 직사각형 탄소강 스트립 하나로 제작된다. 이 스트립은 기계적으로 자체의 장축을 둘러싸며 휘감아져 균일한 나선형의 기하학적 형태(길이 1 피트(305 mm)당 360도 1회 회전, 최종 길이 2,032 mm(80 in))를 이룬다. 이후 외경 17.5 mm(11/16 in)인 금속 고리가 직경 1.6 mm(1/16 inch)의 와이어로부터 형성되고, 트위스티 삽입물의 장축에 수직으로 배향된 채 트위스티 상류 말단에 부착됨으로써, 튜브 내부에 난류 유도 삽입물이 용이하게 배치되도록 돕는다.
- [0098] 몇몇 구현예에서, 0.035 in(0.9 mm) 와이어를 포함하는 8×8 철망 한 조각도 또한 트위스티 삽입물의 말단부상에 있던 금속 고리에 부착되어, 편평한 통과액 장벽을 형성할 수 있으며, 이로써 트위스티 삽입물의 상류 말단부가 촉매를 유지시키는 장치로서의 역할을 할 수 있게 되는 것이다. 생성된 트위스티 삽입물들의 공극률은 약 92%일 수 있고, 유효 외경은 본 구현예의 반응기 튜브들 내경의 약 85%일 수 있으며, 상기 트위스티 삽입물들은 손으로 용이하게 장착 및 분리될 수 있게 된다. 본 개시 내용의 이점이 고려됐을 때, 이 트위스티 삽입물들은 또한 내경이 상이한 튜브들에 사용되도록 제작될 수도 있다는 것이 명백해질 것이다. 하나 이상의 구현예에서, 초기 금속제 스트립의 폭(그리고 부착된 상류 고리의 외경)은 튜브 내경의 약 80% 내지 99.5%의 범위이다.
- [0099] 다른 구현예에서, 트위스티에 8×8 철망을 부착하는 대신에 변형된 트위스티 삽입물들이 사용될 수 있다. 이러한 변형된 트위스티 삽입물들은 앞서 기술된 트위스티 삽입물들 중 하나의 상류 말단부에 용접된, 촉매를 유지시키는 원추형 스프링(도 1d 참조)을 포함할 수 있다. 원추형 스프링이 내경 22.3 mm(0.878 in)인 ISHX 튜브에 사용될 때, 이 원추형 스프링 상부의 외경, 즉  $d_{TS}$ 는 6.1 mm(0.241 in)이고, 하부의 외경, 즉  $d_{BS}$ 는 19.1 mm(0.75 in)일 수 있는데, 이는 트위스티 삽입물의 유효경과 같다. 촉매를 유지시키는 원추형 스프링은, 예를 들어 간격이 일정한 코일들(직경이 1.47 mm(0.058 in)로서, 스테인리스강 와이어로 되어 있음) 11개로써 총 길이( $h_s$ )가 25.4 mm(1 in)이고, 코일 간격은 변형 트위스티 삽입물의 상류 말단부가 촉매를 유지시키는 장치로서의 역할을 할 수 있기에 충분히 좁은 원추형 스프링으로 제작될 수 있다.
- [0100] 하나 이상의 구현예에서, 트위스티 삽입물들은 분리 가능한 유지 장치, 예를 들어 도 1e에 도시되어 있는 유형의 촉매 클립(독일 오베르하우젠 소재, 맨 터보 아게(구 테겐도르페 베르프트 앤드 아이젠바우 게엠베하)로부터 시판)과 함께 장착되어, 트위스티 삽입물이, 공정 흐름 조건 하에 있는 반응기 튜브들의 말단들 내부에 유지하도록 만들 수 있다.
- [0101] 비록 본 발명의 구현예는 단간 열 교환기 내 트위스티 삽입물들을 이용하지만, 다양한 대안적 난류 유도 삽입물들이 문헌에 개시되어 있고, 이것들 다수는 열 교환기 튜브들에 사용되는 것으로서 시판되고 있다. 본 개시 내용의 이점이 고려될 때, 그것은 본 발명의 SSOI 반응기 디자인에 사용되기 적당한 고 공극률 난류 유도 삽입물들을 선택함에 있어서 당업자의 능력 안에 있는 것이고; 또한, 하나 이상의 구현예에서, 용어 "고 공극률 난류 유도 삽입물"은 미립자형 비활성 재료, 예를 들어 텐스톤 57 비활성 구체(통상의 벌크 공극률 50% 미만)를 포함시키고자 하는 것은 아님이 이해되어야 한다. 시판중인 것으로서 적당한 고 공극률 난류 유도 삽입물의 예는 와이어 와류 발생자(미국 특허 제4,201,736호에 개시된 것으로서, 영국 아일위스 소재, 오르미스톤 와이어 리미티드(Ormiston Wire Ltd)에서 시판중임); 케닉스 스태틱 믹서(Kenics Static Mixer) 부재(미국 오하이오주 데이톤 소재, 케미니어 인코포레이티드(Chemineer, Inc.)에서 시판중임); 그리고 트위스티드 테이프스(Twisted Tapes)(미국 텍사스주 휴스턴 소재, 코흐 히트 트랜스퍼 컴퍼니, 엘피(Koch Heat Transfer Company, LP))를 포

함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0102] 하나 이상의 구현예에서, 예를 들어 개방형 단간 영역(150)의 직경은 5,517 mm(18.1 ft)이고, 길이는 2,100 mm(6.9 ft)이다. 본 발명의 SSOI 반응기 디자인에 관한 하나 이상의 구현예에 따르면, 개방형 단간 영역은 적어도 부분적으로, 오염물 제거를 위한 총 표면적을 930 m<sup>2</sup>(10,000 ft<sup>2</sup>) 이상, 예를 들어 2,790 m<sup>2</sup>(30,000 ft<sup>2</sup>) 또는 3,720 m<sup>2</sup>(40,000 ft<sup>2</sup>)로 제공하기에 충분한 양으로 안정적이고 표면적이 큰 비활성 재료(151) 하나 이상으로 충전되어 있다.
- [0103] 하나 이상의 구현예에서, 비활성 재료들은 세라믹, 무기물, 금속 및 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택되는, 한 종류 이상의 재료를 포함할 수 있다.
- [0104] 프로필렌이 아크릴산으로 산화되는 공정들과 관련된 하나 이상의 구현예에서, 안정적인 재료는 온도 최대 약 365°C, 압력 최대 약 3 atm, 그리고 화학 화합물, 예를 들어 프로필렌, 아크릴산, 일산화탄소, 아세트산 및 아크롤레인에 견디는 재료들로부터 선택될 수 있다. 안정적이고 비활성이면서 본 발명의 SSOI 반응기에 사용되기 적당한 재료의 예로서는 탄소강, 316 스테인리스강, 모넬, 알루미늄, 실리카, 탄화규소 및 자기를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 안정적이고 표면적이 큰 비활성 재료의 예로서는 6 mm×6 mm 알루미늄 라시히링, 직경 5 mm인 탄화규소 구체, 기공 크기가 20 ppi(1 인치당 공극수)인 개방형 셀 세라믹 발포체, 직경 16 mm(5/8 in)인 스테인리스강 폴(Pa11) 링 또는 13 mm 마크로트랩 미디어 1.5(MacroTrap™ Media 1.5)(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠 코퍼레이션에서 시판중)를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 물론 본 개시 내용이 교시하는 바가 고려될 때, 본 발명의 SSOI 반응기에 사용되기 적당하고, 안정적이며, 표면적이 큰 기타 다른 비활성 재료(본원에서는 구체적으로 명명되지 않은 재료)의 선택은 공정 공학 업계의 당업자의 능력 안에 있다.
- [0106] 개방형 단간 영역(150)의 셀은 직경 832 mm(32.75 in)인 하부 맨웨이(manway)(도 1a에는 미도시)를 2개 포함할 수 있는데, 이 하부 맨웨이는, 하부 맨웨이의 중앙선이 R2 유입구 튜브시트(155)로부터 약 500 mm(19.7 in)의 거리로 떨어져 위치하도록 배치되어 있는, 반응기의 마주보는 면들(180° 떨어져 있음)에 존재한다. 뿐만 아니라, 개방형 단간 영역(150)의 셀은 직경 667 mm(26.26 in)의 상부 맨웨이(도 1a에 미도시)를 2 개 포함할 수 있는데, 이 상부 맨웨이는, 상부 맨웨이의 중앙선이 ISHX 튜브시트(145)로부터 약 420 mm(16.5 in)의 거리로 떨어져 위치하도록 배치되어 있는, 반응기의 마주보는 면들(180° 떨어져 있음)에 존재한다. 이러한 맨웨이들은 촉매 교체 및 기타 다른 유지 보수 작업을 위해 인력이 개방형 단간 영역(150)의 내부에 진입할 수 있는 진입구를 제공할 수 있다. 상부 맨웨이는 또한 유리하게 미립자형 재료(예를 들어, 희박 충전(loose-fill) 구체, 실린더, 정제, 펠릿 및 과립)를 개방형 단간 영역으로 운반하는 데 사용될 수도 있다. 이 구현예에서, 직경 38 mm(1.5 in)인 엔비로스톤(EnviroStone) 66 세라믹 구체 벌크(미국 텍사스주 휴스턴 소재, 크리스타페이스 테크놀로지스 인코포레이티드(Crystaphase Technologies, Inc.)에서 시판중)는 임시 도관에 의해 상부 맨웨이에 연결된 공급 호퍼에 넣어지고, 이후에는 중력의 영향 하에 '주입(pouring)'함으로써 개방형 단간 영역으로 운반된다.
- [0107] 상기 운반 작업이 마쳐질 때, 공극률이 약 40%이고 표면적 대 벌크 용적이 1입방미터당 94.5 m<sup>2</sup>(1 입방피트당 28.8 ft<sup>2</sup>)인 층에 주입되면 자가 조립되는 구체는 개방형 단간 영역 내부 용적의 약 93%를 차지하게 되고, 이때 엔비로스톤 66 층의 상부와 ISHX 튜브시트의 하부 표면 사이에 약 150 mm(6 in)의 빈 공간이 남게 된다. 세라믹 구체에 의해 생성된 층의 평균 깊이는 1,957 mm(6.4 ft)이고, 46.7 m<sup>3</sup>(1,650 ft<sup>3</sup>)의 벌크 용적을 차지하게 됨으로써, 오염물 제거를 위한 표면적은 4,400 m<sup>2</sup>(47,300 ft<sup>2</sup>) 초과로 제공된다.
- [0108] 진술된 구현예에서, 제2 반응단(160)의 길이는 4,500 mm(14.76 ft)이고, 이 제2 반응단은 이음매가 없는 탄소강 튜브들(일반적으로 도면에서 165a, 165b, 165c로 표시됨)을 다수 포함한다. 제2 반응단에 존재하는 각각의 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접 또는 롤링에 의해 R2 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 용접된 연결부(155)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다. 각각의 튜브 구획(165a, 165b, 165c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 배출구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 별도의 연결부(175)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다.
- [0109] 본 구현예의 R2 유입구 튜브시트의 직경은 5,517 mm(18.1 ft)이고, 22,000 개의 튜브들을 포함한다. R2 유입구 튜브시트의 배열은 튜브들이 존재하지 않는 튜브시트 중앙에 있는 비어있는 원형의 영역을 포함하는, R1 유입구 튜브시트의 배열과 동일하고(도 1c 참조); 이러한 비어있는 원형 영역의 직경은 또한 1,144 mm(3.75 ft)이다.

제2 반응단 내 튜브들의 내경은 22.3 mm(0.878 in)이고, 외경은 26.9 mm(1.060 in)이다. 이 튜브들은 60°의 삼각형 패턴으로 배열되어 있는데, 이때 튜브시트 피치는 34 mm(1.34 in)이므로, 튜브들간 거리는 7 mm(0.275 in)가 된다.

[0110] 다수의 R2 촉매들이 시판되고 있으며, 이 촉매들은 본 발명의 SSOI 반응 장치에 사용되기 적당하다. 적당한 제2 단(R2) 촉매들로서는 일본 니뽀 쇼쿠바이에서 시판되고 있는 ACS, ACS-2, ACS-6, ACS-7 및 ACS-8, 그리고 일본 니뽀 카야쿠에서 시판되고 있는 T-202를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 촉매들 중 몇몇은 또한 두 가지 이상의 크기로 시판되기도 하는데, 예를 들어 ACS-7 촉매는 직경이 큰 구체 및 직경이 작은 구체 둘다로서 시판되며(본원에서는 ACS-7L(대형) 및 ACS-7S(소형)로서 명명됨), 개별적으로 사용될 수 있거나 아니면 함께 사용될 수 있다. R2 튜브 부들은 또한 비활성 재료, 예를 들어 직경 5 mm(3/16 in)인 실리카-알루미나 지지구체("SA-5218"로 명명됨; 미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠에서 시판)를 포함하여, 각각의 튜브 내 특정 위치들에 예열 대역 또는 냉각 대역을 형성할 수도 있다. 제2 반응단 튜브들 내에 적절한 R2 촉매와 비활성 재료를 선택 및 부하하는 것은 당업자의 능력에 속한다.

[0111] 이러한 구현예에서, 단간 열 교환기 내 트위스티 삽입물과 제2 반응단(R2) 촉매는 둘 다 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬을 통해 반응기 튜브 내에 유지하게 된다. 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬이 사용되면, 촉매 부하 및 제거 동안 전통적인 촉매 클립이나 기타 다른 튜브 내 유지 수단들이 사용되었을 때에 비하여 인력과 시간이 많이 절약될 수 있다. 이러한 특정 구현예에서, 촉매 지지 그리드 판넬은 직경이 0.6 in 인 와이어로 형성된 2.7 mm 철망 분절들을 포함한다. 철망 분절들은 두께 15 mm(0.6 in)인 지지판(직경 22.3 mm 인 구멍 다수 개가, R2 유출구 튜브시트의 특정 기하학적 형태와 부합하는 패턴을 이루며 포함되어 있음)에 용접되고; 이로써 일반적으로 직사각형인 촉매 지지 그리드 판넬(명목상 직사각형 치수 약 918 mm×471 mm(36 in ×18.5 in)) 한 세트가 형성되는데; 이때, 아크가 하나 이상 존재함으로써 말미암아 반응기 튜브시트 원주를 따라서 끼워지게 될 판넬들은 물론 실제 직사각형 모양에서 변형되어야 하고, 이로써 직사각형 판넬의 실물 크기보다 약간 작은 면적을 가지는 판넬들이 설계된다.

[0112] 이러한 구현예에서, 제2 반응단의 튜브들 내부에 R2 촉매를 유지시키기 위해서는 촉매 지지 그리드 판넬이 총 60 개 사용된다. 촉매가 반응기 튜브들에 도입되기 전, 각각의 촉매 지지 그리드 판넬은 철망과 함께 R2 유출구 튜브시트의 하부 표면과 직접 접촉되도록 배치될 수 있고, 판넬은 이 판넬의 고체 영역들을 관통하면서 이 판넬을 튜브시트에 직접 단단히 고정하는 볼트로 고정될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 볼트는 R2 유출구 튜브시트에 영구적으로 부착될 수 있으며, 노출된 수직 길이가 촉매 지지 그리드 판넬을 완전히 통과하여 확장되기에 충분할 수 있고; 이후, 분리 가능하고 금속으로 되어 있으며 틸(tine)을 2 개 포함하는 고정 수단들, 예를 들어 코터 핀을 통해 촉매 지지 그리드 판넬이 제 자리에 고정될 수 있다. 각 볼트의 말단부는 볼트의 축에 수직으로 나 있는 구멍을 포함하는데, 이 구멍은 코터 핀의 틸들이 통과하는 부분이고; 이후 상기 코터 핀이 장착될 때 상기 틸 2 개는 바깥쪽으로 구부러져 이 코터 핀을 볼트에 고정시킨다. 트위스티 삽입물들은 또한 볼트들 및 코터 핀들로 ISHX 튜브시트의 하부 표면에 고정되어 있는 유사 촉매 지지 그리드 판넬들을 사용하여 단간 열 교환기의 튜브들 내부에 유지하게 된다.

[0113] 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬이 상기 구현예의 22,000 개 튜브 SSOI 반응기와 관련하여 본원에 기술되어 있긴 하지만, 이 촉매 지지 그리드 판넬이 사용되면 큰 규모의 상업적 SSOI 반응기, 예를 들어 25,000 개 튜브, 30,000 개 튜브, 45,000 개 튜브 또는 그 이상의 튜브를 포함하는 SSOI 반응기에 대한 이점들이 훨씬 더 많이 제공될 것이다. 그러므로 본 발명에 있어서, 25,000 개 이상의 튜브를 포함하고, 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬들을 가지는 SSOI 반응기 튜브들 내에 촉매가 유지되는 것이 가장 바람직하다. 또한 본 개시 내용이 고려될 때, 본원에 개시된 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬들이 기타 다른 반응기 디자인들, 예를 들어 탠덤 반응기 및 SRS 반응기에 유리하게 통합될 수 있다는 것도 명백해질 것이다. 그러므로 본 발명은 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬들이 장착된 탠덤 반응기 또는 SRS 반응기의 튜브들 내부에 촉매를 유지시키는 것을 추가로 포함한다.

[0114] 이하 도 1b가 참고되었을 때, 본 발명의 SSOI 반응기에 관한 상기 구현예는 독립적으로 제어되는 냉매 순환 시스템 3개를 포함하는데, 이 냉매 순환 시스템은 각각의 냉각단 구획(110, 130, 160)의 온도를 필요에 따라서 개별적으로 조정할 수 있는 기능을 제공한다. 하이텍(HITEC)<sup>®</sup> 열 전달 염(미국 텍사스주 휴스턴 소재, 코스탈 케미컬 컴퍼니(Coastal Chemical Co.)에서 시판)은 본 구현예에서 순환 시스템 3개 전부를 위한 냉매 매질로서 사용된다. 본원에서 이 시스템은 R1 염 순환 시스템이라 칭하여지는데, 이 시스템은 제1 반응단(110)을 지지하고; ISHX 염 순환 시스템은 단간 열 교환기(130)를 지지하며; R2 염 순환 시스템은 제2 반응단(160)을 지지한다.

- [0115] 본 발명의 하나 이상의 구현예와 마찬가지로, 이와 같은 냉매 시스템 구성은 단간 열 교환기의 공정측의 온도가, 제1 반응단의 공정 온도와는 독립적으로 제어될 수 있도록 할 수 있고, 이로써 ISHX를 빠져나오는 공정 가스의 온도는 240℃ 이상 280℃ 이하의 온도로 유지될 수 있다. 본 발명의 디자인에 있어서 필수적인 특징은 아니지만, 이 구현예는 또한 단간 열 교환기의 공정 온도와는 독립적으로 제2 반응단의 공정측 온도를 제어하는 기능을 제공하는데; 이와 같이 산화 공정 작동을 제어하는 부가적인 기능은 본 발명의 하나 이상의 구현예에 사용된다.
- [0116] 이러한 구현예에 있어서 냉매 순환 시스템 3 개는 각각 하나 이상의 염 순환 펌프 및 폐열 보일러, 그리고 연관된 운반 파이프(미도시)를 포함할 수 있으며, 이때 산화 반응에서 발생하는 열은 회수되어 부산물 증기로 생성될 수 있다. 선택적인 장비, 예를 들어 염 저장 탱크, 가스 연료 염 가열 장치, 일체형 열 팽창 용기("염 버슬(salt bustle)"이라고도 알려져 있음), 그리고 염 운반 펌프도 또한 염 순환 시스템에 포함될 수 있다. 뿐만 아니라, 이러한 순환 시스템들 각각은 계기(미도시), 예를 들어 열전대와, 자동화 제어 장치, 예를 들어 유량 제어 밸브를 포함하여, 반응기에 공급된 염의 온도와 순환 유량을 원하는 목표 수치로 유지시킬 수 있다.
- [0117] R1 염 순환 시스템 지지 구획(110)에 있어서, 냉염은 상기 구획의 하부에 인접하여 존재하는 R1 공급 라인(121)들을 통해 도입될 수 있으며, 이후 내부 흐름 분배 수단, 예를 들어 배플, 유량 베인, 위어, 스크린 및 천공판 분배기 중 하나 이상을 포함하고, 통상적으로 "하부 염 매니폴드(lower salt manifold)"라 칭하여지는 도입 채널(미도시)을 통해 반응기 원주에 고르게 분배될 수 있다. 일단 염이 반응기 셀 내부에 도입되면, 이 염은, 열 교환 업계에 "이중 분절 배플(double segmental baffle)"(122)로서 알려져 있으며 균일한 간격을 두고 떨어져 있는 일련의 셀측 평판들 주위를 흘러감으로써, 반응기 셀을 방사 방향으로 반복하여 가로지르면서 위쪽으로 흐를 수 있다. 이러한 방사상 흐름 패턴은 튜브들로부터 높은 열 제거 효율이 달성되도록 염 대 튜브간 양호한 접촉을 보장할 수 있다. 온염이 R1 구획의 상부에 도착하면, 이 염은 또 다른 주변 배출구 채널(미도시)(선택적으로 흐름 분배 수단(통상적으로 "상부 염 매니폴드(upper salt manifold)"라 칭하여짐)을 포함할 수 있음)을 통해 수집될 수 있으며, 이후 R1 리턴 라인(123)들을 통해 폐열 보일러(미도시)로 운반될 수 있다.
- [0118] ISHX 염 순환 시스템 지지 구획(130)에 있어서, 냉염은 상기 구획의 하부에 인접하여 존재하는 ISHX 공급 라인(141)들을 통해 도입될 수 있으며, 이후 내부 흐름 분배 수단, 예를 들어 배플, 유량 베인, 위어, 스크린 및 천공판 분배기 중 하나 이상을 포함하는 도입 채널("하부 염 매니폴드"; 미도시)을 통해 반응기 원주에 고르게 분배될 수 있다. 일단 염이 반응기 셀 내부에 도입되면, 이 염은 균일한 간격을 두고 떨어져 있는 일련의 이중 분절 배플(142)들 주위를 흘러감으로써, 반응기 셀을 방사 방향으로 반복하여 가로지르면서 위쪽으로 흐를 수 있다. 온염이 ISHX 구획의 상부에 도착하면, 이 온염은 또 다른 원주형 배출구 채널("상부 염 매니폴드"; 미도시)(선택적으로 흐름 분배 수단을 포함할 수 있음)을 통해 수집될 수 있으며, 이후 ISHX 리턴 라인(143)들을 통해 폐열 보일러(미도시)로 운반된다.
- [0119] 이와 유사하게, R2 염 순환 시스템 지지 구획(160)에 있어서, 냉염은 이 구획의 하부에 인접하여 존재하는 R2 공급 라인(171)들을 통해 도입될 수 있으며, 이후 내부 흐름 분배 수단, 예를 들어 배플, 유량 베인, 위어, 스크린 및 천공판 분배기 중 하나 이상을 포함하는 "하부 염 매니폴드"(미도시)를 통해 반응기 원주에 고르게 분배될 수 있다. 일단 염이 반응기 셀 내부에 도입되면, 이 염은 균일한 간격을 두고 떨어져 있는 일련의 이중 분절 배플(172)들 주위를 흘러감으로써, 반응기 셀을 방사 방향으로 반복하여 가로지르면서 위쪽으로 흐를 수 있다. 온염이 R2 구획의 상부에 도착하면, 이 온염은 또 다른 원주형 "상부 염 매니폴드"(미도시)(선택적으로 흐름 분배 수단을 포함할 수 있음)를 통해 수집될 수 있으며, 이후 R2 리턴 라인(173)들을 통해 폐열 보일러(미도시)로 운반된다.
- [0120] 일반적으로 공정 흐름에 대해 반대 방향으로 이동하는 냉매 흐름들의 구성(이 경우, 염은 셀을 거쳐 위쪽으로 흐르고, 공정 가스는 튜브들을 거쳐 아래쪽으로 흐름)은 일반적으로 역류 냉매 순환이라 칭하여진다. 냉매는 일반적으로 셀을 거쳐 아래쪽으로 흐르고, 공정 가스는 튜브들을 거쳐 위쪽으로 흐르는 대안적 구성은 또한 역류 냉매 순환으로 간주되기도 할 것임이 주목되어야 한다. 뿐만 아니라, 비록 본 구현예가 동일한 구성을 가지는 냉매 순환 시스템을 3개 포함할지라도, 몇몇 경우 이 구현예는 일부 냉매 순환들을 역류로서 구성하는 것이 유리할 수 있는 한편, 동일한 반응기 내 기타 다른 순환들은 병류로서 구성될 수 있음이 인지되어야 하고; 이와 같은 이질적인 구성들은 "하이브리드" 냉매 순환으로서 알려져 있다.
- [0121] 본 발명의 SSOI 반응기의 공정 "상향류" 구성은 도 2에 도시되어 있다. (프로필렌, 증기, 산소 및 질소를 포함하는) 공급물 가스는 하부로부터 반응기로 도입되고, 이후 이 반응기를 거쳐 수직 위로 흐르다가, 상부에서 반응기를 빠져 나온다.

