

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-336085

(P2005-336085A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 45/33</b>	C O 7 C 45/33	4 H O O 6
<b>C07C 45/35</b>	C O 7 C 45/35	4 H O 3 9
<b>C07C 47/22</b>	C O 7 C 47/22	A
<b>C07C 51/215</b>	C O 7 C 51/215	
<b>C07C 51/225</b>	C O 7 C 51/225	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-155840 (P2004-155840)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目33番8号
(22) 出願日	平成16年5月26日(2004.5.26)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】多管式反応器を使用して、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を原料とし、酸素含有ガスとの気相接触酸化反応を行い(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインを製造する方法にあって、原料を反応器の許容される最大供給量あるいはそれに近い量を供給して定常運転しても、より高収率で安定して製造を行なうことができる方法を提供する。

【解決手段】反応のスタートアップに際して、反応器への原料の単位時間当たりの供給量が原料の単位時間当たりの許容最大供給量の30%以上に達してから、少なくとも20時間以上原料の単位時間当たりの供給量を許容最大供給量の30%以上80%未満に保つ(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインの製造方法。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

多管式反応器を使用して、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を原料とし、酸素含有ガスとの気相接触酸化反応を行い(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインを製造する方法において、

反応のスタートアップに際して、反応器への原料の単位時間当たりの供給量が原料の単位時間当たりの許容最大供給量の30%以上に達してから、少なくとも20時間以上原料の単位時間当たりの供給量を許容最大供給量の30%以上80%未満に保つことを特徴とする(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインの製造方法。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、多管式反応器を使用し、プロピレン、プロパン、イソブチレンおよび(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を分子状酸素により気相接触酸化し、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインを安定して効率良く製造する方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

(メタ)アクリル酸および(メタ)アクロレインは、プロピレン、プロパン、イソブチレンまたは(メタ)アクロレインを、複合酸化物触媒の存在下で分子状酸素又は分子状酸素含有ガスを接触させる気相接触酸化反応により製造される。そして、この気相接触酸化反応は、通常、多管式反応器を用いて行われる。

20

このような反応系において、当然ながら、安定して高収率で目的物が得られることが望ましい。

**【0003】**

本発明者らの新たな知見によれば、上記反応をスタートアップする際に工夫をすることにより安定して高収率で(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクロレインが得られることが判明した。

接触気相酸化反応器を用いた反応系で、スタートアップ時に工夫する提案として、特許文献1(特開2001-53519号公報)に、安全かつ排出ガスを再利用できるスタートアップ方法が提案されている。また、特許文献2(特開2003-265948号公報)には、常温で固体状の熱媒を循環させる方式のシェル-チューブ式反応器において、触媒の活性に悪影響を与えることなく、効率的に反応器をスタートアップさせる方法が提案されている。

30

【特許文献1】特開2001-53519号公報

【特許文献2】特開2003-265948号公報

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

本発明の目的は、多管式反応器を使用して、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を原料とし、酸素含有ガスとの気相接触酸化反応を行い(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインを製造する方法にあって、原料を反応器の許容される最大供給量あるいはそれに近い量を供給して定常運転しても、より高収率で安定して製造を行なうことができる方法を提供することにある。

40

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

本発明者らは、上記反応のスタートアップの際に、原料の単位時間当たりの供給量(以下、単に「供給量」ともいう。)が、定常運転時における反応器への許容最大供給量の3

50

0%以上に達してから、少なくとも20時間以上原料の供給量を許容最大供給量の80%未満とすることにより、より安定して、より高収率で(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレイン製造を行なうことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、

多管式反応器を使用して、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を原料とし、酸素含有ガスとの気相接触酸化反応を行い(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインを製造する方法において、

反応のスタートアップに際して、反応器への原料の単位時間当たりの供給量が原料の単位時間当たりの許容最大供給量の30%以上に達してから、少なくとも20時間以上原料の単位時間当たりの供給量を許容最大供給量の30%以上80%未満に保つことを特徴とする(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインの製造方法、  
が提供され、本発明の上記目的が達成される。

10

#### 【0006】

従来、例えばプロピレンからアクロレインを製造する場合、従来は、スタートアップ時にはプロピレンの供給量が反応器の許容最大供給量の30%から100%に至る時間はほぼ20時間程度である。

本発明者らの研究によると、従来のスタートアップでは、反応管のなかには、異常に高い温度上昇を示し、その後温度低下を起こす管が存在する(熱電対により、ピーク温度の急激な上昇後に、温度ピークが消失することが観測される)。これは、反応官に充填されている触媒層に、特異的に高い活性を示す部位(以下、活性特異点という。)が存在し、この活性特異点がスタートアップする際に高い反応性を示し、温度上昇を急激に起こし、周囲の触媒に影響を与えてしまい、結果として反応管全体の触媒が失活(温度ピークの消失)してしまっていることを意味する。実際に、従来のスタートアップで反応を開始した後、許容最大供給量あるいはその付近の供給量で定常運転を行った場合、反応収率が4%程度減少し、しかも失活した反応管入口と出口との差圧は正常な反応管よりも3倍以上となっていた。そしてこのような失活した反応管は、1年間の定常運転後、ほぼ5%程存在していた。

