

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-526032  
(P2004-526032A)

(43) 公表日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C 1 O G 45/34</b>	C 1 O G 45/34	4 G O 6 9
<b>B O 1 J 23/755</b>	B O 1 J 35/04	3 O 1 C
<b>B O 1 J 35/04</b>	B O 1 J 35/04	3 O 1 G
<b>C O 7 C 5/05</b>	B O 1 J 35/04	3 O 1 K
<b>C O 7 C 9/15</b>	C O 7 C 5/05	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 54 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2002-577758 (P2002-577758)  
 (86) (22) 出願日 平成14年2月15日 (2002. 2. 15)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年9月30日 (2003. 9. 30)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/004621  
 (87) 国際公開番号 W02002/079128  
 (87) 国際公開日 平成14年10月10日 (2002. 10. 10)  
 (31) 優先権主張番号 09/822, 159  
 (32) 優先日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

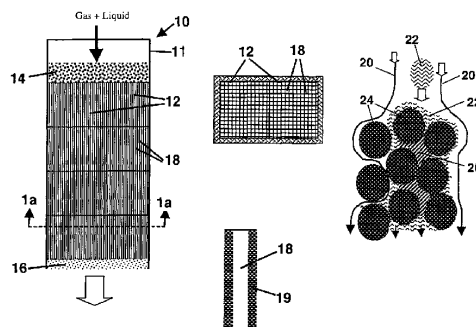
(71) 出願人 397068274  
 コーニング インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 31 コーニング リヴァーフロント プ  
 ラザ 1  
 (74) 代理人 100073184  
 弁理士 柳田 征史  
 (74) 代理人 100090468  
 弁理士 佐久間 剛  
 (72) 発明者 リウ, ウェイ  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
 70 ペインテッド ポスト フィールド  
 ヴュー ドライヴ 110

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 三相化学処理のための微細構造触媒床

(57) 【要約】

例えば、固体触媒 (12) を含む通路の形成されたハニカムモノリス (18) から形成された「微細構造」固体触媒床 (12) での気液反応体供給流の処理を含む三相化学水素添加反応は、低い通液線速度および高い供給流の気液比を用いることによる、効果的な一体型反応器 (10) 操作に適した反応効率を達成する; 50%を超える、一般に80~100%のシングルパス転化効率が達成される。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

固体触媒の存在下で気液反応を行う方法であって、  
気液供給流を、固体触媒により触媒化された多数の反応通路からなるモノリス構造触媒床に通して搬送する工程を有してなり、  
前記供給流中の液体は、 $0.01 \sim 10 \text{ cm/s}$ の範囲の通液線速度で前記反応通路に通して搬送され、  
前記供給流中の気体は、 $1 \sim 4000$  気体標準状態リットル/液体リットルの範囲の気体：液体容積比 G : L となる比率で前記反応通路に通して搬送されることを特徴とする方法。

10

## 【請求項 2】

前記気体が水素であり、前記液体が、不飽和炭化水素および芳香族炭化水素からなる群より選択される炭化水素化合物を少なくとも一種類含有することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 3】

前記気液反応が水素添加反応であることを特徴とする請求項 2 記載の方法。

## 【請求項 4】

前記通液線速度が  $0.1 \sim 5.0 \text{ cm/s}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

## 【請求項 5】

前記気体：液体容積比が  $10 \sim 500$  標準状態リットル/リットルの範囲にあることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

20

## 【請求項 6】

前記モノリス構造触媒床が、 $0.02 \sim 10.0 \text{ mm}$  の範囲の水力直径を持つ複数の平行な通路を備えた八ニカムモノリスであることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

## 【請求項 7】

前記水力直径が  $0.1 \sim 5.0 \text{ mm}$  の範囲にあることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 8】

前記平行な通路が、 $0.05 \sim 5.0 \text{ mm}$  の範囲の厚さを持つ通路壁により境界がつけられていることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

30

## 【請求項 9】

前記通路壁が  $0.2 \sim 2.0 \text{ mm}$  の範囲の厚さを有することを特徴とする請求項 8 記載の方法。

## 【請求項 10】

前記平行な通路が、前記通路の向きに対して垂直な八ニカム断面の  $10 \sim 3000$  通路毎平方インチ (cpsi) (約  $1.6 \sim 480$  通路毎平方センチメートル) の範囲にあるセル密度で存在することを特徴とする請求項 6 記載の方法。

## 【請求項 11】

前記セル密度が  $25 \sim 400 \text{ cpsi}$  (約  $4 \sim 64$  通路毎平方センチメートル) の範囲にあることを特徴とする請求項 10 記載の方法。

40

## 【請求項 12】

前記モノリス構造触媒床がセラミック製八ニカム支持体からなる八ニカムモノリスを備えており、前記固体触媒が、前記八ニカム支持体の壁の表面または内部の触媒分散体として提供されていることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

## 【請求項 13】

前記触媒分散体が前記八ニカムモノリス表面の多孔質コーティング内に分散されていることを特徴とする請求項 12 記載の方法。

## 【請求項 14】

前記モノリス構造触媒床が触媒を有してなる八ニカムモノリスであることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

50

## 【請求項 15】

前記気液反応が水素添加反応であり、前記気体が水素を含有し、前記液体が芳香族炭化水素化合物を含有し、前記反応が100～500の範囲の温度で行われ、前記反応が5～1000バールの範囲の圧力で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

## 【請求項 16】

前記気液反応が水素添加反応であり、前記気体が水素を含有し、前記液体がオレフィンを含有し、前記反応が20～250の範囲の温度で行われ、前記反応が5～30バールの範囲の圧力で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。

