



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118647449 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 13

(21) 申请号 202380022323.8

(22) 申请日 2023.02.06

(30) 优先权数据

2022-023452 2022.02.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/003849 2023.02.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/157700 JA 2023.08.24

(71) 申请人 日本化药株式会社

地址 日本

(72) 发明人 奥村成喜 河村智志 中泽佑太

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 胡嵩麟 王海川

(51) Int.Cl.

B01J 8/06 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

C07B 35/04 (2006.01)

C07B 41/06 (2006.01)

C07B 41/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

支持多管式反应器的空气处理的方法和装
置

(57) 摘要

一种支持多管式反应器的空气处理的方法，
所述多管式反应器包含多个反应管并且通过使
用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛和不饱和
羧酸中的至少一者或者通过氧化脱氢反应而制
造共轭二烯，其中，所述方法包含使计算机装置
执行以下步骤：获取步骤，其中，获取与流入和流
出所述反应器的气体相关的信息作为反应信息；
以及输出步骤，其中，通过对所述反应信息进行
数值处理而输出协助所述空气处理的协助信息。

1. 一种空气处理的支持方法, 其为支持多管式反应器的空气处理的方法, 所述多管式反应器包含多个反应管并且通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛和不饱和羧酸中的至少一者或者通过氧化脱氢反应而制造共轭二烯, 其中,

所述空气处理的支持方法包含使计算机装置执行以下步骤:

获取步骤, 其中, 获取与流入和流出所述反应器的气体相关的信息作为反应信息; 以及

输出步骤, 其中, 通过对所述反应信息进行数值处理而输出协助所述空气处理的协助信息。

2. 根据权利要求1所述的空气处理的支持方法, 其中, 所述反应信息包含与所述多管式反应器的出口处的气体成分相关的信息,

所述协助信息包含与所述多管式反应器的累计的碳处理量相关的信息或与所述多管式反应器的每单位时间的碳处理量相关的信息中的至少任一者。

3. 根据权利要求1所述的空气处理的支持方法, 其中, 所述反应信息包含与所述多管式反应器的出口处的气体成分相关的信息,

所述协助信息包含与所述多管式反应器的累计的氧吸收量相关的信息或与所述多管式反应器的每单位时间的氧吸收量相关的信息中的至少任一者。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的空气处理的支持方法, 其中, 所述反应信息包含与所述多管式反应器的反应管的管内温度分布相关的信息,

所述协助信息包含与所述空气处理中的所述管内温度分布的经时变化相关的信息。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的空气处理的支持方法, 其中, 所述空气处理的支持方法还包含使所述计算机装置执行输出步骤, 在所述输出步骤中, 输出所述协助信息与在所述多管式反应器的过去的空气处理中输出的协助信息的比较信息。

6. 一种支持空气处理的装置, 其为支持多管式反应器的空气处理的装置, 所述多管式反应器包含多个反应管并且通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛和不饱和羧酸中的至少一者或者通过氧化脱氢反应而制造共轭二烯, 其中,

所述装置具有获取部和输出部,

所述获取部被构成为获取与流入和流出所述反应器的气体相关的信息作为反应信息,

所述输出部被构成为通过对所述反应信息进行数值处理而输出协助所述空气处理的协助信息。

支持多管式反应器的空气处理的方法和装置

技术领域

[0001] 本发明涉及支持多管式反应器的空气处理的方法和装置。

背景技术

[0002] 在专利文献1中公开了在使用多管式反应器的制造不饱和醛、不饱和羧酸和共轭二烯的氧化反应中利用气体混合物进行处理的方法。利用气体混合物进行处理的目的各种各样,例如可以举出:将由于长时间的反应而蓄积在催化剂内外的焦炭状的碳化合物除去;将成为还原状态的催化剂再生;通过催化剂的再氧化处理而改善性能等。所使用的气体根据目的适当选择,通常使用不含烃的空气和含分子氧的气体作为入口气体。作为其他入口气体,有时为了提高空气处理的效果而引入水蒸气。此外,通常进行适当设定各入口气体流量、反应浴温度、反应器压力中的一部分或全部的处理(以下表述为空气处理)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:国际公开2005/047224

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 但是,当在高温下对氧化反应中使用的催化剂进行空气处理时,认为由于焦炭状的碳化合物的燃烧、催化剂的再氧化而产生急剧的发热,对催化剂造成损伤,因此需要设定适当的温度曲线。此外,在以Mo(钼)、W(钨)、P(磷)作为主体的催化剂的情况下,这些成分有可能因空气处理而消失。另外,在实际设备中,空气处理中成为设备的运转停止的状态,因此从设备的生产率的观点出发,不优选长时间进行空气处理。因此,为了在短时间内完成空气处理,适当地进行空气处理结束的辨别变得重要。但是,该辨别经常根据经验进行,如果没有熟练的技术人员,则绝不能说容易。即,在使用了多管式反应器的制造不饱和醛、不饱和羧酸和共轭二烯的氧化反应中,实际设备中的空气处理作业如上所述从长期的催化剂使用、稳定运转的改善、催化剂的性能改善的观点出发是必要的作业,期望在更短时间内高效地实施空气处理作业的方法。

[0008] 本发明的课题在于,在通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛、不饱和羧酸或共轭二烯的包含多个反应管的多管式反应器的空气处理时,容易进行各处理步骤的条件设定、结束的辨别。

[0009] 用于解决问题的手段

[0010] 以下,列举用于解决上述课题的手段。

[0011] 1) 一种空气处理的支持方法,其为支持多管式反应器的空气处理的方法,所述多管式反应器包含多个反应管并且通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛和不饱和羧酸中的至少一者或者通过氧化脱氢反应而制造共轭二烯,其中,

[0012] 所述空气处理的支持方法包含使计算机装置执行以下步骤:

[0013] 获取步骤,其中,获取与流入和流出所述反应器的气体相关的信息作为反应信息;以及

[0014] 输出步骤,其中,通过对所述反应信息进行数值处理而输出协助所述空气处理的协助信息。

[0015] 2) 根据上述1)所述的空气处理的支持方法,其中,所述反应信息包含与所述多管式反应器的出口处的气体成分相关的信息,

[0016] 所述协助信息包含与所述多管式反应器的累计的碳处理量相关的信息和与所述多管式反应器的每单位时间的碳处理量相关的信息中的至少任一者。

[0017] 3) 根据上述1)所述的空气处理的支持方法,其中,所述反应信息包含与所述多管式反应器的出口处的气体成分相关的信息,

[0018] 所述协助信息包含与所述多管式反应器的累计的氧吸收量相关的信息和与所述多管式反应器的每单位时间的氧吸收量相关的信息中的至少任一者。

[0019] 4) 根据所述1) ~ 3)中任一项所述的空气处理的支持方法,其中,所述反应信息包含与所述多管式反应器的反应管的管内温度分布相关的信息,

[0020] 所述协助信息包含与所述空气处理中的所述管内温度分布的经时变化相关的信息。

[0021] 5) 根据所述1) ~ 4)中任一项所述的空气处理的支持方法,其中,所述空气处理的支持方法还包含使所述计算机装置执行输出步骤,在所述输出步骤中,输出所述协助信息与在所述多管式反应器的过去的空气处理中输出的协助信息的比较信息。

[0022] 6) 一种支持空气处理的装置,其为支持多管式反应器的空气处理的装置,所述多管式反应器包含多个反应管并且通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛和不饱和羧酸中的至少一者或者通过氧化脱氢反应而制造共轭二烯,其中,

[0023] 所述装置具有获取部和输出部,

[0024] 所述获取部被构成为获取与流入和流出所述反应器的气体相关的信息作为反应信息,

[0025] 所述输出部被构成为通过对所述反应信息进行数值处理而输出协助所述空气处理的协助信息。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,能够支持多管式反应器的空气处理工序中的各处理步骤的条件设定、结束的辨别。

附图说明

[0028] 图1是表示实施方式的多管式反应器的平面示意图,并且是表示将该多管式反应器在空间上分割为3个区域的例子的图。

[0029] 图2是表示填充于1个反应管中的催化剂的层的示意图。

[0030] 图3是表示实施方式的方法的流程图的图。

[0031] 图4是基于表1中例示的数据绘制反应器出口气体中所含的二氧化碳浓度相对于空气处理时间的图。

[0032] 图5是基于表1中例示的数据绘制每单位时间的碳处理量相对于空气处理时间的

图。

[0033] 图6是基于表1中例示的数据绘制累计碳处理量相对于空气处理时间的图。

[0034] 图7是基于表1中例示的数据绘制催化剂峰值温度相对于空气处理时间的图。

具体实施方式

[0035] 以下,参照附图对本发明的实施方式进行说明。本实施方式的方法是支持多管式反应器的空气处理的方法,所述多管式反应器包含多个反应管并且通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛、不饱和羧酸或共轭二烯。该方法包含使计算机装置执行以下步骤:获取步骤,其中,获取多管式反应器的流入和流出气体的分析信息;以及输出步骤,其中,通过对该分析信息进行统计处理而输出协助多管式反应器的空气处理的协助信息。

[0036] 在本实施方式中使用的计算机装置是具备CPU(中央处理器)等微处理器、ROM(只读存储器)、RAM(随机存取存储器)、闪存等存储器和总线的计算机装置。计算机装置也可以通过在计算机装置所具备的存储器、计算机装置可读的记录介质中记录的程序来执行本实施方式的方法的至少一部分。在本实施方式中,还提出用于使计算机装置执行后述的方法的至少一部分的程序以及记录有该程序的记录介质。需要说明的是,在本实施方式中能够使用的计算机装置并不限于该方式。例如,也可以将经由网络连接了计算机资源的云计算系统等作为在本公开的方法中使用的计算机装置。

[0037] 图1是表示作为本实施方式的方法的对象的多管式反应器10的平面示意图。图1所示的多管式反应器10为筒状。在图1中,示出了以俯视观察多管式反应器10时的中心为基准将多管式反应器10每隔120°划分的三个区域A、B、C。区域A所包含的多个反应管20的一部分由单点划线包围而表示。在区域A中的单点划线的外侧以及区域B和区域C中也具备多个反应管20,但对于这些反应管20省略图示。多管式反应器10根据填充的催化剂、供给的原料等而制造目标不饱和醛、不饱和羧酸和共轭二烯中的至少一种。作为所制造的不饱和醛和不饱和羧酸,可例示丙烯醛和丙烯酸、甲基丙烯醛和甲基丙烯酸等,作为共轭二烯,可例示1,3-丁二烯、异戊二烯等。在多管式反应器10所包含的多个反应管20中分别填充催化剂。另外,在图1中,作为例子,在俯视观察多管式反应器10的面内沿旋转轴方向划分了区域,但以其他任意的划分方法例如半径方向、半径方向和旋转轴方向、以及任意的多边形进行划分的方法也包含于本发明中。需要说明的是,本发明的空气处理的支持方法是使用多管式反应器的流入和流出气体的分析信息的方法,因此反应器中的反应管的配置未必需要分为多个区域。

[0038] 催化剂通常以在多管式反应器中互不相同的催化剂种类形成2层以上的层的方式填充于反应管20中。图2是表示填充于1个反应管20中的催化剂的层的示意图。在图2所示的例子中,示出了填充在支撑环30上的四层催化剂层22、24、26、28。多个层的活性彼此不同,例如可以以如下方式进行填充:供给原料的入口侧、按照填充的顺序第四催化剂层28的活性低,随着朝向出口侧(支撑环30侧)而活性变大(从入口侧开始计数,第四催化剂层28的活性<第三催化剂层26的活性<第二催化剂层24的活性<第一催化剂层22的活性)。向以形成多层的方式填充有催化剂的反应管20中供给原料,控制温度等运转条件,由此制造目标不饱和醛、不饱和羧酸和共轭二烯中的至少一种。

