(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월18일
(11) 등록번호 10-1431365
(24) 등록일자 2014년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 8/00 (2006.01) *B01J 8/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7028080(분할)
(22) 출원일자(국제) 2005년04월22일
심사청구일자 2012년11월26일
(85) 번역문제출일자 2012년10월26일
(65) 공개번호 10-2012-0134146
(43) 공개일자 2012년12월11일
(62) 원출원 특허 10-2006-7025734
원출원일자(국제) 2005년04월22일
심사청구일자 2010년04월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/004351
(87) 국제공개번호 WO 2005/113123
국제공개일자 2005년12월01일
(30) 우선권주장
10 2004 023 249.0 2004년05월07일 독일(DE)
60/568,699 2004년05월07일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003001094 A*
KR1019830000312 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
디에텔레, 마르틴
독일 68167 만하임 스타미츠스트라쎄 19
에거, 크누트
독일 67117 림부르게르호프 돈네르스베르그스트라쎄 1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 주성민

전체 청구항 수 : 총 2 항 심사관 : 유준석

(54) 발명의 명칭 **촉매 튜브 다발의 촉매 튜브를 구조화된 방식으로 충진하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 촉매 튜브 다발의 촉매 튜브를 구조화된 방식으로 충진하는 방법에 관한 것으로, 일정하게 미리 조제된 촉매 성형체의 조성물이 충진 구역을 형성하기 위해 이용된다.

(72) 발명자

퓰러-엥겔, 클라우스, 조아침

독일 76297 스투텐세 반호프스트라쎄 54

하몬, 울리히

독일 68163 만하임 칼미트스트라쎄 8

슈리파케, 볼커

독일 67105 쉬페르스타트 카이세르-콘라드-스트라쎄 29

특허청구의 범위

청구항 1

성형 촉매체의 중량 또는 조각의 수에 의해 결정된 성형 촉매체의 일부를, 감압하에서의 수축 필름이거나 또는 기밀 방식으로 밀착되어 폐쇄되는 플라스틱 백인 포장 재료 안에 채움으로써 생성되며, 적층되어 촉매 튜브 내로 옮겨지는 것인, 촉매 튜브를 충진하기 위한 패킷.

청구항 2

제1항에 있어서, 포장 재료가 25 ℃에서 1.0 g m^{-2} d^{-1} 이하의 수증기 투과성을 갖는 것인, 촉매 튜브를 충진하기 위한 패킷.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 촉매 튜브 다발의 촉매 튜브를 구조화된 방식으로 충진하는 방법에 관한 것으로, 촉매 튜브 다발의 개별 촉매 튜브가 상이한 성형 촉매체 조제물을 갖는 구역에서 아래에서 위로, 동일한 방식으로 충진된다.

발명의 내용

[0002] 본 발명의 목적에 필요한 쉘/튜브 반응기 (쉘/튜브 반응기; 반응기 쉘 내에 촉매 튜브가 다발로 있는 반응기)와 같이, 대개는 쉘/튜브 반응기 내의 수직 튜브에 위치한 촉매의 고정 베드 상에서 불균일 촉매화 기체상 반응을 수행하는 공정이 공지되어 있다 (예컨대 DE-A 44 31 949, EP-A 700 714 참조). 이들은 흡열 또는 발열 기체상 반응 중 하나일 수 있다. 양 경우에 있어서, 반응 기체 혼합물은 쉘/튜브 반응기의 촉매 튜브 내에 위치한 촉매의 고정 베드를 통과하고 반응물은 촉매 표면상에서 반응물이 체류하는 시간 동안 부분적으로 또는 완전히 반응한다. 촉매 튜브 내의 반응 온도는, 반응계 내에 에너지를 도입하거나 반응계로부터 에너지를 제거하기 위해 쉘 내에 위치한 튜브 다발의 촉매 튜브 주위에 액체 열 전달 매질을 통과시킴으로써 제어된다. 열 전달 매질 및 반응 기체 혼합물은 쉘/튜브 반응기를 통해 같은 방향으로 또는 반대 방향으로 이동할 수 있다.

[0003] 촉매 튜브에 대해 종방향으로 실질적으로 직접 열 전달 매질을 단순한 방식으로 통과시키는 가능성과는 달리, 이 종방향 전달은 전체 반응 쉘 상에서만 실현될 수도 있고, 횡방향 흐름이, 단면 일부가 없고 촉매 튜브를 따라 배열된 일련의 변형 판들에 의해 반응기 쉘 내에서 종방향 흐름 상에서 층을 이룰 수 있어, 열 전달 매질의 구불구불한 흐름이 튜브 다발을 통과하는 종방향 구역을 형성할 수 있다 (예컨대, DE-A 44 31 949, EP-A 700 714, DE-PS 28 30 765, DE-A 22 01 528, DE-A 22 31 557 및 DE-A 23 10 517 참조).

[0004] 필요한 경우, 실질적으로 서로 공간적으로 분리되어 있는 열 전달 매질은 튜브들을 따라 상이한 위치에 배치된 튜브 구역에서 촉매 튜브 둘레를 지날 수 있다. 특정 열 전달 매질이 미치는 튜브 구역은 대개 분리된 반응 영역을 형성한다. 그러한 다영역 쉘/튜브 반응기의 바람직한 변형은 예컨대 문헌 DE-C 28 30 765, DE-C 25 13 405, US-A 3,147,084, DE-A 22 01 528, EP-A 383 224 및 DE-A 29 03 582 등에 기재된 2 영역 쉘/튜브 반응기이다.

