

(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2012-254967

(P2012-254967A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 C 45/73 (2006.01)</b>	C O 7 C 45/73	4 H 0 0 6
<b>C O 7 C 49/04 (2006.01)</b>	C O 7 C 49/04	E 4 H 0 3 9
<b>C O 7 C 49/203 (2006.01)</b>	C O 7 C 49/203	E
<b>C O 7 C 45/74 (2006.01)</b>	C O 7 C 45/74	
<b>C O 7 C 45/72 (2006.01)</b>	C O 7 C 45/72	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-273320 (P2011-273320)  
(22) 出願日 平成23年12月14日 (2011.12.14)  
(31) 優先権主張番号 13/154, 475  
(32) 優先日 平成23年6月7日 (2011.6.7)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 511072895  
キング・アブドゥルアジズ・シティ・フォー・サイエンス・アンド・テクノロジー (ケイ・エイ・シー・エス・ティ)  
KING ABDULAZIZ CITY FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY (KACST)  
サウジアラビア、11442 リヤド、ビイ・オウ・ボックス・6086、ザ・ナショナル・センター・フォー・テクノロジー・ディベロップメント  
(74) 代理人 110001195  
特許業務法人深見特許事務所

最終頁に続く

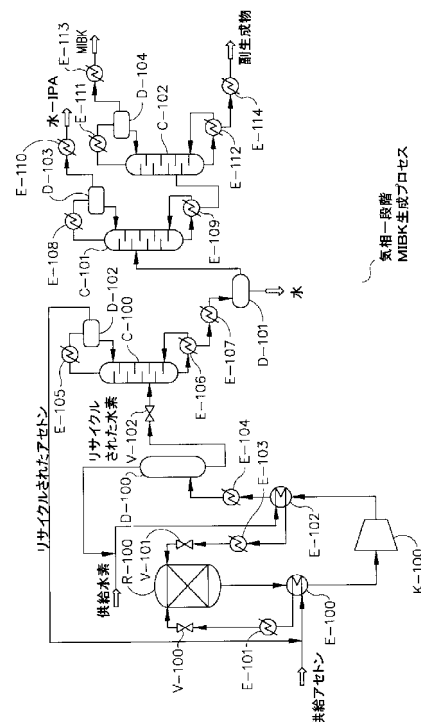
(54) 【発明の名称】 装置、方法および一段階気相プロセス

## (57) 【要約】

【課題】メチルイソブチルケトン (MIBK) の生成および回収のための低圧一段階気相プロセスを開示する。

【解決手段】大気圧下でのナノ - Pd / ナノ - ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒によるアセトンおよび水素からのMIBKの一段階気相合成が一例として用いられる。上記プロセスは、反応器に入る前に供給アセトンおよびリサイクルされたアセトン (混合アセトン) を加熱することによって、反応器排出液に付随する付加的な熱を回収するように設計される。反応器排出液が冷却されてフラッシュドラムに供給される前にこの排出液の圧力をわずかに上げるために、圧縮器が気相プロセスに導入される。この圧縮された反応器排出液は、反応器に入る前に供給水素およびリサイクルされた水素 (混合水素) を予熱するために用いられる。低圧一段階気相プロセスの分離スキームは、MIBKの分離および精製のために用いられるいくつかの蒸留塔からなっている。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ナノ結晶亜クロム酸亜鉛担持ナノパラジウム（ナノ - Pd / ナノ -  $ZnCr_2O_4$ ）触媒を用いて、アセトンをメチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メシチルオキシド、メシチレンおよびイソプロピルアルコールのうちの少なくとも 1 つに転換するための反応器と、

混合アセトンを前記反応器に送る前に、反応器排出液から、リサイクルされたアセトンおよび供給アセトンに熱を伝達するための第 1 の熱交換器と、

反応器排出液を特定の圧力に圧縮するための圧縮器とを備える、装置。

## 【請求項 2】

混合水素を前記反応器に送る前に、圧縮された反応器排出液から、リサイクルされた水素および供給水素に熱を伝達するための第 2 の熱交換器をさらに備える、請求項 1 に記載の装置。

## 【請求項 3】

水素が第 2 の熱交換器に入り、次いで前記反応器に入る前に、他の重質生成物から水素を分離するためのフラッシュドラムをさらに備える、請求項 1 に記載の装置。

## 【請求項 4】

メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メシチルオキシド、メシチレン、イソプロピルアルコールおよびその他のうちの少なくとも 1 つを副生成物として分離するための一連の蒸留塔をさらに備える、請求項 1 に記載の装置。

## 【請求項 5】

排出液が第 2 の熱交換器に送られる前に、この排出液の圧力を上げるためのガス圧縮器をさらに備える、請求項 1 に記載の装置。

## 【請求項 6】

前記反応器によって生成された生成物を分離するための一連の蒸留塔をさらに備える、請求項 1 に記載の装置。

## 【請求項 7】

触媒を含む反応器に混合アセトンおよび混合水素を添加して、生成物を作るためのアセトンの低圧一段階気相縮合を行なうステップと、

前記反応器に入る前に、前記混合アセトンおよび混合水素に特定の圧力を付与するステップと、

前記反応器から回収されたアセトンをリサイクルして、リサイクルされたアセトンとして再利用されるように前記反応器に戻すステップと、

前記混合アセトンを前記反応器に再び投入する前に、熱交換器で前記混合アセトンを特定の温度に加熱するステップとを備える、方法。

## 【請求項 8】

乾燥器を用いて前記リサイクルされたアセトン中の水分を除去し、一連の蒸留塔を用いて反応器排出液を分留して、アセトンおよび水素の縮合の副生成物を回収するステップをさらに備える、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

