



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0170962
(43) 공개일자 2023년12월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/25 (2006.01) B01J 27/199 (2006.01)
B01J 8/06 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 51/252 (2013.01)
B01J 27/199 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7039487
- (22) 출원일자(국제) 2022년05월24일
심사청구일자 2023년11월16일
- (85) 번역문제출일자 2023년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/021177
- (87) 국제공개번호 WO 2022/250030
국제공개일자 2022년12월01일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-087587 2021년05월25일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1코
- (72) 발명자
바바 게이스케
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 1방 1코
미쯔비시 케미컬 주식회사 내
- (74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 15 항

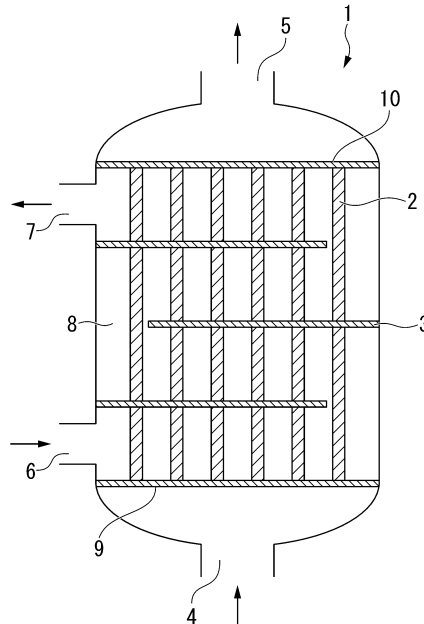
(54) 발명의 명칭 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법

(57) 요약

내부에 반응관을 구비한 열교환형 반응기를 이용하여, 상기 반응관의 외측에 열매를 유통시키면서, 상기 반응관에 공급한 원료의 산화 반응에 의해, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조하는 방법으로서, 상기 반응관은, 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 복수의 촉매층을, 반응관의 긴 방향으로 i층 구비하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



고, 여기에서, i 는 2 이상의 정수이고, 상기 산화 반응에 있어서 식(1)을 만족시키는, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법이 제공된다.

$$\xi \leq 0.275(\text{mol} \cdot \text{K} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}) \dots(1)$$

단,

$$\xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i mj)}{(U \times A)} \dots (*)$$

이다.

(52) CPC특허분류

B01J 8/06 (2013.01)

C07B 61/00 (2013.01)

C07C 57/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

내부에 반응관을 구비한 열교환형 반응기를 이용하여, 상기 반응관의 외측에 열매를 유통시키면서, 상기 반응관에 공급한 원료의 산화 반응에 의해, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조하는 방법으로서,

상기 반응관은, 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 복수의 촉매층을, 반응관의 긴 방향으로 i층 구비하고, 여기에서, i는 2 이상의 정수이고,

상기 산화 반응에 있어서 식(1)을 만족시키는, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법.

$$\xi \leq 0.275(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots(1)$$

단,

[수학식 1]

$$\xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \cdots (*)$$

이고, 식(*) 중, m1은 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, m_j는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 j층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, j는 1 이상 i 이하의 정수이고, F는 상기 반응관으로의 상기 원료의 공급량(mol/h)이고, A는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층이 접하는 반응관의 내표면적(m²)이고, U는 상기 반응관에 있어서 상기 1층째의 촉매층 및 상기 열매의 양방이 접하는 부분의 내표면적을 기준으로 한 총괄 전열 계수(W/m²/K)이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(1')를 만족시키는, 제조 방법.

$$0.002 \leq \xi \leq 0.275(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots(1')$$

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(1'')를 만족시키는, 제조 방법.

$$\xi \leq 0.24(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots(1'')$$

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(2)를 만족시키는, 제조 방법.

$$0.25 \leq \tau \leq 0.5 \cdots(2)$$

단,

[수학식 2]

$$\tau = m1 / \sum_{k=1}^i mk \dots (**)$$

이고, 식(**) 중, m1은 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, mk는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 k층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, k는 1 이상 i 이하의 정수이다.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(2')를 만족시키는, 제조 방법.
 $0.26 \leq \tau \leq 0.5 \dots(2')$

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 반응관이 구비하는 촉매층의 수 i가 2~4인, 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 U가 40~400(W/m²/K)인, 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 U가 50~300(W/m²/K)인, 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 F가 1~20(mol/h)인, 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 F가 2.5~15(mol · h⁻¹)인, 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,
상기 A가 0.03~0.6(m²)인, 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 원료가, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, tert-뷰탄올, 및 메틸 tert-뷰틸 에터로부터 선택되는 적어도 1종이고, 상기 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방이 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산인, 제조 방법.

청구항 13

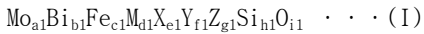
제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원료가 (메트)아크롤레인이고, 상기 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방이 (메트)아크릴산인, 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 촉매층에 있어서, 식(I)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는, 제조 방법.

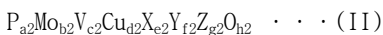


식(I)에 있어서, Mo, Bi, Fe, Si 및 O는, 각각 몰리브덴, 비스무트, 철, 규소 및 산소를 나타낸다. M은 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. X는 크롬, 납, 망가니즈, 갈륨, 마그네슘, 니오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Y는 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨, 텅스텐, 안티모니 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Z는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a1=12일 때 b1=0.01~3, c1=0.01~5, d1=1~12, e1=0~8, f1=0~5, g1=0.001~2, h1=0~20이고, i1은 상기 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 촉매층에 있어서, 식(II)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는, 제조 방법.



식(II) 중, P, Mo, V, Cu 및 O는, 각각 인, 몰리브덴, 바나듐, 구리 및 산소를 나타낸다. X는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Y는 철, 아연, 크롬, 마그네슘, 탄탈럼, 코발트, 망가니즈, 바륨, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Z는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2 및 h2는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, b2=12일 때 a2=0.5~3, c2=0.01~3, d2=0.01~2, e2=0~3, f2=0~3, g2=0.01~3이고, h2는 상기 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은, 2021년 5월 25일에, 일본에 출원된 일본 특허출원 2021-087587호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 인용한다.