[0039] 而且,通常在该反应管中沿深度方向以一定的间隔插入有热电偶。利用所插入的

热电偶得到填充有催化剂的催化剂层和/或填充有惰性载体的惰性层的温度信息。在此得到的温度信息是管内温度信息。热电偶的插入方法只要是本领域技术人员公知的方法就没有限制,例如可以举出以下方法。插入热电偶的方向是反应管的深度方向和/或与反应管的深度方向垂直的方向。热电偶的插入方法是与反应管平行地直接插入热电偶的方法、和/或插入待插入热电偶的壳体(热井)并在该壳体的内部插入热电偶的方法(即,反应管为双重管结构)。热电偶的位置的经时变化的方式是完全不移动的固定类型和/或经时地移动到反应管内的任意位置的类型。

[0040] 需要说明的是,通常,插入热电偶的反应管不是反应器中的全部反应管,而是一部分反应管。例如在几千根~几万根的反应管中,通常在5根以上且100根以下、优选6根以上且50根以下、进一步优选7根以上且40根以下、特别优选8根以上且16根以下的反应管中插入热电偶。另外,关于插入热电偶的反应管,例如对于在图1中划分为3个的区域,可以仅从一部分区域中选择,也可以从全部区域中无偏差地选择。但是,为了掌握反应器整体的温度,优选选择了至少1根反应管的区域在全部区域中占40%以上的方式,更优选占60%以上的区域的方式,进一步优选占75%以上的区域的方式。例如,在图1中从区域A中选择了1根反应管、从区域B中选择了1根反应管、从区域C中选择了0根反应管的情况下,选择了至少1根反应管的区域占全部区域的67%。区域数多时更准确,因此区域数通常为3个区域以上,优选为4个区域以上,进一步优选为5个区域以上,特别优选为6个区域以上。而且,划分区域的方法没有特别限制,能够在选择反应管时适当确定。另外,除了区域的选择以外,如图1所示,在俯视观察多管式反应器10的面内在半径方向上均匀地掌握温度信息也很重要。另外,在本发明中,除非另有说明,将插入有热电偶的反应管也简记为反应管。

[0041] 需要说明的是,温度信息是在空气处理时测定催化剂峰值温度而得到的信息,是用于掌握催化剂峰值温度与催化剂的使用极限温度接近至何种程度的信息。如后所述,温度信息也能够用于掌握空气处理状况。例如,在空气处理中的催化剂峰值温度经时平稳时,能够判断为未进行焦炭燃烧而空气处理完成。

[0042] 本实施方式中的多管式反应器10的空气处理是指:对于填充有用于制造不饱和醛、不饱和羧酸和共轭二烯中的至少一种的催化剂的反应管20,在一定时间的氧化反应(以下也称为运转)后,将不含烃的空气和含分子氧的气体作为入口气体,适当设定各入口气体流量、反应浴温度、反应器压力中的一部分或全部的处理。该处理例如是为了除去因长时间的反应而蓄积在催化剂内外的焦炭状的碳化合物、将成为还原状态的催化剂再生、通过催化剂的再氧化处理来改善性能等而进行的工序。如表1所示,空气处理包含一个或多个处理步骤,改变各入口气体流量、反应浴温度、反应器压力中的一部分或全部的处理构成一个处理步骤。如上所述,在空气处理中,实际设备为停止运转状态,因此需要迅速地进行处理步骤,但是为此的辨别经常根据经验进行,如果没有熟练的技术人员,则绝不能说容易。本发明的方法用于得到用于更简便、高效且迅速地进行该辨别的协助信息。而且,通过在短时间内完成空气处理,有时能够防止催化剂的不必要的活化。由此,还具有能够减轻从再运转到恢复选择率和收率为止的、由催化剂的不必要的活化引起的目标产物的燃烧所导致的损失的优点。作为产生这样的不必要的活化的催化剂种类,例如可以举出含有钨和铋作为必要元素的复合金属氧化物催化剂。本发明的方法特别适合应用于使用这样的催化剂的多管式反应器。

[0043] 本发明中的与流入和流出的气体相关的信息(以下,称为流入和流出气体信息)是指通过空气处理引入到反应器入口侧的气体(入口气体)和/或从反应器出口侧排出的气体(出口气体)的信息。流入和流出气体信息优选包含与出口气体的成分相关的信息,更优选包含与出口气体中包含的二氧化碳量相关的信息。流入和流出气体信息例如能够通过利用气相色谱法分析入口气体和/或出口气体而得到。另外,通过对与该二氧化碳量相关的信息进行处理,也能够导出碳处理量、累计碳处理量。在此,通过空气处理而产生的二氧化碳通过水煤气变换反应等而将其一部分以一氧化碳的形式进行检测,这对于本领域技术人员来说是公知的。即,在本发明中,二氧化碳更广义上是指二氧化碳和一氧化碳的混合气体,除非另有说明,以该含义使用。

[0044] 图3是表示本实施方式的方法的流程图的图。本实施方式的方法包含使计算机装置执行以下步骤:获取步骤S1,其中,获取多管式反应器10的流入和流出气体信息;以及输出步骤S2,其中,通过该流入和流出气体信息进行数值处理而输出协助多管式反应器10的空气处理的协助信息。在输出步骤S2中,具体而言,能够进行图表化等视觉化处理、和与该空气处理不同的时期或不同的反应器中的信息进行比较的处理等。本实施方式的方法任选地还包含提供步骤S3,其中,向多管式反应器10的使用者提供协助信息的。提供步骤S3可以由计算机装置执行,也可以通过利用电话或传真向多管式反应器10的使用者提供由计算机装置输出的协助信息来执行。另外,也可以经由网络向使用者的终端提供协助信息。经由网络的协助信息的提供可以由输出协助信息的计算机装置进行,也可以由与该计算机装置不同的装置进行。

[0045] 在获取步骤S1中,计算机装置可以通过来自多管式反应器10的使用者的终端的输入或来自计算机装置的管理者的键盘等输入装置等的输入而获取流入和流出气体信息,也可以通过从多管式反应器10的入口侧和/或出口侧对气体进行采样,并自动且以一定的时间间隔输入基于气相色谱法的分析数据而获取流入和流出气体信息。流入和流出气体信息也可以构成为从经由网络与计算机装置连接的使用者的终端输入。需要说明的是,多管式反应器10的使用者与计算机装置的管理者能够相同。以下,参照附图对本实施方式的方法的具体方式进行说明。但是,本申请发明并不限于该具体的实施方式,意图包含由权利要求书所示的技术范围内的所有变更。