[0005] 적당한 열 전달 매질은, 예컨대 포타슘 니트레이트, 포타슘 니트라이트, 소듐 니트라이트 및/또는 소듐 니트레이트와 같은 염의 용융물, 나트륨, 수은 및 다양한 금속의 합금과 같은 저 용융점의 금속, 이온성 액체 (반대 전하로 하전된 1 이상의 이온이 1 이상의 탄소 원자를 함유함) 뿐만 아니라, 물 또는 고 비점의 유기 용매 (예컨대, 디필 (Diphyl) (등록상표) 및 디메틸 프탈레이트의 혼합물)와 같은 통상적인 액체이다.

[0006] 촉매 튜브는 보통 페라이트 스틸 또는 스테인레스 스틸로 제조되고 종종 수 mm, 예컨대 1 내지 3 mm의 벽 두께를 갖는다. 이들의 내부 직경은 대개 수 cm, 예컨대 10 내지 50 mm이고, 종종 20 내지 30 mm이다. 튜브의 길이는 보통 몇 미터의 범위 (촉매 튜브 길이는 전형적으로 1 내지 8 m, 종종 2 내지 6 m, 흔히 2 내지 4 m의 범위이다)이다. 쉘에 수용되는 촉매 튜브(작동 튜브)의 수는, 작업상의 관점에서, 바람직하게는 1000 개 이상, 종종 3000 또는 5000 이상, 흔히 10000 이상이다. 반응기 쉘 내에 수용된 촉매 튜브의 수는 종종 15000 내지 30000 또는 40000 또는 50000이다. 50000 개를 넘는 수의 촉매 튜브를 갖는 쉘/튜브 반응기는 예외적이다. 촉매 튜브는 보통 쉘 내에 실질적으로 균일하게 분포되고, 바람직하게는 가장 가까이 인접한 촉매 튜브들의 중심 내부축 간의 거리 (촉매 튜브 간격)가 25 내지 55 mm, 종종 35 내지 45 mm이도록 분포된다 (예컨대 EP-A 468

290 참조).

[0007] 일반적으로, 쉘/튜브 반응기의 적어도 일부의 촉매 튜브 (작동 튜브)는 작업상의 관점에서, 바람직하게는 전체 길이에 걸쳐 (제조 정확성의 한계 내에서) 균일하다. 즉 그들의 내부 직경, 그들의 벽 두께 및 그들의 길이가 좁은 허용 범위 내에서 동일하다 (WO 03/059857 참조).

[0008] 앞서 언급한 필요 프로파일은, 쉘/튜브 반응기의 실질적으로 결함이 없는 최적의 작동을 보장하기 위해, 상기와 같이 성형 촉매체를 갖는 균일하게 제조된 촉매 튜브를 충진하는데 종종 적용될 수도 있다 (예컨대 WO 03/057653 참조). 특히 쉘/튜브 반응기 내에서 수행되는 반응의 최적 수율 및 선택성을 달성하기 위해, 바람직하게는 반응기의 모든 작동 튜브가 가능하면 촉매 베드로 균일하게 충진되는 것이 중요하다.

[0009] 작동 튜브와 열튜브는, 예컨대 EP-A 873 783에 기재된 바와 같이 구분된다. 작동 튜브가 수행될 화학 반응이 실질적으로 수행되는 촉매 튜브인데 비해, 열튜브는 첫째로, 그리고 궁극적으로 촉매 튜브 내의 반응 온도를 모니터링하고 제어하는 역할을 한다. 이 목적을 위해, 열튜브는 일반적으로 촉매의 고정 베드 외에, 온도 센서만 구비하고 열 튜브 내에서 종방향으로 연장되어 있는, 중앙에 위치한 열전쌍 시쓰를 포함한다. 일반적으로, 쉘/튜브 반응기 내의 열튜브의 수는 작동 튜브의 수보다 매우 적다. 열 튜브의 수는 일반적으로 20 개 이하이다.

[0010] 상기 언급한 것은, 특히 쉘/튜브 반응기 내에서 수행되는 것으로서 비교적 다량의 열이 발생하는, 1종 이상의 유기 화합물에 대한 불균일 촉매화 기체상 부분 산화에 적용된다.