- [0122] 반응기의 주 구획들은 유입구 헤드(200), 제1 반응단(210)(본원에서는 "R1"이라고도 칭하여짐), 단간 열 교환기(230)(본원에서는 "ISHX"라고도 칭하여짐), 개방형 단간 영역(250), 제2 반응단(260)(본원에서는 "R2"라고도 칭하여짐), 그리고 유출구 헤드(280)를 포함한다. 계면들(225, 245 및 255)은 모두 영구적인(예를 들어, 용접된) 연결부들인 반면에, 계면들(205 및 275)은 분리 가능한 연결부들이어서, 반응기 헤드(200 및 280)들은 유지 보수를 위해 분리될 수 있다.
- [0123] 제1 반응단(210)은 튜브들(일반적으로 도면에서 215a, 215b, 215c로 표시됨)을 다수 개 포함한다. 이러한 튜브들 각각의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 유입구 R1 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 분리 가능한 연결부(205)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 단간 열 교환기(230)는 또한, 일반적으로 도면에서 235a, 235b, 235c로 표시되는 튜브들 다수 개(제1 반응단의 튜브들의 개수, 직경 및 배치와 동일한 개수, 직경 및 배치를 가짐)를 포함하기도 한다. 각각의 ISHX 튜브 분절(235a, 235b, 235c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 ISHX 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서는 용접된 연결부(245)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다.
- [0124] 단간 열 교환기의 튜브들은 제1 반응단의 R1 튜브들과 동축을 이루며 연속적으로 존재한다고 하는데, 이는 튜브 분절(235a)은 튜브(215a)의 상부 말단이고, 튜브 분절(235b)은 튜브(215b)의 상부 말단이며, 튜브 분절(235c)은 튜브(215c)의 상부 말단인 것과 같은 식임을 의미한다. 앞서 언급된 바와 같이, 단간 열 교환기와 제1 반응단의 직접 연결부는 본원에서 통합형 단간 열 교환기라고 칭하여진다.
- [0125] R1 셀측 냉매 순환은 단간 배플(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 연결부(225)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 의해 ISHX 셀측 냉매로부터 분리될 수 있고; 동축을 이루며 연속적으로 존재하며, R1 유입구 튜브시트로부터 ISHX 배출구 튜브시트로 확장되어 존재하는 튜브들 각각은 이러한 단간 배플을 통과할 수 있다. 단간 배플은, 튜브 대 배플간 부착부가 존재하지 않는 대신; 단간 배플을 관통하는 친공들의 내경은 튜브들(215a, 215b, 215c)의 외경보다 약간 커서, 폭이 0.25 mm 내지 2.5 mm인 작은 고리 모양의 갭(미도시)이 각각의 튜브 주위에 형성된다는 점에서 실제 튜브와 상이하다는 점이 주목되어야 한다. R1 셀측 냉매 순환(미도시)은 병류 또는 역류 구성으로 배열될 수 있고; 이와 유사하게, ISHX 셀측 냉매 순환도 역시 병류 또는 역류 구성으로 배열될 수 있으며, 이 ISHX 셀측 냉매 순환들은 R1 셀측 냉매 순환의 구성과 부합될 필요는 없다.
- [0126] 하나 이상의 구현예에서, 개방형 단간 영역(250)은 튜브들을 포함하지 않는다. 본 발명의 하나 이상의 구현예에 대한 SSOI 반응기 디자인에 따르면, 개방형 단간 영역은 적어도 부분적으로 오염물 제거를 위한 총 표면적을 930 m<sup>2</sup>(10,000 ft<sup>2</sup>) 이상, 바람직하게는 2,790 m<sup>2</sup>(30,000 ft<sup>2</sup>) 이상, 그리고 가장 바람직하게는 3,720 m<sup>2</sup>(40,000 ft<sup>2</sup>)로 제공하기에 충분한 양으로 안정적이고 표면적이 큰 비활성 재료(251) 하나 이상으로 충전되어 있을 수 있다.
- [0127] 제2 반응단(260)은 일반적으로 도면에서 265a, 265b, 265c로서 표시되는 튜브 다수 개를 포함할 수 있다. 제2 반응단 내 각각의 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 R2 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 용접된 연결부(255)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다. 각각의 튜브 구획(265a, 265b, 265c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 R2 배출구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 계면(275)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다. 도 2에 도시된 구현예의 신규한 특징은, 제2 반응단의 튜브들(R2 튜브들)의 개수, 직경 및 배치 중 하나 이상이 제1 반응단의 튜브들(R1 튜브들)의 개수, 직경 및 배치 중 하나 이상과 상이하다는 점이다.
- [0128] 도 2의 반응기에 관한 하나의 구현예의 명목상 연간 아크릴산 생산 용량은 120 kT이다. 이 구현예에 사용된 냉매 매질은 미국 미시건주 미들랜드 소재, 다우 케미컬 코포레이티드로부터 시판되는 다우덤™ 열 전달 유체이다. 이 구현예에서, 제1 반응단(R1) 튜브들은 22,669 개 존재하고, 제2 반응단(R2) 튜브들은 14,523 개 존재한다. R1 튜브들의 내경은 25.4 mm(1 in)이고, (R1 튜브시트로부터 단간 배플까지의) 길이는 4,700 mm(15.4 ft)이며, R2 튜브들의 내경은 31.8 mm(1.25 in)이고, 그 길이는 4,500 mm(14.75 ft)이다. 앞서 기술된 트루스티 삽입물은 각각의 ISHX 튜브 분절 내에 충전된다. 이러한 구현예의 개방형 단간 영역의 총 용적은 40 m<sup>3</sup>(1,413 ft<sup>3</sup>)이고, 이 영역은 비활성 재료인 직경 16 mm(5/8 in)의 스테인리스강 폴 링으로 완전히 차있다. 이와 같은 폴 링들의 공극률은 93%이고 비표면적은 316 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>이므로, 41,480 m<sup>2</sup>(446,500 ft<sup>2</sup>)를 넘는 개방형 단간 영역 내부의 총 표면적이 제공된다. 본 구현예에 있어서 단간 체류 시간은 3 초이다.
- [0129] 도 2의 반응기에 관한 대안적 구현예의 명목상 연간 아크릴산 생산 용량은 120 kT이다. 그러나, 이 구현예에는

제1 반응단(R1) 튜브가 29,410 개 존재하고, 제2 반응단(R2) 튜브는 22,672 개 존재한다. R1 튜브의 내경은 22.3 mm(0.878 in)이고, (R1 튜브시트로부터 단간 배플까지의) 길이는 4,600 mm(15.1 ft)이며, R2 튜브들의 내경은 25.4 mm(1 in)이고, 그 길이는 4,200 mm(13.8 ft)이다. 이 구현예에서는, 앞서 기술된 트위스트드 삽입물들이 ISHX 튜브들의 내부에 배치되기보다 그 대신에 난류 유도 삽입물이 사용되지 않고도 난류를 유도하는 특별 나선형 튜브 디자인인 "트위스트드 튜브들"이 사용됨으로써 이 구현예의 ISHX 튜브들이 제작되는데; 이 경우, 상기 트위스트드 튜브들은 미국 텍사스주 휴스턴 소재, 코흐 히트 트랜스퍼 컴퍼니, 엘피로부터 시판되고 있다. 개방형 단간 영역의 총 길이는 2,438 mm(8 ft)로서, 이 영역은 직경 2 in인 엔비로스톤 66 구체들로 충전되고, 이로써 4,450 m<sup>2</sup>(48,000 ft<sup>2</sup>)를 넘는 총 표면적이 제공되고, 단간 체류 시간은 약 2.1 초가 된다. 본 구현예에 사용된 냉매 매질은 하이텍<sup>®</sup> 열 전달 염이다.

[0130] 도 3a와 도 3b는 모두, 튜브를 16,000 개 초과로 포함하는 본 발명의 단일 셀 개방형 단간(SSOI) 반응기 디자인의 또 다른 구현예를 나타낸다. 본 구현예의 반응기의 셀 직경은 약 4,800 mm(15.75 ft)이고, 전체 길이는 18,290 mm(60 ft) 초과이다. 통상적인 공급비와 디자인 프로필렌 공급률 2,935 Nm<sup>3</sup>/hr(110 MSCFH)에서, 본 구현예에 의한 반응기의 연간 명목상 아크릴산 생산 용량은 63 kT이다.

[0131] (예를 들어 프로필렌, 증기, 산소 및 질소를 포함할 수 있는) 공급물 가스들은 상부로부터 반응기로 도입되고 (도 3a 참조), 이 반응기를 거쳐 수직 아래로 흐르다가, 하부에서 반응기를 빠져 나온다(즉, 하향류 작동).

[0132] 반응기의 주 구획들은 유입구 헤드(300), 제1 반응단(310)(본원에서는 "R1"이라고도 칭하여짐), 단간 열 교환기(330)(본원에서는 "ISHX"라고도 칭하여짐), 개방형 단간 영역(350), 제2 반응단(360)(본원에서는 "R2"라고도 칭하여짐), 그리고 유출구 헤드(380)를 포함한다. 달리 특정되지 않는 한, 본 구현예에 있어서 모든 반응기의 부품들은 탄소강으로 제작된다. 인접 구획들간 계면들(도면에 있어서 305, 325, 345, 355 및 375로 표시됨)은 모두 영구적인(예를 들어, 용접된) 연결부일 수 있다.

[0133] 반응기 유입구 헤드(300)의 높이는 약 4,040 mm(13.25 ft)이고, 분리될 수 없다. 이는 헤드의 상부와 측면들에 유지 보수를 위한 진입구로 사용될 맨웨이(미도시)(길이 610 mm(24 in)) 다수 개를 포함한다. 유입구 헤드는 길이 508 mm(20 in)인 공정 가스 유입구 노즐을 추가로 포함한다.

[0134] 이러한 구현예에 따르면, 제1 반응단(310)의 길이는 4,600 mm(15.1 ft)이고, 이 제1 반응단(310)은 이음매가 없는 탄소강 튜브 다수 개(일반적으로 도면에서 315a, 315b, 315c로 표시됨)를 포함한다. 제1 반응단 내 각각의 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 R1 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 연결부(305)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 제1 반응단(310) 내 각 튜브는 계면 배플(326)을 거쳐 확장되어(도 3b 참조), 단간 열 교환기(330)(길이 1,956 mm(6.4 피트))를 완전히 통과한다. 이는, 튜브 구획(335a)은 튜브(315a)의 하부 말단부이고, 튜브 구획(335b)은 튜브(315b)의 하부 말단부이며, 튜브 구획(335c)은 튜브(315c)의 하부 말단부인 것과 같은 식임을 의미한다. 결과적으로, 이러한 동축을 이루며 연속적으로 존재하는 튜브들의 실제 길이는 약 6,556 mm(21.5 피트)로서, 이는 계면 연결부(305)와 계면 연결부(345) 사이의 거리와 같다. 각각의 튜브 분절(335a, 335b, 335c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 ISHX 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 용접된 연결부(345)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 앞서 기술된 바와 같이, 이러한 디자인상 특징은 본원에서 통합형 단간 열 교환기라 칭하여진다. 이러한 구현예에서, 단간 배플(326)은, 튜브 대 배플간 용접부가 존재하지 않는 대신; 단간 배플(326)을 관통하는 천공들은 그 내경이 튜브들(315a, 315b, 315c)의 외경보다 약간 커서, 각각의 튜브 주위에는 크기가 작은 고리 모양의 갭(미도시)(폭 0.25 mm 내지 2.5 mm)이 형성된다는 점에서 실제 튜브와 상이하다는 점이 주목되어야 한다. 이러한 고리 모양의 갭으로 말미암아, 적은 용적의 ISHX 냉각 염(바람직하게는 R1 냉각 염 공급시 압력보다 약간 큰 압력으로 공급됨)은 단간 배플을 연속적으로 통과하여, R1 냉각 염 순환과 합하여질 수 있는 것이다. 본 개시 내용의 이점이 고려될 때, R1 순환 시스템으로부터 유래하는 적절 용적의 염을 ISHX 순환 시스템으로 재순환시키는 수단들은 공정 공학 기술 업계의 당업자에 의해 용이하게 특정되므로, 본원에서 추가로 상세히 기술될 필요는 없다.

[0135] 도 3a에 일반적으로 도시되어 있는 바와 같이, 반응기의 제1 반응단 영역은 튜브시트의 중심에 존재하는 것으로서 반응기의 세로축을 따라서 배열되어 있는, 속이 빈 실린더형 공간(여기에는 튜브들이 존재하지 않음)을 포함할 수 있는데; 이러한 속이 빈 실린더형 공간의 평균 직경은 610 mm(2 ft) 초과이고, 이는 또한 ISHX를 거쳐 확장되어 있다. 제1 반응단과 ISHX에 잔류하는 고리 모양의 공간은, 동축을 이루며 연속적으로 존재하는 튜브들을 16,000 개 초과로 포함한다. 이러한 연속적 튜브들 각각의 내경은 22.3 mm(0.878 in)이고 외경은 27.3 mm(1.074 in)이다. 튜브들은 60°의 삼각형 패턴으로 배열되어 있는데, 이때 튜브시트 피치의 길이는 33.73 mm(1.328 in)이다.

n)이므로, 튜브들간 거리는 약 6.5 mm(0.254 in)가 된다.

- [0136] 이러한 연속적 튜브들 사이에 촉매를 유지시키기 위해서, 앞서 기술된 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬들 다수 개는 ISHX 유출구 튜브시트(345)에 직접 부착될 수 있다. 이와 같은 경우, 연속적 튜브들 각각은 튜브의 상류(도입) 말단부를 시작으로 하여 다음과 같이 부착될 수 있다:
- [0137] - 직경 3/16 인치(4.75 mm)인 SA-5218 실리카-알루미나 지지 구체(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠에서 시판) 282 mm(11 in);
- [0138] - ACF7-L(대형 실린더) 촉매 905 mm(36 in);
- [0139] - ACF7-S(소형 실린더) 촉매 3,413 mm(134 in);
- [0140] - 직경 5/16 in의 탄화규소 고리들(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠에서 시판) 51 mm(2 in)
- [0141] - 상류 말단부에 선택적인 철망(8×8)이 끼워져 있는, 길이 1,905 mm(75 in)인 트위스티 난류 유도 삽입물.
- [0142] 상기와 같은 부하 스케줄은 각각의 제1 반응단 튜브 내에 ACF7 촉매 전부(대형 + 소형 크기의 실린더들)를 1.273 kg 충전시킨다.
- [0143] 이러한 구현예에서, 단간 열 교환기를 거치는 공정 가스의 체류 시간은 0.96 초인 것으로 확인된다.
- [0144] 이 구현예의 개방형 단간 영역(350)의 총 길이는 2,134 mm(7 ft)이다. 이것의 셀은, 반응기의 반대쪽(180° 떨어진 곳)에 직경 610 mm(24 in)인 하부 맨웨이(도 3a에는 미도시) 2 개를 포함하는데, 이 경우 상기 하부 맨웨이는 이 하부 맨웨이의 중심선이 R2 유입구 튜브시트(355)로부터 약 356 mm(14 in)의 거리로 떨어진 곳에 존재한다. 뿐만 아니라, 개방형 단간 영역(350)의 셀은, 반응기의 반대쪽(180° 떨어진 곳)에 직경 610 mm(24 in)인 상부 맨웨이(미도시) 2 개를 포함하는데, 이 경우 상기 상부 맨웨이는 이 상부 맨웨이의 중심선이 ISHX 튜브시트(345)로부터 약 356 mm(14 in)의 거리로 떨어진 곳에 존재한다. 이러한 맨웨이들은 촉매 교체 및 기타 다른 유지 보수 작업을 위해 개방형 단간 영역(350)의 내부에 인력이 진입할 수 있는 진입구를 제공할 수 있다. 상부 맨웨이들은 또한 미립자형 재료들, 예를 들어 회박 충전 구체, 실린더, 정제, 펠릿 및 과립을, 예를 들어 주입함으로써 개방형 단간 영역으로 운반하는데 유리하게 사용될 수 있다.
- [0145] 도 3a에 일반적으로 표시된 바와 같이, 개방형 단간 영역은 반응기의 세로축을 따라서 배열되어 있는 직경 610 mm(2 ft)인 내부 열 운반 파이프(353)를 포함한다. 내부 열 운반 파이프(353)는 ISHX 튜브시트(345)로부터 R2 유입구 튜브시트(355)에 이르기까지 개방형 단간 영역의 길이 방향 전체에 걸쳐 확장되어 있으며, 열성장을 허용하도록 일체형 팽창 접속부(미도시)를 추가로 포함한다. 이 구현예에서, 개방형 단간 영역의 잔류 고리 모양 공간의 약 75%는 덴스톤 2000 비활성 구체(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠에서 시판) 벌크(직경 38 mm(1.5 in))(일반적으로 도 3a에서 351로 표시됨)로 충전된다.
- [0146] 하나 이상의 구현예에서, 공극률이 약 40%이고 표면적 대 벌크 용적이  $94.5 \text{ m}^2/\text{m}^3(28.8 \text{ ft}^2/\text{ft}^3)$ 인 층에 주입될 때 자가 조립되는 비활성 구체는 평균 깊이가 약 1,600 mm(5.25 ft)인 층을 형성하고, ISHX 튜브시트의 하부 표면과 덴스톤 2000 층의 상부 사이에 약 533 mm(1.75 ft)의 빈 공간을 남긴다. 그러므로 세라믹 구체층은 오염물 제거를 위하여 벌크 용적  $28.5 \text{ m}^3(1,006 \text{ ft}^3)$ 를 차지하고, 이때의 표면적은  $2,690 \text{ m}^2(28,965 \text{ ft}^2)$ 가 된다.
- [0147] 개방형 단간 영역을 거치는 공정 가스의 체류 시간은 1.79 초인 것으로 확인된다. ISHX와 개방형 단간 영역에 걸친 체류 시간이 합하여지면, 단간 체류 시간의 합은 2.75 초가 된다.
- [0148] 이와 같은 구현예에서, 제2 반응단(360)의 길이는 2,925 mm(9.6 ft)이고, 도면에서 일반적으로 365a, 365b, 365c로 표시되는 이음매 없는 탄소강 튜브 다수 개를 포함한다. 제2 반응단 내 각각의 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 용접된 연결부(355)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 각 튜브 구획(365a, 365b, 365c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 배출구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 용접된 연결부(375)와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다.
- [0149] 도 3a에 일반적으로 표시된 바와 같이, 반응기의 제2 반응단 영역은 튜브시트의 중앙에 존재하며, 반응기의 세로축을 따라서 배열되어 있는, 속이 빈 실린더형 공간(튜브들이 존재하지 않음)을 포함할 수 있는데; 이러한 속이 빈 실린더형 공간의 직경은 610 mm(2 ft) 초과이다. 제2 반응단에 잔류하는 고리 모양 공간은 16,000 개 초

과의 튜브들을 포함하는데, 이 튜브들은 제1 반응단에서와 동일한 양태로 배열되고, 이 튜브들 각각의 내경은 22.3 mm(0.878 in)이며, 외경은 27.3 mm(1.074 in)이다. 제1 반응단에 있어서와 같이, 이 튜브들은 60°의 삼각형 패턴으로 배열되어 있는데, 이때 튜브시트 피치의 길이는 33.73 mm(1.328 in)이다.

- [0150] 제2 반응단의 튜브들 내부에 촉매를 유지시키기 위해서, 앞서 기술된 촉매 지지 그리드 판넬들(철망이 포함됨) 다수 개는 R2 유출구 튜브시트(375)에 직접 부착될 수 있다. 이후, 제2 반응단 튜브들 각각은 튜브의 상류(도입) 말단부를 시작으로 하여 다음과 같이 부착될 수 있다:
- [0151] - 직경 3/16 in(4.75 mm)인 SA-5218 실리카-알루미나 지지 구체(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠에서 시판) 102 mm(4 in);
- [0152] - ACS7-L(대형 구체) 촉매 800 mm(31.5 in);
- [0153] - ACF7-S(소형 구체) 촉매 2,023 mm(79.6 in).
- [0154] 상기와 같은 부하 스케줄은 각각의 제2 반응단 튜브 내에 ACS7 촉매 전부(대형 + 소형 크기의 구체들)를 1.338 kg 충전시키고, 이때 반응기에 대한 촉매의 전체 질량비는 1.05이다.
- [0155] 반응기 유출구 헤드(380)의 높이는 약 3,430 mm(11.25 ft)이고, 분리될 수 없다. 이 헤드는 유지 보수시 진입을 위해 헤드의 하부에 길이 610 mm(24 in)인 맨웨이(미도시) 2 개를 포함한다. 유출구 헤드는 길이 610 mm(24 in)인 공정 가스 유출구 노즐을 추가로 포함한다.
- [0156] 지금부터 도 3b를 참고로 하자면, 본 발명의 SS01 반응기에 관한 본 구현예는 독립적으로 제어되는 냉매 순환 시스템 2 개, 즉 제1 반응단(310)을 지지하는 R1 염 순환 시스템과, 단간 열 교환기(330)를 지지하는 ISHX/R2 염 순환 시스템을 포함하며, 여기에 제2 반응단(360)이 통합되어 있다. 이러한 구현예에서, 하이텍<sup>®</sup> 열 전달 염(미국 텍사스주 휴스턴 소재, 코스탈 케미컬 컴퍼니에서 시판)이 순환 시스템 2 개 모두를 위한 냉매로서 사용된다.
- [0157] 본 개시 내용이 교시하는 것과 마찬가지로 냉매 시스템 구성은 단간 열 교환기의 공정측의 온도가, 제1 반응단의 공정 온도와는 독립적으로 제어될 수 있도록 할 수 있는데, 이때 ISHX를 빠져나오는 공정 가스의 온도는, 예를 들어 240°C 이상 280°C 이하의 온도로 유지될 수 있다. 그러나, 이러한 구현예에서, 제2 반응단의 공정측의 온도는 단간 열 교환기의 공정 온도와는 독립적으로 제어되지 않는다는 것임이 주목되어야 한다.
- [0158] 이러한 순환 시스템들은 각각 하나 이상의 염 순환 펌프 및 폐열 보일러, 그리고 연관된 운반 파이프(미도시)를 포함할 수 있으며, 이때 산화 반응에서 발생하는 열이 회수되어 부산물 증기가 생성될 수 있다. 선택적인 장비, 예를 들어 염 저장 탱크, 가스 연료 염 가열 장치, 일체형 열 팽창 용기("염 버슬"이라고도 알려져 있음), 그리고 염 운반 펌프도 염 순환 시스템에 포함될 수 있다. 뿐만 아니라, 이러한 순환 시스템들 각각은 계기(미도시), 예를 들어 열전대와, 자동화 제어 장치, 예를 들어 유량 제어 밸브를 포함하여, 반응기에 공급된 염의 온도와 순환 유량을 원하는 목표 수치로 유지시킬 수 있다.
- [0159] R1 염 순환 시스템 지지 구획(310)에 있어서, 냉염은 상기 구획의 상부에 인접하여 존재하는 R1 공급 라인(323)들을 통해 도입되며, 이후 내부 흐름 분배 수단, 예를 들어 배플, 유량 베인, 위어, 스크린 및 천공판 분배기 중 하나 이상을 포함하는 도입 채널(일반적으로 "상부 염 매니폴드"라 칭하여짐; 미도시)을 통해 반응기 원주 주위에 고르게 분배된다. 일단 염이 반응기 셸 내부에 도입되면, 이 염은 열 교환 업계에서 "이중 분절 배플"(일반적으로 322로 나타냄)로서 알려져 있으며, 약 380 mm(1.25 ft)의 간격으로 떨어져 배치되어 있는 11 개의 일련의 셀측 평판들 주위를 흘러감으로써, 반응기를 방사 방향으로 반복하여 가로지르면서 아래쪽으로 흐른다. 이러한 방사상 흐름 패턴은 튜브들로부터의 높은 열 제거 효율을 달성하도록 염 대 튜브간 양호한 접촉을 보장한다. 온염이 R1 구획의 하부에 도착하면, 이 온염은 또 다른 원주형 배출구 채널(미도시)(선택적으로 흐름 분배 수단을 포함할 수 있고, 통상적으로 "하부 염 매니폴드"라 칭하여짐)을 통해 수집될 수 있으며, 이후 R1 리턴 라인(321)들을 통해 폐열 보일러(미도시)로 운반될 수 있다.
- [0160] ISHX/R2 염 순환 시스템 지지 구획들(330 및 360)에 있어서, 냉염은 상기 구획(330)의 상부에 인접하여 존재하는 ISHX 공급 라인(343)들을 통해 도입되며, 이후 내부 흐름 분배 수단, 예를 들어 배플, 유량 베인, 위어, 스크린 및 천공판 분배기 중 하나 이상을 포함하는 도입 채널("상부 염 매니폴드"; 미도시)을 통해 반응기 원주 주위에 고르게 분배된다. 일단 염이 반응기 셸 내부에 도입되면, 이 염은 약 366 mm(1.20 ft)의 간격을 두고 떨어져 배치되어 있는 일련의 이중 분절 배플(342)들 4 개의 주위를 흘러감으로써, 반응기를 방사 방향으로 반복하여 가로지르면서 아래쪽으로 흐른다. 염이 ISHX 구획의 하부에 도착하면, 이 염은, 내부 염 운반 파이프(35

3)를 통해 아래쪽으로 흘러 R2 구획(360)으로 들어감으로써, 개방형 단간 영역(350) 전체에 걸쳐 운반될 수 있다. 일단 염이 R2 구획(360) 셀 내부에 도입되면, 이 염은 약 390 mm(1.30 ft)의 간격으로 떨어져 배치되어 있는 6개의 일련의 이중 분절 배플(372)들 주위를 돌며 아래쪽으로 흘러감으로써, 반응기 셀을 방사 방향으로 계속 가로지르며 흐를 수 있다. 온염이 R2 구획의 하부에 도착하면, 이 온염은 또 다른 원주 배출구 채널(선택적으로 흐름 분배 수단을 포함할 수 있음("하부 염 매니폴드"; 미도시))을 통해 수집될 수 있으며, 이후 R2 리턴 라인(371)들을 통해 폐열 보일러(미도시)로 운반될 수 있다.

