(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0128271
(43) 공개일자 2017년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 5/48 (2006.01) *C07C 11/167* (2006.01)
C07C 7/09 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 5/48 (2013.01)
C07C 11/167 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7024971
(22) 출원일자(국제) 2016년03월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/057162
(87) 국제공개번호 WO 2016/143783
국제공개일자 2016년09월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-046057 2015년03월09일 일본(JP)
JP-P-2015-056589 2015년03월19일 일본(JP)

(71) 출원인
미쯔비시 케미컬 주식회사
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 1방 1고
(72) 발명자
히노이시 히로키
일본 오카야마켄 구라시키시 우시오도리 3쵸메 10 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 내
이와카이 가즈유키
일본 오카야마켄 구라시키시 우시오도리 3쵸메 10 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 내
가메오 히로시
일본 오카야마켄 구라시키시 우시오도리 3쵸메 10 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인태평양

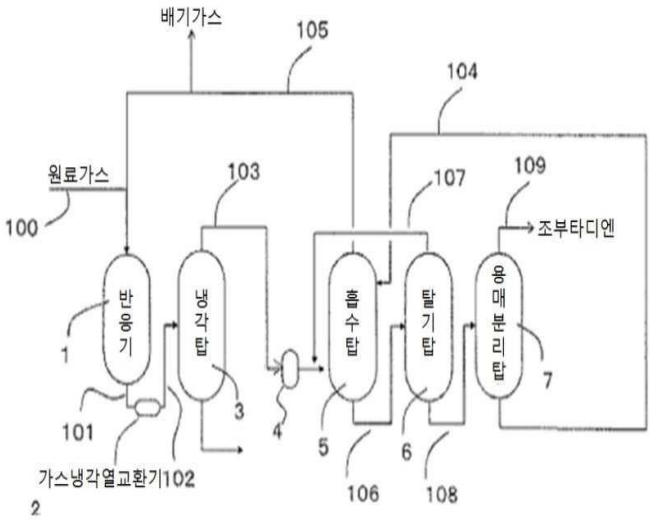
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **공액 디엔의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 촉매 존재 하에서 탄소 원자 수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 산소 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서, 상기 냉각 공정에서는 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기에 의해 냉각하고, 상기 냉각제 중에 용존하는 석출물을 상기 열 교환기 내에 석출시켜 회수하여, 상기 석출물을 회수한 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시키는 공액 디엔의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 7/09 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

촉매 존재 하에서 탄소 원자 수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 산소 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서,

상기 냉각 공정에서는 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후,

상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기에 의해 냉각하고,

상기 냉각제 중에 용존하는 석출물을 상기 열 교환기 내에 석출시켜 회수하여,

상기 석출물을 회수한 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시키는,

공액 디엔의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 냉각제는 물인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 석출물은 9-플루오렌온인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 교환기는 2 개 이상인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 열 교환기는 병렬 및 직렬의 적어도 한쪽으로 늘어서 있는 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 석출물을 석출시키는 열 교환기에서의 액체 선속은 1.0 m/초 이하인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 7

청구항 3 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각탑에 순환시키는 냉각제 중의 9-플루오렌온의 농도는 30 wt ppm 이하인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원료 가스는 에틸렌의 2량화에 의해 얻어지는 1-부텐, 시스-2-부텐 또는 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스, n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분, 또는 중유 유분을 유동 접촉 분해하는 때에 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소를 포함하는 가스인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 9

촉매 존재 하에서 탄소 원자 수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 산소 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서,

상기 냉각 공정에서는 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑으로부터 배출된 냉각제를 냉각기에 의해 냉각시킨 후, 상기 냉각에 의해 석출된 석출물을 분리 장치에 의해 회수하고, 상기 석출물 회수 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시키는, 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 냉각제는 물인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 11

청구항 9 또는 청구항 10에 있어서,

상기 석출물은 9-플루오렌온인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 12

청구항 9 내지 청구항 11 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리 장치는 2 개 이상인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 13

청구항 9 내지 청구항 12 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각기는 열 교환기이고, 상기 냉각기에서의 액체 선속은 1.0 m/초보다 빠른 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 14

청구항 11 내지 청구항 13 중 어느 한 항에 있어서,

상기 냉각탑에 순환시키는 냉각제 중의 9-플루오렌온의 농도는 30 wt ppm 이하인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 15

청구항 9 내지 청구항 14 중 어느 한 항에 있어서,

상기 원료 가스는 에틸렌의 2량화에 의해 얻어진 1-부텐, 시스-2-부텐, 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스, n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분, 또는 중유 유분을 유동 접촉 분해하는 때에 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소를 포함하는 가스인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 16

촉매 존재 하에서 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서,

상기 냉각 공정에서는 물을 냉각제로 하고,

상기 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑으로부터 배출된 냉각제를 열교환기에 의해 냉각하여 상기 냉각탑에 순환시키는 때에,

상기 열교환기를 통과하는 상기 냉각제의 액체 선속을 1.0 m/초 이하로 하여 상기 열 교환기 내에 9-플루오렌온을 퇴적시킴으로써 상기 냉각제로부터 9-플루오렌온을 분리하거나, 또는

상기 열 교환기를 통과하는 상기 냉각제의 액체 선속을 1.0 m/초보다 빠르게 하여 상기 열 교환기를 통과한 후

에 분리 장치에 의해 상기 냉각제로부터 9-플루오렌온을 분리하는 것을 특징으로 하는 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 냉각탑에 순환시키는 냉각제 중의 9-플루오렌온의 농도는 30 wt ppm 이하인 공액 디엔의 제조 방법.

청구항 18

청구항 16 또는 청구항 17에 있어서,

상기 원료 가스는 에틸렌의 2량화에 의해 얻어지는 1-부텐, 시스-2부텐 혹은 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스, n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분, 또는 중유 유분을 유동 접촉 분해하는 때에 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소를 포함하는 가스인 것을 특징으로 하는 공액 디엔의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 공액 디엔의 제조 방법으로서, 특히 n-부텐 등의 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀의 접촉 산화 탈수소 반응에 의해, 부타디엔 등의 공액 디엔을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, n-부텐 등의 모노 올레핀의 접촉 산화 탈수소 반응에 의해 부타디엔 등의 공액 디엔을 제조하는 방법이 알려져 있다. 또한, 생성 가스 중의 고비점 부산물의 분리에 대해서도, 다양한 검토가 이루어지고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허 문헌 1에는, 생성 가스 중에 포함되는 미량의 고비점 부산물을, 탑 내 벽면의 온도가 특정 온도로 보온되고 있는 퀜치탑(냉각탑)에 도입하여 분무수와 접촉시킴으로써 고비점 부산물을 분리하는 발명이 개시되어 있다.

[0004] 특허 문헌 2에는, 반응 생성 가스를 급냉탑(냉각탑)으로 송입하고, 급냉탑의 탑정에 공급하는 냉수에 알칼리성 물질을 주입하는 것에 의해 유기산을 주성분으로 하는 고비점의 부산물을 수상에 용해시킴으로써 제거하는 방법이 개시되어 있다.

[0005] 특허 문헌 3에는, 반응 생성 가스를 급냉탑(냉각탑)으로 송입하고, 유기 아민 수용액이나 방향족계 유기 용매를 급냉제(냉각제)로 이용하는 것에 의해 승화성 고비점 반응 부생물을 제거하는 것이 개시되어 있다.

[0006] 특허 문헌 4에는, 반응 생성 가스의 냉각 공정이, 2 구획 이상을 갖는 급냉탑을 이용하여 알칼리 화합물을 포함하는 순환액을 사용하는 제조 방법이 개시되어 있다. 특허 문헌 5에는, 반응 생성 가스를 예비 냉각한 후, 퀜치탑(냉각탑)에 공급하는 방법이 개시되어 있다. 특허 문헌 6에는, 냉각탑의 탑저액을 벽면에 따라 선회 유동시키는 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본국 특개소60-115531호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특개소61-5030호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2012/157495호

(특허문헌 0004) 일본국 특개2012-67048호 공보

(특허문헌 0005) 일본국 특개2011-1341호 공보

(특허문헌 0006) 일본국 특개2014-198707호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 고비점 부산물이 알칼리 수용액이나 유기 용매 등의 냉각제에 용해되어 반응 가스로부터 제거되었다고 하더라도, 냉각제를 순환시키면 고비점 부산물도 다시 냉각탑에 순환되어, 결과적으로 냉각탑 내에 퇴적하여 오염, 폐색을 일으키게 된다.

[0009] 따라서, 본 발명의 과제는, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀의 산화 탈수소 반응에 의해 공액 디엔을 제조함에 있어서, 고비점 부산물, 그 중에서도 결정성이 높고 배관 등의 폐색의 원인이 될 가능성이 높은, 9-플루오렌온 등을 냉각탑에서 반응 가스로부터 제거하고, 추가로 냉각제로부터도 제거함으로써, 고비점 부산물의 석출에 따른 배관이나 설비의 폐색에 이르지 않고, 보다 안정적으로 부타디엔 등의 공액 디엔을 제조하는 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 반응 가스에 포함되는 고비점 부산물에 대하여 상세하게 검토한 결과, 물을 순환수로 하는 냉각탑에서 종래 불가능이라고 생각되었던 고비점 부산물을 제거할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0011] 나아가, n-부텐 등의 모노 올레핀의 접촉 산화 탈수소 반응에 의해 부타디엔 등의 공액 디엔을 제조하는 방법에 있어서, 반응 생성 가스를, 물을 냉각제로 하는 냉각탑으로 송입하고 냉각하는 때에, 반응 가스의 냉각탑을 특정한 조작 조건으로 조작하는 것, 특히 냉각제의 냉각 조건을 특정한 것으로 하는 것에 의해, 고비점 부산물의 제거가 가능하고, 그 결과 고비점 부산물의 석출에 따른 배관이나 설비의 폐색에 이르지 않고, 보다 안정적으로 부타디엔 등의 공액 디엔의 제조를 실시할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0012] 즉, 본 발명은 다음의 [1] ~ [18] 에 있다.

[0013] [1] 촉매 존재 하에서, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 산소 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응 시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서, 상기 냉각 공정에서는 냉각제를 냉각탑에 공급하여 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기에 의해 냉각하고, 상기 냉각제 중에 용존하는 석출물을 상기 열 교환기 내에 석출시켜 회수하여, 상기 석출물을 회수한 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시키는, 공액 디엔의 제조 방법.

[0014] [2] 상기 냉각제는 물인 상기 [1] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0015] [3] 상기 석출물은 9-플루오렌온인 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0016] [4] 상기 열 교환기는 2 개 이상인 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0017] [5] 상기 열 교환기는 병렬 및 직렬의 적어도 한쪽으로 늘어서 있는 상기 [4] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0018] [6] 상기 석출물을 석출시키는 열 교환기의 액체 선속은 1.0 m/초 이하인 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0019] [7] 상기 냉각탑에 순환시키는 냉각제 중의 9-플루오렌온의 농도는 30 wt ppm 이하인 상기 [3] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0020] [8] 상기 원료 가스는 에틸렌의 이량화에 의해 얻어진 1-부텐, 시스-2-부텐 또는 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스, n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분, 또는 중유 유분을 유동 접촉 분해하는 때에 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소를 포함하는 가스인 상기 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0021] [9] 촉매 존재 하에서, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 산소 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응 시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서,

[0022] 상기 냉각 공정에서는 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 냉각기에 의해 냉각시킨 후, 상기 냉각에 의해 석출된 석출물을 분리 장치에 의해 회수하여, 상기 석출물을 회수한 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시키는, 공액 디엔의 제조 방법.

[0023] [10] 상기 냉각제는 물인 상기 [9] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0024] [11] 상기 석출물은 9-플루오렌온인 상기 [9] 또는 [10] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0025] [12] 상기 분리 장치는 2 개 이상인 상기 [9] 내지 [11] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0026] [13] 상기 냉각기는 열 교환기이고, 상기 냉각기의 액체 선속은 1.0 m/초 보다 빠른 상기 [9] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0027] [14] 상기 냉각탑에 순환시키는 냉각제 중의 9-플루오렌온의 농도는 30 wt ppm 이하인 상기 [11] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0028] [15] 상기 원료 가스는, 에틸렌의 이량화에 의해 얻어진 1-부텐, 시스- 2-부텐, 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스, n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분, 또는 중유 유분을 유동 접촉 분해하는 때에 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소를 포함하는 가스인 상기 [9] 내지 [14] 중 어느 하나에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0029] [16] 촉매 존재 하에서, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스를 분자상 산소 함유 가스에 의해 산화 탈수소 반응 시켜 공액 디엔을 포함하는 반응 생성 가스를 얻는 반응 공정 및 상기 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖는 공액 디엔의 제조 방법으로서,

[0030] 상기 냉각 공정에서는 물을 냉각제로 하고,

[0031] 상기 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기에 의해 냉각하여 상기 냉각탑에 순환시키는 때에,

[0032] 상기 열 교환기를 통과하는 상기 냉각제의 액체 선속을 1.0 m/초 이하로 하여 상기 열 교환기내에 9-플루오렌온을 퇴적시킴으로써 상기 냉각제로부터 9-플루오렌온을 분리하거나, 또는 상기 열 교환기를 통과하는 상기 냉각제의 액체 선속을 1.0 m/초 보다 빠르게 하여 상기 열 교환기를 통과한 후에 분리 장치에 의해 상기 냉각제로부터 9-플루오렌온을 분리하는 것을 특징으로 하는 공액 디엔의 제조 방법.