[0011] 언급될 수 있는 예는 프로펜의 아크롤레인 및/또는 아크릴산으로의 전환 (예컨대, DE-A 23 51 151 참조), t-부탄올, 이소부텐, 이소부탄, 이소부티르알데히드 또는 t-부탄올의 메틸 에테르의 메타크롤레인 및/또는 메타크릴산으로의 전환 (예컨대, DE-A 25 26 238, EP-A 92 097, EP-A 58 927, DE-A 41 32 263, DE-A 41 32 684 및 DE-A 40 22 212 참조), 아크롤레인의 아크릴산으로의 전환, 메타크롤레인의 메타크릴산으로의 전환 (예컨대, DE-A 25 26 238 참조), o-자일렌 또는 나프탈렌의 프탈산 무수물로의 전환 (예컨대, EP-A 522 871 참조) 및 부타디엔의 말레산 무수물로의 전환 (예컨대 DE-A 21 06 796 및 DE-A 16 24 921 참조), n-부탄의 말레산 무수물로의 전환 (예컨대, GB-A 1 464 198 및 GB-A 1 291 354 참조), 인단의 예컨대 안트라퀴논으로의 전환 (예컨대, DE-A 20 25 430 참조), 에틸렌의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌의 프로필렌 옥사이드로의 전환 (예컨대 DE-B 12 54 137, DE-A 21 59 346, EP-A 372 972, WO 89/0710, DE-A 43 11 608 참조), 프로필렌 및/또는 아크롤레인의 아크릴로니트릴로의 전환 (예컨대, DE-A 23 51 151 참조), 이소부텐 및/또는 메타크롤레인의 메타크릴로니트릴로의 전환 (즉, 용어 부분 산화는 본 명세서의 목적에서 구역 암모산화 (Ammoxidation), 즉, 암모니아의 존재하의 부분 산화를 포괄함), 탄화수소의 산화적 탈수소화 (예컨대, DE-A 23 51 151 참조), 프로판의 아크릴로니트릴 또는 아크롤레인 및/또는 아크릴산으로의 전환 (예컨대, DE-A 101 31 297, EP-A 1 09 0684, EP-A 608 838, DE-A 100 46 672, EP-A 529 853, WO 01/96270 및 DE-A 100 28 582 참조) 등이다.

[0012] 쉘/튜브 반응기의 튜브 내에 위치한 촉매의 고정 베드 상에서 불균일 촉매화 기체상 반응을 수행하는데 이용되는 촉매는 일반적으로 다양한 기하 형태의 성형체 (shaped body)를 생성하도록 성형될 수 있는 활성 조성물이다 (성형 촉매체로 언급됨). 그러한 성형체의 예는 구, 펠릿, 압출물, 링, 나선체, 피라미드, 실린더, 프리즘, 직평형육면체, 정육면체 등이다.

[0013] 성형체는 가장 간단한 경우, 적당하게는 불활성 물질로 희석될 수 있는 촉매적 활성 조성물만으로 이루어질 수 있다. 그러한 성형 촉매체는 대개는 전활성 촉매 (all-active catalyst)로 언급된다.

[0014] 전활성 촉매의 경우에, 성형은 예컨대 촉매 활성 분말 (예컨대, 분말형의 활성 다원소 산화 조성물)을 압착하여 원하는 촉매 기하 형태를 생성 (예컨대, 정제화, 소결화, 스크류 압출 또는 램 압출)시킴으로써 수행할 수 있다. 성형 보조제가 이 과정에서 첨가될 수 있다.

[0015] 다른 방법으로, 촉매적으로 불활성인 물질 (비활성 물질)의 기하 형태를 활성 조성물로 코팅함으로써 성형이 이루어질 수 있다. 전활성(all-active) 성형 촉매체와 같이, 그러한 비활성인 지지체는 규칙적이거나 불규칙적인 모양을 지닐 수 있다. 가장 간단한 경우, 코팅은 예컨대 비활성 지지체의 표면을 액체 바인더로 습윤화하고 이어서 분말형의 활성 조성물을 습윤화된 표면에 도포하여 표면에 부착되게 함으로써 수행될 수 있다. 생성된 촉매는 코팅된 촉매로 언급된다.

[0016] 많은 불균일 촉매화 기체상 반응에 있어 적당한 비활성 지지체는 다공성 또는 비다공성 알루미늄 옥사이드, 실리콘 디옥사이드, 토륨 디옥사이드, 지르코늄 디옥사이드, 실리콘 카바이드 또는 실리케이트, 예컨대 마그네슘 또는 알루미늄 실리케이트 (예를 들어, 세람테크 (CeramTec)의 C220형의 스테아타이트) 및 스테인레스 스틸 또

는 알루미늄과 같은 금속이다.

[0017] 비활성 (본 문맥에서 비활성이란 일반적으로 반응 기체 혼합물이 묽은 성형체만으로 구성된 충전물 상을 반응 조건하에서 지나갈 때, 반응 전환율은 5 몰% 이하, 일반적으로 2 몰% 이하인 경우임) 지지체의 기하구조를 활성 조성물로 코팅하는 대신에, 많은 경우에 있어 지지체를 촉매적으로 활성인 물질의 용액에 함침시킨 후, 용매를 증발시킬 수 있다. 그러한 과정에 의해 얻어진 성형 촉매체는 일반적으로 지지 촉매 또는 함침 촉매로 언급된다.

[0018] 그렇게 성형 촉매체의 최장 치수 (성형 촉매체의 표면상 두 점 사이를 곧장 잇는 선의 가능한 가장 긴 치수)는 일반적으로 1 내지 20 ㎜, 종종 2 내지 15 ㎜, 흔하게는 3 또는 4 내지 10 또는 8 또는 6 ㎜이다. 링의 경우, 벽 두께는 추가로 일반적으로 0.5 내지 6 ㎜, 종종 1 내지 4 또는 3 또는 2 ㎜이다.

[0019] 이용되는 활성 조성물은 구체적으로 흔하게는 귀금속 (예를 들어, Ag) 또는 1 종 이상의 다른 원소와 함께 산소를 포함하는 산화 조성물 (예컨대 다금속 산화물 조성물과 같은, 다원소 산화 조성물)이다.