20

一方、本発明の方法により、プロピレンの供給量が許容最大供給量の30%に達してから許容最大供給量30%以上80%未満、例えば70%に保つ時間を20時間以上、例えば10日間かけて行なうと、上記のような異常な温度上昇を示す反応管は観られなかった。その後、許容最大供給量あるいはその付近の供給量で定常運転を1年間行なっても、反応管入口と出口との差圧も運転開始時と同じで、ほぼ触媒は失活せず安定していた。反応収率は従来に比べて2%程度に改善された。この理由は、許容最大供給量付近での定常運転に至るまでの時間を充分に取ったため、活性特異点が周囲の触媒に影響を与えることなく消滅したためと推定される。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0007】

本発明の製造方法によれば、反応器の許容最大供給量付近で原料を供給しても、より高収率で安定的に(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインの製造を行なうことができる。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0008】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明方法は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を原料として、気相接触酸化を行なう触媒が充填された多管式反応器を用いて(メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレインを製造する方法において、この反応のスタートアップ時に、原料の供給量を調整して、許容最大供給量付近での定常運転に至るまでの時間を充分にとることを特徴とする。

本発明で、「許容最大供給量」とは、原料の単位時間当たりの反応器に供給しても良い最大量である。この値は反応器の生産能力と関連し、反応器の設計の段階で決定される。

50

本発明では、前述したとおり、スタートアップに際して、供給量が許容最大供給量の30%に達してから、少なくとも20時間以上、好ましくは24時間以上80時間以下、原料の反応器への供給量を30%以上80%未満、好ましくは50%以上75%以下に保つ。このことにより、本発明の効果が発揮され、許容最大供給量での操業でも、安定して改善された収率で(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクロレインを製造することができる。

【0009】

以下、本発明で用いることができる反応方式、反応器、触媒、その他について説明する。

【0010】

10

(反応方式)

工業化されているアクロレイン及びアクリル酸の製造方法における反応方式の代表例としては、以下に説明するワンパス方式、未反応プロピレンリサイクル方式および燃焼廃ガスリサイクル方式があるが、本発明においてはこれら3つの方式を含めて、反応方式は限定されない。

(1)ワンパス方式：

この方式は、前段反応において、プロピレン、空気およびスチームを混合供給し、主としてアクロレインとアクリル酸に転化させ、この出口ガスを生成物と分離することなく後段反応(主に、アクロレインをアクリル酸に転化させる)へ供給する方法である。このとき、前段出口ガスに加えて、後段反応で反応させるのに必要な空気およびスチームを後段

20

【0011】

(2)未反応プロピレンリサイクル方式：

この方式は、後段反応で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、当該アクリル酸捕集装置側の未反応プロピレンを含有する廃ガスの一部を前段反応に供給することにより、未反応プロピレンの一部をリサイクルする方法である。

【0012】

(3)燃焼廃ガスリサイクル方式：

この方式は、後段反応で得られたアクリル酸を含有する反応生成ガスをアクリル酸捕集装置に導き、アクリル酸を水溶液として捕集し、当該アクリル酸捕集装置側の廃ガスを全量接触的に燃焼酸化させ、含有される未反応プロピレン等を主として二酸化炭素および水に変換し、得られた燃焼廃ガスの一部を前段反応に添加する方法である。

30

【0013】

一般に、多管式反応器は、酸化反応のように反応熱が非常に大きく触媒の反応温度を厳密に管理することにより触媒を保護し、触媒の性能を高く保って反応器の生産性を高めなければならないときに使用される。

近年は、プロピレンからのアクリル酸、イソブチレンからのメタクリル酸(まとめて(メタ)アクリル酸と表現する)の生産量が、その需要の増加に伴って飛躍的に拡大し、世界で多くのプラントが建設されたり、プラントの生産規模も1プラントあたり年間10万

40

【0014】

本発明では、原料供給口と生成物排出口とを有する円筒状反応器シェルと、該円筒状反応器シェルに熱媒体を導入または導出するための、円筒状反応器シェルの外周に配置される複数の環状導管と、該複数の環状導管を互いに接続する循環装置と、該反応器の複数の管板によって拘束され、かつ触媒を含有する複数の反応管と、該反応器シェルに導入された熱媒体の方向を変更するための複数の邪魔板とを該反応管の長手方向に有する多管式反

50

応器を用いて、被酸化物を分子状酸素含有ガスで気相接触酸化する方法が採用され、上記反応管には、例えばMo-Bi系触媒及び/またはMo-V系触媒等の酸化触媒が充填されている。

【0015】

本発明は、プロピレン、プロパン、イソブチレン、または(メタ)アクロレイン、あるいはこれらの混合物を被酸化物として用い、分子状酸素含有ガスにて気相接触酸化し、(メタ)アクロレインまたは(メタ)アクリル酸を得る気相接触酸化方法である。プロピレン、プロパン、イソブチレンからは、(メタ)アクロレイン、(メタ)アクリル酸、または両者が得られる。また、(メタ)アクロレインからは(メタ)アクリル酸が得られる。

【0016】

本発明において「プロセスガス」とは、原料ガスとしての被酸化物と分子状酸素含有ガス、得られる生成物等、気相接触酸化反応に関わるガスのことである。また、「原料」は被酸化物を指す。

【0017】

(原料ガス組成)

気相接触酸化に用いられる多管式反応器には、原料ガスとして、プロピレン、プロパン、イソブチレン、及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質、分子状酸素含有ガスと水蒸気の混合ガスが主に導入される。