## 【請求項 17】

気体/液体供給流を八ニカム触媒床に通して通過させることにより、三相化学反応を行う方法であって、

前記三相化学反応が水素添加反応であり、

前記気体が水素であり、前記液体が芳香族炭化水素化合物を含有し、

前記反応が100～600の範囲の温度および5～1000バールの範囲の圧力で行われ、

前記液体が、0.1～5.0cm/sの範囲の通液線速度で前記触媒床に通過せしめられ、

前記供給流中の気体：液体比が10～500標準状態リットル/リットルの範囲にあり、

前記反応が、前記芳香族炭化水素化合物の水素添加を少なくとも80%達成することを特徴とする方法。

20

## 【請求項 18】

気体/液体供給流を八ニカム触媒床に通して通過させることにより、三相化学反応を行う方法であって、

前記三相化学反応が水素添加反応であり、

前記気体が水素であり、前記液体がオレフィンを含有し、

前記反応が20～250の範囲の温度および5～30バールの範囲の圧力で行われ、

前記液体が、0.1～5.0cm/sの範囲の通液線速度で前記触媒床に通過せしめられ、

前記供給流中の気体：液体比が10～500標準状態リットル/リットルの範囲にあり、

前記反応が、前記オレフィンの水素添加を少なくとも80%達成することを特徴とする方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、気液供給流の効率的な処理を行うための固体触媒床構造体すなわちモノリス触媒の使用に関し、より詳しくは、高速かつ高い転化効率で水素化精製および水素添加反応を行うためのそのような供給流の処理に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ビーズ形、円柱形、車輪形等の様々な形態の触媒ペレットが充填された固定床反応器が、化学処理並びに水素処理および水素化プロセスを行う精錬業に広く用いられてきた。これのプロセスの多くは、気液供給流が固体触媒表面で反応せしめられる三相（気体-液体-固体）プロセスとして行われる。水素化精製は石化供給原料からクリーンな（低硫黄）燃料を製造するための重要な精錬プロセスであり、一方で、水素添加は、様々な化学物質の製造に広く用いられている。

40

## 【0003】

広く「トリックル・ベッド(trickle bed)」反応器と称される、そのようなプロセスを行うための工業用ペレット床反応器は、一般に、気液下降並流モード、すなわち、ガス状反応体と液状反応体の両方が同じ方向（下降）に触媒床を通して流れるモードで動作する。触媒床の長さおよび触媒床を通る液体の平均通過時間から計算した、そのような反応器中

50

の通液線速度は、約 0.01 から 2 cm/s の範囲にある。トリックル・ベッド反応器は、ほぼ半世紀に亘りこの業界でうまく用いられてきており、成熟した化学処理技術を象徴している。この技術を洗練することには、触媒サイズ、形状、および充填方法を最適化すること、例えば、いくぶん早い液体流速を用いることにより、動作体制を調整することがある。しかしながら、そのような改善は、事実上付加的なものであり、これらのプロセスの効率を大きく向上させることにはなっていない。

#### 【0004】

過去二十年に亘り、モノリス触媒やハニカム触媒などの触媒構造体の開発に、多大な研究の労力が注がれてきた。ハニカムモノリスは、車両の触媒コンバータ中の燃焼機関排ガスの気相処理のための触媒を担持するのに広く用いられている。一方で、気液供給流の処理を含む三相反応を行うためのモノリスの使用は極めて限られている。これらの反応系は非常に異なる気相反応系である。

10

#### 【0005】

もちろん、ハニカムモノリス触媒の低い圧力降下の利点はよく認識されており、そのような触媒の挙動の様々な研究が文献に報告されてきている。しかしながら、低い圧力降下はこれらの構造における触媒性能に影響を与える単に1つの特徴であり、気液触媒反応を支えるモノリス触媒床において動作する他の反応性能要因を理解する試みにかなりの注目が寄せられている。確かに、反応器工学の観点からは、三相触媒反応プロセスは、例えば、車両の触媒コンバータに用いられるモノリス触媒中で生じるような、気相触媒反応よりもずっと複雑である。

20

#### 【0006】

非特許文献1において、クリノファー(Klinghoffer)等は、空気/水系においてPt/アルミナモノリス触媒表面で酢酸の酸化を試験した。イランドースト(Irandoust)およびガーニー(Gahney)は、非特許文献2において、シミュレートした混合物によるCoMo/アルミナモノリス触媒表面でのチオフェン/シクロヘキセンの競合する水素脱硫および水素添加を研究した。

#### 【0007】

ハチアントンロー(Hatziantonlou)等は、Pd/モノリス触媒表面でのニトロ化合物の水素添加を、スラリー反応器中での同じ水素添加と比較したが、触媒の重量当たりの重量基準で、モノリス反応器のほうが反応速度が低いと報告した(非特許文献3参照)。非特許文献4において、スミス(Smith)等は、Pd/モノリス触媒表面でのオレフィンの水素添加反応を試験し、反応速度定数が、触媒を通る液体線速度にかなり依存していることを発見した。

30

#### 【0008】

これらの研究の各々が注意を向け損なったことは、そのような触媒床構造体が、現在の工業的触媒使用と同じ様式で用いられたときに、従来の触媒床よりも優れた転化効率の利点があるか否かという問題である。それゆえ、ハニカムモノリスまたは他の触媒床構造体が、実際に、トリックル・ベッドまたは他の従来の気液反応器に現在用いられている工業用触媒床の有用な代替となり得るかという重要な問題が残っている。実際的な有用性のこの問題は、文献に報告された転化データの多くが、小さな「微分」反応器中において研究所規模で作成され、これらにより、多くの場合、50%未満の低いワンパス転化率しか得られなかったため、ほとんど答えられていない。経済的な理由のために、大型の工業用反応器は、「一体型」反応器、すなわち、50%を超える、多くの場合、100%に近いワンパス転化率を達成するように設計された反応器として動作されることが多い。残念ながら、伴う反応カップリングおよび物質移動相互作用が複雑であるために、微分反応器のデータに基づく研究所での発見を、一体型反応器の性能に外挿法により推定することはできない。

