

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-500400
(P2009-500400A)

(43) 公表日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 45/35 (2006.01)	C07C 45/35	4H006
C07C 45/36 (2006.01)	C07C 45/36	4H039
C07C 47/22 (2006.01)	C07C 47/22 A	
C07C 27/14 (2006.01)	C07C 27/14 A	
C07C 51/215 (2006.01)	C07C 51/215	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-520186 (P2008-520186)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月7日 (2006.7.7)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年1月4日 (2008.1.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/002651
 (87) 国際公開番号 W02007/007979
 (87) 国際公開日 平成19年1月18日 (2007.1.18)
 (31) 優先権主張番号 10-2005-0061797
 (32) 優先日 平成17年7月8日 (2005.7.8)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

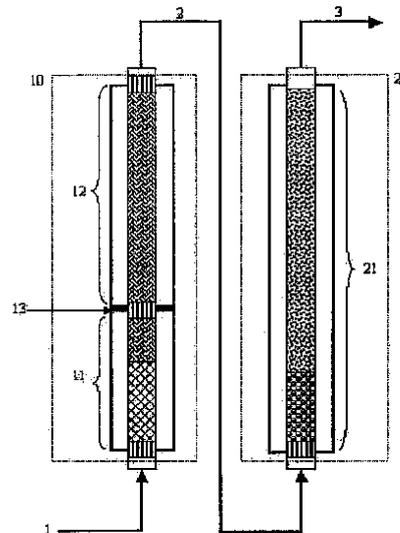
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国・ソウル・150-721・ヤング
 グデウングポグ・ヨイドードング・20
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (72) 発明者 キョンス・ハ
 大韓民国・テジョン・305-751・ソ
 ーグ・マンニユンドン・(番地なし)・
 チョウォン・アパートメント・109-5
 02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固定層触媒部分酸化反応器における高効率の不飽和酸の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、シェルアンドチューブ熱交換式反応器において、蒸気相固定層触媒部分酸化反応により、オレフィン又はアルカンから不飽和アルデヒド及びノ又は不飽和酸を製造する方法、並びに前記製造方法に用いられる固定層シェルアンドチューブ熱交換式反応器を提供する。本発明は、第1段階の反応領域及び第2段階の反応領域の少なくとも一つを、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、第1段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を順次第1段階の第1シェル空間、第1段階の第2シェル空間、・・・、第1段階の第nシェル空間といい、第2段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を順次第2段階の第1シェル空間、第2段階の第2シェル空間、・・・、第2段階の第nシェル空間という場合、第1段階の第1シェル空間又は第2段階の第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、第1段階の第1シェル空間又は第2段階の第1シェル空間に対応する反応管内の充填された第1段階の触媒層又は第2段階の触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度 + 20)範囲内であり、第1段階の第1シェル空間又



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シェルアンドチューブ熱交換式反応器において、固定層触媒部分酸化反応により、オレフィンから不飽和アルデヒドを製造する工程であって、前記不飽和アルデヒドを生産する反応領域を、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、前記第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、前記第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、前記第1シェル空間で下記の数式1により定義される長さ当たりオレフィン転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節することを特徴とする、製造工程。

10

【数式 1】

長さ当たりオレフィン転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応したオレフィンのモル数 / 反応領域に供給された総オレフィンのモル数) / 当該触媒層区間が全体触媒層内で占める体積比

【請求項 2】

シェルアンドチューブ熱交換式反応器において、固定層触媒部分酸化反応により、不飽和アルデヒド又はアルカンから不飽和酸を製造する工程であって、前記不飽和酸を生産する反応領域を、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、前記第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、前記第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、前記第1シェル空間で下記の数式2により定義される長さ当たり不飽和アルデヒド又はアルカン転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節することを特徴とする、製造工程。

20

【数式 2】

長さ当たり不飽和アルデヒド又はアルカン転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応した不飽和アルデヒド又はアルカンのモル数 / 各反応領域に供給された総不飽和アルデヒド又はアルカンのモル数) / 当該触媒層区間が各反応領域の全体触媒層内で占める体積比

【請求項 3】

プロピレン、イソブチレン、t-ブチルアルコール、メチル-t-ブチルエーテル、O-キシレンからなる群より1種以上選択された化合物から(メタ)アクロレインを製造することを特徴とする、請求項1に記載の製造工程。

30

【請求項 4】

(メタ)アクロレイン、プロパン又はイソブタンから(メタ)アクリル酸を製造することを特徴とする、請求項2に記載の製造工程。

【請求項 5】

第1シェル空間及び第2シェル空間を分ける遮蔽板は、前記第1シェル空間が各反応領域の導入部で発生する温度ピークを含むように設けられることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の製造工程。

【請求項 6】

第1シェル空間及び第2シェル空間を分ける遮蔽板の位置範囲は、各反応領域の軸方向の長さの25%~50%であることを特徴とする、請求項5に記載の製造工程。

40

【請求項 7】

遮蔽板により分けられた第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間は、各シェル空間に循環する伝熱媒体の設定温度が軸方向に増加するように調節されることを特徴とする、請求項1に記載の製造工程。

【請求項 8】

不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する場合、遮蔽板により分けられた第2シェル空間~第nシェル空間は、各シェル空間に循環する伝熱媒体の設定温度が軸方向に増加するように調節されることを特徴とする、請求項2に記載の製造工程。

【請求項 9】

50

アルカンから不飽和酸を製造する場合、遮蔽板により分けられた第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間は、各シェル空間に循環する伝熱媒体の設定温度が軸方向に増加するように調節されることを特徴とする、請求項2に記載の製造工程。

【請求項10】

$T_{h1} - T_{salt1} = 150$ であり、 $T_{hN} - T_{saltN} = 120$ であることを特徴とする、請求項1に記載の製造工程(ここで、Nは2以上の整数、 T_{h1} は第1シェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度、 T_{hN} は第nシェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度、 T_{salt1} は第1シェル空間に充填された伝熱媒体の温度、 T_{saltN} は第nシェル空間に充填された伝熱媒体の温度である。)

【請求項11】

不飽和アルデヒドから不飽和酸を製造する場合、 $T_{h1} - T_{salt1} = 130$ であり、 $T_{hN} - T_{saltN} = 110$ であることを特徴とする、請求項2に記載の製造工程(ここで、Nは2以上の整数、 T_{h1} は第1シェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度、 T_{hN} は第nシェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度、 T_{salt1} は第1シェル空間に充填された伝熱媒体の温度、 T_{saltN} は第nシェル空間に充填された伝熱媒体の温度である。)

【請求項12】

アルカンから不飽和酸を製造する場合、 $T_{h1} - T_{salt1} = 150$ であり、 $T_{hN} - T_{saltN} = 120$ であることを特徴とする、請求項2に記載の製造工程(ここで、Nは2以上の整数、 T_{h1} は第1シェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度、 T_{hN} は第nシェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度、 T_{salt1} は第1シェル空間に充填された伝熱媒体の温度、 T_{saltN} は第nシェル空間に充填された伝熱媒体の温度である。)

【請求項13】

遮蔽板の設置位置に該当する接触管内の位置に、非活性物質単独又は非活性物質と触媒との混合物からなる反応抑制層を備えることを特徴とする、請求項1又は請求項2に記載の製造工程。

【請求項14】

固定層触媒部分酸化反応により、オレフィンから不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ熱交換式反応器であって、

前記反応器は、1つ以上の反応管を含み、各反応管は、不飽和アルデヒドを主に生産する第1段階の反応領域、不飽和酸を主に生産する第2段階の反応領域、又は両方の反応領域ともを含み、