本発明において、原料ガス中の被酸化物質の濃度は6~10モル%であり、酸素は該被酸化物質に対して1.5~2.5モル倍、水蒸気は0.8~5モル倍である。導入された原料ガスは、各反応管に分割されて反応管内を通過し充填されたる酸化触媒のもとで反応する。

【0018】

(多管式反応器)

多管式反応器を用いる本発明の気相接触酸化反応は、プロピレン、プロパン、イソブチレン及び(メタ)アクロレインの内の少なくとも1種の被酸化物質を複合酸化触媒の存在下で分子状酸素または分子状酸素含有ガスを用いて(メタ)アクリル酸或いは(メタ)アクロレインを製造する際に広く用いられる方法である。

本発明に用いられる多管式反応器は、一般に工業的に用いられているものであり特に制限はない。

【0019】

以下、本発明に用いる多管式反応器の一つの実施態様を図1~図5に従って説明する。

(図1)

図1は、本発明の気相接触酸化方法に用いる多管式熱交換型反応器の一つの実施の形態を示すための概略断面図である。

多管式反応器のシェル2に反応管1b、1cが管板5a、5bに固定され配置されている。反応の原料ガスの入口である原料供給口、生成物の出口である生成物排出口は4aまたは4bである。プロセスガスと熱媒体の流れが向流であれば、プロセスガスの流れ方向は何れでもかまわないが、図1においては、反応器シェル内の熱媒体の流れ方向が上昇流として矢印で記入されているので、4bが原料供給口である。反応器シェルの外周には熱媒体を導入する環状導管3aが設置される。熱媒体の循環ポンプ7によって昇圧された熱媒体は、環状導管3aより反応器シェル内を上昇し、反応器シェルの中央部付近に開口部を有する穴あき邪魔板6aと、反応器シェルの外周部との間に開口部を有するように配置された穴あき邪魔板6bとを交互に複数配置することによって流れの方向が転換されて環状導管3bより循環ポンプに戻る。反応熱を吸収した熱媒体の一部は循環ポンプ7の上部に設けられた排出管より熱交換器(図には示されていない)によって冷却されて熱媒体供給ライン8aより、再度反応器へ導入される。熱媒体温度の調節は、熱媒体供給ライン8aから導入される還流熱媒体の温度または流量を調節して、温度計14を制御して行われる。

熱媒体の温度調節は、用いる触媒の性能にもよるが、熱媒体供給ライン8aと熱媒体抜

10

20

30

40

50

き出しライン 8 b との熱媒体の温度差が 1 ~ 10 、好ましくは 2 ~ 6 となるように行われる。

【0020】

環状導管 3 a 及び 3 b の内側の胴板部には熱媒体流速の円周方向分布を極小化する為、整流板（図示されていない）が設置されることが好ましい。整流板は多孔板やスリットを持った板などが用いられ、多孔板の開口面積やスリット間隔を変えて全円周より同流速で熱媒が流入する様に整流される。環状導管（3 a、好ましくは 3 b も）内の温度は複数の温度計 15 を設置して監視することができる。

【0021】

反応器シェル内に設置する邪魔板の数は特に制限はないが、通常通り 3 枚（6 a タイプ 2 枚と 6 b タイプ 1 枚）設置するのが好ましい。この邪魔板の存在により、熱媒体の流れは上昇流が妨げられ、反応管管軸方向に対して横方向に転換し、熱媒体は反応器シェルの外周部より中心部へ集まり、邪魔板 6 a の開口部で方向転換して外周部へ向かいシェルの外筒に到達する。熱媒体は、邪魔板 6 b の外周で再度方向転換して中心部へ集められ、邪魔板 6 a の開口部を上昇して、反応器シェルの上部管板 5 a に沿って外周へ向かい、環状導管 3 b を通ってポンプに循環する。

10

【0022】

反応器内に配置された反応管には温度計 11 が挿入され、反応器外まで信号が伝えられて、触媒層の反応器管軸方向の温度分布が記録される。反応管には複数の温度計が挿入され、1 本の温度計では管軸方向に 5 ~ 20 点の温度が測定される。

20

【0023】

（図 2、図 3：邪魔板）

本発明に用いられる邪魔板は、邪魔板 6 a が反応器シェルの中央部付近に開口部を持ち、邪魔板 6 b が外周部とシェルの外筒との間に開口し、それぞれの開口部で熱媒体が方向転換をし、熱媒体のバイパス流を防ぎ、流速を変えられる構成であれば、図 2 に示すセグメントタイプの欠円邪魔板や図 3 に示す円盤形邪魔板のどちらでも適用可能である。両タイプの邪魔板とも熱媒体の流れ方向と反応管管軸との関係は変わらない。

【0024】

通常邪魔板としては、特に図 3 の円盤形邪魔板が多く用いられる。邪魔板 6 a の中心部開口面積は反応器シェル断面積の 5 ~ 50 % であるのが好ましく、さらには 10 ~ 30 % であるのが好ましい。邪魔板 6 b の反応器シェル胴板 2 との開口面積は反応器シェル断面積の 5 ~ 50 % であるのが好ましく、さらには 10 ~ 30 % であるのが好ましい。邪魔板（6 a 及び 6 b）の開口比が小さすぎると熱媒体の流路が長くなり、環状導管（3 a 及び 3 b）間の圧力損失が増大し、熱媒体循環ポンプ 7 の動力が大きくなる。邪魔板の開口比が大きすぎると反応管（1 c）の本数が増加してしまう。