40

#### 【0009】

別の不確かさは、以前に記録された研究所の結果は、いわゆるテイラー流れ形態におけるモノリス反応器の動作に基づいて予測されることが多いという事実に関する。テイラー流

50

れは、ハニカム触媒の通路を通るほぼ同じサイズの、交互になっている液体スラグと気泡の運動により特徴付けられる流れモードを称する。テイラー流れを維持するには、一般に、比較的速い液体線速度（例えば、 $30\text{ cm/s}$ ）および比較的小さい気液比（例えば、 $0.5\text{ V/V}$ ）で反応器を動作させる必要がある。これらの要件を満たすように供給流を制御することは、工業規模で水素化精製および水素転化プロセスを実施するために設計されたプラントにおいては実現できないであろう。

【非特許文献 1】

"Catalytic Wet Oxidation Of Acetic Acid Using Platinum On Alumina Monolith Catalyst", Catalysis Today, 40 (1998) 59-71,

【非特許文献 2】

"Competitive Hydrodesulfurization And Hydrogenation In A Monolithic Reactor", AIChE Journal, Vol.36, No.5, 746-752 (1990)

【非特許文献 3】

"Mass Transfer And Selectivity In Liquid-Phase Hydrogenation Of Nitro-Compounds In A Monolithic Catalyst Reactor With Segmented Gas-Liquid Flow" Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 25 (1986) 964-970

【非特許文献 4】

"Selective Three-Phase Hydrogenation Of Unsaturated Hydrocarbons In A Monolithic reactor" Chemical Engineering Science, Vol.51, No.11, 3019-3025 (1996)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、ハニカムモノリスなどの触媒構造体により、工業用反応器における従来の触媒床よりもすぐれた利点を得られるか、もしそうであれば、どのような反応について、どのような反応条件下でそのような利点が確保できるかを求める必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、ワンパスすなわち一体型反応器系について、水素添加および水素化精製などの三相化学反応を、実際に有用な転化率かつ高効率で実施できる、「微細構造」触媒床を含有する反応器に有用な触媒転化方法を提供する。「微細構造」触媒床は、約  $0.1$  から  $10\text{ mm}$  の水力直径を持つ多数の小さな触媒反応通路に分割されている触媒床を意味し、これらは、適切な通路サイズのハニカム触媒により具体化される。この構造の触媒床において、バルクガス流および液状反応体流は、各々が別々の通路内で触媒反応を経る別々の小さな反応体流に層流化すなわち分割される。

【0012】

これらのプロセスに用いられる反応器では、一般に、高い気液比を用い、気液プロセスの供給流は、気液 ( $G:L$ ) 比が高い流れである。すなわち、これらのプロセスは、気液供給流をハニカム触媒に通して搬送するために、比較的速いガス流および比較的遅い液体線速度を用いて行われる。

【0013】

本発明は、より詳しくは、固体触媒の存在下で気液反応を行うための改良方法を含む。この方法によれば、ガス状反応体および液状反応体を含む気液供給流を、最初に、モノリス構造触媒床に通して搬送する。触媒は、従来の通路構造を持つ、すなわち、処理すべき流体が自由に通路を通過できる、本体の第 1 面すなわち入口面から第 2 面すなわち出口面まで通る複数の平行な開放端通路を有するハニカム本体を備えたハニカムまたはハニカムのアセンブリとして提供される。各通路は通路壁により形成されるすなわち通路壁を境界とする。これらの通路壁は、内部または表面に液体流を処理するための固体触媒が提供される固体材料の薄い交差したウェブの形態で提供されることが好ましい。

【0014】

本発明の方法を行うときは、気液供給流を構成する液体は、制御された制限流速でハニカ

10

20

30

40

50

ム通路を通して搬送される。効果的な処理には、触媒を通る通液線速度が約  $0.1 \sim 10$  cm/s の範囲に入るように液体の流速を調節する必要がある。八ニカム触媒床を通る通液線速度は、慣習により、触媒床の長さを供給液体の少量のセグメントが触媒床を通過するのに必要な平均時間で割った商と定義される。

【0015】

液体が八ニカム触媒床を通過する間、供給流の気体成分は、八ニカムの通路内で高い気体：液体 (G:L) 容積比を維持する量で触媒床に搬送される。気体は、存在する液体 1 リットル (L) 当たり、約  $1 \sim 4000$  標準 (通常 (Normal)) リットル (NL) の気体の範囲にある気体：液体比、すなわち、 $1:1$  から  $4000:1$  NL/L の G:L 比を維持するのに十分な比率で提供するのが一般的である。本明細書の目的のために、気体の標準または通常リットルは、 $20^\circ\text{C}$  の標準温度および 1 気圧の標準圧力で 1 リットルを占める気体の容積である。

10

【0016】

上述した処理条件は、モノリス八ニカム触媒床表面で様々な三相反応を行うのに有用であるが、炭化水素供給原料を用いた水素添加または水素化精製反応を行うのに特にうまく適している。この手段により、様々な不飽和または置換炭化水素化合物を効率的に処理することができる。処理できる不飽和炭化水素としては、直鎖または枝分れアルケンまたはアルキン、並びに芳香族炭化水素および不飽和炭化水素官能基を含む炭化水素が挙げられる。置換炭化水素としては、硫黄または窒素含有官能基を有するものが挙げられる。