[0033] [17] 상기 냉각탑에 순환시키는 냉각제 중의 9-플루오렌온의 농도는 30 wt ppm 이하인 상기 [16] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

[0034] [18] 상기 원료 가스는 에틸렌의 이량화에 의해 얻어지는 1-부텐, 시스- 2-부텐 또는 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스, n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분, 또는 중유 유분을 유동 접촉 분해하는 때 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소를 포함하는 가스인 것을 특징으로 하는 상기 [16] 또는 [17] 에 기재된 공액 디엔의 제조 방법.

발명의 효과

[0035] 본 발명에 의하면, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀의 산화 탈수소 반응에 의해 공액 디엔을 제조함에 있어서, 고비점 부산물의 석출에 따른 배관이나 설비의 폐색에 이르지 않고, 보다 안정적으로 부타디엔 등의 공액 디엔의 제조가 가능하게 된다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법의 실시 형태를 나타내는 프로세스 도면이다.

도 2는, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법의 실시 형태로 이용되는 냉각탑의 일례를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 3은, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법의 실시 형태로 이용되는 냉각탑의 일례를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 4는, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법의 실시 형태로 이용되는 냉각탑의 일례를 개략적으로 나타내는 도면이다.

도 5는, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법의 확인 시험에 이용되는 오염 평가 열 교환기 유닛을 나타내는 도면이다.

도 6은, 확인 시험에서의 오염 저항과 액체 선속을 나타내는 도면이다.

도 7은, 확인 시험에서의 오염 저항과 액체 선속을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에서, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법의 실시 형태를 상세하게 설명하지만, 이하에 기재하는 설명은 본 발명의 실시 형태의 일례(대표예)이며, 본 발명은 이들의 내용에 한정되지 않는다.

[0038] 1. 반응 공정

[0039] 본 발명에서는, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스 및 분자상 산소 함유 가스를 촉매층을 갖는 반응기에 공급하고, 산화 탈수소 반응에 의해 대응하는 공액 디엔을 제조한다.

[0040] <탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스>

[0041] 본 발명의 원료 가스는, 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함한다.

[0042] 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀으로는, 예를 들면, 부텐(예를 들면, 1-부텐 및 2-부텐 등의 n-부텐, 및 이소부텐), 펜텐, 메틸부텐 및 디메틸부텐 등의 탄소 원자수가 4 이상, 바람직하게는 탄소 원자수가 4~6의 모노 올레핀을 들 수 있고, 접촉 산화 탈수소 반응에 따른 대응하는 공액 디엔의 제조에 효과적으로 적용할 수 있다. 이 중에서도, n-부텐(예를 들면, 1-부텐 및 2-부텐 등의 n-부텐)으로부터의 부타디엔의 제조에 가장 바람직하게 이용된다.

[0043] 또한, 상기의 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀을 포함하는 원료 가스로는, 분리된 탄소 원자수가 4 이상인 모노 올레핀 그 자체를 사용할 필요는 없고, 필요에 따라서 임의의 혼합물의 형태로 이용할 수 있다.

[0044] 예를 들면, 부타디엔을 얻으려고 하는 경우에는, 고순도의 n-부텐(1-부텐 및 2-부텐의 적어도 한쪽)을 원료 가스로 할 수도 있지만, 전술한 나프타 분해로 부생하는 C4 유분(BB)에서 부타디엔 및 i-부텐(이소부텐)을 분리하여 얻어지는 n-부텐(1-부텐 및 2-부텐의 적어도 한쪽)을 주성분으로 하는 유분(BBSS)이나 n-부탄의 탈수소 또는 산화 탈수소 반응에 의해 생성되는 부텐 유분을 사용할 수도 있다.

[0045] 또한, 에틸렌의 이량화에 의해 얻어지는 고순도의 1-부텐, 시스-2-부텐 또는 트랜스-2-부텐 또는 이들의 혼합물을 함유하는 가스를 원료 가스로서 사용하여도 된다.

[0046] 또한, 이 에틸렌은 에탄 탈수소, 에탄올 탈수 또는 나프타 분해 등의 방법으로 얻어지는 에틸렌을 사용할 수 있다. 또한, 석유 정제 플랜트 등에서 원유를 증류하는 때에 얻어지는 중유 유분을, 유동층의 상태에서 분말상의 고체 촉매를 사용하여 분해하여 저비점의 탄화 수소로 변환하는 유동 접촉 분해(Fluid Catalytic Cracking)로부터 얻어지는 탄소 원자수가 4인 탄화 수소류를 다량으로 포함하는 가스(이하, 「FCC-C4」로 간략히 기재하기도 한다)를 그대로 원료 가스로 하거나, 또는, FCC-C4에서 인 또는 비소 등의 불순물을 제거한 것을 원료 가스로서 사용하여도 된다.

[0047] 또한, 여기서 말하는 주성분이란, 원료 가스에 대하여, 통상적으로 40 체적% 이상이고, 바람직하게는 60 체적% 이상이며, 보다 바람직하게는 75 체적% 이상이고, 특히 바람직하게는 99 체적% 이상을 포함하는 성분을 나타낸다.

[0048] 또한, 본 발명의 원료 가스 중에는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 임의의 불순물을 포함하고 있어도 된다. n-부텐(1-부텐 및 2-부텐)으로부터 부타디엔을 제조하는 경우, 포함하고 있어도 되는 불순물로서 구체적으로는, 예를 들면, 이소부텐 등의 분기형 모노 올레핀 ; 프로판, n-부탄, i-부탄 및 펜탄 등의 포화 탄화 수소 ; 프로필렌, 펜텐 등의 올레핀 ; 1, 2-부타디엔 등의 디엔 ; 메틸 아세틸렌, 비닐 아세틸렌 및 에틸 아세틸렌 등의 아세틸렌류 등을 들 수 있다.

[0049] 상기 불순물의 양은, 통상적으로 40% 이하이고, 바람직하게는 20% 이하이며, 보다 바람직하게는 10% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 이 양이 너무 많으면, 주원료인 1-부텐이나 2-부텐의 농도가 떨어져서 반응이 늦어지거나, 목적 생성물인 부타디엔의 수율이 저하하는 경향이 있다.

[0050] 또한, 본 발명에서, 원료 가스 중의 탄소 원자수가 4 이상인 직쇄형 모노 올레핀의 농도는 특별히 한정되지 않

지만, 통상적으로 50.00~99.99 vol%이고, 바람직하게는 55.00~99.9 vol%이며, 더욱 바람직하게는 60.00~99.9 vol%이다.

[0051] <산화 탈수소 반응 촉매>

[0052] 다음으로, 본 발명에 바람직하게 이용되는 산화 탈수소 반응 촉매에 대하여 설명한다. 본 발명에서 이용하는 산화 탈수소 촉매는, 적어도 몰리브덴, 비스무트 및 코발트를 함유하는 복합 산화물 촉매인 것이 바람직하다. 그리고, 이 중에서도, 하기 일반식(1)로 표시되는 복합 산화물 촉매인 것이 보다 바람직하다.

[0053] $Mo_aBi_bCo_cNi_dFe_eX_fY_gZ_hSi_iO_j$(1)

[0054] 또한, 상기 식 중, X는 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 아연(Zn), 세륨(Ce) 및 사마륨(Sm)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이다. Y는 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 탈륨(TI)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이다. Z는 붕소(B), 인(P), 비소(As) 및 텅스텐(W)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종의 원소이다.

[0055] 또한, a~j는 각각의 원소의 원자비를 나타내고, a=12인 경우, b=0.5~7, c=0~10, d=0~10(단, c+d=1~10), e=0.05~3, f=0~2, g=0.04~2, h=0~3, i=5~48의 범위에 있으며, 또한 j는 다른 원소의 산화 상태를 만족시키는 수치이다.

[0056] 또한, 상기 복합 산화물 촉매는, 이 복합 산화물 촉매를 구성하는 각 성분 원소의 공급원 화합물을 수계 내에서 일체화하여 가열하는 공정을 거쳐 제조하는 방법이 바람직하다. 예를 들면, 상기 각 성분 원소의 공급원 화합물의 전부를 수계 내에서 일체화하여 가열하여도 된다. 또한 공급원 화합물이란, 소정의 성분 원소를 포함하는 화합물이며, 후술 하는 숙성 처리에 의해서, 촉매로서 그 원소를 공급할 수 있는 화합물을 말한다.

[0057] 그 중에서도, 몰리브덴 화합물, 철 화합물, 니켈 화합물 및 코발트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1 종과 실리카를 포함하는 원료 화합물의 수용액 또는 수분산액, 또는 이를 건조하여 얻어진 건조물을 가열 처리하여 촉매 전구체를 제조하는 전공정과, 해당 촉매 전구체, 몰리브덴 화합물 및 비스무트 화합물을 수성 용매와 함께 일체화하여 건조, 소성하는 후공정을 갖는 방법으로 제조하는 것이 바람직하다.

[0058] 상기 방법을 이용하면, 얻어진 복합 산화물 촉매는, 높은 촉매 활성을 발휘하므로, 고수율로 부타디엔 등의 공액 디엔을 제조할 수 있고, 알데히드류의 함유량이 적은 반응 생성 가스를 얻을 수 있다. 또한, 수성 용매란 물, 또는 메탄올 또는 에탄올 등의 물과 상용성을 가지는 유기 용매, 또는 이들 혼합물을 말한다.

[0059] 다음으로, 본 발명의 바람직한 복합 산화물 촉매의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0060] 우선, 본 발명의 복합 산화물 촉매의 제조 방법에 있어서, 상기 전공정에서 이용되는 몰리브덴은, 몰리브덴의 총원자비(a) 중의 일부 원자비(a1)에 상당하는 몰리브덴이고, 상기 후공정에서 이용되는 몰리브덴은, 몰리브덴의 총원자비(a)에서 a1을 제외한 나머지 원자비(a2)에 상당하는 몰리브덴인 것이 바람직하다. 그리고, 상기 a1은 $1<a1/(c+d+e)<3$을 만족하는 값인 것이 바람직하고, 또한, 상기 a2는 $0<a2/b<8$을 만족하는 값인 것이 바람직하다.

[0061] 상기 성분 원소의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 성분 원소의 산화물, 질산염, 탄산염, 암모늄염, 수산화물, 카르복실산염, 카르복실산 암모늄염, 할로겐화 암모늄염, 수소산, 아세틸아세토네이트 및 알콕시드 등을 들 수 있고, 그 구체적인 예로는, 하기와 같은 것을 들 수 있다.

[0062] Mo의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 파라몰리브덴산 암모늄, 삼산화 몰리브덴, 몰리브덴산, 인몰리브덴산 암모늄 및 인몰리브덴산 등을 들 수 있다.

[0063] Fe의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 제2철, 황산 제2철, 염화 제2철 및 아세트산 제2철 등을 들 수 있다. Co의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 코발트, 황산 코발트, 염화 코발트, 탄산 코발트 및 아세트산 코발트 등을 들 수 있다.

[0064] Ni의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 니켈, 황산 니켈, 염화 니켈, 탄산 니켈 및 아세트산 니켈 등을 들 수 있다. Si의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 실리카, 입상 실리카, 콜로이달 실리카 및 흄드 실리카 등을 들 수 있다.

[0065] Bi의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 염화 비스무트, 질산 비스무트, 산화 비스무트 및 차탄산 비스무트 등을 들 수 있다. 또한, X 성분(Mg, Ca, Zn, Ce 및 Sm의 1 종 또는 2 종 이상)이나 Y 성분(Na, K, Rb, Cs 및 TI의 1

종 또는 2 종 이상)을 고용시킨, Bi와 X 성분이나 Y 성분과의 복합 탄산염 화합물로서 공급할 수도 있다.

[0066] 예를 들면, Y 성분으로서 Na를 이용한 경우, Bi와 Na의 복합 탄산염 화합물은, 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨의 수용액 등에, 질산 비스무트 등의 수용성 비스무트 화합물의 수용액을 적하하여 혼합하고, 얻어진 침전을 수세, 건조함으로써 제조할 수 있다.

[0067] 또한, Bi와 X 성분의 복합 탄산염 화합물은, 탄산암모늄 또는 중탄산암모늄의 수용액 등에, 질산 비스무트 및 X 성분의 질산염 등의 수용성 화합물로부터 이루어지는 수용액을 적하하여 혼합하고, 얻어진 침전을 수세, 건조함으로써 제조할 수 있다.

[0068] 상기 탄산암모늄 또는 중탄산암모늄을 대신하여, 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨을 이용하는 경우 Bi, Na 및 X 성분의 복합 탄산염 화합물을 제조할 수 있다. 그 외의 성분 원소의 공급원 화합물로는, 하기의 것을 들 수 있다.

