



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0019540
(43) 공개일자 2010년02월18일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>F28F 13/08</i> (2006.01) <i>B01D 53/86</i> (2006.01)
<i>C10G 11/18</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7027101(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2002년07월16일
심사청구일자 2009년12월24일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2004-7001565
원출원일자 2004년01월31일
심사청구일자 2007년07월13일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년12월24일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2002/022550</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2003/011449
국제공개일자 2003년02월13일</p> <p>(30) 우선권주장 09/920,981 2001년08월02일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인 이네오스 유에스에이 엘엘씨
미국 60532 일리노이주 리슬 스위트 650 워런빌 로드 3030</p> <p>(72) 발명자 디킨슨 커티스 디
미국 61853 일리노이주 마호메트 시더 릿지 코트 804
타헤리 하산
미국 60540 일리노이주 네이퍼빌 사우스 슬라이브 스트리트 229
제이콥슨 폴 에이
미국 60510 일리노이주 바타비아 쉐런지 드라이브 1149</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p> |
|---|---|

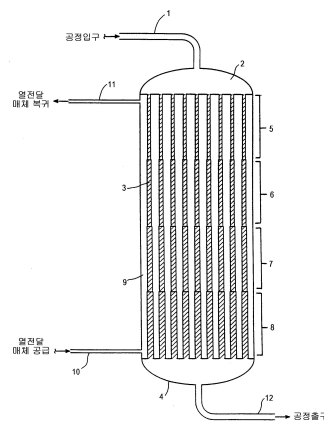
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 이중 촉매를 사용한 화학적 전환을 위한 유동 반응기

(57) 요약

유기 화합물의 발열 화학적 전환을 포함하는 방법 시스템을 이용하는 장치, 특히 발열 제어 수단으로 고정된 이중 촉매를 사용하는 발열 화학적 반응을 위한 유동 장치가 기재되어 있다. 본 발명의 유동 반응기는, 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관 (3) 과, 도관의 길이 방향 축을 따라 동일하거나 다른 길이를 갖는 촉매 구역열에서, 작업시 각 도관 내에 배치된 이중 촉매제에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드 (4) 와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드 (2) 를 포함하며, 각 구역은 상기 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 도관 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고 구역열은 각 하류 구역이 인접한 상류 구역과 다른 단면을 갖도록 둘 이상의 구역 (5, 6, 7, 8) 을 포함한다. 본 발명의 다른 양태는 예컨대, 무수말레산을 연속적으로 제조하는 유동 반응기를 이용하는 방법을 포함한다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

한 개 이상의 유동 반응기에서 선택성 이중 촉매를 사용하여 유기 화합물을 유용한 생성물로 발열 화학적 전환시키는 것을 포함하는 방법에 있어서, 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관과, 도관의 길이 방향 축을 따라 동일하거나 다른 길이를 갖는 촉매 구역열에서, 작업시 각 도관 내에 배치된 이중 촉매제에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드를 포함하며, 각 구역은 상기 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 도관 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고 구역열은 각 하류 구역이 인접한 상류 구역보다 큰 단면 및 부피를 갖도록 4 이상의 구역을 포함하며, 각 구역에서 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형으로 되어 있고, 그 직경의 세 제품은 약 0.01 내지 약 0.50 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피의 곱과 동일하게 되는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 유동 반응기의 각 구역의 단면 및 길이는, 구역의 도관 내에서 일어나는 발열 반응시 발생하는 열이 도관 주위의 열 전달 매체에 전달되어 제거될 수 있는 열의 양을 초과하지 않도록 되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 유기 화합물의 유용한 생성물로의 발열 화학적 전환은, n-부탄, 부텐-1 및 부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 벤젠 또는 탄화수소를 산화시켜 무수 말레산으로 만드는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 유기 화합물의 유용한 생성물로의 발열 화학적 전환은, 산소 함유 가스중에서 저 농도 n-부탄을 텅스텐, 인 및 산소를 포함하는 고정 촉매와 접촉시켜 무수말레산을 형성하기 위해 n-부탄을 산화시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 촉매는 약 360 °C 내지 약 530 °C 의 온도에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 인접한 상류 구역의 단면 보다 더 큰 단면을 갖는 각 하류 구역의 단면은, 작업시 중앙선을 따라 측정된 발열 온도가 열 전달 매체의 온도 보다 50 °C 초과하여 높지 않도록 되어 있는 것을 특징으로 하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 유기 화합물의 유용한 생성물로의 발열 화학적 전환을 포함하는 방법 시스템에 사용되는 장치에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명은 발열 제어 수단과 함께 고정된 이중 촉매를 사용하는 발열 화학적 전환을 위한 유동 반응기에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 유동 반응기는 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관과, 도관의 길이 방향 축을 따라 동일하거나 다른 길이를 갖는 촉매 구역열에서, 작업시 각 도관 내에 배치된 이중 촉매제에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드를 포함하며, 각 구역은 상기 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 도관 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고 구역열은 각 하류 구역이 인접한 상류 구역과 다른 단면 (즉, 더 크거나 작음) 을 갖도록 둘 이상의 구역을 포함한다. 일반적으로 본 발명의 반응기는, 작업시 각 도관의 외면의 대부분을 열 전달 매체와 접촉 유지시키며, 열 전

달 매체 출구와 유동 연결되는 입구를 갖는 셀을 포함한다.

[0003] 본 발명의 다른 양태는, 다수의 구역을 포함하는 유동 반응기를 사용하는 화학 방법을 포함하며, 각 하류 구역은 인접하는 상류 구역과 다른 단면을 갖는다. 이런 방법은 예컨대, 일반적으로 무수말레산으로 불리는 말레산 분자내 무수물의 연속 제조를 포함하며, 각 하류 구역이 인접하는 상류 구역 보다 더 넓은 단면을 갖는다.

배경 기술

[0004] 화학적 전환을 포함하는 대부분의 방법에서, 화학 반응이 에너지를 흡수 또는 방출하기 때문에 에너지 전달 수단에 의한 온도 제어는 아주 중요하다. 높은 발열 반응이 고정된 이중 촉매를 포함하는 유동 반응기에서 이루어지는 경우, 촉매와 접촉하는 반응물의 입구 주위에서 발생된 에너지는 촉매의 유해 과열을 초래할 수 있는 비등온 조건을 야기시킨다는 것이 공지되어 있다. 더욱이, 비등온 반응 조건은 유용한 생성물의 요구되는 전환율, 생성량 및/또는 수율을 감소시킬 수 있다.

[0005] 여러 종류의 산업 방법에서, 고 발열 화학 반응의 실시에 사용될 수 있는 통상적인 반응 장치는 고정된 이중 촉매를 포함하는 환상의 수직 접촉 튜브의 다발을 사용한다. 반응 가스는 촉매를 포함하는 튜브를 통해 유도되고, 반응 진행시에 방출되는 열은 접촉 튜브의 외부에서 순환되는 열 캐리어에 의해 제거된다.

[0006] 통상적인 유동 반응기가 도 1 에 도시되어 있다. 전형적으로, 이런 반응기는 각각 열 전달 매체와 접촉되는 외면을 갖는 다수의 벽도관과, 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드를 포함한다. 도관은 반응기의 전 길이에 걸쳐 균일한 단면을 갖는다. 종종 이런 반응기에서는, 반응시 발생하는 열과 열 전달 매체의 열제거력의 균형을 잡는 것이 어렵다. 그 결과, 이런 반응기에는 "열점 (hot spot)" (즉, 촉매 베드 중에서 발열 반응이 반응기의 열 제거력을 초과하는 지점) 또는 "폭주 반응 (runaway reactions)" (불충분한 열 제거와 종종 산소가 반응물인 것으로 인해, 반응물과 바람직한 생성물이 비 생성 화학적 화합물로 계속 산화 또는 연소하는 현상) 이 생길 수 있다. 이들 중 어느 것이라도 발생하면 종종 촉매는 비가역 화학적 또는 물리적 손상을 입게되며, 그리고/또는 촉매의 수명 및/또는 성능이 현저하게 떨어진다. 특히, 촉매는 용융 그리고/또는 서로 융합할 수 있으며, 이러면 촉매의 결정 구조 또는 조성이 바뀌게 되고, 이렇게 되면 원하는 생성물에 대한 촉매의 활성 및 /또는 촉매의 선택율을 감소 시킬 수 있다.

[0007] 이런 반응기의 열 교환을 개선하고자 하는 여러 구성이 공지되어 있다.

[0008] 예컨대, 오스카 완카 (Oakar Wanka) 및 제노 미할레이 (Jeno Mihaleyi) 의 U.S 특허 제 3,850,233 는, 외부는 없고 펌프를 포함하는 복잡한 내부 구성을 갖는 밀폐 형의 콤팩트한 구조의 반응 장치를 개시하고 있는데, 상기 펌프는 내부 관형 배플을 따라서 열 전달 매체의 유동을 반대 단부를 향하도록 하고, 그 후 접촉 튜브 넘어 내부 관형 배플의 개구를 통하게 하고, 그 후 환상 배플과 내부 관형 배플 사이의 환상 공간부를 통해 복귀시키기 위해 펌프로 돌아가게 안내한다. 이 복잡한 내부 구성은, 흡열 화학 방법을 위한 다른 매체들 사이의 바람직한 열 교환 관계와 열 캐리어에 대한 가장 바람직한 유동 경로를 제공하는 것으로 알려져 있다.