30

【0025】

各邪魔板の設置間隔（邪魔板 6 a と 6 b の間隔及び邪魔板 6 a と管板 5 a、5 b との間隔）は等間隔が多いが、必ずしも等距離である必要はない。反応管内で発生する酸化反応熱によって決まる熱媒体の必要流量を確保し、熱媒体の圧力損失が低くなる様に設定されることがよい。

40

【0026】

（図 4）

図 4 は反応器のシェルを中間管板 9 で分割した場合の多管式反応器の概略断面図を示しており、本発明の気相接触酸化方法はこれを用いた方法も包含する。分割されたそれぞれの空間は別々の熱媒体が循環され、別々の温度に制御される。原料ガスは 4 a または 4 b のどちらから導入されても良いが、図 4 では、反応器シェル内の熱媒体の流れ方向が上昇流として矢印で記入されているので、原料ガスプロセスガスの流れが熱媒体の流れと向流となる 4 b が原料供給口である。原料供給口 4 b から導入された原料ガスが反応器の反応管内で逐次に反応する。

【0027】

50

図4に示す多管式反応器は、中間管板9で区切られた反応器の上下のエリア(図4においてAエリア、Bエリア)で異なる温度の熱媒体が存在するため、反応管内は、1)同一触媒を全体に充填し、反応管の原料ガス入口と出口で温度を変えて反応させるケース、2)原料ガス入口部には触媒を充填し、反応生成物を急激に冷却するため出口部分には触媒を充填せず空筒あるいは反応活性の無い不活性物質を充填するケース、3)原料ガス入口部分と出口部分には異なる触媒が充填され、その間に反応生成物を急激に冷却するため触媒を充填せず空筒あるいは反応活性の無い不活性物質を充填するケースがある。

**【0028】**

例えば、図4に示す本発明に用いる多管式反応器にプロピレン、プロパン、またはイソブチレンを分子状酸素含有ガスとの混合ガスとして、原料供給口4bから導入し、まず前段反応の1段目(反応管のAエリア)で(メタ)アクロレインとし、さらに後段反応の2段目(反応管のBエリア)で該(メタ)アクロレインを酸化し(メタ)アクリル酸を製造する。反応管の1段部分(以下、「前段部分」ともいう。)と2段部分(以下、「後段部分」ともいう。)には別の触媒が充填され、それぞれ異なった温度に制御されて最適な条件で反応が行われる。反応管の前段部分と後段部分の間の中間管板が存在する部分には反応には関与しない不活性物質が充填されることが好ましい。

10

**【0029】**

(図5)

図5に中間管板を拡大して示す。前段部分と後段部分では異なった温度に制御されるが温度差が100を超えるような時には、高温熱媒体から低温熱媒体への熱移動が無視できなくなり、低温側の反応温度の精度が悪化する傾向がある。このような場合には、中間管板の上あるいは下で熱移動を妨げる断熱が必要となる。図5は断熱板を用いた場合であり、中間管板の下あるいは上の10cm程度の位置に2~3枚の熱遮蔽板10を設置することにより、熱媒体が充填しているが、流れのない淀み空間12を形成しこれにより断熱効果を持たせることが好ましい。熱遮蔽板10は、例えばスペーサーロッド13により中間管板9に固定される。

20

**【0030】**

図1及び図4には、反応器シェル内の熱媒体の流れ方向が上昇流として矢印で記入されているが、本発明では逆方向でも可能である。熱媒体の循環流の方向の決定に際しては、反応器シェル2及び循環ポンプ7の上端に存在するであろうガス、具体的には窒素などの不活性ガスが熱媒体流に巻き込まれる現象を避けなければならない。熱媒体が上昇流(図1)の場合には、循環ポンプ7内の上部でガスが巻き込まれると循環ポンプ内でキャビテーション現象がみられポンプが破損する最悪の場合もある。熱媒体が下降流の場合には、反応器シェル上部でガスの巻き込み現象がおり、シェル上部に気相の滞留部ができ、該ガス滞留部の配置された反応管の上部は熱媒体によって冷却されない。

30

**【0031】**

ガス溜まりの防止策はガス抜きラインを設置し、ガス層のガスを熱媒体で置換することが必須である。そのためには、熱媒体が上昇流(図1)の場合には、熱媒体の供給ライン8aの熱媒体圧力を高くし、熱媒体の抜き出しライン8bをできる限り上方に設置することによってシェル内圧力上昇を計る。熱媒体抜き出しラインは少なくとも管板5aより上方に設置されることが好ましい。

40

**【0032】**

プロピレン、プロパンまたはイソブチレンを分子状酸素含有ガスで酸化する多管式反応器において、図1に示す多管式反応器を採用し、プロセスガスが下降流の場合、即ち原料ガスが4bから入り生成物が4aから排出される場合には、反応器の生成物排出口4a付近において、目的生成物である(メタ)アクロレインの濃度が高く、反応熱によって加熱されることからプロセスガス温度も高くなる。したがって、この場合には図1の反応器の4a以降に熱交換器を設置しプロセスガスを十分冷却し(メタ)アクロレインが自動酸化反応を起こさないようにするのが好ましい。