20

【0017】

八ニカム通路内でテイラー流れ条件を維持するための困難な方策が必要ないことが、本発明の方法の特別な利点である。実際に、本発明の方法をここに規定された範囲内の液体流速および G:L 比で行えば、テイラー流れが維持されているか否かにかかわらず、これらの炭化水素反応体について、理論的転化限界の  $50\%$  を超える、より一般的には、 $80\%$  を超えるワンパス転化率を容易に達成できる。それゆえ、これらの方法は、高い再利用率または補助的な処理設備が必要なく、シングル・パスすなわち一体型反応器系に使用するのに適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明の方法を行うために選択すべき特定の反応器設計は、重要ではないが、主に、行うべき特定の反応の化学的性質および反応を行うべき環境により決まる。各々の場合、反応器設計の詳細は、行うべき特定の反応、物理的プラントの設計、および反応器が動作する必要のある供給流の投入と生成物の産出の制約に基づいて当業者の通常作業により容易に選択することができる。

30

【0019】

図 1, 1a, 1b は、本発明により八ニカムモノリスとして提供された触媒床構造体を用いた反応器およびその構成部材の部分図を示す。図 1 は、八ニカムモノリス触媒 12 の集合体からなる触媒充填体を含む反応器 10 の縦断面図である。これらの触媒は、図 1 の断面 1a - 1a' でとられた反応器 10 の頂部の平面図である図 1a に分かり易く示されている。これらの触媒構造体は、市販されている八ニカム触媒材料からなっているが、本発明による微細構造形状を持つ他の触媒モジュールからなっている場合も差し支えない。

40

【0020】

反応器の動作において、反応器の外圍容器 11 中に導入される気液供給混合物 14 は、モノリス触媒 12 の頂部に供給され、モノリス通路 18 を通って並流で下方に流れて、触媒積重体の基部で生成混合物 16 を生成する。図 1b は、モノリス触媒 12 中の通路 18 の内の 1 つの拡大図であり、この通路は、供給混合物 14 を処理するための触媒を有してなる通路壁 19 を境界としている。使用すべき特定の触媒の選択およびその触媒を八ニカムモノリス内に配置する様式は、ここでも、処理すべき物質および用いるべき処理条件に応じて、決まりきった様式で決定できる。重要な特徴は、気液反応体の流れが、固体触媒により触媒作用を受ける別々の反応通路内に主に制限されることである。それゆえ、通路間

50

を横切る流れは、触媒通路に沿った主要な流れに対して取るに足りないすなわち重要ではない。

#### 【0021】

適切なモノリス設計の一例としては、コージェライト、ムライト、アルミナなどの実質的に不活性な多孔質セラミック材料から構成される押出ハニカム体が挙げられ、その内部の通路壁上には、遷移金属または触媒活性金属もしくは周期表(CAS版)のVIB族, VII B族, VIII族, およびIB族から選択される金属の組合せなどの適切な触媒のコーティングまたは分散体が配置されている。選択された触媒は通路壁上に直接堆積されていても、もしくは多孔質担持金属酸化物ウォッシュコートまたは壁表面に施される他のキャリヤ層上またはその内部に担持されていてもよい。あるいは、触媒は、ハニカムの細孔構造内に担持されていても、またはハニカム壁自体が活性触媒から形成されていてもよい。遷移金属酸化物および他の触媒活性材料から構成されたハニカムがよく知られている。

10

#### 【0022】

3つの異なる群の重要なパラメータが、本発明による触媒床構造体を含む反応器の効率を決定する。(i)触媒通路内で維持される、特に液体線速度( $V_1$ )および気体/液体比( $G/L$ )を含む液体および液体流動条件、並びに(ii)通路開口部の水力直径( $l_c$ )、触媒壁の厚さ( $l_{cat}$ )、触媒構造体のセル密度( $n_c$ )、すなわち、触媒の単位断面積当たりの通路の数、通路の形状( )、および通路開口部の通路長さに対する比( )を含む、触媒床構造体の幾何学的パラメータが最も重要である。選択した触媒の活性および用いる反応条件(温度、圧力)は、反応器の効率を左右する第3群のパラメータであるが、これらは、行われる特定の化学反応に大いに依存するのが明らかである。これとは対照的に、流動条件および触媒床の幾何学的パラメータには、様々な異なる反応タイプに対してより包括的な適用性および重要性があることが分かった。

20

#### 【0023】

ハニカム触媒に通す三相処理を施せる液体炭化水素供給原料のほとんどについて、ハニカム通路は、一般に、約0.02~10mmの範囲の水力直径を与えるようなサイズになっている。水素添加および水素化精製反応は、通路の水力直径が0.1から5mmの狭いサイズ範囲にあるハニカムにおいて実施することができる。これらのサイズ範囲にある通路の開口部は、従来 of 充填触媒のペレット床における粒子間空隙に寸法で匹敵する。産業的に従来用いられているペレット床における触媒ペレットサイズは、約0.03から約0.25インチ(約0.75から約6.25mm)の範囲にある。通路の寸法が小さすぎる場合、処理プロセス中にその場で生成されるまたは供給流により運び込まれる微粒子により通路が塞がれることがある。通路が大きすぎる場合、触媒床構造体の幾何学的表面積が、効率的な気体/液体/触媒の接触には小さ過ぎるかもしれない。

30

#### 【0024】

市販のハニカム触媒または触媒担体の通路壁の厚さは、通常、約0.01から5mmの範囲にある。補助的な触媒コーティングを担持する目的および触媒材料から直接形成されたハニカムを製造する目的の両方にとって、0.1から2mmの範囲の壁厚が好ましい。