[0046] 具体方式中的方法包含使计算机装置执行步骤S1,其中,对于包含几万根反应管20的多管式反应器10,获取空气处理工序中的流入和流出气体信息。需要说明的是,多管式反应器10可以如图1所示划分为多个区域A、B、C等,但在步骤S1中,与区域的有无无关,获取关于多管式反应器10的入口侧的气体或/或出口侧的气体的信息。

[0047] 图4是表示使用计算机装置对在步骤1中得到的流入和流出气体信息进行数值处理,并作为与出口二氧化碳量相关的信息导出的图的图(需要说明的是,详细的数据是表1中记载的数据)。与出口二氧化碳量相关的信息也是本发明中的协助信息的一例,相当于将其输出的处理本身步骤S2,但也能够通过进一步的运算而得到更容易理解的协助信息。在图4的例子中,通过利用单一的气相色谱法得到的分析值(面积值)乘以预先推导出的因子而计算出各气体的摩尔浓度。为了确保可靠性,数据可以是2个以上的面积值的平均值、中央值、最频值等进行了统计处理的数值,也可以是如后所述根据需要舍弃了被判断为偏离值的测定数据后计算出的数值。在利用气相色谱法得到的分析值与前后或作为参照的空气

处理运转数据进行比较并与上述舍弃基准进行对照而明显显示出异常值的情况下,也能够判断为气相色谱测定仪本身存在缺陷。在该情况下,自动地显示通知测定仪存在缺陷的警报,并明确地示于多管式反应器的使用者的功能也包含在本发明中。出口二氧化碳量只要采用浓度的数据形式,则不论其单位如何,除了图4的例子所示的ppm以外,还使用体积%、摩尔%、重量%等本领域技术人员公知的单位。另外,利用气相色谱法检测的气体种类也没有特别限制,除了图4的例子所示的二氧化碳气体以外,还可以是氧气、氮气、水蒸气、一氧化碳、其它任意的成为催化反应的原料的烃气体或其冷凝性液体、成为催化反应的产物和副产物的烃气体或其冷凝性液体。例如,本领域技术人员公知,在钨酸铋复合金属氧化物催化剂中,催化剂中的钨因空气处理中使用的水蒸气而升华,催化剂失活或在后段的纯化系统中引起堵塞。因此,考虑预先编写(1)对在空气处理期间向催化剂流入的水蒸气的总量进行时间累计而得到的数值和/或(2)基于在空气处理期间由热电偶得到的催化剂最高温度与流入的水蒸气量的关系的数值(例如最高温度 $\times$ 水蒸气流量)达到规定的值时发出警报的计算式,这些方式也包含在本发明中。

[0048] 舍弃数据的基准为:(1)统计上公知的方法例如Q检验(Q测试)、4d规则、Dixon方法、Grubbs方法,以及(2)在多根反应管中在相同深度位置处的出口二氧化碳量的标准偏差是否落入对各种设备的分析精度乘以适当的系数而得到的参数的范围内(如果未落入,则舍弃可疑数据)等。在上述中,特别是如果是Q测试,则能够基于统计依据来判定是否为异常值,是优选的。作为其可靠性极限,采用19%、34%、38%、43%、48%、49%、86%、90%、95%、99.7%,优选为86%、90%、95%,最优选为90%。需要说明的是,数据的废弃作业在本发明中不限于上述的各气体的摩尔浓度,适用于本发明的全部数据、参数。

[0049] 在图4中,例如在测定No.3的点(参照表1)处,出口CO₂浓度降低至约1000ppm,多管式反应器的使用者能够视觉上辨别出在反应浴温度320℃下碳在燃烧。因此,能够迅速地转至作为下一个处理步骤的空气流量增加。可见,通过本发明的方法,仅通过输入出口气体分析结果就能够尽早地辨别处理步骤变更。另外,在测定No.14中,出口CO₂浓度降低至与大气中的CO₂浓度的400ppm同等的水平。此时,如果在出口CO₂浓度达到与大气中相同程度的情况下,设定使得通过计算机装置自动地以点图案的形式显示单元格的背景,则显示出如表1的测定No.14的出口CO₂浓度一栏那样的点图案。由此,多管式反应器的使用者能够判断为该处理步骤中的空气处理完成。像这样通过出口CO₂浓度的结果与过去的空气处理数据和/或技术见解的比较对照,根据需要计算机装置自动地进行判断,改变显示而向多管式反应器的使用者明确地表示空气处理和处理步骤完成的方法也包含在本发明中。在此,关于上述的利用计算机装置的自动判断的判断基准,在后面进行说明。

[0050] 图5是通过对与出口二氧化碳量相关的信息进行数值处理而得到的与每单位时间的碳处理量相关的信息。该数值处理也是得到协助信息的工序的一例,是图3中的步骤S2所包含的处理。具体而言,某个测定时刻的每单位时间的碳处理量能够通过下式(1)得到。如上所述,在出口二氧化碳量(下式中的该步骤中的出口CO₂浓度)的单位不同的情况下,下式的系数1000000也需要根据需要进行修正。另外,碳处理量的单位也没有特别限制,根据需要进行本领域技术人员公知的转换(例如[摩尔/小时]等)。也能够使用出口气体流量代替入口气体流量,在该情况下的计算式也一样。

[0051] 每单位时间的碳处理量[g/小时]=该测定时刻的入口气体流量[NL/小时] $\times$ 该测

定时刻的出口CO₂浓度[ppm] ÷ 1000000 ÷ 22.4[NL/摩尔] × 12[g/摩尔] (1)