[0009] 오스카 완카, 프리드리히 구틀후버 (Friedrich Gutlhuber) 및 헤르만 그라프 (Hermann Graf) 의 U.S 특허 제 3,871,445 는, 발열 및 흡열 화학 반응을 이루기 위해 수직 접촉 튜브가 배치된 셀을 갖는 반응 장치의 종래 구성을 개시하고 있다. 촉매재를 함유하는 이 접촉 튜브는 유체 밀봉식으로, 그들 반대 단부에 각각 헤드 및 개구 내로, 그리고 셀에 연결되는 상부 및 하부 헤드 내로, 그 헤드를 통해 공급되고 제거되는 접촉 튜브를 통해 유동하는 반응 기체를 안전하게 하는 그 반대 단부를 가진다. 이 특허에 따르면, 열 교환 매체는 외부 열 교환기를 통해 펌프되고, 접촉 튜브를 유동하기 위해 각 축 방향으로 위치한 환상 서플라이 및 배출관을 통해 셀로 공급 및 방출된다. 배플은, 서플라이 및 배출관 사이의 튜브를 지나 반경 방향의 반대로 선택적으로 유동하기 위해 열 교환 매체를 향하는 튜브 길이에 가로로 신장 하도록 셀에 배치된다. 한 개 이상 추가된 환상 회로는, 서플라이 및 배출관 사이의 셀 중간부의 한 지점에 배치되고, 열 교환기 및 셀에 연결되며, 열 교환 매체의 일부분을 공급하고 배출한다. 이 복잡한 실시예의 하나로, 몇몇 이런 첨가된 환상 도관은 서플라이 및 배출관 사이의 셀 중간부의 각 지점에 배치된다. 다른 실시예에서, 그와 관련된 각 열 교환기를 갖는 각각의 개별적인 부분으로 셀 측을 나눈다.

[0010] 더욱 최근에는, 오스카 완카, 프리드리히 구틀후버 및 세도밀 퍼식 (Cedomil Persic) 의 US 특허 제 3,871,445 는, 발열 및 흡열 촉매 반응을 이루기 위해, 반응 용기에 연속적으로 배치되고 반응 가스가 연속적으로 통과하는 다수의 개별적인 단계를 포함하는 다단계 반응 장치를 개시하고 있다. 각 단계는, 모듈의 하류에 장착된 열 교환기 형태의 가스 냉각기 및 촉매로 채워진 개별적으로 제거가능한 모듈을 포함한다. 각 열 교환기는

제어 가능한 부분 냉각 회로로 나타나고, 모든 교환기는 큰 온도차를 조절하고 부분적 회로를 공급하도록 제공하는 일반 순환 시스템에 의해 서로 연결된다. 회로와 부분 회로 또는 교환기의 복귀 지관 및 복귀 지관들에 장착되는 주 열 교환기 및 펌프를 포함하는 일반 회로는, 밸브 또는 세 가지 제어 부재로 제어되고, 또한 각각 펌프를 포함할 수 있다. 이 특허에 따르면, 발열 및 흡열 촉매 반응을 이루기 위한 이런 복잡한 다단계 반응 장치에서는, 반응 가스가 가로로 배치된 경우에 위치한 몇몇 촉매 베드를 연속적으로 통과하고, 부분적인 매체 회로는 밸브 또는 세 가지 제어 부재에 의한 그리고 주 순환 시스템의 도움으로 열 교환기에 의해 이런 각 단계에서 냉각 또는 가열되며, 실질적으로 동일한 레벨로 단계의 입구에서 반응기의 단면부에 균일하게 분배되는 반응 가스의 온도를 유지할 될 있다.

[0011] 루돌프 보글 (Rudolf Vogl) 의 U.S. 특허 제 4,657,741 는, 접촉 튜브 번들 및 반경 방향 입구 그리고 각각 환상 관을 지나 열 전달 매체의 제거와 외부 열 교환기를 통한 순환 발열 및 흡열 촉매 반응을 이루는 반응기를 설명한다. 두 개 이상의 순환 펌프는 환상 관과 연결되고 원주에 분배된다. 열 교환기는 분로에 주 순환에 배치될 수 있고, 지정 원소를 지나 한 개 이상의 환상 관의 개별적인 부분과 연결된다.

[0012] 프리드리히 구틀후버의 U.S. 특허 제 5,161,605 는, 촉매 가스상 반응을 위한 관형 반응기는 열 교환기의 평행 유도를 개시하고 있다. 튜브 플레이트의 입구 측에 인접한 열 교환기 매체의 부분 스트림은 튜브의 बैं크에 의해 튜브 बैं크의 중앙에 배치된 즉시 측로 채널을 통해 안내되고, 열 교환기의 배출 영역의 하류의 지점에 안내된다. 이 특허에 따르면, 이런 식으로, 튜브 बैं크의 반응 영역에서 바람직하지 않은 몇몇 국부 냉각을 피할 수 있다.

[0013] 상기 설명된 모든 방법은 열이 화학적 전환 반응에 의해 생성된 후, 본질적으로 이중 촉매를 포함하는 접촉 튜브로부터 열전송을 수정하는 것을 토대로 한다. 논문 "충진 관형 반응기에서 길이 방향 온도 분포를 제어하는 대체 방법(ING. CHIM.ITAL.,v.12, n. 1-2, pp.516, gennaio-febbraio 1976)" 의 저자 피. 혼타나 (P. Fontana) 및 비. 카네파 (B. Canepa) 는 피. 에이치. 찰드뱅크 (P. H. Chalderbank), 에이. 콜드웰 (A. Caldwell) 및 지. 로스 (G. Ross) 에게, 축 방향 축을 따른 촉매 함유 펠릿과 내부 펠릿을 불별 비율로 혼합하여 열 생성 속도를 소스에서 제어되고록 하는 다른 방법을 제안함으로써 공을 돌렸다. "화학 반응 공학의 제 45 회 유럽 심포지엄 회보" (퍼가몬 프레스 (Pergamon Press), 런던 1971) 를 참조한다. 축 방향 축을 따라 정해진 가변 비율에 따른 촉매 함유 펠릿 및 내부 펠릿의 혼합의 다수의 접촉 튜브의 장입은, 비활성 촉매에서의 촉매 값 회수 만큼 적하 방법을 상당히 복잡하게 한다.

[0014] 저자 혼타나와 카네파는 그들의 논문에, 찰드뱅크 등의 내부 펠릿을, 환상 및 축 방향 축을 따른 가변성 활성 촉매 펠릿에 의해 장착된 단면을 만드는 동축 내부 본체로 대체하여, 예정된 축 방향 온도 분포를 얻는 방법을 나타내고 있다. 이론상 실시예에서, 그들의 일차원 형태로의 수리적 모델의 감소를 토대로, 크게 초과하는 B 를 갖는 C 로 가는 A + B 의 비가역 발열 반응을 위해, 축 방향 비활성 본체의 복잡한 길이 방향 분포를 그래프로서 나타내고 있다. 그들의 수학적 분석에 따라서, 축 방향 비활성 본체를 유도하기 위한 복잡한 길이 방향 분포는, 적어도 원리적으로는 일정한 길이 방향 온도 분포를 실현해야 한다. 높은 발열 전환을 위해 전형적인 상용 반응기가 20,000 또는 심지어 30,000 개의 예컨대, 직경의 100 내지 250 배 길이의 접촉 튜브를 포함하는 경우, 가장 작은 크기의 단부에서 환상 공간부 내로 촉매를 장입할 뿐만 아니라 각 튜브의 축방향 비활성 본체의 구성 및 유지를 포함하는 풀리지 않는 기계적 문제가 남아 있다.

[0015] 고정된 이중 촉매를 포함하는 유동 반응기의 축 방향 축을 따른 예정된 온도 분포를 포함하는 다른 방법은 급냉식 반응기로, 초기 및/또는 재생 반응물과 같은 냉각 액체가 축 방향 축을 따른 다수의 지점에서 또는 다수의 촉매 베드의 사이에서 유동 내로 주입된다. 그러나, 논문 "루지 (Lurgi) 의 저압 메탄올 방법 기술" (CHEMTECH, 973 년 7 월, pp. 430 - 435) 저자 이. 쉴 (E. Supp) 은 튜브 주위의 끓는 물로 산화탄소 및 수소로부터 메탄올을 제조하기 위한 관형 반응기가 더욱 일정한 온도를 제공하는 것을 개시하고 있다. 게다가, 관형 반응기의 온도 분포는 출구를 향해 떨어져, 더욱 균등하게 제공하는 반면, 급냉식 반응기의 각 단계는 상승하는 온도 분포를 갖는다.

[0016] 독일 특허 제 29 29 300 은 반응물 액체 유동을 통해 흡열 및 발열 반응을 이루도록 사용하기 위한 그리고 열 배출 또는 열 흡수 액체와 열 접촉하는 촉매재로 채워진 반응 챔버를 포함하는 촉매 반응기를 개시하고 있는데, 반응 액체의 유동 방향에 따라서 반응 챔버의 단면적이, 주어진 반응의 완성을 위해 요구되는 열의 양 또는 반응 경로의 방출되는 열의 양에 의해 변화된다. 제안된 메탄올 합성 반응기를 위해, 반응기 챔버의 직경은 반응 유체의 유동 방향에 따라 변하는데, 직경 (mm) 은 일정하게 15 내지 25 의 값을 가지며, 0.12 내지 0.22 의 값을 갖는 일정한 힘을 올리는 반응 튜브 당 가스 유량 (Nm³/hr) 에 의해 곱해진다. 실질적 문제로 반

응 챔버는 일정한 단지 2 내지 5 의 직경 관형 부분으로 이루어진다.

- [0017] 일본 특허 제 61-54229 는 메탄올을 형성하도록 발열 전환을 위한 화학 반응기를 개시하고 있으며, 반응기는 입상 고체 촉매재로 채워진 수직 반응 주상을 갖는다. 반응을 위해 요구되는 가스는 반응기의 상부로 안내되고, 반응기 주상의 내부를 통해 반응 가스의 하류 유동을 확립한다. 반응에 의해 방출된 열은 주상 주위에 서의 물의 기화에 의해 주상으로부터 제거된다. 반응 주상은 다양한 주상 직경의 몇몇 부분으로 이루어진다. 특히, 상대적으로 많은 양의 열이 생성되는 반응 주상의 상부 직경은 비교적 작은 반면, 적은 반응 열이 작용되는 주상의 하부 직경은 크다.
- [0018] 따라서, 발열 크기를 감소하는 효과가 있고, 촉매 활성의 열 저하 및/또는 촉매/지지체의 기계적 실패를 감소하며, 그리고 서비스의 중단을 피하는, 이중 촉매를 사용하기 위한 유동 반응 장치의 개선이 현재 요구되고 있다.
- [0019] 유익하게는, 이런 개선된 유동 반응기는 더 높은 유기 화합물의 선택을 및/또는 전환에 의해 유용한 생성물 회수를 개선하는 것을 돕는다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0020] 본 발명은 발열 제어 장치와 함께 고정된 이중 촉매를 사용하여 발열 화학적 전환을 행하는 개선된 유동 반응기를 제공한다. 본 발명의 장치는, 선택성 이중 촉매를 사용하여 유기 화합물을 유용한 생성물로 전환시키는 것을 포함하는 방법에 사용될 수 있다.