[0020] 쉘/튜브 반응기의 튜브 내에 존재하는 촉매의 고정 베드상에서의 불균일 촉매화 기체상 반응의 매우 드문 경우에서만, 촉매의 고정 베드가 개별 촉매 튜브를 따라 균일하고 촉매 튜브를 완전히 채우는 성형 촉매체의 단일 베드를 구성한다.

[0021] 오히려 대부분의 경우에서 촉매 튜브 충진물은 서로 위에 설치된, 촉매 충진물의 상이한 구역을 구성한다. 각각의 개별 베드 구역은 성형 촉매체의 균일한 베드를 구성한다. 그러나, 이들의 구성 (조제물)은 일반적으로 하나의 베드 구역에서 다음 베드 구역으로 진행하면서 갑자기 변한다. 이는 개별 촉매 튜브를 따라 불균일 구조를 갖는 고정 촉매 베드를 형성한다. 이것은 촉매 튜브 내의 구조화된 충진물 (또는 베드)로도 언급된다.

[0022] 촉매 튜브 내의 그러한 구조화된 충진물의 예는, 특히 문헌 EP-A 979 813, EP-A 90 074, EP-A 456 837, EP-A 1 106 598, US-A 5,198,581 및 US-A 4,203,903에 기재되어 있다.

[0023] 가장 간단한 경우로, 하나의 반응 튜브 내의 두 개의 상이한 촉매 충진 구역이, 단일 유형의 활성 조성물을 포함하는 성형 촉매체가 활성 조성물이 없는 상이한 비율의 비활성 성형체로 희석된 점에서만 서로 상이할 수 있다 (성형 희석체로도 알려져 있음; 가장 간단한 경우에, 그들은 비활성 지지체일 수 있으나, 또한 금속으로 만들어진 성형체일 수도 있음). 성형 희석체는 성형 촉매체와 동일한 기하 형태 또는 상이한 기하 형태 (이들의 가능한 최장 치수 범위는 일반적으로 성형 촉매체의 경우에서와 같은 정도임)를 가질 수 있다. 다양한 유형의 희석 프로파일 (희석 구조)이, 상이한 정도로 희석된 촉매 충진물 구역들을 촉매 튜브를 따라 일렬로 배열함으로써 생성될 수 있다 (각 경우에, 수행될 기체상 반응의 요건에 구체적으로 맞추어짐). 많은 경우에, 희석 구조는 희석 정도가 반응 기체 혼합물의 흐름 방향에 따라 감소하도록 선택된다 (즉, 부피 특이적 활성 조성물이 흐름 방향에 따라 증가하여, 반응물 농도가 높은 곳에서 부피 특이적 활성이 낮으며, 그 반대의 경우 역시 같음). 그러나, 반대의 또는 완전히 다른 희석 프로파일 (활성 구조화)이 필요한 경우 선택될 수도 있다. 가장 간단한 경우에 촉매 튜브 내에 구조화된 충진물은, 활성 조성물을 포함하는 성형 촉매체로 이루어진 촉매 충진 구역 (성형된 희석체로 희석될 수 있음)이, 예컨대 촉매 튜브의 하부에 위치하고, 그 위에 단지 성형 희석체만으로 구성된 촉매 충진 구역이 있는 경우 (성형 희석체만으로 구성된 그러한 충진 구역은, 이하에서 성형 촉매체를 포함하는 충진 구역으로도 간주될 것임)일 수 있다. 활성 조성물을 포함하는 동일한 성형 촉매체로 이루어진 두 충진 구역이 성형 희석체만으로 구성된 구역에 의해 단절되는 것도 가능하다.

[0024] 물론, 촉매 튜브 내의 하나의 충진 구역에 존재하는 활성 조성물을 포함하는 둘 이상의 상이한 성형 촉매체의 구역을 따라 변하지 않는 혼합물에 의해, 활성 구조화가 생성될 수도 있다. 여기서, 성형 촉매체는 그들의 기하 형태만 또는 그들의 활성 조성물의 화학적 구조만 또는 그들의 활성 조성물의 물리적 특성만 (예컨대, 공극 분포, 비표면적 등) 또는 비활성 성형 희석체에 적용되는 활성 조성물의 중량비만 차이가 있을 수 있다. 그러나, 이들은 상기 언급한 차별화 특징중 여러 면 또는 모든 면에서 다를 수 있다. 또한, 이들은 성형 희석체를 포함할 수도 있다. 활성 구조화 대신에, 촉매 튜브 내의 충진물은 선택성 구조화될 수도 있다. 구체적으로 후자는 기체상 반응이 후속 반응으로 일어나는 경우, 그리고 개별 활성 조성물이 다양한 연속 반응 단계를 맞춤 방식으로 촉매화할 수 있는 경우에 유리하다.

[0025] 전반적으로, 촉매 튜브 내의 구역들에서 (아래부터 위로) 구조화된 충진물의 경우에 반응 튜브 내에서 균일하게 충진된 구역은, 단지 한 유형의 성형 촉매체, 단지 한 유형의 성형 희석체, 성형 촉매체의 혼합물, 성형 촉매체 및 성형 희석체의 혼합물 또는 여러 가지 성형 희석체의 혼합물로 구성될 수 있는 성형 촉매체의 구체적인 조제물을 나타낸다.