[0052] 通过从出口CO₂浓度转换为每单位时间的碳处理量,能够向多管式反应器的使用者明确地示出考虑了出口CO₂浓度的测定间的时间间隔和反应管内的气体流量的见解。每单位时间的碳处理量通过同一空气处理中的相对评价而用于空气处理的进展的辨别。另外,通过每单位时间的碳处理量与过去的空气处理数据和/或技术见解的比较对照,根据需要计算机装置自动地进行判断,改变显示而向多管式反应器的使用者明确地示出空气处理和/或处理步骤的完成的方法也包含于本发明中。在此,关于上述的利用计算机装置的自动判断的判断基准,在后面进行说明。

[0053] 在图5中,测定No.10的出口CO₂浓度为约6300ppm,充分低于测定No.6的出口CO₂浓度13000ppm,但由于入口空气流量倍增,因此每单位时间的碳处理量高达约0.34g/小时。即,可以说通过不仅包含出口CO₂浓度、还包含每单位时间的碳处理量作为协助信息,空气处理和/或处理步骤的完成的辨别变得更容易。

[0054] 图6是通过对与每单位时间的碳处理量相关的信息进行数值处理而得到的与累计碳处理量相关的信息。该数值处理也是得到协助信息的工序的一例,是图3中的步骤S2所包含的处理。具体而言,累计碳处理量能够通过下式(2)得到。累计碳处理量的单位也没有特别限制,根据需要进行本领域技术人员公知的转换(例如[摩尔])。另外,在下式中,通过梯形插值进行分段积分,但如果对上述辨别没有大的影响,则其计算方法也可以是矩形插值等本领域技术人员公知的任一种方法。

[0055] 累计碳处理量[g] = (该测定时刻的每单位时间的碳处理量[g/小时] + 该测定时刻的前一个测定时刻的每单位时间的碳处理量[g/小时]) ÷ 2 × 从该测定时刻到该测定时刻的前一个测定时刻的处理时间[小时] + 该测定时刻的前一个测定时刻的累计碳处理量[g] (2)

[0056] 由图6可知,在空气处理时间超过9小时时,累计碳处理量变得平稳。认为这意味着反应器中的焦炭状碳化合物基本消失,能够判断为表示空气处理的终点。在图6的例子中,以下述方式进行处理:计算机装置自动地判断测定No.14的累计碳处理量与测定No.13的累计碳处理量基本同等,通过计算机装置自动地改变单元格的背景的显示图案而显示于表1中。基于该显示,多管式反应器的使用者能够判断该处理步骤中的空气处理完成。像这样,通过累计碳处理量的结果与过去的空气处理数据和/或技术见解的比较对照,根据需要计算机装置自动地进行判断,改变显示而向多管式反应器的使用者明确地示出空气处理和/或处理步骤的完成的方法也包含于本发明中。在此,关于上述的利用计算机装置的自动判断的判断基准,在后面进行说明。

[0057] 通过使用这样的视觉信息,即使在不存在熟练的技术人员的状况下,也能够使用一定的流程图迅速地进行空气处理是否完成的判断。

[0058] 需要说明的是,也能够基于累计碳处理量的计算结果进行空气处理的频率(在设备中的长期反应中,以何种频率实施空气处理)、反应条件的优化。例如,能够推定原料的供给流量与运转时间之积(即,利用催化剂的累计的反应原料处理量)与空气处理中的累计碳处理量存在比例关系。由此,在累计碳处理量多达设想的约2倍的情况下,能够将下次的空气处理的频率设为2倍等而优化空气处理的频率。另外,关于反应条件的优化,在长期反应中变更了气体条件、运转条件的情况下,通过将空气处理中的累计碳处理量如何变化作为数据进行累积,容易在下次以后经验地或定量地找出最佳的条件。当然,基于某个设备中的

累计碳处理量的数据来进行运转条件相似的其他设备的空气处理的频率、反应条件的优化也包含于本发明中。

[0059] 图7是表示与催化剂峰值温度相关的信息的图。该催化剂峰值温度的运算处理也是接着得到协助信息的工序,是图3中的步骤S2所包含的处理。在图7的例子中,在测定No.12中催化剂峰值温度达到378℃的高温,因此设定使得在表1中显示改变了单元格的背景的显示图案的警报。认为当达到378℃以上的高温时,催化剂劣化加剧,但在该例子中,之后催化剂峰值温度降低。像这样,通过催化剂峰值温度的结果与过去的空气处理数据和/或技术见解的比较对照,根据需要计算机装置自动地进行判断,改变显示而明确地示出空气处理和/或处理步骤的结束作为多管式反应器的协助信息的方法也包含于本发明中。在此,关于上述的利用计算机装置的自动判断的判断基准,在后面进行说明。此外,图7的例子对催化剂峰值温度本身进行了作图,但是计算出催化剂峰值温度与反应浴温度之差作为催化剂放热温度,掌握放热的状况,并自动地发出警报的方法也包含在本发明中。

[0060] 另外,假设在上述的例子中在测定No.12之后催化剂峰值温度进一步变高的情况下,需要暂时中断空气处理。例如,在催化剂峰值温度达到催化剂的使用极限温度-20℃时,停止空气和/或含氧气体的流通,然后根据需要使氮气、水蒸气等非活性气体流通,从而使空气处理中断。催化剂的使用极限温度根据催化剂种类而不同,另行设定,例如为350℃~550℃。