**【0033】**

50

また、図4に示す多管式反応器を採用し、プロセスガスが下降流の場合、即ち原料ガスが4bから入り生成物が4aから排出される場合には、1段目(反応管のAエリア)の反応終了点である中間管板9付近においては、目的生成物である(メタ)アクロレインの濃度が高く、反応熱によって加熱されることからプロセスガス温度も高くなる。触媒を1段目(反応管のAエリア:5a-6a-6b-6a-9)のみに充填した場合、反応管1b、1cの2段目(反応管のBエリア:9から5bの間)では反応を実施せず、シェル側流路に流れる熱媒体によってプロセスガスを冷却し、(メタ)アクロレインが自動酸化反応を起こさないようにする。この場合、反応管1b、1cのBエリア(9から5bの間)には触媒を充填せず、空筒とするかまたは反応活性の無い固体を充填する。熱伝達の特性をよくするためには後者が望ましい。

10

## 【0034】

また、図4に示す多管式反応器の1段目(反応管のAエリア:5a-6a-6b-6a-9)と2段目(反応管のBエリア:9-6a'-6b'-6a'-5b)に異なる触媒を充填し、1段目でプロピレン、プロパンまたはイソブチレンから(メタ)アクロレインを得、2段目で(メタ)アクリル酸を得る場合には、1段目の触媒層温度が2段目の触媒層温度に比べ高くなる。具体的には、1段目の反応終了点付近(6a-9)及び2段目反応開始点付近(9-6a')が高温となるため、この部分では反応を実施せず、シェル側流路に流れる熱媒体によってプロセスガスを冷却し、(メタ)アクロレインが自動酸化反応を起こさないようにすることが好ましい。この場合、中間管板9付近(反応管1b、1cの6a-9-6a'の間)に触媒を充填しない部分を設置し、空筒とするかまたは反応活性の無い固体を充填する。熱伝達の特性をよくするためには後者が望ましい。

20

## 【0035】

(反応管径)

酸化反応器内で酸化触媒を包含する反応管管内はガス相であることと、ガス線速度は触媒の抵抗によって制限され、管内の伝熱係数は最も小さく伝熱律速となるため、ガス線速度に大きく影響する反応管内径は非常に重要である。

本発明に係る多管式反応器の反応管内径は、反応管内の反応熱量と触媒粒径によって影響されるが、10~50mmが好ましく用いられ、より好ましくは20~30mmである。反応管内径が小さすぎると充填される触媒の量が減少し、必要な触媒量に対して反応管本数が多くなり反応器製作時の労力が大きくなることで多大な製作費用が必要となり工業的経済性が悪くなる。一方、反応管内径が大きすぎると必要な触媒量に対して反応管表面積が小さくなり、反応熱の除熱のための伝熱面積を小さくしてしまう。

30

## 【0036】

(触媒)

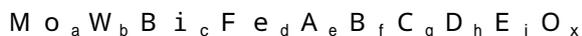
(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクロレイン生成の気相接触酸化反応に用いられる触媒としては、オレフィンから不飽和アルデヒドまたは不飽和酸への前段反応に用いられるものと、不飽和アルデヒドから不飽和酸への後段反応に用いられるものがある。

上記気相接触酸化反応において、主にアクロレインを製造する前段反応(オレフィンから不飽和アルデヒドまたは不飽和酸への反応)で使用されるMo-Bi系複合酸化物触媒は、下記の一般式(I)で表されるものが挙げられる。

40

## 【0037】

一般式(I)



## 【0038】

上記一般式(I)中、Aはニッケル及びコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素、Bはナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム及びタリウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Cはアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも一種の元素、Dは、リン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガン、ヒ素、ホウ素および亜鉛から選ばれる少なくとも一種の元素、Eは、シリコン、アルミニウム、チタニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の元素、Oは酸素を各々表す。a、b、c、d、e

50

、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 及び $x$ は、それぞれ、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Bi$ 、 $Fe$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $C$ 、 $D$ 、 $E$ 及び $O$ の原子比を表し、 $a = 12$ の場合、 $0 < b < 10$ 、 $0 < c < 10$ （好ましくは $0.1 < c < 10$ ）、 $0 < d < 10$ （好ましくは $0.1 < d < 10$ ）、 $2 < e < 15$ 、 $0 < f < 10$ （好ましくは $0.001 < f < 10$ ）、 $0 < g < 10$ 、 $0 < h < 4$ 、 $0 < i < 30$ 、 $x$ は各元素の酸化状態によって決まる値である。

#### 【0039】

上記気相接触酸化反応において、アクロレインを酸化してアクリル酸を製造する後段反応（不飽和アルデヒドから不飽和酸への反応）で使用される $Mo-V$ 系複合酸化物触媒は、下記の一般式（II）で表されるものが挙げられる。

#### 【0040】

一般式（II）



#### 【0041】

上記一般式（II）中、 $X$ は、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 及び $Ba$ から選ばれる少なくとも一種の元素、 $Y$ は、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Fe$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Zn$ 、 $Nb$ 、 $Sn$ 、 $Sb$ 、 $Pb$ 及び $Bi$ から選ばれる少なくとも一種の元素、 $O$ は酸素を表す。 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 及び $g$ は、それぞれ、 $Mo$ 、 $V$ 、 $W$ 、 $Cu$ 、 $X$ 、 $Y$ 及び $O$ の原子比を示し、 $a = 12$ の場合、 $2 < b < 14$ 、 $0 < c < 12$ 、 $0 < d < 6$ 、 $0 < e < 3$ 、 $0 < f < 3$ であり、 $g$ は各々の元素の酸化状態によって定まる数値である。