[0026] 따라서, 구조화된 방식으로 충진된 촉매 튜브는 명확히, 두 개 이상, 종종 세 개 또는 네 개, 흔히 다섯 개 또는 여섯 개, 또는 일곱 개 또는 여덟 개 내지 열 개 이상의 충진 구역을 갖고, 이것은 그 안에 있는 성형 촉매체 조제물이 촉매체의 유형 및/또는 양의 관점에서 상이하다 (즉, 일반적으로 동일하지 않음).

[0027] 그렇게 구조화된 방식으로 충진되는 촉매 튜브의 균일한 충진에는 우선, 촉매 튜브 구역을 따라 변동하지 않는 동일한 성형 촉매체 조제물이 상응하는 촉매 튜브 구역에 존재하는 것만이 필요하다. 그러나, 두 번째로, 같은 성형 촉매체 조제물의 동일한 양이 상응하는 촉매 튜브 구역에 존재하는 것이 또한 필요하다.

[0028] 다수 (천 개 이상)의 촉매 튜브 (작동 튜브)의 경우에 이 목적을 달성하기 위해, 정해진 비율의 개별적인 성형 촉매체 조제물을 직접 상기 조제물을 함유하는 저장 용기로부터 개별적인 촉매 튜브 내로 도입하는 촉매 충진기가 선행 기술에서 이용되었다 (예컨대, DE-A 199 34 324, WO 98/14392 및 US-A 4,402,643 참조). 여기서 추구되는 1차적인 파라메터의 유형은 일정한 도입 속도 (즉, 충진 동안 단위 시간 당 도입되는 매우 균일한 양의 개별적인 성형 촉매체 조제물)이다. 도입 속도 및 도입 시간의 곱이 도입되는 부분 및 충진 구역의 치수를 결정한다.

[0029] 그러나, 선행 기술의 방법은 여러 가지 단점이 있다. 우선, 도입 속도가 시간에 따라 완전히 만족스럽게 일정하지 않고, 이것은 도입되는 부분에서 편차를 일으킨다. 이는 특히, 도입될 성형체가 가로로 위치하고, 따라서 가끔 충진기의 성형체 출구를 막기 때문이다. 개개의 성형 촉매체 조제물이 한 유형 이상의 성형체로 구성되는 경우, 부분적 해혼합(demixing)이 저장 용기에서 일어날 수 있고, 이것은 결국 다른 촉매 튜브 내의 상응하는 충진물 구역과 비교하여 어느 정도의 조성 변동을 초래한다. 개별 촉매 튜브 내의 하나의 동일한 충진 구역이라도, 조성 변동이 충진 구역을 따라 발생할 수 있다. 또한, 얻어지는 충진 속도는 종종 완전히 만족스럽지 못하다. 후자는 특히 생성, 즉 기체상 반응이 촉매 튜브의 충진 동안 단속적이기 때문에 중요하다.

[0030] 따라서, 본 발명의 목적은 구조화된 방식으로 촉매 튜브 다발의 촉매 튜브를 충진시키는 개선된 방법을 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명자들은 구조화된 방식으로 촉매 튜브 다발의 촉매 튜브를 충진시키는 방법을 발견하였고, 여기서 촉매 튜브 다발의 개별 촉매 튜브는 상이한 성형 촉매체 조제물을 갖는 구역에서 아래에서 위로 동일한 방식으로 충진되며, 이때 우선, 적당한 성형 촉매체 조제물의 균일한 부분을 생성하고, 그 부분을 포장 재료에 넣고 몇 개의 패킷을 각 개별 촉매 튜브로 옮기는 것에 의해 균일한 양의 성형 촉매체 조제물로 채워진 패킷을 생성시킨다. 하나의 촉매 튜브 내로 옮겨지는 패킷의 수는 대개 1 이상이다.

[0032] 본 발명에 의하면, 상기 부분의 균일함의 차는 일반적으로 (균일하게 생성되는 모든 부분의 수 평균에 기초하여) ±1 중량% 미만 또는 ±0.3 중량% 미만, 또는 ±0.1 중량% 미만, 그리고 바람직한 경우에 ±0.01 중량% 미만이다. 상대적인 균일함의 차는 개별 패킷 내에 존재하는 부분이 클수록 더 작다.

[0033] 본 발명의 방법은 일반적으로 그 최장 치수 L이 반응 튜브의 내부 직경 D보다 (현저히) 작은 성형 촉매체에 적용될 수 있다. 그러나, 상기 최장 치수는 일반적으로 상기 직경과 동일한 정도이다. D/L의 비는 종종 2:1 또는 3:1 내지 20:1, 또는 4:1 내지 10:1이다.

[0034] 성형 촉매체로 충진된 패킷 내에 존재하는 양은 바람직하게는 50g 내지 5 kg일 수 있는데, 충진 구역의 바람직한 길이에 맞고, 적당한 기하 형태의 투명 튜브 내에서 주입 시험에서 사전에 결정된다. 부분의 양은 종종 100 g 내지 3 kg이고 종종 200 g 또는 300 g 내지 2 kg, 즉 예컨대 400 g, 600 g, 800 g, 1000 g, 1200 g, 1400 g, 1600 g 및 1800 g 등이다. 이는 일반적으로 l 또는 ml로 수치적으로 유사한 충진 부피에 해당한다 (즉, 25 또는 50 ml 내지 5 또는 10 l).