과제 해결수단

- [0021] 본 발명의 한 양태는 한 개 이상의 유동 반응기로, 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관과, 도관의 길이 방향 축을 따라 동일하거나 다른 길이를 갖는 촉매 구역열에서, 작업시 각 도관 내에 배치된 이중 촉매재에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드를 포함하며, 각 구역은 상기 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 도관 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고 구역열은 각 하류 구역이 인접한 상류 구역보다 더 크거나 작은 단면을 갖도록 둘 이상의 구역을 포함한다. 일반적으로 본 발명에 따른 반응기는, 작업시 각 도관의 외면의 대부분을 열 전달 매체와 접촉 유지시키며, 열 전달 매체 출구와 유동 연결되는 입구를 갖는 셸을 포함한다. 바람직하게는, 구역열은 세 개 이상의 구역을 포함한다. 바람직하게는, 각 하류 구역의 단면은 인접하는 상류 구역 보다 크다. 바람직하게는, 각 하류 구역의 부피는 인접한 상류 구역 보다 크다.
- [0022] 유익하게는, 본 발명에 따른 유동 반응기에서, 각 구역에서 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형으로 되어 있고, 그 직경의 세 배는 약 0.01 내지 약 0.50 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피의 곱과 동일하다. 바람직하게는, 세 개 이상의 구역을 포함하는 구역열에 있어 각 하류 구역의 기하학적 인자는 인접한 상류 구역보다 크다.
- [0023] 본 발명에 따른 일 유동 반응기에서, 길이 방향 축을 따른 촉매 구역의 총 길이는 4 미터 이상이다. 바람직하게는, 이런 유동 반응기에서, 각 구역에서 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형으로 되어 있고, 그 직경의 세 배는 약 0.015 내지 약 0.100 의 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피의 곱과 동일하다. 더욱 바람직하게는, 세 개 이상의 구역을 포함하는 구역열에 있어 각 하류 구역의 기하학적 인자는 인접한 상류 구역 보다 크다.
- [0024] 본 발명에 따른 다른 유동 반응기에서, 길이 방향 축을 따른 촉매 구역의 총 길이는 약 3 미터 이상이다. 바람직하게는, 이런 유동 반응기에서 각 구역에서 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형으로 되어 있고, 그 직경의 세 배는 약 0.10 내지 약 0.30 의 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피의 곱과 동일하다. 더욱 바람직하게는, 세 개 이상의 구역을 포함하는 구역열에 있어 각 하류 구역의 기하학적 인자는 인접한 상류 구역보다 크다.
- [0025] 본 발명의 다른 양태에 따른 유동 반응기는,
- [0026] (i) 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관,
- [0027] (ii) 작업시 각 도관안에 배치된 이중 촉매재에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구

분배 매니폴드,

[0028] (iii) 두 개 이상의 구역을 포함하는 구역열, 이 구역은 상기 벽 도관을 포함하며,

[0029] (a) 각 구역 내의 벽 도관은 구역의 길이 방향 축을 따라 측정했을 때 동일하거나 다른 길이를 가지며,

[0030] (b) 각 구역 내의 벽 도관은 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고

[0031] (c) 구역열에서, 각 하류 구역에서의 각 도관의 총 단면적은 이전 상류 구역과는 다르며,

[0032] (iv) 하류 구역의 다수의 벽 도관 및 이전 상류 구역의 다수의 벽 도관과 유동 연결되는 한 개 이상의 크로스오버 챔버,

[0033] (v) 작업시 각 구역의 다수의 벽 도관의 외면의 대부분을 열 전달 매체와 접촉 유지하기 위한 셸을 포함하며,

[0034] (vi) 상기 셸은 열 전달 매체의 유동 출구와 유동 연결되는 입구를 갖는다.

[0035] 바람직하게는, 구역열은 세 개 이상의 구역을 포함한다. 바람직하게는, 각 하류 구역은 인접한 상류 구역보다 더 넓은 단면을 갖는다. 바람직하게는, 각 하류 구역은 인접한 상류 구역 보다 더 큰 부피를 갖는다.

[0036] 본 발명의 한 양태는, 한 개 이상의 유동 반응기에서 선택성 이중 촉매를 사용하여 유기 화합물을 유용한 생성물로 발열 화학적 전환시키는 것을 포함하는 방법에 있어서, 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관과, 도관의 길이 방향 축을 따라 동일하거나 다른 길이를 갖는 촉매 구역열에서, 작업시 각 도관 내에 배치된 이중 촉매에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드를 포함하며, 각 구역은 상기 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 도관 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고 구역열은 각 하류 구역이 인접한 상류 구역과 다른 단면을 갖도록 둘 이상의 구역을 포함한다. 바람직하게는, 구역열은 세 개 이상의 구역을 포함한다. 바람직하게는, 각 하류 구역은 인접하는 상류 구역 보다 큰 단면을 갖는다. 바람직하게는, 각 하류 구역은 인접한 상류 구역 보다 큰 부피를 갖는다. 전형적으로, 본 발명에 따른 유동 반응기는 또한, 작업시 각 도관의 외면의 대부분을 열 전달 매체와 접촉 유지시키며, 열 전달 매체 출구와 유동 연결되는 입구를 갖는 셸을 포함한다.

[0037] 본 발명의 다른 양태는, 구역열은 각 하류 구역이 인접하는 상류 구역과 다른 단면을 갖는 다수의 구역을 포함하는 유동 반응기를 사용하는 화학적 방법을 포함한다.

[0038] 본 발명의 바람직한 방법은, 유기 화합물의 유용한 생성물로의 발열 화학적 전환은, n-부탄, 부텐-1 및 부타디엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 벤젠 또는 탄화수소를 산화시켜 무수 말레산으로 만드는 것을 포함한다.

본 발명의 한 바람직한 방법은, 산소 함유 가스중에서 저 농도 (공기 중 1.6 몰 퍼센트의 가연 농도 미만) n-부탄을 텅스텐, 인 및 산소를 포함하는 고정 촉매 접촉시켜 무수말레산을 형성하기 위해 n-부탄을 산화시키는 것을 포함한다. 유익하게는, 촉매는 약 360 °C 내지 약 530 °C 의 온도로 유지된다.

[0039] 본 발명의 바람직한 방법에서 각 하류 구역의 단면은 인접한 상류 구역의 단면 보다 약 5 퍼센트 내지 약 125 퍼센트 더 크다. 유익하게는, 하류 구역의 부피는 인접한 상류 구역의 부피 보다 약 5 퍼센트 내지 약 125 퍼센트 더 크다. 더욱 바람직하게는, 인접한 상류 구역의 단면 보다 더 큰 단면을 갖는 각 하류 구역의 단면은 작업시 중앙선을 따라 측정된 발열 온도가 열 전달 매체의 온도 보다 50 °C 초과하여 높지 않도록 되어 있다.

[0040] 본 발명의 보다 완전한 이해를 위해, 본 발명의 예로 상세하게 도시되고 설명된 실시예가 참조될 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0041] 당업자는 개략적인 도면과 같이, 콘텐서, 열 교환기, 환류 드럼, 칼럼 리보일러, 펌프, 진공 펌프, 온도 센서, 압력 센서, 압력 릴리프 밸브, 제어 밸브, 유동 조절기, 레벨 조절기, 유지 탱크, 저장 탱크 등과 같은 다른 장치가 상용 플랜트에서 추가적으로 요구될 수 있는 것을 이해할 것이다. 이런 장치는 본 발명의 일부가 아니라 종래 화공 분야의 관례에 따른 것이다.

[0042] 본 발명은 촉매 반응기에 관한 것으로, 이를 통해 1 종 이상의 반응물이 흐르면서 발열 반응을 받아 1 종 이상의 생성물로 전환되게 된다. 촉매 반응기는 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관과, 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드를 포함한다. 각 도관 내에는 작업시에 반응물 및 반응 생성물의 유동과 접촉하게 되는 이중 촉매가 들어있다. 각 도관은 도관의 길이 방향 축을 따라 동일

하거나 다른 길이를 갖는 구역열을 포함한다. 각 구역은, 도관의 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 도관 단면을 가져 구역의 부피를 한정한다. 구역열에서, 각 하류 구역은 인접한 상류 구역과는 다른 단면을 갖는다. 전형적으로, 이런 반응기는 두 개 이상의 구역, 바람직하게는 세 개의 구역을 포함한다. 바람직하게는, 각 구역의 단면은 인접한 상류 구역보다 크다. 바람직하게는, 각 하류 구역은 인접한 상류 구역보다 큰 부피를 갖는다. 일반적으로, 본 발명에 따른 유동 반응기는 또한, 작업시 각 도관의 외면의 대부분을 열 전달 매체와 접촉 유지시키며, 열 전달 매체 출구와 유동 연결되는 입구를 갖는 셸을 포함한다.