#### 【0042】

上記触媒は、例えば、特開昭63-54942号公報、特公平6-13096号公報、特公平6-38918号公報等に開示される方法により製造される。

#### 【0043】

本発明で使用する触媒は、押し出し成型法または打錠成型法で成型された成型触媒でもよく、また触媒成分よりなる複合酸化物を、炭化ケイ素、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの不活性な担体に担持した担持触媒でも良い。

また、本発明で使用する触媒の形状には特に制限はなく、球状、円柱状、円筒状、星型状、リング状、不定形などの何れであってもよい。

#### 【0044】

（希釈剤）

上記の触媒は、希釈剤としての不活性物質を混合して使用することもできる。

不活性物質は、反応条件下で安定であり、原料物質および生成物と反応性が無い物質であれば特に制限されず、具体的には、アルミナ、シリコンカーバイド、シリカ、酸化ジルコニア、酸化チタン等、触媒の担体に使用される物質が好ましい。

また、その形状は触媒と同様に制限は無く、球状、円柱状、円筒状、星型状、リング状、小片状、網状、不定形などの如何なる形状であってもよい。大きさは、反応管径および圧力損失を考慮して決定することができる。

希釈剤としての不活性物質の使用量は、目的とする触媒活性により適宜決定すればよい。

#### 【0045】

（触媒層、活性の調整等）

反応管内の触媒層の活性は変化させることができる。

反応管内の触媒層の活性を変化するための調整方法としては、例えば、触媒の組成を調節して各触媒層に異なる活性の触媒を用いたり、触媒粒子を不活性物質粒子と混合し触媒を希釈することにより、各触媒層の活性の調整をする方法が挙げられる。

後者の方法の具体例として、触媒層を例えば2層となし、反応管の原料ガス入口部分の触媒層は不活性物質粒子割合の高い触媒層として、不活性物質粒子の使用割合（質量比）を触媒に対して例えば $0.3 \sim 0.7$ としとして低活性の層とし、反応管の出口側の触媒層はこの割合を例えば $0 \sim 0.5$ と低くするか或いは希釈しない触媒を充填して高活性の層とする方法が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0046】

多管式反応器の管軸方向に形成される触媒層の数は、特に制限されないが、触媒層の数が多すぎる場合は、触媒充填作業に多大な労力が必要となるため、触媒層の数は、通常1～10とされる。また、各触媒層の長さは、触媒種、触媒層数、反応条件などによりその最適値が決まるため、本発明の効果が最大に発揮する様に適宜決定すればよい。

## 【0047】

以下、本発明の付随的事項について記述する。

(アクリル酸またはアクリル酸エステル類を製造する工程)

アクリル酸を製造する工程としては、例えば、次の(i)～(iii)等が挙げられる。

いずれにせよ、スタートアップ時は前述した手法を用いる。

(i) プロパン、プロピレン及び/またはアクロレインを接触気相酸化する酸化工程、酸化工程からのアクリル酸含有ガスを水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集する捕集工程、このアクリル酸水溶液から適当な抽出溶剤を用いてアクリル酸を抽出する抽出工程、引き続きアクリル酸と溶剤を分離後、精製工程を設けて精製し、更にアクリル酸ミカエル付加物、及び各工程で用いられた重合禁止剤を含む高沸液を原料として分解反応塔に供給して有価物を回収し、有価物は捕集工程以降のいずれかの工程に供給するもの。

## 【0048】

(ii) プロピレン、プロパン及び/またはアクロレインを接触気相酸化してアクリル酸を製造する酸化工程、アクリル酸含有ガスを水と接触させてアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集する捕集工程、このアクリル酸水溶液を共沸分離塔内で、共沸溶剤の存在下に蒸留して塔底から粗アクリル酸を取り出す共沸分離工程、次いで酢酸を除去するための酢酸分離工程、更に高沸点不純物除去のために精製工程を設けて精製後のアクリル酸ミカエル付加物、及びこれらの製造工程で用いられた重合禁止剤を含む高沸液を原料として分解反応塔に供給して有価物を回収し、有価物は捕集工程以降のいずれかの工程に供給するもの。

## 【0049】

(iii) プロピレン、プロパン及び/またはアクロレインを接触気相酸化してアクリル酸を製造する酸化工程、アクリル酸含有ガスを有機溶媒と接触させてアクリル酸をアクリル酸有機溶媒溶液として捕集し、水、酢酸等を同時に除去する捕集/分離工程、このアクリル酸有機溶媒溶液からアクリル酸を取り出す分離工程、さらに、これらの製造工程で用いられた重合禁止剤、有機溶媒、及びアクリル酸ミカエル付加物を含む高沸液を原料として分解反応塔に供給して有価物を回収し、有価物は捕集工程以降のいずれかの工程に供給する工程、有機溶媒を一部精製する工程からなるもの。

## 【0050】

アクリル酸エステルを製造する工程は、例えば、アクリル酸とアルコールを有機酸、あるいはカチオン性イオン交換樹脂等を触媒として反応させるエステル化反応工程、反応で得られた粗アクリル酸エステル液を濃縮するための単位操作として抽出、蒸発、蒸留を行なう精製工程よりなる。各単位操作は、エステル化反応のアクリル酸とアルコールの原料比、エステル化反応に用いる触媒種、あるいは原料、反応副生成物、アクリル酸エステル類それぞれの物性等により適宜選定される。各単位操作を経て、アクリル酸エステル精製塔で製品が得られる。精製塔塔底液はアクリル酸エステル類、  
- アクリロキシプロピオン酸エステル類、  
- アルコキシプロピオン酸エステル類、  
- ヒドロキシプロピオン酸エステル類を主成分としたミカエル付加物を含み、更に製造工程で用いられた重合禁止剤を含む高沸液として分解反応塔に供給するか、あるいはプロセス内に戻すことで有価物を回収する。