前記第1段階の反応領域及び前記第2段階の反応領域の少なくとも一つを、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記第1段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を順次第1段階の第1シェル空間、第1段階の第2シェル空間、・・・、第1段階の第nシェル空間といい、第2段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を順次第2段階の第1シェル空間、第2段階の第2シェル空間、・・・、第2段階の第nシェル空間という場合、前記第1段階の第1シェル空間又は前記第2段階の第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、前記第1段階の第1シェル空間又は前記第2段階の第1シェル空間に対応する反応管内の充填された第1段階の触媒層又は第2段階の触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度 + 20)範囲内であり、前記第1段階の第1シェル空間又は前記第2段階の第1シェル空間において、数式1又は数式2で定義される長さ当たり反応物転換寄与率の値が1.2 ~ 2.5になるように調節されることを特徴とする、シェルアンドチューブ熱交換式反応器。

[数式1]

長さ当たりオレフィン転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応したオレフィンのモル数 / 第1段階の反応領域に供給された総オレフィンのモル数) / 当該触媒層区間が第1段階の全体触媒層内で占める体積比

[数式2]

10

20

30

40

50

長さ当たり不飽和アルデヒド転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応した不飽和アルデヒドのモル数 / 第 2 段階の反応領域に供給された総不飽和アルデヒドのモル数) / 当該触媒層区間が第 2 段階の反応領域の全体触媒層内で占める体積比

【請求項 15】

固定層触媒部分酸化反応により、アルカンから不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ熱交換式反応器であって、

前記反応器は、1つ以上の反応管を含み、各反応管は、不飽和酸を生産する反応領域を含み、

前記反応領域を、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、前記第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、前記第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度 + 20)範囲内であり、前記第1シェル空間において、数式2で定義される長さ当たりアルカン転換寄与率の値が1.2 ~ 2.5になるように調節されることを特徴とする、シェルアンドチューブ熱交換式反応器。

10

[数式2]

長さ当たりアルカン転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応したアルカンのモル数 / 反応領域に供給された総アルカンのモル数) / 当該触媒層区間が反応領域の全体触媒層内で占める体積比

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、シェルアンドチューブ熱交換式反応器(shell-and-tube heat exchanger type reactor)において、蒸気相固定層触媒部分酸化反応により、オレフィン又はアルカンから不飽和アルデヒド及び/又は不飽和酸を製造する方法及び上記製造方法に用いられる固定層シェルアンドチューブ熱交換式反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒を用いて気相のオレフィン又はアルカンから不飽和アルデヒド及び/又は不飽和酸を製造する工程は、代表的な接触気相酸化反応に該当する。

30

【0003】

接触気相酸化反応の具体例としては、プロピレン又はプロパンを酸化してアクリレン及び/又はアクリル酸を製造する工程、及びイソブチレン、イソブタン、t-ブチルアルコール又はメチル-t-ブチルエーテルを酸化してメタアクリレン及び/又はメタアクリル酸を製造する工程が挙げられる。

【0004】

一般に、接触気相酸化反応は、1種以上の触媒が顆粒状で反応管に充填され、供給ガスが管を介して反応器に供給され、供給ガスが反応管で触媒と接触して気相酸化反応を行う。反応中に発生する反応熱は伝熱媒体と熱交換されて除去され、伝熱媒体の温度は所定の温度に維持される。このとき、熱交換のための伝熱媒体は、反応管の外面に提供されて伝熱を行う。所望の生成物を含有する反応混合物は、管を介して収集・回収及び精製の段階に送られる。接触気相酸化反応は、通常、大きな発熱反応であるから、特定範囲内で反応温度を調節して反応領域内の熱点の大きさを低減するのが非常に重要である。また、反応器の構造や触媒層の構成により、熱蓄積が予想される地点における熱分散度も非常に重要である。

40

【0005】

オレフィン又はそれに対応するアルカンの部分酸化反応には、モリブデンとピスマス又はモリブデンとバナジウム含有複合酸化物又はこれらの混合物が触媒として用いられる。

【0006】

一般に、プロピレン、プロパン、イソブチレン、イソブタン、t-ブチルアルコール又

50

はメチル - t - ブチルエーテル(以下、“プロピレン等”と称する)から、2つの段階の接触気相部分酸化反応により、最終生産物である(メタ)アクリル酸が生成される。すなわち、第1段階では、酸素、希薄不活性気体、水蒸気及び任意量の触媒によりプロピレン等が酸化されて、主に(メタ)アクロレインが製造され、第2段階では、酸素、希薄不活性気体、水蒸気及び任意量の触媒により(メタ)アクロレインが酸化されて、(メタ)アクリル酸が製造される。第1段階の触媒は、Mo - Biを基本とする酸化触媒により、プロピレン等を酸化して(メタ)アクロレインを生成する。また、一部の(メタ)アクロレインは、前述した触媒上で継続的に酸化されて、(メタ)アクリル酸が一部生成される。第2段階の触媒は、Mo - Vを基本とする酸化触媒により第1段階で生成した(メタ)アクロレイン含有混合気体のうち、主に(メタ)アクロレインを酸化して、主に(メタ)アクリル酸を生成する。

10

【0007】

このような工程を行う反応器は、1つの装置により2つの段階の工程を全部実行できるように提供されたり、或いは、2つの段階の工程を各々異なる装置で実行できるように提供されたりする。

【0008】

最近では、1つの段階でプロパン又はイソブタンのようなアルカンから、(メタ)アクリル酸のような不飽和酸を生成する触媒が開発されている。

【0009】

一方、(メタ)アクリル酸の生産業界では、上記反応器を介した製造生産量を高めるために、上記反応器の構造的な面を改良したり、酸化反応を起こすための最適の触媒を提案したり、或いは、工程運転面を改善する等、多角的な努力を傾けている。

20

【0010】

このために、従来は、上記反応器に供給されるプロピレン等の空間速度を高めたり、又はプロピレン等の濃度を高めたりする。この場合には、上記反応器内での酸化反応が迅速になることにより、反応温度の制御が困難になると共に、反応器内の触媒層における高い熱点の生成及び熱点の付近での熱蓄積により、高温で、一酸化炭素、二酸化炭素及び酢酸等の副産物が多量に生成して(メタ)アクリル酸の歩留まりを低減させるという問題点がある。

【0011】

さらに、プロピレン等の高い空間速度及び高濃度を用いて(メタ)アクリル酸を製造する場合、反応器内の異常な温度上昇により、触媒層からの有効成分離脱、金属成分の焼結による活性点個数の減少などのような問題を発生させて、機能低下をもたらすという問題点もある。

30

【0012】

このように、(メタ)アクリル酸の製造の際には、高い生産性確保のために当該製造反応器に対する反応熱の制御が重要であり、特に、触媒層に対する熱点及びその付近での熱蓄積を抑制し、熱点による反応器のランアウェー(runaway; 発熱反応が深くなって反応器が制御されなかったり、又は反応器が爆発する状態)にならないように、反応器を効率良く制御しなければならない。したがって、熱点及び熱点の付近での熱蓄積を抑制することにより、触媒の寿命を延長させ、副反応を抑制して歩留まりを向上させることは非常に重要である。

40

【特許文献1】米国特許第3801634号明細書

【特許文献2】米国特許第4837360号明細書

【特許文献3】韓国特許第0349602号明細書

【特許文献4】韓国特許第0204728号明細書

【特許文献5】韓国特許第0204729号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明者らは、オレフィンから不飽和アルデヒド及び/又は不飽和酸を製造する固定層

50

シェルアンドチューブ熱交換式反応器において、第1段階の反応領域及び第2段階の反応領域に対し、少なくとも一つの反応領域を遮蔽板により軸方向に二以上のシェル空間領域に分け、互いに独立的に分けられたシェル空間に充填された伝熱媒体の温度を触媒の活性及び反応程度に適合するように設定した結果、熱点及び熱点の付近での熱蓄積を抑制できることを見出した。本発明は、これに基づいたものである。