배경 기술

[0003] 일반적으로, 산화 반응에 의해 (메트)아크롤레인이나 (메트)아크릴산을 제조하는 경우, 발생하는 반응열이 크기 때문에, 반응관의 외측에 열매(熱媒)를 유통시켜 반응을 행하는 열교환형 반응기가 널리 이용되고 있다. 그러나 열매의 흐름은 반응기 내에서 한결같은 양기 때문에, 반응기 내의 열매 온도에는 큰 치우침이 발생한다. 열매의 온도가 높은 영역에 존재하는 반응관의 내부에서는, 반응의 과도한 진행에 의해 부생성물이 생기거나, 국부적인 촉매 열화가 진행되거나 함으로써, 목적 생성물의 선택률이 저하된다. 또한 반응기의 제열 능력 이상의 반응열의 발생에 의해, 반응 폭주를 야기하는 경우가 있다.

[0004] 이와 같은 열교환형 반응기 내의 열매 온도의 치우침에 대한 처치로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 적어도 촉매가 충전된 촉매층을 갖는 복수개의 반응관을 구비하는 다관식 열교환기형 반응기를 이용하는 기상 산화 반응에 있어서, 열매의 열량 수지(收支)를 고려하여 원료 가스 유량과 반응기의 제열 능력에 관한 조건을 설정하는 방법이 나타나 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2010-132584호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그렇지만, 열매의 열량 수지에 주목하여 조건을 설정하는 것만으로는, 반응관에 필요한 촉매량을 충전할 수 없거나, 목표로 하는 생산량을 달성할 수 없거나, 또는 반응기의 연속 운전 기간이 짧아질 가능성이 있다. 혹은, 목적 생성물의 생산량에 대해서 반응기가 과대한 설비가 되어, 제조 비용이 증대될 가능성이 있다.

[0007] 그래서, 본 발명은, 열교환형 반응기에 있어서의 반응 폭주를 막고, 또한 반응의 과도한 진행이나 국부적인 촉매 열화를 억제함으로써, 고선택률로 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조하는 것을 과제의 하나로 한다. 한편, 「(메트)아크롤레인」은, 아크롤레인 및 메타크롤레인의 총칭이며, 「(메트)아크릴산」은, 아크릴산 및 메타크릴산의 총칭이다.

과제의 해결 수단

[0008] [1]: 내부에 반응관을 구비한 열교환형 반응기를 이용하여, 상기 반응관의 외측에 열매를 유통시키면서, 상기 반응관에 공급한 원료의 산화 반응에 의해, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조하는 방법으로서,

[0009] 상기 반응관은, 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 복수의 촉매층을, 반응관의 긴 방향으로 i층 구비하고, 여기에서, i는 2 이상의 정수이고,

[0010] 상기 산화 반응에 있어서 식(1)을 만족시키는, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법.

[0011] $\xi \leq 0.275(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \dots(1)$

[0012] 단,

[0013] [수학식 1]

$$\xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \dots (*)$$

[0014] 이고, 식(*) 중, m1은 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, mj는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 j층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, j는 1 이상 i 이하의 정수이고, F는 상기 반응관으로의 상기 원료의 공급량(mol/h)이고, A는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층이 접하는 반응관의 내표면적(m²)이고, U는 상기 반응관에 있어서 상기 1층째의 촉매층 및 상기 열매의 양방이 접하는 부분의 내표면적을 기준으로 한 총괄 전열 계수(W/m²/K)이다.

[0016] [2]: 상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(1')를 만족시키는, [1]에 기재된 제조 방법.

[0017] $0.002 \leq \xi \leq 0.275(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \dots(1')$

[0018] [3]: 상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(1'')를 만족시키는, [1] 또는 [2]에 기재된 제조 방법.

[0019] $\xi \leq 0.24(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots(1'')$

[0020] [4]: 상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(2)를 만족시키는, [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0021] $0.25 \leq \tau \leq 0.5 \cdots(2)$

[0022] 단,

[0023] [수학식 2]

$$\tau = m1 / \sum_{k=1}^i mk \cdots (**)$$

[0024]

[0025] 이고, 식(**) 중, m1은 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, mk는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 k층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, k는 1 이상 i 이하의 정수이다.

[0026] [5]: 상기 산화 반응에 있어서 추가로 식(2')를 만족시키는, [4]에 기재된 제조 방법.

[0027] $0.26 \leq \tau \leq 0.5 \cdots(2')$

[0028] [6]: 상기 반응관이 구비하는 촉매층의 수 i가 2~4인, [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0029] [7]: 상기 U가 $40 \sim 400(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 인, [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0030] [8]: 상기 U가 $50 \sim 300(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 인, [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0031] [9]: 상기 F가 $1 \sim 20(\text{mol}/\text{h})$ 인, [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0032] [10]: 상기 F가 $2.5 \sim 15(\text{mol}/\text{h})$ 인, [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0033] [11]: 상기 A가 $0.03 \sim 0.6(\text{m}^2)$ 인, [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0034] [12]: 상기 원료가, 프로필렌, 아이소부틸렌, tert-부탄올, 및 메틸 tert-부틸 에터로부터 선택되는 적어도 1종 이고, 상기 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방이 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산인, [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0035] [13]: 상기 원료가 (메트)아크롤레인이고, 상기 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방이 (메트)아크릴산인, [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 제조 방법.

[0036] [14]: 상기 촉매층에 있어서, 식(I)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는, [12]에 기재된 제조 방법.

[0037] $\text{Mo}_{a1}\text{Bi}_{b1}\text{Fe}_{c1}\text{M}_{d1}\text{X}_{e1}\text{Y}_{f1}\text{Z}_{g1}\text{Si}_{h1}\text{O}_{i1} \cdots \cdots (I)$

[0038] 식(I)에 있어서, Mo, Bi, Fe, Si 및 O는, 각각 몰리브덴, 비스무트, 철, 규소 및 산소를 나타낸다. M은 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. X는 크로뮴, 납, 망가니즈, 갈륨, 마그네슘, 니오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Y는 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨, 텅스텐, 안티모니 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Z는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a1=12일 때 b1=0.01~3, c1=0.01~5, d1=1~12, e1=0~8, f1=0~5, g1=0.001~2, h1=0~20이고, i1은 상기 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

[0039] [15] 상기 촉매층에 있어서, 식(II)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는, [13]에 기재된 제조 방법.