- [0043] 본 발명의 한 실시예가 도 2 에 도시되어 있다. 반응물 및 회석제가 한 개 이상의 공급라인 (1) 을 지나 입구 분배 매니폴드 (2) 에 공급된다. 반응물 및 회석제는 다수의 도관 (3) 을 통해 하류 수집 매니폴드 (4) 로 이동한다. 각 도관은 단면과 길이가 변하는 구역 (5, 6, 7 및 8) 을 포함한다. 열 전달 매체 (HTM) 는 라인 (10) 을 지나 도관 주위의 환상 공간부 (9) (즉, 비빃금 영역) 로 들어가고 라인 (11) 을 지나 배출된다. 반응기 배출물은 라인 (12) 을 지나 배출된다. 이 도면에서, 입구 분배 매니폴드를 출구 분배 매니폴드와 연결하는 도관은 축매를 포함하며 도면에서 빗금 부분으로 표시되어 있다.
- [0044] 본 발명의 다른 실시예가 도 3 에 도시되어 있는데, 도 2 에 도시된 구역의 단면이 단계적으로 변하는 것과는 달리, 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 도관 (3) 의 단면은 점진적으로 증가한다. 도 2 의 점진적으로 증가하는 도관의 단면은 본질적으로 무한개의 구역과 동등하다.
- [0045] 본 발명의 다른 실시예는 유동 반응기에 관한 것으로 이 반응기는,
- [0046] (i) 각각 열 전달 매체와 접촉하도록 배치된 외면을 갖는 다수의 벽 도관,
- [0047] (ii) 작업시 각 도관안에 배치된 이중 축매체에 의해 형성된 채널을 통해 하류 매니폴드와 유동 연결되는 입구 분배 매니폴드,
- [0048] (iii) 두 개 이상의 구역을 포함하는 구역열, 이 구역은 상기 벽 도관을 포함하며,
- [0049] (a) 각 구역 내의 벽 도관은 구역의 길이 방향 축을 따라 측정했을 때 동일하거나 다른 길이를 가지며,
- [0050] (b) 각 구역 내의 벽 도관은 길이 방향 축에 수직인 면에서 볼 때 본질적으로 균일한 단면을 가져 구역의 부피를 한정하며, 그리고
- [0051] (c) 구역열에서, 각 하류 구역에서의 각 도관의 총 단면적은 이전 상류 구역과는 다르며,
- [0052] (iv) 하류 구역의 다수의 벽 도관 및 이전 상류 구역의 다수의 벽 도관과 유동 연결되는 한 개 이상의 크로스오버 챔버,
- [0053] (v) 작업시 각 구역의 다수의 벽 도관의 외면의 대부분을 열 전달 매체와 접촉 유지하기 위한 셸을 포함하며,
- [0054] (vi) 상기 셸은 열 전달 매체의 유동 출구와 유동 연결되는 입구를 갖는다.
- [0055] 본 발명의 이 실시예는 도 4 및 5 에 도시되어 있다. 반응물 및 회석제는 한 개 이상의 공급 라인 (1) 을 지나 입구 분배 매니폴드 (2) 로 공급된다. 반응물 및 회석제는 제 1 구역에 있는 다수의 축매 함유 도관 (3) 을 통해 제 1 크로스오버 챔버 (4) 로 이동한다. 이전 구역으로부터의 반응물, 회석제 및 반응 생성물은 크로스오버 챔버 (4) 에서 제 2 구역의 다수의 축매 함유 도관 (5) 을 통해 제 2 크로스오버 챔버 (6) 로 이동한다. 제 2 구역으로부터의 반응물, 회석제 및 반응 생성물은 크로스오버 챔버 (6) 에서 제 3 구역의 다수의 축매 함유 도관 (7) 을 통해 제 3 크로스오버 챔버 (8) 로 이동한다. 제 3 구역으로부터의 반응물, 회석제 및 임의의 반응 생성물은 크로스오버 챔버 (8) 에서 제 4 구역의 다수의 축매 함유 도관 (9) 을 통해 출구 매니폴드 (10) 로 이동한다. 반응기의 배출물은 라인 (11) 을 지나 반응기로부터 배출된다. 열 전달 매체는 라인 (13) 을 지나 각 구역의 도관 주위의 환상 공간부 (12) (즉, 비빃금 영역) 로 들어가고 라인 (14) 을 지나 배출된다. 경우에 따라서는 추가적인 반응물 및/또는 회석제가 라인 (15, 16 또는 17) 을 지나 한 개 이상의 크로스오버 챔버에 도입될 수 있다. 이들 도면에서, 축매 함유 도관은 도면의 빗금 부분으로 표시되어 있다.
- [0056] 도 4 에서, 각 구역은 각 구역열에서 각 도관의 단면이 증가하는 동일하거나 다른 수의 도관을 포함한다. 도 5 에서, 모든 구역에서 각 개별적인 도관의 단면은 일정하지만, 각 구역에서 도관의 수는 변하며, 각 하류 구역에서 도관의 총 단면적은 이전의 상류 구역보다 크게 되어있다.

- [0057] 본 발명의 이 마지막 실시예는, 직렬 연결된 한 개 이상의 반응 용기에서 추가적으로 사용될 수 있고, 각 반응 용기는 한 개 이상의 구역을 포함한다. 이 구성에서, 크로스오버 챔버는 입접한 반응 용기의 하부와 상부에서 수집 및 분배 매니폴드를 각각 포함한다. 더욱이, 반응 용기는 개별적인 또는 공통의 냉각 루프(즉, 열 전달 매체의 유동 경로)로 작업될 수 있다. "개별적 냉각 루프"는 오직 하나의 반응 용기를 관류하는 열 전달 매체를 위한 유동 경로를 포함한다. 이와 대조적으로, "공통 냉각 루프"는 두 개 이상의 반응 용기를 관류하는 열 전달 매체를 위한 유동 경로를 포함한다.
- [0058] 본 명세서에 기재된 유동 반응기의 구성 및 이용의 주요한 특징은, 각 구역의 단면적 및 길이를 모두 변화시켜(이로써 각 구역의 체적이 변함) 각 구역에서 반응물의 주체 시간을 제어함으로써, 각 구역의 도관에서 일어나는 발열 반응시 발생하는 열은 도관 주위의 환상 공간부내의 열 전달 매체에 전달되어 제거될 수 있는 열 용량을 초과하지 않는 것이다. 이런 방식으로 구성되고 작업되는 유동 반응기는 본질적으로, "열점", "폭주 반응" 및/또는 반응기 불안정이 생기지 않도록 각 구역에서의 반응 정도를 "제어" 한다.
- [0059] 도면에 도시된 바와 같이, 도관의 총 단면은 이전의 상류 구역 보다 크다. 그러나, 본 발명에서는 주어진 구역의 도관의 총 단면이 이전의 상류 구역보다 작게 되는 구성의 반응기도 가능하다.
- [0060] 유익하게, 본 발명의 유동 반응기에서, 각 구역의 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형이며, 상기 원형 직경의 세 제곱은 약 0.01 내지 약 0.50 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피를 곱한 값과 동일하다. 바람직하게는, 세 개 이상의 구역을 포함하는 구역열의 경우에 각 하류 구역의 기하학 인자는 인접한 상류 구역보다 크다.
- [0061] 본 발명에 따른 유동 반응기의 한 종류에서, 길이 방향 축을 따른 축매 구역의 총 길이는 4 미터 이상이다. 바람직하게는, 이런 유동 반응기에서 각 구역의 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형이며, 상기 원형 직경의 세 제곱은 약 0.015 내지 약 0.100 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피를 곱한 값과 동일하다. 더욱 바람직하게는, 세 개 이상의 구역을 포함하는 구역열의 경우에 각 하류 구역의 기하학 인자는 인접한 상류 구역보다 크다.
- [0062] 본 발명에 따른 유동 반응기의 다른 종류에서, 길이 방향 축을 따른 축매 구역의 총 길이는 약 3 미터 이하이다. 바람직하게는, 이런 유동 반응기에서 각 구역의 도관의 단면은 실질적으로 직경을 갖는 원형이며, 상기 원형의 직경은, 직경의 세 제곱은 약 0.10 내지 약 0.30 범위의 값을 갖는 기하학적 인자와 부피를 곱한 값과 동일하다. 더욱 바람직하게는, 세 개 이상의 구역을 포함하는 구역열의 경우에 각 하류 구역의 기하학 인자는 인접한 상류 구역보다 크다.
- [0063] 일반적으로 다중튜브 고정 베드 반응기에서, 반응 가스는 튜브를 통해 이동하는 반면, 튜브 외부의 적절한 열 전달 매체 또는 냉각제는 반응 열을 제거한다. 튜브 직경은 일반적으로 약 3 내지 약 5 센티미터인데, 이는 직경이 크면 열 제거 면적이 불충분하게 되어 튜브 중앙에서 과도한 열점 온도가 발생하기 때문이다. 전형적인 튜브 길이는 약 20 미터까지지만, 튜브 길이는 약 15 미터 이하로 제한될 수 있는데, 이는 더 긴 튜브는 수용할 수 없는 큰 압력 강하를 일으키기 때문이다.
- [0064] 모든 다중튜브 고정 베드 반응기에서, 최적의 성능을 얻기 위해서는 튜브를 통한 균일한 유동이 중요하다. 균일한 유동은 특히 발열 반응기에 중요하다. 일부 튜브에서 유동이 느려질 경우, 이 튜브에서 열 제거가 나빠지며 국부적인 온도 스파이크는 원치 않은 부차 생성물 예컨대, 산화탄소의 과도한 발생을 초래할 수 있다. 일부 튜브를 통한 유동이 평균보다 빠른 경우, 이 튜브에서 주체 시간이 감소하여 반응물의 전환율이 낮아지게 된다. 유량은, 축매의 충전 밀도에 의해 주로 결정되는 튜브내의 저항에 따라 좌우된다. 파손과 먼지 발생을 최소로 하면서 축매 펠릿을 균일하게 장입할 수 있는 방법이 개발되었다. 일부 작업자는 프리 웨이드 축매백(pre-weighed bags)을 사용하는데, 이들 축매 백은 하나씩 튜브안으로 비워지게 된다. 장입 방법에 상관없이, 각 튜브를 통한 유동은 표준 조건하에서 압력 강하를 측정하여 평가되어야 한다. 압력 강하가 평균 보다 통계적으로 낮거나 높은 튜브는 비워지고 다시 채워질 것이다.
- [0065] 본 발명은 또한, n-부탄, 부텐-1, 부타디엔과 같은 네 개의 탄소 원자를 함유하는 벤젠 또는 탄화수소를, 본 발명에 따라서 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 산화 반응기를 사용하여 무수말레산으로 산화시키기 위한 방법을 포함한다.
- [0066] 말레산, 시스-부텐디옥산, 푸마르산 및 트랜스-부텐디옥산은 불포화 디카르복실산의 중요한 예이다. 바람직하게는, 무수말레산은 간단한 화학 반응식에 따라서 n-부탄의 축매 산화에 의해 생성된다.