副生成物としての分留物は、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メシチルオキシド、メシチレン、イソプロピルアルコールおよび他の生成物のうちの少なくとも 1 つである、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記触媒は、ナノ結晶亜クロム酸亜鉛担持ナノパラジウム（ナノ - Pd / ナノ -  $ZnCr_2O_4$ ）である、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 11】

温度は、200 ~ 350 である、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 12】

圧力は、大気圧および低圧のうちの少なくとも 1 つである、請求項 7 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 13】

ナノ-ZnO触媒を用いてアセトンおよび水素から生成物を生成するステップと、  
反応器排出液の熱を回収して、リサイクルされたアセトン流および新鮮な供給アセトン流の温度を上げるステップと、

前記新鮮なアセトン流および前記リサイクルされたアセトン流を混合物として熱交換器に通して、混合アセトンが反応器に入る前に前記混合アセトンの温度を効率的に管理するステップと、

大気圧および低圧のうちの少なくとも1つを有する圧力弁に混合供給アセトン（混合アセトン）を通すことによって、前記混合供給アセトンの圧力を調整するステップとを備える、一段階気相プロセス。

10

## 【請求項 14】

熱交換器において、リサイクルされた水素および新鮮な水素の混合物を予熱し、前記反応器に入る前に混合水素の圧力を大気圧および低圧のうちの少なくとも1つに調整するステップをさらに備える、請求項13に記載の低圧一段階気相プロセス。

## 【請求項 15】

前記反応器排出液を第2の熱交換器に送る前に、圧縮器において前記反応器排出液を低圧に圧縮するステップと、

前記反応器排出液を圧縮および冷却することによって、ドラムでの水素の効率的な分離を可能にするステップとをさらに備える、請求項14に記載の低圧一段階気相プロセス。

20

## 【請求項 16】

前記触媒は、ナノ結晶亜クロム酸亜鉛担持ナノパラジウム（ナノ-Pd/ナノ-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）である、請求項13に記載の低圧一段階気相プロセス。

## 【請求項 17】

前記生成物は、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、メシチルオキシド、メシチレンおよびイソプロピルアルコールのうちの少なくとも1つである、請求項13に記載の低圧一段階気相プロセス。

## 【請求項 18】

温度は、200～350 である、請求項13に記載の低圧一段階気相プロセス。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願との相互参照

本願は、2011年4月20日出願された米国特許出願番号第13/091089号の一部継続出願であり、その優先権を主張し、この米国特許出願番号第13/091089号は、2010年8月15日出願された米国特許出願番号第12/856653号の継続出願である。係属中の米国出願番号第13/091089号は、すべての教示について全文が引用によって本明細書に援用される。

## 【0002】

発明の分野

本開示は一般に、アセトンおよび水素からメチルイソブチルケトン（MIBK）を製造するための低圧一段階気相プロセスに関する。

40

## 【背景技術】

## 【0003】

メチルイソブチルケトン（MIBK）は、多くの化学産業において重要な溶媒である。MIBKは、アセトンおよび水素からジアセトンアルコール（DAA）およびメシチルオキシド（MO）中間体を経て三段階プロセスで生成される。また、MIBKはアセトンおよび水素から一段階液相プロセスでも製造される。この一段階液相プロセスは、設備投資および運転コストがより低いので三段階プロセスよりも商業的に好ましい。また、一段階液相プロセスは、三段階プロセスで経験する第1の反応器でのアセトンの転換率が低いこと、および、第2の反応器でメシチルオキシドがアセトンに逆戻りすることを回避する。

50

商業的な一段階 M I B K 反応器は、30 ~ 100 a t m の範囲の高圧下でアセトンおよび水素を接触させることによって液相で作動する。

【0004】

商業的な M I B K 一段階液相プロセスでは、水素およびアセトンは、中程度の温度および高圧下で金属固体塩基触媒上を通される。M I B K は、他の生成物とともに生成され、4 つの蒸留塔を用いて回収される。ここでは、第 1 の塔が軽質炭化水素を除去し、第 2 の蒸留塔が未転換のアセトンをリサイクルする。残り 2 つの塔の上方流にデカンタが位置しており、このデカンタは水相を分離するために用いられる。第 3 の塔はプロパノールと水との混合物を除去する一方、最後の塔は精製された M I B K を蒸留物として分離し、ジイソブチルケトン ( D I B K ) を含む重質生成物を底部流として分離する。他のプロセスでは、他の生成物から M I B K を分離するために 3 つの蒸留塔が用いられ、ここでは、第 1 の蒸留塔でアセトンが分離され、リサイクルされて反応器に戻される。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

商業的な一段階液相プロセスには三段階プロセスに勝る多くの利点があるが、高圧下でアセトン転換率が 35 % ~ 40 % の範囲内で反応器が作動するので、商業的な一段階液相プロセスには依然としていくつかの不利な点がある。高圧プロセスは、プラントの資本コストも運転コストも増大させる。さらに、アセトンの転換率が低いことによってリサイクル流が増加し、したがってプラントの機器の大きさが大きくなる。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

概要

本開示は、低圧一段階気相アセトン自己縮合のための装置、方法およびプロセスについて記載している。一実施形態では、アセトンおよび水素から M I B K および他の生成物を製造するために用いられる低圧一段階気相プロセスについて説明する。