#### 【0025】

処理に用いるべきハニカムモノリスについて選択されたハニカムのセル密度(通路のアライメント軸に対して垂直にとられたハニカム断面の単位面積当たりの通路の数)は、現在利用できるハニカム支持構造体の範囲内のいずれに含まれていてもよい。10~3000通路毎平方インチ(cpsi)(約1.5~480通路毎平方センチメートル)の範囲のセル密度が有用である。約25~400cps(約4~64通路毎平方センチメートル)の範囲のセル密度が、より広く入手でき、ほとんどのプロセスにとって極めて適している。

40

#### 【0026】

これらの触媒床構造体における通路の直径に対する長さの比は、一般に、約10よりも大きい。この比が小さ過ぎると、触媒床構造体の効率が、無作為に充填されたペレット床のものに近づき始める。もちろん、どのような特定の反応器の環境にとっての最適比も、使

50

用する特定の触媒モジュール構造体の設計の費用と製造のし易さ、および反応器アセンブリの要件により、並びに触媒床に亘る気体と液体の流れの分布に関する課題により課せられる制約により決まる。

【0027】

これらの反応のためのハニカム触媒を用いた反応器によって、トリックル・ベッド反応器よりも効率的に、利用可能な触媒表面および容積を使用でき、気体と液体の反応体の利用できる触媒の表面へおよびその塊中への物質移動を増加させることができる。トリックル・ベッド水素添加反応器における触媒表面は完全にまたはほぼ完全に湿潤していると一般に認められている。この湿潤挙動により、実際的に関心のある流動条件下、例えば、従来の水素添加プロセスに関して  $1 \text{ cm/s}$  の通液線速度で、触媒を十分に使用できるものと考えられた。例えば、"Liquid-Solid Wetting Factor In Trickle-Bed Reactors: Its Determination By A Physical Method" by Pironti et al., in Chemical Engineering Science, 54 (1999) 3793-3800を参照のこと。しかしながら、以下により詳しく説明するように、水素添加および水素化精製プロセスに従来用いられているトリックル・ベッド反応器に触媒を使用することには重大な問題がある。その問題は、本発明によるハニカム触媒を備えた反応器を用いることにより、実質的に克服できる。

10

【0028】

図2（従来技術）に示すような、一般的なサイズ（例えば、直径  $1/32$  インチから  $1/4$  インチ（約  $0.78 \text{ mm}$  から約  $6.25 \text{ mm}$ ））の触媒ペレットを用いた充填ペレット床反応器の効率に影響を与える問題の1つは、流れが塞がれるという問題である。図2に示したように、水素ガス流20および液滴22が充填触媒床に進入し、触媒ペレット24の一群を下方に通って移動すると、ペレットと接触する液体が、全ての利用できる触媒ペレットの外面上に広がる。このように広がった液体は、触媒ペレットの中の空隙を満たす傾向にあり、適切なサイズと形状のペレット間空隙26中に毛管力により優先的に捕獲される。

20

【0029】

どこでこのことが生じようとも、水素ガス流は、拘束された液体によって塞がれていない、触媒床を通る別の道筋を見つけなければならない。したがって、触媒床中の空隙に捕獲された液体供給流の一部は、反応体ガス流にとっては比較的到達できない。これにより、触媒の利用度が事実上減少し、これと同時に、水素が比較的利用されなくなるために淀んだ液体区域に生じ得る、コークス化などの二次反応が生じる可能性が増す。この原因は、触媒ペレットがこれらの反応器中に配置される様式であるので、この根本的な欠点は、充填床反応器に固有のものである。すなわち、反応器への入口で理想的に均一な流動分布が形成された場合でさえも、気体および液体が充填床を通して無作為に流れるので、そのような均一性を維持しようがない。

30

【0030】

充填床反応器とは対照的に、ハニカムまたは他の触媒構造体を含む反応器の重要な利点は、バルク気体および液体の流れが、充填床反応器における触媒ペレット間の道筋と似た寸法に分割されるけれども、捕獲および滞留に対してより耐性があることである。図3に示したように、これは、触媒の通路壁と接触する液体22は通路の表面上に広がる傾向にあり、気体流れ20が触媒床を通過するのに利用できる自由な通路空間が残されるという事実起因する。それゆえ、液体の捕獲が起こりそうになく、利用できる触媒の表面に亘り気体と液体のより均一な分布が実現される。これと同時に、表面反応と、壁上の液体膜への気体流により加えられる張力とがさらに、液体交換、すなわち、液体のバルクから触媒表面への物質移動を促進させる。

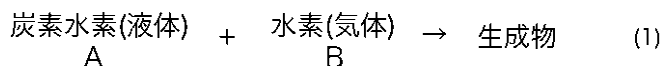
40

【0031】

充填床およびハニカム触媒の相対的な性能特徴を、適応できる反応速度方程式を踏まえてさらに分析することができる。したがって、一般形態の水素添加または水素化精製反応については：

【数1】

50



## 【 0 0 3 2 】

以下のように書くこともできる：

## 【 数 2 】

$$R_{app} = f_{L/S} \cdot A_{geo} \cdot \theta_{cat}(\phi_{Th}) \cdot f_{cat} \cdot \alpha \cdot k_{app,S} \cdot C_{A,S} \quad (2) \quad 10$$

$$\phi_{Th} = l_{cat} \cdot \sqrt{\frac{k_{app,S}}{D_{eff}}} \quad (3)$$

$$k_{app,S} = k_s \cdot C_{B,avg} \quad (4)$$

## 【 0 0 3 3 】

20

ここで、 $R_{app}$ は、 $\text{mol} / (\text{s} \cdot \text{m}^3)$ で表した見掛けの反応速度であり； $f_{L/S}$ は、液状反応体により覆われた触媒の外面の割合であり； $f_{cat}$ は、触媒容積の割合であり； $A_{geo}$ は $\text{m}^2 / \text{m}^3$ で表した触媒の幾何学的表面積であり； $\theta_{cat}$ は、触媒層の有効係数であり； $\phi_{Th}$ は、触媒中の反応のThiele数であり； $k_s$ は固有反応速度定数であり； $C_{A,S}$ は、 $\text{mol} / \text{m}^3$ で表した触媒の外面での反応Aの濃度であり； $C_{B,avg}$ は、 $\text{mol} / \text{m}^3$ で表した触媒内部の反応Bの反応速度平均濃度であり； $l_{cat}$ は、 $\text{m}$ で表したハニカム通路表面の触媒層の厚さであり； $k_{app,S}$ は、触媒表面の毎秒の見掛けの速度定数であり； $D_{eff}$ は、触媒中の $\text{m}^2 / \text{s}$ で表した反応体Aの有効拡散率であり； $\alpha$ は単位転化係数である。