【0014】

また、1つの段階でアルカンから不飽和酸を製造する工程、例えば、プロパン又はイソブタンから(メタ)アクリル酸を製造する工程にも、本発明が適用できる。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、シェルアンドチューブ熱交換式反応器において、固定層触媒部分酸化反応により、オレフィンから不飽和アルデヒドを製造する工程であって、より詳しくはプロピレン等から(メタ)アクロレインを製造する工程であって、不飽和アルデヒドを生産する反応領域を、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、前記第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、前記第1シェル空間において、下記の数式1により定義される長さ当たりオレフィン転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節されることを特徴とする。

[数式1]

長さ当たりオレフィン転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応したオレフィンのモル数 / 第1段階の反応領域に供給された総オレフィンのモル数) / 当該触媒層区間が第1段階の全体触媒層内で占める体積比

【0016】

また、本発明は、シェルアンドチューブ熱交換式反応器において、固定層触媒部分酸化反応により、不飽和アルデヒド又はアルカンから不飽和酸を製造する工程であって、より詳しくは(メタ)アクロレイン、プロパン又はイソブタンから(メタ)アクリル酸を製造する工程であって、不飽和酸を生産する反応領域を、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、前記第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、前記第1シェル空間で下記の数式2により定義される長さ当たり不飽和アルデヒド又はアルカン転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節することを特徴とする。

[数式2]

長さ当たり不飽和アルデヒド又はアルカン転換寄与率 = (当該触媒層区間で反応した不飽和アルデヒド又はアルカンのモル数 / 各反応領域に供給された総不飽和アルデヒド又はアルカンのモル数) / 当該触媒層区間が各反応領域の全体触媒層内で占める体積比

【0017】

また、本発明は、固定層触媒部分酸化反応により、オレフィンから不飽和アルデヒド及び不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ熱交換式反応器であって、前記反応器は、1つ以上の反応管を含み、各反応管は、不飽和アルデヒドを主に生産する第1段階の反応領域、不飽和酸を主に生産する第2段階の反応領域、又は両方の反応領域ともを含み、前記第1段階の反応領域及び前記第2段階の反応領域の少なくとも一つを、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記第1段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を順次第1段階の第1シェル空間、第1段階の第2シェル空間、・・・、第1段階の第nシェル空間といい、第2段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を順次第2段階の第1シェル空間、第2段階の第2シェル空間、・・・、第2段階の第nシェル空間という場合、前記第1段階の第1シェル空間又は前記第2段階の第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、前記第1段階の第1シェル空間又は前記第

10

20

30

40

50

2段階の第1シェル空間に対応する反応管内の充填された第1段階の触媒層又は第2段階の触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、前記第1段階の第1シェル空間又は前記第2段階の第1シェル空間において、数式1又は数式2で定義される長さ当たり反応物転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節されることを特徴とする。

【0018】

また、本発明は、固定層触媒部分酸化反応により、アルカンから不飽和酸を製造する工程に使用可能なシェルアンドチューブ熱交換式反応器であって、前記反応器は、1つ以上の反応管を含み、各反応管は、不飽和酸を生産する反応領域を含み、前記反応領域を、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、前記第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、前記第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、前記第1シェル空間において、数式2で定義される長さ当たりアルカン転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節されることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0019】

本発明により、各シェル空間の伝熱媒体の温度を、触媒の活性及び反応程度に適合するように調節した場合、熱点及び熱点の付近の熱蓄積の抑制による熱安全性の確保、副産物量の減少及び最終製品の歩留まりの向上が得られる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】

(1)遮蔽板の位置設計

本発明者らの数年にわたった実験によれば、第1段階の反応領域において、転換率が96%を超える高活性の触媒、例えば、供給物の空間速度が 1500 hr^{-1} 、オレフィンの空間速度が 100 hr^{-1} のとき、最も活性が良い温度で96%の転換率を持つ触媒を充填して、軸方向の温度調節なしに運転した場合、第1段階の反応領域のうち、触媒層の前半部に触媒の焼結温度に近い熱点が発生し、また、第2段階の反応領域においても、アクロレインの転換率が95%を超える高活性の触媒、例えば、不飽和アルデヒドの空間速度が 90 hr^{-1} のとき、最も活性が良い温度で95%の転換率を持つ触媒を充填して、軸方向の独立的な温度調節なしに運転した場合、第2段階の反応領域のうち、触媒層の前半部に触媒の焼結温度に近い熱点が発生する。このような熱点の問題点は、1つの段階でアルカンから不飽和酸を製造する工程でも発生する。

30

【0022】

また、反応器内の伝熱媒体を均一に循環させるだけでは、接触気相酸化反応の反応熱を十分に制御できず、大きい熱点がよく発生して反応器内の局所で過度な酸化反応を惹起させる。その結果、望ましくない酸化反応が増加して目的生産物の歩留まりを低下させる。しかも、熱点の存在による高温に触媒が常に局部的に露出されるため、触媒の寿命が減少する。

40

【0023】

熱点は、最高温度ピークが発生する地点であって、接触気相酸化反応による反応熱の発生により触媒上に生じ、反応物の組成、反応物の流量速度(L/min)、伝熱媒体の温度等により決定され、一定の工程条件で一定の位置及び大きさを有し、各触媒層に1つ以上の熱点を持つ。時間が過ぎて触媒の活性が変化すれば、熱点の位置及び熱点での温度の大きさも変化し得る。

【0024】

本発明は、触媒層の温度プロファイルの特性分析から、遮蔽板により分けられた各シェル空間が1つ以上の温度ピークを含むように遮蔽板の位置を設定することで、熱点及び熱

50

点の付近の熱蓄積が問題になる領域を独立的な空間で集中的に熱制御が可能である。ここで、分けられた各シェル空間は、反応管、シェル、遮蔽板、チューブシートなどで囲まれた内部空間を意味する。

【0025】

各段階の反応領域において熱点の発生により熱制御が問題になる部分は、主反応物であるオレフィン、アルカン又は不飽和アルデヒドと分子酸素の濃度が高い触媒層の前部、そして、各段階内でも二つの層以上で充填された構造で活性の異なる隣接した触媒層の境界の付近である。

【0026】

遮蔽板の位置は、熱点及び熱点による熱蓄積が問題になる地点、又は、各領域での発熱量を最大限除去できる地点に設けることが好ましい。

10

【0027】

また、本発明により遮蔽板を用いて各段階の反応領域を2個以上のシェル空間に分けて熱制御を行うと、温度プロファイルの特性が変化しても柔軟に対処できる。

【0028】

(2)各段階の第1シェル空間の伝熱媒体の温度調節

本発明は、第1段階の反応領域及び第2段階の反応領域の少なくとも一つを、遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、第1段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を、順次第1段階の第1シェル空間、第1段階の第2シェル空間、・・・、第1段階の第nシェル空間といい、第2段階の反応領域に該当する2つ以上のシェル空間を、第2段階の第1シェル空間、第2段階の第2シェル空間、・・・、第2段階の第nシェル空間という場合、前記第1段階の第1シェル空間又は第2段階の第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、第1段階の第1シェル空間又は第2段階の第1シェル空間に対応する反応管内の充填された第1段階の触媒層又は第2段階の触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、第1段階の第1シェル空間又は第2段階の第1シェル空間において、数式1又は数式2で定義される長さ当たり反応物転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節されることを特徴とする。ここで、nは2以上の整数である。