[0035] 본 발명에 의하면, 패킷 내의 양은 그것이 반응 튜브 내로 옮겨질 때 그것이 튜브 내에 바람직한 충진 구역 전부를 생성하는 정도가 매우 특히 바람직하다. 그러나, 충진 구역의 향상된 균일성을 달성하기 위한 목적에 있어, 일부에 해당하는 양이 원하는 충진 구역의 생성에 옮겨지는 하나 이상 (종종 2 내지 10, 흔히 2 내지 5)의 패킷이 필요한 정도일 수 있다.

[0036] 포장 수단은 종이 백, 기타 재질로 만들어진 백, 색, 박스, 캔, 칸막이, 버킷, 나무 상자, 바구니, 드럼, 병 등일 수 있다. 포장 재질로서, 활성 조성물에 따라, 종이, 판지, 나무, 유리, 세라믹 재료, 금속 (시트 및 호일), 플라스틱, 발포체 등을 사용하는 것이 가능하다. 포장 수단 및 포장 방법의 선택은 활성 조성물의 유형뿐만 아니라, 포장 후에 예상되는 외부 영향의 유형 (예컨대 저장)에 따라 다르다. 예를 들어, 내열성, 충격에 대한 비민감성, 빛에 대한 불투명성, 공기에 대한 불투과성, 수증기에 대한 불투과성 등이 필요할 수 있다.

[0037] 예를 들어, 감압하에서 패킹된 성형 촉매체를 단단히 둘러싸는 수축 필름을 이용해 부분을 포장하고 패킷이 특히 단순하게 적층되는 것을 가능하게 하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 포장 재료가 예컨대, 패킷의 저장 동안에 촉매 활성 표면을 차지하고 막을 수 있는 휘발성 가소제 또는 잔류 모노머와 같은 외래 물질을 방출함으로써 촉매 품질에 나쁜 영향을 주지 않도록 유의해야 한다.

[0038] 투명한 폴리에틸렌 (고, 저 또는 중간 밀도)이 본 발명에 따른, 특히 활성 조성물이 다원소 산화물, 예컨대 다금속 산화물일 경우 특히 바람직한 포장 재료이다. 25 ℃에서 포장의 습기 (수증기) 투과성이 1.0 g m^{-2} d^{-1} (d = 일) 이하인 것이 일반적으로 바람직하다. 이 목적을 위해, 예컨대 알루미늄 코팅된 백 또는 액정 폴리에스테르 필름을 포함하는 백을 이용하는 것이 가능하다. 플라스틱 (예컨대 폴리에틸렌)으로 제조되고, 기밀 방식으로 밀착되어 폐쇄될 수 있는 경우에 특히 백이 바람직한 수단이다.

[0039] 균일한 양의 성형 촉매체 조제물로 충진되고 본 발명에 따라 이용되는 패킷의 제조는, 실제 충진 절차 전에 포장기를 사용함으로써 매우 효율적이고 고속으로 수행될 수 있다. 분배기가 본 발명에 따른 방법에 있어 특히 유리하다. 이 하위 개념의 포장기의 경우, 분배를 위해 준비된 형태로 포장된다 (예컨대 롤 형태로 제공되는 필름으로부터 포장 자체를 생성하는 포장기가 종종 이용되기는 함). 이들은 필수 구성요소로서, 충진될 재료를 중량 또는 조각의 수에 따라 나누는 계량 장치, 실질적 충진 유니트 및 폐쇄 유니트 (예컨대 포장을 꼬임, 회전, 접기, 접착 결합, 밀착의 의해, 홈/스프링 원리 또는 클로저(closure)의 적용에 의해 느슨하게 내지 단단하게 폐쇄함)를 포함한다.

[0040] 본 발명에 따라 도입되는 성형 촉매체 조제물이 하나 이상의 유형의 성형체를 포함하는 경우, 본 발명에 따른 조제물의 균일한 부분의 제조는 바람직하게는 다음과 같이 수행된다.

[0041] 우선, 가능한 최대의 균일함을 갖는 각 유형의 성형체를 대량으로 제조한다.

[0042] 이어서, 특정 유형의 성형체에 계량 장치를 적용하여 중량 또는 조각의 수에 따라 각 유형의 성형체의 균일한 부분을 지속적으로 생성하고, 이를 콘베이어 벨트상에 놓는다. 개별 콘베이어 벨트는 특정 유형의 성형체의 균일한 부분을 적당한 속도로 운반한다. 콘베이어 벨트는 그의 말단에서 함께 나와 특정 유형의 성형체의 원하는 양을 패킷 내로 배출시킨다. 이것은 양 및 조성의 관점 모두에서 내용물이 구분될 수 없는 패킷을 생성시킨다.