[0040] $\text{P}_{a2}\text{Mo}_{b2}\text{V}_{c2}\text{Cu}_{d2}\text{X}_{e2}\text{Y}_{f2}\text{Z}_{g2}\text{O}_{h2} \cdots \cdots (II)$

[0041] 식(II) 중, P, Mo, V, Cu 및 O는, 각각 인, 몰리브덴, 바나듐, 구리 및 산소를 나타낸다. X는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Y는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 탄탈럼, 코발트, 망가니즈, 바륨, 갈륨, 세

롭 및 란타넘으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Z는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2 및 h2는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, b2=12일 때 a2=0.5~3, c2=0.01~3, d2=0.01~2, e2=0~3, f2=0~3, g2=0.01~3이고, h2는 상기 원소의 원자가를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

발명의 효과

[0042] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 열교환형 반응기에 있어서의 반응 폭주를 막고, 또한 반응의 과도한 진행이나 국부적인 촉매 열화를 억제함으로써, 고선택물로 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] [도 1] 본 발명에서 이용하는 열교환형 반응기의 일례를 나타내는 모식 중단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세히 설명한다.

[0045] 본 명세서에 있어서, 「~」를 이용하여 표시되는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재된 수치를 하한치 및 상한치로서 포함하는 범위를 의미하고, 「A~B」는, A 이상 B 이하인 것을 의미한다.

[0046] 한편, 이하의 설명에 있어서 예시되는 도면의 치수 등은 일례이며, 본 발명은 그들에 반드시 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

[0047] 본 발명의 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법(이하, 「(메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법」을, 간단히 「제조 방법」이라고도 하는 경우가 있다.)은, 내부에 반응관을 구비한 열교환형 반응기를 이용하여, 상기 반응관의 외측에 열매를 유통시키면서, 상기 반응관에 공급한 원료의 산화 반응을 행하는 방법으로서, 상기 반응관은, 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 복수의 촉매층을, 반응관의 긴 방향으로 i층 구비한다. 여기에서, i는 2 이상의 정수이다. 더욱이, 본 발명의 제조 방법은, 상기 산화 반응에 있어서 식(1)을 만족시킨다.

[0048] $\xi \leq 0.275(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W}) \cdots (1)$

[0049] 단,

[0050] [수학식 3]

$$\xi = F \times \frac{(m1/\sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \cdots (*)$$

[0051]

[0052] 이고, 식(*) 중, m1은 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, mj는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 i층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, j는 1 이상 i 이하의 정수이고, F는 상기 반응관으로의 상기 원료의 공급량(mol/h)이고, A는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층이 접하는 반응관의 내표면적(m²)이고, U는 상기 반응관에 있어서 상기 1층째의 촉매층 및 상기 열매의 양방이 접하는 부분의 내표면적을 기준으로 한 총괄 전열 계수(W/m²/K)이다.

[0053] 본 발명의 제조 방법은, 전술한 조건을 만족시키는 것에 의해, 열교환형 반응기에 있어서의 반응 폭주를 막고, 또한 반응의 과도한 진행이나 국부적인 촉매 열화가 억제되기 때문에, 고선택물로 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조할 수 있다.

[0054] 이 이유로서는, 이하와 같이 추정된다.

[0055] 열교환형 반응기를 이용한 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조에 있어서, 반응 온도가 높아짐에 따라, 반응기 내의 발열 속도는 지수적으로 증가하는 데 반해서, 제열 속도는 선형적으로밖에 증가하지 않는다. 그 때문에 반응의 진행과 함께 반응기의 제열 능력 부족이 되어, 반응 온도가 높아짐으로써, 반응의 과도한 진행이나 국부적인 촉매 열화가 일어난다. 더욱이 반응기의 제열 능력 부족이 과잉이 됨으로써, 반응 폭주가 발생하는 경우도 있다.

- [0056] 이에 반해서, 촉매 충전량이 상이한 복수의 촉매층을 구비한 반응관을 이용하고, 각 촉매층에 대해서 적절히 촉매를 분배함으로써, 필요한 촉매 충전량을 확보하면서, 반응기가 구비하는 각 촉매층의 발열 속도와 제열 속도의 비를 제어할 수 있다. 본 발명은 특히, 원료 농도가 가장 높은 1층째의 촉매층에 주목하여, 상기 촉매층에 있어서의 발열 속도와 제열 속도의 비를 제어하는 것이다. 그리고 1층째의 촉매층에 있어서의 발열 속도와 제열 속도의 비가, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조에 적합한 값이 됨으로써, 반응관이 구비하는 각 촉매층의 발열 속도와 제열 속도의 비가 적절해져, 반응 온도의 상승을 억제할 수 있다. 이것에 의해 반응 폭주를 억제하여, 고선택으로 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조할 수 있다.
- [0057] [제조 방법]
- [0058] 본 발명의 제조 방법은, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, tert-뷰탄올, 및 메틸 tert-뷰틸 에터로부터 선택되는 적어도 1종을 원료로 하여 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산을 제조하는 방법, 또는, (메트)아크롤레인을 원료로 하여 (메트)아크릴산을 제조하는 방법에 있어서 호적하게 적용할 수 있다. 특히, (메트)아크롤레인을 원료로 하여 (메트)아크릴산을 제조하는 방법에 적용하는 것이 바람직하고, 메타크롤레인으로부터 메타크릴산을 제조하는 방법에 적용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0059] <열교환형 반응기>
- [0060] 본 발명의 제조 방법은, 내부에 반응관을 구비한 열교환형 반응기를 이용한다. 열교환형 반응기로서는, 예를 들어 이중관식 열교환기형 반응기, 공업적으로는 다관식 열교환기형 반응기를 이용할 수 있다. 다관식 열교환기형 반응기의 일례를 도 1에 나타낸다.
- [0061] 도 1에 있어서, 반응기(1)는 내부에 반응관(2)과 방해관(3)을 구비한다. 반응기(1)의 하부에는 원료 입구부(4)가 마련되고, 상부에는 생성물 출구부(5)가 마련되어 있다. 반응기(1)의 내부는, 원료 입구부(4)측의 제1 구획관(9)과, 생성물 출구부(5)측의 제2 구획관(10)에 의해 상하 방향으로 3개의 영역으로 구획되어 있다. 반응관(2)은 각각 제1 구획관(9)으로부터 제2 구획관(10)까지 연장되도록 마련되고, 또한 반응관(2)의 양 단면(端面)은 원료 입구부(4)측과 생성물 출구부(5)측에 각각 개구되어 있다. 반응기(1) 내의 제1 구획관(9)과 제2 구획관(10) 사이의 영역에 있어서의 반응관(2)의 외측에는, 열매가 유통하는 열매육(8)이 마련되어 있다. 반응기(1)의 측벽의 제1 구획관(9) 근처에 열매 입구부(6)가 마련되고, 제2 구획관(10) 근처에 열매 출구부(7)가 마련되어 있다. 방해관(3)은, 제1 구획관(9)과 제2 구획관(10) 사이의 영역에, 반응관(2)의 긴 방향에 직교하도록 마련되어 있다. 반응기(1)에는, 원료 입구부(4)로부터 원료가 유입되고, 반응관(2)의 원료 입구측으로부터 반응관(2) 내를 흘러, 생성물 출구부(5)로부터 유출된다. 한편 반응관(2)의 원료 입구측이란, 원료 입구부(4)측의 단면을 의미한다. 열매는 열매 입구부(6)로부터 유입되고, 방해관(3)에 의해, 반응관(2)의 외측을 원료 입구부(4)측으로부터 생성물 출구부(5)측으로 사행(蛇行)하면서 흘러, 열매 출구부(7)로부터 유출된다.
- [0062] <반응관이 구비하는 촉매층>
- [0063] 본 발명의 제조 방법에서 이용하는 반응기에 있어서, 반응관은, 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 복수의 촉매층을, 반응관의 긴 방향으로 i 층 구비한다. 여기에서, i 는 2 이상의 정수이다. 이것은, 반응관이 그 긴 방향으로 2층 이상의 촉매층을 구비하고 있고, 인접하는 촉매층은 서로 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 것을 의미한다. 또한, 「단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한」이란, 단위 체적당의 촉매 충전량이 1% 이상 상이한 것을 의미한다. 촉매층이 후술하는 회석재를 포함하는 경우는, 충전되어 있는 촉매와 회석재의 혼합 비율이 1% 이상 상이할 때, 또는 촉매 혹은 회석재의 밀도가 1% 이상 상이할 때를 포함한다. 한편, 반응관의 긴 방향으로 100mm 이상의 두께를 가지는 경우에 「촉매층」이라고 간주하는 것으로 한다.
- [0064] 단위 체적당의 촉매 충전량이 상이한 촉매층을 형성하려면, 예를 들어, 단위 체적당의 촉매 충전량이 소망의 값이 되도록, 회석재와 촉매를 혼합하여 충전하는 방법, 또는, 상이한 형상의 촉매를 충전하는 방법을 들 수 있다. 촉매 제조 비용의 관점에서, 회석재와 촉매를 혼합하여 충전하는 방법이 바람직하다.
- [0065] 회석재는, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조하는 산화 반응에 활성을 나타내지 않는 불활성 물질이면 특별한 제한은 없다. 불활성 물질로서는, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 실리카-알루미늄, 실리콘 카바이드, 타이타니아, 마그네시아, 세라믹 볼, 스테인리스강 등을 들 수 있다.
- [0066] 촉매층의 수인 i 는, 2 이상의 정수이면 특별한 제한은 없다. 촉매 충전 작업의 부하 저감의 관점에서, i 는 4 이하의 정수인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하다. i 가 2인 경우, 반응관의 원료 입구측의 반응열 제어