[0069] K의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 칼륨, 황산칼륨, 염화 칼륨, 탄산칼륨 및 아세트산 칼륨 등을 들 수 있다. Rb의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 루비듐, 황산 루비듐, 염화 루비듐, 탄산 루비듐 및 아세트산 루비듐 등을 들 수 있다.

[0070] Cs의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 세슘, 황산 세슘, 염화 세슘, 탄산 세슘 및 아세트산 세슘 등을 들 수 있다. TI의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 제1탈륨, 염화 제1탈륨, 탄산 탈륨 및 아세트산 제1탈륨 등을 들 수 있다.

[0071] B의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 붕사, 붕산 암모늄 및 붕산 등을 들 수 있다. P의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 인몰리브덴산 암모늄, 인산 암모늄, 인산 및 오산화인 등을 들 수 있다.

[0072] As의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 디아르세노18몰리브덴산 암모늄 및 디아르세노18텅스텐산 암모늄 등을 들 수 있다. W의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 파라텅스텐산 암모늄, 삼산화 텅스텐, 텅스텐산 및 인텅스텐산 등을 들 수 있다.

[0073] Mg의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 마그네슘, 황산마그네슘, 염화 마그네슘, 탄산 마그네슘 및 아세트산 마그네슘 등을 들 수 있다. Ca의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 칼슘, 황산칼슘, 염화 칼슘, 탄산 칼슘 및 아세트산 칼슘 등을 들 수 있다.

[0074] Zn의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 아연, 황산아연, 염화 아연, 탄산 아연 및 아세트산 아연 등을 들 수 있다. Ce의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 세륨, 황산 세륨, 염화 세륨, 탄산 세륨 및 아세트산 세륨 등을 들 수 있다.

[0075] Sm의 공급원 화합물로는, 예를 들면, 질산 사마륨, 황산 사마륨, 염화 사마륨, 탄산 사마륨 및 아세트산 사마륨 등을 들 수 있다.

[0076] 전공정에서 이용되는 원료 화합물의 수용액 또는 수분산액은, 촉매 성분으로서 적어도 몰리브덴(총원자비a 중의 a1에 상당함), 철, 니켈 및 코발트의 적어도 한쪽 및 실리카를 포함하는 수용액, 물 슬러리 또는 케이크이다.

[0077] 이 원료 화합물의 수용액 또는 수분산액의 조제는, 공급원 화합물의 수성계에서의 일체화에 의해 실시된다. 여기서, 각 성분 원소의 공급원 화합물의 수성계에서의 일체화란, 각 성분 원소의 공급원 화합물의 수용액 또는 수분산액을 일괄적으로 또는 단계적으로 혼합 및 숙성 처리 중 적어도 한쪽을 실시하는 것을 말한다.

[0078] 즉, (i) 상기의 각 공급원 화합물을 일괄하여 혼합하는 방법, (ii) 상기의 각 공급원 화합물을 일괄하여 혼합하고, 그리고 숙성 처리를 하는 방법, (iii) 상기의 각 공급원 화합물을 단계적으로 혼합하는 방법, (iv) 상기의 각 공급원 화합물을 단계적으로 혼합·숙성 처리를 반복하는 방법, 및 (i)~(iv)를 조합하는 방법 모두가 각 성분 원소의 공급원 화합물의 수성계에서의 일체화의 개념에 포함된다.

[0079] 여기서, 숙성이란, 공업 원료 또는 반제품을 일정 시간 또는 일정 온도 등의 특정 조건 하에서 처리하고, 필요로 하는 물리성, 화학성의 취득, 상승 또는 소정 반응의 진행 등을 도모하는 조작을 말하고, 일정 시간이란, 통상적으로 10 분 ~ 24 시간의 범위이고, 일정 온도란 통상적으로 실온 ~ 수용액 또는 수분산액의 비점의 범위를 말한다.

[0080] 상기의 일체화의 구체적인 방법으로는, 예를 들면, 촉매 성분으로부터 선택된 산성염을 혼합하여 얻어진 용액과, 촉매 성분으로부터 선택된 염기성염을 혼합하여 얻어진 용액을 혼합하는 방법 등을 들 수 있고, 구체적

인 예로서 몰리브덴 화합물의 수용액에 철 화합물과, 니켈 화합물 및 코발트 화합물 중 적어도 한쪽의 혼합물을 가온 하에 첨가하여, 실리카를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.

[0081] 이렇게 얻어진 실리카를 포함하는 원료 화합물의 수용액 또는 수분산액을 60~90℃로 가온하고, 숙성한다. 여기서, 숙성이란 상기 촉매 전구체용 슬러리를 소정의 온도로 소정 시간, 교반하는 것을 말한다. 이 숙성에 의해, 슬러리의 점도가 상승하고, 슬러리 중의 고체 성분의 침강이 완화되어, 특히 다음의 건조 공정에서의 성분의 불균일화의 억제에 효과적이며, 얻어지는 최종 제품인 복합 산화물 촉매의 원료 전화율이나 선택율 등의 촉매 활성이 보다 양호해진다.

[0082] 상기 숙성에 있어서의 온도는, 통상적으로 60~100℃이고, 60~90℃이 바람직하며, 70~85℃가 보다 바람직하다. 숙성 온도를 60℃ 이상으로 함으로써, 숙성의 효과가 충분히 발휘되어, 양호한 활성이 얻어진다. 한편, 90℃ 이하로 함으로써, 숙성 시간 중의 물의 증발을 억제하여, 공업적인 실시에 유리하다. 또한, 100℃ 이하로 함으로써, 용해조에 내압 용기가 불필요하게 되고, 또한, 핸들링이 복잡하게 되는 것을 억제하여, 경제성 및 조작성의 면에서 현저하게 불리해지는 것을 방지할 수 있다.

[0083] 상기 숙성에 소요되는 시간은 2~12 시간이 바람직하고, 3~8 시간이 보다 바람직하다. 숙성 시간을 2 시간 이상으로 함으로써, 촉매의 활성 및 선택성이 충분히 발현된다. 한편, 12 시간 이하로 함으로써, 숙성 효과가 증대되어, 공업적인 실시에 유리하다.

[0084] 상기 교반 방법으로는, 임의의 방법을 채용할 수 있고, 예를 들면, 교반 날개를 갖는 교반기에 의한 방법, 및 펌프에 의한 외부 순환에 따른 방법 등을 들 수 있다.

[0085] 숙성된 슬러리는, 그 상태로, 또는 건조한 후에, 가열 처리를 실시한다. 건조하는 경우의 건조 방법 및 얻어지는 건조물의 상태에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 통상의 스프레이 드라이어, 슬러리 드라이어 또는 드럼 드라이어 등을 이용하여 분말상의 건조물을 얻어도 된다. 또한, 통상적인 상자형 건조기, 터널형 소성로를 이용하여 블록상 또는 플레이크상의 건조물을 얻어도 된다.

[0086] 상기의 원료염 수용액 또는 이를 건조하여 얻어진 과립 또는 케이크상의 것은, 공기 중에서 통상적으로 200~400℃, 바람직하게는 250~350℃의 온도 영역에서 단시간의 열처리를 실시한다. 이때의 노의 형식 및 그 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 통상적인 상자형 가열로, 터널형 가열로 등을 이용하여 건조물을 고정시킨 상태에서 가열하여도 되고, 또한, 로터리 킬른 등을 이용하여 건조물을 유동시키면서 가열하여도 된다.

[0087] 가열 처리 후에 얻어진 촉매 전구체의 작열 감량은, 0.5~5 중량%인 것이 바람직하고, 1~3 중량%인 것이 보다 바람직하다. 작열 감량을 이 범위로 함으로써, 원료 전화율이나 선택율이 높은 촉매를 얻을 수 있다.

[0088] 또한 작열 감량은, 다음의 식에 의해 주어지는 값이다.

[0089] 작열 감량(%) = [(W0-W1)/W0] X 100

[0090] W0 : 촉매 전구체를 150℃에서 3 시간 건조하여 부착 수분을 제외한 것의 중량(g).

[0091] W1 : 부착 수분을 제외한 상기 촉매 전구체를 추가로 500℃에서 2 시간 열처리를 실시한 후의 중량(g).

[0092] 상기의 후공정에서는, 상기의 전공정에서 얻어지는 촉매 전구체와 몰리브덴 화합물(총원자비a로부터 a1 상당을 공제한 나머지의 a2 상당)과 비스무트 화합물의 일체화를 수성 용매 하에 실시한다. 이때, 암모니아수를 첨가하는 것이 바람직하다. X, Y, Z 성분의 첨가도 이 후공정에서 실시하는 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 본 발명의 비스무트 공급원 화합물은, 물에 난용성 내지 불용성의 비스무트이다. 이 화합물은, 분말의 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 촉매 제조 원료로서의 이들 화합물은 분말보다 큰 입자이어도 되지만, 그러한 열 확산이 이루어지는 가열 공정을 고려하면 작은 입자인 것이 바람직하다. 따라서, 원료로서의 이들 화합물이 이와 같이 입자가 작은 것이 아닌 경우에는, 가열 공정 전에 분쇄를 실시하는 것이 바람직하다.

[0094] 다음으로, 얻어진 슬러리를 충분히 교반한 후, 건조한다. 이와 같이 얻어진 건조품을 압출 성형, 타정 성형 또는 담지 성형 등의 방법에 의해 임의의 형상으로 부형한다. 다음으로, 이를 바람직하게는 450~650℃의 온도 조건에서 1~16 시간 정도 최종 열처리를 실시한다. 이상과 같이 함으로써, 고활성이고, 목적으로 하는 산화 생성물을 높은 수율로 제공하는 복합 산화물 촉매를 얻을 수 있다.

[0095] <분자상 산소 함유 가스>

[0096] 본 발명의 분자상 산소 함유 가스란, 분자상 산소가, 통상적으로 10 용량% 이상이고, 바람직하게는 15 용량% 이

상이며, 더욱 바람직하게는 20 용량% 이상 포함되는 가스를 말하고, 구체적으로, 바람직하게는 공기이다. 또한 분자상 산소 함유 가스를 공업적으로 준비하기 위해 필요한 비용이 증가한다는 관점에서, 분자상 산소의 함유량의 상한으로는, 통상적으로 50 용량% 이하이고, 바람직하게는 30 용량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 25 용량% 이하이다. 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 분자상 산소 함유 가스에는, 임의의 불순물을 포함하고 있어도 된다.

[0097] <가스 공급>

[0098] 본 발명에서는, 반응기에 원료 가스를 공급함에 있어서, 원료 가스와 분자상 산소 함유 가스를 혼합하고, 그 혼합된 가스(이하, '혼합 가스'로 기재하기도 한다)를 반응기에 공급할 필요가 있다. 또한 본 발명의 혼합 가스 중의 원료 가스의 비율은, 통상적으로 3.0 용량% 이상이고, 바람직하게는 5.0 용량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 6.0 용량% 이상이다. 이 하한치가 커질수록, 반응기의 크기를 작게 할 수 있으므로 건설비 및 운전에 필요한 비용이 감소하는 경향이 있다. 한편, 상한은, 통상적으로 25.0 용량% 이하이고, 바람직하게는 20.0 용량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 18.0 용량% 이하이다. 이 상한치가 작아질수록, 고비점 부산물의 생성이 감소하는 경향이 있어 바람직하다.

[0099] 또한, 상기 혼합 가스 중의 n-부텐(1-부텐 및/또는 2-부텐 등의 n-부텐) 등의 탄소 수가 4 이상인 직쇄상 모노올레핀의 비율은, 통상적으로 1.0 용량% 이상이고, 바람직하게는 3.0 용량% 이상이며, 더욱 바람직하게는 5.0 용량% 이상이다. 한편, 상한은, 통상적으로 20.0 용량% 이하이고, 바람직하게는 16.0 용량% 이하이며, 보다 바람직하게는 14.0 용량% 이하이다. 이 비율이 1.0 용량%를 하회하면 얻어지는 공액 디엔의 양이 줄어들기 때문에 바람직하지 않다. 또한, 이 비율이 커질수록, 얻어지는 공액 디엔의 양은 증가하지만, 코킹이 발생하기 쉬워지므로 그 상한은 14.0 용량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0100] <반응기>

[0101] 본 발명의 산화 탈수소 반응에 이용되는 반응기는 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 예를 들면, 관형 반응기, 조형(槽型) 반응기 및 유동상(流動床) 반응기를 들 수 있다. 바람직하게는 고정상(固定床) 반응기이며, 보다 바람직하게는 고정상의 다관식 반응기나 플레이트식 반응기이고, 가장 바람직하게는 고정상의 다관식 반응기이다.

[0102] <반응 조건>

[0103] 본 발명의 산화 탈수소 반응은 발열 반응이며, 반응에 의해 온도가 상승하지만, 본 발명에서의 반응 온도는 통상적으로 250~450℃, 바람직하게는 320~420℃의 범위에서 조정된다. 이 온도가 커질수록, 촉매의 활성이 급격하게 저하되기 쉬운 경향이 있고, 작아질수록, 목적 생성물인 공액 디엔의 수율이 저하되는 경향이 있다. 반응 온도는, 열 매체(예를 들면, 디벤질 톨루엔 및 아질산염 등)를 사용하여 제어할 수 있다. 또한 여기서 말하는 반응 온도는 열 매체의 온도이다.