20

【0029】

また、本発明は、1つの段階でアルカンから不飽和酸を製造する工程の場合、不飽和酸を生産する反応領域を遮蔽板により2つ以上のシェル空間に分けて独立的に熱制御を行い、前記2つ以上のシェル空間を順次第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、第1シェル空間の伝熱媒体の温度は、第1シェル空間に対応する反応管内の充填された触媒層の最低活性温度乃至(最低活性温度+20)範囲内であり、第1シェル空間において、数式2で定義される長さ当たりアルカン転換寄与率の値が1.2~2.5になるように調節されることを特徴とする。

30

【0030】

本発明における第1段階の触媒層の最低活性温度は、プロピレン等のオレフィンを約95~115 hr⁻¹の空間速度で当該触媒層で反応させる場合、当該触媒層でのオレフィンの転換率(数式3)が90%に達する最低温度として定義する。

40

【0031】

一般に、約95~115 hr⁻¹のオレフィンの空間速度は、第1段階の反応領域に導入される反応気体として、オレフィン、酸素、水蒸気の組成が7~7.5%、13~15%、7~10%であり、残りは不活性気体であるとき、全体供給物の空間速度が約1300~1500 hr⁻¹である場合に該当する。

[数式3]

オレフィン転換率(%)=[反応したオレフィンのモル数/供給したオレフィンのモル数]×100

【0032】

本発明における第2段階の触媒層の最低活性温度は、不飽和アルデヒドを75~100

50

hr^{-1} の空間速度で、当該触媒層で反応させる場合、当該触媒層での不飽和アルデヒドの転換率(数式4)が90%に達する最低温度として定義する。

【0033】

一般に、 $75 \sim 100 \text{ hr}^{-1}$ の不飽和アルデヒドの空間速度は、第2段階の反応領域に導入される反応気体として、不飽和アルデヒド、酸素、不飽和酸、水蒸気、副産物の組成が各々5~6%、5.5~6.5%、1~2%、12~17%、1~2%であり、残りは不活性気体であるとき、全体供給物の空間速度が約 $1050 \sim 1700 \text{ hr}^{-1}$ の場合に該当する。

[数式4]

不飽和アルデヒドの転換率(%) = [反応した不飽和アルデヒドのモル数 / 供給した不飽和アルデヒドのモル数] × 100

10

【0034】

一方、アルカンから不飽和酸を生成する触媒層の最低活性温度は、アルカンを約 $50 \sim 80 \text{ hr}^{-1}$ の空間速度で、当該触媒層で反応させる場合、当該触媒層でのアルカンの転換率(数式5)が60%に達する最低温度として定義する。

【0035】

一般に、約 $50 \sim 80 \text{ hr}^{-1}$ のアルカンの空間速度は、導入される反応気体として、アルカン、酸素、水蒸気の組成が3~5%、10~15%、30~50%であり、残りは不活性気体であるとき、全体供給物の空間速度が約 $1500 \sim 2000 \text{ hr}^{-1}$ である場合に該当する。

20

[数式5]

アルカンの転換率(%) = [反応したアルカンのモル数 / 供給したアルカンのモル数] × 100

【0036】

触媒層の最低活性温度は、触媒の種類、触媒層内の触媒物質の含量、触媒の主要金属成分の比、アルカリ金属の存在の有無、アルカリ金属の種類、非活性物質の混合程度、触媒の大きさ、触媒の形状、触媒の塑性温度、触媒の塑性雰囲気、及びこれらの要因の組合により変化し得る。

【0037】

一般に、第1段階の触媒層の活性温度範囲は $280 \sim 450$ であり、第2段階の触媒層の活性温度範囲は $250 \sim 370$ である。一方、アルカンから不飽和酸を生成する触媒層の活性温度範囲は $350 \sim 420$ である。

30

【0038】

通常、第1段階の反応領域に用いられる触媒は $400 \sim 600$ で焼結され、第2段階の反応領域に用いられる触媒は $300 \sim 500$ で焼結され、アルカンから不飽和酸を生成するのに用いられる触媒は $500 \sim 600$ で焼結されるため、触媒層の最高ピーク温度が製造時の塑性温度を超過する場合、当該触媒層の劣化が発生して歩留まりの減少につながる。

【0039】

また、高い反応熱による触媒層の温度上昇により、熱点での温度が急激に増加したり、その部位での熱蓄積が進行すると、高温で CO_x 、酢酸などの副産物への酸化反応がさらに進行して、不飽和酸の歩留まりを低下させる。

40

【0040】

一般に、第1段階の反応領域及び/又は第2段階の反応領域、そして、1つの段階でアルカンから不飽和酸を生成する反応領域における、各導入部、例えば各段階の第1シェル空間に該当する触媒層では、反応物(オレフィン、不飽和アルデヒド又はアルカン)の濃度が高く、反応圧力が高いため、反応が激しくなる。よって、各反応領域の前部では、相応な大きさの熱点が形成されるが、この領域での反応はできるだけ触媒のピーク温度が触媒の塑性温度より顕著に低くなるように運転されることが好ましい。また、各段階の第1シェル空間に該当する各触媒層は、全体の触媒層の長さの20~30%に該当するが、反

50

応物の転換率は50%又はこれを超過することができる。すなわち、第1シェル空間は、全体触媒層に占める比率に比べて反応が多く進行する部分であり、反応熱によって熱的によく不安定になりえる。

【0041】

したがって、各段階の第1シェル空間で発生し得る前記問題点を解決するために、各段階の第1シェル空間内の伝熱媒体の温度を、できるだけ触媒の最低活性温度まで低下させることで、反応性はあまり低下させないと共に熱点の大きさを抑制し、熱点の付近での熱蓄積を防止できることが、本発明の核心である。

【0042】

熱点は、用いられる触媒の種類及び活性の程度により、大きさや位置が変化し得るため、触媒の特性及び反応性を考慮して伝熱媒体の温度を調節することが好ましい。

10

【0043】

各シェル空間に対応する触媒層の反応程度は、上記数式1及び数式2の長さ当たり反応物転換寄与率として表現できる。

【0044】

長さ当たり反応物転換寄与率の値が1.2～2.5の条件を満足させるには、伝熱媒体の温度、せん断圧力(反応器の入口の圧力)、空間速度、触媒の活性などを調節できる。

【0045】

各段階の第1シェル空間及び第2シェル空間を分ける遮蔽板は、第1シェル空間が各反応領域の導入部で発生する温度ピークを含むように設ける。

20

【0046】

各段階における第1シェル空間及び第2シェル空間を分ける最初の遮蔽板の位置範囲は、各段階の軸方向の長さの25%～50%であることが好ましい。これは、各段階の第1シェル空間での接触時間が、各段階の全体の接触時間の約25%～50%に該当することを意味する。例えば、第1段階の全体軸方向の長さが3000mmであれば、最初の遮蔽板の位置は40%位置である1200mmになり得る。しかしながら、このような位置は、第1シェル空間での長さ当たり反応物転換寄与率(数式3、数式4、数式5を参照)が1.2～2.5範囲内にあることを前提とする。

【0047】

(3)各シェル空間の伝熱媒体の温度調節

30

本発明の製造工程及び熱交換式反応器において、分けられた各シェル空間内の伝熱媒体の温度はできるだけ等温に近く設定する。ここで、発熱量及び伝熱媒体の伝熱能力により、分けられた各シェル空間に含まれる触媒層の両端部に該当する伝熱媒体の温度差は、好ましくは0～5であり、より好ましくは0～3である。

【0048】

伝熱媒体の例としては、粘性が非常に大きい媒体、例えば、熔融塩が挙げられる。熔融塩は、主に硝酸カリウム及び亜硝酸ナトリウムの混合物からなる。他の伝熱媒体の例としては、フェニルエーテル媒体(例“Dowtherm”)、ポリフェニル媒体(例“Therm S”)、ホットオイル(hot oil)、ナフタリン誘導体(S.K.oil)、水銀等が挙げられる。