【0007】

一実施形態では、M I B K および他の生成物の一段階気相プロセスのための装置を開示する。一実施形態では、新鮮な供給アセトンとリサイクルされたアセトンとが混合され ( 混合アセトン ) 、反応器排出液によって加熱される。一実施形態では、反応器排出液の圧力を上げるために圧縮器がプロセスに導入される。別の実施形態では、新鮮な供給水素とリサイクルされた水素とが混合され ( 混合水素 ) 、圧縮された反応器排出液によって加熱される。一実施形態では、反応器排出液を圧縮および冷却することによって、フラッシュドラムにおいて他の生成物から未転換の水素を分離することができる。別の実施形態では、反応器排出液と混合アセトンおよび混合水素流との間の熱回収を可能にするために熱交換器が導入される。

30

【0008】

一実施形態では、一段階気相アセトン自己縮合プロセスを用いて M I B K の高い収率を得るために触媒が用いられる。別の実施形態では、M I B K および他の生成物を生成するために触媒としてナノ結晶亜クロム酸亜鉛担持ナノパラジウム ( ナノ - P d / ナノ - Z n C r <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) が用いられる。生成物は、メチルイソブチルケトン ( M I B K ) 、ジイソブチルケトン ( D I B K ) 、メシチルオキシド ( M O ) 、メシチレン ( M ) 、イソプロピルアルコール ( I P A ) および他の生成物のうちの少なくとも 1 つであってもよい。別の実施形態では、M I B K を生成するための一段階気相プロセスは、低圧下で行なわれる。一実施形態では、この一段階気相アセトン縮合プロセスを用いて生成された M I B K のアセトン転換率は 20 ~ 78 % であり、M I B K 選択性は 40 ~ 73 % である。一実施形態では、M I B K 生成プロセスの反応温度は 200 ~ 350 である。

40

【0009】

アセトンの低圧一段階気相自己縮合の新規なプロセス、新規な触媒を用いる方法および新規な触媒の使用、ならびに、M I B K および他の生成物を生成する、このプロセスフロ

50

一のために装置に変更を加えることが本明細書に開示されており、さまざまな局面を達成するためのいかなる手段でも実現され得る。他の特徴は、添付の図面および以下の詳細な説明から明らかである。

【0010】

例示的な実施形態が限定的な意味ではなく一例として示されており、表および添付の図面中、同様の参照符号は類似の要素を示している。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】気相一段階アセトン自己縮合によってメチルイソブチルケトンを生成するためのプロセスの簡略化したフロー図を示す。

【図2】メチルイソブチルケトン生成プロセスの気相セクションの簡略化したフロー図を示す。

【図3】メチルイソブチルケトン生成プロセスの分離セクションの簡略化したフロー図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

詳細な説明

一段階気相プロセス、一段階気相アセトン縮合装置、および、低圧下でアセトン进行リサイクルし、新規な触媒を利用して一段階気相プロセスを用いてMIBKを生成するプロセスをシミュレーションするためのいくつかの実施例が開示されている。具体的な例示的な実施形態を参照して本実施形態について説明するが、さまざまな実施形態のより広範な精神および範囲から逸脱することなくこれらの実施形態に対してさまざまな変形および変更を行ない得ることは明らかである。

【0013】

一段階気相プロセス：

本開示は、作動する低圧気相一段階アセトン自己縮合を用いたMIBKの生成に好適なプロセスフロー図を明らかにしている。MIBKの生成に用いられる装置の概略フロー図が図1に示されている。このプロセスは、アセトンおよび水素をMIBKに転換する選択的触媒を用いた気相反応に基づいている。酸化亜鉛ベースのナノ結晶触媒が、MIBKの生成に用いることができる白金族金属を有する選択的ナノ触媒の一例である。

【0014】

図1は、一段階気相MIBK生成プロセス全体の簡略化したフロー図である。図1は、リサイクルされたアセトンが供給アセトンと混合され（混合アセトン）、送られて、熱交換器E-100において加熱されることを示している。新鮮なアセトンとの混合の前に乾燥器を追加することによって、リサイクルされているアセトンから微量水分を除去できる。反応器排出液に付随する熱の大半は、熱交換器E-100において回収される。供給アセトン（混合アセトン）はさらに、熱交換器E-101において加熱され、次いで減圧弁V-100に送られて、反応器R-100に入る前に供給圧力が調節される。

【0015】

反応器R-100は、触媒のタイプに応じて、200 ~ 350 の範囲であり得る異なる温度で作動し得る。ナノ-Pd/ナノ-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>触媒では、（表10に示されるように）高いアセトン転換率および高いMIBK選択性に達するように高温（たとえば350）で反応器を作動させることが好ましい。反応器圧力はおよそ大気圧である。反応器圧力は、用いられる触媒の作動条件に応じて、わずかに上げられてもよい（たとえば2 atm）。気相プロセススキームは、大気圧反応器または低圧反応器で有効である。

【0016】

反応器R-100は、熱交換器E-100（第1の熱交換器）およびE-102（第2の熱交換器）と熱統合される。熱交換器E-100に入る前に反応器排出液の圧力をわずかに上げるために、反応器の後に真空ポンプまたは送風機が用いられてもよい。反応器排出液に付随する熱の大半は、熱交換器E-100において供給アセトン（混合アセトン）

10

20

30

40

50

を加熱することによって回収される。反応器 R - 100 に入る前に混合アセトンおよび混合水素をさらに加熱するために蒸気が利用されてもよい。蒸気温度は、反応器条件に基づいて決定される。

【0017】

新鮮な水素流とリサイクルされた水素流とが混合され、次いで、熱交換器 E - 102 において予熱される。熱交換器 E - 102 によって必要な温度を達成できない場合には、水素を加熱するために熱交換器 E - 103 (第3の熱交換器) が用いられてもよい。次いで、(新鮮な) 供給水素が減圧弁 V - 101 に送られて、反応器 (R - 100) に入る前に水素圧力が調節される。