[0104] 또한, 본 발명에서의 반응기 내의 온도는, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 250~450℃이고, 바람직하게는 320~450℃이며, 더욱 바람직하게는 340~440℃이다. 촉매층의 온도를 450℃ 이하로 함으로써, 반응을 계속 진행함에 따라 급격하게 촉매의 활성이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 한편, 촉매층의 온도를 250℃ 이상으로 함으로써, 목적 생성물인 공액 디엔의 수율이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 반응기 내의 온도는, 반응 조건에 의해 결정되지만, 촉매층의 희석율이나 혼합 가스의 유량 등으로 제어할 수 있다. 또한, 여기서 말하는 반응기 내의 온도란, 반응기 출구에서의 생성 가스의 온도, 또는 촉매층을 가지는 반응기의 경우에는 그 촉매층의 온도이다.

[0105] 본 발명의 반응기 내의 압력은, 특별히 한정되지 않지만, 하한은, 통상적으로 0 MPaG 이상이고, 바람직하게는 0.001 MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.01 MPaG 이상이다. 이 값이 커질수록 반응기에 반응 가스를 다량으로 공급할 수 있는 장점이 있다. 한편, 상한은 통상적으로 0.5 MPaG 이하이고, 바람직하게는 0.3 MPaG 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.1 MPaG 이하이다. 이 값이 작아질수록 폭발 범위가 좁아지는 경향이 있다.

[0106] 본 발명에 있어서의 반응기의 체류 시간은 특별히 한정되지 않지만, 하한은, 통상적으로 0.36 초 이상이고, 바람직하게는 0.80 초 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.90 초 이상이다. 이 값이 커질수록 원료 가스 중의 모노 올레핀의 전화율이 높아지는 장점이 있다. 한편, 상한은, 통상적으로 3.60 초 이하이고, 바람직하게는 2.80 초 이하이며, 더욱 바람직하게는 2.50 초 이하이다. 이 값이 작아질수록 반응기가 작아지는 경향이 있다.

[0107] 2. 냉각 공정('급냉 공정'으로 기재하기도 한다)

[0108] 본 발명에서의 제 1 발명에 대해 설명한다. 제 1 발명에서는, 상기 반응 공정으로 얻어진 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정을 갖지만, 상기 냉각 공정에서는, 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기에 의해 냉각하고, 상기 냉각제 중에 용존하는 석출물을 상기 열 교환기 내에 석출시켜 회수하고, 상기 석출물을 회수한 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시킨다. 냉각제로는 물이 바람직하다.

[0109] <냉각탑>

[0110] 본 발명의 냉각탑은 냉각제를 이용하여 반응 생성 가스를 급속히 냉각하는 것을 목적으로 한다. 따라서, 본 발명의 냉각탑은 급냉탑 또는 퀜치탑으로 기재하기도 한다. 또한, 냉각제를 급냉제로 기재하기도 한다.

[0111] 본 발명에 있어서, 반응 생성 가스를 냉각탑으로 송입하고, 냉각제로서의 물을 냉각탑에 공급하며, 통상적으로는 이들을 향류 접촉시켜 가스 온도를 저하시키지만, 이 경우, 반응 생성 가스를 바람직하게는 40℃ 이하, 보다 바람직하게는 30℃ 이하까지 냉각한다. 환언하면, 냉각탑의 탑정의 온도를 바람직하게는 40℃ 이하로 하고, 보다 바람직하게는 30℃ 이하로 한다.

[0112] 이렇게 함으로써, 플루오렌온 등의 고비점 부산물이 배관이나 냉각탑에 뒤따르는 설비 내에 석출되는 등의 문제를 일으키기 어렵게 할 수 있다. 예를 들면, 냉각탑의 탑정의 발출관 내에 오염물이 축적되거나, 냉각된 생성 가스를 흡수탑에 공급하는 때에 압축기의 내부에 오염물이 축적되면, 압축기의 토출 압력이 저하되는 등의 문제를 일으키는 경우가 있다.

[0113] 또한, 반응 생성 가스를 냉각탑에 송입하는 때에, 미리 가스 냉각 열 교환기에 의해 냉각하여 온도를 내려 두는 것이 바람직하다. 반응 가스의 온도가 높으면 냉각탑에서 가스를 냉각하기 위해 필요한 냉동기 등의 부하가 커져서 비용이 증가하는 경향이 있다. 한편, 반응 가스 온도를 너무 내리면, 가스 냉각 열 교환기에서 고비점 부산물이 석출될 우려가 있다. 냉각탑에 도입하는 가스의 온도는 바람직하게는 300℃~130℃이고, 보다 바람직하게는 280℃~221℃이다.

[0114] 냉각탑은 냉각 구획이 2 구획 이상인 것이 바람직하고, 3 구획 이상인 것이 보다 바람직하다. 구획 수의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 공정 비용이나 냉각 효과 등을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다. 냉각탑에 공급되는 냉각제로서의 물의 온도는, 생성 가스 온도, 생성 가스와 물의 비율 등에 의해 결정되지만, 통상적으로 10~90℃이고, 바람직하게는 10~70℃이며, 보다 바람직하게는 10~60℃이다.

[0115] 본 발명의 방법에서는, 복수의 냉각 구획에 대하여, 물을 냉각제로서 냉각탑에 공급하고, 각각의 구획의 최하단에서 발출(拔出)된 냉각제로서의 물은, 통상적으로는, 발출 위치보다 상부로 순환되어(순환수), 반응 생성 가스의 냉각과 반응 부생성물의 제거를 실시한 후, 필요에 따라 각 구획의 발출액이 되지만, 본 발명에서는 냉각탑의 복수의 구획의 최하부 이외의 냉각 구획에 대해서는, 해당 냉각제를 열 교환기에서 적절한 온도, 통상적으로 10~90℃, 바람직하게는 10~70℃, 보다 바람직하게는 10~60℃에서 냉각하여 순환시킨다.

[0116] 또한, 냉각탑의 최하부의 냉각 구획으로부터 발출된 냉각제로서의 물(미량의 플루오렌온이 용해되어 있다)은, 그 일부를 냉각하지 않고 냉각탑에 순환시켜 잔부를 계외로 퍼지(PURGE)하는 것이, 고비점 부산물의 석출을 억제하는 관점에서 바람직하다.

[0117] 냉각제로서의 물 및 순환수는, pH3 ~ pH11인 것이 바람직하고, pH6 ~ pH8인 것이 보다 바람직하다. 또한, 물인 것이 바람직하고, pH6 ~ pH8의 물인 것이 보다 바람직하다. 냉각탑의 순환수의 유량은 반응 생성 가스를 냉각하는 온도, 제거해야 할 부생물의 양, 냉각탑의 크기나 단수에 따라 적절히 설정하면 된다.

[0118] 상기 순환수를 냉각하는 열 교환기로는, 예를 들면, 다관식 열 교환기, 플레이트식 열 교환기 및 스파이럴식 열 교환기 등을 들 수 있지만, 이 중에서도 다관식 열 교환기가 바람직하다. 다관식 열 교환기를 이용하는 경우에는, 관측에 순환수(냉각제)를 흘리고, 동측(胴側)에 냉각 매체(예를 들면 물 또는 브라인)를 흘리는 것이 바람직하다. 다관식 열 교환기에서의 관측의 순환수와 동측의 냉각 매체의 온도차는 70~20℃인 것이 바람직하다.

[0119] 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온은 통상적으로, 물에 난용성이지만, 그 생성량이 적고, 또한, 완전히 물에 불용인 것은 아니기 때문에, 냉각제와 반응 생성 가스를 접촉시킴으로써, 9-플루오렌온을 냉각제로서의 물에 용해시킬 수 있다. 그 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기 등에 의해 냉각함으로써, 냉각제 중에 용존하는 9-플루오렌온을 석출물로서 석출시킬 수 있다. 석출된 9-플루오렌온은 상기 열 교환기 등에 의해, 냉각제로부터 분리시킬 수 있다.

[0120] 즉, 고비점 부산물의 물에 대한 용해도의 차이를 이용하여 분리하는 것이 가능하다. 구체적으로는, 냉각 정석을

상정하면 액의 유량 F(kg/h)와 정석기의 입구-출구의 용해도의 차이 ΔC(wt%)를 곱한 F X ΔC / 100이 단위시간당의 석출량이 된다.

[0121] 제 1 발명의 바람직한 태양으로는, 상기 열 교환기를 병렬로 2 개 이상 가지는 것이다. 이로 인해 상기 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온을 상기 열 교환기의 전열면에 석출시키고, 해당 열 교환기를 교환 사용하여, 사용하지 않는 열 교환기를 청소함으로써, 효율적으로 상기 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온을 제거할 수 있다(도 2 참조).

[0122] 또 다른 바람직한 태양으로는, 상기 열 교환기를 1 기 및 바이패스 배관을 갖고, 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기에 통과시키거나, 또는 경우에 따라서는 열 교환기 및 바이패스 배관에 통과시켜서, 9-플루오렌온을 열 교환기 내로 석출시켜서 회수한다. 상기 열 교환기의 청소 중에는, 바이패스 배관에 통액시킨다(도 3 참조).

[0123] 이러한 경우, 해당 열 교환기를 통과하는 해당 냉각제(순환수)의 액체 선속은 바람직하게는 1.0 m/초 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5m/초 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.2m/초 이하이다. 이렇게 함으로써, 해당 열 교환기 내에 석출되는 상기 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온의 양이 증가하고, 상기 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온의 제거 효율이 향상된다. 또한, 상기 액체 선속을 변경하는 방법으로는, 예를 들면, 열 교환기의 튜브 지름을 변경하는 등의 공지의 방법을 이용할 수 있다.

[0124] 순환수의 액체 선속을 1.0 m/초 이하로 함으로써, 순환수가 현탁하기 어려워지고, 고비점 부산물이 열 교환기 내에 석출되기 용이해져서, 순환수 중에 부유하여 냉각탑에 순환하는 것을 막을 수 있다. 이에 의해, 냉각탑에 순환하는 고비점 부산물이 증가하고 배관 또는 냉각탑 내에 퇴적되는 것을 억제하여, 오염이나 폐색을 방지할 수 있다.

[0125] 냉각탑의 냉각 구획으로는 2~3 구획을 갖는 것이 바람직하고, 최하부 이외의 냉각 구획에 있어서, 상기 열 교환기를 2 개 이상 가지는 것이 바람직하고, 병렬 및 직렬의 적어도 한쪽으로 2 개 이상 가지는 것이 보다 바람직하다. 또한, 반응 생성 가스를 냉각 공정으로 40℃ 이하로 냉각하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 35~10℃, 더욱 바람직하게는 30~20℃이다.

[0126] 이에 의해, 상기 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온이 냉각탑의 탑정에서 증산하는 것을 저감시킬 수 있고, 냉각탑의 탑정으로부터의 유출 가스가 통과하는 배관이나 펌프 등에 퇴적되는 것을 억제할 수 있다.

[0127] 열 교환기 내에서 석출시킨 고비점 부산물은, 미량이기 때문에, 열 교환기의 전열계수를 현저하게 저하시키지 않고, 통상적인 정기 수리까지 가동시켜도 된다. 이 경우, 열 교환기 내에서 석출시킨 고비점 부산물은, 운전을 정지하는 때에 제거한다.

[0128] 또는, 열 교환기 내에 석출시킨 고비점 부산물에 의해 열 교환기의 전열계수가 저하된 경우에는, 병렬로 설치한 예비의 열 교환기를 설치하여 교환하거나, 또는 바이패스 배관에 통액하는 동안에 열 교환기를 세정함으로써 연속적인 운전을 실시하는 것이 가능하다. 정지된 열 교환기는 고비점 부산물을 제거하고, 다음의 교환까지 대기하는 태양도 바람직하다.

[0129] 또한, 제 1 발명에 있어서, 반응 생성 가스와의 접촉 후에 냉각탑에서 배출된 냉각제를 열 교환기 등의 냉각기에 의해 예비 냉각하고, 그 후, 예비 냉각된 냉각기와 다른 열 교환기 내의 냉각제 중에 용존하는 석출물을 석출시키는 것도 바람직하다. 예비 냉각용의 냉각기 내를 통과하는 냉각제의 선속도는, 석출물의 퇴적 억제를 위해 1.0 m/초 보다 빠른 것이 바람직하다.

[0130] 제 1 발명은, 열 교환기를 낮은 액체 선속으로 이용하여 순환수를 냉각하고, 또한 고비점 부산물을 열 교환기에서 석출시켜서 순환수로부터 분리하는 발상을 얻은 것으로부터 고비점 부산물의 분리를 가능하게 한 것이다.