## 【0051】

また、易重合性化合物であるアクリル酸またはアクリル酸エステル類の製造においては、製造中の重合物の発生を抑制するために重合禁止剤が使用される。

重合禁止剤として、具体的にはアクリル酸銅、ジチオカルバミン酸銅、フェノール化合

10

20

30

40

50

物、フェノチアジン化合物等が挙げられる。ジチオカルバミン酸銅としては、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅、エチレンジチオカルバミン酸銅、テトラメチレンジチオカルバミン酸銅、ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ヘキサメチレンジチオカルバミン酸銅等の環状アルキレンジチオカルバミン酸銅、オキシジエチレンジチオカルバミン酸銅等の環状オキシジアルキレンジチオカルバミン酸銅等が挙げられる。フェノール化合物としては、ハイドロキノン、メトキノン、ピロガロール、カテコール、レゾルシン、フェノール、またはクレゾール等が挙げられる。フェノチアジン化合物としては、フェノチアジン、ビス-( -メチルベンジル)フェノチアジン、3,7-ジオクチルフェノチアジン、ビス-( -ジメチルベンジル)フェノチアジン等が挙げられる。

#### 【0052】

上記以外の物質もプロセスによっては含まれる場合があるが、その種類は本発明に影響しないことは明らかである。

この様にして得られたアクリル酸、或いはアクリル酸エステルは各種用途に使用される。具体的には高吸収性樹脂、凝集剤、粘着剤、塗料、接着剤、繊維改質剤等の用途が挙げられる。

#### 【実施例】

#### 【0053】

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

#### 〔実施例1〕

#### (触媒)

パラモリブデン酸アンチモン94質量部を純水400質量部に加熱溶解した。一方、硝酸第二鉄7.2質量部、硝酸コバルト25質量部及び硝酸ニッケル38質量部を純水60質量部に加熱溶解させた。これらの溶液を十分に攪拌しながら混合し、スラリー状の溶液を得た。

次に、純水40質量部にホウ砂0.85質量部及び硝酸カリウム0.36質量部を加熱下で溶解させ、上記スラリーに加えた。次に粒状シリカ64質量部を加えて攪拌した。次に予めMgを0.8質量%複合した次炭酸ピスマス58質量部を加えて攪拌混合し、このスラリーを加熱乾燥した後、空気雰囲気中で300、1時間熱処理し、得られた粒状固体を成型機を用いて直径5mm、高さ4mmの錠剤に打錠成型し、次に500、4時間の焼成を行って前段触媒を得た。

得られた触媒前段は、 $M o_{12} B i_5 N i_3 C o_2 F e_{0.4} N a_{0.2} M g_{0.4} B_{0.2} K_{0.1} S i_{2.4} O_x$ の組成の触媒粉(酸素の組成xは各金属の酸化状態によって定まる値である)の組成比を有するMo-Bi系複合酸化物であった。

#### 【0054】

#### (プロピレンからアクリル酸およびアクロレインの製造)

本実施例では、図1に示すものと同様の多管式反応器を用いた。

具体的には、反応管の長さが3.5m、内径27mmのステンレス製反応管を10,000本有する反応器シェル(内径4,500mm)の多管式反応器を用いた。反応管は、反応器シェルの中央部付近に開口部を有する穴あき円盤形邪魔板6a中央の円形開口部領域には配置されていない。邪魔板は、反応器シェルの中央部付近に開口部を有する穴あき円盤形邪魔板6aと、反応器シェルの外周部との間に開口部を有するように配置された穴あき円盤形邪魔板6bが6a-6b-6aの順に等間隔に設置されていて、邪魔板の開口比は各々18%であった。

各反応管に充填する触媒としては、上記前段触媒と触媒活性を有しない直径5mmのシリカ製ボールを混合して触媒活性を調節したものを使用し、反応管入口から触媒活性の比が0.5、0.7、1となるように充填し、3層の触媒層を形成した。

#### 【0055】

10

20

30

40

50

(スタートアップ方法)

反応器シェル側に無機混合塩である熱媒体(ナイター)を流通させ温度を330 にした。プロピレン供給に先立ち、酸素1845 Nm<sup>3</sup>/H、窒素8241 Nm<sup>3</sup>/H、水蒸気1107 Nm<sup>3</sup>/Hを反応器に供給し、触媒層温度がほぼナイターの温度と同じであることを確認した後、プロピレンの供給を開始した。

プロピレン供給は、開始後2時間で340 Nm<sup>3</sup>/Hとし、その後、供給量を毎時50 Nm<sup>3</sup>/Hで増加させ、ほぼ開始後11時間で775 Nm<sup>3</sup>/H(最大供給量の70%相当)に到達した。ナイター温度を330 に保ち、12時間保持した。

次に、プロピレン供給量を約70分かけて830 Nm<sup>3</sup>/H(最大供給量の75%相当)まで増加させた。ナイター温度は331 とし24時間保持した。