[0161] 일반적으로 공정 흐름과 동일한 방향으로 이동하는 염 흐름들의 이러한 구성(이 경우에는, 염이, 공정 가스가 튜브들을 거쳐 아래쪽으로 흐를 때 이와 함께 셀의 아래쪽으로 흐르는 구성)은 일반적으로 병류 냉매 순환이라고 칭하여진다. 염은 일반적으로 셀을 거쳐 위쪽으로 흐르고, 공정 가스도 튜브들을 거쳐 위쪽으로 흐르는 대안적 구성도 역시 병류 냉매 순환으로 간주될 것임이 주목되어야 한다.

[0162] 도 4는, 22,000 개의 튜브를 포함하고 이 튜브들 각각의 내경이 22.3 mm(0.878 in)인, 본 발명의 단일 셀 개방형 단간(SSOI) 반응기 디자인에 관한 또 다른 구현예를 나타낸다. 이러한 구현예에 따른 반응기의 셀 직경은 약 5,600 mm(18.4 ft)이고, 전체 길이는 15,240 mm(50 ft) 초과이다. 본 반응기 구현예는 반응기 단간 영역으로의 보충적 산화제 첨가 수단을 추가로 포함한다. 보충적 산화제 첨가에 의해 제공되는 작동 유연성(operating flexibility)은, 제1 반응단에 보통 공급되던 산소 중 일부를 R1의 지점 하류에 재배치시킬 수 있으며, 이로써 반응기 공급물 중 프로필렌 대 공기의 몰비가 증가하고, 반응기 공급물 가스의 가연성이 유리하게 감소한다. 이하에 더 상세히 기술될 바와 같이, 보충적 산화제 첨가는 또한 반응기가, 유사한 크기의 SSOI 반응기들의 경우보다 더 높은 프로필렌 디자인 공급률로 효율적으로 작동할 수 있게 만들 수 있으며, 이로써 아크릴산 생산 용량이 증가하게 된다. 예를 들어, 통상의 공급비에서 본 구현예에 의한 반응기의 명목상 연간 아크릴산 생산 용량은 110 kT인데, 이는 내경 22.3 mm인 튜브 22,000 개를 포함하지만, 명목상 연간 아크릴산 생산 용량은 단지 약 100 kT인 도 1a의 반응기 구현예와 비교된다.

[0163] 도 4를 참고로 하면, 공급물 가스들(예를 들어, 프로필렌, 증기, 산소 및 질소)은 하부로부터 반응기로 들어가고, 이 반응기를 거쳐 수직 위로 흐르다가, 상부에서 반응기를 빠져 나간다. 따라서 이러한 배열은 "상향류" 공정 구성으로서 알려져 있다.

[0164] 반응기의 주 구획들은 유입구 헤드(400), 제1 반응단(410)(본원에서 "R1"이라고도 칭하여짐), 단간 열 교환기(430)(본원에서 "ISHX"라고도 칭하여짐), 개방형 단간 영역(450), 제2 반응단(460)(본원에서 "R2"라고도 칭하여짐), 그리고 유출구 헤드(480)를 포함한다.

[0165] 인접 구획들간 계면 연결부들(도면에서 405, 425, 445, 455 및 475로 지정된 부분)은 영구적인(예를 들어, 용접된) 연결부들을 포함할 수 있거나, 아니면 선택적으로 분리 가능한 연결부들, 예를 들어 다수의 잠금 장치, 예를 들어 볼트 또는 클램프로 고정되어 있는 돌출된 연결부들을 포함할 수도 있다. 도 4의 구현예에 있어서, 계면(405 및 475)은 분리 가능한 연결부로서, 촉매를 교체할 때 유입구 헤드(400)와 유출구 헤드(480)가 용이하게 분리될 수 있도록 만들어주고; 또한 계면들(445 및 455)은 분리 가능한 연결부들일 수도 있어서, 개방형 단간 영역(450) 내 부품들에 유지 보수를 위한 개선된 진입구를 제공한다. 계면(425)는 용접된 연결부일 수 있다.

[0166] 제1 반응단(410)의 길이는 4,600 mm(15 ft)로서, 도면에서 일반적으로 415a, 415b, 415c로 표시되는 튜브들 다수 개를 포함한다. 이러한 튜브들 각각의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 R1 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 분리 가능한 연결부(405)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 이 R1 유입구 튜브시트의 직경은 5,517 mm(18.1 ft)로서, 22,000 개의 튜브를 포함한다. 튜브의 내경은 22.3 mm(0.878 in)이고, 외경은 26.9 mm(1.060 in)이다. 튜브들은 60°의 삼각형 패턴으로 배열되어 있는데, 이때 튜브시트 피치 길이는 34 mm(1.34 in)이므로, 튜브들간 거리는 7 mm(0.275 in)가 된다.

[0167] 단간 열 교환기(430)는 또한 도면에서 일반적으로 435a, 435b, 435c로 표시되는 튜브 다수 개를 포함할 수도 있는데, 이때 튜브의 개수, 직경 및 배치는 제1 반응단 튜브의 개수, 직경 및 배치와 동일하다. 각각의 ISHX 튜브 분절의 배출구 말단부(435a, 435b, 435c)는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 ISHX 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 계면 연결부(445)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착될 수 있다.

[0168] 단간 열 교환기의 튜브들은 제1 반응단의 R1 튜브들과 동축을 이루며 연속적으로 존재할 수 있는데, 이는 튜브 분절(435a)은 튜브(415a)의 하류 말단부이고, 튜브 분절(435b)은 튜브(415b)의 하류 말단부이며, 튜브 분절(435c)은 튜브(415c)의 하류 말단부인 것과 같은 식임을 의미한다. 앞서 언급된 바와 같이, 이와 같은 제1 반응단의 셀 및 튜브들과 단간 열 교환기의 직접 연결부는 본원에서 통합형 단간 열 교환기라고 칭하여진다.

- [0169] 고 공극률 난류 유도 삽입물들은 단간 열 교환기의 튜브 분절들(435a, 435b, 435c) 내에 배치되어, 오염물이 축적되지 않으면서 열 전달을 촉진한다. 이러한 특정 구현예에서, 트위스티 삽입물은 각각의 ISHX 튜브 분절 내에 배치된다.
- [0170] R1 셀측 냉매 순환은 단간 배플(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 연결부(425)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 의해 ISHX 셀측 냉매로부터 분리되는데; R1 유입구 튜브시트로부터 ISHX 배출구 튜브시트로 확장되는, 동축을 이루며 연속적으로 존재하는 튜브들 각각은 이러한 단간 배플을 통과할 수 있다. 앞서 기술된 바와 같이, 단간 배플은, 튜브 대 배플 용접부가 존재하지 않을 수 있는 대신에; 단간 배플을 관통하는 천공들의 내경이 튜브들(415a, 415b, 415c)의 외경보다 약간 커서, 각각의 튜브 주위에 폭 0.25 mm 내지 2.5 mm인 소형 고리 모양 갭(미도시)이 형성된다는 점에서 실제 튜브시트와 상이하다. R1 셀측 냉매 순환은 병류 구성 또는 역류 구성으로서 배열될 수 있으며; 이와 유사하게, ISHX 셀측 냉매 순환도 역시 병류 구성 또는 역류 구성으로서 배열될 수 있고, R1 셀측 냉매 순환의 구성과 부합할 필요는 없다.
- [0171] 개방형 단간 영역(450)은 튜브들을 포함하지 않으며, 이것의 전체 길이는 3,137 mm(10.3 ft)이다. 본 발명의 SSOI 반응기 디자인에 따르면, 개방형 단간 영역은 적어도 부분적으로, 오염물 제거를 위하여 총 표면적을 930 m<sup>2</sup>(10,000 ft<sup>2</sup>) 이상, 예를 들어 2,790 m<sup>2</sup>(30,000 ft<sup>2</sup>) 이상 또는 3,720 m<sup>2</sup>(40,000 ft<sup>2</sup>) 이상으로 제공하기 충분한 양으로 안정적이면서 표면적이 큰 비활성 재료(451)들 하나 이상으로 충전된다. 이러한 구현예에서, 안정적이면서 표면적이 큰 비활성 재료는 기공 크기가 20 ppi(1인치당 공극수)인 세라믹 발포체 타일(일반적으로 직사각형이며, 두께 약 12 mm 내지 305 mm(0.5 in 내지 12 in)로 사용 가능함)이다. 적당한 세라믹 발포체 타일들은 몇 군데 공급처, 예를 들어 미국 캘리포니아주 파코이마 소재, 울트라멧(Ultramet); 미국 캘리포니아주 오클랜드 소재, ERG 에어로스페이스 코포레이션(Aerospace Corporation); 미국 노스캐롤라이나주 헨더슨빌 소재, 세리 코포레이션(Selee Corporation); 그리고 미국 뉴욕주 알프레드 소재, 수드-케미 하이텍 세라믹스(Sud-Chemie Hi-Tech Ceramics)에서 시판되고 있다.
- [0172] 이 구현예의 구체적 20 ppi 세라믹 발포체 타일들의 두께는 51 mm(2 인치)이고, 상대 밀도는 8%이며, 공극률은 92%이고, 유효 표면적은 약 1,260 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>(384 ft<sup>2</sup>/ft<sup>3</sup>)이다. 이러한 세라믹 발포체 타일들은 ISHX 배출구 튜브시트(445) 위에 직접 배치될 수 있고, 함께 끼워 맞추어져 튜브시트의 전체 표면을 고르게 덮을 수 있다. 타일들은 쌓여서 상부 표면이 평평하고 두께가 균일하게 152.4 mm(6 in)인 연속 세라믹 발포체 층을 이루게 된다. 이와 같은 세라믹 발포체 층은 오염 물질 제거를 위하여 4,550 m<sup>2</sup>(49,000 ft<sup>2</sup>) 초과와 총 표면적을 제공한다.
- [0173] 개방형 단간 영역(450) 내부에 있으며, 세라믹 발포체 층과 바로 접하고 있는 하류는 보충적 산화제 혼합 조립체이다. 이 구현예에서, 특정 혼합 조립체는 본원에서 "벤츄리 혼합기"라고 칭하여지지만, 기타 다른 보충적 산화제 혼합 조립체들도 본 발명의 사상에서 벗어나지 않고서 활용될 수 있다.
- [0174] 보충적 산화제 공급 라인(446)은, 예를 들어 산소와, 선택적으로는 하나 이상의 비활성 물질, 예를 들어 질소, 물 또는 이산화탄소를 포함하는 보충적 산화제를 가스 흐름으로서 벤츄리 혼합기에 제공한다. 선택적인 산화제 열 교환기(447)는 보충적 산화제가 벤츄리 혼합기에 도달하기 전에 보충적 산화제의 온도를 조정하는데 사용될 수 있다. 선택적인 유량 제어 수단, 예를 들어 유량 제어 밸브(미도시)도 또한 보충적 산화제 공급 라인(446)에 존재할 수 있다.
- [0175] 이 구현예의 벤츄리 혼합기는 상호 연결되어 연속적 통과액 혼합 조립체를 형성하는 구획들을 3개 포함하는데: 즉, 유입구 수축성 구획(452), 중간 스로트 구획(intermediate throat section)(453), 그리고 유출구 확대 구획(454)을 포함한다. 벤츄리 혼합기의 전체 길이는 2,985 mm(9.79 ft)이다.
- [0176] 이 구현예에서, 유입구 수축성 구획(452)은 내경 5,517 mm(18.1 ft), 유출구 직경 1,219 mm(4 ft), 전체 길이 378 mm(1.24 ft)이며, 협각이 160° 인 절두형 원추 모양을 하고 있다. 선택적으로 수축성 구획(452)은 분리 가능한 분절들, 즉 "스테이브(stave)"들을 다수 개 포함하는데, 이 스테이브 각각은, 이 스테이브가 개방형 단간 영역(450)의 셀 벽 위에 있는 진입용 맨웨이(미도시)를 용이하게 관통할 수 있도록 선택된 기하학적 형태를 가진다. 이와 같이 분리 가능한 분절들이 사용되면 개방형 단간 영역 내부에 있는 유지 보수용 진입구를 개선할 수 있으며, 또한 계면들(445 및 455)에 분리 가능한 연결부들이 사용될 필요도 줄일 수 있다.
- [0177] 중간 스로트 구획(453)은 내경이 1,219 mm(4 ft)이고 전체 길이가 457 mm(18 in)인 실린더로서; 이 스로트 구획은, 노즐, 주입기, 가스-가스 혼합 부재, 분배기, 흡출기, 코안다-효과(coanda-effect) 혼합 부재, 스파저(sparger), 고정 혼합 부재, 배출기(eductor) 및 랜스를 포함하는 목록으로부터 선택되는 배합 부재(미도시)를

하나 이상 포함한다.

- [0178] 유출구 확대 구획(454)은 유입구 직경이 1,219 mm(4 ft)이고, 유출구 직경이 5,517 mm(18.1 ft)이며, 전체 길이가 2,149 mm(7.05 ft)이고, 협각이 90° 인, 뒤집어진 절두형 원추 모양을 하고 있다. 선택적으로 확장 구획(454)은 분리 가능한 분절들, 즉 스테이브들을 다수 개 포함하는데, 이 스테이브 각각은, 이 스테이브들이 개방형 단간 영역(450)의 셸 벽 위에 있는 진입용 맨웨이(미도시)를 용이하게 관통할 수 있도록 선택된 기하학적 형태를 가진다. 이와 같이 분리 가능한 분절들이 사용되면 개방형 단간 영역 내부에 있는 유지 보수용 진입구를 개선할 수 있으며, 또한 계면들(445 및 455)에 분리 가능한 연결부들이 사용될 필요도 줄일 수 있다.
- [0179] 제2 반응단(460)의 길이는 4,500 mm(14.76 ft)로서, 도면에서 일반적으로 465a, 465b, 465c로서 표시되는 튜브들 다수 개를 포함한다. 상기 제2 반응단 내 각각의 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 계면 연결부(455)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 각각의 튜브 구획(465a, 465b, 465c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 배출구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 분리 가능한 연결부(475)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. R2 유입구 튜브시트의 직경은 5,517 mm(18.1 ft)로서, 22,000 개의 튜브를 포함한다. R2 유입구 튜브시트의 배열은 R1 유입구 튜브시트의 배열과 동일하다. 제2 반응단 내에 있는 튜브들의 내경은 22.3 mm(0.878 in)이고, 외경은 26.9 mm(1.060 in)이다. 이 튜브들은 60° 의 삼각형 패턴으로 배열되어 있는데, 이때 튜브시트 피치의 길이는 34 mm(1.34 in)이므로, 튜브들간 거리는 7 mm(0.275 in)가 된다. 그러므로 도 4에 도시된 구현예에서, 제2 반응단의 튜브들(R2 튜브들)의 개수, 직경 및 배치는 제1 반응단의 튜브들(R1 튜브들)의 개수, 직경 및 배치와 동일하다.
- [0180] 이 구현예에서, 제1 반응단(R1) 촉매와 제2 반응단(R2) 촉매는 둘 다, 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬들이 사용됨으로 말미암아, 자체의 각 반응기 튜브들 내에 유지하게 된다. R1 튜브들 각각에는 ACF7 촉매 1.295 kg이 부하되고, R2 튜브들 각각에는 ACS7 촉매 1.962 kg이 부하되는데, 이로써 촉매의 질량비는 1.52가 된다.
- [0181] 도 4에 미도시되어 있으나, 본 발명의 SSOI 반응기의 이러한 구현예는 3개의 독립적으로 제어되는 냉매 순환 시스템(필요에 따라서 각각의 냉각된 구획들(410, 430, 460)의 온도를 개별적으로 조정하는 기능을 제공함)을 추가로 포함할 수 있다. 하이텍<sup>®</sup> 열 전달 염(미국 텍사스주 휴스턴 소재, 코스탈 케미컬 컴퍼니에서 시판)은 본 구현예에서 순환 시스템 3개 전부를 위한 냉매 매질로서 사용된다. 본원에서 이 시스템들은 R1 염 순환 시스템이라 칭하여지는데, 이 시스템은 제1 반응단(410)을 지지하고; ISHX 염 순환 시스템은 단간 열 교환기(430)를 지지하며; R2 염 순환 시스템은 제2 반응단(460)을 지지한다.
- [0182] 본 발명의 디자인과 마찬가지로, 이와 같은 냉매 시스템 구성은 단간 열 교환기의 공정측의 온도가, 제1 반응단의 공정 온도와는 독립적으로 제어될 수 있도록 할 수 있고, 이로써 ISHX를 빠져나오는 공정 가스의 온도가, 예를 들어 240°C 이상 280°C 이하의 온도로 유지될 수 있는 것을 보장한다. 본 발명의 디자인에 있어서 필수적인 특징은 아니지만, 이 구현예는 또한 단간 열 교환기의 공정 온도와는 독립적으로 제2 반응단의 공정측 온도를 제어하는 기능을 제공한다. 시스템 장비와 셀측 배플들을 포함하는 셀측 염 순환 시스템의 기타 다른 특징들은 앞서 기술된 도 1b의 구현예와 동일하다. 일반적으로 공정 흐름과 동일한 방향으로 이동하는 본 구현예의 냉매 흐름(공정 가스가 튜브들을 거쳐서 위쪽으로 흐를 때 염이 셸을 거쳐 위쪽으로 흐르는 경우)은 보통 병류 냉매 순환이라고 칭하여진다. 역류 냉매 순환에서, 또는 심지어 "하이브리드" 냉매 순환으로서 냉매가 일반적으로 아래쪽으로 흐르는 이 구현예의 냉매 흐름이 구성될 수 있다. 본 개시 내용에 대한 하나 이상의 구현예에서는, 병류 냉매 순환이 적용된다.
- [0183] 본 예시적 구현예를 작동함에 있어서, 공급물 가스 혼합물은 제1 반응단(410)에 도입되어, 아크롤레인을 포함하는 R1 배출구 가스 흐름을 형성한다. R1 배출구 가스 흐름은 일체형 단간 열 교환기(430) 내에서 온도 240°C 내지 280°C로 신속하게 냉각된 다음, 냉각되지 않았으며, 표면적이 큰 비활성 세라믹 발포체 층(451)을 통과하게 된다. 이후 냉각 및 여과된 R1 배출 가스는 벤츄리 혼합기의 수축성 구획(452)으로 들어간다. 보충적 산화제 공급 라인(446)은 공기와 수증기를 포함하는 보충적 산화제 증기를 열 교환기(447)에 연속적으로 제공하는데, 이때 보충적 산화제 흐름의 온도는 약 260°C가 되고, 이후 이 산화제 흐름은 중간 스룻 구획(453)으로 운반된다. 스룻 구획(453)에서, 배합 부재들(미도시)은 보충적 산화제 흐름을 R1 배출구 가스와 신속하게 혼합하고, 그 결과 온도 240°C 내지 280°C인 산소 농축 R2 공급물 흐름이 형성된다. 그 다음, 산소 농축 R2 공급물 흐름은 벤츄리 혼합기의 확장 구획(454)를 통과하고, 아크릴산으로의 추가 전환을 위해 제2 반응단의 튜브들에 분배된다.
- [0184] 이 구현예를 위한 공급물 가스들(표의 우측 "경우 2" 참조)에 관하여는, 도 1a의 구현예(표의 좌측 "경우 1")와 함께 표 7a에 기술되어 있다. 화학 제품용인 프로필렌은 이러한 구현예들 둘 다에서 주요 탄화수소 공급물(본원

에 "C3"으로 표시됨)(90% 프로필렌 분자 포함)로서 사용됨이 주목되어야 한다. 표 7a는 이러한 구현예의 보충적 산화제 첨가 공급물이 공급되고 있는 본 발명의 SSOI 반응기가 어떻게 작동하여 프로필렌 유량을 증가시킬 수 있으며, 이에 따라서 반응기 생산성이 10% 이상 증가할 수 있는지를 보여주고 있다.

[0185] [표 7a]

|                      | 경우 1<br>SSOI 반응기             |                      | 경우 2<br>보충적 산화제가 공급되는<br>SSOI 반응기 |                      |
|----------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| R1<br>프로필렌:공기의<br>몰비 | 0.100                        |                      | 0.122                             |                      |
| R1<br>물:공기의<br>몰비    | 0.367                        |                      | 0.367                             |                      |
|                      | <b>제1 반응단 공급물 가스</b>         |                      |                                   |                      |
|                      | MSCFH                        | Nm <sup>3</sup> / hr | MSCFH                             | Nm <sup>3</sup> / hr |
| C3 공급물               | 194.8                        | 5,219                | 214.28                            | 5,741                |
| 공기 공급물               | 1,757.4                      | 47,084               | 1,581.65                          | 42,375               |
| 물 공급물                | 645.2                        | 17,285               | 580.66                            | 15,557               |
| 총 유량                 | 2,597.4                      | 69,588               | 2,376.59                          | 63,973               |
| R1 프로필렌 농도<br>(몰%)   | 6.75                         |                      | 8.11                              |                      |
|                      | <b>단간 영역(보충적 산화제) 공급물 가스</b> |                      |                                   |                      |
|                      | MSCFH                        | Nm <sup>3</sup> / hr | MSCFH                             | Nm <sup>3</sup> / hr |
| C3 공급물               | 0                            | 0                    | 0                                 | 0                    |
| 공기 공급물               | 0                            | 0                    | 175.74                            | 4,708                |
| 물 공급물                | 0                            | 0                    | 64.52                             | 1,729                |
| 총 유량                 | 0                            | 0                    | 240.36                            | 6,437                |
| <b>프로필렌 유량</b>       | 19,400 lb/hr                 | 8,820 kg/hr          | 21,344 lb/hr                      | 9,702 kg/hr          |

[0186]

[0187] 도 5는, 반응기의 단간 영역에 보충적 산화제를 첨가하는 수단들을 포함하는, 본 발명의 단일 셀 개방형 단간 (SSOI) 반응기 디자인의 추가 구현예를 나타낸다.

[0188] 공급물 가스(예를 들어, 프로필렌, 증기, 산소 및 질소)는 상부로부터 반응기로 들어가서, 이 반응기를 거쳐 수직 아래로 흐르다가, 하부에서 반응기를 빠져나간다. 이러한 배열은 하향류 공정 구성이다.