【0018】

次いで、反応器排出液は、さらなる冷却のために熱交換器 E - 102 および熱交換器 E - 104 (第4の熱交換器) に送られる前に、ガス圧縮器 K - 100 において低圧 (たとえば 7 atm) に圧縮される。圧縮器は、反応器の作動圧力が低い (たとえば 1 ~ 7 atm) であるが、この範囲に限定されない) ときにのみ必要である。圧縮器は、極低温冷却システムと置換えることもできる。反応器排出液を圧縮および冷却することによって、フラッシュドラム D - 100 において他の生成物から水素を分離できる。アセトンおよび他の生成物は、フラッシュドラム D - 100 において液体底部流として分離され、次いでアセトン分離のために蒸留塔 C - 100 に送られる。

【0019】

蒸留塔 C - 100 への供給圧力は、減圧弁 V - 102 によって調節されてもよい。蒸留塔 C - 100 において未転換のアセトンが塔頂留出物として分離される。分離されたアセトンは、リサイクルされて反応器 R - 100 に戻される。他の生成物および MIBK は、底部流として分離され、次いで冷却のために熱交換器 E - 107 に送られる。次いで、生成物流は水デカンタ (D - 101) に送られて、水の水相の状態として分離される (たとえば 90 重量%の水)。

【0020】

次いで、生成物は第2の蒸留塔 (C - 101) に送られて、MIBK および他の重質生成物からイソプロピルアルコール (IPA) および水が分離される。塔 C - 101 の底部流は、MIBK を精製するために第3の蒸留塔 (C - 102) に送られる。主にジイソブチルケトン (DIBK)、メシチルオキシド (MO)、メシチレン (M) およびジアセトンアルコール (DA) を含む他の重質生成物は、塔 C - 102 において底部流として分離される。蒸留塔 C - 102 において高い純度 (99 重量% min) の MIBK が回収される。熱交換器 E - 110、E - 113 および E - 114 においてすべての生成物が 30 まで冷却されてもよい。

【0021】

MIBK プロセスの気相セクションがさらに図 2 に示されている。供給アセトン S1 とリサイクルされたアセトン S19 とが混合され、次いで加熱のために熱交換器 E - 100 および E - 101 に送られる。供給アセトン S1 は、気体流または液体流として入れられてもよい。反応器排出流 S6 に付随する熱の大半を回収するために液体流としてアセトンを入れることが好ましい。新鮮なアセトンとリサイクルされたアセトンとは、75 ~ 80 の温度範囲および 1.5 ~ 3 atm の圧力範囲で混合されてもよい。高温供給 S3 は熱交換器 E - 101 において反応器温度にさらに加熱される。高温アセトン流 S4 の圧力は、減圧弁 V - 100 を用いて調節されてもよい。次いで、アセトン流 S5 が反応器 R - 100 に供給され、そこで気相反応が起こる。

【0022】

供給水素 S15 とリサイクルされた水素 S14 とは、約 35 の温度および約 6 atm の圧力で混合されてもよい。供給水素 (S15) の温度および圧力は、リサイクルされた水素 (S14) の状態に基づいて決定される。

【0023】

水素流 S16 は、圧縮器 K - 100 を出た高温排出液 (S8) によって加熱される。水

10

20

30

40

50

素流 S 1 0 の出口温度は、高温排出液 ( S 8 ) の入口温度に依存する。流れ S 1 0 は、反応器 R - 1 0 0 に入る前に、熱交換器 E - 1 0 3 においてさらに加熱される。アセトンの場合と同様に、反応器 R - 1 0 0 に入る前に水素流 S 1 2 の圧力を下げるために弁 V - 1 0 1 が用いられる。

#### 【 0 0 2 4 】

反応器 R - 1 0 0 は、気相状態で、大気圧下または低圧下で作動する。反応器 R - 1 0 0 内の反応は発熱を伴う。等温的に反応器を作動させるために冷却水 ( C W ) が用いられてもよい。触媒の大半は、特定の温度および圧力で最適に作用する。気相状態で作動する反応器は、異なる構成 (たとえば固定床反応器) で設計できるであろう。供給アセトン (混合アセトン) に対する水素のモル比は、用いられる触媒および作動条件に応じて、1 ~ 6 の範囲であってもよい。

10

#### 【 0 0 2 5 】

M I B K および他の生成物ならびに未転換のアセトンおよび水素を含む反応器排出液 ( S 6 ) は、熱交換器 E - 1 0 0 において 8 0 ~ 1 0 0 の温度に冷却される。反応器が大気圧下で作動するときには、ユニット E - 1 0 0 の前に真空ポンプまたは送風機が用いられてもよい。次いで、反応器排出液 ( S 6 ) は、排出液圧力を上げるために圧縮器 K - 1 0 0 に送られる。反応器排出液圧力は、フラッシュドラム ( D - 1 0 0 ) において他の生成物から水素を分離できるようにするためにわずかに上げられる。圧縮された反応器排出液 ( S 8 ) の温度は、水素流 S 1 6 を冷却することによって熱交換器 E - 1 0 2 において下げられる。流れ S 1 6 は熱交換器 E - 1 0 4 によってさらに冷却される。熱交換器 E - 1 0 4 において流れ S 9 を冷却するために冷却水 ( C W ) が用いられてもよい。流れ S 1 3 の排出液温度は、冷却水 ( C W ) の入口温度に依存する。流れ S 1 3 がフラッシュドラム D - 1 0 0 に送られる前に 3 5 を下回る温度に冷却されることが好ましい。