의 관점에서, 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 단위 체적당의 촉매 충전량은, 2층째의 촉매층에 있어서의 단위 체적당의 촉매 충전량보다도 작은 것이 바람직하다.

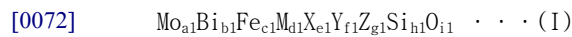
[0067] 촉매층의 길이는 특별한 제한은 없지만, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 생산량의 관점에서, 반응관의 원료 입구부로부터 1층째의 촉매층의 길이는 0.5m 이상인 것이 바람직하고, 1.5m 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 제조 비용의 관점에서, 반응관의 원료 입구부로부터 1층째의 촉매층의 길이는 6m 이하인 것이 바람직하고, 4m 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0068] 또한, 반응관은, 원료 입구측의 단부(端部)와 촉매층 사이에, 촉매층의 지지 및 원료의 예열 등을 목적으로 한 불활성 물질층을 가져도 된다. 불활성 물질층은, 전술한 불활성 물질만으로 이루어지는 것이 바람직하다. 촉매층의 형성에 있어서, 희석재와 촉매를 혼합하여 충전하는 방법을 이용하는 경우에는, 촉매층에 이용하는 희석재와 동일한 불활성 물질을 이용함으로써, 산화 반응 종료 후의 추출 및 사별(篩別) 조작이 간편해지기 때문에 바람직하다.

[0069] <촉매>

[0070] 각 촉매층에 충전되어 있는 촉매는, 공통의 원소로 구성되고, 각 원소 성분의 조성비의 차가 10% 이하인 것이 바람직하다.

[0071] 본 발명의 제조 방법이, 프로필렌, 아이소뷰틸렌, tert-뷰탄올, 및 메틸 tert-뷰틸 에터로부터 선택되는 1종 이상을 원료로 하여 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산을 제조하는 방법인 경우, 상기 촉매층에 있어서, 식(I)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.



[0073] 식(I)에 있어서, Mo, Bi, Fe, Si 및 O는, 각각 몰리브데넘, 비스무트, 철, 규소 및 산소를 나타낸다. M은 코발트 및 니켈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. X는 크로뮴, 납, 망가니즈, 칼슘, 마그네슘, 니오븀, 은, 바륨, 주석, 탄탈럼 및 아연으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Y는 인, 붕소, 황, 셀레늄, 텔루륨, 세륨, 텅스텐, 안티모니 및 타이타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Z는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. a1, b1, c1, d1, e1, f1, g1, h1 및 i1은 각 원소의 원자 비율을 나타내고, a1=12일 때 b1=0.01~3, c1=0.01~5, d1=1~12, e1=0~8, f1=0~5, g1=0.001~2, h1=0~20이고, i1은 상기한 각 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

[0074] 또한, 본 발명의 제조 방법이, (메트)아크롤레인을 원료로 하여 (메트)아크릴산을 제조하는 방법인 경우, 상기 촉매층에 있어서, 식(II)로 표시되는 조성을 갖는 촉매를 이용하는 것이 바람직하다.



[0076] 식(II) 중, P, Mo, V, Cu 및 O는, 각각 인, 몰리브데넘, 바나듐, 구리 및 산소를 나타낸다. X는 안티모니, 비스무트, 비소, 저마늄, 지르코늄, 텔루륨, 은, 셀레늄, 규소, 텅스텐 및 붕소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Y는 철, 아연, 크로뮴, 마그네슘, 탄탈럼, 코발트, 망가니즈, 바륨, 갈륨, 세륨 및 란타늄으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. Z는 칼륨, 루비듐, 세슘 및 탈륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 원소를 나타낸다. a2, b2, c2, d2, e2, f2, g2 및 h2는 각 원소의 원자 비율을 나타내고, b2=12일 때 a2=0.5~3, c2=0.01~3, d2=0.01~2, e2=0~3, f2=0~3, g2=0.01~3이고, h2는 상기한 각 원소의 원자수를 만족하는 데 필요한 산소의 원자 비율이다.