[0189] 반응기의 주 구획들은 돔 형태의 유입구 헤드(500), 제1 반응단(510)(본원에서 "R1"이라고도 칭하여짐), 단간 열 교환기(530)(본원에서 "ISHX"라고도 칭하여짐), 개방형 단간 영역(550), 제2 반응단(560)(본원에서 "R2"라고도 칭하여짐), 그리고 원추형 유출구 헤드(580)를 포함한다.

[0190] 인접 구획들(도면에서 505, 525, 545, 555 및 575라고 표시됨) 사이의 계면 연결부들은 영구적인(예를 들어, 용접된) 연결부들을 포함할 수 있거나, 아니면 선택적으로는 분리 가능한 연결부들, 예를 들어 다수의 잠금 장치, 예를 들어 볼트 또는 클램프로 고정되어 있는 돌출된 연결부들을 포함할 수도 있다. 도 5의 구현예에 있어서, 계면들(505 및 575)은 분리 가능한 연결부로서, 촉매를 교체해 줄 때 유입구 헤드(500)와 원추형 유출구 헤드(580)가 용이하게 분리될 수 있도록 하고; 또한 하나 이상의 구현예에서, 계면들(545 및 555) 중 하나 이상은 또한 분리 가능한 연결부여서, 개방형 단간 영역(550) 내 부품들에 개선된 유지 보수용 진입구를 제공한다. 계면(525)은 용접된 연결부일 수 있다.

[0191] 제1 반응단(510)은 내경 22.3 mm(0.878 in)인 튜브(일반적으로 도면에서 515a, 515b, 515c로 표시됨) 다수 개를 포함한다. 이와 같은 튜브들 각각의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 R1 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 분리 가능한 연결부(505)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 단간 열 교환기(530)도 또한 내경 22.3 mm(0.878 in)인 튜브(일반적으로 도면에서 535a, 535b, 535c로 표시됨) 다수 개를 포함하는데, 이 튜브들의 개수, 직경 및 배치는 제1 반응단 튜브들의 개수, 직경 및 배치와 동일하다. 각각의 ISHX 튜브 분절(535a, 535b, 535c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링을 통해 ISHX 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 계면 연결부(545)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다.

[0192] 단간 열 교환기의 튜브들은 제1 반응단의 R1 튜브들과 동축을 이루며 연속으로 존재한다고 하는데, 이는 곧, 튜브 분절(535a)은 튜브(515a)의 하부 말단이고, 튜브 분절(535b)은 튜브(515b)의 하부 말단이며, 튜브 분절(535c)은 튜브(515c)의 하부 말단인 것과 같은 식인 것을 의미한다. 앞서 언급된 바와 같이, 단간 열 교환기와,

제1 반응단 튜브들 및 셀의 직접 연결부는 본원에서 통합형 단간 열 교환기라고 칭하여진다.

- [0193] 공극률이 높은 난류 유도성 삽입물은 단간 열 교환기의 튜브 분절(535a, 535b, 535c) 내에 배치되어, 오염물이 축적되지 않는 채 열 전달을 촉진할 수 있다.
- [0194] R1 셀측 냉매 순환은 단간 배플(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서는 연결부(525)의 위치와 동일한 위치에 존재함)을 통하여 ISHX 셀측 냉매로부터 분리되는데; 이 R1 유입구 튜브시트로부터 ISHX 배출구 튜브시트까지 확장되는 동축 연속 튜브들 각각은 이러한 단간 배플을 통과하여야 한다. 앞서 기술된 바와 같이, 단간 배플은 튜브 대 배플간 용접부가 존재하지 않는 대신; 단간 배플을 관통하는 천공들의 내경은 튜브들(515a, 515b, 515c)의 외경보다 약간 커서, 폭이 0.25 mm 내지 2.5 mm인 작은 고리 모양의 갭(미도시)이 각각의 튜브 주위에 형성된다는 점에서 실제 튜브와 상이하다. R1 셀측 냉매 순환은 병류 또는 역류 구성으로 배열될 수 있고; 이와 유사하게, ISHX 셀측 냉매 순환도 역시 병류 또는 역류 구성으로 배열될 수 있으며, 이 냉매 순환은 R1 셀측 냉매 순환의 구성과 부합될 필요는 없다.
- [0195] 이러한 특정 구현예에서, 개방형 단간 영역(550)은 튜브를 포함하지 않으며, 이 영역의 총 길이는 약 6,170 mm (20.25 ft)이다. 본 발명의 SSOI 반응기 디자인에 따르면, 개방형 단간 영역은 적어도 부분적으로, 오염물 제거를 위하여 총 표면적을 930 m<sup>2</sup>(10,000 ft<sup>2</sup>) 이상, 바람직하게는 2,790 m<sup>2</sup>(30,000 ft<sup>2</sup>) 이상, 그리고 가장 바람직하게는 3,720 m<sup>2</sup>(40,000 ft<sup>2</sup>)으로 제공하기에 충분한 양으로 안정적이고 표면적이 큰 비활성 재료 하나 이상(551 및 556)으로 충전된다. 이러한 구현예에서, 선택된 안정적이고 표면적이 큰 비활성 재료(556)는 일반적으로 직사각형의 형태를 가지고, 상대 밀도가 8%이며, 공극률이 92%이고, 유효 표면적이 약 1,260 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>(384 ft<sup>2</sup>/ft<sup>3</sup>)인, 기공 크기 20 ppi(1 인치당 공극수)의 세라믹 발포체 타일들이다. 이 세라믹 발포체 타일들은 ISHX 배출구 튜브시트(545)와 직접 접촉하도록 배치되어, 상부 표면이 편평하고 두께가 균일한(76 mm(3 in)) 연속 세라믹 발포체 층이 얻어지는 양태로 배열된다. 이러한 세라믹 발포체 층은, 선택적으로는 기타 다른 고정 수단들이 사용될 수도 있겠지만, 철망을 포함하는 촉매 지지 그리드 판넬들에 의해 제자리에 고정된다. 이 구현예에서 구성되는 바와 같이, 이와 같은 세라믹 발포체 층은 오염물 제거를 위하여 총 표면적을 2,290 m<sup>2</sup>(24,650 ft<sup>2</sup>) 초과로 제공한다.
- [0196] 개방형 단간 영역(550) 내부에 있으며, 세라믹 발포체 층과 바로 접하고 있는 하류는 보충적 산화제 혼합 조립체인데; 이 구현예에서, 특정 혼합 조립체는 벤츄리 혼합기이지만, 기타 다른 보충적 산화제 혼합 조립체들도 본 발명의 사상에서 벗어나지 않으면서 활용될 수 있다.
- [0197] 보충적 산화제 공급 라인(546)은 산소와, 선택적으로는 하나 이상의 비활성 물질, 예를 들어 질소, 물 또는 이산화탄소를 포함하는 보충적 산화제를 가스 흐름으로서 벤츄리 혼합기에 제공한다. 선택적인 산화제 열 교환기(547)는 보충적 산화제가 벤츄리 혼합기에 도달하기 전에 보충적 산화제의 온도를 조정하는데 사용될 수 있다. 선택적인 유량 제어 수단, 예를 들어 유량 제어 밸브(미도시)도 또한 보충적 산화제 공급 라인(546)에 존재할 수 있다.
- [0198] 이 구현예의 벤츄리 혼합기는 상호 연결되어 연속적 통과액 혼합 조립체를 형성하는 구획들을 3개 포함하는데: 즉, 유입구 수축성 구획(552), 중간 스룻 구획(553), 그리고 유출구 확대 구획(554)을 포함한다. 벤츄리 혼합기의 전체 길이는 6,096 mm(20 ft)이다.
- [0199] 유입구 수축성 구획(552)은 내경 5,486 mm(18 ft), 유출구 직경 305 mm(12 in), 전체 길이 1,494 mm(4.9 ft)이며, 협각이 120° 인, 뒤집어진 절두형 원추 모양을 하고 있다. 이 구현예에서, 부가의 안정한 고 표면적 비활성 재료(551)는 비활성 수축성 구획(552) 내에 배치되는데; 특히 수축성 구획(552)은 직경 25.4 mm(1 in)인 엔비로 스톤 66 비활성 세라믹 구체로 완전히 충전되어서, 오염물 제거를 위하여 표면적을 1,769 m<sup>2</sup>(19,000 ft<sup>2</sup>)로 추가로 제공한다. 이 재료가 ISHX 튜브시트에 인접하는 20 ppi 세라믹 발포체 층과 합하여지면, 개방형 단간 영역(550) 내 총 표면적은 4,060 m<sup>2</sup>(43,700 ft<sup>2</sup>)을 초과하게 된다. 수평으로 놓인 철망 스크린(미도시)은 또한 수축성 구획(552)과 스룻 구획(553)의 교차점에 놓이게 되고, 이로써 비활성 구체들을 지지할뿐만 아니라, 이 구체들이 스룻 구획(553)에 들어가는 것을 막아주기도 한다.
- [0200] 중간 스룻 구획(553)은 내경이 305 mm(12 in)이고 전체 길이가 1,219 mm(4 ft)인 실린더로서; 이 스룻 구획은, 노즐, 주입기, 가스-가스 혼합 부재, 분배기, 흡출기, 코안다-효과 혼합 부재, 스파저, 고정 혼합 부재, 배출기 및 랜스를 포함하는 목록으로부터 선택되는 배합 부재(548)를 하나 이상 포함할 수 있다. 배합 부재들 이외에,

스룻 구획(553)은 방해물들이 존재하지 않아서 혼합 효율이 최대화되는 것이 바람직한데, 예를 들어 하나 이상의 구현예에서 스룻 구획(553)은 안정하고 표면적이 큰 비활성 재료를 포함하지 않는다.

- [0201] 이러한 특정 구현예에서, 배합 부재(548)는 가스-가스 혼합 부재를 포함한다. 적당한 가스-가스 혼합 부재의 일례는 EP 제1726355호(B1)에 개시되어 있다. 적당한 가스-가스 혼합 부재의 기타 다른 예로서는 시판중인 부재들, 예를 들어 옥시네이터(OXYNATOR)<sup>TM</sup>(프랑스 파리 소재, 에어 리퀴드(Air Liquide) 및 옥시믹스(OXYMIX)<sup>TM</sup> 산소 주입기(독일 홀리에겔슈크루스 소재, 린테 아게(Linde AG)의 린테 가스 디비전에서 시판중)를 포함한다.
- [0202] 가스-가스 혼합 부재가 배합 부재로서 사용될 때, 이 부재는 스룻 구획(553)의 상류 말단부에 인접하여 존재할 수 있으므로, 부재의 차폐되지 않은 길이 방향 하류의 배수관경은 3가지 이상일 수 있다. 그러므로 이러한 구현예에서, 배합 부재(548)는 스룻 구획(553)의 상류 말단부로부터 305 mm(12 in) 이하의 거리로 떨어져 배치된다.
- [0203] 유출구 확대 구획(554)은 유입구 직경 305 mm(12 in), 유출구 직경 5,486 mm(18 ft), 전체 길이 3,377 mm(11.1 ft)이며, 협각이 75° 인 절두형 원추 모양을 하고 있다. 확장 구획(554)은 속이 비어있는데, 다시 말해서 이 확장 구획은 안정적이면서, 표면적이 큰 비활성 재료를 포함하지 않는다.
- [0204] 선택적으로 개방형 단간 영역(550)의 셀 벽의 적어도 일부는 도 5에서 점선으로 표시된, 분리 가능한 셀 분절들을 포함한다. 하나의 구현예에서, 분리 가능한 셀 분절들은 계면(545)에서부터 계면(555)에 이르기까지 확장되어 있는데, 이로써 벤츨리 혼합기의 전체 구획들 하나 이상(552, 553 또는 554)을 개방형 단간 영역(550)으로부터 분리하기에 충분한 진입구가 제공된다. 다른 구현예에서, 개방형 단간 영역(550)의 셀벽은 반응기로부터 완전히 분리될 수 있는데, 이로써 벤츨리 혼합기의 구획들 3개 전부가 동시에 분리되기에 충분한 간격이 제공된다. 이와 같이 선택적인 분리 가능한 셀 분절들이 사용되면 개방형 단간 영역(550)의 셀벽 위에 존재하는 진입용 맨웨이들의 필요성이 줄어들 수 있다.
- [0205] 제2 반응단(560)은 도면에서 일반적으로 565a, 565b, 565c로 표시되는 내경 31.75 mm(1.25 in)의 튜브들 다수개를 포함한다. 제2 반응단 내 각각의 튜브의 도입 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 유입구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 계면 연결부(555)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 각각의 튜브 구획(565a, 565b, 565c)의 배출구 말단부는, 예를 들어 용접이나 롤링에 의해 R2 배출구 튜브시트(이 자체는 미도시되어 있으나, 도면에서 분리 가능한 연결부(575)의 위치와 동일한 위치에 존재함)에 부착된다. 이러한 구현예에서, 제2 반응단의 튜브들(R2 튜브들)의 개수 및 직경은, 제1 반응단 내 튜브들(R1 튜브들)의 개수 및 직경과 상이하다.
- [0206] 도 5에는 미도시되어 있으나, 본 발명의 SSOI 반응기에 관한 이러한 구현예는 독립적으로 제어되는 냉매 순환 시스템 3개를 추가로 포함하는데, 이 냉매 순환 시스템은 필요에 따라서 냉각된 각 구획(510, 530, 560)의 온도를 개별적으로 조정하는 기능을 제공한다. 이 시스템들은 본원에서 R1 냉매 순환 시스템(제1 반응단(510) 지지); ISHX 냉매 순환 시스템(단간 열 교환기(530) 지지); 그리고 R2 냉매 순환 시스템(제2 반응단(560) 지지)이라 칭하여진다. 하나 이상의 구현예에서, 실덤(Syltherm)<sup>TM</sup> 열 전달 유체(미국 미시건주 미들랜드 소재, 닌켄 케미칼 컴퍼니(Dow Chemical Co.)에서 시판)는 상기 3개 순환 시스템들 모두에 대한 냉매 매질로 사용된다.
- [0207] 본 발명의 디자인과 마찬가지로, 이와 같은 냉매 시스템 구성은 단간 열 교환기의 공정측 온도가, 제1 반응단의 공정 온도와는 독립적으로 제어될 수 있도록 만들어주어, ISHX를 빠져나오는 공정 가스의 온도가 240℃ 이상 280℃ 이하로 유지될 수 있도록 보장한다. 본 발명의 디자인에 있어서 필수적인 특징은 아니지만, 이 특정 구현예는 또한 단간 열 교환기의 공정 온도와는 독립적으로 제2 반응단의 공정측 온도를 제어하는 기능을 제공할 수도 있는데; 이와 같이 산화 공정 작동을 제어하는 부가적인 기능은 본 발명의 하나 이상의 구현예에 사용된다. 시스템 장비와 셀측 배플들을 포함하는 셀측 염 순환 시스템들의 기타 다른 특징들은 앞서 기술된 구현예(도 1b)의 특징들과 일치한다. 일반적으로 공정 흐름 방향과 반대인 방향으로 이동하는(즉, 냉매 매질은 셀을 거쳐 위쪽으로 흐르고, 공정 가스는 튜브들을 거쳐 아래쪽으로 흐르는) 본 구현예의 냉매 흐름은 일반적으로 역류 냉매 순환이라 칭하여짐이 주목되어야 한다. 이 구현예의 냉매 흐름이 일반적으로 아래쪽으로 병류 냉매 순환 또는 심지어 "하이브리드" 냉매 순환(일부 냉매 흐름들은 병류 양태로 흐르고, 기타 다른 냉매 흐름들은 역류 양태로 흐르는 순환)의 양태로 흐르는 구성이 실행될 수도 있다. 뿐만 아니라, 몇몇 구현예들에서는, 단일 반응기에 두 가지 이상의 냉매 매질, 예를 들어 실덤<sup>TM</sup> 열 전달 유체(R1 냉매 순환 시스템과 ISHX 냉매 순환 시스템 내)와 하이텍<sup>®</sup> 염(R2 냉매 순환 시스템 내)이 사용되는 것이 유리할 수 있음이 예상된다.
- [0208] 표 7a의 경우 2에 요약된 보충적 산화제 첨가 조건 하에서 반응기가 작동될 때, 이 구현예의 반응기의 명목상

아크릴산 용량은 연간 110 kT이다. 뿐만 아니라, 단간 열 교환기, 세라믹 발포체 층, 그리고 벤츄리 혼합기의 각 구획이 거처지는 체류 시간의 총합, 즉 이러한 구현예의 단간 체류 시간은 2.56 초인 것으로 측정된다. 실시 예 7(이하 참조)은, 보충적 산화제가 첨가되면서 작동되는 SSOI 반응기들을 대상으로 단간 체류 시간을 산정하는 방법을 기술하고 있다.

[0209] 도 6은 보충적 산화제가 첨가되면서 작동되는 SSOI 반응기들에 유용한, 보충적 산화제 혼합 조립체에 관한 하나의 구현예를 상세하게 나타낸 상세도를 제공한다. 이 구현예에서, 보충적 산화제 혼합 조립체는 신규한 주입기 링을 포함하는 벤츄리 혼합기이고, 상기 벤츄리 혼합기는 공정의 상향류 배향 중인 것으로 나타내어져 있는데, 이때 공정 가스들은 유입구 수축성 구획(650)을 거쳐 하부로부터 도입되어, 중간 스롯 구획(630)을 통과한 다음, 유출구 확대 구획(640)으로 배출된다. 이와 같은 배향은 공정 상향류 반응기들(예를 들어, 도 4의 반응기 구현예)에서 유용할 수 있다. 도 6의 벤츄리 혼합기는 공정 상향류 배향인 것으로 본원에 기술되어 있지만, 이 혼합 장치는 또한 하향류 배향으로도 유리하게 사용될 수 있음이 주목되어야 한다.

[0210] 이러한 구현예에서, 벤츄리 혼합기는 스테인리스강 개방형 셀 발포체(660) 층(두께 150 mm(6 in)) 위에 놓인다. 유입구 수축성 구획(650)은 기저부 치수 D1이 5517 mm(18.1 ft)이고, 높이 H1이 379 mm(1.24 ft)이며, 협각 A1이 160° 인 원추형을 띠고 있다. 구획(650)은 두께 약 76 mm(3 in)인 적재 돌출부(651)를 추가로 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 유입구 수축성 구획의 내부 공간은 입자형 비활성 재료(벌크 공극률 50% 미만)를 포함한다. 하나의 구현예에서, 예를 들어 유입구 수축성 구획(650)의 내부 공간의 50%는 직경 25.4 mm(1 in)인 텐스톤 57 비활성 구체들(도면에서 655로 표시됨)이 차지하고 있어서, 벤츄리 혼합기의 상기 구획 내 체류 시간이 단축된다.

[0211] 중간 스롯 구획(630)은 내경 D0 1,219 mm(4 ft)인 실린더형이다. 적재 돌출부 한 쌍(길이 76 mm(3 in))(641 및 651)의 길이와 벽 구획의 두께 약 305 mm(12 in)가 합하여졌을 때 구획(630)의 전체 길이 H0는 457 mm(1.5 ft)가 되고; 적재 돌출부(641 및 651)는 구획(630)에 분리 가능한 연결부를 제공함과 아울러, 분리 가능한 고정 수단(미도시), 예를 들어 볼트를 통해 제자리에 고정된다. 스롯 구획(630)의 내부는 주입기 포트(635) 다수 개와 유체 소통하는 일체형 고리 모양 채널(631)(본원에서는 "주입기 링"이라 칭하여짐)을 포함하며; 이 주입기 포트들(635)은 주입기 링의 배합 부재로서, 보충적 산화제 흐름을 벤츄리 혼합기의 스롯 구획 전반에 걸쳐 고르게 분배시키는 역할을 한다.

[0212] 도 6의 구현예에서, 주입기 링은 총 216 개의 주입기 포트들(각 포트의 직경은 9.5 mm(3/8 in)임)을 사용한다. 도면에 표시된 바와 같이, 이러한 주입기 포트들은 3 개의 평행한 열들(주입기 링의 내부 표면을 따라서 정삼각형/지그재그 패턴으로 나열됨)로 구성된다. 각 열은 주입기 링의 내부 원주 주위에 고르게 분포되어 있는 주입기 포트 72 개를 포함한다(이때, 해당 열 내 각 포트간 간격은 약 44 mm(1.7 in)임). 하나 이상의 보충적 산화제 공급 라인(633)은 스롯 구획(630)에 연결되어 있으면서 고리 모양 채널(631)에 보충적 산화제 공급물 가스가 들어갈 수 있도록 해주는 통로를 제공한다. 이와 같은 구현예에서, 보충적 산화제 공급 라인(633)의 직경은 203 mm(8 in)이고, 온도 제어 수단, 예를 들어 선택적 상류 온도 제어 열 교환기(미도시), 그리고 추가의 유량 제어 수단, 예를 들어 상류 유량 제어 밸브(미도시)를 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 공급 라인(633)의 직경은 주입기 포트(635)의 크기에 비해 커서, 주입기 링의 전체 원주 주위에 공급물 가스가 분배되는 것을 촉진시키는 데; 예를 들어 공급 라인(633) 직경 대 주입기 포트(635) 직경의 비율은 10 이상, 예를 들어 15 이상 또는 20 이상일 수 있다. 이러한 특정 구현예에서, 공급 라인의 직경은 203 mm이고, 주입기 포트의 직경은 9.5 mm로서, 공급 라인(633) 직경 대 주입기 포트(635) 직경의 비율은 21이 된다. 이러한 큰 비율은 또한 주입기 링으로부터 보충적 산화제 공급 라인(633)으로 잠재적 가연성 공정 가스가 역류하는 것을 막아주기에 충분한 압력 강하를 보장한다. 보충적 산화제 가스 흐름의 선택적인 여과는 또한 직경이 작은 주입기 포트들이 원치않는 재료, 예를 들어 폴리머 고체, 녹 입자 또는 포집된 액적으로 막힐 가능성을 최소화하는 데 사용될 수도 있다.

[0213] 유출구 확장 분절(640)은 기저부 치수 D2가 5517 mm(18.1 ft)이고, 높이 H2가 2149 mm(7 ft)이며, 협각 A2가 90° 인 원추형일 수 있다. 분절(640)은 두께 약 76 mm(3 in)인 적재 돌출부(641)를 추가로 포함한다. 하나 이상의 구현예에서, 유출구 확장 분절(640)의 내부 공간은 비어 있다.

[0214] 수축성 분절(650) 내에 진술된 텐스톤 구체들이 포함되어 있는 이 구현예의 보충적 산화제 혼합 조립체가 앞서 도 4에 도시된 유형의 SSOI 반응기 내에 설치되어 있고, 표 7a의 경우 2의 조건(예를 들어, 프로필렌 유량 9,702 kg/hr, 보충적 산화제의 총 유량 6,437 Nm<sup>3</sup>/hr) 하에 추가로 작동될 때, 이 경우의 SSOI 반응기는 단간 체류 시간 약 2.5 초로 작동할 것이고, 이때 단간 영역 내 비활성 재료의 표면적은 4,850 m<sup>2</sup>(52,300 ft<sup>2</sup>)을 초과할 것이다.