[0061] 接着,以下示出催化剂峰值温度的获取方法。从反应器内的多根反应管获取管内温度信息(利用设置于各反应管中的温度传感器(热电偶)得到的温度信息),反应器的使用者通过输入装置向计算机装置输入,或者使计算机装置自动且以一定的时间间隔获取管内温度信息。所获取的管内温度信息首先汇总为表形式。此时,可以对在多根反应管中在相同深度位置处的管内温度信息进行比较,进行平均化等统计处理,判断是否存在应该舍弃的数据,根据需要舍弃。关于舍弃的基准,可以列举:(1)统计上公知的方法例如Q检验、4d规则、Dixon方法、Grubbs方法,以及(2)判断在多根反应管中在相同深度位置处的管内温度的标准偏差是否落入使热电偶、各种设备的分析精度乘以适当的系数而得到的参数的范围内(如果未落入,则舍弃可疑的数据)等。舍弃的对象可以是装有特定的热电偶的反应管、特定的区域、特定的热电偶的特定的测定部位、以及它们的组合中的任一个。根据需要舍弃数据后,对管内温度信息进行统计处理。关于该统计处理,可以举出:对于在多根反应管中相同深度位置的数据,使用平均值、最小值、最大值、中央值、最频值的方法。在放热反应中,要求能够适当地掌握反应的失控并迅速地进行判断,因此最优选获取最大值的方法。对这样统计处理后的管内温度信息进行视觉化处理(在图上绘制)。最优选将横轴设为距反应管入口的距离、将纵轴设为在各深度位置处进行了统计处理的管内温度信息的分散图,但对于本领域技术人员而言,可以是公知的任意的视觉化。在本发明中,将通过该处理而得到的视觉化信息也称为催化剂层的温度分布。在本发明中,将温度分布中温度最高的数据称为催化剂峰值温度。

[0062] 接着,记载基于上述反应管内的出口CO₂浓度、每单位时间的碳处理量、累计碳处理量、催化剂峰值温度的空气处理和/或处理步骤的结束的判断基准。作为用于判断基准的数据的例子,如果为出口CO₂浓度,则可举出:反应器入口的气体组成(通过分析得到的入口CO₂浓度)、空气中的CO₂浓度、过去的类似或同一设备中的空气处理数据、该运转时的空气处

理数据。例如关于每单位时间的碳处理量和累计碳处理量,能够使用过去的类似或同一设备中的空气处理数据和该运转时的空气处理数据。另外,关于催化剂峰值温度,能够使用该催化剂的使用极限温度、过去的类似或同一设备中的空气处理数据、以及该运转时的空气处理数据。作为该判断的方法,可举出:如果在某个测定时刻获取的数据在(用于判断基准的数据的平均值或数据本身) $\pm$ (数据的标准偏差或测定精度) $\times$ 系数X的范围内,则视为该空气处理或处理步骤结束并进入下一处理等。如上所述,利用计算机装置自动地执行该判断,并将该判断的结果自动地包含在图、表等协助信息中而明确地示于使用者的情况也包含在本发明中。当上述系数X过大时,有可能无法适当地执行空气处理,当上述系数X过小时,空气处理所需的时间变长,设备的生产率变差。从这些观点出发,系数X的适当范围为0.1以上且1000以下。系数X的上限按优选的顺序为750、500、250、150、100、90、80、70、60、50、40、30、20、10、8、6、5、4、3、2.0,系数X的下限按优选的顺序为0.2、0.5、0.8、1.0。即,最优选的X的范围为1.0以上且2.0以下。另外,结束空气处理和处理步骤时的判断基准除了上述以外,还可以从设备的运转开始日起进行倒数,也可以由于其他情况而不得不在中途结束处理,对于本领域技术人员来说,这些判断基准是公知的。

[0063] 根据如上所述的判断基准,在人为地或由计算机装置自动地进行了判断之后,在从该处理步骤移至下一处理步骤时,如上所述,适当地设定各入口气体流量、反应浴温度、反应器压力中的一部分或全部。该设定按照预先确定的空气处理的步骤书实施,但考虑设备运转开始日、空气处理所需的天数不按照步骤书记载的处理步骤实施空气处理也是本领域技术人员公知的,也包含在本发明中。

[0064] 本实施方式的方法可以还包含使计算机装置执行输出步骤,在该输出步骤中,输出上述协助信息与在多管式反应器10的过去的空气处理中输出的协助信息的比较信息。通过将过去的空气处理中输出的协助信息与在当前进行的空气处理中输出的协助信息进行比较,容易判断空气处理、反应器中的异常,另外容易对空气处理的进行优化。在过去的空气处理中输出的协助信息可以是在上一次的空气处理中输出的协助信息,也可以是在过去的多次的空气处理中输出的协助信息,还可以是对在过去的多次的空气处理中输出的协助信息进行统计处理而得到的信息。作为比较信息的具体方式,例如可举出:将作为在当前进行的空气处理中输出的协助信息的出口CO₂浓度、每单位时间的碳处理量、累计碳处理量、催化剂峰值温度等信息和在过去的空气处理中输出的同一信息汇总显示在一个表中的方式。作为比较信息的另一例,可举出:在图4~图7所示的将出口CO₂浓度、每单位时间的碳处理量、累计碳处理量、催化剂峰值温度等相对于空气处理时间进行作图而得到的图上重合了在过去的空气处理时作为协助信息输出的同样的图的图。

[0065] 作为本发明的优点,对上述空气处理的进展率、课题、经过时间等信息和空气处理作业中的输入(热介质温度、空气、水蒸气等各气体的流量、压力控制等)的信息进行详细调查,使下次或类似的其他设备中的空气处理作业更高效化,因此能够研究空气处理的实施时期、空气处理方法、催化剂更换时期、必要的设备改造。其中,空气处理的实施时期是重要的,当由于因长期反应导致的催化剂的破损、催化剂上的焦炭状碳化合物的堆积而反应管内的压差上升、气体不再流动时,设备的生产率极度降低,催化剂的抽出作业也变得繁杂。另外,通过在适当的时期进行空气处理,能够长期保持稳定且高的目标产物收率。由长期反应引起的催化剂的破损、焦炭状碳化合物的堆积、目标产物的收率的降低可以说是广义上

的催化剂的劣化。从抑制催化剂的劣化的观点出发,可以说通过本发明的方法推定空气处理的实施时期也是重要的。

[0066] [表1]

[0067]

