

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成28年10月6日(2016.10.6)

【公表番号】特表2015-535826(P2015-535826A)

【公表日】平成27年12月17日(2015.12.17)

【年通号数】公開・登録公報2015-079

【出願番号】特願2015-533071(P2015-533071)

【国際特許分類】

C 0 7 C 51/25 (2006.01)

B 0 1 J 8/04 (2006.01)

C 0 7 C 57/05 (2006.01)

B 0 1 J 8/06 (2006.01)

B 0 1 J 23/887 (2006.01)

B 0 1 J 23/28 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 51/25

B 0 1 J 8/04 3 1 1 A

C 0 7 C 57/05

B 0 1 J 8/06

B 0 1 J 23/887 Z

B 0 1 J 23/28 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成28年8月19日(2016.8.19)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の工程をプロセスフロー順序で含むアクリル酸の製造プロセス：

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

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

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

d) 前記冷却されたプロセスガスをオープン段間領域に通し、

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

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

を含む、アクリル酸の製造プロセス。

【請求項 2】

前記混合供給ガスが少なくとも 7.5 mol % のプロピレンを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記混合供給ガスが 1.6 ~ 2.0 の酸素対プロピレンモル比で酸素をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記混合供給ガスが約 1.2 以下の水蒸気対プロピレンモル比で水蒸気をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

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

【請求項 7】

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

【請求項 8】

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

【請求項 9】

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

【請求項 10】

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

【請求項 11】

前記プロセスガスが 1.5 秒間以下の滞留時間で前記段間熱交換器に存在する、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 12】

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

【請求項 13】

前記冷却されたプロセスガスをオープン段間に通す工程が、少なくとも 930 m² の全表面積を有する不活性材料に前記プロセスガスを通すことにより前記プロセスガスからファウリング物質を除去することを含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記不活性材料が少なくとも 2790 m² の全表面積を有する、請求項 13 に記載のプロセス。

【請求項 15】

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

【請求項 16】

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

【請求項 17】

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

【請求項 18】

前記クーラントが、前記第 1 反応段、前記段間熱交換器、及び前記第 2 反応段の少なく

とも１つで独立して循環される、請求項 １ ７ に記載のプロセス。

【請求項 １ ９】

前記クーラントが並流構成で循環される、請求項 １ ７ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ０】

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

【請求項 ２ １】

前記第 ２ 反応段の触媒の質量が、前記第 １ 反応段の触媒の質量の約 ０．９５～約 １．６５倍である、請求項 １ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ２】

前記第 ２ 反応段の触媒の質量が、前記第 １ 反応段の触媒の質量の約 １．２５～約 １．６倍である、請求項 ２ １ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ３】

i) 前記生成物ガスを冷却して冷却された生成物ガスを形成することと、
i i) 前記冷却された生成物ガスを、脱水塔及び仕上げ塔を含む無溶媒アクリル酸捕集・精製システムに移送することと、
i i i) 前記脱水塔から非凝縮性ガスと水蒸気とを含むオーバーヘッド蒸気ストリームを取り出すことと、
i v) 前記仕上げ塔から少なくとも ９ ８ w t % のアクリル酸を含む側流拔出しアクリル酸ストリームを取り出すことと、
(v) 前記仕上げ塔からヘビーエンドを含むボトム再循環ストリームを取り出すことと、
をさらに含む、請求項 １ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ４】

前記側流拔出しアクリル酸ストリームを溶融結晶化プロセスで処理することをさらに含む、請求項 ２ ３ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ５】

ヘビーエンドを含む前記ボトム再循環ストリームの少なくとも一部分を、二量体分解器を含むエステルプロセスに、移送することをさらに含む、請求項 ２ ３ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ６】

v i) 非凝縮性ガスと水蒸気とを含む前記オーバーヘッド蒸気ストリームを再循環ガスストリームとパージストリームとに分割することと、
v i i) 前記再循環ガスストリームを前記単一シェルオープン段間反応器に戻すことと、

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

をさらに含む、請求項 ２ ３ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ７】

前記再循環ガスストリームの質量流量が、非凝縮性ガスと水蒸気とを含むオーバーヘッド蒸気ストリームの質量流量の ５ % ～ ５ ０ % である、請求項 ２ ６ に記載のプロセス。