【0049】

伝熱媒体の流速を調節することにより、反応器内の各シェル空間で反応をほぼ同一の熔融塩の温度で遂行することができる。

40

【0050】

各シェル空間に充填される伝熱媒体の温度が、反応物の進行方向(以下、軸方向という)に沿って異なるように設定される場合、触媒層の反応性は温度の高さに比例して変化する。

【0051】

触媒が最適の活性を持つように、分けられた各シェル空間内の伝熱媒体の温度を設定することが好ましい。

【0052】

50

特に、本発明は、伝熱媒体の温度を軸方向に変化させることで、高い発熱反応による触媒の損傷を低減し、副反応による歩留まりの減少を抑制する。結果として、歩留まりを向上させることができる。

【0053】

各段階の反応領域において隣接するシェル空間内の伝熱媒体の温度は、軸方向からみると、0 超過50 以下の温度差を持つように設定することが好ましく、5~15 の温度差がより好ましい。

【0054】

第1段階の反応領域の場合、遮蔽板により分けられた第1段階の第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間は、各シェル空間に循環する伝熱媒体の設定温度が軸方向に増加するようにすることが好ましい。

10

【0055】

第2段階の反応領域の場合、遮蔽板により分けられた第2段階の第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間は、第1段階の生成物が第2段階の第1シェル空間に該当する反応領域に供給されるため、第2段階の各シェル空間での伝熱媒体の温度は必ずしも単調増加又は単調減少しない。第1シェル空間を除いた第2シェル空間~第nシェル空間は、伝熱媒体の設定温度が単調増加するように設定し、第1シェル空間での伝熱媒体の温度設定は、後述する第2段階の領域での温度設定方法により設定することが好ましい。

【0056】

20

一方、1つの段階でアルカンから不飽和酸を生成する反応領域の場合、遮蔽板により分けられた第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間は、各シェル空間に循環する伝熱媒体の設定温度が軸方向に増加するようにすることが好ましい。

【0057】

さらに、本発明は、オレフィンから不飽和アルデヒドを生成する第1段階の反応領域、又は、アルカンから不飽和酸を製造する反応領域において、遮蔽板により分けられたシェル空間を軸方向に沿って第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、好ましくは $T_{h1} - T_{salt1} \geq 150$ 、より好ましくは $T_{h1} - T_{salt1} \geq 110$ 、好ましくは $T_{hN} - T_{saltN} \geq 120$ 、より好ましくは $T_{hN} - T_{saltN} \geq 100$ である(Nは2以上の整数)。

30

【0058】

また、本発明は、不飽和アルデヒドから不飽和酸を生成する第2段階の反応領域において、遮蔽板により分けられたシェル空間を軸方向に沿って第1シェル空間、第2シェル空間、・・・、第nシェル空間という場合、好ましくは $T_{h1} - T_{salt1} \geq 130$ 、より好ましくは $T_{h1} - T_{salt1} \geq 75$ 、好ましくは $T_{hN} - T_{saltN} \geq 110$ 、より好ましくは $T_{hN} - T_{saltN} \geq 70$ である(Nは2以上の整数)。

【0059】

ここで、 T_{h1} は、第1シェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度(触媒層の最高温度)であり、 T_{hN} は、n番目シェル空間に該当する触媒層での反応混合物の最高温度(触媒層の最高温度)である。 T_{salt1} は、第1シェル空間に充填された伝熱媒体の温度であり、 T_{saltN} は、第nシェル空間に充填された伝熱媒体の温度である。

40

【0060】

各段階の反応領域における第1シェル空間では、触媒層のピーク温度及び伝熱媒体の温度差が、高い反応物の濃度及び圧力により、以後のシェル空間より大きい。よって、第1シェル空間での温度差の範囲は大きい。しかしながら、本方法は、第1シェル空間でのピーク温度の大きさを最小化すると共に、以後のシェル空間で温度差の制限範囲を広くして、全体的に温度プロファイルの形態がスムーズになるようにする方法である。

【0061】

本発明は、各反応領域での触媒層の最高温度及び伝熱媒体の温度差を制御することによ

50

り、触媒の活性が軸方向に均一になるようにする。よって、熱点での熱蓄積を抑制し、副反応を抑制することにより、歩留まりの低下を防止できる。

【0062】

(4) 触媒層の構成

第1段階の反応領域での触媒層は、軸方向に活性が均一な1つの層、必要であれば活性が増加する方向に二つ以上の層で積層し得る。また、第2段階の反応領域での触媒層は、軸方向に活性が均一な触媒層、又は必要であれば活性が増加する方向に二つ以上の層で積層し得る。1つの段階でアルカンから不飽和酸を生成する反応領域の場合も同様である。

【0063】

(5) 反応抑制層の構成

反応領域内の遮蔽板が設けられる位置に該当する接触管内の位置には、非活性物質又は非活性物質と触媒とを混合した層(以下、“反応抑制層”という)を設けることにより、遮蔽板を設置した位置での伝熱が問題にならないように構成することが好ましい。

【0064】

(メタ)アクリル酸を生産する商業的なシェルアンドチューブ反応器内の接触管の数は数千～数万に達し、ここに設置される遮蔽板の厚さも50～100mmに達する。よって、各段階の反応領域において2層以上のシェル空間を分ける場合、遮蔽板が設置される位置では反応による発熱量の除去が困難になって伝熱に問題が発生するので、遮蔽板が設置される位置に対応する接触管の内部に、非活性物質又は非活性物質と触媒物質とを混合した層、すなわち、反応抑制層を提供することが好ましい。

【0065】

反応抑制層における非活性物質の触媒物質に対する体積比は、20%～100%であることが好ましい。

【0066】

反応抑制層に用いられる非活性物質は、オレフィン及び/又はアルカンから不飽和アルデヒド及び/又は不飽和酸を製造する反応、例えば、プロピレン等及び(メタ)アクロレイン触媒酸化反応における非活性物質を示し、形状は、球形、円筒形、リング状、棒状、板状、金網、適当な大きさの塊り形状であればよく、必要であればこれらを適当な割合で混合して用いられる。公知の非活性物質としては、アルミナ、シリカアルミナ、ステンレススチール、ステアタイト、磁器、各種セラミック製品があり、これらを混合して用いられる。

【0067】

反応抑制層の充填の高さは、遮蔽板の厚さの20%～500%であることが好ましい。

【0068】

本発明の熱制御システムは、オレフィンの酸化反応だけでなく、軸方向に反応の種類が変化して反応が段階別に進行される反応システム、及び同種の反応が行われても反応温度を領域別に分けて最適の温度で熱制御を行うシステムの全てに適用できる。

【実施例】

【0069】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例を提示する。しかしながら、下記の実施例は、本発明を例示するためのものだけで、本発明の範囲が下記の実施例に限定されるものではない。

【0070】

参照例1：第1段階の一番目シェル空間に対応する触媒層の最低活性温度の決定

第1段階が、1つの接触管で行われるパイロット反応器を準備した。接触管の内径は26mmであり、第1段階の接触管には約1200mmの触媒層を充填し、触媒層は軸方向に入口から出口に行くほど触媒の活性が増加する2つの触媒を各々320mm、880mmの層で充填した(US3801634及びUS4837360の触媒活性調節法を使用)。このとき、触媒は、韓国特許第0349602号(出願番号10-1997-0045132)に記載された触媒製造方法により製造され、モリブデン(Mo)及びビスマス(Bi

10

20

30

40

50

)を基本とする第1段階の酸化触媒物質からなる。

【0071】

第1段階の反応領域のうち、1番目触媒層(以下、LGC1触媒という)は、触媒の活性が、プロピレン転換率(プロピレン空間速度 98 hr^{-1} 、溶融塩の温度 300 に基づく)からみると、2番目触媒層活性の $85\% \sim 90\%$ であった。