- [0215] 본 발명의 SSOI 반응기와 아크릴산 수집 및 정제 시스템이 통합되면, 상업용 순도를 가지는 아크릴산이 제조되는 공정은 개선될 수 있다. 예를 들어, 흡수제 액체 흐름, 예를 들어 물이나 디페닐이 제공된 역류 흡수 타워는 반응기 생성 가스로부터 아크릴산을 수집하는 데 사용될 수 있으며, 그 결과 아크릴산과 흡수제를 포함하는 미정제 생성 용액이 얻어질 수 있다. 그 다음, 아크릴산은 분리 단계들, 예를 들어 용매 추출 및 등비 증류 단계를 통하여 미정제 생성 용액으로부터 회수될 수 있다. 이와 같이 흡수를 기반으로 하는 아크릴산 수집 및 정제 시스템의 예들은 미국 특허 제5,426,221호; 제6,639,106호; 및 제6,998,505호에 제공되어 있다.
- [0216] 도 8은 아크릴산을 제조하기 위한 통합 공정(상향류 SSOI 반응기(830) 및 무용매 아크릴산 수집 및 정제 시스템 포함)에 관한 본 발명의 하나의 구현예를 나타낸다. 상기 무용매 아크릴산 수집 및 정제 시스템은 탈수 컬럼과 피니싱 컬럼(finishing column)을 포함한다.
- [0217] 이러한 특정 구현예의 대규모 상업용 SSOI 반응기의 명판 아크릴산 용량은 연간 160 kT이고, 무용매 아크릴산 수집 및 정제 시스템(본원에서 "SFT" 시스템이라 칭하여짐)은 등가의(부합되는) 아크릴산 공정 용량을 제공하도록 그 크기가 정해진다. SFT 시스템의 예는 본원에 참조로 포함되어 있는 미국 특허 제8,242,308호에 개시되어 있다. 본 발명의 SSOI 반응기와 함께 SFT 시스템이 사용되면, 더 전통적인 흡수제 기반 아크릴산 수집 및 정제 공정들과 SSOI 반응기가 함께 사용되는 경우에 비해서 다음과 같은 이점들 중 하나 이상을 제공할 수 있다:
- [0218] (1) SFT 시스템은 흡수 타워를 포함하지 않으므로, 결과적으로는 흡수제, 예를 들어 디페닐 또는 물을 포함하는 액체 흐름을 첨가할 필요가 없다는 점; 및
- [0219] (2) SFT 시스템은, 추출용 용매, 예를 들어 아크릴산에틸, 또는 물과 등비 혼합물을 이루는 증류용 용매, 예를 들어 메틸 이소부틸 케톤(MIBK), 아세트산에틸, 톨루엔 또는 아세트산이소프로필이 사용되지 않고서도 미정제 아크릴산을 탈수시킬 수 있다는 점.
- [0220] 이와 같은 개선들을 통하여, 아크릴산 생산이 많이 간단해질 수 있을 뿐만 아니라, 이에 필요한 공정 장비들의 개수도 대폭 줄어들 수 있으므로, 선행 기술의 공정들에 비하여 작동 비용 및 자본비가 상당히 감축될 수 있다.
- [0221] 도 8을 참고로 하였을 때, 반응기(830)는 분리 가능한 유입구 및 유출구 반응기 헤드와 함께 구축된다. 디자인 조건에서 프로필렌은 시간당 14,100 킬로그램(시간당 31,000 파운드) 초과로 유량으로 반응기에 공급된다. 프로필렌, 공기, 재순환 가스(흐름 814), 그리고 선택적으로 증기는 인-라인 고정 혼합 부재를 통해 함께 배합되어, 혼합 공급물 가스(프로필렌 농도 7.5 mol% 이상, 산소 대 프로필렌의 몰비 1.6 내지 2.0, 그리고 수증기 대 프로필렌의 몰비 약 1.2 이하)로 형성된다. 하나의 구현예에서, 혼합 공급물 가스의 프로필렌 농도는 8 mol% 이상이고, 산소 대 프로필렌의 몰비는 약 1.8이며, 수증기 대 프로필렌의 몰비는 약 0.75 이하이다.
- [0222] 혼합 공급물 가스는 혼합물의 이슬점 온도보다 높은 온도에서 통상의 공급 라인(831)을 통해 반응기의 하부로 들어간다. 하나의 구현예에서, 혼합 공급물 가스는 약 200°C 미만의 온도, 예를 들어 약 195°C 또는 심지어 약 145°C의 온도에서 반응기로 들어간다. 하나 이상의 열 교환기와 프로필렌 기화 장치(미도시)는 선택적으로 개별 공급물 가스들의 온도를 제어하는데 사용될 수 있고, 그 결과 반응기에 들어가는 혼합 공급물 가스의 온도가 제어될 수 있다. 선택적으로, 재순환 가스 흐름(814)의 온도는 생성 가스 흐름(801)과 열을 교환함으로써 제어될 수 있고; 열 교환기(832)는 이러한 목적을 위해 구성될 수 있다(미도시). 반응기의 하단부에 존재하는 제1 반응단은, 60°의 삼각형 패턴으로 배열되어 있으며 길이가 3,750 mm(12.3 ft)인, 이음매 없는 탄소강 튜브(내경 25.4 mm)들을 33,000 개 초과로 포함한다. 제1 반응단 내부에 있는 각 튜브는, 제1 반응단의 바로 아래 하류에 존재하는 단간 열 교환기(본원에서는 통합형 단간 열 교환기라 칭하여짐)의 튜브들과 동축을 이루며 연속적으로 존재한다. 그러므로 단간 열 교환기(ISHX)는 또한 내경 25.4 mm인, 이음매 없는 탄소강 튜브들을 33,000 개 초과로 포함한다. ISHX의 길이는 2,100 mm(6.9 ft)이다. 따라서, 제1 반응단과 단간 열 교환기 둘 다를 통과하는 연속적 튜브들의 총 길이는 5,850 mm(19.2 ft)이다. 촉매를 이러한 연속적으로 존재하는 튜브들 내부에 유지시키기 위해서, 앞서 기술된 촉매 지지 그리드 판넬들(철망 포함) 다수 개가 제1 단 유입구 튜브시트에 직접 부착되어 있다. 이후, 연속적으로 존재하는 튜브들 각각은 이 튜브의 상류(도입) 말단부를 시작으로 하여 다음과 같은 재료들로 부하된다:
- [0223] - 직경 1/4 in(6 mm)인 엔비로스톤 66 비활성 세라믹 구체들 250 mm(10 in)
- [0224] - ACF7-L(대형 실린더) 촉매 730 mm(29 in)
- [0225] - ACF7-S(소형 실린더) 촉매 2770 mm(109 in)
- [0226] - 길이 2100 mm(83 in)인 트위스티 난류 유도 삽입물.

- [0227] 이러한 부하 스케줄은 각각의 제1 반응단 튜브 내에 전체 ACF7 촉매(대형 + 소형 크기의 입자들) 1.042 kg을 충전시킨다. 단간 열 교환기를 거치는 공정 가스의 체류 시간은 약 0.94 초이다.
- [0228] 공정 가스는 약 280°C(536°F) 이하의 온도에서 단간 열 교환기를 빠져 나와, 개방형 단간 영역을 통과한다. 선택적인 보충적 산화(835), 예를 들어 공기 또는 기타 다른 산소 함유 가스들은 선택적인 열 교환기(836)를 통과한 다음, 개방형 단간 영역으로 들어갈 수 있는데; 이와 같은 경우, 선택적인 혼합 장치들, 예를 들어 본원에 앞서 기술되어 있고 도 6에 부가로 도시되어 있는 유형의 벤츄리 혼합기가 공정 가스 및 보충적 산화제의 혼합물을 안전하게 균질화하는 데 사용될 수 있다. 그러나 이러한 특정 구현예에서, 보충적 산화제는 개방형 단간 영역에 첨가되지 않는다.
- [0229] 개방형 단간 영역의 길이는 2,100 mm(6.9 ft)이고, 이 영역은 충분한 직경(38 mm(1.5 in))의 엔비로스톤 66 비활성 구체들로 부하되어, 개방형 단간 영역 내 공간의 약 90%는 이 구체들로 점유되는데, 이를 통하여 평균 깊이 1,895 mm(6.2 ft) 초과이고, 오염물을 제거하기 위한 표면적이 4,180m<sup>2</sup> 초과(45,000 ft<sup>2</sup> 초과)인 세라믹 구체층이 제공된다. 뿐만 아니라, 단간 체류 시간(ISHX 및 개방형 단간 영역의 체류 시간의 합)은, 기준 조건(240 °C 및 30 psia(2 atm))에서 측정된 바에 의하면, 약 2.2 초, 즉 3 초 미만이다.
- [0230] 이후 공정 가스는 반응기의 상단부에 존재하는 제2 반응단을 통과한다. 제2 반응단의 길이는 3,405 mm(11.2 피트)이다. 제2 반응단은 제1 반응단의 튜브 개수, 튜브 내경 및 튜브 배열과 동일한 튜브 개수, 튜브 내경 및 튜브 배열을 가지므로, 역시 60°의 삼각형 패턴으로 배열된, 이음매 없는 탄소강 튜브(내경 25.4 mm) 33,000 개 초과를 포함하기도 한다. 이러한 튜브들 내부에 촉매를 유지시키기 위해서, 앞서 기술된 촉매 지지 그리드 판넬(철망 포함) 다수 개가 제2 단 유입구 튜브시트에 직접 부착된다. 이러한 튜브들 각각은 이 튜브의 상류(도입) 말단부를 시작으로 하여 다음과 같은 재료들로 부하된다:
- [0231] - 길이 25.4 mm(1 in)인 원추형 유지 스프링이 길이 280 mm(11 in)인 트위스티 난류 유도 삽입물의 상류 말단부에 부착되어 포함되어 있는, 전체 길이 305 mm(12 in)인 변형 트위스티 삽입물
  - [0232] - ACS7-L(대형 구체) 촉매 640 mm(25 in)
  - [0233] - ACS7-S(소형 구체) 촉매 2260 mm(89 in)
  - [0234] - 직경 1/4 in(6 mm)인 엔비로스톤 66 비활성 세라믹 구체들 200 mm(7.9 in).
- [0235] 이와 같은 부하 스케줄은 각각의 제2 반응단 튜브 내에 전체 ACS7 촉매(대형 + 소형 크기의 입자들)를 1.417 kg 충전시키고, 반응기에 대한 전체 촉매 질량비가 1.36이 되도록 한다.
- [0236] 3개의 1차 반응기 영역들 모두(제1 반응단, 단간 열 교환기 및 제2 반응단)는 이것들 자체의 독립적인 셀측 냉매 순환 시스템에 의해 냉각될 수 있다. 다우덤™, 실덤™ 또는 하이텍® 염 중 하나 이상은 냉각 매질로서 사용될 수 있는데; 이 특정 구현예에서는 용융 하이텍® 냉각 염이 사용된다. 도면에 구체적으로 나타내어져 있지 않지만, 이러한 냉매 순환 시스템들 각각은 기타 다른 부품들, 예를 들어 펌프, 냉매 유량 제어 밸브 및 증기 보일러를 포함하고, 병류 순환 구성으로 작동하는데, 이는 각각의 반응기 영역에 있어서 냉염 흐름은 상기 영역의 하단부에 도입되고, 온염 흐름은 상기 영역의 상단부를 빠져 나옴을 의미한다.
- [0237] 아크릴산을 포함하는 생성 가스(801)는 반응기의 상부를 빠져나와 간접 열 교환기(832)에서 온도 약 225°C(437 °F)로 냉각된다. 간접 열 교환기(832)는 하나 이상의 열 전달 장치, 예를 들어 셀 앤드 튜브형 열 교환기, 재킷 장착 튜브, 판형 열 교환기(PHE), 트위스트된 튜브형 열 교환기, 그리고 나선형 열 교환기(이에 한정되는 것은 아님)를 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 열 교환기(832)는 셀 앤드 튜브형 열 교환기이다. 대안적 구현예에서, 간접 열 교환기(832)는 생략되고, SSOI 반응기는 일체형 배출구 냉각 장치(미도시)를 제2 반응단의 유출구(상부) 튜브시트와 유출구 반응기 헤드 사이에 포함한다. 이러한 일체형 배출구 냉각 장치의 디자인은, 제2 반응단 튜브들, 독립 냉매 순환, 그리고 이 튜브 각각의 내부에 있는 고 공극률 난류 유도 삽입물과 동축을 이루며 연속적으로 존재하는 단간 열 교환기의 디자인과 유사하다.
- [0238] 이후 냉각된 생성 가스는 탈수 컬럼(810)의 하단부로 들어가는데, 여기서 상기 냉각된 생성 가스는 순환 액체 분사기와 직접 접촉하게 된다. 액체 탈수 하부 흐름(816)은 컬럼(810)의 하부로부터 분리되고, 흐름(820)의 일부는 리보일러(812)(하나 이상의 열 사이편형 또는 강제 순환형 리보일러를 포함할 수 있음)로 운반된다. 그 다음 가열된 흐름은(운반 라인(811)을 통해) 탈수 컬럼(810)의 하단부 내에 있는 분사 장치로 공급되는데; 이와 같은 탈수 컬럼 구성은 본원에서 "통합 급랭" 단계("integrated quench" step)로서 알려져 있다. 대안적 구현예

에서, 이 액체 접촉 급랭 단계는 탈수 컬럼(810)의 바로 상류에 있는 하나 이상의 용기(미도시) 내에서 이루어 지는데; 이와 같은 대안적 구현에는 "단계적 급랭" 단계("staged quench" step)라고 칭하여 진다.

[0239] 도 8의 구현예에서, 급랭된 공정 가스가 탈수 컬럼 내에서 액체 분사 장치와 접촉된 다음, 이 급랭된 공정 가스는 일련의 분리 단계 부품들, 예를 들어 체판, 이중 흐름판, 기포 캡 판, 희박 충전 충전물, 밸브 판, 그리고 구조화 패킹 중 하나 이상을 거쳐 위쪽으로 통과하게 되어, 최종 경 불순물(light end impurity)들로부터 아크릴산이 분리된다. 수증기 및 응축 불가능한 가스, 예를 들어 질소, 이산화탄소, 프로판 및 미반응 프로필렌을 포함하는 중간 공정 가스 흐름은 컬럼(810)의 상부를 빠져나와, 응축기(813)를 통과하게 되어, 응축물(807)이 생성되는데, 이 응축물은 다시 컬럼(810)으로 환류하여, 수증기 및 응축 불가능한 가스를 포함하는 탈수 컬럼 오버헤드 증기 흐름(802)에 합류한다. 하나의 구현예에서, 탈수 컬럼 오버헤드 증기 흐름(802)은 25 mol% 미만의 수증기를 포함한다. 하나의 구현예에서, 흐름(802)은 질소 약 80%와 CO<sub>2</sub> 및 CO 혼합 기체 5% 이하를 포함한다. 탈수 컬럼 오버헤드 증기 흐름(802)은 2 개 부분, 즉 재순환 가스 흐름(814) 및 퍼지 흐름(purge stream)(815)으로 나뉜다. 재순환 가스 흐름(814)의 질량 흐름률은 오버헤드 증기 흐름(802)의 질량 흐름률의 5% 내지 50%, 예를 들어 오버헤드 증기 흐름(802)의 질량 흐름률의 10% 내지 40%, 또는 오버헤드 증기 흐름(802)의 질량 흐름률의 15% 내지 35%이다. 재순환 가스 흐름(814)은 SSOI 반응기(830)로 되돌아간다. 선택적으로, 재순환 가스 흐름(814)은 반응기(830)로 되돌아가기에 앞서, 하나 이상의 조절 단계(conditioning step), 예를 들어 여과, 응집, 예열 및 압축(미도시)을 거쳐 처리될 수 있다. 만일 압축기가 사용된다면, 상기 압축기들 중 하나 이상은 블로어(blower)(당업계에 방사상 압축기 또는 원심 압축기라고도 알려져 있음), 무오일 스크루 압축기, 그리고 액체 분사 사출 압축기를 포함하는 목록으로부터 선택되는 유형을 가지는 것이 바람직하다. 하나의 구현예에서, 재순환 가스 흐름(814)은 처음에 공정 공기와 배합되고, 이후 원심 압축기에서 처리된 다음, SSOI 반응기(830)로 되돌아간다. 하나 이상의 구현예에서, 재순환 가스 흐름(814)이 흘러 거처가는 공정 라인들의 내부 표면들의 온도는 약 90°C 이상, 즉 물의 이슬점 이상으로 유지되는데, 이로써 상기 라인 내부에 있던 수증기가 응결되는 것이 방지된다. 하나 이상의 구현예에서, 퍼지 흐름(815)은 통풍될 수 있거나, 아니면 예를 들어 촉매 연소 유닛(CCU), 열 산화기 및 폐열 회수 시스템(미도시) 중 하나 이상에서 추가로 처리될 수 있다.

[0240] 흐름(803), 즉 리보일러(812)로 운반되지 않은 액체 탈수 하부 흐름(816)의 일부는 피니싱 컬럼(817)에 공급된다. 피니싱 컬럼(817)은 부압 하에서 작동을 하는 것으로서, 최종 중 불순물(heavy end impurity)들로부터 아크릴산을 분리해내고, 측면 인출 아크릴산 생성물 흐름(805)을 얻기 위한 일련의 분리단 부품들, 예를 들어 체판, 이중 흐름판, 기포 캡 판, 희박 충전 충전물, 밸브 판, 그리고 구조화 패킹을 포함한다. 측면 인출 아크릴산 흐름(805)은 아크릴산 99.5 중량% 이상, 물 0.15 중량% 미만, 그리고 아세트산 0.075 중량% 미만을 포함하는 것으로서; 이 흐름은 "공업용 아크릴산"에 대한 순도 사양을 충족하여, 상기와 같은 목적을 위해 추가의 정제 과정을 거치지 않고 사용될 수 있다. 선택적으로 측면 인출 아크릴산 생성물 흐름(805)은 용융-결정화 공정(미도시)에서 추가로 처리되어, 순도가 더욱 높은 아크릴산이 생성될 수 있다.

[0241] 일반적으로 최종 중 생성물, 예를 들어 아크릴산 이량체를 포함하는 하부 재순환(809)은 리보일러(818)(하나 이상의 열 사이편형 또는 강제 순환형 리보일러를 포함할 수 있음)를 거쳐 순환되었다가, 다시 피니싱 컬럼의 하단부로 되돌아오게 된다. 하부 재순환(809)의 적어도 일부는 (에스테르급의 생성물 흐름(806)을 통해) 이량체 크랙커를 포함하는 에스테르 공정, 예를 들어 아크릴산부틸 생산 공정으로 운반된다. 하나의 구현예에서, 에스테르급 생성물 흐름(806) 대 측면 인출 아크릴산 생성물 흐름(805)의 질량 흐름비는 1.5 이하이다. 다른 구현예에서, 에스테르급 생성물 흐름(806) 대 측면 인출 아크릴산 생성물 흐름(805)의 질량 흐름비는 1.0 이하이다. 선택적으로, 하부 재순환(809)의 일부는 피니싱 컬럼의 상부로 재순환되어, 중합 억제제 소모가 감소한다. 피니싱 컬럼 오버헤드 흐름(808)은 전 응축기(819)를 통과하는데; 이로부터 생성된 액체 응축물은 컬럼(817)으로 환류되지 않는 대신에; 피니싱 컬럼 응축물 흐름(804) 전부는 흐름(820)과 합하여져, 탈수 컬럼(810)의 하단부 내에 존재하는 분사 장치로 되돌아간다.

[0242] 대다수의 공지된 추가의 특징들과 상세한 설명들, 예를 들어 추적, 단열, 세정 장비, 계기, 인-라인 필터, 멀티 포인트 열전대, 안전 장비, 에너지 회수 장비, 억제제 분사 및 분배기, 그리고 특정 구성 재료가 사용되는 것과, 공정 중 특정 지점에서 중합 억제제, 산소 함유 가스, 방오제 및 부식 방지제가 첨가되는 것은 본 발명의 구현예의 범주로부터 벗어나지 않고 이 공정 디자인에 추가로 포함될 수 있다.

[0243] 하나 이상의 구현예에서, 제2 반응단 내 작동압을 강하하는 수단들이 사용될 수 있다. 이와 같은 수단들은 개별적으로 사용될 수 있지만, 하나 이상의 디자인상의 특징들, 예를 들어 상기 언급된 바와 같이 내경이 22.3 mm

초과인 튜브들과 함께 사용될 수도 있다. 하나의 구현예에서, 반응기 유출구에서 난류압이 강하되는 것을 줄이기 위해 돛형 또는 타원형 헤드보다는 원추형 유출구 반응기 헤드(도 5에서 부품(580)으로서 표시됨)가 사용될 수 있다.

[0244] 다른 구현예에서(도 8 참조), 직경이 큰 배출구 파이프(801)는, 반응기 생성물 가스("반응 가스"라고도 알려짐)를 반응기 유출구와, 하류 수집 및 정제 장비, 예를 들어 탈수 타워(810) 사이에 운반하여, SSOI 반응기(830) 내부의 압력을 최소화하는 데 사용될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "직경이 큰 배출구 파이프"는, 유출구 직경비, 즉  $K_0$  0.08 이상을 달성하기에 충분한 직경을 가지는 배출구 파이프를 의미한다. 유출구 직경비, 즉  $K_0$  는 본원에서 배출구 파이프 직경( $D_p$ ) 대 유출구 반응기 헤드 직경( $D_R$ )의 비로서 정의된다(즉  $K_0 = D_p/D_R$ ). 예를 들어 도 1의 반응기 구현예(유출구 반응기 헤드 직경 5,517 mm(18.1 ft))의 경우, 직경 305 mm(12 in)인 배출구 파이프는  $K_0$ 가 0.055이므로 "직경이 큰 배출구 파이프"로 간주되지 않을 것이다. 그러므로 유출구 반응기 헤드 직경이 5,517 mm(18.1 ft)인 구현예의 경우에, 반응기 유출구로부터 탈수 컬럼에 이르는 배출구 파이프는 직경 457 mm(18 in)( $K = 0.083$ ) 이상, 예를 들어 직경 610 mm(24 in)( $K = 0.111$ ) 이상, 직경 762 mm(30 in)( $K = 0.138$ ) 이상 또는 직경 914 mm(36 in)( $K = 0.166$ ) 이상일 것이다. 이러한 개시 내용의 이점이 고려될 때, 물론 당업자에 의해 유사한 방법으로 산정이 수행되어, 공지의 반응기 유출구 헤드 직경에 대하여 기타 다른 "직경이 큰 배출구 파이프"의 적당한 치수가 결정될 수 있다.

[0245] 몇몇 구현예에서, 선택적인 열 교환기(본원에서는 "R2 배출구 냉각 장치"라고 칭하여짐)는 반응기 유출구의 하류쪽에 배치되어, 생성물 가스의 온도를 조정한다. 하류 수집 장비, 예를 들어 수분 흡수 장치 또는 탈수 타워로 운반된다. R2 배출구 냉각 장치 서비스에 사용될 셸 앤드 튜브형 디자인은 선행 기술에 널리 알려져 있으며(예를 들어, 미국 특허 제7,038,079호 참조), 만일 이것이 사용된다면 공정 가스측 압력 강하를 최소화하도록 디자인될 수 있다. 뿐만 아니라, 이와 같은 선택적인 셸 앤드 튜브형 R2 배출구 냉각 장치에 있어서 오염은 통상적으로 발생하는 현상이므로, 하나 이상의 구현예에서 R2 배출구 냉각 장치의 공정 가스측은 오염에 견딜 수 있는 재료, 예를 들어 모넬 또는 기타 다른 구리 함유 금속으로 구성될 수 있다(예를 들어, 본원에 참조로 포함되어 있는 미국 특허 제7,906,679호 참조). 기하학적 디자인 특징들, 예를 들어 경사 공정 라인들과 수직 배향 교환 장치의 튜브들은 또한 오염 물질 축적을 막는데 유리할 수도 있다. 액체상 또는 증기상 억제제들 및 방오제들이 사용되는 것도 유리할 수 있다. 마지막으로, 저점 배수(low point drain)를 도입하는 것과 공정 가스측 교환 장치 표면이 오염되었는지 여부를 지속적으로 모니터링하는 것은, 모니터링하는 과정에서 확인되는 임의의 축적물을 효율적으로 제거하는 것과 함께, 교환 장치 전체에 걸쳐 압력이 강하되는 정도가 증가하는 것을 최소화하는 것을 도울 뿐만 아니라, 연관된 상류 제2 반응단 작동압이 상승하는 것을 막아주는 것을 도울 수 있다.

[0246] 전술된 셸 앤드 튜브형 R2 배출구 냉각 장치에 대한 대안은 저 압력 강하 액체 접촉 열 교환기("분사 냉각 장치"라고도 알려짐)이다(이에 관하여는 본원에 참조로 포함되어 있는 미국 특허 제8,242,308호(예를 들어, 도 2 참조)에 기술되어 있음). 몇몇 구현예에서, 셸 앤드 튜브형 R2 배출구 냉각 장치와 분사 냉각 장치 둘 다 사용될 수 있으며; 하나 이상의 구현예에서, 만일 두 가지 유형의 교환 장치들이 본 발명의 SSOI 반응기와 함께 사용되면, 액체 접촉 열 교환기는 셸 앤드 튜브형 R2 배출구 냉각 장치의 하류에 배치될 수 있다.