[0077] 촉매의 형상 및 크기 등에 대해서는 특별히 제한은 없고, 구상, 원기둥상, 링상, 별 형상 등, 통상의 타정 성형기, 압출 성형기, 조립기(造粒機) 등으로 성형된 것을 이용할 수 있다. 또한, 담체에 전술한 조성을 갖는 촉매를 담지한, 담지 촉매를 이용해도 된다.

[0078] 촉매로서는, 복수의 형상의 촉매를 이용해도 되지만, 촉매의 제조 비용의 관점에서, 동일 형상인 것이 바람직하다.

[0079] <산화 반응>

[0080] 본 발명에 있어서, 원료의 산화 반응에 의해 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조하는 방법을, 도 1을 이용하여 설명한다. 원료는 원료 입구부(4)로부터 유입되어, 반응관(2)의 원료 입구측으로부터

공급된다. 그리고 반응관(2)의 외측에 마련된 열매육(8)에 열매를 유통시키는 것에 의해 반응열을 제거하면서, 반응관(2)이 구비하는 촉매층에 원료를 접촉시키는 것에 의해, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조할 수 있다.

[0081] 본 발명의 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조 방법은, 원료의 산화 반응에 있어서 식(1)을 만족시킨다. 식(1)에 있어서, ξ 의 값은, 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 온도 변화의 용이성을 나타낸다. ξ 가 식(1)을 만족시키는 경우, 1층째의 촉매층으로의 촉매의 분배량이 적절하여, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 제조에 적절한 발열 속도와 제열 속도의 비가 된다. 식(1)에 있어서, ξ 의 값의 상한은 $0.24(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W})$ 이하인 것이 바람직하고, $0.12(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W})$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $0.06(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W})$ 이하인 것이 더 바람직하다. 또한 ξ 의 값의 하한은, $0.002(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W})$ 이상인 것이 바람직하다. 이것에 의해, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 생산량에 대한 제조 비용을 억제할 수 있다. ξ 의 값의 하한은 $0.004(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W})$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $0.006(\text{mol} \cdot \text{K}/\text{h}/\text{W})$ 이상인 것이 더 바람직하다.

[0082] 한편, 상기 열교환형 반응기가 복수의 반응관을 갖는 경우, 식(1)을, 상기 복수의 반응관의 총수의 50% 이상에 있어서 만족시키는 것이 바람직하고, 상기 반응관의 총수의 80% 이상에 있어서 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 90% 이상에 있어서 만족시키는 것이 더 바람직하다.

[0083] 상기 반응관의 전체 촉매 충전량에 대한, 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층의 촉매 충전량의 비 τ 는, 식(**)로 표시된다.

[0084] [수학식 4]

$$\tau = m1 / \sum_{k=1}^i mk \dots (**)$$

[0085] 상기 식(**) 중, $m1$ 은 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, mk 는 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 k 층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, k 는 1 이상 i 이하의 정수이다.

[0087] τ 는, $\xi = F \times \tau / (U \times A)$ 가 식(1)을 만족시키는 한에 있어서 특별한 제한은 없지만, 식(2)를 만족시키는 것이 바람직하다.

[0088] $0.25 \leq \tau \leq 0.5 \dots (2)$

[0089] τ 의 값이 0.25 이상인 것에 의해, 반응관의 원료 입구측으로부터 2층째 이후의 촉매층에 있어서의 발열량이 보다 효과적으로 억제된다. 또한, τ 의 값이 0.5 이하인 것에 의해, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 생산성이 향상된다. τ 의 값의 하한은 0.26 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.27 이상인 것이 더 바람직하고, 0.28 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, τ 의 값의 하한은 0.48 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.46 이하인 것이 더 바람직하고, 0.45 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0090] 한편, 상기 열교환형 반응기가 복수의 반응관을 갖는 경우, 식(2)를, 상기 복수의 반응관의 총수의 50% 이상에 있어서 만족시키는 것이 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 80% 이상에 있어서 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 90% 이상에 있어서 만족시키는 것이 더 바람직하다.

[0091] 식(*) 중의 U 는, 상기 반응관에 있어서 상기 1층째의 촉매층 및 상기 열매의 양방이 접하는 부분의 내표면적을 기준으로 한 총괄 전열 계수($\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$)이다. U 의 산출 방법으로서, 산소 21용량% 및 질소 79용량%로 이루어지는 불활성 가스를, 반응관의 외측을 유통하는 열매보다 50°C 낮은 온도로 반응관에 공급하고, 1층째의 촉매층의 미소 영역(이하, 「1층째의 촉매층의 미소 영역」을, 간단히 「미소 영역」이라고도 하는 경우가 있다.)에 있어서의 온도 분포를 측정된 결과로부터 산출할 수 있다. 한편 미소 영역이란, 반응관을 긴 방향으로 20mm로 분할하여 얻어지는 영역을 나타낸다. 여기에서, 미소 영역에 있어서의 반응관의 긴 방향의 온도 변화 $dT1(\text{K})$ 은, 반응관의 외측을 유통하는 열매 온도와 미소 영역에 있어서의 평균 온도의 차를 $dT2(\text{K})$ 로 했을 때, 식(***)에 의해 얻어진다.