20

#### 【 0 0 2 6 】

流れ S 1 3 はユニット D - 1 0 0 に送られて、水素が塔頂留出物 ( S 1 4 ) として分離され、他の生成物が底部流として分離される。リサイクルされた水素 ( S 1 4 ) は新鮮な水素 ( S 1 5 ) と混合され、次いで熱交換器 E - 1 0 2 に送られる。

#### 【 0 0 2 7 】

M I B K プロセスの分離セクションが図 3 に示されている。このセクションは主に 3 つまたは 4 つの蒸留塔を含む。図 3 では、反応器排出液に付随する軽質炭化水素が存在しないという想定のもとに、3 つの蒸留塔が示されている。図 3 は、流れ S 1 7 中の未転換のアセトンおよび他の生成物が蒸留塔 C - 1 0 0 において分離されることを示している。流れ S 1 7 の圧力は、減圧弁 V - 1 0 2 によって 2 a t m 未満に下げられてもよい。蒸留物流 S 1 9 としてアセトンを分離し、次いでリサイクルして反応器 R - 1 0 0 に戻すために、蒸留塔が用いられる。塔頂留出物アセトンを冷却し、次いで還流ドラム D - 1 0 2 に送るために、凝縮器 E - 1 0 5 が用いられる。底部流 S 2 0 は、熱交換器 E - 1 0 7 において約 7 0 の温度に冷却される。次いで、流れ S 2 0 は水デカンタ ( D - 1 0 1 ) に送られて、水の大半が水流 S 2 2 として分離される。生成物を含む流れ S 2 3 は蒸留塔 C - 1 0 1 に送られて、水およびイソプロピルアルコール ( I P A ) が蒸留物として分離され、この蒸留物は熱交換器 E - 1 1 0 においてさらに冷却される。底部流 S 2 6 は蒸留塔 C - 1 0 2 に送られて、凝縮器 E - 1 1 1 および還流ドラム D - 1 0 4 を用いて他の生成物から M I B K が分離される。精製された M I B K 流 ( S 2 7 ) は、熱交換器 E - 1 1 3 において冷却され、貯蔵庫に送られる。リボイラ E - 1 1 2 の出口流は、D I B K などのすべての残りの重質生成物を含んでおり、熱交換器 E - 1 1 4 に送られて冷却される。

30

40

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 2 8 】

ここで、低圧気相一段階 M I B K 生成プロセスについて以下の実施例を用いてさらに説明する。以下の実施例は、説明を例証することを意図しており、範囲または根底にある原理を限定することを意図したものではない。

#### 【 0 0 2 9 】

50

## 実施例 1

気相一段階プロセスを用いた本明細書のプロセスを示すためにコンピュータ計算を行なった。このプロセスは、図 1 に示されるように行なった。流れ番号は図 2 および図 3 に対応している。このシミュレーションで一例として用いた触媒は、ナノ - Pd / ナノ - ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> である。反応器 (R - 100) に入る前のアセトンに対する水素のモル比は 2 である。反応は、気相状態で、350 の温度で、大気圧下で行なわれる。所与の条件では、アセトンの転換率は約 77.3 % であり、MIBK 選択性は約 72.1 % である。

## 【0030】

供給アセトン S1 を 70 および 1.8 atm (液相) で入れ、74 および 1.8 atm で入れたリサイクルされた流れ S19 と混合する。混合アセトン流 S2 を E - 100 において 324 に加熱し、次いで E - 101 において 350 にさらに加熱する。350 および 1 atm でアセトン流 S5 を反応器に入れる。E - 100 において反応器排出液を 80 に冷却する。E - 102 において 222 から 155 に冷却する前に、K - 100 において排出液流 S7 を 6.5 atm に圧縮する。ユニット E - 104 において流れ S9 を 35 にさらに冷却し、次いで D - 100 に送る。D - 100 において水素が分離され、35 および 5.9 atm でリサイクルされる。リサイクルされた流れ S14 を新鮮な水素 S15 と混合し、E - 102 において 210 に加熱する。E - 103 において水素流 S10 を 350 にさらに加熱し、次いで V - 101 を通過させて、R - 100 に入れる前に圧力を下げる。気相セクションのシミュレーション結果を表 1 および表 2 に要約する。

## 【0031】

## 【表 1】

表 1:

流れ番号	S1	S2	S3	S4	S6	S8
モル流量 kmol/時	100	127.2	127.2	127.2	340.7	340.7
質量流量 kg/時	5808	7305.3	7305.3	7305.3	8180.3	8180.3
温度 °C	70	74.2	324.1	350	350	221.5
圧力 atm	1.8	1.8	1.4	1.2	1	6.5
気体モル分率	0	0.203	1	1	1	1
成分モル %						
水素	0	0.02	0.02	0.02	60.96	60.96
アセトン	100	98.39	98.39	98.39	8.6	8.6
MIBK	0	0	0	0	10.77	10.77
水	0	1.6	1.6	1.6	15.52	15.52
ジアセトンアルコール(DA)	0	0	0	0	0.6	0.6
メシチルオキシド(MO)	0	0	0	0	0.33	0.33
メシチレン (M)	0	0	0	0	0.27	0.27
イソプロパノール(IPA)	0	0	0	0	1.64	1.64
ジイソブチルケトン(DIBK)	0	0	0	0	1.32	1.32

## 【0032】



【表 2】

表 2:

流れ番号	S9	S10	S11	S13	S14	S15
モル流量 kmol/時	340.7	265.2	265.2	340.7	214.7	50.5
質量流量 kg/時	8180.3	875.7	875.7	8180.3	773.7	101.8
温度 °C	155	210	350	35	35	25
圧力 atm	6.1	5.5	5.2	5.9	5.9	5.9
気体モル分率	1	1	1	0.6301	1	1
成分モル %						
水素	60.96	97.36	97.36	60.96	96.74	100
アセトン	8.6	1.47	1.47	8.6	1.81	0
MIBK	10.77	0.27	0.27	10.77	0.34	0
水	15.52	0.8	0.8	15.52	0.99	0
ジアセトンアルコール (DA)	0.6	0	0	0.6	0	0
メシチルオキシド(MO)	0.33	0	0	0.33	0.01	0
メシチレン (M)	0.27	0.01	0.01	0.27	0.01	0
イソプロパノール(IPA)	1.64	0.08	0.08	1.64	0.1	0
ジイソブチルケトン (DIBK)	1.32	0.01	0.01	1.32	0.01	0

10

20

【 0 0 3 3 】

表 3 は、上述の分離セクションのシミュレーション結果を示す。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

表 3:

流れ番号	S18	S20	S23	S24	S26	S27	S29
モル流量 kmol/時	126.1	98.9	55	10.8	44.2	35.3	8.9
質量流量 kg/時	7406.6	5909.3	5119.3	459.2	4660.1	3534.3	1125.9
温度 °C	35.1	108.1	70	94.9	151.8	146.2	192.7
圧力 atm	1.8	2.3	1.7	1.7	2.2	2.2	2.7
気体モル分率	0	0	0	1	0	0	0
成分モル %							
水素	0	0	0	0	0	0	0
アセトン	20.15	0.26	0.46	2.35	0	0	0
MIBK	28.53	36.38	65.38	3.32	80.57	99.81	4.01
水	40.26	49.29	8.86	45.01	0.01	0.01	0
ジアセトンアルコール	1.62	2.07	3.72	0	4.63	0	23.05
メシチルオキシド	0.87	1.11	1.99	0	2.48	0.03	12.24
メシチレン	0.71	0.91	1.63	0.02	2.03	0	10.1
イソプロパノール	4.27	5.45	9.79	49.29	0.12	0.15	0
ジイソブチルケトン	3.56	4.54	8.16	0	10.16	0	50.6

30

40

【 0 0 3 5 】

気相セクションにおける主要な熱交換器の必要熱量 (heat duty) を表 4 に要約する。

表 4 は、アセトンの温度を 74.2 から 350 に上げるために必要な熱量が約 6271 MJ / 時であることを示している。この値は、E - 100 の必要熱量 (5867 MJ / 時) と E - 101 の必要熱量 (404 MJ / 時) とを組合せた値に等しい。これは、反応器排出液と供給アセトン (混合アセトン) との熱統合によって、供給アセトン (混合アセ

50

トン)を加熱するために必要な流れを93.6%低減できることを示している。同様に、E-102によって水素を加熱するために必要な流れは55%低減される。

【0036】

【表4】

表4:

熱交換器	E-100	E-101	E-102	E-103
T <sub>Out</sub> °C (第1の流れ)	80 (S7)	350 (S4)	148 (S9)	350
T <sub>Out</sub> °C (第2の流れ)	324 (S3)	蒸気	210 (S10)	蒸気
計算された必要熱量 MJ/時	5867	404	1418	1161

10

【0037】

表5は、蒸留塔の設計パラメータを示している。アセトンは、塔C-100において気体として分離され、リサイクルされて反応器R-100に戻される。塔C-101および塔C-102は、蒸留物が液相状態で生成される全縮器モードで作動する。還流比は、縮合に冷却水を用いるすべての塔について1.3である。

【0038】

【表5】

表5:

蒸留塔	C-100	C-101	C-102
凝縮器のタイプ	分縮器	全縮器	全縮器
R/Rmin	1.3	1.3	1.3
段の数	54	22	67
凝縮器必要熱量 MJ/時	-8573	-1505	-5300
リボイラ必要熱量 MJ/時	10521	2437	5371
計算された還流比	11.77	2.8	4.3
塔圧力降下 (atm)	0.5	0.5	0.5

20

【0039】

30

実施例2

75の温度および1.8atmの圧力で気相(気体分率=1)として入る供給アセトン(混合アセトン)について、実施例1の計算を繰返した。すべてのプロセス条件は実施例1におけるプロセス条件と同様である。この場合、アセトンの温度は、ユニットE-100において340に上げられてもよい。供給アセトン(混合アセトン)の温度が10

だけ上げられるので、E-101の熱負荷は減少する。表6は、気相セクションにおける熱交換器の必要熱量を示している。反応器排出液の出口温度は約198であり、圧縮器への入口温度としては適当ではない。したがって、圧縮器の前に熱交換器が必要であり得る。これは、新鮮な供給アセトン(混合アセトン)を液体流として入れることがより優れていることを示している。

40

【0040】

【表6】

表6:

熱交換器	E-100	E-101	E-102	E-103
T <sub>Out</sub> °C (第1の流れ)	198 (S7)	350 (S4)	148 (S9)	350
T <sub>Out</sub> °C (第2の流れ)	340 (S3)	蒸気	210 (S10)	蒸気
計算された必要熱量 MJ/時	3498	158.4	1418	1161

【0041】

実施例3

50

300 の反応器温度および大気圧下で実施例 1 の計算を繰返し、実施例 1 と直接比較した。このシミュレーションで用いた触媒は、アセトン転換率が 66 % でありかつ MIBK 選択性が 69.4 % であるナノ - Pd / ナノ -  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  である。すべての流れ番号は図 2 および図 3 に対応している。計算の結果を表 7、表 8 および表 9 に要約する。

【 0 0 4 2 】

【 表 7 】

表 7:

流れ番号	S1	S2	S3	S4	S6	S8
モル流量 kmol/時	100	145.8	145.8	145.8	403.4	403.4
質量流量 kg/時	5808	8390.7	8390.3	8390.3	9545.4	9545.4
温度 °C	70	74.2	270	300	300	224.1
圧力 atm	1.8	1.8	1.4	1.2	1	6.5
気体モル分率	0	0.3034	1	1	1	1
成分モル %						
水素	0	0.02	0.02	0.02	61.35	61.35
アセトン	100	98.66	98.66	98.66	12.71	12.71
MIBK	0	0	0	0	8.73	8.73
水	0	1.33	1.33	1.33	12.53	12.53
ジアセトンアルコール (DA)	0	0	0	0	0.28	0.28
メシチルオキシド (MO)	0	0	0	0	0.26	0.26
メシチレン (M)	0	0	0	0	0.22	0.22
イソプロパノール (IPA)	0	0	0	0	2.88	2.88
ジイソブチルケトン (DIBK)	0	0	0	0	1.02	1.02

【 0 0 4 3 】

【表 8】

表 8:

流れ番号	S9	S10	S11	S13	S14	S15
モル流量 kmol/時	403.4	312.1	312.1	403.4	257.9	53.9
質量流量 kg/時	9545.4	1155.9	1155.9	9545.4	1046	108.7
温度 °C	174.1	165	300	35	35	25
圧力 atm	6.1	5.5	5.2	5.9	5.9	5.9
気体モル分率	1	1	1	0.6392	1	1
成分モル %						
水素	61.35	96.66	96.66	61.35	95.97	100
アセトン	12.71	2.24	2.24	12.71	2.71	0
MIBK	8.73	0.22	0.22	8.73	0.27	0
水	12.53	0.71	0.71	12.53	0.86	0
ジアセトンアルコール (DA)	0.28	0	0	0.28	0	0
メシチルオキシド (MO)	0.26	0	0	0.26	0	0
メシチレン (M)	0.22	0	0	0.22	0	0
イソプロパノール (IPA)	2.88	0.15	0.15	2.88	0.18	0
ジイソブチルケトン (DIBK)	1.02	0	0	1.02	0.01	0

10

20

【 0 0 4 4 】

【表 9】

表 9:

流れ番号	S18	S20	S23	S24	S27	S29
モル流量 kmol/時	145.5	99.7	57.9	16.5	34	7.5
質量流量 kg/時	8499.4	5916.7	5164.3	807.4	3399.1	957.8
温度 °C	35.1	107.2	70	92.8	145.9	193
圧力 atm	1.8	2.3	1.7	1.7	2.2	2.7
気体モル分率	0.0001 48	0	0	0	0	0
成分モル %						
水素	0.02	0	0	0	0	0
アセトン	30.44	0.44	0.76	2.69	0	0
MIBK	23.74	34.64	59.62	2.1	99.64	4.56
水	33.22	46.54	8.01	28.18	0	0
ジアセトンアルコール (DA)	0.79	1.15	1.98	0	0	15.27
メシチルオキシド (MO)	0.72	1.05	1.8	0	0.03	13.79
メシチレン (M)	0.59	0.87	1.49	0	0	11.51
イソプロパノール (IPA)	7.66	11.18	19.24	67.03	0.33	0
ジイソブチルケトン (DIBK)	2.83	4.13	7.1	0	0	54.87

30

40

【 0 0 4 5 】

実施例 4

高い収率を得るために、MIBKの一段階気相生成について多数の触媒を調査した。非

50

常に有望なナノ触媒が、大気圧下でアセトンの転換率が高いことが確認された。この発明は、低圧一段階気相アセトン自己縮合によってMIBKおよび他の生成物を製造するプロセスを提供する。一例として用いられる新規な触媒は、ナノ結晶亜クロム酸亜鉛担持ナノパラジウム（ナノ-Pd/ナノ-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）である。MIBKの生成は、200～350の範囲の温度で、反応器（たとえば固定床触媒反応器）内で、大気圧下で行なわれる。供給水素-アセトン比は、1～6モル比の範囲であってもよい。ナノ-Pd/ナノ-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>触媒は、高温で作用するときに、高いアセトン転換率および高いMIBK選択性をもたらす。

#### 【0046】

低圧一段階気相プロセスは、ナノ-Pd/ナノ-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などの選択的触媒を用いるときに一段階液相プロセスに勝る利点を有する。反応器は大気圧下または低圧下で作動する一方、他のプラントユニット作動は低圧下で行なわれる。このスキームは最終的にMIBK生成プロセスの資本コストおよび運転コストを減少させる。

#### 【0047】

表10は、一段階気相プロセスによって大気圧下でアセトンおよび水素からMIBKを製造するためのナノ-Pd/ナノ-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>触媒のいくつかの実験的な動的データを示している。MIBKとともに生成される他の生成物は、ジイソブチルケトン（DIBK）、イソプロピルアルコール（IPA）、メシチルオキシド（MO）、メシチレン（M）およびジアセトンアルコール（DA）を含む。高温での高いアセトン転換率および優れたMIBK選択性は、プロセスの分離セクションにおいて複雑さを引き起し得る他の副生成物の量を減少させる。転換率および選択性が高い気相単一段階プロセスは、このプロセスを非常に費用対効果の高いものにする。

#### 【0048】

#### 【表10】

表10:

温度 (°C)	アセトン 転換率%	選択性 %					
		MIBK	DIBK	MO	M	IPA	DA & その他
200	20.1	40.6	10.2	6.1	2.1	40.7	0.3
250	40.7	53.9	12.3	4.4	2.5	25.8	1.1
300	66	69.4	12.4	2.1	2.6	11.2	2.3
350	77.3	72.1	13.5	2.2	2.7	5.4	4.1