【0072】

下記の実施例1と同様に、第1シェル空間は、2番目触媒層のピーク部分を含むため、第1シェル空間での触媒層の長さは 540 mm であった。

【0073】

反応器の入口に注入される出発物質は、プロピレン、酸素、スチーム、窒素気体からなり、プロピレン 7% 、酸素及びプロピレンの比は約 1.80 である。空間速度は、第1段階の反応領域の第1シェル空間に該当する触媒層(第1シェル空間に該当する 540 mm の触媒層)を基準として 1400 hr^{-1} (standard temperature and pressure、STP)であり、第1段階の反応領域に入るオレフィンの空間速度は 98 hr^{-1} (STP)である。

* 空間速度 = 供給物の流量速度(L/hr、STP) / 触媒層の体積(L)

【0074】

上記条件は、空間速度及び溶融塩の温度だけを除いて、以下に例示した実施例1と同様である。

【0075】

(1)第1段階の第1シェル空間に充填されている溶融塩の温度を 285 に設定した場合、第1段階の第1シェル空間の出口での気体を分析した結果、プロピレンの転換率は 86.2% であった。

(2)第1段階の第1シェル空間に充填されている溶融塩の温度を 290 に設定した場合、第1段階の第1シェル空間の出口での気体を分析した結果、プロピレンの転換率は 88.3% であった。

(3)第1段階の第1シェル空間に充填されている溶融塩の温度を 295 に設定した場合、第1段階の第1シェル空間の出口での気体を分析した結果、プロピレンの転換率は 90.8% であった。

(4)以下、上記参照例1に用いられた触媒層の結果から、当該触媒層の最低活性温度は 290 であることが分かる。

【0076】

実施例1：溶融塩の温度設定変化による歩留まりの変化及び熱点の大きさ変化

図1に示すように、第1段階の反応と第2段階の反応とが、各々1つの接触管(図1の符号10及び符号20の領域内の接触管)で行われるパイロット反応器を準備した。上記接触管の内径は 26 mm であり、第1段階の接触管には約 1200 mm の触媒層が充填され、第2段階の接触管には約 1100 mm の触媒層が充填された。

【0077】

第1段階の反応領域(図1の符号10)の触媒層は、軸方向に入口から出口に行くほど触媒の活性が増加する2つの触媒を各々 320 mm 、 880 mm の層として充填し(US3801634及びUS4837360の触媒活性調節法を使用)、第2段階の反応領域(図1の符号20)の触媒層は、軸方向に入口から出口に行くほど触媒の活性が増加する2つの触媒を各々 290 mm 、 810 mm の層として充填した。

【0078】

第1段階の反応領域の触媒層は、各々モリブデン(Mo)及びビスマス(Bi)を基本とする第1段階の酸化触媒物質からなり、韓国特許第0349602号(出願番号10-1997-0045132)に記載されている方法により製造された。第2段階の反応領域の触媒層は、各々モリブデン及びバナジウム(V)を基本とする第2段階の酸化触媒物質からなり、韓国特許第0204728号又は韓国特許第0204729号に記載されている方法により製造された。

【0079】

10

20

30

40

50

第1段階の反応領域のうち、1番目触媒層はLGC1触媒を使用し、LGC1触媒の活性は、プロピレン転換率(プロピレン空間速度 98 hr^{-1} 、溶融塩の温度 300 に基づく)からみる場合、2番目触媒層の活性の $85\sim 90\%$ であった。

【0080】

第2段階の反応領域のうち、1番目触媒層の活性は、2番目触媒層の活性の $85\sim 90\%$ であった。

【0081】

第1段階の反応領域での遮蔽板の位置は、第1段階の触媒層の中心部分である 600 mm 位置に設置した。これにより、第1段階の第1シェル空間が、第1段階の1番目触媒層及び第1段階の2番目触媒層で各々発生する2つの温度ピークを全部含むようにした。一方、遮蔽板の位置に該当する接触管内には、非活性物質層の高さが遮蔽板の厚さの 120% になるように充填した。

10

【0082】

図1の符号11、12は、第1段階の反応領域の分けられたシェル空間であり、各シェル空間に充填された溶融塩の温度は各々 308 、 315 に設定した。図1の符号21は、第2段階の反応領域のシェル空間であり、 265 に設定された溶融塩が充填されている。

【0083】

図1の符号2の流れを誘導する管は、2つの接触管を連結する管であって、保温材により囲まれている。プロピレン、スチーム、酸素及び不活性気体の混合されている出発物質が、符号1に入り、反応経路を経た後、符号3に出る。反応器の入口に注入される出発物質は、プロピレン、酸素、スチーム、窒素気体からなり、プロピレン 7% 、酸素及びプロピレンの比は約 1.80 であった。空間速度は、第1段階の全体反応器で 1400 hr^{-1} (STP)であり、第2段階の全体反応器で 1530 hr^{-1} (STP)であった。ここで、第1段階の反応領域に入るオレフィンの空間速度は、 98 hr^{-1} (STP)であった。

20

【0084】

第1段階の第1シェル空間での数式1の値は、約 2 であった。

【0085】

第1段階の反応器での第1シェル空間に該当する領域で熱点が発生し、その熱点の温度は 392.5 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 80.33% 、 11.37% であった。等温に運転される第2段階の反応器での熱点は 320.5 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 0.631% 、 86.83% であった。

30

【0086】

反応抑制層(非活性物質層)では反応が発生しないため、伝熱効率の減少による異常な温度上昇は現れなかった。

【0087】

実施例2：溶融塩の温度設定変化による歩留まりの変化及び熱点の大きさ変化

第1段階の反応領域(第1段階の反応器)での溶融塩の温度を、軸方向に各々 300 、 315 に設定した以外は、実施例1と同様である。第1段階の第1シェル空間での数式1の値は、約 1.9 であった。

40

【0088】

第1段階の反応器での第1シェル空間に該当する領域で熱点が発生し、その熱点の温度は 381.2 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 79.02% 、 11.46% であった。等温に運転される第2段階の反応器での熱点の温度は 327.5 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 0.607% 、 84.95% であった。

【0089】

比較例1

第1段階の反応領域の各シェル空間に充填された溶融塩の温度を、全部 310 に設定した以外は、実施例1と同様である。第1段階の反応領域における溶融塩の温度 310 は、最低活性温度より 20 も高い温度である。

50

【 0 0 9 0 】

等温で運転される第 1 段階の反応器における熱点の温度は 4 0 5 . 7 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 8 0 . 4 3 %、1 0 . 1 1 %であった。等温で運転される第 2 段階の反応器における熱点の温度は 3 1 6 . 0 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 1 . 2 5 7 %、8 4 . 6 6 %であった。

【 0 0 9 1 】

比較例 1 の第 1 段階の第 1 シェル空間に該当する部分での転換率を分析した結果、数式 1 の値は 2 . 7 であった。

【 0 0 9 2 】

比較例 2

第 1 段階の反応領域の各シェル空間に充填された溶融塩の温度を、全部 3 2 0 に設定した以外は、実施例 1 と同様である。これは、最低活性温度より 3 0 も高い温度である。

10

【 0 0 9 3 】

第 1 段階の触媒層の最大温度が 4 3 0 を超過すると共に、触媒層が損傷しながら全体プロピレンの転換率が 9 0 % 以下に急激に低下したので、実験を中断した。

【 0 0 9 4 】

触媒層が損傷する前、比較例 1 の第 1 段階の第 1 シェル空間に該当する部分での転換率を分析した結果、数式 1 の値は 3 . 0 1 であった。

20

【 0 0 9 5 】

比較例 3

第 1 段階の反応領域の各シェル空間に充填された溶融塩の温度を、全部 3 1 2 に設定した以外は、比較例 1 と同様である。これは、最低活性温度より 2 2 も高い温度である。