[0131] 열 교환기에서 석출시키는 고비점 부산물의 순환수(냉각탑에 순환시키는 냉각제) 중의 농도는, 반응에서의 생성량, 냉각탑의 조건에 의해 변하므로, 일괄적으로 상정할 수는 없지만, 본 발명자들의 검토에 의하면, 순환수(냉각탑에 순환시키는 냉각제) 중의 9-플루오렌온의 농도를 바람직하게는 30 wt ppm 이하인 것으로 함으로써 냉각탑의 오염을 효율적으로 방지할 수 있다.

[0132] 제 1 발명의 바람직한 태양을 도 2를 참조하면서 이하에서 구체적으로 설명하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0133] 도 2는, 본 실시 형태의 공액 디엔의 제조 방법으로 사용되는 냉각탑의 일례를 나타낸다. 이 냉각탑은 3 구획을 갖는 예이며, 중단에 침니(22A)가 설치되어 있다. 트레이(20A)가 1 구획, 트레이(20B)가 1 구획, 물 분무장치(23) 하부의 공간이 1 구획이 된다. 침니(22A)는 중앙부에서 개구되어 있고, 해당 개구부에는 위로 돌출된 보가

설치되어 있다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 순환되는 순환수는 침니(22A) 상에 일체가 되어 설치되어 있는 트레이에 모이고, 순환로로 유출된다.

[0134] 유출된 순환수는 열 교환기(21A)에 공급되고 소망하는 온도까지 냉각된 후, 순환 사용된다. 이때, 반응 생성 가스 중에 포함되는 수분이 냉각탑에서 냉각되는 것에 의해 응축되고, 침니 보 내의 액체의 위치가 높아지므로, 액체의 위치가 일정하게 유지되도록 연속적으로 발출을 실시하고, 발출된 물은 침니 아래의 구획으로 송액하거나(도시하지 않음), 또는 액체 순환 유로의 도중에 탱크 등(도시하지 않음)을 설치하고, 탱크 등 의 액체 위치가 일정하게 되도록 폐수 처리 설비 등의 계외로 발출하여도 된다.

[0135] 열 교환기(21A)에서 순환수를 냉각시킴으로써, 9-플루오렌온 등의 고비점 부산물이 열 교환기 냉각면에 석출된다. 석출량이 많아지면 냉각 효율이 저하되거나 순환수가 흐르기 어려워지므로, 열 교환기 (21A)에서 (21B)로 순환수의 유로를 변경한다.

[0136] 열 교환기(21A)의 냉각면에 석출된 고비점 부산물은 공지의 방법으로 제거하는 것이 가능하다. 예를 들면, 냉각면의 부착물을 브러쉬로 제거하거나, 고압 수세, 또는 부착물의 융점 이상으로 가온하여 용해시키는 것 등을 들 수 있다. 또한, 예를 들면, 적절한 용매를 이용하여 세정하는 것도 가능하다. 그리고, 열 교환기(21B)의 냉각면에 고비점 부산물이 축적되기 시작하면, 열 교환기(21A)로 순환수의 유로를 변경하고, 열 교환기(21B)에서 석출된 고비점 부산물을 제거한다.

[0137] 이와 같이, 복수의 열 교환기를 순차적으로 바꾸어 사용함으로써, 반응에서 생성되는 고비점 부산물을 열 교환기의 냉각면 석출 제거를 할 수 있고, 냉각탑이 오염되거나 후공정에서 오염 물질이 유출되어 운전에 지장이 발생하는 것 방지할 수 있다.

[0138] 본 발명에서의 제 2 발명에 대해 설명한다. 상기 반응 공정으로 얻어진 반응 생성 가스를 냉각하는 냉각 공정에서는, 상기 냉각제를 냉각탑에 공급하고 반응 생성 가스와 접촉시킨 후, 상기 냉각탑에서 배출된 냉각제를 냉각기에 의해 냉각한 후, 상기 냉각에 의해 석출된 석출물을 분리 장치에 의해 회수하고, 상기 석출물을 회수한 후의 냉각제를 상기 냉각탑에 순환시키는 것이다. 이렇게 함으로써, 상기 고비점 부산물, 특히 9-플루오렌온이 순환수에 석출되고, 순환수 중에 부유하는 상태에서 분리 장치에 의해 포착된다.

[0139] 냉각탑은 제 1 발명과 동일하다. 냉각제로는 물이 바람직하다. 제 2 발명에서의 냉각기로는 특별히 한정되는 것은 아니지만 열 교환기가 바람직하다. 해당 열 교환기를 통과하는 냉각제의 액체 선속은 1.0 m/초 보다 빠르게(1.0 m/초 초과) 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 1.5 m/초 이상이고, 더욱 바람직하게는 2.0 m/초 이상이다.

[0140] 순환수의 액체 선속을 1.0 m/초 보다 빠르게 함으로써, 석출된 고비점 부산물이 열 교환기 내의 전열면에 부착되기 어려워지고, 열 교환기의 사용 시간을 보다 길게 할 수 있다. 또한, 상기와 동일한 이유로, 반응 생성 가스를 냉각 공정에서 40℃ 이하로 냉각하는 것, 냉각 구획으로서 2 구획 이상을 갖는 냉각탑을 사용하는 것, 최하부 이외의 냉각 구획에 있어서 상기 본 발명의 제2의 방법을 실시하는 것이 바람직하다.

[0141] 상기 분리 장치는, 고비점 부산물 분리 장치라고도 하며, 후술의 고비점 부산물을 분리하기 위해 설치된다. 분리 장치는 2 이상인 것이 바람직하다. 당해 분리 장치로는, 예를 들면, 스크린, 중력 침강, 중력 여과, 부유법(부선법), 진공 여과, 압력 여과, 사이클론, 원심 침강기 및 원심 여과기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 스크린, 원심 여과기가 바람직하고, 스크린이 보다 바람직하게 사용된다. 특히, 스크린을 내장한 스트레이너가 바람직하다.

[0142] 분리 장치가 스크린을 내장한 스트레이너의 경우, 스크린은 100~200 메쉬가 바람직하고, 재질로는 금속제 또는 수지제를 들 수 있으며, 금속제가 바람직하다. 이렇게 함으로써, 특히 9-플루오렌온의 제거를 효율적으로 실시할 수 있다.

[0143] 분리 장치 내에서 분리한 고비점 부산물은, 미량이기 때문에, 분리 장치의 압력 손실을 현저하게 증가시키지 않고, 통상적인 정기 수리까지 가동시켜도 된다. 이 경우, 분리 장치 내에서 분리한 고비점 부산물은, 운전을 정지하는 때에 제거한다.

[0144] 또는, 분리 장치 내에서 분리한 고비점 부산물에 의해 분리 장치의 압력 손실이 증가한 경우에는, 예비의 분리 장치를 설치하여 교환함으로써 연속적인 운전을 실시하는 것이 가능하다. 한편으로, 정지된 분리 장치는 고비점 부산물을 제거하고, 다음의 교환까지 대기하는 태양도 바람직하다.

[0145] 즉, 제 2 발명은, 열 교환기에서 냉각제를 높은 액체 선속으로 냉각한 후, 석출된 고비점 부산물을 열 교환기에

부착시키지 않고, 후류의 분리 장치에서 순환수로부터 분리하는 발상을 얻은 것으로부터 고비점 부산물의 분리를 가능하게 한 것이다.

[0146] 열 교환기로 석출시키는 고비점 부산물의 순환수(냉각탑에 순환시키는 냉각제) 중의 농도는, 반응으로의 생성량, 냉각탑의 조건에 의해 변하므로 일괄적으로 상정할 수는 없지만, 본 발명자들의 검토에 의하면, 순환수(냉각탑에 순환시키는 냉각제) 중의 9-플루오렌온 농도를 30 wt ppm 이하로 함으로써 냉각탑의 오염을 효율적으로 방지할 수 있는 경향이 있다.

[0147] 제 2 발명에 대하여 도 4를 참조하면서 이하에서 구체적으로 설명하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 도 4는, 본 실시 형태의 공액 디엔의 제조 방법으로 사용되는 냉각탑의 일례를 나타낸다. 이 냉각탑은 3 구획을 가지는 예이며, 중단에 침니(22)가 설치되어 있다. 침니(22)는 중앙부에서 개구되어 있고, 해당 개구 부에는 위로 돌출된 보가 설치되어 있다.

[0148] 도 4에 나타나는 바와 같이, 순환된 순환수는 침니(22) 상에 일체가 되어 설치된 트레이에 모이고, 순환로로 유출된다. 유출된 순환수는 열 교환기(21)에 공급되어 소망하는 온도까지 냉각된 후, 순환 사용된다. 이때, 반응 생성 가스 중에 포함되는 수분이 냉각탑에서 냉각되는 것에 의해 응축되고, 침니 보 내의 액체의 위치가 높아지므로, 액체의 위치가 일정하게 유지되도록 연속적으로 발출을 실시하고, 발출된 물은 침니 아래의 구획으로 송액하거나(도시하지 않음), 또는 액체 순환 유로의 도중에 탱크 등(도시하지 않음)을 설치하고, 탱크 등의 액체의 위치가 일정하게 되도록 폐수 처리 설비 등의 계외로 발출하여도 된다.

[0149] 열 교환기(21)에서 순환수를 냉각함으로써 9-플루오렌온 등의 고비점 부산물이 순환수 중에 고체가 되어 석출된다. 열 교환기(21)를 나온 석출된 9-플루오렌온 등을 포함하는 고비점 부산물을 포함하는 순환수는, 분리 장치(24A)에서 순환수와 석출된 9-플루오렌온 등을 포함하는 고비점 부산물로 분리된다. 석출된 9-플루오렌온 등을 포함하는 고비점 부산물을 분리한 순환수는 냉각탑에 순환된다.

[0150] 분리한 양이 증가하게 되면 순환수가 흐르기 어려워져서 분리 장치(24A)의 압력 손실이 증가하므로, 분리 장치(24A)에서 분리 장치(24B)로 순환수의 유로를 변경한다. 분리 장치(24A)의 분리면에 부착된 고비점 부산물은 공지의 방법으로 제거하는 것이 가능하다. 분리면의 부착물을 브러쉬로 제거하거나, 고압 수세, 또는 부착물의 융점 이상으로 가온하여 용해시키는 것 등이 예시된다. 또한, 적절한 용매를 이용하여 세정하는 것도 가능하다.

[0151] 그리고, 분리 장치(24B)의 분리면에 고비점 부산물이 축적되기 시작하면, 분리 장치(24A)로 순환수의 유로를 변경하고, 분리 장치(24B)에 축적된 고비점 부산물을 제거한다. 이와 같이, 복수의 고비점물 분리 장치를 차례로 바꾸어 사용함으로써, 반응으로 생성되는 고비점 부산물을 열 교환기의 냉각면에 석출시키지 않고 고비점물 분리 장치로 분리 제거할 수 있으므로, 냉각탑이 오염되거나 후공정에서 오염 물질이 유출되어 운전에 지장이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0152] <프로세스의 실시 형태>

[0153] 이하에서는, 도면을 참조하여, 본 발명의 공액 디엔의 제조 방법에 관한 프로세스의 실시 형태에 대하여, 부타디엔을 제조하는 예를 들어 설명한다.

[0154] 도 1은, 본 발명 프로세스의 실시의 하나의 태양이다. 도 1에 있어서, 1 : 반응기, 2 : 가스 냉각 열 교환기, 3 : 냉각탑, 4 : 압축기, 5 : 흡수탑, 6 : 탈기탑, 7 : 용매 분리탑을 나타낸다.

[0155] 도 2 및 도 3은, 냉각탑(3)의 하나의 태양이며, 20A, 20B, 30A 및 30B는, 트레이 또는 충전층을 나타내고, 21A, 21B, 31A 및 31B는, 열 교환기를 나타내며, 22A 및 32는, 침니를 나타내고, 23은 물 분무 장치를 나타낸다. 도 1, 도 2 및 도 3에 있어서, 100~111, 302, 303, 310은 배관을 나타낸다.

[0156] 도 4는 냉각탑(3)의 하나의 태양이며, 20A 및 20B는 트레이 또는 충전층을 나타내고, 21은 열 교환기를 나타내며, 22는 침니를 나타내고, 23은 물 분무 장치를 나타내며, 24A 및 24B는 분리 장치(고비점 부산물 분리 장치)를 나타낸다. 도 4에 있어서, 102~103, 110, 111은 배관을 나타낸다.

[0157] 도 1을 이용하여 원료 가스로서 나프타 분해로 부생하는 C4 유분으로부터의 부타디엔의 추출 분리 프로세스로부터 배출된 성분인 BBSS를 이용하여 얻어지는 공액 디엔으로서 부타디엔을 이용한 공액 디엔의 제조 방법을 나타낸다. 원료가 되는 n-부텐 또는 전술의 BBSS 등의 n-부텐을 포함하는 혼합물을, 기화기(도시하지 않음)로 가스화하고, 질소 가스, 공기(분자상 산소 함유 가스), 및 물(수증기)의 혼합 가스를 예열기(도시하지 않음)로 150~400℃ 정도로 가열한 후, 배관(100)에 의해 촉매가 충진된 다관식의 반응기(1)(산화 탈수소 반응기)에 공급

한다.