## 【 0 0 3 4 】

30

触媒有効係数 $\theta_{cat}$ は、触媒の厚さが減少すると共に増大すると予測されるが、ハニカム触媒においては、触媒の容積の割合 $f_{cat}$ は壁厚が減少すると共に減少し、したがって、触媒を薄くすることからは、反応器の容積基準で反応活性の利点は期待できないであろう。もちろん、触媒床の幾何学的表面積は、触媒の粒径または通路の開口部のサイズが減少すると共に増大するであろうし、実際的に実施できれば、小さな触媒サイズが一般に望ましいことが知られている。しかしながら、トリックル・ベッド反応器においては、小さなサイズの触媒の使用は流体力学により制限され、ハニカム触媒においては、通路サイズを減少させると、製造コストが増大し、通路が詰まる可能性も増える。

## 【 0 0 3 5 】

40

これらの要因にもかかわらず、水素添加反応にハニカム床を使用すると、触媒の幾何学的表面積および物理的容積が充填ペレット床のものよりも大きくなっていない場合でさえも、意外なことに、高い反応速度が生じる。理論により拘束することを意図するものではないが、より速い速度は、現在、(i)任意の所定の瞬間で炭化水素液状反応体Aによる、高い触媒表面被覆率および(ii)任意の所定の瞬間での触媒表面上の反応体AおよびB両方の高い濃度によるものである。

## 【 0 0 3 6 】

液体被覆率の利点に関して、上記方程式(2)から、見掛け反応速度 $R_{app}$ は、液体/触媒接触効率に正比例するのが分かる。また、液体/触媒接触プロセスは明らかに動的で複雑であるが、触媒通路の単純な幾何学形状のために、充填触媒ペレットよりも、液体がより容易に到達できる。

## 【 0 0 3 7 】

50

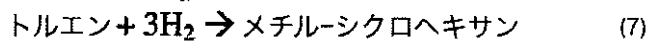
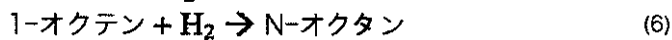
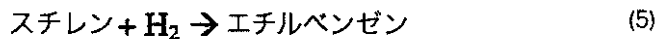
反応体濃度の利点は、八ニカム触媒中の気体と液体が比較的小さな反応領域内に共に閉じこめられるという事実から生じると考えられている。上記方程式(4)は、2つの反応体の内のいずれか一方が利用できない場合、反応速度がゼロになることを示している。八ニカムにおいて、八ニカムの通路壁表面の液体炭化水素膜は、ペレットの隙間に毛管作用により液体が捕獲されることがないので、連続して補充される。さらに、通路を通る適切なレベルの水素流を使用することにより、液体と気体の反応体両方の触媒表面での濃度が最大になるように液体炭化水素膜を壊すのが容易になる。

【0038】

2つの群の水素添加反応、すなわち、オレフィン水素添加およびトルエン飽和が、本発明の実施により利益をもたらすことのできる反応タイプの代表例である。これらの反応の特定の例は以下の通りである：

10

【数3】



【0039】

オレフィン水素添加は反応速度的に速い反応であり、反応効率は主に、不飽和炭化水素液体と触媒の外面との間の接触の性質による。これらの反応は、芳香族ではない分子構造における不飽和化学結合の飽和を含む他の水素添加反応の代表例である。他方で、トルエン飽和は、オレフィン飽和よりも反応速度的にずっと遅く、芳香族分子構造における不飽和化学結合の水素添加の代表例である。さらに、オレフィン飽和よりも芳香族飽和のほうがより多くの水素分子が必要である。同様な反応としては、モノ芳香族とポリ芳香族の化合物、またはチオフェン、ベンゾチオフェン、およびジベンゾチオフェンを含む芳香族硫黄化合物の飽和が挙げられる。

20

【0040】

以下の具体例は、上述したタイプの水素添加および水素化精製反応に関する本発明の利点の内のいくつかを示す。

【0041】

30

具体例I (従来技術) オレフィン水素添加 - 充填床(トリックル)反応器

1/8インチ(約3.1mm)のNi/アルミナ触媒ビーズ10ccを、1インチ(約25mm)の直径の管状反応器中にSiC粉末希釈剤と共に充填した。SiC希釈剤は、60メッシュのSiC粉末40ccからなるものであった。追加の量のSiC粉末を用いて、反応器内に触媒を支持するための端部栓を形成した。

【0042】

次いで、このように充填した触媒を、ゲージ圧で220psi(約1.54MPa)の反応器圧および400の反応器温度で10時間に亘り反応器に水素を流動させ、次いで、冷却することにより、前還元した。水素による前処理後、5%の1-オクテン、5%のスチレン、および90%のトルエンからなる液状反応体を、反応器への供給管内で流動している水素ガス流と混合し、この混合流を所定の反応温度まで予熱し、次いで、加熱された混合流を気体/液体供給流として反応器の頂部に導入した。