【 0 0 9 6 】

等温で運転される第 1 段階の反応器における熱点の温度は 4 0 9 . 1 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 7 8 . 8 %、1 1 . 9 %であった。等温に運転される第 2 段階の反応器における熱点の温度は 3 2 9 . 2 であり、アクロレイン及びアクリル酸の歩留まりは各々 0 . 3 6 7 %、8 5 . 0 8 %であった。

【 0 0 9 7 】

比較例 3 の第 1 段階の第 1 シェル空間に該当する部分での転換率を分析した結果、数式 1 の値は 2 . 6 3 であった。

30

【 0 0 9 8 】

【表 1】

表 1

反応領域		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
第 1 段階	溶融塩の温度 (°C)	308 315	300 315	310 310	320 320	312 312
	熱点の温度 (°C)	392.5	381.2	405.7	430°C 超過	409.1
	アクロレイン アクリル酸	80.33% 11.37%	79.01% 11.46%	80.43% 10.11%	-	78.8% 11.9%
第 2 段階	溶融塩の温度 (°C)	265	265	265	265	265
	熱点の温度 (°C)	320.5	327.5	316.0	-	329.2
	アクロレイン アクリル酸	0.631% 86.83%	0.607% 84.95%	1.257% 84.66%	- -	0.367% 85.08%

10

20

【0099】

参照例 2：第 2 段階の第 1 シェル空間に対応する触媒層の最低活性温度の決定

第 1 段階の反応と第 2 段階の反応とが、1 つの接触管で行われるパイロット反応器で実験を遂行した。上記接触管の内径は 26 mm であった。上記接触管には、約 3570 mm の第 1 段階の触媒層及び約 3125 mm の第 2 段階の触媒層を充填した。第 1 段階の反応領域(図 2 の符号 10)に充填された触媒物質は、モリブデン(Mo)及びビスマス(Bi)を基本とする第 1 段階の酸化触媒層であり、その触媒の製法は韓国特許第 0349602 号(出願番号 10-1997-0045132)に記載されている。第 2 段階の反応領域(図 2 の符号 20)に充填された 3 層の触媒物質は、モリブデン及びバナジウム(V)を基本とする第 2 段階の酸化触媒層であり、その触媒の製法は韓国特許第 0204728 号又は韓国特許第 0204729 号に記載されている。

30

【0100】

第 2 段階の触媒層は、入口から出口に行くほど触媒の活性が増加する 3 つの触媒層として各々充填した(US 3801634 及び US 4837360 の触媒活性調節法を使用)。第 2 段階の反応の導入部である第 2 段階の 1 番目触媒層(第 1 触媒層、図 2 の符号 21)は、第 2 段階の 3 番目触媒層(図 2 の部号 23)と同一の触媒物質 20 wt% 及び非活性物質 80 wt% で混合して構成し、3 番目触媒層(第 3 触媒層)の活性に比べて約 20% 程度に低下した。第 2 段階の 2 番目触媒層(第 2 触媒層、図 2 の符号 22)の活性は、第 2 段階の 3 番目触媒層(第 3 触媒層)の活性に基づいて 87% 水準であった。

40

【0101】

第 2 段階の反応領域の 3 つの触媒層は、軸方向に各々 500 mm、700 mm、1925 mm 充填した。第 2 段階の 1 番目触媒層は、第 2 段階の反応領域のシェル空間に該当する接触管内で充填された高さが 250 mm であり、残り 250 mm は、第 1 段階及び第 2 段階の反応領域を分ける遮蔽板(図 2 の符号 30)と、第 1 段階の反応領域のシェル空間にわたった接触管とに充填された。

50

【0102】

第2段階の反応領域は、第2段階の第2触媒層と第3触媒層との境界に設置された遮蔽板(図2の符号27)により、2つの独立したシェル空間(図2の符号24及び25)に分けられる。一方、遮蔽板の位置に該当する接触管内には、非活性物質層の高さが遮蔽板の厚さの120%になるように充填した。

【0103】

第2段階の反応領域に注入される出発物質(第1段階の反応領域と第2段階の反応領域とを区分する遮蔽板の位置に導入される値)は、アクロレイン、アクリル酸、酸素、スチーム、窒素気体からなり、アクロレイン5.5%、アクリル酸0.9%、酸素5.0%、CO_x及び酢酸などの副産物1.0%、残りは窒素気体からなる。

10

【0104】

第2段階の反応領域における第1シェル空間に該当する触媒層(1番目触媒層250mmと2番目触媒層700mmとを加算した950mmの触媒層)での空間速度は、1500hr⁻¹(STP)であった。ここで、第2段階の反応領域に入る反応炭化水素であるアクロレインの空間速度は、81hr⁻¹(STP)であり、供給混合気体の圧力は0.4kgf/cm²Gであった。

【0105】

上記条件は、空間速度及び溶融塩の温度設定条件を除いては、実施例3と同様である。

【0106】

(1)第2段階の反応領域の第1シェル空間の溶融塩の温度を255に設定した場合、第2段階の第1シェル空間の出口での気体を分析した結果、数式4の転換率は83.1%であった。

20

(2)溶融塩の温度を260に設定した場合、第2段階の第1シェル空間の出口での気体を分析した結果、数式4の転換率は91.9%であった。

よって、当該触媒の最低活性温度は260であった。

【0107】

実施例3：混合層及びマルチ熱制御システムを使用した場合

第1段階の反応と第2段階の反応とが、1つの接触管で行われるパイロット反応器で実験を遂行した。上記接触管の内径は26mmであった。上記接触管には、約3570mmの第1段階の触媒層及び約3125mmの第2段階の触媒層を充填した。第1段階の反応領域(図2の符号10)に充填された触媒物質は、モリブデン(Mo)及びビスマス(Bi)を基本とする第1段階の酸化触媒層であり、その触媒の製法は韓国特許第0349602号(出願番号10-1997-0045132)に記載されている。第2段階の反応領域(図2の符号20)に充填された3層の触媒物質は、モリブデン及びバナジウム(V)を基本とする第2段階の酸化触媒層であり、その触媒の製法は韓国特許第0204728号又は韓国特許第0204729号に記載されている。

30

【0108】

第2段階の触媒層は、入口から出口に行くほど触媒の活性が増加する3つの触媒層として各々充填した(US3801634及びUS4837360の触媒活性調節法を使用)。第2段階の反応の導入部である第2段階の1番目触媒層(第1触媒層、図2の符号21)は、第2段階の3番目触媒層(図2の部号23)と同一の触媒物質20wt%及び非活性物質80wt%で混合して構成し、3番目触媒層(第3触媒層)の活性に比べて約20%程度に低下した。第2段階の2番目触媒層(第2触媒層、図2の符号22)の活性は、第2段階の3番目触媒層(第3触媒層)の活性に基づいて87%水準であった。

40

【0109】

第2段階の反応領域の3つの触媒層は、軸方向に各々500mm、700mm、1925mm充填した。第2段階の1番目触媒層は、第2段階の反応領域のシェル空間に該当する接触管内で充填された高さが250mmであり、残り250mmは、第1段階及び第2段階の反応領域を分ける遮蔽板(図2の符号30)と、第1段階の反応領域のシェル空間にわたった接触管とに充填された。

50

【0110】

第2段階の反応領域は、第2段階の第2触媒層と第3触媒層との境界に設置された遮蔽板(図2の符号27)により、2つの独立したシェル空間(図2の符号24及び25)に分けられる。各シェル空間に充填された溶融塩の温度は各々275、270に設定した。一方、遮蔽板の位置に該当する接触管内には、非活性物質層の高さが遮蔽板の厚さの120%になるように充填した。(図2の符号26)。