【請求項 ２ ８】

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

【手続補正 ２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０ ０ ７ ５

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 ０ ０ ７ ５ 】

多くの R ２ 触媒が市販されており、本発明に係る S S O I 反応装置で使用するのに好適

である。好適な第2段(R2)触媒としては、日本の株式会社日本触媒から市販されているACS、ACS-2、ACS-6、ACS-7、及びACS-8、ならびに日本の日本化薬株式会社から市販されているT-202が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの触媒のいくつかは、2つ以上のサイズで入手可能であり、例えば、ACS-7触媒は、大直径及び小直径の両方のスフェアとして入手可能であり(本明細書ではACS-7L(大)及びACS-7S(小)と称される)、単独又は組合せで使用される。また、R2チューブの一部分は、各チューブ内の特定位置に予備加熱ゾーン又は冷却ゾーンを形成するために、例えば、直径5mm(3/16インチ)のシリカアルミナ支持スフェア(「SA-5218」と称され、Norton Chemical Process Products Corp(Akron OH, USA)から入手可能である)などの不活性材料を含有しうる。第2反応段のチューブ内の適切なR2触媒及び不活性物質の選択及び設置は、当業者の能力の範囲内である。

【**手続補正3**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0101

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0101】

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

- ・ 282mm(11インチ)の直径3/16インチ(4.75mm)のSA-5218シリカアルミナ支持スフェア(Norton Chemical Process Products Corp(Akron OH, USA)から入手可能である)
- ・ 905mm(36インチ)のACF7-L(大シリンダー)触媒
- ・ 3,413mm(134インチ)のACF7-S(小シリンダー)触媒
- ・ 51mm(2インチ)の5/16インチ直径の炭化ケイ素リング(Norton Chemical Process Products Corp(Akron OH, USA)から入手可能である)
- ・ 上流端部に任意選択の8×8ワイヤーメッシュを備えた長さ1,905mm(75インチ)のツイステッド乱流誘発インサート

【**手続補正4**】

【**補正対象書類名**】明細書

【**補正対象項目名**】0176

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【0176】

混合供給ガスは、混合物の露点温度よりも高い温度で、共通供給ライン831を介して反応器の底部に入る。一実施形態では、混合供給ガスは、約200未満、例えば、約195、さらには約145の温度で反応器に入る。熱交換器及びプロピレン気化器(図示せず)の1つ以上を任意選択で使用して個別の供給ガスの温度を制御することにより、反応器に入る混合供給ガスの温度を制御しうる。任意選択で、生成物ガストリーム801との熱交換を介して、再循環ガストリーム814の温度は制御しうる。熱交換装置832は、この目的のために構成されうる(図示せず)。反応器の下側部分に存在する第1反応段は、60度の三角形パターン上に配置された33,000本の内径25.4mmのシームレス炭素鋼チューブを含み、かつ3,750mm(12.3ft)の長さを有する。第1反応段内の各チューブは、第1反応段のすぐ下流に位置決めされた本明細書では一体化段間熱交換器として参照される段間熱交換器のチューブと同軸状に連続する。したがって、段間熱交換器(ISHX)もまた、33,000本の内径25.4mmのシームレ

ス炭素鋼チューブを含む。ISHXは、2,100mm(6.9ft)の長さを有する。したがって、第1反応段及び段間熱交換器の両方を貫通する連続チューブの全長は、5,850mm(19.2ft)である。これらの連続チューブ内に触媒を保持するために、ワイヤーメッシュを含む複数の以上に記載の触媒支持グリッドパネルを第1段入口チューブシートに直接装着する。次いで、チューブの上流(入口)端部から始めて、次のように連続チューブのそれぞれに充填する。

- ・ 250mm(10in)の直径1/4in(6mm)のEnviroStone 66不活性セラミックススフェア
- ・ 730mm(29in)のACF7-L(大シリンダー)触媒
- ・ 2770mm(109in)のACF7-S(小シリンダー)触媒
- ・ 長さ2100mm(83in)のツイスティー乱流誘発インサート

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0180

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0180】

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

- ・ 長さ280mm(11in)のツイスティー乱流誘発インサートの上流端部に装着された長さ25.4mm(1in)のコニカル保持スプリングを含む全長305mm(12in)の改変ツイスティーインサート
- ・ 640mm(25in)のACS7-L(大スフェア)触媒
- ・ 2260mm(89in)のACS7-S(小スフェア)触媒
- ・ 200mm(7.9in)の直径1/4in(6mm)のEnviroStone 66不活性セラミックススフェア