[0247] **실시예**

[0248] **실시예 1- 탈탄소 실험**

[0249] 문헌에 MMO 촉매를 "탈탄소" 및/또는 "재생"하기 위해서 특별한 방법들이 사용될 수 있으며, 이와 같은 방법들을 통하여 MMO 촉매의 전환 및 선택성이 개선될 수 있다고 보고된 바 있다. 이와 같은 방법은 일반적으로 12 시간 이상이라는 짧은 처리 기간, 즉 반응기가 생산 공정으로부터 분리되고, MMO 촉매들이 현장에서 공기, 또는 증기와 공기의 혼합 기체에 노출되는 시간을 활용하는 것을 포함한다. 문헌에 따르면, 이와 같은 처리들은 MMO 촉매의 산화 상태를 강화하고, (탄소질 축적물을 산화함으로써) 탄소질 축적물을 제거하며, 반응기 전체에 걸쳐 일어나는 공정측 압력 강하 정도를 줄여줌으로써, 성능을 증강시키는 것으로 예상된다(예를 들어, 미국 특허 제 7,897,813호의 컬럼 7 제33행 내지 제67행 참조). 실시예 1은, 이러한 처리 방법들이 본 발명의 SSOI 반응기에 적용될 때 이점들을 제공할 수 있는지 여부를 확인하기 위해 수행되었다.

[0250] 본 테스트를 수행하기 위하여, 앞서 기술된 SSOI 반응기(도 1a, 1b 및 1c에 도시됨)에 새로 구입한 촉매를 부하하였다. 이러한 특정 구현예에서, 본 발명의 SSOI 반응기에 사용될 촉매로서 ACF-7 및 ACS-7 촉매들을 선택하였다.

[0251] 제1 반응단(110)의 각 튜브를 ACF-7 촉매로 충전하였다. R1 유입구 튜브시트에 있는 튜브 도입구로부터 시작해

서 제1 반응단 튜브들(115a, 115b, 115c)을 다음과 같은 재료들로 부하하였다: 비활성 구체(약 267 mm), ACF-7L 촉매(905 mm), ACF-7S 촉매(3445 mm). 그 결과, 제1 단 촉매의 총 질량(ACF-7L + ACF-7S)은 튜브당 1.295 kg이 되었다.

[0252] 일체형 단간 열 교환기(130)를 통과하는, 길이 2,057 mm인 잔류 튜브 분절(135a, 135b, 135c)을, 변형 트위스티 삽입물의 상부에 놓여있는, 비활성 탄화규소 링(5/16"(8 mm))(미국 오하이오주 아크론 소재, 노튼 케미컬 프로세스 프로덕츠 코포레이션에서 시판)들의 짧은(길이 25 mm 내지 50 mm) 전이층으로 충전하였다. 앞서 기술된 바와 같이, 이와 같은 변형 트위스티 삽입물은, 전술된 길이 2,032 mm(80 in)의 트위스티 삽입물들 중 하나의 상류 말단부에 용접된, 길이 25.4 mm(1 in)의 원추형 촉매 유지 스프링(도 1d 참조)을 포함하였다. 원추형 스프링 상부의 외경,  $d_{TS}$ 는 6.1 mm(0.241")이었고, 하부의 외경,  $d_{BS}$ 는 19.1 mm(0.75")이었는데, 이는 트위스티 삽입물의 유효경과 동일하다. 원추형 촉매 유지 스프링을 균일한 간격으로 떨어져 있는 스테인리스강 와이어 코일(직경 1.47 mm(0.058 in)) 11 개로 제작하였으며, 그 결과 전체 높이( $h_s$ )가 25.4 mm(1 in)이고, 코일간 간격이, 탄화규소 링들이 통과하지 못하도록 하기에 충분히 좁은 원추형 스프링이 만들어졌다. 그러므로 원추형 촉매 유지 스프링을 트위스티 삽입물 말단부에 부착하여, 링들의 전이층(높이 25.4 mm 내지 51 mm)을 상기 트위스티 삽입물의 바로 상류쪽에 고정시켰다. 결과적으로, 이 전이층은 상류 ACF-7S 촉매를 제1 단 반응 구획 내에 수용하고, 이 촉매가 단간 열 교환기내 튜브들(135a, 135b, 135c)의 하부 말단들을 차지하지 못하도록 하면서, 상기 상류 ACF-7S 촉매를 지지하였다. 단간 열 교환기 내 트위스티 삽입물들을, 철망을 포함하는 전술된 촉매 지지 그리드 판넬들을 통해 ISHX 튜브들 안에 유지시켰다.

[0253] 개방형 단간 영역(150)을, 가용 단간 용적의 약 93%를 충전시키기에 충분한 직경(1.5)의 엔비로스톤 66 세라믹 구체들로 부하하였다. 이 구체들을 반응기에 주입하여 반응기를 부하하였으며, 이때 상기 구체들은 반응기 층으로 자가 조립될 수 있었다(이때의 공극률 약 40%). 앞서 진술된 바와 같이, 이 과정을 통하여 오염물 제거를 위한 표면적은 약 4,400 m<sup>2</sup>(47,500 ft<sup>2</sup>)이 되었다.

[0254] 제2 반응단(160)의 각 튜브는 ACS-7 촉매로 충전하였다. R2 유입구 튜브시트에 있는 튜브 도입구를 시작으로 하여, 제2 반응단의 튜브들(165a, 165b, 165c)을 다음과 같이 부하하였다: 비활성 구체 200 mm, ACS-7L 촉매 800 mm, 그리고 ACS-7S 촉매 3500 mm. 그 결과, 제2 단 촉매의 총 질량(ACS-7L + ACS-7S)은 튜브당 2.122 kg이 되었고, R2:R1 촉매 질량비는 1.64였다. 제2 반응단(R2) 촉매를, 철망을 포함하는 전술된 촉매 지지 그리드 판넬을 이용하여 반응기 튜브들 안에 유지시켰다.

[0255] 이후, 본 실시예의 SSOI 반응기를 오랜 기간에 걸쳐 작동시켰는데, 이때 목표 프로필렌 공급물의 농도는 6.5 용적% 내지 7.1 용적%였고, 평균 공급물(산소) 농도는 13.6 용적%였으며, 평균 공급물(물) 농도는 27.7 용적%였고, 나머지 (balance)는 질소를 포함하는 비활성 가스들이었다.

[0256] 작동을 개시한지 4,776 시간이 경과하였을 때, 반응기를 공정 라인에서 꺼내어 "탈탄소" 또는 "재생" 처리 방법에 관한 1차 테스트를 수행하였다. 이때의 처리는, 반응기에 오로지 공기만을 13,170 m<sup>3</sup>/hr(465 MSCFH)의 유량으로 224°C(435°F)에서 공급하는 것으로 이루어졌다. R1 염 공급 온도( $T_{R1\text{염}}$ )는 약 9 시간의 기간에 걸쳐 최고 347°C(657°F)까지 점진적으로 상승시켰고, 이 온도를 21 시간 동안 유지시켰다. 이 기간 동안 R2 염 공급 온도( $T_{R2\text{염}}$ )는 285°C(545°F)로 유지시켜, R2 촉매가 과열되지 않도록 하였다. 재생 기간 총 30 시간 동안 촉매 온도와 배출 공정 가스 온도를 모니터링하였다. 놀랍게도, 발열되지도 않았고, CO 또는 CO<sub>2</sub> 중 임의의 것이 형성(탄소 질 고체의 산화를 암시하는 현상)되었다는 징후도 없었다. 실제로, 최장 21 시간 동안 가열될 동안, 제1 단 촉매 온도( $T_{R1\text{촉매}}$ )와 제1 단 염 공급 온도( $T_{R1\text{염}}$ ) 사이의 차는 본질적으로 0이었다( $T_{R1\text{염}} - T_{R1\text{촉매}} \leq 0.33$ ). 상기 처리가 완료되었을 때, 반응기를 정상 작동 하에 있도록 되돌려놓았다. 정상 상태에서 작동시킨지 24 시간 경과하였을 때, 전환율이나 선택성 중 어느 것도 개선되지 않았음이 분명했다. 뿐만 아니라, 반응기 전체에 걸쳐 일어나는 압력 강하에도 변화가 관찰되지 않았다. 이로써, 탄소 축적물이 제거되지 않았으며, 이 처리 방법으로부터 MMO 촉매의 유의미한 재생이 없었다는 결론이 얻어졌다.

[0257] 작동시킨지 약 3,400 시간 더 경과한 후(즉 총 작동 경과 시간이 8,184 시간이 되었을 때), 반응기를 다시 공정 라인에서 꺼내어 두번째 테스트 처리를 수행하였다. 이때의 처리 역시, 반응기에 오로지 공기만을 13,170 m<sup>3</sup>/hr(465 MSCFH)의 유량으로 224°C(435°F)에서 공급하는 것으로 이루어졌다. R1 염 공급 온도( $T_{R1\text{염}}$ )는 약 350°C(662°F) 내지 365°C(690°F)로 유지시켰고, R2 염 공급 온도( $T_{R2\text{염}}$ )는 300°C(572°F)로 유지시켜, R2 촉매가 과열

되지 않도록 하였다. 21 시간의 처리 기간 동안 CO 또는 CO<sub>2</sub>가 생성되었다는 증거는 보이지 않았으며, 발열 반응에 대한 어떠한 징후도 없었다. 반응기를 정상 작동 하에 있도록 되돌려놓았다. 이로부터 24 시간 경과하였을 때, 전환율이나 선택성 중 어느 것도 개선되지 않았음이 분명했다. 뿐만 아니라, 반응기 전체에 걸쳐 일어나는 압력 강하에도 변화가 관찰되지 않았다. 이로써, 탄소 축적물이 제거되지 않았으며, 이 처리 방법으로부터 MMO 촉매의 유의미한 재생이 없었다는 결론이 얻어졌다.

[0258] 공기만을 이용한 처리를 4 회 더 반복 수행하여, 촉매가 상당한 흐름상 시간(Time On-Stream)을 지냈을 때 이점들이 실현될 수 있었는지 여부를 확인하였다. 이로부터 얻어진 결과들은 처음 2 회의 실험에서 얻어진 결과들과 다르지 않았다. 모든 처리 테스트들을 표 1a에 요약하였다.

[0259] [표 1a]

| 실험 번호 | 흐름상 시간 (경과 시간) | 작업                    | 지속 기간 (시간) |
|-------|----------------|-----------------------|------------|
| 0     | 0              | 초기 반응기 작동 개시/새로 촉매 공급 | ----       |
| 1     | 4,776          | 공기 처리                 | 30         |
| 2     | 8,184          | 공기 처리                 | 33         |
| 3     | 13,440         | 공기 처리                 | 21         |
| 4     | 15,480         | 공기 처리                 | 19         |
| 5     | 19,656         | 공기 처리                 | 16         |
| 6     | 24,048         | 공기 처리                 | 37.5       |
| 7     | 29,112         | 반응기 셧다운/촉매 교체         | ----       |

[0260] 반응기에 대한 추가의 압력 측정 데이터들을 표 1b에 요약하였다. 이 표는 임의의 재생 처리를 수행하기 전의 기간 동안 반응기 내 압력 수치들과, 모든 재생 처리를 마친 후의 기간 동안 반응기 내 압력 수치들을 비교하는 것이다. 이 표는 각각의 기간 동안 본질적으로 등가인 유량 조건(2 가지) 하에 있을 때 얻어진 데이터를 포함한다.

[0262] [표 1b]

| 평균 프로펜 유량<br>m <sup>3</sup> /hr | 공정 가스의 총 유량<br>m <sup>3</sup> /hr | 평균 수치들을 산정하는데 사용된 시간<br>흐름상 시간 범위 |        | 평균 압력 수치<br>bar |      |           |             |
|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------|-----------------|------|-----------|-------------|
|                                 |                                   | 개시 시간                             | 종료 시간  | R1<br>유입구       | 단간   | R2<br>유출구 | dP<br>유입-유출 |
|                                 |                                   |                                   |        |                 |      |           |             |
| 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        |
| 실험 6(최종 처리) 실시 후                |                                   |                                   |        |                 |      |           |             |
| 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        |

[0263] 이러한 실험 결과들로부터, 본 발명의 SSOI 반응기의 경우 "탈탄소" 또는 "재생" 처리시 성능은 개선되지 않았음이 명백해졌다. 이와 같은 결과는 놀랍게도, 이 처리들이 이점을 기타 다른 반응기 디자인, 예를 들어 탠덤 반응기 및 SRS 반응기에 제공하는 것으로 보인다는 것을 말해주는 것이다. 이론에 국한되지 않으면서, 탄소질 축적물이 제거되었음을 암시하는 징후가 보이지 않았던 이유는 본 발명의 SSOI 반응기 디자인이 이러한 탄소질 축적물이 형성되는 것을 효과적으로 막아주었기 때문이라는 가설이 세워진다. 이러한 결론은 또한 경과 작동 기간이 28,000 시간 초과이어도 본질적으로 변하지 않는 반응기 압력 프로필(표 1b)에 의해 추가로 뒷받침되는데; 만일 상당한 축적물들이 축적되면, SSOI 반응기 전체에 걸쳐 일어나는 압력 강하는, 그 정도가 이와 같이 오랜 작동 기간동안 상당히 증가했을 것으로 예상되었을 것이다. 마지막으로, 촉매를 교체하기 위해 반응기를 공정 라인 밖으로 꺼내었을 때 반응기 내부를 관찰하였는데, 이때 단간 열 교환기나 개방형 단간 영역 어느 곳에도 유의미한 탄소질 축적물은 발견되지 않았다. 그러므로 본 발명의 SSOI 반응기 디자인은 선행 기술의 반응기 디자인(예를 들어, 미국 특허 제7,897,813호의 반응기)보다 명백히 더 우수하게 그 기능을 수행한 것이다.

[0265] 실시예 2 - 체류 시간(ISHX + OIS)

[0266] 앞서 기술된 반응기 구현예(도 1)는 22,000 개의 튜브를 가지며, 명판 용량은 아크릴산 100 kTA였다. 단간 체류 시간과, 디자인 작동 유량으로 단간 열 교환기 튜브들을 가로지르는 공정 가스 흐름의 체류 시간(ISHX 체류 시

간)을 측정하는 것이 요망되었다.

[0267] 반응기를 작동(프로필렌 공급률 19,400 pph(8,799 kg/h), O<sub>2</sub>:프로필렌 용적비 1.8, 그리고 증기:프로필렌 용적비 3.6)을 위해 디자인하였다. 기준 조건(240℃ 및 30 psia(2 atm))에서 측정된 바와 같이, 단간 영역을 통해 흐르는 총 가스 유량은 약 2,284,360 ft<sup>3</sup>/hr(64,694 m<sup>3</sup>/hr)였다.

[0268] [표 2a]

| 단간 열 교환기(ISHX) 튜브들 내 체류 시간   |                        |                     |
|--|------------------------|---------------------|
| 22.3 mm I.D.(0.878 in) x 2100 mm(6.9 ft) x 22,00 개 튜브;<br>난류 유도 삽입물 1 개 + 각각의 튜브에 삽입된 원추형 유지 스프링 |                        |                     |
| 비어있는 ISHX 튜브들의 총 용적  | 638.6 ft <sup>3</sup>  | 18.1 m <sup>3</sup> |
| ISHX 튜브 내 트위스티 삽입물의 공극률  | 0.923                  |                     |
| 삽입물 용적을 공제한 후의 ISHX 튜브들 내부 가용 용적   | 589.4 ft <sup>3</sup>  | 16.7 m <sup>3</sup> |
| SHX를 가로지르는 유효 공간 속도<br>= (2,284,360 ft <sup>3</sup> /hr)/(589.4 ft <sup>3</sup> )                | 3,876 hr <sup>-1</sup> |                     |
| ISHX 내부 등가 체류 시간   | 0.93 초                 |                     |

[0269]

[0270] 0.93 초라는 결과는, 단간 열 교환기를 거치는 공정 가스의 체류 시간이 1.5 초 이하이어야 한다는 목표 SSOI 반응기 디자인 요구 조건에 부합되는 것이었다.

[0271] [표 2b]

| 개방형 단간 영역 내 체류 시간  |                        |                     |
|--|------------------------|---------------------|
| 길이 2,100 mm(6.9 ft) x 직경 5517 mm(18.1 ft); 용적은 길이 1,950 mm(6.4 ft)가 될 때까지 직경 1.5 in 인 엔비로스톤 66 비활성 세라믹 구체로 충전됨(= 93% 충전) |                        |                     |
| 비어있는 단간 영역의 총 용적   | 1774.5 ft <sup>3</sup> | 50.3 m <sup>3</sup> |
| 비활성 구체들의 공극률   | 0.40                   |                     |
| 비활성 구체들의 용적을 공제한 후 단간 영역의 가용 용적  | 784.3 ft <sup>3</sup>  | 22.2 m <sup>3</sup> |
| 개방형 단간 영역을 관통할때의 유효 공간 속도<br>= (2,284,360 ft <sup>3</sup> /hr)/(784.3 ft <sup>3</sup> )                                  | 2,913 hr <sup>-1</sup> |                     |
| 개방형 단간 영역 내부 등가 체류 시간  | 1.24 초                 |                     |

[0272]

[0273] ISHX와 개방형 단간 영역을 거칠 때의 체류 시간들을 합한 결과, 총 시간은 2.17 초였는데, 이는 본원에서 단간 체류 시간으로 정의되었다. 이 결과는, 단간 체류 시간이 3 초 이하였다는 목표 SSOI 반응기 디자인의 요구 조건과 부합하였다.

[0274] **실시예 3 - 아세트산 수율**

[0275] 플랜트 규모 시범 반응 시스템을 사용하여, 공정 변수들의 변화에 대한 산화 반응기의 반응을 연구하였다. 제1 반응단은 공통된 제1 단 순환 열 냉각 재킷 내에 2 개의 수직 튜브들(내경 22.1 mm(0.87 in))을 포함하였다. 제1 반응단 내부에 있는 튜브들을 실린더형 ACF R1 촉매(일본 소재, 니뽀 쇼쿠바이 카가쿠 코교 컴퍼니 리미티드에서 시판)로 길이 4,191 mm(13.75 ft)가 되도록 충전시켰다. 제2 반응단은 공통된 제2 단 순환 열 냉각 재킷 내에 3개의 수직 튜브들(내경 22.1 mm(0.87 in))을 포함하였다. 이 제2 반응단 내부에 있는 튜브들을 구체형 ACS R2 촉매(이것 또한 일본 소재, 니뽀 쇼쿠바이 카가쿠 코교 컴퍼니 리미티드에서 시판)로 길이 2,743 mm(9 ft)가 되도록 충전하였다. 2 개의 반응단들을, 이 2 개의 반응단들 간 체류 시간이 3 초를 넘지 않도록 유지시킬 수 있는 치수를 가지는, 단열이 잘 되는 단간 파이프로 연결하였다. 제1 반응단의 상부에 공정 가스 흐름이 도입되어, 이 흐름이 수직 방향의 튜브들을 거쳐 아래쪽으로 흐르도록 한 다음, 제1 반응단의 하부로 배출되도록 공정 가스 흐름을 구성하였으며; 그 다음, "S"형 단간 파이프를 이용하여, 수직 방향의 튜브들을 거쳐 아래쪽으로 흐르던 공정 가스 흐름이 제2 반응단의 상부로 향하도록 만든 후, 다시 제2 반응단의 하부로 배출되도록 만들었다. 상기 제1 반응단 및 제2 반응단 둘 다에 대한 열 순환들을 역류 흐름을 위해 구성하였는데, 이때, 열은 재킷의 하부로 들어가서 위쪽으로 흐르다가 재킷의 상부로 배출되었다. R1 및 R2 열 순환 둘 다의 공급 온도는 독립적으로 제어될 수 있었다.

[0276] 플랜트 규모 시범 반응 시스템을 앞선 실험들에서 활용하였는데, 이와 같은 연구가 행하여질 때의 R1 및 R2 촉매들은 앞서 약 2,450 시간 동안 작동된 것들이었다.

[0277] 이러한 연구에서, 제1 단에는 튜브당 0.32 kg/hr(튜브당 0.71 파운드)의 유량으로 프로필렌을 공급하였다. 반응 시스템으로의 공급물 가스의 명목상 프로필렌 농도는 6 용적%였으며, 이때 상기 반응 시스템은, 산소/프로필렌 용적비는 2.07+/-0.02이었고, 물/프로필렌 용적비는 5.15+/-0.10로 작동하였다. 제2 반응단을 빠져나오는 생성물 가스 흐름을 프로필렌 및 아크롤레인 함량에 대해 분석하여 전환율을 측정하였다. 연구가 진행되는 동안, R1 염 공급 온도( $T_{R1염}$ )를 실험 계획에 따라서 프로필렌 전환율이 95.5% 또는 96.5% 중 어느 하나로 유지되도록 조정하였으며; R2 염 공급 온도( $T_{R2염}$ )도 이와 유사하게 조정하여, 아크롤레인 전환율이 99.5%로 유지되도록 조정하였다. 제2 반응단의 유출구에 밸브를 달아 반응기 내부 작동압을 제어하였다.

[0278] 도 7에서 살펴볼 수 있는 바와 같이, 이러한 실험에서 부산물인 아세트산의 수율은 제2 반응단 내 작동압에 매우 의존적임이 확인되었다( $R^2$  수치가 0.9676임은 아세트산 수율과 제2 반응단내 작동압이 강한 상관 관계에 있음을 말해주는 것임). 프로필렌 산화 반응 시스템의 목적은 아크릴산을 생산하는 것이었으므로, 낮은 압력에서 제2 반응단 작동시의 부산물인 아세트산의 수율을 최소화하는 것이 바람직하였다.

[0279] **실시예 4 - 튜브 크기 선택**

[0280] (A) 문헌[Section 11 of Perry's Chemical Engineers' Handbook (6<sup>th</sup> ed., 1984)]에는, 표준적인 열 교환기 튜브는 외경이 6.35 mm(0.25 in)에서 38 mm(1.50 in)이고, 열 교환기 튜브의 벽 두께는 버밍엄 와이어 게이지(BWG) 단위로 측정됨이 고시되어 있다. 이러한 용어가 사용되는 설명들은 열 교환기 디자인 업계에 널리 알려져 있지만, 해당 분야 이외의 분야에서는 잘 알려져 있지 않을 수도 있다. 예를 들어 설명 "1 인치 × 16 BWG 열 교환기 튜브"는 치수가 외경 25.4 mm(1 in), 벽 두께 1.65 mm(0.065 in), 그리고 내경 22.1 mm(0.87 in)인 튜브를 의미한다. 이와 유사하게, 설명 "1.06 in × 18 BWG 열 교환기 튜브"는 외경 26.9 mm(1.06 in), 벽 두께 1.24 mm(0.049 in), 그리고 내경 24.4 mm(0.962 in)인 튜브를 의미한다. 뿐만 아니라, 설명 "1.5 인치 × 13 BWG 열 교환기 튜브"는 외경 38.1 mm(1.5 in), 벽 두께 2.4 mm(0.095 in), 그리고 내경 33.3 mm(1.31 in)인 튜브를 의미한다. 이러한 예를 살펴보았을 때, 몇몇 선행 기술 문헌에 사용된 정확하지 않은 설명들, 예를 들어 어구 "1 인치 튜브"는 불필요한 혼동을 줄 수 있으므로; 이러한 문제들을 방지하기 위해서 본원의 실시예들에서 튜브들의 실제 내경들이 특정될 것임이 명백할 것이다.

[0281] (B) 열 교환기 튜브들의 외경이 약 51 mm(2 in) 초과인 것은, 통상적으로 이것이 튜브 제조 업체에 의해 일상적으로 공급되는, 이음매 없는 튜브의 크기들 중 최대 크기라는 점이 고려될 때, 매우 드문 일이다(즉, 크기가 약 51 mm 초과인 튜브를 제작하는 것은 통상적으로 가격이 고가로 책정되고 납품하는데 장 시간이 소요되는 특별 주문인 것으로 간주된다).

[0282] (C) 뿐만 아니라, 반응기 튜브들에 부하될 시판 촉매 펠릿들의 직경은 통상적으로 최소 약 5 mm 내지 6 mm이다. 그러므로 반응기 튜브들에 대해 특정될 수 있는 내경 범위는 약 7 mm 내지 약 50 mm 이하의 범위로 제한되는 것이 효과적이다.

[0283] (D) 작동 온도가 높으면 아크릴산에 대한 선택성이 낮아짐과 동시에 부산물, 예를 들어 CO/CO<sub>2</sub> 및 아세트산의 생산량도 증가한다는 사실은 프로필렌 산화 업계에 널리 공지되어 있다. 그러므로 튜브 내부에 있는 MMO 촉매의 용적으로부터의 발열량( $Q_g$ )에 대해, 튜브벽의 표면적을 거치는 제열량( $Q_r$ )의 균형을 효과적으로 맞춤으로써 작동 온도를 최소화하는 것이 산화 반응기 디자인의 목적이다.