[0158] 반응기(1)로부터의 반응 생성 가스는 배관(101)으로 발출되고, 가스 냉각 열 교환기(2)에서 냉각시킨 후, 배관(102)을 통해 냉각탑(3)에 탑저부로부터 도입되어 순환수와 향류 접촉하여 고비점 부산물을 물에 용해시켜 분리한다. 고비점 부산물을 제거한 후의 반응 가스는 배관(103)에서 배출된다.

[0159] 배출된 가스는 압축기(4)로 압축되어 흡수탑(5)에 공급되어 배관(104)으로부터의 흡수 용매와 향류 접촉된다. 이에 의해, 반응 생성 가스 중의 공액 디엔이나 미반응의 원료 가스가 흡수 용매에 흡수된다.

[0160] 흡수 용매에 흡수되지 않은 성분(off 가스)은, 흡수탑의 탑정으로부터 배관(105)으로 발출되어, 적어도 그 일부가 반응기에 순환된다. 이때, off 가스 중의 유기 물질이나 일산화탄소의 적어도 일부를 이산화탄소로 변환한 후에 반응기에 순환시켜도 된다.

[0161] 공액 디엔이나 원료 가스가 용해되어 있는 흡수 용매는 흡수탑(5)의 저부로부터 발출되어 배관(106)을 거쳐 탈기탑(6)으로 송액된다. 탈기탑에서는 흡수 용매 중에 미량 용해되어 있는 산소, 질소, 이산화탄소 등을 가스화시켜서 제거한다. 이때, 부타디엔이나 원료 가스, 흡수 용매의 일부가 가스화되는 일이 있기 때문에, 탈기탑의 탑정에 마련한 콘덴서(도시하지 않음)로 액화하여, 배관(107)을 거쳐 흡수 용매 중에 회수하는 것이 바람직하다.

[0162] 탈기탑의 탑저부로부터 발출된 공액 디엔이나 원료 가스가 용해되어 있는 흡수 용매는, 배관(108)을 거쳐 용매 분리탑(7)에 공급된다. 용매 분리탑(7)에서는 공액 디엔의 증류 분리가 이루어지고 탑정에서 배관(109)을 거쳐 조(粗) 부타디엔 유분이 발출된다.

[0163] 분리된 흡수 용매는 탑저로부터 배관(104)을 거쳐 발출되어, 흡수탑(5)의 흡수 용매로서 순환 사용된다. 또한 순환을 시킴에 있어서, 용매 중에 축적된 불순물을 증류 등의 방법으로 분리한 후(도시하지 않음), 순환시키는 것이 바람직하다.

[0164] 이하에서는, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하에 기재된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0165] [조제예 1] (복합 산화물 촉매의 조제)

[0166] 파라몰리브덴산 암모늄 54 g을 순수 250 ml에 70℃로 가온하여 용해시켰다. 다음으로, 질산 제2철 7.18 g, 질산 코발트 31.8 g 및 질산 니켈 31.8 g를 순수 60 ml에 70℃로 가온하여 용해시켰다. 이들 용액을, 충분히 교반하면서 서서히 혼합하였다.

[0167] 다음으로, 실리카 64 g을 더하고, 충분히 교반하였다. 이 슬러리를 75℃로 가온하고, 5시간 숙성하였다. 그 후, 이 슬러리를 가열 건조한 후, 공기 분위기에서 300℃, 1시간의 열처리를 실시하였다.

[0168] 얻어진 촉매 전구체의 입상 고체(작열 감량 : 1.4 중량%)를 분쇄하고, 파라몰리브덴산 암모늄 40.1 g를 순수 150 ml에 암모니아수 10 ml를 가하여 용해시킨 용액에 분산하였다. 다음으로, 순수 40 ml에 붕사 0.85 g 및 질산 칼륨 0.36 g를 25℃의 가온 하에 용해시키고, 상기 슬러리에 가하였다.

[0169] 다음으로, Na를 0.45% 고용한 차탄산 비스무트 58.1 g를 더하고, 교반 혼합하였다. 이 슬러리를 130℃, 12시간 가열 건조한 후, 얻어진 입상 고체를, 소형 성형기에서 지름 5 mm, 높이 4 mm의 정제로 타정 성형하고, 그 다음으로 500℃, 4시간의 소성을 실시하여, 촉매를 얻었다.

[0170] 투입 원료로부터 계산된 촉매는, 다음의 원자비를 갖는 복합 산화물이었다.

[0171] Mo : Bi : Co : Ni : Fe : Na : B : K : Si = 12 : 5 : 2.5 : 2.5 : 0.4 : 0.35 : 0.2 : 0.08 : 24

[0172] 또한, 조제시의 몰리브덴의 원자비 a1과 a2는, 각각 6.9, 5.1이었다.

[0173] [실시예 1]

[0174] 내경 27 mm, 길이 3500 mm의 반응관을 113 개 구비한 반응기(1) 내의 반응관에, 반응관 1 개당 제조예 1에서 제조한 복합 산화물 촉매 309 ml와 이너트볼(Inert ball, Tipton Corp제) 398 ml를 충진하였다. 이때 촉매층은 3층으로 구성되어 있고, 각 층의 희석율은 반응기의 입구로부터 반응기의 생성 가스 출구의 방향을 향하여, 80 체적%, 60 체적%, 25 체적%이었다.

[0175] 원료 가스로서 나프타 분해로 부생하는 C4 유분으로부터의 부타디엔의 추출 분리 프로세스에서 배출된 하기 표-

1에 나타나는 성분 조성의 원료 가스, 공기, 질소 및 수증기를 각각 15.9 Nm^3/h, 87.5 Nm^3/h, 55.9 Nm^3/h 및 17.7 Nm^3/h의 유량으로 예열기에 공급하고, 217℃로 가열한 후, 원료 가스 입구에서 다관식 반응기에 공급하였다.

[0176] 반응기의 동측에는 온도가 380℃인 냉매를 흘리고, 반응관 내부의 최고 온도를 412~415℃로 조정하였다. 반응기로부터 발출된 생성 가스를 냉각탑에 공급하고, 생성 가스의 조성을 냉각탑의 출구에서 측정하여, 하기 표-2에 나타내었다.

[0177] 또한, 냉각탑은 도 2에 나타낸 내경 304 mm, 30 단의 체판(sieve tray)탑이며, 위로부터 20 단과 21 단의 사이에 침니가 설치되어 있다.

[0178] [표 1]

[0179]

성분명	조성(mol%)
n-부탄	12.2
i-부탄	2.2
1-부텐	45.4
시스-2-부텐	15.9
트랜스-2-부텐	19.9
기타 성분	4.4

[0180] [표 2]

[0181]

성분명	조성(mol%)
부타디엔	5.77
질소	66.6
산소	5.42
H_2O	17
기타 성분	5.21

[0182] 냉각탑 탑정으로부터의 유출 가스를 2 단식의 압축기(4)로 0.35 MPaG(게이지압을 나타낸다. 이하 같다.)까지 승압하고 흡수탑(5)에 송입하였다. 냉각탑 탑저로부터의 유출액의 일부를 1,000 kg/h로 물 분무 장치(23)에 순환시켰다. 또한, 1,000 kg/h로 침니의 하단에 순환시켰다.

[0183] 침니로부터의 유출수는 1,000 kg/h로 열 교환기(21A)에 송액하였다. 열 교환기(21A)는 외경 19 mm, 두께 1.65 mm, 길이 4 m의 튜브 18 개로 구성되어 있고, 튜브 안에 순환수를, 튜브의 외측(동측)에 5℃의 냉각수를 흘렸다. 열 교환기(21A)의 순환수 입구 온도는 50℃이며, 출구 온도는 25℃가 되도록 냉각수량으로 조절하였다. 튜브내의 액체 선속은 8 cm/초(0.08 m/초)이었다.

[0184] 열 교환기(21A)의 냉각수량은 운전 개시시에 460 kg/h이었지만, 2 주일 후에 1,600 kg/h로 상승하였기 때문에, 열 교환기(21A)와 완전히 동일한 구조의 열 교환기(21B)로 유로를 변경하여, 열 교환기(21B)를 이용하여 순환수의 냉각을 실시하여 2 주간의 운전을 계속하였다. 그 동안에 열 교환기(21A)를 개방하고, 튜브 내에 부착된 석출물을 브러쉬로 청소해 두었다.

[0185] 이와 같이, 21A와 21B를 2 주 간격으로 변환하는 운전을 2 개월간 실시하였다. 그 동안에, 순환수 중의 9-플루오렌온의 농도는 17 wt ppm이며, 냉각탑의 탑정 온도는 25℃에서 일정하게 추이하였다. 또한, 압축기(4)의 1 단 토출압은 0.15 MPaG, 2 단 토출압은 0.35 MPaG로 안정적으로 추이하였다. 또한, 열 교환기의 세정으로 회수된 석출물의 중량은 평균적으로 485 g/2주 이었다.

[0186] [실시예 2]

[0187] 내경 27 mm, 길이 6000 mm의 반응관 1 개에, 제조예 1에서 제조된 복합 산화물 촉매 309 ml과 이너트볼 (Tipton Corp 제) 398 ml를 충진하였다. 이때 촉매층은 3 층으로 구성되어 있고 각 층의 희석율은 반응기의 입구로부터 반응기의 생성 가스 출구의 방향을 향하여, 80 체적%, 60 체적%, 25 체적%이었다.

[0188] 원료 가스로서 나프타 분해로 부생하는 C4 유분으로부터의 부타디엔의 추출 분리 프로세스에서 배출된 상기 표-1에 나타나는 성분 조성의 원료 가스, 공기, 질소 및 수증기를 각각 0.14 Nm^3/h, 0.77 Nm^3/h, 0.49 Nm^3/h 및

0.16 Nm^3/h의 유량으로 혼합기에 공급하고, 120℃로 가열한 후, 원료 가스 입구에서 다관식 반응기에 공급하였다.

[0189] 반응기의 동측에는 온도가 380℃인 냉매를 흘리고, 반응관 내부의 최고 온도를 412~415℃로 조정하였다. 반응기로부터 발출된 생성 가스를 냉각탑에 공급하고, 생성 가스의 조성을 냉각탑 출구에서 측정하였는데, 상기 표-2와 동일한 값이었다.

[0190] 또한, 냉각탑은 도 3에 나타낸 내경 54 ㎜, 19 단의 듀얼 플로우 트레이탑이며, 위로부터 9 단과 10 단 사이에 침니가 설치되어 있다. 도 3의 냉각탑 탑정으로부터의 유출 가스는 플레어로 보냈다. 냉각탑 탑저로부터의 유출액은 12 kg/h로 침니의 하단에 순환시켰다.

[0191] 침니로부터의 유출수를 12 kg/h로 열 교환기(31A)에 송액하고, 6 kg/h로 열 교환기(31B)에 송액하였다. 열 교환기(31A)는 외경 10 ㎜, 두께 1 ㎜, 길이 0.8 m의 튜브 1 개로 구성되어 있고, 튜브 안에 순환수를, 튜브의 외측(동측)에 5℃의 냉각수를 흘렸다. 열 교환기(31A)의 순환수 입구 온도는 70℃이며, 출구 온도는 50℃가 되도록 냉각수량으로 조절하였다. 열 교환기(31A)의 튜브 내의 액체 선속은 0.066 m/초이었다.

[0192] 열 교환기(31B)는 외경 10 ㎜, 두께 1 ㎜, 길이 1.4 m의 튜브 1 개로 구성되어 있고 튜브 안에 순환수를, 튜브의 외측(동측)에 5℃의 냉각수를 흘렸다. 열 교환기(31B)의 순환수 입구 온도는 50℃이며, 출구 온도는 30℃가 되도록 냉각수량으로 조절하였다. 열 교환기(31B)의 튜브 내 액체 선속은 0.033 m/초이었다.

[0193] 열 교환기 (31A), (31B)를 144 hr 가동시킨 후에 열 교환기(31B)를 개방하고, 튜브 내에 부착된 석출물을 브러쉬로 청소하였다. 12.0 mg/h로 9-플루오렌온이 석출되고 있었다.

[0194] [참고예 1~5 : 고비점 부산물의 석출 확인 시험]

[0195] 물을 냉각제로서 이용하여 당해 냉각제를 열 교환기에 의해 냉각하고 냉각탑에 순환시키는 상기 실시예에 있어서, 열 교환기를 통과하는 냉각제의 액체 선속과, 냉각제에 포함되는 고비점 부산물의 열 교환기 냉각 전열면에 대한 석출(냉각 전열면의 오염)의 관계를 검증하기 위해, 이하의 시험을 실시하였다.