- [0067] $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3 + 3.5 \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_3 + 4 \text{H}_2 \text{O}$
- [0068] 주 반응은 산화 탄소로의 n-부탄 산화이다.
- [0069] $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_3 + 5.5 \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2 \text{O}$
- [0070] 이산화탄소에 대한 일산화탄소의 비가 1:1 로 나타나지만, 명백하게는 이 비는 촉매 및 반응 조건에 따라 좌우된다. 양 반응 모두 크게 발열하는 것으로 잘 알려져 있다.
- [0071] 촉매의 선택은 다소, 특별한 탄화수소 공급물에 달려있다. 벤젠 공급물에 대해서는, 주로 몰리브덴, 바나듐 및 산소를 포함하는 촉매가 최선의 결과를 얻는데 바람직하지만, n-부탄에 대해서는, 주로 인, 바나듐 및 산소를 포함하는 촉매가 바람직하다. 약 네 개의 탄소 원자를 포함하는 불포화 탄화수소 공급물에 대해서는, 주로 텅스텐, 인 및 산소를 포함하는 촉매가 양호한 결과를 보일 것이다.
- [0072] 일반적으로 산소의 존재 탄화수소와 촉매의 접촉은 약 360 °C 내지 약 530 °C 범위에서 이루어지지만, 바람직하게는 약 450 °C 를 넘지 않는다. 무수말레산을 생성하기 위한 n-부탄의 산화는 산소 농도가 낮은 n-부탄을 상기 촉매와 접촉시킴으로써 이루어질 수 있다. 공기가 산소 공급 원으로서 아주 만족스럽지만, 산소 및 질소와 같은 희석 가스의 합성 혼합물 또한 사용될 수 있다. 산소가 풍부한 공기도 사용될 수 있다.
- [0073] 산화 반응기에 도입되는 기체 공급물 흐름은 일반적으로 공기와 약 0.2 내지 약 1.7 몰 퍼센트의 벤젠, 부탄, 부텐, 또는 부타디엔과 같은 탄화수소를 포함한다. 본 발명의 방법을 예로서 약 0.8 내지 약 1.5 몰 퍼센트의 탄화 수소가 최적의 수율로 무수말레산을 얻는데 만족스럽다. 더 높은 농도가 가능하지만 폭발 위험이 생길 수 있다. 물론, 1 퍼센트 이하의 저농도 탄화수소의 공급물은 동일한 유량에서 얻어지는 총 수율을 감소시킬 것이므로, 경제적 이유로 일반적으로 사용되지 않는다. 반응기를 통한 기체 흐름의 유량은 다소 넓은 범위 내에서 변화될 수 있지만, 바람직한 작업 유량은 시간 당 촉매 1cc 당 공급물 약 100 내지 약 4000 cc, 더욱 바람직하게는 약 1000 내지 약 2400 cc 이다. 부탄 산화 방법에서 저 유량은 비경제적이다. 촉매는 시간 당 촉매 1cc 당 약 1200 내지 약 2400 cc 의 탄화수소 공급물 유량에서 효과적이다. 양호한 전망을 보이지만, 상기 설계된 시간 당 공간 속도에서는 매우 불량한 수율을 보이는 촉매가 있다. 첨가된 물의 양은, 반응기 공급물 가스 스트림의 중량으로 백만당 약 1000 내지 약 40,000 부 (parts) 이다. 첨가된 물의 바람직한 양은 반응기 공급물 가스 스트림의 중량으로 백만당 약 5000 내지 약 35,000 이다. 가스 스트림의 주재 시간은 일반적으로 약 4 초 미만이며, 더욱 바람직하게는 약 1 초 미만이며, 작업 효율이 떨어지는 유량으로 감소한다. 유량과 주재 시간은 수은주 760 mm 와 0 °C 의 표준 조건에서 볼 때다.
- [0074] 다양한 반응기가 유용하며 다중튜브 열 교환식 반응기가 상당히 만족스럽다. 이런 반응기의 튜브의 직경은 약 1/4 인치 내지 약 3 인치 범위내에서 변할 수 있으며, 길이는 약 3 내지 약 10 피트 이상까지 변할 수 있을 것이다. 산화 반응은 발열 반응이며, 따라서, 반응 온도의 비교적 정밀한 제어가 유지되어야 한다. 반응기 표면은 비교적 일정한 온도인 것이 바람직하며, 반응기에서 열을 전달하기 위해 납 등의 일부 매체가 요구되지만, 공정 염욕 (eutectic salt baths) 이 상당히 만족스럽다는 것이 알려져왔다. 이런 염욕은 질산나트륨, 아질산나트륨 그리고 질산 칼륨의 일정 온도의 공정 혼합물이다. 온도를 제어하는 다른 방법은 금속 블록 반응기를 사용하는 것인데, 튜브 주위의 금속이 온도 조절 본체로서 작용하게 된다. 당업자라면 알 수 있듯이, 열 교환 매체는 열 교환기 등에 의해 적절한 온도에서 유지될 수 있다. 반응기 또는 반응 튜브는 금속, 스테인레스 스틸, 탄소강, 니켈, 바이코어 (Vycor) 와 같은 유리 튜브 등일 수 있다. 탄소강 및 니켈 튜브 모두는 본 명세서에 기재된 반응 조건하에서 우수한 긴 수명을 갖는다. 일반적으로 반응기는, 존재하는 활성 촉매의 양의 약 1/2 내지 1/10 로 존재하는 1/4 인치 Al_2O_3 (Alundum™) 펠릿, 불활성 세라믹 볼, 니켈 볼 또는 칩 등과 같은 불활성 재료를 포함하는 예열 구역을 포함한다.
- [0075] 반응 온도는 어느 범위 내에서 변할 수 있지만, 일반적으로 반응은 더욱 엄밀한 범위 내의 온도에서 실행되어야 한다. 산화 반응은 발열 반응이며, 일단 반응이 진행되면, 염욕 또는 다른 매체의 주 목적은 반응기의 벽으로부터 열을 제거하고 반응을 제어하는 것이다. 사용되는 반응 온도가 염욕 온도보다 약 10 내지 약 30 °C 이상 높지 않을 경우, 일반적으로 더 우수한 작업이 이루어진다. 물론, 반응기 온도는 또한 반응기 크기와 탄화수소 공급물의 농도에 어느 정도 의존한다.
- [0076] 반응은 대기압 또는 대기압 보다 높거나 낮은 압력하에서 실행될 수 있다. 전형적으로, 반응은 대기압 보다 높은 압력에서 실행되기 때문에, 배출 압력이 주위 압력보다 적어도 조금은 더 높게 되고 이로써 반응기로부터 확실한 유동이 보장된다. 반응기를 통한 압력 강하를 극복하기 위해서는 비활성 가스의 압력이 충분히 높아

야 한다.

- [0077] 무수말레산은 당업자에게 공지된 여러 방법으로 회수될 수 있다. 예컨대, 무수말레산의 특정한 작업 및 정화로 직접 응축 또는 적절한 매체에서의 흡착으로 회수될 수 있다.
- [0078] 본 발명은 다음 실시예를 통해 더 잘 이해할 수 있지만, 실시예는 단지 설명을 목적으로 제공 되었을 뿐, 어떤 식으로든 본 발명을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0079] 본 발명은, 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 산화 반응기를 이용하여 *o*-크실렌을 무수프탈산으로 산화시키기 위한 방법을 포함한다. 바람직하게는 간단한 화학 반응식에 따라서, 마나뎀 티타늄 산소 촉매와 같은 고체 촉매로 *o*-크실렌을 함께 약 350 °C 내지 약 450 °C 에서 촉매 산화시킴으로써 무수프탈산이 얻어진다.
- [0080] $1,2-(\text{CH}_3)_2 \text{C}_6\text{H}_4 + 3 \text{O}_2 \Rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 = 1,2-(\text{CO})_2 \text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- [0081] 주 반응은 *o*-크실렌의 완전 산화이다. 이 산화 반응은 높은 발열인 것으로 공지되어 있다.
- [0082] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 산화 반응기를 이용하여 에틸렌을 산화에틸렌으로 산화시키는 방법을 포함한다. 바람직하게는 간단한 화학 반응식을 따라서, 일부 산화 알루미늄을 동반한 규소 캐리어에 지지된 은으로 에틸렌이 촉매 산화됨으로써 산화 에틸렌이 얻어진다.
- [0083] $2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 + \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{O}(\text{CH}_2)_2$
- [0084] 주 반응은 에틸렌의 완전 산화이다.
- [0085] $\text{CH}_2 \text{CH}_2 + 3 \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- [0086] 양 반응은 모두 높은 발열인 것으로 공지되어 있다.
- [0087] 에틸렌을 산화 에틸렌으로 산화시키기 위한 조건은 약 250 °C 이하의 온도를 포함하는데, 일반적으로 반응 열은 튜브 외부의 끓는 물에 의해 제거된다. 약 250 °C 를 초과한 반응 온도에서, 튜브 외부에서 비등하는 액체 냉각제는 탄화수소이다.
- [0088] 증기는 발생하면 반응기 셸을 떠나 외부에서 응축된다 (따라서 증기 발생). 액체 냉각제는 바람직하게는 중력에 의해 반응기 셸로 순환되고, 실패할 수도 있는 펌프에 대한 의존을 피하게된다. 등유 구간에서 비등하는 정제 부분을 사용하는 경우의 주요 장점은 반응기의 셸 측의 압력이 약 3 bar 미만인 것이다. 단점은 냉각제가 가연성인 것이다.
- [0089] 반응기 튜브의 온도는, 튜브 외부의 비등하는 냉각제의 압력을 자동 조절하여 요구되는 값으로 유지된다. 반응기 온도의 반경 방향 변화를 최소화하고 높은 열 전달계수를 제공하기 위해서는 냉각제의 난류 혼합이 필요하다. 그러나, 온도는 튜브의 길이를 따라서 일정하지 않다. 튜브의 상부 부근은 온도가 급속하게 증가하고 (열점), 그 후 튜브 길이의 마지막 60 - 65 퍼센트에서는 거의 일정한 온도까지 다시 떨어진다.
- [0090] 열점에서 너무 높은 온도를 피하는 것이 중요한데, 고온에서는 많은 에틸렌이 연소되어 이산화탄소 및 물로 되기 때문에, 산화 에틸렌에 대한 선택율이 낮아지게 된다. 더욱이, 발생된 반응 열은 이산화탄소의 형성을 위해 서는 더욱 높으며, 냉각제의 국부적인 열 제거 용량을 초과할 수 있다 (폭주 반응). 이 가속 반응은 피해야만 한다.
- [0091] 반응기 압력은 약 1 내지 약 30 bar 일 수 있지만, 전형적으로 약 15 내지 약 25 bar 이다. 이 압력은 안전, 취급, 장치 및 다른 실제적 고려 조건에 따라서 선택된다. 압력이 보다 높으면 정해진 생성 속도를 처리하기 위해 보다 작은 장치를 사용할 수 있다. 그러나, 가연성 제한 외피가 고압에서 다소 팽창함으로써, 불안정한 작업 영역으로부터 충분히 제거되는 작업지점을 선택하기 위한 설계 옵션이 감소된다.
- [0092] 전형적인 가스의 시간 당 공간 속도는 약 2500 내지 약 7000 hr⁻¹ 이다. 가스의 시간당 공간 속도 (GHSV) 는 시간 당 각 촉매 베드를 통과한 가스의 양이다 (표준 조건에서 측정).
- [0093] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 산화 반응기를 사용하여 프로필렌의 산화로 아크릴산을 얻는 방법을 포함한다. 전형적으로, 프로필렌의 촉매 기상 산화는 두 단계 즉, 프로필렌이 아크롤레인 및 아크릴산으로 산화되는 단계와 아크롤레인이 아크릴산으로 산화되는 단계로 이루어진다.