[0284] 열 전달 업계의 숙련자들은 다음과 같은 관계를 통해  $Q_r$ 이 튜브의 표면적(A)에 의존적임과,

[0285]  $Q_r = UA(\Delta T)$

[0286] 튜브 표면적은 다음과 같이 기하학적 관계로부터 산정될 수 있음을 인지할 것이다:

[0287]  $A = 2\pi(r)l$

[0288] (상기 식 중, r은 튜브 반경이고, l은 튜브 길이임).

[0289] 이와 유사하게,  $Q_g$ 는 다음과 같은 기하학적 관계로부터 산정될 수 있는 튜브 내 MMO 촉매의 용적(V)에 의존적이다.

[0290]  $V = \pi(r)^2l$

- [0291] (상기 식 중, r은 튜브 반경이고, l은 튜브 길이임)
- [0292] 당업자는 또한 튜브 반경 r이 증가함에 따라서 튜브 내 MMO 촉매의 용적(그리고 발열량(Q<sub>g</sub>))도 튜브의 표면적(그리고 열 제거 속도(Q<sub>r</sub>))보다 더 신속하게 증가함을 인지할 것이다. 이러한 관계[즉 (r)<sup>2</sup> > (r)]는, 최소 작동 온도에서 직경이 작은 반응 튜브들(이때, 튜브 벽의 열 전달 표면적(A)은 튜브 내 촉매 용적(V)에 비해 큼)은 직경이 큰 반응 튜브들보다 더 효율적일 것이라는 명백한 결론에 이르게 된다.
- [0293] (E) 추가로, 문헌[Peters and Timmerhaus (Plant Design and Economics for Chemical Engineers, 3<sup>rd</sup> ed., 1980)]에는 "직경이 작은 튜브들이 들어있는 교환 장치들은 직경이 큰 튜브들이 들어있는 교환 장치들보다 열 전달 표면 1 ft<sup>2</sup>당 비용이 덜 드는데, 그 이유는 어떤 표면적은 직경이 작은 셸과 맞을 수 있기 때문이고..."라고 교시되어 있다.
- [0294] 그러므로 프로필렌 산화 반응기 디자인 업계의 당업자들의 일반적 공통 견해는, 직경이 작은 튜브들이 선호하여 사용된다는 것이다.
- [0295] 본 발명의 발명자들은 놀랍게도 당업계의 일반적인 교시 사항들을 고수하는 것은 실제로 역효과를 냈음을 파악하였다. 크기가 최대 약 50 mm인 튜브 범위 내에서, 본 발명의 발명자들은 놀랍게도 본 발명의 SSOI 반응기의 제2 반응단 내에 내경이 작은 튜브들이 사용되는 대신에 내경이 큰 튜브들이 사용되는 것이 바람직함을 파악하였다. 이론에 국한되지 않고, 제2 반응단 내 직경이 큰 튜브들이 사용되면, 촉매 함유 튜브를 거쳤을 때 총 압력 강하 정도가 낮아질 수 있고, 그 결과 MMO 촉매를 통한 총 공간 속도가 바뀌지 않으면서도 부산물인 아세트산 생성도 상당 수준 감소할 수 있는 것으로 여겨진다(도 7 참조).
- [0296] 이러한 효과를 입증하기 위해서, 상이한 직경을 가지는 튜브들을 거쳐 일어나는 압력 강하 현상을 다음과 같은 방법에 따라서 확인하였다. 물론 직접적인 측정에 의해 이러한 데이터들을 수집할 수도 있으나, 이러한 접근법은 시간이 소요될 뿐만 아니라 비용도 많이 드는 방법이므로, 본원에 개시된 산정 방법을 고려하면 이는 불필요하다.
- [0297] 내경이 22.3 mm이고 길이가 4500 mm인 제2 반응단(R2) 튜브들을 포함하는 실시예 1의 반응기를, 이 실시예에 대한 초기 공정 데이터를 수집하는데 사용하였다. 상기 반응기는 프로필렌 총 공급률 4,745 Nm<sup>3</sup>/시간(177.1 MSCFH, 60°F/1 atm)으로 작동하였는데, 이 경우 평균 공급물 조성은 다음과 같았다: 프로필렌 6.5 용적%, 산소 13 용적%, 물 31 용적%, 그리고 나머지(질소를 포함하는 비활성 가스). 직접 측정법에 의하여 반응기 내 반응기 압력은 다음과 같은 것으로 확인되었다:

**표 3**

|                    |         |             |
|--------------------|---------|-------------|
| R1 유입구 압력          | 2.5 atm | (22.1 psig) |
| 단간 압력(= R2 유입구 압력) | 2.0 atm | (15.0 psig) |
| R2 유출구 압력          | 1.3 atm | (4.1 psig)  |

- [0298]
- [0299] 엠.레바(M. Leva)외 다수의 연구(Bulletin 504, Bureau of Mines, 1951)를 바탕으로 하여, 반응기 튜브들 내 구형 촉매 입자들을 거쳐 일어나는 압력 강하 현상에 대한 관계들을 발전시켰으며, 추가의 실험실 연구들을 통해 재정비하였다. 구형 MMO 촉매 입자들로 충전되었으며 동일한 공정 조건(동일한 유량, 온도, 유입구 압력 및 조성) 하에서 작동하는, 기하학적 형태가 상이한 튜브들에 있어서 압력 강하 관계를 다음과 같이 간단하게 결정하였다:
- [0300]  $dP = (k)(L/e^3)(1-e)^{1.1}$
- [0301] 식 중,
- [0302] dP는 하나의 튜브를 거치는 압력 강하량이고,
- [0303] k는 공정 조건들과 연관된 상수이며,
- [0304] L은 튜브의 길이이고,

[0305] \*305e는 튜브 내 촉매 입자들 간 실제 공극률이다.

[0306] 공극률(e)은 입자 직경 대 튜브 직경의 비율에 의존적이므로, 이 공극률은 입자 직경과 튜브 크기를 각각 조합하여 계측함으로써 결정되는데; 이러한 데이터들의 유의적 집합은 문헌[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)]에서 찾아볼 수 있으며, 본 실시예에 활용되었다.

[0307] 치수, 즉 내경이 22.3 mm이고, 길이가 4500 m인 반응기 튜브 22,000 개의 총 용적은 38.65 m<sup>3</sup>였다. 본 실시예에서 고려되는 각각의 대안적 튜브 직경에 대해서, 이러한 총 용적은 일정하게 유지되었으며, 이로 인한 튜브 길이(L)는 표 4에 나타난 바와 같이 산정되었다. 그 다음, 각각의 튜브 크기에 대한 공극률과 압력 강하량을 측정하였다. 마지막으로, 그 수치들을 실시예 3의 실험 데이터와 합하여, 이하 표 4에 요약되어 있는 결과들을 구하였다:

표 4

| 튜브 내경 |       | L<br>mm | e    | k         | dP (psi)<br>R2<br>유입구-<br>유출구<br>산정치<br>실측치 | 아세트산의<br>수율<br>(%) |
|-------|-------|---------|------|-----------|---|--------------------|
| mm    | 인치    |         |      |           |   |                    |
| 22.3  | 0.878 | 4,500   | 0.42 | 3.30 E-04 | 11.00                                       | 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                |

[0308]

[0309] 본 실시예를 통하여, 기저 내경이 22.3 mm 초과인 튜브들은 부산물인 아세트산을 더 적게 제공하였으며, 기저 내경이 22.3 mm 미만인 튜브들은 부산물인 아세트산을 더 많이 제공하였음이 확인되었다. 뿐만 아니라, 부산물인 아세트산 생산량의 유리한 감소는 튜브 내경의 비교적 작은 변화로도 달성될 수 있음이 실험 데이터들을 통해 분명해졌다. 뿐만 아니라, 본 발명의 SSOI 반응기 디자인은 탄소질 오염물의 축적과, 반응기 전체에 걸쳐 압력 강하를 막아주었으며, 이로써 제2 반응단의 작동압은 시간이 경과함에 따라서 유의미하게 바뀌지 않았는데; 결과적으로 제2 반응단 튜브의 직경이 증가됨에 따라서 압력이 강해진다는 이점은 단지 반응기를 작동시키고 나서 처음 몇 달간뿐 아니라 촉매 충전물의 전체 수명이 다할 때까지 실현되었다.

[0310] **실시예 5 - 튜브 개수**

[0311] 제2 반응단 내 압력을 최소화하기 위한 또 다른 접근법으로서는, 튜브의 전체 길이를 줄임과 동시에 반응기 내 튜브들의 총 개수("튜브 개수"라고도 알려짐)를 증가시키는 것이 있다. 이러한 디자인 최적화는 튜브의 내경이나 각각의 반응단의 총 용적을 바꾸지 않고 이용될 수 있다. 비록 튜브 개수를 늘리면 반응기 셀 직경과 제작 비용이 증가하겠지만, 압력 강하 정도의 감소 및 이와 연관된 아세트산 수율 감소를 달성하기 위해서는 때때로 이러한 부가적 자본비를 발생시키는 것이 유리할 수 있다. 본 개시 내용의 이점을 고려하였을 때, 이러한 경제적 평가들은 공정 디자인 업계의 당업자의 능력 이내에 있다.

[0312] 표 5a는, 튜브의 내경이 22.3 mm로 고정된 채로 유지되고, 반응기 내 반응단 용적이 고정된 채로 유지되도록 하면서, 촉매가 차지하는 각 튜브내 길이와 튜브 개수가 SSOI 반응기 디자인에서 어떻게 달라질 수 있는지를 보여주고 있다.

[0313] [표 5a]

|  |         |         |         |         |
|--|---------|---------|---------|---------|
| SSOI 반응기 디자인 사양들<br>연간 아크릴산 생산량 120kT일 때(프로필렌 공급물 농도 7 mole%)<br>R1 튜브 내경 = R2 튜브 내경 = 22.3 mm |         |         |         |         |
| 제1 반응단 내 총 가용 용적 = 52.3 m <sup>3</sup><br>제2 반응단 내 총 가용 용적 = 46.2 m <sup>3</sup>               |         |         |         |         |
| R1 촉매가 차지하는 길이   | 4600 mm | 4100 mm | 3500 mm | 3000 mm |
| R2 촉매가 차지하는 길이   | 4000 mm | 3600 mm | 3100 mm | 2700 mm |
| 튜브 개수 (R1 및 R2가 동일함)   | 29,410  | 32,673  | 38,057  | 44,653  |

[0314]

[0315] 표 5b는, 튜브의 내경이 25.4 mm로 고정된 채로 유지되고, 반응기 내 반응단 용적이 고정된 채로 유지되도록 하면서, 촉매가 차지하는 각 튜브내 길이와 튜브 개수가 SSOI 반응기 디자인에서 어떻게 달라질 수 있는지를 보여 주고 있다.

[0316] [표 5b]

|  |         |         |         |         |
|--|---------|---------|---------|---------|
| SSOI 반응기 디자인 사양들<br>연간 아크릴산 생산량 120kT일 때(프로필렌 공급물 농도 7 mole%)<br>R1 튜브 내경 = R2 튜브 내경 = 25.4 mm |         |         |         |         |
| 제1 반응단 내 총 가용 용적 = 52.3 m <sup>3</sup><br>제2 반응단 내 총 가용 용적 = 46.2 m <sup>3</sup>               |         |         |         |         |
| R1 촉매가 차지하는 길이   | 3000 mm | 3500 mm | 4600 mm | 4690 mm |
| R2 촉매가 차지하는 길이   | 2700 mm | 3100 mm | 4000 mm | 4140 mm |
| 튜브 개수 (R1 및 R2가 동일함)   | 34,419  | 29,334  | 22,669  | 22,000  |

[0317]

[0318] 표 5c는, 촉매가 차지하는 각 튜브내 길이와 튜브 개수가 SSOI 반응기 디자인(반응단 용적은 고정)에서 어떻게 달라질 수 있는지를 보여주고 있으며; 이 표는 또한, 튜브의 내경과는 상관없이, 촉매가 차지하는 길이가 균등하게 변하면 튜브 개수도 동일한 %만큼 증가함을 말해준다.

[0319] [표 5c]

|   |             |        |                 |        |               |        |
|---|-------------|--------|-----------------|--------|---------------|--------|
| SSOI 반응기 디자인 사양들<br>연간 아크릴산 생산량 120 kT일 때(프로필렌 공급물 농도 8 mole%)<br>R1 튜브 내경 = R2 튜브 내경<br>제1 반응단 내 총 가용 용적 = 53.7 m <sup>3</sup><br>제2 반응단 내 총 가용 용적 = 44.5 m <sup>3</sup> |             |        |                 |        |               |        |
| 튜브 내경   | 25.4 mm(1") |        | 31.75 mm(1.25") |        | 38.1 mm(1.5") |        |
| R1 촉매가 차지하는 길이, mm  | 3500        | 3000   | 3500            | 3000   | 3500          | 3000   |
| R2 촉매가 차지하는 길이, mm  | 2900        | 2500   | 2900            | 2500   | 2900          | 2500   |
| 튜브 개수 (R1 및 R2가 동일함)  | 30,310      | 35,360 | 19,398          | 22,630 | 13,471        | 15,716 |
| 튜브 개수의 증가   | 16.7 %      |        | 16.7 %          |        | 16.7 %        |        |

[0320]

[0321] **실시예 6 - 촉매 질량비**

[0322] 본 실시예는, 개별 실험 지속 기간이 길 뿐만 아니라, 다수의 상업적 규모의 실험들이 수행된다는 점에서 당업계에서는 예외적이다. 본 실시예에서는, 상업적 규모의 SSOI형 프로필렌 산화 반응기들(이 반응기들 각각은 15,000 개 내지 25,000 개의 튜브들을 포함)을 사용하여 일련의 촉매 평가를 수행하였다. 각각의 반응기에는 제 1(R1) 반응단과 제2(R2) 반응단 둘 다에 존재하는 튜브들의 개수와 동일한 개수의 튜브들이 있었으며, 상기 튜브들 모두의 내경은 22.3 mm(0.878 인치)였다.

- [0323] 각각의 실험적 실험에 있어서, 소정의 반응기 내 반응 튜브들 모두를 동일 질량의 촉매로 충전하였으며, 튜브 말단들 내 임의의 빈 공간은 각각의 튜브를 거쳐 균일한 압력 강하를 달성하기에 충분한, 직경 6.4 mm(0.25")의 엔비로스톤 66 세라믹 구체들로 충전하였다.
- [0324] 본 개시 내용에 관한 하나 이상의 구현예와 마찬가지로, 각각의 반응기의 단간 냉각 구획을 공극률이 큰(공극률이 90% 이상인) 난류 증진 삽입물과 끼워 맞추었고, 이때 개방형 단간 영역을 직경 1.5"인 고 표면적 엔비로스톤 66 세라믹 구체들로 부하하였으며, 단간 냉각 장치 및 개방형 단간 영역 내 공정 가스 체류 시간의 합(본원에서는 "단간 체류 시간"이라고 칭하여짐)은 3.0 초 이하로 제한하였다.
- [0325] 본 실험이 진행되는 동안, 테스트 반응기 내 각 튜브에는 튜브당 평균 유량 0.16 Nm<sup>3</sup>/hr 내지 0.21 Nm<sup>3</sup>/hr(6 SCFH 내지 8 SCFH, 60F/1atm)으로 프로필렌을 공급하였다. 각각의 반응기에 대한 공급물 가스의 조성은, 프로필렌이 평균 7+/-0.5%, 증기:프로필렌 용적비 약 3.6+/-2, 그리고 산소:프로필렌 용적비 약 1.8+/-1로 제어하였다.
- [0326] 하이텍 염의 순환 흐름으로 모든 반응기들을 냉각시켰다. 작동 개시시 제1 반응단용 냉각 염은 처음에 온도(T<sub>R1염</sub>) 약 315°C(600°F)로 공급하였으며, 제2 반응단용 냉각 염은 처음에 온도(T<sub>R2염</sub>) 약 265°C(510°F)로 공급하였다.
- [0327] 온라인 가스 크로마토그래프 분석 장치를 사용하여 각각의 반응기의 제2 반응단을 빠져나가는 가스 흐름(본원에서는 "반응기 생성 가스" 흐름이라고 칭하여짐)의 조성을 모니터하였다. 구체적인 측정 대상으로서는 생성 가스 중에 잔류하는 미반응 프로필렌 농도와 미반응 아크롤레인 농도를 포함하였다.
- [0328] 실험 작동 기간 내내 T<sub>R1염</sub>(제1 단 염 공급 온도)을 조정하여 생성 가스 중 미반응 프로필렌 농도를 0.13 mol% 내지 0.26 mol%로 유지시켰으며, T<sub>R2염</sub>(제2 단 염 공급 온도)을 조정하여 생성 가스 중 미반응 아크롤레인 농도를 약 300 ppm으로 유지시켰다. 뿐만 아니라, 단간 열 교환기에 공급되는 냉각 염 온도(T<sub>ISHX염</sub>)를 조정하여 개방형 단간 영역에 도입되는 공정 가스의 온도를 약 240°C 내지 280°C로 유지시켰다.
- [0329] 장기간의 작동 기간에 걸쳐, 촉매의 열화는 T<sub>R1염</sub>과 T<sub>R2염</sub>를 점진적으로 상승시켜 반응기로부터의 아크릴산 수율을 유지시키는 것을 필요하게 만들었다. 그러나 결국, 촉매 작동 온도는 최고치에 이르게 되었으며, T<sub>R1염</sub>과 T<sub>R2염</sub> 중 어느 하나의 추가 상승은 아크릴산 수율 개선에 있어서 비효과적인 것이 되었다. 이 시점에서 촉매는 자체의 유효 수명의 막바지에 이르러 교체가 필요하게 되었다. 일반적으로 이와 같은 T<sub>R1염</sub>과 T<sub>R2염</sub>의 최종 수치는 각각 약 355°C(670°F) 및 약 295°C(560°F)였다.

표 6

| 실험 번호   | 사용된 촉매 |       | 튜브당 촉매 질량 (kg) |       | 촉매 질량비 R2:R1 | 촉매 유효 수명 (년) |               |
|---|--------|-------|----------------|-------|--------------|--------------|---------------|
|   | R1     | R2    | 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 +        |
| * = R2의 경우만 촉매 교체("부분적 재충전")                          |        |       |                |       |              |              |               |
| + = 감소된 T <sub>R2염</sub> 증가율 vs. 기타 실험; R2 유효 수명 > R1 |        |       |                |       |              |              |               |

[0330]

[0331] 표 6에 나타난 바와 같이, 실험 1, 2, 4 및 6은 모두 부분적 R2 촉매 재충전을 필요로 하였는데; 다시 말해서, R2 촉매 충전물의 유효 수명은 대략 R1 촉매 충전물의 유효 수명의 절반에 해당하므로, R1 촉매 교체를 필요로 하기 훨씬 전에 R2 촉매를 교체해줄 필요가 있다는 의미이다. 실험 8에서 R2 촉매 충전물의 유효 수명은 R1 충

전물의 유효 수명보다 길었다. 그러나, 실험 3, 5 및 7에서 R1 및 R2 촉매 충전물의 유효 수명은 효과적으로 부합하여서, 부분적 재충전은 필요하지 않았다. 이러한 실험들은, 본 발명의 하나 이상의 구현예에 관한 SSOI 반응기 디자인에 있어서 촉매 질량비(제1 단 촉매 kg/제2 단 촉매 kg)가 약 1.25 내지 약 1.60이었을 때 제1 단 및 제2 단 촉매 수명이 부합된 상태로 상기 SSOI 반응기 디자인이 작동될 수 있었음을 나타내었다. 촉매 질량비가 약 0.95 미만일 때, R2 촉매의 유효 수명은 R1 촉매의 유효 수명보다 훨씬 짧았다. 촉매 질량비가 약 1.60 초과일 때(예를 들어, 실험 8의 경우), R2 촉매의 유효 수명은 R1 촉매의 유효 수명보다 길었다. 뿐만 아니라, 데이터는, 촉매 질량비가 약 1.65보다 훨씬 클 때(예를 들어, 1.80 또는 심지어 2.0일 때) R2 촉매의 유효 수명은 R1 촉매의 유효 수명보다 훨씬 길 것으로 예상되었으므로, R1 촉매를 일찍 교체할 필요가 있음을 시사하였다. 이러한 발견이 두 군데 이상의 공급처에서 시판되는 촉매들을 비롯하여 다수의 상이한 상업적 촉매류에 적용되었음을 알아낸 것은 특히 놀라웠다. 촉매 수명이 부합되는 조건에서 반응기를 작동시키면, 과량의 촉매를 충전하는데 필요한 비용을 추가로 들이지 않고 부분적 재충전을 제거함으로써 말미암아 유의적인 경제상 이익이 제공되었다. 임의의 구현예들의 SSOI 반응기 튜브들에 부하된 촉매의 양은, 촉매의 질량비(제1 단 촉매 kg/제2 단 촉매 kg)가 약 0.95 이상 약 1.65 이하(예를 들어, 약 1.25 이상 약 1.60 이하)로 달성되도록 제어될 수 있다는 결론에 이르게 되었다.

[0332] **실시예 7 - 보충적 산화제 첨가/체류 시간**

[0333] 도 4의 앞서 기술된 반응기 구현예는 22,000 개의 튜브를 가졌으며, 아크릴산 명판 용량이 연간 110 kT로 달성 되도록 산화제를 보충적으로 첨가하면서 작동되었다. 디자인 작동 속도에서, 단간 체류 시간과, 단간 열 교환기 튜브들을 거치는 공정 가스 흐름의 체류 시간(ISHX 체류 시간)을 측정하는 것이 요구되었다.

[0334] 앞서 표 7a에 표시된 바와 같이(경우 2), 도 4의 반응기 구현예는 프로필렌 공급률 21,344 pph(9,702 kg/hr), 프로필렌: 공기 용적비 0.122, 그리고 증기:공기 용적비 0.367에서 작동되도록 디자인하였다. 기준 조건(240°C 및 30 psia(2 atm))에서 측정된 바와 같이, 단간 영역에 들어가는 총 가스 유량은 약 2,187,662 ft<sup>3</sup>/hr(61,956 m<sup>3</sup>/hr)이었다.

[0335] [표 7b]

| 단간 열 교환기(ISHX) 튜브들 내 체류 시간   |                        |                     |
|--|------------------------|---------------------|
| 내경 22.3 mm(0.878 in) x 2100 mm(6.9 ft) x 22,000 개 튜브;<br>각각의 튜브에 난류 유도 트위스티 삽입물이 삽입됨 |                        |                     |
| 속이 빈 ISHX 튜브들의 총 용적  | 638 ft <sup>3</sup>    | 18.1 m <sup>3</sup> |
| ISHX 튜브들 내 트위스티 삽입물들의 공극률  | 0.923                  |                     |
| 삽입물 용적을 공제한 후 ISHX 튜브들 내 가용 용적   | 589 ft <sup>3</sup>    | 16.7 m <sup>3</sup> |
| ISHX를 거치는 유효 공간 속도<br>= (2,187,662 ft <sup>3</sup> /hr)/(589 ft <sup>3</sup> )       | 3,715 hr <sup>-1</sup> |                     |
| ISHX 내 등가 체류 시간  | 0.969 초                |                     |

[0336]

[0337] 0.969 초라는 결과는, 단간 열 교환기를 거치는 공정 가스의 체류 시간이 1.5 초 이하라는 목표 구현예와 완전히 부합하는 것이었다.

[0338] [표 7c]

| 개방형 단간 영역내 체류 시간  |                         |                     |
|---|-------------------------|---------------------|
| 길이 152 mm(0.5 ft) x 직경 5517 mm(18.1 ft);<br>용적은 20 ppi(인치당 공극수) 세라믹 발포체로 완전히 충전됨    |                         |                     |
| 속이 빈 단간 영역의 총 용적  | 129 ft <sup>3</sup>     | 3.64 m <sup>3</sup> |
| 세라믹 발포체의 공극률  | 0.92                    |                     |
| 세라믹 발포체의 고체 부분이 차지하는 용적을 공제한 후 단간 영역 내 가용 용적  | 118 ft <sup>3</sup>     | 3.35 m <sup>3</sup> |
| 개방형 단간 영역을 거치는 유효 공간 속도<br>= (2,187,662 ft <sup>3</sup> /hr)/(118 ft <sup>3</sup> ) | 18,492 hr <sup>-1</sup> |                     |
| 개방형 단간 영역 내 혼합 장치 상류의 등가 체류 시간  | 0.195 초                 |                     |

[0339]

[0340] [표 7d]

| 체류 시간 - 혼합 장치 유입구 수축성 구획   |                         |                    |
|--|-------------------------|--------------------|
| 속이 빈 수축성 구획의 총 용적  | 135.4 ft <sup>3</sup>   | 3.8 m <sup>3</sup> |
| 수축성 구획을 거치는 유효 공간 속도<br>= (2,284,360 ft <sup>3</sup> /hr)/(784.3 ft <sup>3</sup> ) | 16,158 hr <sup>-1</sup> |                    |
| 수축성 구획 내 등가 체류 시간  | <b>0.223 초</b>          |                    |

[0341]

[0342] 보충적 산화제 공급물이 첨가됨으로 말미암아 혼합 장치의 중간 스롯 구획에서의 총 용적 유량은 증가하였다. 기준 조건(240℃ 및 30 psia(2 atm))에서 측정된 바에 따르면, 중간 스롯 구획과 유출구 확대 구획을 통과하는 총 가스 유량은 약 2,408,820 ft<sup>3</sup>/hr(68,220 m<sup>3</sup>/hr)까지 증가하였다.