次に、プロピレン供給量を約200分かけて996 Nm<sup>3</sup>/H(最大供給量の90%相当)まで増加させ、ナイター温度は333 とし4時間保持した後、約130分かけて1107 Nm<sup>3</sup>/H(最大供給量の100%相当)まで増加させ、ナイター温度を335 として定常運転に移行した。

このときの原料ガス組成は、プロピレン9モル%、酸素15モル%、水蒸気9モル%、窒素67モル%で、圧力が75 KPa(ゲージ圧)、ガス供給量12300 Nm<sup>3</sup>/Hであった。

【0056】

(定常運転)

長期運転では、プロピレン転化率を97%にするため、ナイター温度が調整された。1年後のナイター温度は、337 であった。この間、アクロレインとアクリル酸の合計収率は92%を示した。

この定常運転の1年後、反応器を開放して反応管を点検したところ、異常は認められなかった。

【0057】

[比較例1]

プロピレン供給量を開始より15時間で1107 Nm<sup>3</sup>/H(最大供給量の100%相当)とした以外は、定常状態の運転を含めて実施例1と同様に行なった。ナイターの温度は実施例1の最大供給量割合に相当する温度を目標とした。

プロピレン供給量が900 Nm<sup>3</sup>/Hを越えた時点で、触媒層の温度が一定の値に保持されなくなった。ナイター温度を所定の温度に保持することができなくなったので、当該温度を1~2 低くした。プロピレン供給量が1107 Nm<sup>3</sup>/Hとなり、触媒層の温度が安定した後、ナイターの温度を335 としてスタートアップ操作を終了した。

定常状態におけるプロピレン転化率は、96.5%にとどまり、アクロレインとアクリル酸の合計収率は89%であった。

定常運転時のプロピレン転化率が低いので、1ヶ月後に運転を停止し、反応器を開放して全反応管を検査した。検査の結果、反応器中央付近、および反応器外周付近の反応管で触媒の失活が確認された。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図1】本発明の気相接触酸化方法に用いる多管式熱交換型反応器の一つの実施の形態を示す概略断面図である。

【図2】本発明に係る多管式熱交換型反応器に用いる邪魔板の一つの実施の形態を示す概略図である。

【図3】本発明に係る多管式熱交換型反応器に用いる邪魔板の一つの実施の形態を示す概略図である。

【図4】本発明の気相接触酸化方法に用いる多管式熱交換型反応器の一つの実施の形態を示す概略断面図である。

【図5】図4の多管式熱交換型反応器のシェルを分割する中間管板の拡大概略断面図である。

10

20

30

40

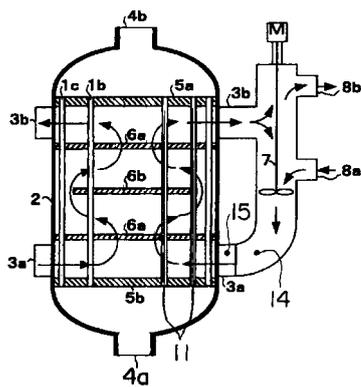
50

【符号の説明】

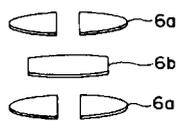
【0059】

- 1 b、1 c、            反応管
- 2                      反応器
- 3 a、3 b              環状導管
- 3 a'、3 b'            環状導管
- 4 a                    生成物排出口
- 4 b                    原料供給口
- 5 a、5 b              管板
- 6 a、6 b              穴あき邪魔板
- 6 a'、6 b'            穴あき邪魔板
- 7                      循環ポンプ
- 8 a、8 a'             熱媒体供給ライン
- 8 b、8 b'             熱媒体抜き出しライン
- 9                      中間管板
- 10                    熱遮蔽板
- 11、14、15          温度計
- 12                    淀み空間
- 13                    スペーサーロッド

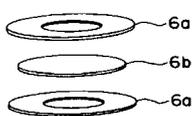
【図1】



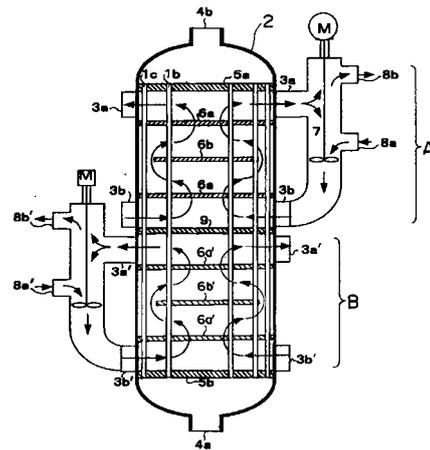
【図2】



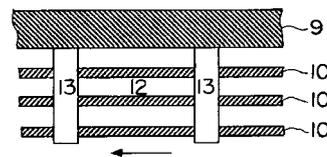
【図3】



【図4】



【図5】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 51/235	C 0 7 C 51/235	
C 0 7 C 57/05	C 0 7 C 57/05	
C 0 7 C 57/055	C 0 7 C 57/055	A
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 C 57/055	B
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(72)発明者 小川 寧之  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 矢田 修平  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 芳郎  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 高崎 研二  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

(72)発明者 神野 公克  
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC12 AC44 AC46 BA02 BA13 BA14 BA19 BA20 BA21  
BA30 BA60 BD21 BE30 BS10  
4H039 CA21 CA62 CA65 CC20 CC30