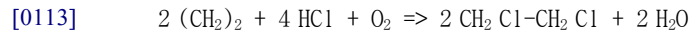
- [0094] 촉매 산화의 제 1 단계에서, 간단한 화학 장치에 따라 프로필렌이 반응된다.
- [0095] $\text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_3 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_2 \text{CH} \text{COH} + \text{H}_2\text{O}$, 그리고
- [0096] $2 \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_3 + 3 \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{CH}_2 \text{CH} \text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- [0097] 주부차 반응은 프로필렌의 산화 탄소로의 산화,
- [0098] $2 \text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_3 + 7.5 \text{O}_2 \Rightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, 그리고
- [0099] 아세트산의 형성이다.
- [0100] $\text{CH}_2 \text{CH} \text{CH}_3 + 2.5 \text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 \text{COOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [0101] 아크롤레인이 아크릴산으로 되는 제 2 산화 단계에서 주 반응은 다음과 같다.
- [0102] $2 \text{CH}_2 \text{CH} \text{COH} + 5.5 \text{O}_2 \Rightarrow 3 \text{CO} + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
- [0103] 이를 산화 반응은 높은 발열인 것으로 공지되어 있다.
- [0104] 일반적으로, 본 발명의 방법은 산화 단계 및 정화 단계로 나누어진다. 산화 부분에서, 프로필렌은 공기에 의해 제 1 단계에서 (주로) 아크롤레인으로, 그리고 제 2 단계에서는 중간 혼합물의 공기 산화에 의해 아크릴산으로 촉매 산화된다. 한쪽 또는 양쪽의 산화 반응은 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 고정된 산화 반응기에서 이루어진다. 정화 단계에서, 가스 반응기 배출물은 물과 직접 접촉하여 냉각되고, 아크릴산은 물에 흡수된다. 수성 아크릴산 용액은 메틸 이소부틸 케톤으로 공비적으로 증류되며, 메틸 이소부틸 케톤은 물과 공비 혼합물을 형성하여 생성물 스트림으로부터 물을 제거하게 된다. 유용하게는, 천연 아크릴산은 가볍고 무거운 최종물이 제거되도록 연속적인 2-컬럼 시스템에서 정화된다.
- [0105] 본 발명의 한 실시예에 따라서, 압력하에 저장된 액체 프로필렌 (95 중량 퍼센트의 프로필렌과 5 중량 퍼센트의 프로판) 은 증발되어 압축 고온 공기와 혼합된다. 유용하게는, 약 250 psia 까지 상승된 압력의 증기는, 더 우수한 반응기 작업을 위해 공급물에서 희석제로서 사용된다. 혼합 공급물은 하나 이상의 제 1 단계 산화 반응기에 들어가기 전에 예열될 수 있다. 튜브는 고체 산화 촉매, 예컨대 몰리브덴-비스무트-텅스텐 혼합 산화물 촉매로 충전된다. 쉘 측의 용융 염은, 염욕 냉각기에서 중압 증기를 일으키기 위해 사용되는 냉각제로서 작용한다. 전형적으로, 반응기 튜브에서의 압력 강하는 약 20 psi 미만, 바람직하게는 약 10 psi 미만이다. 각 제 1 단계 산화 반응기로부터의 배출물은 추가적인 압축 고온 공기 및 중압 증기와 혼합된다. 혼합물은 아크롤레인이 아크릴산으로 산화되는 제 2 단계 산화 반응기에 들어가기 전에, 반응 온도까지 예열된다.
- [0106] 바람직하게는, 제 2 단계 산화 반응기는 또한 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 쉘-튜브 구성으로 되어 있으며, 튜브의 몰리브덴-바나듐 혼합 산화물 촉매는 튜브에 장입되고 용융 염은 쉘에 장입된다. 다시 용융염은 염욕 냉각기에서 중압 증기를 일으키기 위해 사용된다. 전형적으로, 반응기 튜브에서의 압력 강하는 약 20 psi 미만, 바람직하게는 약 10 psi 미만이다.
- [0107] 각 제 2 단계 산화 반응기에서 나온 기체 생성물 스트림은 흡수기 바닥 부근의 급냉 흡수기에 공급된다. 혼합 생성물을 급냉하고 아크릴산, 비반응 아크롤레인, 아세트산 및 다른 비휘발성 부생성물을 흡수하기 위해 물이 사용된다. CO , CO_2 , O_2 , N_2 , 증기, 프로판 및 비반응 프로필렌과 같은 가스는 흡수기 상부에서 배출된다.
- [0108] 급냉 흡수기의 바닥을 떠나는 기체 아크릴산 용액은 냉각되고 일부는 액체 흡수제로서 컬럼의 상부로 순환된다. 하이드로퀴논과 같은 중합 억제제는 순환된 흡수제 증기를 통해 시스템에 첨가된다. 통상적으로 약 40 중량 퍼센트의 아크릴산을 함유하는 액상 생성물은 공비 증류 컬럼에 대한 공급물로서 방법의 정화 단계로 들어간다.
- [0109] 다른 실시예에서 본 발명은, 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 산화 반응기를 사용하여 비닐 아세테이트 단위체를 생성하기 위해 에틸렌을 산소아세틸화하는 방법을 포함한다. 바람직하게 비닐 아세테이트 단위체는, 간단한 화학 반응식에 따라서, 팔라듐으로 포화된 규소 지지물, 금 및 포타슘 아세테이트 촉매와 같은 고체 촉매로 에틸렌을 약 150 °C 내지 약 200 °C 의 온도에서 촉매 산소아세틸화시킴으로써 얻어진다.

다.



[0111] 주부차 반응은 반응물의 완전 산화이다. 이 산화 반응은 높은 발열인 것으로 공지되어 있다.

[0112] 또 다른 실시예에서 본 발명은, 본 발명에 따른 다수의 벽 도관을 포함하는 한 개 이상의 산화 반응기를 사용하여 에틸렌 디클로라이드 (1,2-이염화에탄) 을 얻기 위해 에틸렌을 산소염소화시키는 방법을 포함한다. 바람직하게 에틸렌 디클로라이드는, 간단한 화학 방정식에 따라서, 예컨대, 알루미늄나, 알루미늄나-실리카 또는 규조토, 바람직하게는 알루미늄나와 같은 다공성 지지물에 포화된 다른 활성 성분을 갖거나 또는 갖지 않는 큐픽 염화물과 같은 고체 촉매로 기상 에틸렌을 약 200 °C 내지 약 250 °C 의 온도에서 촉매 산소염소화시킴으로써 얻어진다.



[0114] 첨가제 중에서 알칼리 금속 염화물이 가장 유용한 포타슘, 리튬 또는 나트륨 염화물 (KCl, LiCl 또는 NaCl) 이다. 주부차 반응은 반응물의 완전 산화이다. 이 산화 반응은 높은 발열인 것으로 공지되어 있다.

[0115] 고정된 이중 촉매를 사용하는 증기상 방법에서의 발열 제어를 위해 이미 제안 및/또는 사용된 다른 유동 반응기와 비교하여, 본 발명에 따라 유기 화합물을 유용한 생성물로 발열 화학적 전환시키기 위한 방법 및 장치의 특징과 장점과 관련하여, 다음의 실시예를 제시한다.

[0116] 실시예

[0117] 시험 프로그램은, n-부탄의 산화에 의한 무수말레산 생성시의 높은 발열 화학적 전환에 대해 각 반응기 튜브를 평가했다. 실시예에서, 용어 "전환율", "선택율" 및 "수율" 은 다음과 같이 정의된다.

[0118]
$$\text{전환율}(\%) = \frac{\text{소비된 } n\text{-부탄의 몰}}{\text{공급물 중 } n\text{-부탄의 몰}} \times 100$$

[0119]
$$\text{선택율}(\%) = \frac{\text{생성된 무수말레산의 몰}}{\text{소비된 } n\text{-부탄의 몰}} \times 100$$

[0120]
$$\text{수율}(W\%) = [\text{전환율}(\%)] \times [\text{선택율}(\%)] \times 169$$

[0121] 이하의 실험 예는, 공기로 n-부탄을 연속 증기상 산화시키기 위해 균질한 고정 촉매를 포함하는 시험용 유동 반응기를 사용했다. 시험용 시스템은, 용융 염을 포함하는 열 전달 매체에 담긴 48 인치 반응기 튜브를 포함했다. 반응기 튜브에, 축 방향 축을 따른 촉매 베드의 온도 분포를 결정하게 하는 1/8 인치 축 방향 열우물이 장착되었다. 각 예에서, 적절한 양의 새로운 상용 촉매 즉, 바나듐-인-몰리브덴-산소 촉매가 반응기 튜브에 장입되었다.