40

【0043】

反応器中にこのように導入した供給流を、並流モードで下向きに反応器に通して流動させ、触媒床を通過させ、ここで、スチレンおよび1-オクテンに水素添加して、それぞれ、エチルベンゼンおよびn-オクタンを含む生成物流を生成した。次いで、この生成物流を冷却し、気体と液体の生成物に分離した。液体生成物を分析して、反応器の転化効率を求めた。

【0044】

様々な反応条件下でこの反応器により得られた1-オクテンおよびスチレンの各々に関する

50

るオレフィン転化率が、以下の表1に報告されている。報告された各反応条件に関して、psigで表された運転中に維持した反応器圧、 $H_2$ /油比(炭化水素液体のリットル[L]に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル[NL])、反応器を通る混合供給流の液空間速度(LHSV)、触媒床の底部で測定した反応器温度、スチレンと1-オクテンのそれぞれの水素添加生成物への転化率パーセント、および1-オクテン水素添加転化率および液空間速度から計算した触媒の計算上の1-オクテン転化活性が、表1に含まれている。

【表1】

表1.オレフィン水素添加-充填床反応器

反応器圧 (psig)	$H_2$ /油 (NL/L)	LHSV (1/h)	触媒床底部 温度 (°C)	スチレン 転化率 (重量%)	1-オクテン 転化率 (重量%)	1-オクテン 転化活性 (V/V/S)
220	50	12	74.2	90.6	72.0	0.0042
220	50	24	73.0	68.5	38.7	0.0033
220	50	48	60.6	43.0	16.8	0.0025
220	50	6	29.1	71.1	52.5	0.0012
220	50	12	31.3	50.3	29.4	0.0012
220	50	24	31.0	38.0	17.2	0.0013
220	50	48	30.9	30.3	9.0	0.0013
50	50	12	69.3	72.1	48.3	0.0022
110	50	12	67.4	77.5	62.3	0.0033
220	50	12	68.7	89.0	74.7	0.0046
220	12	12	66.2	82.9	52.3	0.0025
220	25	12	68.7	89.0	74.7	0.0046
220	50	12	70.6	90.2	81.4	0.0056

10

20

30

【0045】

表1に報告されている計算上の1-オクテン転化効率により、共通した設計の反応器における異なる触媒充填および触媒形状の水素添加性能を比較するための都合のよい基準が得られる。表1のデータが示すように、この充填床反応器設計における転化効率は、反応器圧および供給 $H_2$ /油容積比が同じに維持されれば、LHSVと共にいくぶん増大し、温度が減少するといくぶん減少するようである。また、一定のLHSVおよびほぼ一定の温度の条件下では、転化効率は、圧力および供給 $H_2$ /油容積比と共に増大する。

【0046】

気体/液体水素添加処理に関するペレット化された水素添加触媒の効率に関するさらに別の情報が、触媒ペレットの充填が、以下の方法にしたがって、流れの通路化および反応器の効率を制限する他の影響を減少させるように理想化されている反応器の試験からのデータにより得られる。

40

【0047】

具体例II オレフィン水素添加 - 理想的な充填床

具体例Iに上記のごとく用いたものと同じ組成および形状のNi/アルミナ触媒ピーズを、直径1/4インチ(約6.25mm)、長さ約12インチ(約300mm)のステンレス鋼製反応管中に個別に充填した。この管の内径(約3mm)は、ペレットの直径よりもわずかに大きいだけであり、単独ペレットのカラムに、管内で供給流が流れることのでき

50

る空隙が形成される。この構成に関する触媒充填容積および空隙率は、それぞれ、約 2.15 cc および 0.33 であった。

【0048】

触媒ペレットは、ゲージ圧で 220 psi (約 1.54 MPa) の反応器圧および 400 の反応器温度で供給した水素ガスを 10 時間に亘り流すことにより、その場で前還元させた。次いで、水素ガスおよび液体炭化水素反応体のブレンドからなる混合気体 / 液体供給流を、供給管を通して反応器の頂部に導入し、下向きに触媒表面を流した。この反応体ブレンドは、0.5 重量% の 1-オクテン、0.5 重量% のスチレン、および 99 重量% のトルエンから構成された。水素と液体とを供給管内で混合し、触媒と接触させる前に適切な反応温度まで予熱した。この理想的に充填された反応器中の気体 / 気体流は、ほぼ触媒ピースサイズの規模に制限されており、従来のトリックル・ベッド反応器において反応体がしたがう無作為で曲がりくねった流路と、比較的規則的なものとして比較される。

【0049】

この反応器において様々な条件下で観察されたオレフィン転化率が以下の表 2 に報告されている。実施した各運転に関して、 で表した触媒床の頂部と底部で測定した温度、cm/s で表した反応器を通る液状反応体流の計算した平均線速度、H<sub>2</sub>/油比 (炭化水素液体のリットル [L] に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル [NL])、反応器を通る混合供給流の液空間速度 (LHSV)、スチレンと 1-オクテンのそれぞれ水素添加されたエチルベンゼン (EB) および n-オクタン生成物への転化率パーセント、および 1-オクテン転化率および反応器を通る液空間速度 (LHSV) から計算した触媒の測定した 1-オクテン転化活性が、表 2 に含まれている。全ての反応は、ゲージ圧で 220 psi (約 1.54 MPa) の反応器圧で行った。