[0092] $dT1 = U \times \text{미소 영역이 접하는 반응관의 내표면적}(\text{m}^2) \times dT2 / [\text{불활성 가스의 질량 유량}(\text{g}/\text{s}) \times \text{불활성 가스의 비열}$

(J/g/K)] . . . (***)

- [0093] 식(***)에 의해 산출되는 $dT1$ 과, $dT1$ 의 실측치가 일치하는 U 의 값을, 최소 2승법을 이용하여 구함으로써, U 를 산출할 수 있다. U 는, 인접하는 미소 영역 20점에 대해 얻어진 산술 평균치로 한다. 또한 해당 미소 영역 20점 중, 적어도 1점에 있어서 $dT2$ 가 3°C 이상이 되도록 미소 영역을 설정하는 것으로 한다. 한편 U 를 구할 때는, 원료 대신에 상기 불활성 가스를, 반응관의 외측을 유통하는 열매보다 50°C 낮은 온도로 공급하는 것 이외에는, 상기 산화 반응과 동일한 조건을 이용하는 것으로 한다.
- [0094] U 는, ξ 가 식(1)을 만족시키는 한에 있어서 특별한 제한은 없지만, 촉매층의 발열량을 억제하는 관점에서, $40(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 이상인 것이 바람직하고, $60(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $70(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 이상인 것이 더 바람직하다. 또한 반응기가 고가가 되는 것을 막는 경제적 관점에서, U 는, $400(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 이하인 것이 바람직하고, $300(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $150(\text{W}/\text{m}^2/\text{K})$ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0095] 한편, 상기 열교환형 반응기가 복수의 반응관을 갖는 경우, U 가 상기 규정을, 상기 복수의 반응관의 총수의 50% 이상에 있어서 만족시키는 것이 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 80% 이상에 있어서 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 90% 이상에 있어서 만족시키는 것이 더 바람직하다.
- [0096] U 의 조정 방법으로서, 예를 들어, 열매의 유통 조건의 변경, 질소 가스의 유속의 변경, 1매층에 있어서의 촉매의 비율이나 형상의 변경, 1층째의 촉매층에 있어서의 회석재의 재질이나 형상의 변경, 반응관의 재질, 직경 또는 두께의 변경을 들 수 있다.
- [0097] 식(*) 중의 F 는, 상기 반응관으로의 상기 원료의 공급량(mol/h)이다. 한편, 상기 열교환형 반응기가 복수의 반응관을 갖는 경우, F 는, 상기 복수의 반응관의 1개당의 상기 원료의 공급량(mol/h)이다. F 는, ξ 가 식(1)을 만족시키는 한에 있어서 특별한 제한은 없지만, (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방의 생산성을 유지하는 관점에서, $1(\text{mol}/\text{h})$ 이상인 것이 바람직하고, $2.5(\text{mol}/\text{h})$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $6.5(\text{mol}/\text{h})$ 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 촉매층의 발열량을 억제하는 관점에서, F 는, $20(\text{mol}/\text{h})$ 이하인 것이 바람직하고, $15(\text{mol}/\text{h})$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $10.5(\text{mol}/\text{h})$ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0098] 한편, 상기 열교환형 반응기가 복수의 반응관을 갖는 경우, F 가 상기 규정을, 상기 복수의 반응관의 총수의 50% 이상에 있어서 만족시키는 것이 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 80% 이상에 있어서 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 90% 이상에 있어서 만족시키는 것이 더 바람직하다.
- [0099] 식(*) 중의 A 는, 상기 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층이 접하는 반응관의 내표면적(m^2)이다. A 는, ξ 가 식(1)을 만족시키는 한에 있어서 특별한 제한은 없지만, 촉매층의 발열량을 억제하는 관점에서, $0.03(\text{m}^2)$ 이상인 것이 바람직하고, $0.06(\text{m}^2)$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $0.09(\text{m}^2)$ 이상인 것이 더 바람직하다. 또한, 반응기가 고가로 되는 것을 막는 경제적 관점에서, A 는, $0.6(\text{m}^2)$ 이하인 것이 바람직하고, $0.4(\text{m}^2)$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $0.25(\text{m}^2)$ 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0100] 한편, 상기 열교환형 반응기가 복수의 반응관을 갖는 경우, A 가 상기 규정을, 상기 복수의 반응관의 총수의 50% 이상에 있어서 만족시키는 것이 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 80% 이상에 있어서 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 상기 복수의 반응관의 총수의 90% 이상에 있어서 만족시키는 것이 더 바람직하다.
- [0101] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 원료는, 원료를 포함하는 원료 가스로서 반응관에 공급할 수 있다. 상기 원료 가스 중의 원료 농도는, 1~20용량%가 바람직하고, 3~10용량%가 보다 바람직하다. 한편, 전술한 바와 같이, 본 발명이 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산을 제조하는 방법인 경우의 원료는 프로필렌, 아이소뷰틸렌, tert-뷰탄올, 및 메틸 tert-뷰틸 에터로부터 선택되는 적어도 1종이며, (메트)아크릴산을 제조하는 방법인 경우의 원료는 (메트)아크롤레인이다.
- [0102] 상기 원료 가스는, 산소를 5~15용량% 포함하는 것이 바람직하다. 산소원으로서, 경제성의 관점에서 공기가 바람직하다. 또한 필요하면, 공기에 순산소를 가하여 산소를 부화(富化)시킨 기체 등을 이용해도 된다. 또한 원료 가스는, 수증기를 5~50용량% 포함하는 것이 바람직하다.
- [0103] 한편, 상기 원료 가스는, 상기 원료, 산소 및 수증기를, 질소, 탄산 가스 등의 불활성 가스로 희석한 것이어도 된다. 또한, 상기 원료 가스는, 저급 포화 알데하이드 등의 불순물을 소량 포함하고 있어도 되지만, 그 양은 가

능한 한 적은 것이 바람직하다.

[0104] 상기 원료의 상기 촉매층에 있어서의 공간 속도는, 200~5000h⁻¹이 바람직하다.

[0105] 상기 원료의 산화 반응에 있어서, 반응 압력은 대기압~수 기압이 바람직하다. 또한 상기 반응관의 외측을 유통하는 열매의 온도는 230~450℃가 바람직하다. 상기 열매의 온도의 하한은 250℃ 이상이 보다 바람직하고, 상한은 400℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0106] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 방법에 의해, (메트)아크롤레인 및/또는 (메트)아크릴산의 합성에 있어서 (메트)아크릴산의 선택률을 향상시킬 수 있다.

[0107] **실시예**

[0108] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 들어 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0109] 후술하는 실시예 및 비교예에 있어서, ξ 및 τ 는 각각 이하와 같다.

[0110] [수학식 5]

$$\xi = F \times \frac{(m1 / \sum_{j=1}^i m_j)}{(U \times A)} \cdots (*)$$

[0111]

[0112] 식(*) 중, m1은 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, m_j는 반응관의 원료 입구측으로부터 j층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, j는 1 이상 i 이하의 정수이고, F는 반응관으로의 상기 원료의 공급량(mol/h)이고, A는 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층이 접하는 반응관의 내표면적(m²)이고, U는 반응관에 있어서 1층째의 촉매층 및 열매의 양방이 접하는 부분의 내표면적을 기준으로 한 총괄 전열 계수(W/m²/K)이다.