[0196] 즉, 도 5에 나타낸 오염 평가 열 교환기 유닛을 이용하여 고비점 부산물의 냉각 전열면에 대한 석출 속도를 측정하였다. 테스트용 열 교환기(41)는, 외경 12.7 ㎜φ, 두께 1.2 ㎜, 길이 500 ㎜의 테스트용 열 교환기 튜브(411)를 이용한 단관 이중관식의 열 교환기이며, 테스트용 열 교환기 튜브(411)에는 SUS316의 인발관을 이용하였다. 테스트용 열 교환기(41)의 테스트용 열 교환기 쉘(412)은, 외경 34 ㎜φ, 두께 3.4 ㎜의 배관으로 제작하고, 내부에 나선 모양의 배플을 설치하였다.

[0197] 또한, 오염 제거 효과를 확인하는 냉각탑의 순환수는, 실시예 1의 열 교환기(21A)에서 회수된 석출물을 1,500 ppm의 농도로 물에 첨가하여 슬러리W로 하였다. 그리고, 슬러리 탱크(42)에 저축한 슬러리W를, 슬러리 순환 펌프(43)에 의해 테스트용 열 교환기(41)의 테스트용 열 교환기 튜브(411) 측에 피드하고, 재가열기(44)를 거쳐 슬러리 탱크(42)에 순환하였다.

[0198] 오염 평가 방법으로는, 테스트용 열 교환기(41)에 대한 테스트용 냉열 매체H의 테스트용 냉열 매체 입구 배관(401)과 테스트용 냉열 매체 출구 배관(402)의 온도차와, 냉열 매체(H)의 유량으로부터 구한 열량 Q [kcal/hr] , 슬러리W의 온도와 냉열 매체(H)의 온도의 대수 평균 온도차 Δt [K] 및 테스트용 열 교환기(41)의 전열면적 A [m^2] 을 이용하여, 총괄 전열계수U를 구하였다 [$U = Q/(A \cdot \Delta t)$] .

[0199] 또한, 총괄 전열계수 U의 값은, 냉각 운전 시간의 경과와 함께 전열면의 오염에 의한 전열 저항의 상승에 의해 저하한다. 그리고, U의 역수는 시간의 경과와 함께 상승하기 때문에, U의 역수의 초기로부터의 증가분을 오염 저항(Rf) [$hr \cdot m^2 \cdot K/kcal$] 로 하였다. 여기서, $Rf = 1/U - 1/U0$이며, U0는, 운전 초기의 오염물이 부착되어 있지 않을 때의 U를 나타낸다.

[0200] 또한 열량 Q [kcal/hr] 은, 냉열 매체H(온수)의 유량 Wc [kg/hr] , 냉열 매체H의 비열 C [kcal/(kg·K)] , 테스트용 열 교환기(41)에 대한 냉열 매체H의 출구(402)과 입구(401)의 온도차 ΔTc [K] 를 이용하여, $Q = Wc \cdot C \cdot \Delta Tc$로부터 구하였다.

[0201] 또한, 대수 평균 온도차Δt [K] 는, 냉열 매체 H의 입구(401)의 온도와 슬러리 출구(422)의 온도의 온도차 Δt1, 냉열 매체 H의 출구(402)의 온도와 슬러리 입구(421)의 온도의 온도차 Δt2를 이용하여, $\Delta t = (\Delta t1-\Delta t2) / \ln(\Delta t1/t2)$로부터 구하였다.

[0202] 구체적인 측정 조건과 결과를 표-3에 나타내었다. 또한 오염 저항(Rf)과 액체 선속의 관계를 도 6에 나타내었다.

[0203] [표 3]

[0204]

실험 번호			참고예1	참고예2	참고예3	참고예4	참고예5
슬러리 (W)	유량	Kg/h	37	113	236	319	478
	선속	m/sec	0.12	0.35	0.74	1.0	1.5
	입구 온도 (401)	℃	45	45	45	45	45
	출구 온도 (402)	℃	37	41	42	42	43
냉열 매체 (H)	유량	Kg/h	77	76	76	76	76
	입구 온도 (421)	℃	20	20	20	20	20
	출구 온도 (422)	℃	24	26	28	32	33
Rf (5시간 후)		$hr \cdot m^2 \cdot K/kcal$	0.002	0.0008	0.0002	0.00008	0.00001

[0205] 표-3로부터, 액체 선속의 차이로 인해 오염 성분의 부착의 정도(Rf :

[0206] 오염 계수)가 바뀌며, 참고예 4~5에 대하여, 참고예 1~3은 부착이 현저히 많다는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터, 액체 선속이 커지면 오염 저항(Rf)이 작아지고, 열 교환기의 냉각 전열면에 고비점 부산물을 석출시키는 방법에 있어서는, 액체 선속을 1.0 m/초 이하로 하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

[0207] 액체 선속이 1.0 m/초 보다 커지면 오염 저항(Rf)은 극단적으로 작아지고, 석출된 고비점 부산물이 박리되거나, 또는 석출되지 않고 열 교환기를 빠져 나가는 것으로 생각된다. 즉, 액체 선속이 1.0 m/초를 초과하고 어떠한 대책도 강구되지 않는 경우에는, 고비점 부산물이 냉각탑 내에 순환되는 것을 나타내고, 결국에는 냉각탑 내에 축적되어 용해도 이상의 농도가 되어, 각 장소에서 석출되어 운전 저해 요인이 되는 것을 나타내고 있다.

[0208] [비교예 1]

[0209] 열 교환기(21A), 열 교환기(21B)의 냉각수로서 25℃의 물을 이용하여 냉각탑(3)의 탑정 온도를 45℃로 조정한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 조작하였다. 2 주가 경과한 시점에서 압축기(4)의 1 단 토출압이 0.3 MPaG, 2 단 토출압이 0.1 MPaG까지 저하하였고, 흡수탑(5)에 송입하기 위해 충분한 압력을 얻지 못하여 운전을 정지하지 않을 수 없었다.

[0210] 압축기(4)를 점검한 부위, 흡입, 토출 밸브에 오염물이 부착되어 있는 것을 발견하였다. 또한, 냉각탑(3)의 탑정의 발출 배관(103)에도 노란색의 고체가 다량으로 부착되어 있었다. 분석의 결과, 9-플루오렌온을 주체로 하는 고형물임을 알았다. 열 교환기(21A)를 세정하고 석출물을 회수하였으나 미소량이었고, 정량에 이르지 못하였다.

[0211] 상기의 결과로부터, 냉각탑(3)의 탑정 온도를 높임으로써 9-플루오렌온이 냉각탑(3)에서 증산한다는 것을 알았고, 열 교환기로 순환수를 냉각하여 9-플루오렌온 등의 고비점 부산물을 석출시켜 제거하는 필요성이 나타났다.

[0212] [실시예 3]

[0213] 내경 27 mm, 길이 3500 mm의 반응관을 113 개 구비한 반응기(1) 내의 반응관에, 반응관1 1 개 당, 제조예 1에서 제조된 복합 산화물 촉매 309 ml와 이너트볼(Tipton Corp 제) 398 ml를 충진하였다. 이때 촉매층은 3층으로 구성되어 있고 각층의 희석율은 반응기의 입구로부터 반응기의 생성 가스 출구의 방향을 향하여, 80 체적%, 60 체적%, 25 체적%이었다.

[0214] 원료 가스로서 나프타 분해로 부생하는 C4 유분으로부터의 부타디엔의 추출 분리 프로세스에서 배출된 상기 표-1에 나타나는 성분 조성의 원료 가스, 공기, 질소 및 수증기를 각각 15.9 Nm^3/h, 87.5 Nm^3/h, 55.9 Nm^3/h 및 17.7 Nm^3/h의 유량으로 예열기에 공급하고, 217℃로 가열한 후, 원료 가스 입구에서 다관식 반응기에 공급하였다.

[0215] 반응기의 동측에는 온도가 380℃인 냉매를 흘리고, 반응관 내부의 최고 온도를 412~415℃로 조정하였다. 반응기

로부터 발출된 생성 가스를 냉각탑에 공급하고, 생성 가스의 조성을 냉각탑 출구에서 측정하여, 상기 표-2에 나타내었다.

[0216] 또한 냉각탑은 도 4에 나타낸 내경 304 mm, 30 단의 체판탑이며, 위로부터 20 단과 21 단 사이에 침니가 설치되어 있다.

[0217] 냉각탑 탑정으로부터의 유출 가스를 2 단식의 왕복동식 압축기(4)로 0.35 MPaG까지 승압하고 흡수탑(5)에 송입하였다. 냉각탑 탑저로부터의 유출액의 일부를 1,000 kg/h로 물 분무 장치(23)에 순환시켰다. 또한, 1,000 kg/h로 침니의 하단에 순환시켰다.

[0218] 침니로부터의 유출수는 1,500 kg/h로 열 교환기(21)에 송액하였다. 열 교환기(21)는 외경 19 mm, 두께 1.65 mm, 길이 4 m의 튜브 2 개로 구성되어 있고 튜브 안에는 순환수를, 튜브의 외측(동측)에는 5℃의 냉각수를 흘렸다. 열 교환기(21)의 순환수 입구의 온도는 50℃이고, 출구 온도는 25℃가 되도록 냉각수량으로 조절하였다. 튜브 내의 액체 선속은 1.08m/초이었다.

[0219] 열 교환기로 냉각된 석출물을 포함하는 순환수는, 분리 장치(24A)로 송액하였다. 분리 장치(24A)는 SUS제 200 메쉬의 스크린을 내장한 스트레이너로 하였다. 분리 장치(24A)에 퇴적된 9-플루오렌온 등을 포함하는 고비점 부산물의 양을 확인하기 위해, 분리 장치(24A)와 동일한 사양의 분리 장치(24B)로 전환하여 운전을 계속하였다. 그 동안에, 분리 장치(24A)를 개방하고 스트레이너 내에 퇴적된 석출물을 브러쉬로 청소하였다. 이후, 분리 장치 (24A)와 (24B)를 약 1주일의 간격으로 변환하여 운전을 2 개월간 계속하였다.

[0220] 그 동안에, 순환수 중의 9-플루오렌온의 농도는 17 wt ppm이고, 냉각탑의 탑정 온도는 25℃에서 일정하게 추이하였다. 또한, 압축기(4)의 1 단 토출압은 0.15 MPaG, 2 단 토출압은 0.35 MPaG로 안정적으로 추이하였다. 또한, 분리 장치 (24A) 및 (24B)의 청소로 회수된 석출물의 중량은 평균적으로 218 g/1주 이었다.

[0221] [참고예 6]

[0222] 도 4에 나타난 침니(22)로부터 발출된 순환수(111)에, 분리 장치(24A)에서 회수한 9-플루오렌온 등을 포함하는 고비점 부산물을 100 ppm의 농도로 첨가하여 슬러리액을 조제하였다. 이 슬러리액을 원심 여과기(산요 이화학 기계 제작소 제, 형식 : SYK-3800, 여과지(어드밴테크제, 품번 : No.4 A)를 장착)에 약 50 ml 넣고, 회전수 조정 눈금(0~5까지 조정 가능, 최고 회전수 4500 rpm)을 2로 하여 원심 여과를 실시하였다. 이 원심 여과기로부터 유출액을 회수하여 분석한 결과, 9-플루오렌온의 농도는 19 wt ppm이고, 고비점물 분리 장치를 원심 여과기로 할 수 있다는 것이 나타났다.

[0223] [참고예 7~11] (고비점 부산물의 석출 확인 시험)

[0224] 실시예 3에 있어서 열 교환기(21)에서 회수된 석출물을 1,500 ppm의 농도로 물에 첨가하고 슬러리W로 한 것 이외에는, 참고예 1~5와 동일하게 실시하였다.

[0225] 구체적인 측정 조건과 결과를 표-4에 나타내고, 오염 저항(Rf)과 액체 선속의 관계를 도 7에 나타낸다.

[0226] [표 4]

[0227]

실험 번호			참고예7	참고예8	참고예9	참고예10	참고예11
슬러리 (W)	유량	Kg/h	37	113	236	319	478
	선속	m/sec	0.12	0.35	0.74	1.0	1.5
	입구 온도 (401)	℃	45	45	45	45	45
	출구 온도 (402)	℃	37	41	42	42	43
냉열 매체 (H)	유량	Kg/h	77	76	76	76	76
	입구 온도 (421)	℃	20	20	20	20	20
	출구 온도 (422)	℃	24	26	28	32	33
Rf (5시간 후)		$hr \cdot m^2 \cdot K/kcal$	0.002	0.0008	0.0002	0.00008	0.00001

[0228] 이 결과로부터, 액체 선속이 커지면 오염 저항(Rf)이 현저하고 작아지고, 액체 선속을 1.0 m/초 보다 빠르게 하면, 열 교환기의 냉각 전열면에 석출되는 고비점 부산물이 현저하게 적어지는 것이 확인되었다.

[0229] [비교예 2]

[0230] 분리 장치 (24A) 및 (24B)를 사용하지 않고, 열 교환기(21)로부터 나온 순환수를 그대로 냉각탑에 되돌린 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 조작하였다. 운전 개시 직후부터, 침니에서 유출되고 열 교환기를 거쳐 냉각탑에 순환되는 순환수의 유량 1,500 kg/h을 제어하는 제어 밸브(도시하지 않음)의 개도가 점차 커져서, 제어 밸브(도시하지 않음)의 개도가 전개가 되었다.