测定 No.	空气 处理 时间 [小时]	反应 浴 温度 [℃]	入口 空气 流量 [L/小时]	运转操作	处理 步骤	分析信息			协助信息			
						出口气体分析结果			出口 CO2 浓度	每单位 时间的碳	累计 碳处理量	催化剂 峰值温度
						CO2	O2	N2				
1	0.0	320	30	-	1	500	10000	100000	4525	0.073	0.000	321
2	1.0	320	30	-		250	10000	100000	2268	0.036	0.055	323
3	1.4	320	30	-		120	10000	100000	1090	0.018	0.066	321
4	2.0	320	50	空气流量增加	2	260	10000	100000	2358	0.063	0.089	320
5	2.7	320	50	-		1000	10000	100000	9009	0.241	0.191	326
6	3.5	340	50	反应浴 温度升高		1500	10000	100000	13453	0.360	0.442	329
7	4.0	340	50	-	3	1200	10000	100000	10791	0.289	0.604	360
8	5.0	340	50	-		800	10000	100000	7220	0.193	0.845	351
9	6.0	340	50	-		500	10000	100000	4525	0.121	1.002	345
10	6.5	340	100	空气流量增加	4	700	10000	100000	6323	0.339	1.117	341
11	7.0	360	100	反应浴 温度升高		650	10000	100000	5874	0.315	1.281	340
12	9.0	360	100	-		400	10000	100000	3623	0.194	1.790	378
13	9.5	360	100	-	5	150	10000	100000	1362	0.073	1.856	370
14	10.5	360	100	-		50	10000	100000	454	0.024	1.905	362

[0068] 如已经说明的那样,在表1中,催化剂峰值温度达到378℃的高温的单元格(No.12)、判断为空气处理完成的单元格(No.14)的背景图案与其他单元格不同地显示。

[0069] 以上,将上述实施方式作为一例对本发明进行了说明,但本发明并不限于此。例如在上述实施方式中,从通过空气处理而除去焦炭状的碳化合物的观点出发,计算出每单位时间的碳处理量、累计碳处理量,但也可以从进行成为还原状态的催化剂的再生、催化剂的再氧化处理的观点出发,计算出每单位时间的氧吸收量、累计氧吸收量。每单位时间的氧吸收量和累计氧吸收量的计算方法按照上述说明的每单位时间的碳处理量和累计碳处理量的计算方法,省略详细的说明。

[0070] 本申请基于2022年2月18日申请的日本专利申请2022-23452,其内容作为参考并入本申请中。

[0071] 产业实用性

[0072] 本发明能够对于通过使用催化剂的氧化反应而制造不饱和醛、不饱和羧酸或共轭二烯的包含多个反应管的多管式反应器更有效地并且抑制催化剂劣化地实施根据反应时间所需的空气处理。