[0043] 그리고 나서, 촉매 튜브의 치수 및 각각의 촉매 튜브로 옮겨질 성형 촉매체 조제물로 채워져 있는 패킷의 충진 구역의 바람직한 길이로부터 사전에 계산된 (그리고 상응하는 기하 형태를 갖는 이동 반응 튜브 상에서 주입 실험에서 결정된) 숫자를 옮김으로써, 촉매 튜브의 충진을 단순한 방식으로 수행할 수 있다. 본 발명의 방법에서, 각각의 패킷에 패킹된 양은 항상 각각의 촉매 튜브로 도입된 양 이하이다. 각각의 촉매 튜브로 같은 수의 패킷이 옮겨지는 것이 일반적인 경우이다. 본 발명에 따르면, 촉매 튜브로 옮겨질 숫자는 바람직하게는 정수이다. 충진 구역에 제공되는 각각의 패킷이 같은 조제물 및 양을 함유하고 있기 때문에, 본 발명에 따르면 다양한 촉매 튜브에 걸쳐 특히 균일한 충진 구역들은 짧은 시간 내에 생성될 수 있다.

[0044] 패킷을 촉매 튜브 내에 옮기는 가장 단순한 방법은 손으로 하는 것이다. 그러나, 매우 균일한 벌크 밀도를 얻을 수 있도록 촉매 튜브 내로 패킷을 옮기기 위해, DE-A 19934324에 튜브를 연성 재료로 충진하기 위해 기재되어 있는 기구를 이용하여 옮길 수도 있다. 이것은 충진될 촉매 튜브 내로 동시에 낮아질 수 있는 특정 수의 분배 튜브를 포함한다. 이 기계는 분배 튜브 당 하나의 저장 용기를 포함하고, 이것은 주입 포트 및 이동로를 통해 각 분배 튜브에 연결되어 있다. 개별적으로 조작가능한 계량 영역에 의해, 각 저장 용기로부터 이동로로 배출되는 연성 물질의 스트림이 촉매 튜브 내로의 바람직한 도입 속도로 제한된다. 본 발명에 따라 충진된 패킷을 각 촉매 튜브 내로 직접 옮기는 대신, 이 패킷들을 상기 기재된 충진 기구의 각 저장 용기 (저장 용기의 용량은 바람직하게는 하나의 패킷의 함량 또는 하나 또는 두개의 패킷의 함량에 상응한다)를 통한 소모량에 따라 연속적으로 각 촉매 튜브 내로 매우 일정한 이동 속도로 옮길 수도 있다. 저장 용기가 어느 시점이라도 충진될 수 있는 다량의 성형 촉매체 조제물을 함유하고 있지 않기 때문에, 이것은 저장 용기 내의 촉매체의 해혼합을 자연스럽게 억제하며 도입 속도의 일정함은 매우 균일한 벌크 밀도를 초래한다. 전형적인 이동 속도는 분당 500 성형체 내지 40000 성형체일 수 있다.

[0045] 특히 바람직한 충진기는, 서로 연결되어 있고 본 발명의 방법의 실질적으로 연속적인 실행을 가능하게 하는 저장 용기의 캐스케이드를 포함한다.

[0046] 그렇게 배열된 각각의 저장 용기 위에는, 아래에 있는 저장 용기의 내용물이 완전히 배출되기 전에 하나의 패킷에 상응하는 부분으로 충진될 수 있는 제2의 저장 용기가 있다.

[0047] 서로 위에 배열되어 있는 저장 용기들은 상이한 분배 튜브에 연결될 수도 있다.

[0048] 예컨대, 본 발명의 방법은 패킷 내에 존재하는 성형 촉매체의 활성 조성물이 Mo-, Bi- 및 Fe- 함유 다금속 산화물 (예컨대 DE-A 4442346의 일반식 II의 산화물) 및/또는 Mo- 및 V-함유 다금속 산화물 (예컨대 DE-A 4442346의 일반식 I의 산화물)인 경우이다. 그러나 패킷 내에 존재하는 성형 촉매체의 활성 조성물이 V- 및 P-함유 다원소 산화물 (예컨대 EP-A 302509; 예컨대 말레산 무수물 생성을 위한 것) 또는 V- 및 Cs- 함유 다원소 산화물 (예컨대 EP-A 1084115, EP-A 1117484 또는 EP-A 1311467; 예컨대 프탈산 무수물의 제조를 위한 것) 또는 Mo- 및 P- 함유 다원소 산화물 (예컨대 DE-A 4329907; 예컨대 메타크릴산 제조를 위한 것)인 경우도 또한 적당하다.

[0049] 본 명세서에서 제안되는 방법은, 문헌 EP-A 700893, EP-A 700714, DE-A 10337788, DE-A 10313210, DE-A 10313214, DE-A 10313213, DE-A 10313212, DE-A 10313211, DE-A 10313208, DE-A 10313209에서 프로펜 및/또는 아크롤레인을 아크릴산으로 불균일 촉매화 부분 산화하기 위해 제안되어 있는, 구조화된 촉매 튜브 충진을 갖는 구역에서 촉매 튜브를 충진하는데 특히 유용하다. 사용되는 포장 재료는 수증기에 매우 불투과성이고 기밀 방식으로 밀착 폐쇄되는 재료여야 한다. 이 목적을 위해 JP-A 2003-10695의 제안을 따를 수 있다. 필요한 경우, DE-A 10337998에서 제안되는 충진 보조제를 추가로 이용할 수 있다. 이것은 또한, 본 명세서에 인용된 선행 기술에서 제안된 충진 수단에도 적용될 수 있다.