[0122] 비교예 A

[0123] 이 예에서, 중앙선에 수직인 면에서 볼 때 5.07 cm² 의 균일한 단면과 약 618 cm³ 의 촉매 구역 부피를 갖는 원통형 기준 반응기를 평가하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다. 공급물 중의 부탄 농도는 1.5 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV 와 419 °C 의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 65 중량 퍼센트 였다. 축 방향 축을 따른 촉매 베드의 온도 분포는 최대 471 °C 를 나타냈다.

[0124] 실시예 1

[0125] 본 실시예에서, 본 발명에 따라서 표 1 에 보이는 바와 같이 네 개의 인접한 원통형 구역으로 분할된 부피가 약 613 cm³ 의 촉매 공간을 갖는 반응기를 평가하기 위해 상기 프로그램이 사용되었다.

[0126] 표 1

[0127]

촉매구역	튜브 길이	튜브 I.D.	촉 방향 길이 분율	총 촉매 부피 퍼센트	기하학적 인자 $\times 10^2$
I	14 in.	0.81 in.	0.2917	19.28	7.37
II	12 in.	0.87 in.	0.2500	19.07	9.23
III	12 in.	0.98 in.	0.2500	24.29	10.42
IV	10 in.	1.33 in.	0.2083	37.36	16.99

[0128] 공급물 중의 부탄 농도는 1.5 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV 와 395 °C 의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 91 중량 퍼센트 였다. 촉매 베드의 온도 분포는 최대 446 °C 를 나타냈다.

[0129] 실시예 2

[0130] 본 실시예에서, 본 발명에 따라서 표 2 에 보이는 바와 같이 네 개의 인접한 원통형 구역으로 분할된 약 620 cm³ 의 촉매 공간을 갖는 반응기를 평가하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다.

[0131] 표 2

[0132]

촉매구역	튜브 길이	튜브 I.D.	촉 방향 길이 분율	총 촉매 부피 퍼센트	기하학적 인자 $\times 10^2$
I	14 in.	0.81 in.	0.2917	19.28	7.37
II	14 in.	0.87 in.	0.2917	22.01	7.91
III	14 in.	1.12 in.	0.2917	36.74	10.22
IV	6 in.	1.33 in.	0.1250	22.18	28.31

[0133] 공급물 중의 부탄 농도는 1.5 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV 와 389 °C 의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 90 중량 퍼센트 였다. 촉매 베드의 온도 분포는 최대 426 °C 를 나타냈다.

[0134] 실시예 3

[0135] 본 실시예에서, 본 발명에 따라서 표 3 에 보이는 바와 같이 네 개의 인접한 원통형 구역으로 분할된 약 616 cm³ 의 촉매 공간을 갖는 반응기를 평가하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다.

[0136] 표 3

[0137]

촉매구역	튜브 길이	튜브 I.D.	촉 방향 길이 분율	총 촉매 부피 퍼센트	기하학적 인자 $\times 10^2$
I	12 in.	0.74 in.	0.2500	14.64	7.91
II	12 in.	0.87 in.	0.2500	18.98	9.23
III	13 in.	1.12 in.	0.2708	26.19	9.62
IV	11 in.	1.33 in.	0.2292	40.19	15.44

[0138] 공급물 중의 부탄 농도는 1.5 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV 와 384 °C 의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 89 중량 퍼센트였다. 촉매 베드의 온도 분포는 최대 455 °C 를 나타냈다.

[0139] 실시예 4

[0140] 본 실시예에서, 본 발명에 따라서 표 4 에 보이는 바와 같이 네 개의 인접한 원통형 구역으로 분할된 약 620 cm³ 의 촉매 공간을 갖는 반응기를 평가하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다.

[0141] 표 4

촉매구역	튜브 길이	튜브 I.D.	촉 방향 길이 분율	총 촉매 부피 퍼센트	기하학적 인자 ×10 ²
I	14 in.	0.81 in.	0.2917	19.18	7.37
II	14 in.	0.87 in.	0.2917	22.01	7.91
III	14 in.	1.12 in.	0.2916	36.74	10.22
IV	14 in.	1.33 in.	0.1250	22.18	28.31

[0143] 공급물 중의 부탄 농도는 2.0 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV 와 383 °C 의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 81 중량 퍼센트였다. 촉매 베드의 온도 분포는 최대 446 °C 를 나타냈다.

[0144] 비교예 B

[0145] 이 예에서, 표 5 에 보이는 바와 같이 네 개의 인접한 원통형 구역으로 분할된 약 617 cm³ 의 촉매 공간을 갖는 반응기를 평가하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다.

[0146] 표 5

촉매구역	튜브 길이	튜브 I.D.	촉 방향 길이 분율	총 촉매 부피 퍼센트	기하학적 인자 ×10 ²
I	6 in.	0.98 in.	0.1250	12.07	20.83
II	15 in.	0.87 in.	0.3125	23.67	7.39
III	11 in.	0.98 in.	0.2292	22.11	11.37
IV	16 in.	1.12 in.	0.3333	42.15	8.94

[0148] 공급물 중의 부탄 농도는 1.5 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV 와 384 °C 의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 79 중량 퍼센트였다. 촉매 베드의 온도 분포는 최대 471 °C 를 나타냈다.

[0149] 다음 예는, 공기로 n-부탄을 연속 증기상 산화시키기 위해 고정된 이중 촉매를 포함하는 실물 형태의 상용 유동 반응기를 사용하였다. 실물 시스템은, 용융 염을 포함하는 열 전달 매체에 담긴 4.6 미터 반응기 튜브를 포함한다. 반응기 튜브에는, 촉방향 축을 따른 촉매 베드의 온도 분포를 결정하게 하는 축 방향 열유물이 장착되어 있다. 각 예에서 적절한 양의 새로운 상용 촉매 즉, 바나듐-인 산소 촉매가 반응기 튜브에 장입되었다.

[0150] 비교예 C

[0151] 이 예에서, 중앙선에 수직인 면에서의 균일한 단면과 약 2,012 cm²의 촉매 구역을 갖는 원통형 기준 반응기를 평가하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다. 공급물 중의 부탄 농도는 1.7 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV와 413 °C의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 77 중량 퍼센트였다. 축 방향 축을 따른 촉매 베드의 온도 분포는 최대 491 °C를 나타냈다.

[0152] 실시예 6

[0153] 본 실시예에서, 본 발명에 따라서 표 6에 보이는 바와 같이 네 개의 인접한 원통형 구역으로 분할된 약 617 cm³의 촉매 공간을 갖는 반응기를 설명하기 위해 상기 시험 프로그램이 사용되었다.

[0154] 표 6

[0155]

촉매구역	튜브 길이	튜브 I.D.	축 방향 길이 분율	총 촉매 부피 퍼센트	기하학적 인자 × 10 ²
I	45 in.	0.81 in.	0.2486	15.75	2.69
II	56 in.	0.87 in.	0.3094	22.02	2.27
III	56 in.	1.12 in.	0.3094	38.16	2.77
IV	24 in.	1.33 in.	0.1326	24.07	7.49

[0156] 공급물 중의 부탄 농도는 1.7 몰 퍼센트였다. 촉매 구역에서 2000 VHSV와 396 °C의 용융 염 온도에서, 촉매가 완전히 활성화된 후의 무수말레산 수율은 96 중량 퍼센트였다. 촉매 베드의 온도 분포는 최대 429 °C를 나타냈다.

[0157] 본 발명의 목적을 위해서, "대부분"은 약 50 퍼센트 이상을 의미한다. "실질적으로"는, 관련된 화합물 또는 시스템의 거시적 특성에 중요한 영향을 미칠 정도의 비율로 존재하거나 충분한 빈도로 발생하는 것을 의미한다. 이런 영향에 대한 빈도 또는 비율이 분명하지 않으면, "실질적으로"는 약 10 퍼센트 이상을 의미하는 것으로 한다. "본질적으로"는, 거시적 특성 및 최종 결과에 무시할만한 영향을 주는 작은 변화가 전형적으로 1 퍼센트까지 허용되는 경우를 완전히 제외한 것을 의미한다.

도면의 간단한 설명

[0158] 도 1 ~ 5는 유동 반응기의 다양한 예를 나타낸다. 이 도면에서, 입구 분배 매니폴드를 출구 매니폴드와 연결하며 일반적으로 촉매로 충전된 도관(즉, 반응기 튜브)은 도면에서 빗금 영역으로 표시되어 있다. 반응기 튜브를 둘러싼 비빗금 영역은 열 전달 매체가 차지하는 영역을 나타낸다.

[0159] 도 1은 도관의 직경이 일정한 종래 기술의 다중튜브 유동 반응기를 나타내는 도면.

[0160] 도 2는 각 도관이 다수의 구역으로 되어있고 입구에서 출구까지 각 구역의 단면적이 증가하는 다중튜브 유동 반응기를 나타내는 도면.