[0113] [수학식 6]

$$\tau = m1 / \sum_{k=1}^i m_k \cdots (**)$$

[0114]

[0115] 식(**) 중, m1은 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, m_k는 반응관의 원료 입구측으로부터 k층째의 촉매층에 있어서의 촉매 충전량(kg)이고, k는 1 이상 i 이하의 정수이다.

[0116] (촉매의 조성비)

[0117] 각 원소의 원자 비율은, 촉매를 암모니아수에 용해한 성분을 ICP(고주파 유도 결합 플라즈마) 발광 분석법으로 분석하는 것에 의해 구했다.

[0118] 사용 장치: 유도 결합 플라즈마(ICP) 발광 분광 분석 장치(Perkin Elmer사제 Optima 8300 ICP-OES Spectrometer)

[0119] (총괄 전열 계수 U의 산출)

[0120] 총괄 전열 계수 U는, 산소 21용량% 및 질소 79용량%로 이루어지는 불활성 가스를, 반응관의 외측을 유통하는 열매보다 50℃ 낮은 온도로 반응관에 공급하고, 1층째의 촉매층의 미소 영역에 있어서의 온도 분포를 측정하여 결과로부터 산출했다.

[0121] (원료 및 생성물의 분석)

[0122] 원료 및 생성물의 분석은, 가스 크로마토그래피(장치: 시마즈 제작소제 GC-2014, 칼럼: J&W사제 DB-FFAP, 30m × 0.32mm, 막 두께 1.0 μm)에 의해 행했다.

[0123] 또한, 메타크롤레인의 반응률, 생성된 메타크릴산의 선택률, 메타크릴산의 수율은 각각 이하와 같이 정의된다.

[0124] 메타크롤레인 반응률(%) = (β / α) × 100

[0125] 메타크릴산 선택률(%) = (γ / β) × 100

- [0126] 메타크릴산 수율(γ)=(γ / α) \times 100
- [0127] 여기에서, α 는 공급한 메타크롤레인의 물질량(mol), β 는 반응한 메타크롤레인의 물질량(mol), γ 는 생성된 메타크릴산의 물질량(mol)이다.
- [0128] (촉매층에 있어서의 발열량의 평가)
- [0129] 촉매층에 있어서의 발열량을 평가하는 지표로서, 촉매층에 있어서 가장 고온을 나타내는 부분의 온도와, 반응관의 외측을 유통하는 열매의 온도의 차(ΔT_{max})를 이용했다. ΔT_{max} 는, 이하와 같이 측정했다. 촉매층의 온도는, 반응관의 긴 방향에 대해서 수직한 단면의 중심에 설치한 보호관에 삽입한 열전대에 의해 측정했다. 한편, 보호관은 반응계로부터 격리되어 있고, 온도를 측정하는 위치는 삽입하는 열전대의 길이를 조절하여 바꿀 수 있다. 이 때 측정된 촉매층의 온도와 열매의 온도의 차를 ΔT 로 하여, ΔT 분포를 산출했다. 얻어진 ΔT 분포 중에서 최대의 ΔT 를, ΔT_{max} 로 했다.
- [0130] <실시에 1>
- [0131] 도 1에 나타내는, 열매욕을 구비한 다관식 열교환기형 반응기를 이용하여, 하기와 같이 메타크롤레인의 산화 반응에 의해 메타크릴산을 제조했다. 한편, 상기 반응기는, 내부에 내경 27.2mm, 길이 6m의 SUS304계의 반응관을 구비한다.
- [0132] 각 반응관에, 산소를 제외한 조성비가 $P_{1.1}Mo_{12}V_{0.6}Cu_{0.1}Fe_{0.05}Cs_{1.3}$ 이고, 직경 6mm \times 높이 5mm의 원통 형상인 촉매를 이용하여, 2층의 촉매층을 형성했다. 반응관의 원료 입구측으로부터 1층째의 촉매층은, 촉매 1000g과, 희석재로서 직경 5mm의 알루미늄구 250g을 혼합하여 충전했다. 또한 2층째의 촉매층은, 촉매 2500g을 충전했다. 각 촉매층의 길이, 및 τ 의 값을 표 1에 나타낸다. 한편, 반응관의 원료 입구측의 단부와 촉매층 사이에는, 직경 5mm의 알루미늄구로 이루어지는 불활성 물질층을 형성했다.
- [0133] 그 다음에, 반응관의 외측에 마련된 열매욕에 열매를 유통하면서, 메타크롤레인 6.0용량%, 산소 10용량%, 수증기 10용량% 및 질소 74.0용량%로 이루어지는 원료 가스를, 공간 속도 1700h⁻¹으로 반응관에 공급하여 산화 반응을 행했다. 열매로서는, 질산 칼륨 50질량% 및 아질산 나트륨 50질량%로 이루어지는 염 용융물을 이용하고, 열매 온도를 310℃로 했다. 이 때의 메타크롤레인의 공급량 F, 총괄 전열 계수 U, ξ 의 값, 및 메타크롤레인 반응률을 표 1에 나타낸다.
- [0134] 그 후, 열매의 온도를 조정함으로써 반응률을 유지하면서, 40일간의 연속 운전을 실시했다. 연속 운전 중은 정기적으로 촉매층의 온도를 측정하여, ΔT 분포를 산출했다. 연속 운전 기간 중의 ΔT_{max} 는, 1층째의 촉매층에 있어서 31℃, 2층째의 촉매층에 있어서 22℃였다. 또한, 연속 운전 기간 중의 메타크릴산의 평균 선택률은 82%였다.
- [0135] <비교예 1>
- [0136] 실시예 1과 마찬가지로의 다관식 열교환기형 반응기를 이용하여, 하기와 같이 메타크롤레인의 산화 반응에 의해 메타크릴산을 제조했다.
- [0137] 각 반응관에, 실시예 1과 마찬가지로의 촉매를 이용하여, 1층의 촉매층을 형성했다. 촉매층은, 촉매 3500g만을 충전했다. 촉매층의 길이, 및 τ 의 값을 표 1에 나타낸다. 한편, 반응관의 원료 입구측의 단부와 촉매층 사이에는, 실시예 1과 마찬가지로의 불활성 물질층을 형성했다.
- [0138] 그 다음에, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 열매를 유통하면서, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 원료 가스를 공급하여, 산화 반응을 행했다. 메타크롤레인의 공급량 F, 총괄 전열 계수 U, ξ 의 값, 및 메타크롤레인 반응률을 표 1에 나타낸다.
- [0139] 그 후, 열매의 온도를 조정함으로써 반응률을 유지하면서 연속 운전을 실시했지만, 운전 개시 2일 후에 촉매층의 ΔT_{max} 가 200℃가 되어, 운전을 정지하지 않을 수 없게 되었다. 또한, 운전 정지 전의 메타크릴산 선택률은 77%였다.
- [0140] <실시에 2~4 및 비교예 2~3>
- [0141] 하기와 같이, 실시예 1의 반응 결과를 재현하는 시뮬레이션을 제작했다.
- [0142] 촉매층의 형성, 반응 가스의 공급에 대해, 실시예 1과 마찬가지로의 조건을 주어, 반응관 입구로부터 반응관의 긴