[0343] [표 7e]

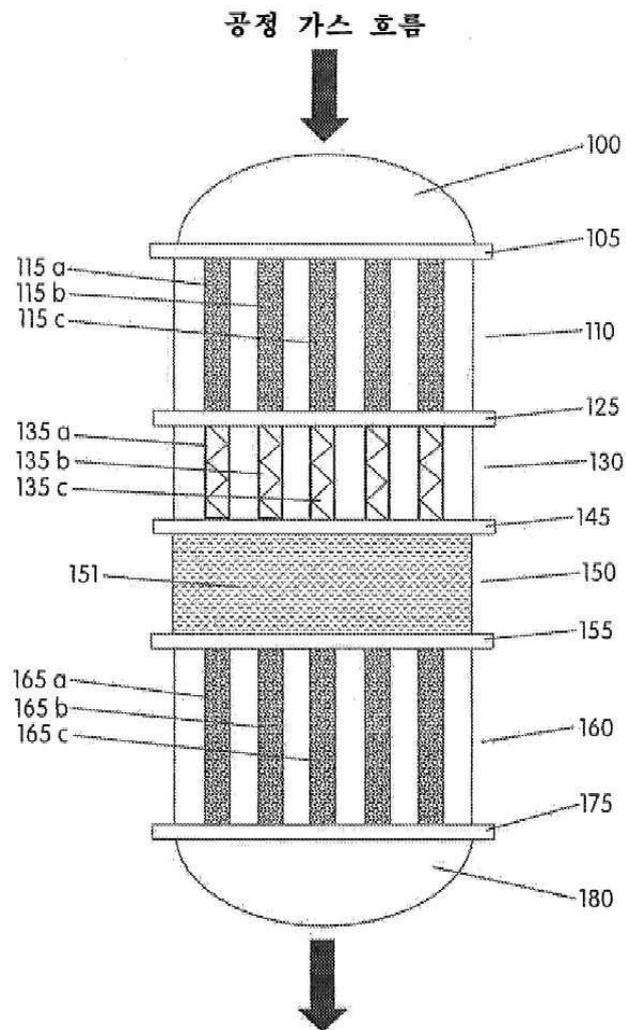
| 체류 시간 - 혼합 장치 스롯 및 확대 구획  |                          |                     |
|---|--------------------------|---------------------|
| 속이 빈 중간 스롯 구획의 총 용적   | 18.9 ft <sup>3</sup>     | 0.5 m <sup>3</sup>  |
| 속이 빈 유출구 확대 구획의 총 용적  | 767.8 ft <sup>3</sup>    | 21.7 m <sup>3</sup> |
| 스롯 구획을 거치는 유효 공간 속도<br>= (2,408,820 ft <sup>3</sup> /hr)/(18.9 ft <sup>3</sup> )  | 127,792 hr <sup>-1</sup> |                     |
| 확장 구획을 거치는 유효 공간 속도<br>= (2,408,820 ft <sup>3</sup> /hr)/(767.8 ft <sup>3</sup> ) | 3,137 hr <sup>-1</sup>   |                     |
| 혼합 장치의 스롯 구획 및 확대 구획 내 체류 시간의 합   | <b>1.176 초</b>           |                     |

[0344]

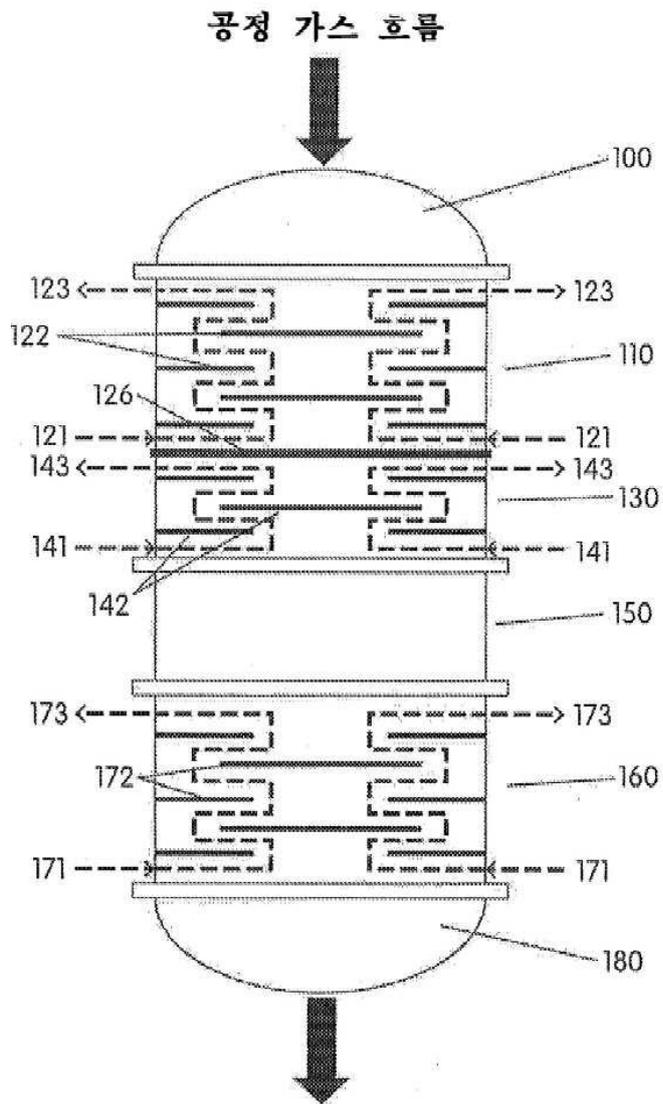
[0345] 상기 예들의 정의에 따르면, 본 구현예에 있어서 단간 체류 시간은, 단간 열 교환기, 세라믹 발포체, 그리고 벤츨리 혼합기의 각 구획을 거치는 체류 시간의 총합이었다. 그러므로 표 7b 내지 표 7e의 결과들을 종합해 보았을 때, 단간 체류 시간은 2.56 초인 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 목표 단간 체류 시간이 3 초 이하라는 것과 부합하는 것이었다.

도면

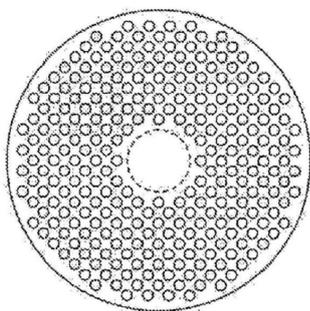
도면1a



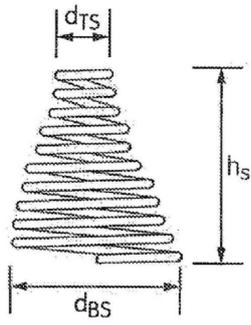
도면1b



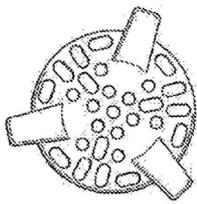
도면1c



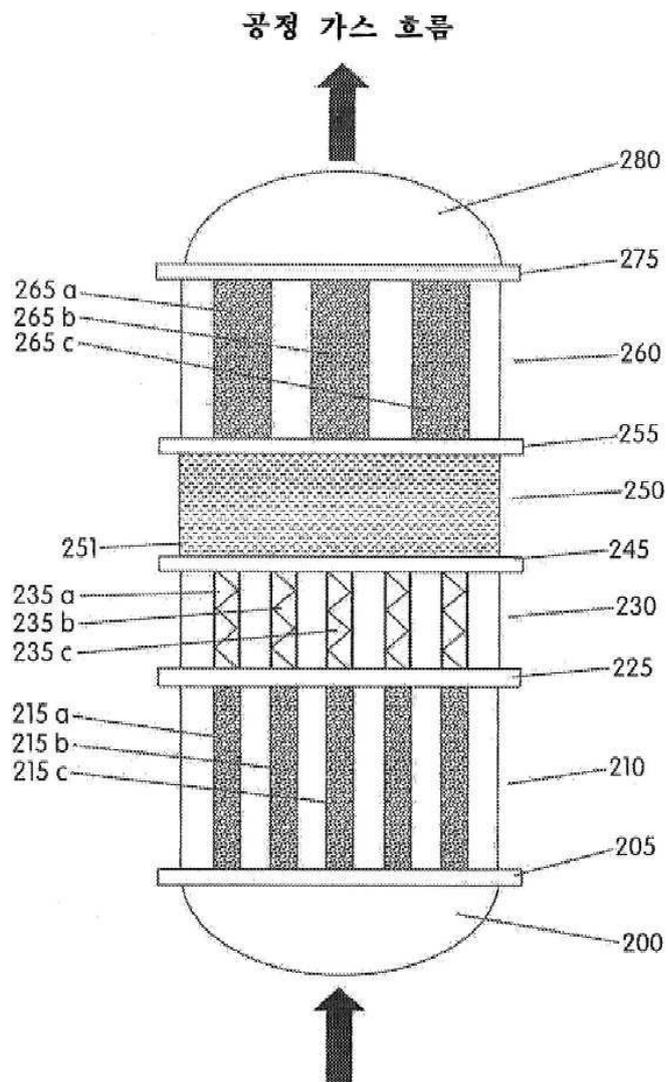
도면1d



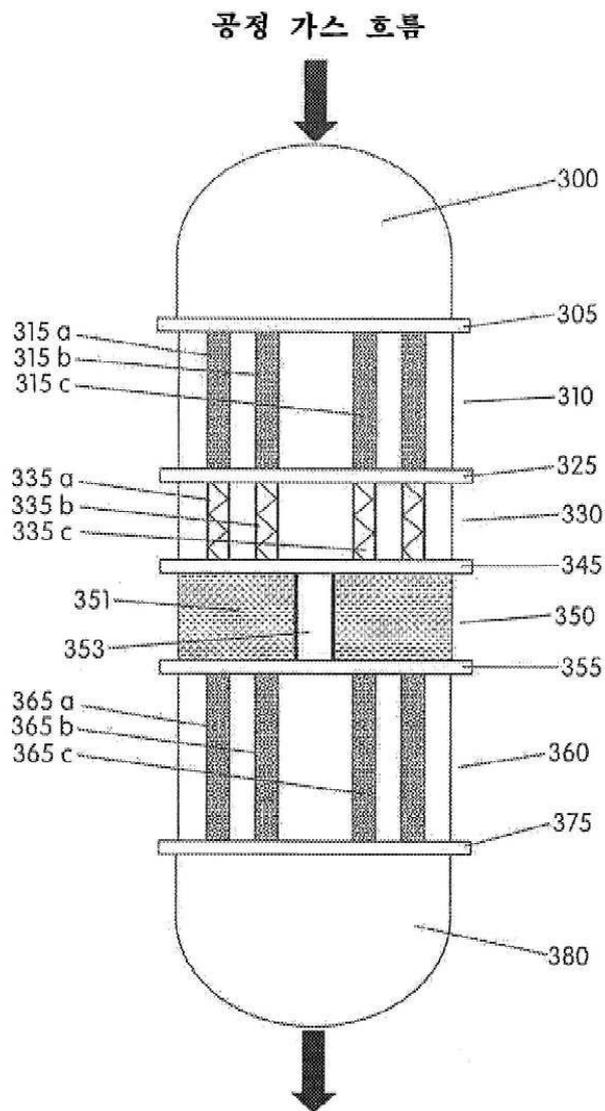
도면1e



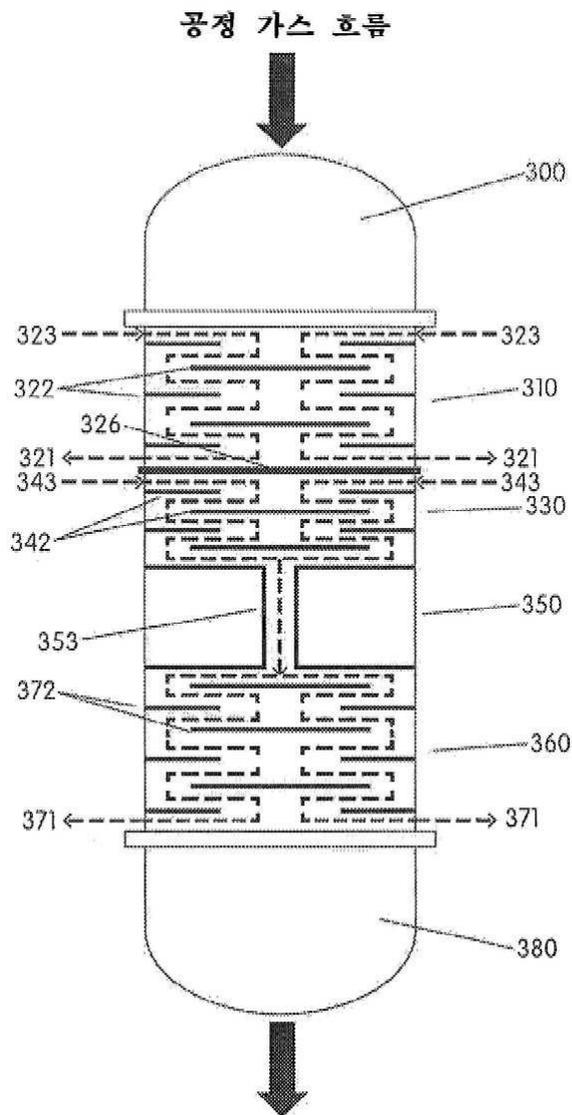
도면2



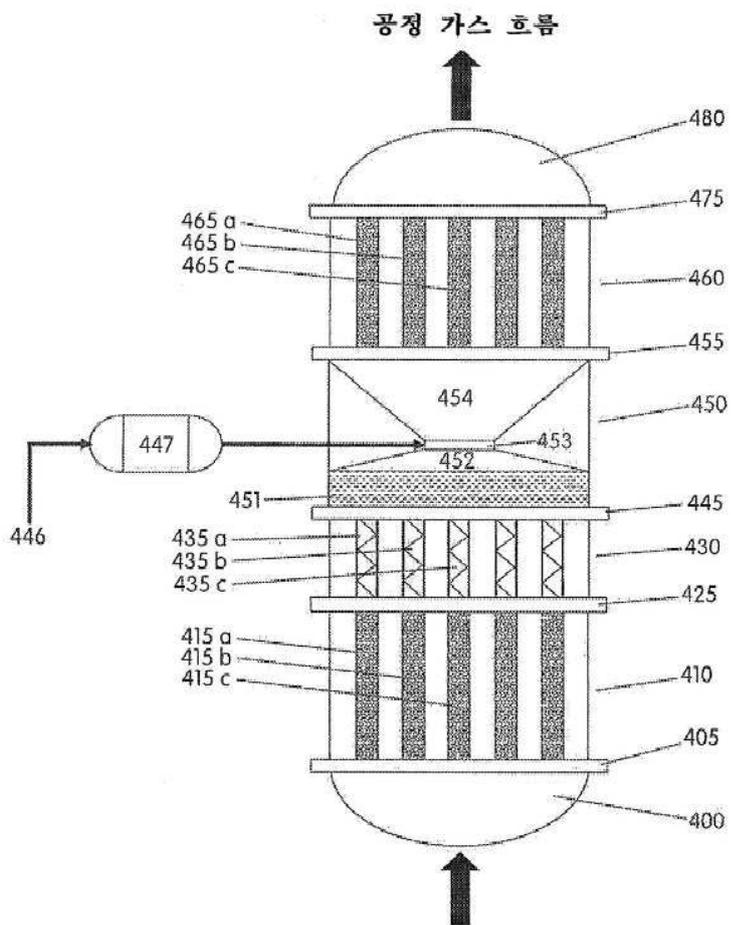
도면3a



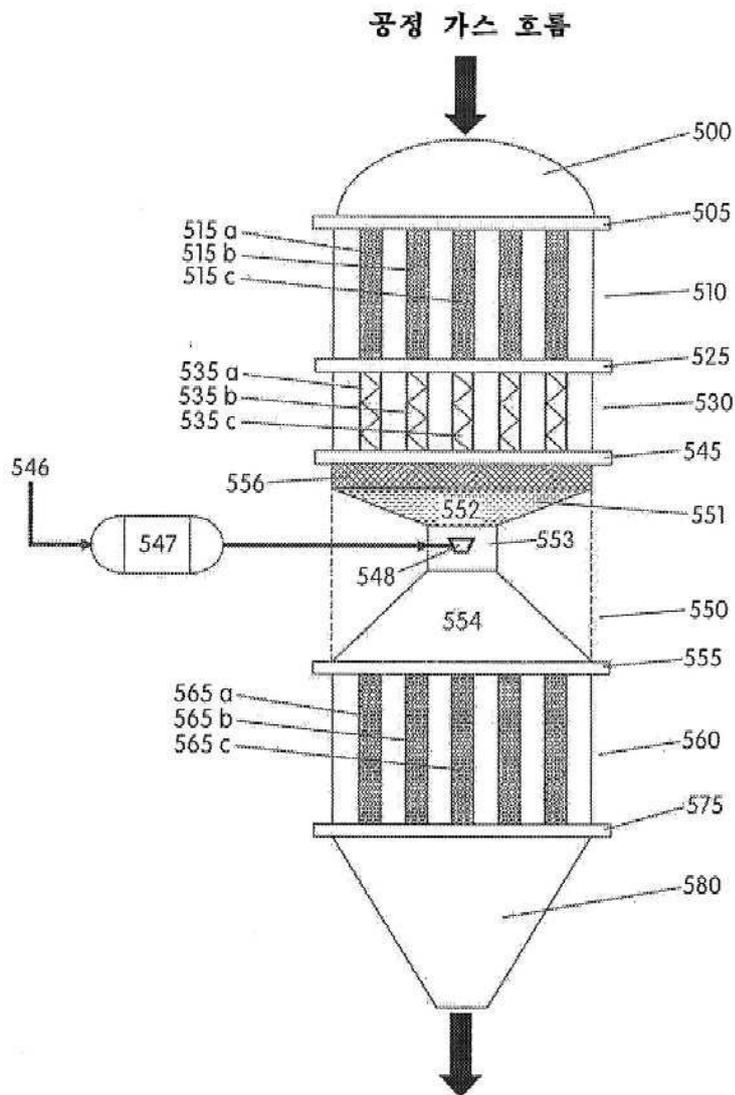
도면3b



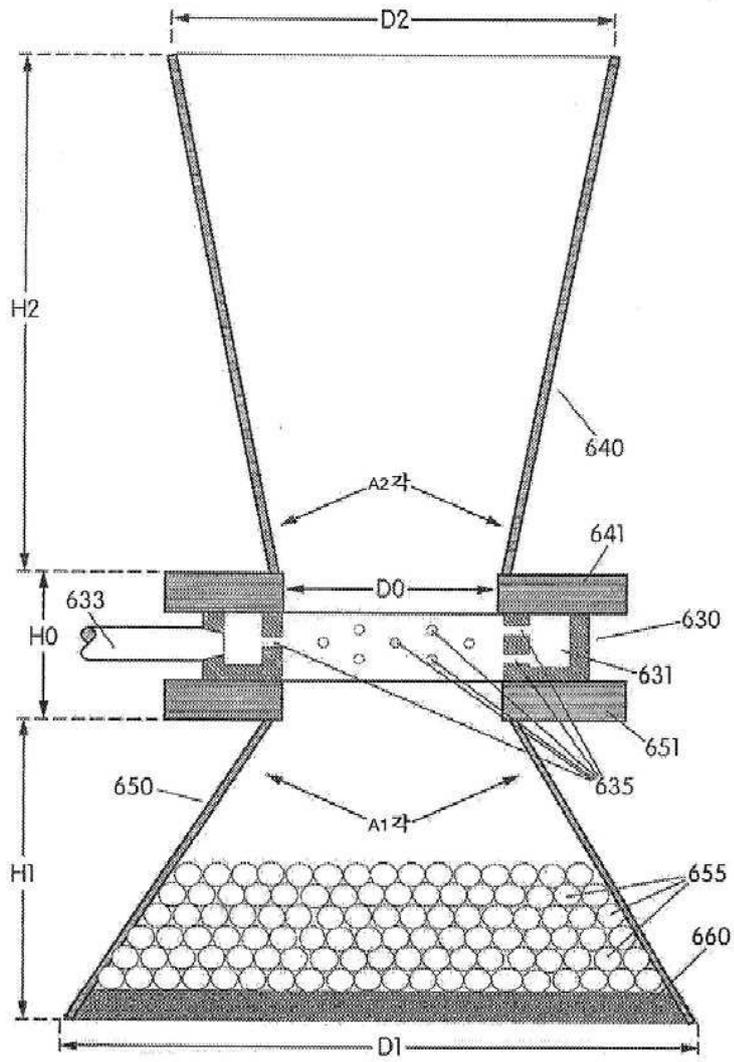
도면4



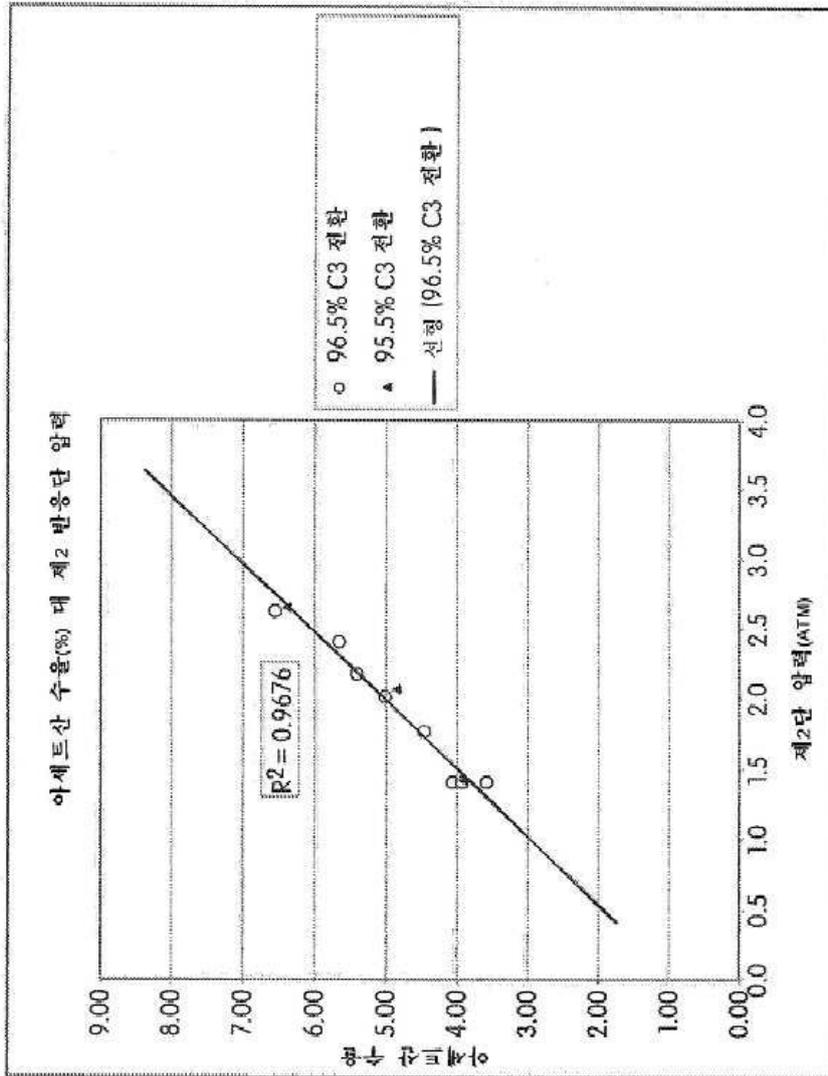
도면5



도면6



도면7



도면8