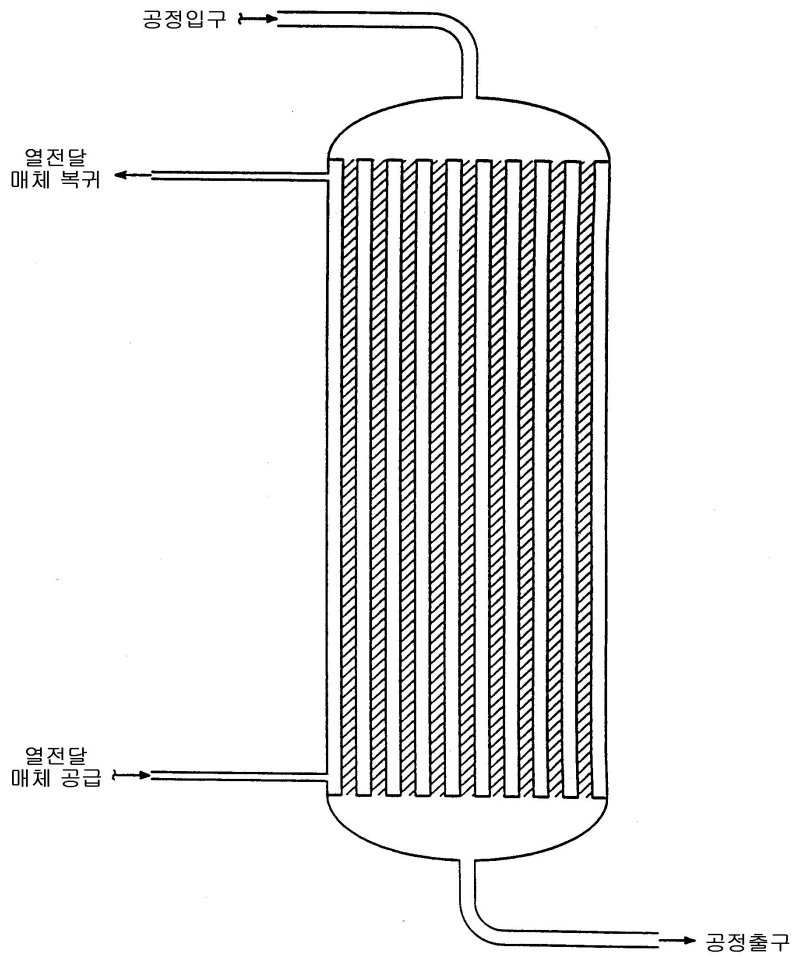
[0161] 도 3은 각 도관은 입구에서 출구까지 단면적이 연속적으로 증가하는 다중튜브 반응기를 나타내는 도면.

[0162] 도 4는 i) 한 구역내의 모든 도관의 단면적은 일정하며 ii) 이전의 구역에서 온 유동을 모으고 다음 구역의 도관으로 유동을 재분배하는 크로스오버 챔버에 의해 각 구역이 다음 구역과 연결되고 iii) 상기 구역내 각 도관의 단면적이 한 구역에서 다음 구역으로 변하는, 다수의 구역으로 된 다중튜브 유동 반응기를 나타내는 도면.

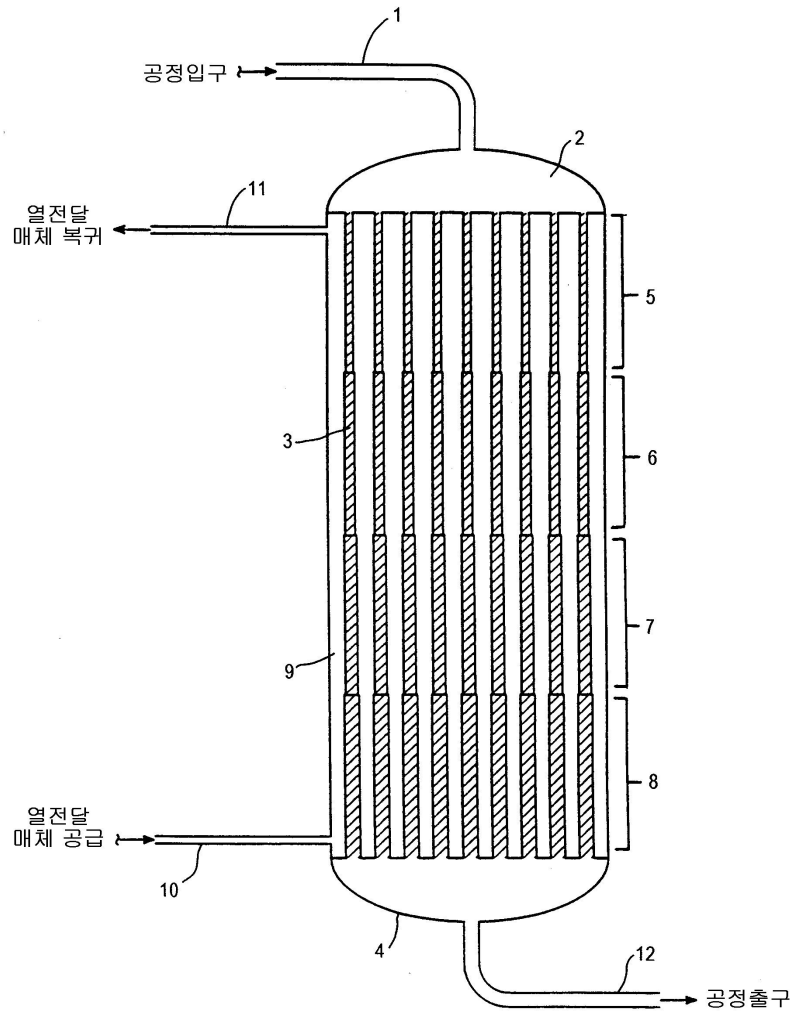
[0163] 도 5는 i) 모든 구역에서 도관의 단면적은 일정하며 ii) 이전의 구역에서 온 유동을 모으고 다음 구역의 도관으로 유동을 재분배하는 크로스오버 챔버에 의해 각 구역이 다음 구역과 연결되고 iii) 각 구역의 도관의 수가 변하며, 각 구역내에서 모든 도관의 총 단면적이 한 구역에서 다음 구역으로 변하는, 다수의 구역으로 된 다중튜브 유동 반응기를 나타내는 도면.

도면

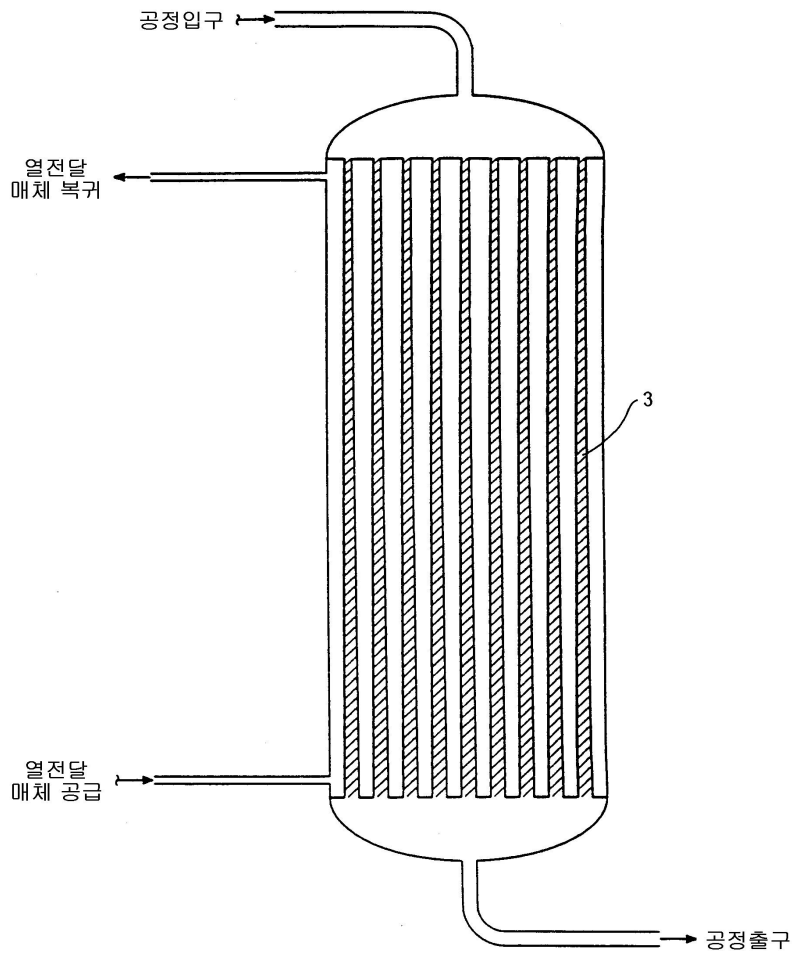
도면1



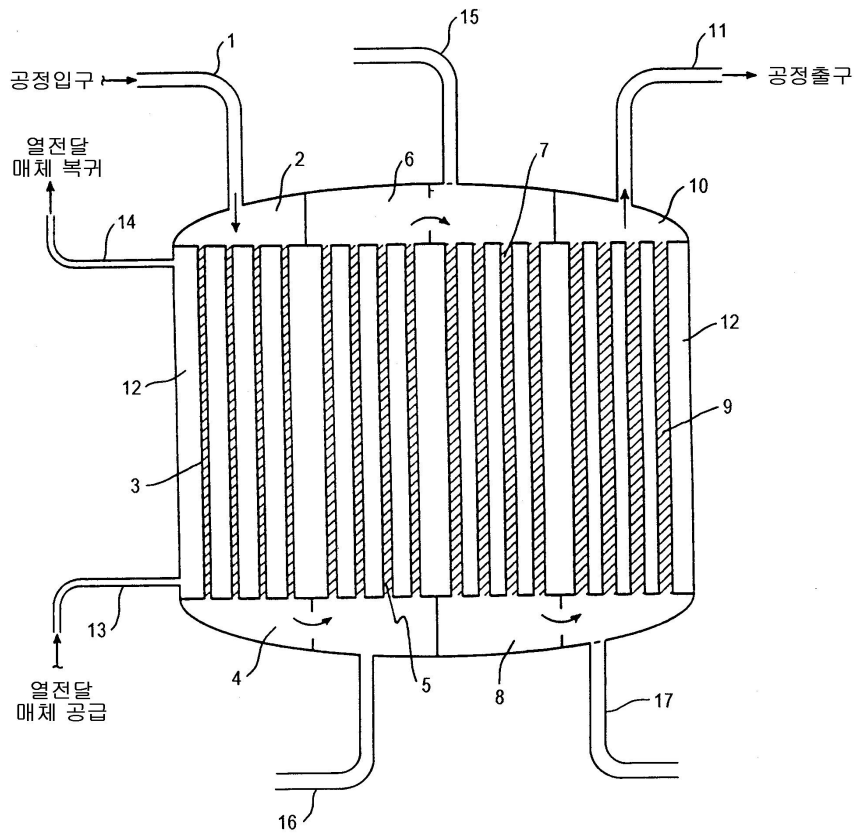
도면2



도면3



도면4



도면5