[0231] 운전 개시로부터 2 주 후, 순환수의 유량 1,500 kg/h을 유지할 수 없게 되어 운전을 정지하고, 열 교환기(21)의 출구에서 냉각탑(3)의 입구까지의 배관을 개방하였다. 그 결과, 배관의 내벽면에 석출물의 부착이 있었고, 특히 배관의 꺾여진 부분(엘보 부분)에 많았다. 배관 부분의 석출물의 회수량은 263 g, 냉각탑 내의 석출물 회수량은 155 g이었다.

[0232] [비교예 3]

[0233] 열 교환기(31B)를 외경 4 ㎜, 두께 1 ㎜, 길이 5.7 m의 튜브로 하고, 내부 액체 선속은 1.06 m/초로 한 것 이외에는 실시예2와 동일하게 조작하였다. 열 교환기 (31A), (31B)를 144 hr 가동시킨 후에 열 교환기(31B)를 개방하고, 튜브 내에 부착된 석출물을 브러쉬로 청소하였다. 열 교환기(31B)에서 9-플루오렌온은 석출되지 않았고, 배관(303)에서 9-플루오렌온이 석출되고 있었다.

[0234] 본 발명을 특정의 태양을 이용하여 상세하게 설명하였으나, 본 발명의 의도와 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 것은 당업자에게 자명하다. 또한 본 출원은, 2015년 3월 9 일자로 출원된 일본 특허 출원(특원 2015-046057) 및 2015년 3월 19 일자로 출원된 일본 특허 출원(특원 2015-056589)에 근거하고 있고, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

[0235] 1 반응기

2 가스 냉각 열 교환기

3 냉각탑

4 압축기

5 흡수탑

6 탈기탑

7 용매 분리탑

20A, 20B 트레이 또는 충진층

21, 21A, 21B 열 교환기

22, 22A 침니

23 물 분무 장치

24A, 24B 분리 장치

30A, 30B 트레이 또는 충진층

31A, 31B 열 교환기(단관)

32 침니(단관)

41 테스트용 열 교환기

42 슬러리 탱크

43 슬러리 순환 펌프

44 재가열기

100~111, 302~310 배관

401 테스트용 냉열 매체 입구 배관

402 테스트용 냉열 매체 출구 배관

411 테스트용 열 교환기 튜브

412 테스트용 열 교환기 쉘

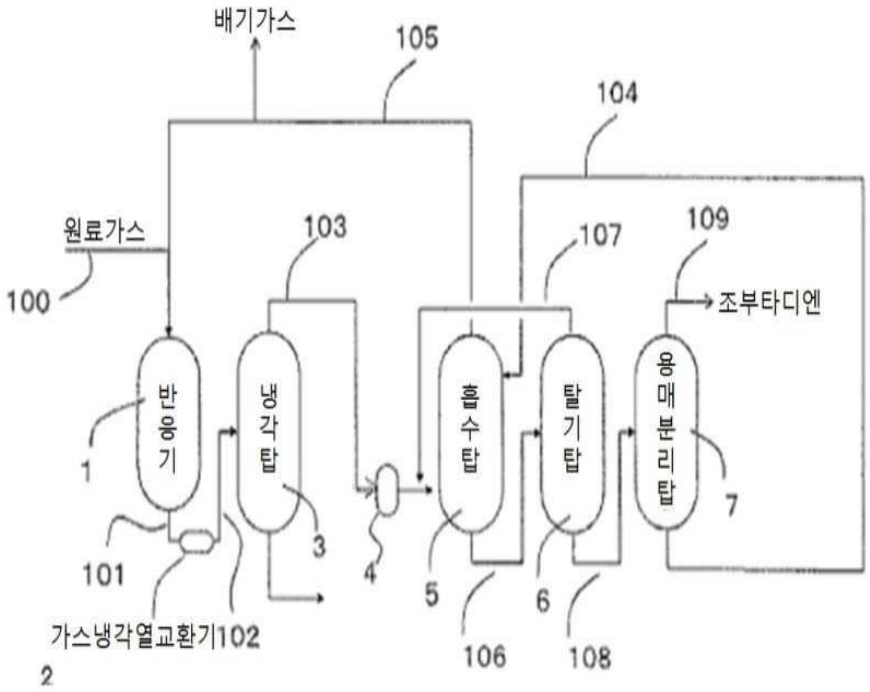
421 슬러리 입구

422 슬러리 출구

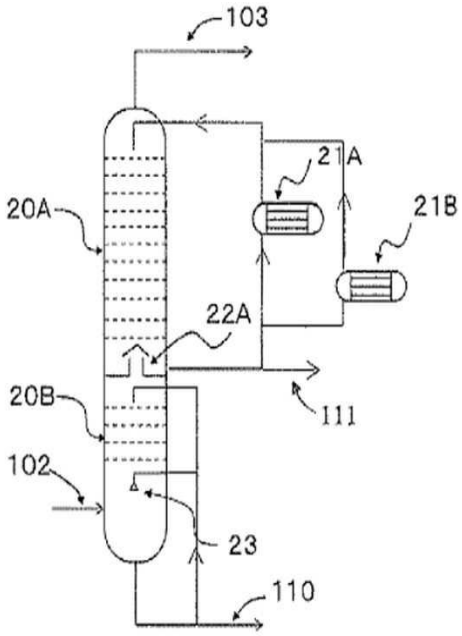
W 슬러리

도면

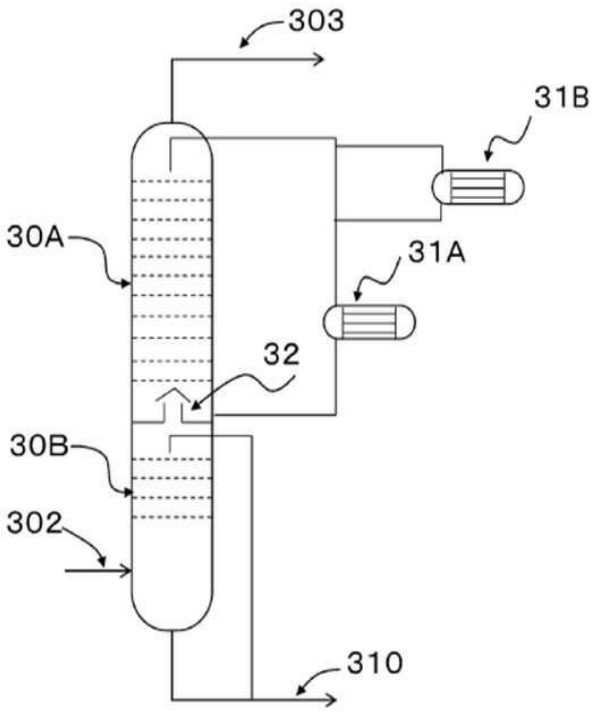
도면1



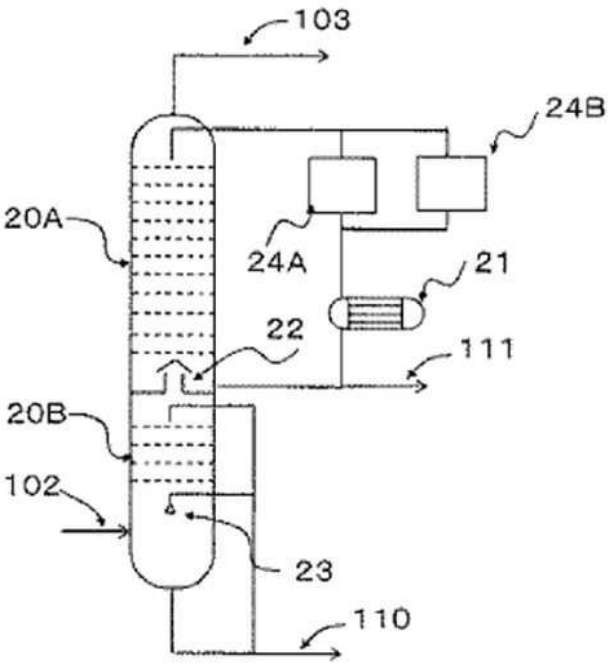
도면2


103
21A
21B
20A
22A
20B
111
102
23
110

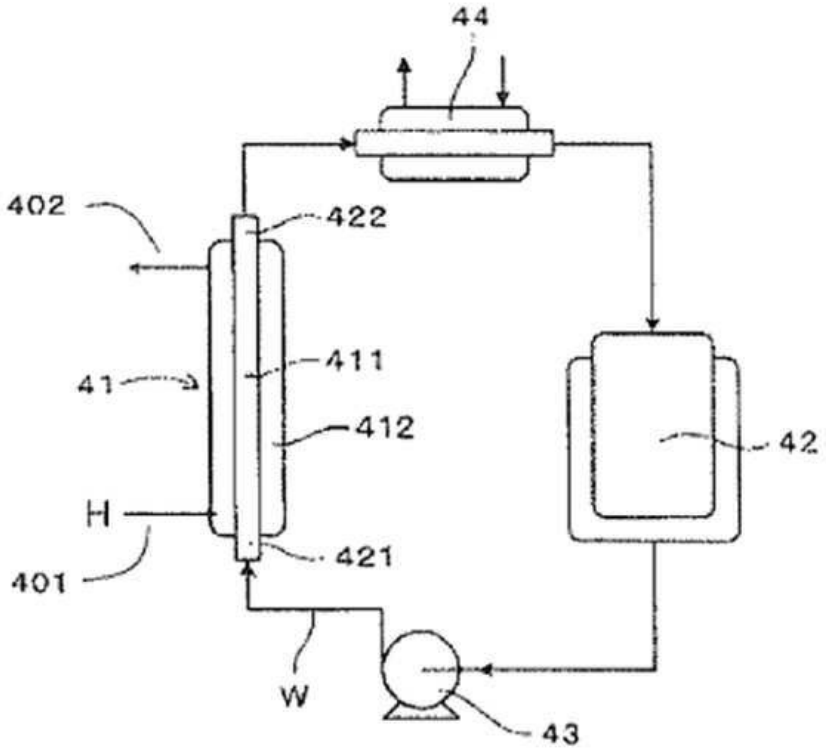
도면3


303
31B
30A
31A
32
30B
302
310

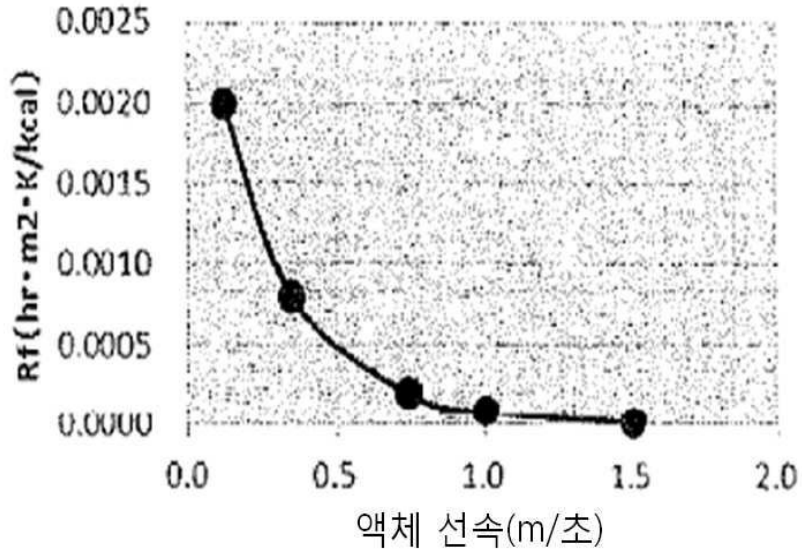
도면4


103
24B
20A
24A
21
22
111
20B
102
23
110

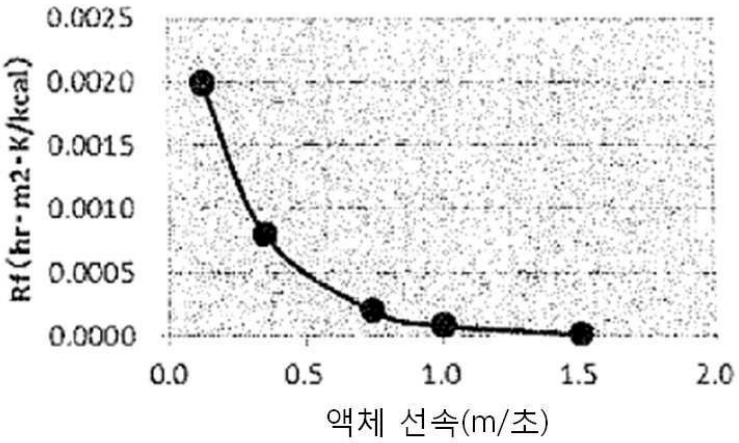
도면5


44
402
422
411
41
412
42
H
421
401
W
43

도면6


0.0025
0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
Rf(hr·m2·K/kcal)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
액체 선속(m/초)

도면7


0.0025
0.0020
0.0015
0.0010
0.0005
0.0000
Rf(hr·m2·K/kcal)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
액체 선속(m/초)