[0050] 본 발명의 방법은, 본 방법을 이용하여 달성할 수 있는 높은 정도의 충진 균일성의 관점 및 상기 충진 균일성과 함께 실현할 수 있는 빠른 충진 속도의 관점 모두에서 인상적이다. 균일성 및 빠른 충진 속도는 분배와 충진이 공간 및 시간적으로 서로 분리된다는 점에서 적은 계량이 없을 때 당연하다. 본 발명의 방법이 이용되는 경우의 균일한 충진 구역의 길이는 전형적으로 20 cm 내지 800 cm, 종종 50 cm 내지 200 cm이다.

[0051] 본 발명에 의하면, 특정 색깔을 가진 동일한 성형 촉매체 조제물을 함유한 패킷을 제공하는 것이 특히 유리하다. 이들이 원하는 충진 구역의 생성을 위해 개별 반응 튜브 내로 옮겨진 후, 각 반응 튜브는 유리하게는 단계가 완료된 것을 지시하는 동일한 색깔의 마개로 닫혀질 수 있다. 이것은 반응 튜브가 하나의 동일한 성형 촉매체 조제물로 한번 이상 충진되는 것을 방지하는 매우 간단한 방법이다. 별법으로는, 반응 튜브 내의 충전 높이를 측정 스틱에 의해 체크할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 실시예 및 비교예

[0053] A) DE-A 10046957의 실시예 1에 기재된 방법을 이용하여, 5 mm x 3 mm x 2 mm (외부 직경 x 길이 x 내부 직경)의 기하 형태를 갖는 전활성 촉매 링 70 kg을 제조했다.

[0054] 활성 조성물의 화학양론은 다음과 같았다.

[0055] $[Bi_2W_2O_9 \times 2WO_3]_{0.5} \times [Mo_{12}Co_{5.5}Fe_{2.94}Si_{1.59}K_{0.08}O_x]_1$

[0056] 전활성 촉매 고리 70 kg을 7 mm x 7 mm x 4 mm의 기하 형태를 갖는 스테아타이트 링 30 kg과 함께 균일하게 혼합하고, 내부 직경이 35 mm인 6 m 길이의 투명한 플라스틱 튜브를 DE-A 19934324에 기재된 촉매 충진기에 의해 상기 플라스틱 튜브가 완전히 채워질 때까지 상기 혼합물로 충진하였다. 이 충진 과정에서, 균일한 모든 혼합물을 저장 용기에 두고 플라스틱 튜브를 이것으로부터 충진하였다.

[0057] 이런 방식으로 채워진 플라스틱 튜브의 시각 검사 결과, 다수의 충전 높이에서 불균일한 영역이 나타났다.

[0058] B) 70 g의 전활성 촉매 링 및 A)의 30 g의 스테아타이트 링을 폴리에틸렌 백에 도입하였다. 이렇게 채워진 폴리에틸렌 백 55개를 연속하여 A)에서와 동일한 촉매 충진기의 저장 용기 내로 옮기고, 촉매 충진기에 의해 A)에서와 같은 속도로 A)에서와 동일한 플라스틱 튜브에 옮겼다.

[0059] 이런 방식으로 채워진 플라스틱 튜브의 시각 검사 결과, 불균일한 영역이 나타나지 않았다.

[0060] C) A)에서의 전활성 촉매 링 (기하 형태: 5 mm x 3 mm x 2 mm) 및 같은 기하 형태의 스테아타이트 링 (5 mm x 3 mm x 2 mm)을 이용하여 조제물 I "357 g의 전활성 촉매 링/153 g의 스테아타이트 링"의 일부를 패킹기를 이용하여 폴리에틸렌 백에 패킹하였다 (패킷 I). 패킹된 조제물 I의 총량은 5.685 미터톤이었다.

[0061] 또한, 오로지 A)의 전활성 촉매 링으로만 구성된 835 g의 조제물 II의 부분을 폴리에틸렌 백에 패킹하였다 (패킷 II). 패킹된 조제물 II의 총량은 9.308 미터톤이었다.

[0062] 페라이트 스틸로 제조되고 내부 직경이 25.4 mm (벽 두께; 2 mm), 길이가 3.20 m인 촉매 튜브 11148 개를 DE-A 19934324에 기재된 촉매 충진기를 이용하여, 먼저 하나의 패킷 II를 (모든 튜브로) 옮기고, 이어서 하나의 패킷 I을 (모든 튜브로) 연속해서 옮김으로써 충진하였다. 개별 튜브에 대한 충진 시간의 균일함의 차는 시간 평균 기준으로 ±5 초 미만이었다. 평균 충진 시간은 45초였다. 3000 표준 l/l·h의 공기 처리량에서, 무작위로 선택된 200 개의 개별적으로 충진된 튜브에 대한 압력 강하 측정을 실시한 결과, 수 평균 압력 강하에 대한 균일함의 차는 ±3 % 미만이었다.

[0063] 충전된 튜브는 프로펜을 아크롤레인으로 부분 산화하는데 적당하다. WO 03/057653에서 제안된 바와 같은 균일성을 향상하기 위한 재충전은 필요하지 않았다.

[0064] 미국 가특허출원 제60/568,699호 (2004년 5월 7일 출원)가 참고문헌으로 본 특허출원에 포함된다. 상기 언급한 교시와 관련하여, 본 발명의 수많은 변형 및 변경이 가능하다. 따라서, 본 발명은 본원에 구체적으로 기재된 것 이외에 첨부된 특허청구범위의 범위 이내에서 다양하게 실시되는 것으로 간주될 수 있다.