【0111】

第2段階の反応領域に注入される出発物質(第1段階の反応領域と第2段階の反応領域とを区分する遮蔽板の位置に導入される値)は、アクロレイン、アクリル酸、酸素、スチーム、窒素気体からなり、アクロレイン5.5%、アクリル酸0.9%、酸素5.0%、CO_x及び酢酸などの副産物1.0%、残りは窒素気体からなる。第2段階の全体反応領域での空間速度は、1500 hr⁻¹(STP)であった。ここで、第2段階の反応領域に入る反応炭化水素であるアクロレインの空間速度は、81 hr⁻¹(STP)であり、供給混合気体の圧力は0.4 kgf/cm²Gであった。

10

【0112】

第2段階の第1シェル空間に該当する反応領域での数式2の値は約2であった。

【0113】

第2段階の反応領域における1番目触媒層である混合層を除いた残り2つの触媒層で温度ピークが発生するが、このピークでの温度は軸方向に各々309.4、321.7であり、第1段階に導入されるプロピレンが7.0%であるとき、アクリル酸の歩留まりは86.2%であった。副産物であるCO_x(一酸化炭素と二酸化炭素)及び酢酸の歩留まりは各々8.51%、1.80%であった。

20

【0114】

軸方向に第2段階の1番目触媒層に到達した反応混合物の温度は316であり、第2段階の1番目伝熱媒体との温度差は41であった。

【0115】

比較例4

第2段階の反応領域の各シェル空間に充填された溶融塩の温度を全部285に設定した以外は、実施例3と同様である。このような温度は、最低活性温度である260より25も高い温度であり、本発明の有効温度範囲から逸脱する。

30

【0116】

比較例4の第2段階の第1シェル空間に該当する部分での数式2の値は約2.2であった。数式2の値は請求項の範囲以内である。第2段階の反応領域で1番目混合層を除外した2つの触媒層で各々ピークが発生するが、このピークでの温度は軸方向に各々331.3、328.13であり、アクリル酸の歩留まりは83.8%であった。副産物であるCO_x(一酸化炭素と二酸化炭素)及び酢酸の歩留まりは各々11.3%、2.12%であった。

【0117】

【表 2】

表 2

反応領域		実施例 3	比較例 4
第 2 段階	熔融塩の温度 (°C)	275 270	285 285
	熱点の温度 (°C)	309.4 321.7	331.3 328.1
	アクリル酸	86.2%	83.8%

10

【図面の簡単な説明】

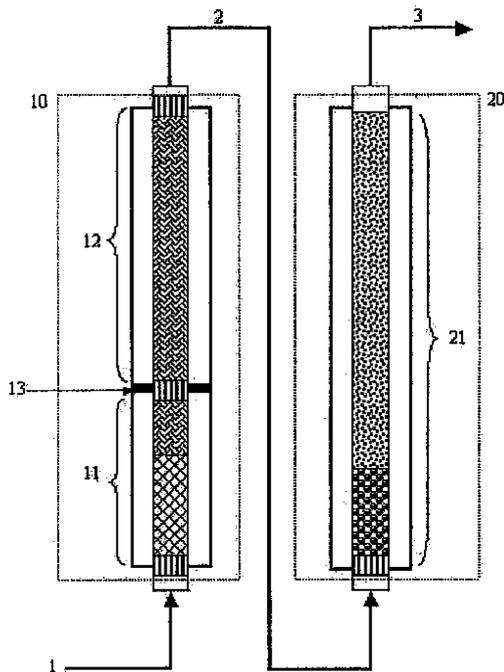
【 0 1 1 8】

【図 1】実施例 1 による反応器の構造、すなわち、遮蔽板の位置及び接触管内の触媒層の構成を示す模式図である。

【図 2】実施例 3 による反応器の構造、すなわち、遮蔽板の位置及び接触管内の触媒層の構成を示す模式図である。

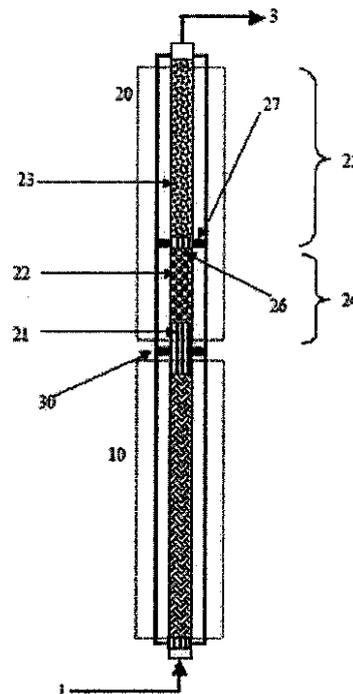
【図 1】

Fig. 1



【図 2】

Fig. 2



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/002651
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07C 45/27(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC8 C07F, B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and Applications for Inventions since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) STN(CAplus)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 05/21149 A1 (LG Chem., Ltd.) 10 March 2005 Claims 1-16, Example 1, Fig. 3	1-15
A	JP 2001139499 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.) 22 May 2001 See the whole document	1-15
A	US 4365087 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.) 21 December 1982 See the whole document	1-15
A	JP 1979021966 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo) 19 February 1979 See the whole document	1-15
-----End of documents-----		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 OCTOBER 2006 (13.10.2006)		Date of mailing of the international search report 16 OCTOBER 2006 (16.10.2006)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer KIM, YONG Telephone No. 82-42-481-8148 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/002651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 05/21149 A1	10.03.2005	EP 1660226 A1	31.05.2006
		US 2005049435 A1	03.03.2005
		KR 20050024206 A	10.03.2005
JP 2001139499 A	22.05.2001	CN 1289635 A	04.04.2001
		EP 01080781 B1	22.03.2006
		KR 20010050268 A	15.06.2001
		US 6613940 BA	02.09.2003
US 4365087	21.12.1982	DE 3002829 A1	31.07.1980
		GB 2042530 B2	09.03.1983
		JP 62017578 B4	18.04.1987
JP 1979021966 A	19.02.1979	None	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 51/235 (2006.01)	C 0 7 C 51/235	
C 0 7 C 57/05 (2006.01)	C 0 7 C 57/05	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72) 発明者 ブー - ゴン・ウ
大韓民国・テジョン・3 0 5 - 3 4 0・ユソン - グ・ドリヨン - ドン・(番地なし)・エルジー・ケミカル・アパートメント・8 - 4 0 1
- (72) 発明者 ジュン - ソク・コ
大韓民国・テジョン・3 0 5 - 3 4 0・ユソン - グ・ドリヨン - ドン・3 8 6 - 1・ドミトリー・オブ・エルジー・ケミカル・3 - 4 1 0
- (72) 発明者 ソン - ビル・カン
大韓民国・テジョン・3 0 2 - 1 2 2・ソ - グ・ダウンサン 2 - ドン・(番地なし)・ヒャンチョン・アパートメント・1 0 7 - 1 1 0 3
- (72) 発明者 ソク - ハン・チェ
大韓民国・テジョン・3 0 5 - 3 4 0・ユソン - グ・ドリヨン - ドン・(番地なし)・エルジー・ケミカル・アパートメント・6 - 1 0 4
- (72) 発明者 ヨン - ペ・キム
大韓民国・ジョラナン - ド・5 5 5 - 0 5 0・ヨス - シ・アンサン - ドン・2 9・エルジー・サテイク・3 - 2 0 6

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC45 AC46 BA12 BA13 BA14 BA30 BD20 BD21 BE30
BS10
4H039 CA62 CA65 CC30

【要約の続き】

は第 2 段階の第 1 シェル空間において、数式 1 又は数式 2 で定義される長さ当たり反応物転換寄与率の値が 1.2 ~ 2.5 になるように調節されることを特徴とする。