방향으로 분할한 미소 영역에 대해, 각 미소 영역의 온도 및 농도에 대한 반응 속도를 산출했다. 얻어진 반응 속도로부터, 반응관의 긴 방향으로 물질 수지식 및 열 수지식을 작성하여, 생성물 출구측에 인접하는 영역에 있어서의 온도, 및 반응관 내에 존재하는 각 화합물의 농도를 산출했다. 이것을, 가장 생성물 출구측의 영역까지 반복하여 행하여, 실시예 1과 마찬가지로의 ΔTmax, 메타크롤레인 반응률 및 메타크릴산 선택률이 얻어지도록, 반응 속도 파라미터의 피팅을 행했다. 한편, 미소 영역에 있어서의 반응관의 긴 방향의 물질량 변화는, 반응관 내에서 일어나는 각 반응의 반응식에 기초하는 화합물의 화학량론 계수와, 체적당의 반응 속도(mol/m³/s)와, 미소 영역의 체적(m³)의 곱을 M1로 했을 때, 반응관 내에서 일어나는 모든 반응에 대한 M1(mol/s)의 총합을 구함으로써 얻어진다. 또한 미소 영역에 있어서의 반응관의 긴 방향의 온도 변화 dT1'(K)는, 반응관의 외측을 유통하는 열매 온도와 미소 영역에 있어서의 평균 온도의 차를 dT2'(K)로 하고, 체적당의 반응 속도(mol/m³/s)와 반응 열량(J/mol)과 미소 영역의 체적(m³)의 곱을 M2(W)로 했을 때, 식(***)'에 의해 얻어진다.

[0143] $dT1'=[U \times \text{미소 영역이 접하는 반응관의 내표면적}(m^2) \times dT2' + \text{반응관 내에서 일어나는 모든 반응에 대해 } M2 \text{의 총합}] / [\text{원료 가스의 질량 유량}(g/s) \times \text{원료 가스의 비열}(J/g/K)] \dots (***)'$

[0144] 제작한 시뮬레이션을 이용하여, 실시예 1과 마찬가지로의 열매 유통 조건으로 했을 때, 실시예 1과 마찬가지로의 ΔTmax, 메타크롤레인 반응률 및 메타크릴산 선택률이 얻어짐을 확인했다.

[0145] 그 다음에, 상기에서 제작한 시뮬레이션을 실시했다. 각 실시예 및 비교예에 있어서의 촉매층의 길이, 촉매의 충전량, τ의 값, U의 값 및 ξ의 값을 표 1에 나타낸다. 한편, 열매의 유통 조건 및 원료 가스의 공급 조건은, 실시예 1과 마찬가지로 했다. 시뮬레이션에 의해 얻어진 ΔTmax, 메타크롤레인 반응률 및 메타크릴산 선택률을 표 1에 나타낸다.

표 1

촉매층의 수 i	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
	1층재	2	2	2	2	1	2
촉매층의 길이 [mm]	1700	1360	2550	1700	5000	1700	1430
	3500	3780	2800	3500	-	3500	3500
	합계	5200	5140	5350	5000	5200	4930
1층재의 내표면적A [m ²]	0.145	0.116	0.218	0.145	0.427	0.145	0.122
촉매층의 길이 [mm]	1000	500	1500	1000	3500	1000	1000
	2500	3000	2000	2500	0	2500	2500
	합계	3500	3500	3500	3500	3500	3500
τ	0.29	0.14	0.43	0.29	1.00	0.29	0.29
메타크롤레인의 공급량F [mol/hr]	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
총괄 전열 계수U [W/m ² /K]	70	70	70	63	70	56	70
ξ [mol · K/h/W]	0.233	0.146	0.233	0.259	0.278	0.292	0.277
메타크롤레인 반응률 [%]	74	74	74	75	74	75	74
촉매층의 Δtmax [°C]	31	29	31	36	200	42	40
	2층재	22	33	25	35	-	41
연속 운전 기간 [일]	40	-	-	-	2	-	-
메타크릴산 선택률 [%]	82	82	82	81	77	79	81

[0146]

[0147] 표 1에 나타내는 바와 같이, 식(1)을 만족시키는 조건에서 메타크롤레인의 산화 반응을 행한 실시예 1은, 비교예보다도 높은 메타크릴산 선택률로 40일간의 연속 운전을 행할 수 있었다. 또한 실시예 2~4도, 안정된 ΔTmax

및 양호한 메타크릴산 선택률을 나타냈다.

[0148] 한편 비교예 1은, 촉매층의 발열량이 급격하게 증가했기 때문에 2일에 운전 정지가 되고, 메타크릴산 선택률도 낮은 결과가 되었다. 또한 비교예 2~3은, 실시예와 비교하여 높은 ΔT_{max} 가 되어, 반응기의 제열 능력에 대해서 1층째의 촉매층에 있어서의 발열량이 큼이 나타났다.

산업상 이용가능성

[0149] 본 발명에 의하면, 열교환형 반응기에 있어서의 반응 폭주를 막고, 또한 반응의 과도한 진행이나 국부적인 촉매 열화를 억제함으로써, 고선택률로 (메트)아크롤레인 및 (메트)아크릴산의 일방 또는 양방을 제조할 수 있기 때문에, 공업적으로 유용하다.

부호의 설명

- [0150]
- 1 · · · 반응기
 - 2 · · · 반응관
 - 3 · · · 방해관
 - 4 · · · 원료 입구부
 - 5 · · · 생성물 출구부
 - 6 · · · 열매 입구부
 - 7 · · · 열매 출구부
 - 8 · · · 열매육
 - 9 · · · 제1 구획 관
 - 10 · · · 제2 구획 관

도면

도면1