[0073] 标号说明

[0074] 10:多管式反应器,20:反应管,22、24、26、28:催化剂层,30:支撑环,S1:获取步骤,S2:输出步骤,S3:提供步骤。

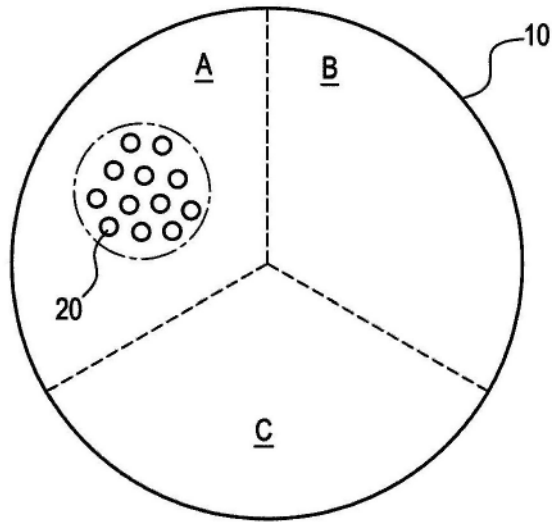


图1

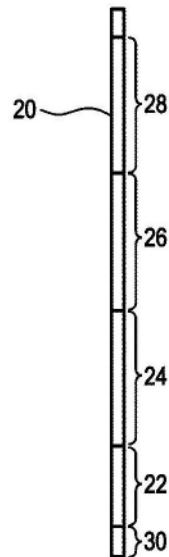


图2

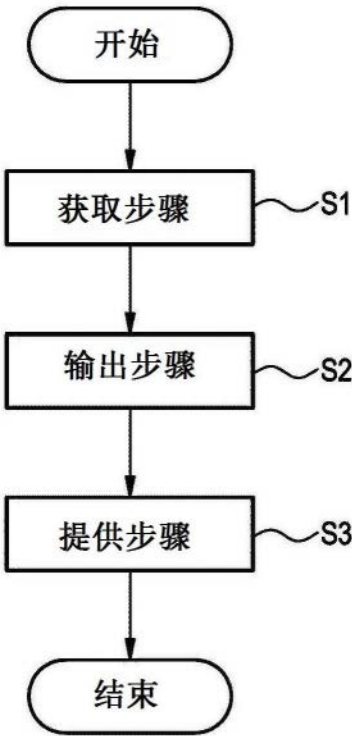


图3

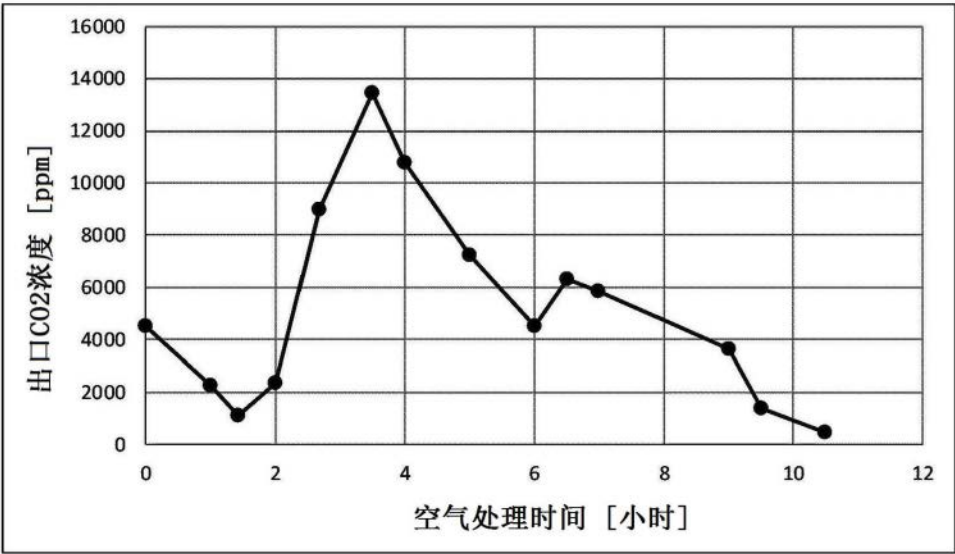


图4

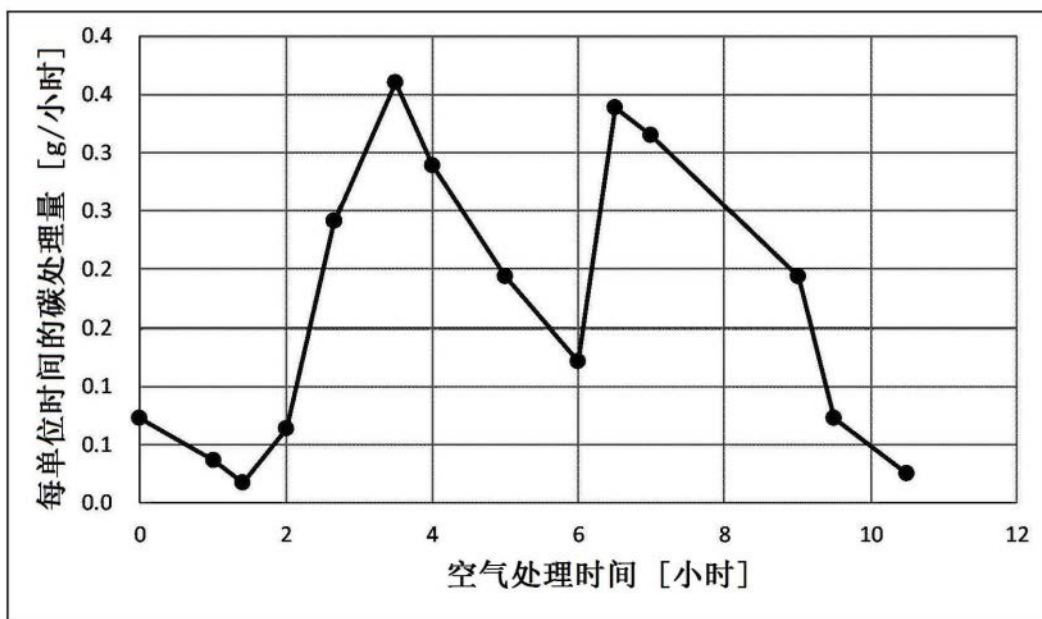


图5

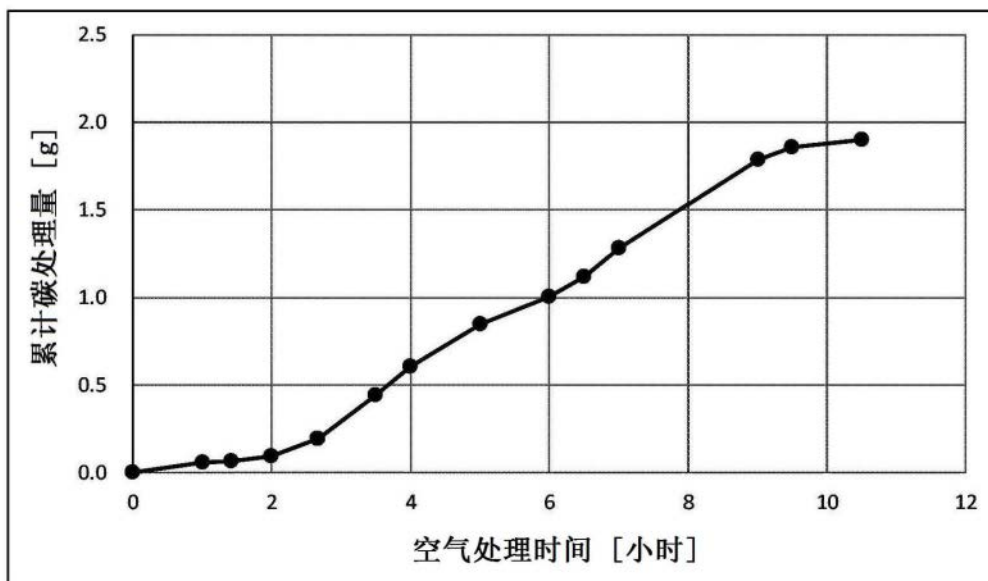


图6

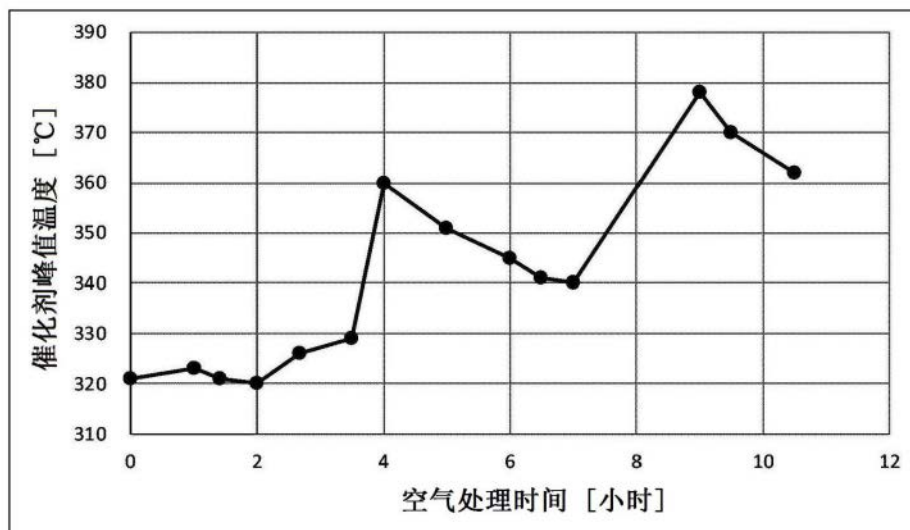


图7