#### 【0049】

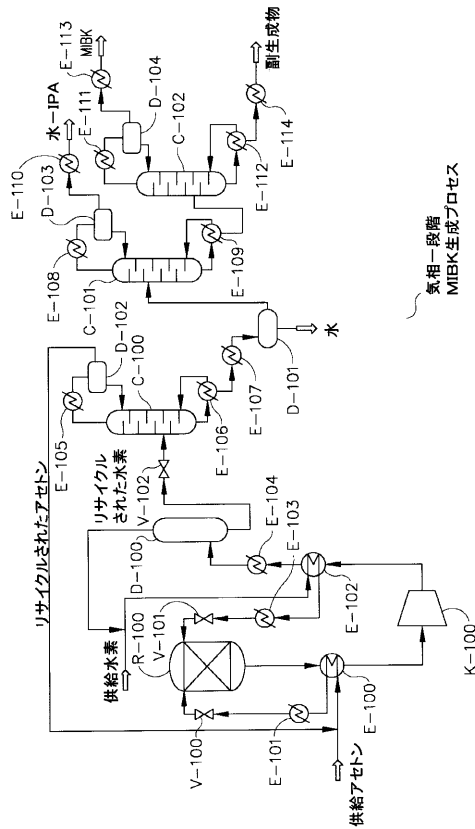
さらに、明細書および図面は限定的な意味ではなく例示的な意味で考えられる。

#### 【符号の説明】

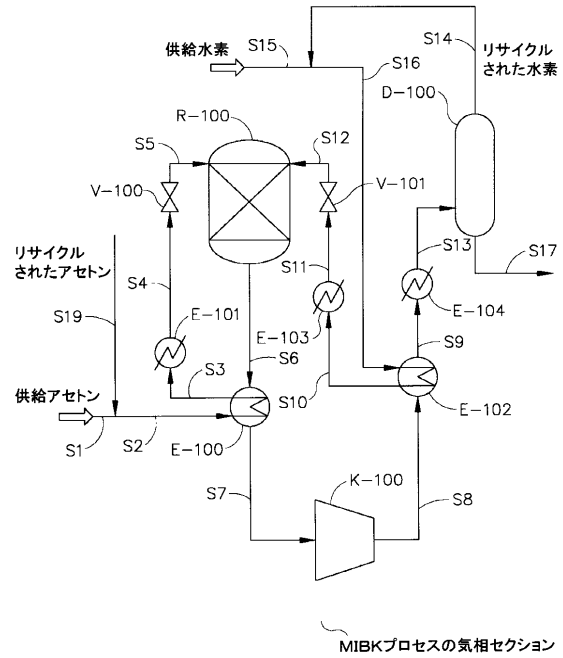
#### 【0050】

R - 100 反応器、E - 100 熱交換器、K - 100 圧縮器

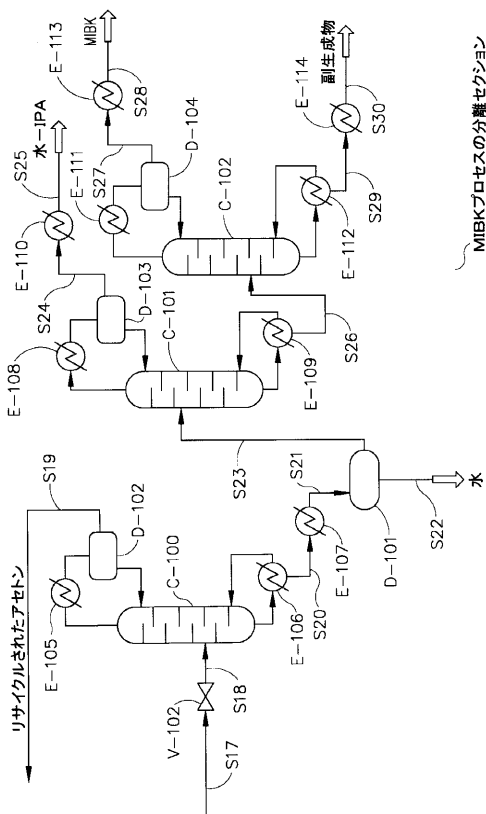
【図 1】



【図 2】



【図 3】



## 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 31/10 (2006.01)	C 0 7 C 31/10	
C 0 7 C 29/145 (2006.01)	C 0 7 C 29/145	
C 0 7 C 1/207 (2006.01)	C 0 7 C 1/207	
C 0 7 C 15/02 (2006.01)	C 0 7 C 15/02	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	
(72)発明者 アブドゥルラーマン・エイ・アル - ラビーア サウジアラビア、リヤド 1 1 4 2 1、オラヤ、キング・ファハド・クォーター、アブ・エセハク ・アル・ハルビ・ストリート、6 5 9 2		
(72)発明者 アクメドフ・バギフ・マリク アゼルバイジャン、バク 3 7 0 1 4 1、エイ・アレスケロフ・ストリート、9 7、ナンバー・1 1 4		
(72)発明者 アブドゥラジズ・エイ・バガバス サウジアラビア、リヤド 1 1 4 4 2、キング・アブドゥラ・ロード、ビィ・オウ・ボックス・6 0 8 6、ケィ・エイ・シィ・エス・ティ・ハウジング・コンプレックス、ビラ、ナンバー・2 0 6 / 1 1		
F ターム(参考) 4H006 AA02 AC11 AC25 AD11 BA07 BA14 BA25 BA30 BA55 BC10 BC11 BD10 BD33 BD51 BD84 BE20 4H039 CA10 CA62 CB10 CG10 CL25		