【表 2】

表2.オレフィン水素添加-理想的に充填された床

触媒床の温度(°C)		V <sub>L</sub>	LHSV	H <sub>2</sub> /油	スチレンから	1-オクテンから	1-オクテン
頂部	底部	(cm/s)	(1/h)	(NL/L)	EBへ(%)	n-オクタンへ(%)	転化活性(V/V/s)
63.7	67.2	0.12	13.9	20	55.4	48.7	0.0026
63.5	66.6	0.12	13.9	100	89.0	80.8	0.0064
61.5	64.5	0.47	55.7	5	42.4	35.8	0.0069
60.6	64.1	0.47	55.7	50	49.8	44.4	0.0091
61.1	66.1	0.83	97.5	20	40.7	34.6	0.0115
53	78.6	2.36	278.6	5	75.5	61.1	0.0731

【0050】

表 2 のデータが示すように、具体例 II の理想的に充填された反応器設計に関する転化率および活性の結果は、同様の反応条件下と同様の流速で比較した場合、具体例 I の従来のトリックル・ベッド反応器設計に関する結果よりも一般に一層好ましい。これらの結果は、気体 / 液体 / 触媒表面の接触が効果的でないことが、従来のトリックル・ベッド反応器の効率を制限する重大な要因であることを示唆している。

【0051】

また、表 2 のデータが示すように、理想的に充填された触媒の水素添加活性は、液体速度と、反応器を通る液体流速に対する水素流速とに直接的に依存する。例えば、液体の供給量が、7 倍、すなわち、0.12 cm/s から 0.83 cm/s まで、反応器を通る液体速度を上昇させるように増大された場合、1-オクテンの転化率はわずかに減少するが、触媒の見掛けの 1-オクテン転化活性は、ほぼ 4 倍、すなわち、0.0026 から 0.115 v/v/s まで、増大する。

【0052】

以下の説明のための具体例に示したように、充填ペレット床に取って代わるハニカムを使

用することにより、水素添加および水素化精製反応のための別の反応器の性能の利点を得られる。

【0053】

具体例 III オレフィン水素添加 - 触媒被覆壁を持つ触媒構造体

直径が1 cm、ハニカムの通路が向いている方向で長さが30 cmである、正方形通路が形成されたハニカム形状を持つモノリス構造触媒を、アルミナのウォッシュコートが施されたコージエライトハニカム基体をNi硝酸塩溶液に含浸することにより調製した。ウォッシュコートが施されたモノリスは、通路の公称直径が1 mm、通路の壁厚が約0.2 mm、ハニカム中の通路が向いている方向を横切る平面で測定したセル密度が400 c p s i (約64 通路毎平方センチメートル)であった。ウォッシュコートをニッケルで含浸した後のNi/アルミナ触媒層の厚さは約0.05 mmであった。

10

【0054】

触媒性能を供給流分布効果とは区別するために、触媒モジュールの1つの通路を、ハニカムの底部と頂部の他の通路の開口部を液体不浸透性セメントで塞ぐことにより、試験目的のために孤立させた。次いで、外径1/8インチ(約3.125 mm)のステンレス鋼製供給管を、孤立させた通路の頂部に前記セメントで取り付け付けた。

【0055】

このように調製した触媒モジュールを、SiC粉末の素材により取り囲んだ、直径2 cmの管状反応器内に配置した。次いで、この触媒モノリスを、ゲージ圧で220 p s i (約1.54 MPa)および400 で10時間に亘り反応器に水素ガスを流すことにより、その場で前還元させた。

20

【0056】

このように触媒を調製した後、水素ガスおよびブレンドした炭化水素液状反応体からなる気体/液体供給流を、ステンレス鋼製供給管に通して触媒通路中に供給し、下向きに触媒モノリスに通して流した。気体と液体の混合物は、触媒に接触させる前に所定の反応温度まで予熱した。触媒の処理後、反応器からの流出物を室温より低く冷却し、気体を除いて、液体生成物に分離した。次いで、液体生成物を分析して、スチレンのエチルベンゼンへの水素添加度および1-オクテンのn-オクタンへの水素添加度を求めた。

【0057】

様々な異なる反応条件を用いたいくつかの転化運転をこの反応器を用いて評価し、これらの運転には2つの異なる液体供給流を用いた。供給流Iは、5重量%の1-オクテン、5重量%のスチレン、および90重量%のトルエンからなり、供給流IIは、0.5重量%のスチレン、0.5重量%の1-オクテン、および99重量%のトルエンからなるものであった。反応器中への供給流の流速を増加させることにより、ある範囲の液体線速度および液空間速度に亘る転化データを作成できる。

30

【0058】

この試験の一般結果が以下の表3に報告されている。実施した各運転に関して、で表した触媒床の頂部と底部で測定した温度、cm/sで表した反応器を通る液状反応体流の計算した平均線速度、p s i gで表した運転を行った反応器圧、H<sub>2</sub>/油比(炭化水素液体のリットル[L]に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル[NL])、反応器を通る混合供給流の液空間速度(LHSV)、スチレンと1-オクテンのそれぞれ水素添加されたエチルベンゼン(EB)およびn-オクタン生成物への転化率パーセント、および1-オクテン転化率および反応器を通る供給流の液空間速度(LHSV)から計算した触媒の測定した1-オクテン転化活性が、表3に含まれている。

40

【表3】

表3.オレフィン水素添加-触媒構造体

触媒床の温度°C		V <sub>L</sub> (cm/s)	圧力 (psig)	LHSV (1/h)	H <sub>2</sub> /油 (NL/L)	スチレンから EBへ (%)	1-オクテンから n-オクタンへ (%)	1-オクテン 転化活性 (V/V/s)
頂部	底部							
供給流 I [10重量%のオレフィン]								
63.6	63.3	0.83	220	107	20	92.8	76.9	0.082
60.9	73.2	6.67	220	859	20	79.9	52.4	0.395
62.5	60.6	0.83	220	107	100	99.7	88.8	0.092
60.8	68.8	3.33	220	429	50	84.9	66.6	0.278
59.3	71.9	6.67	220	859	50	74.9	50.1	0.393
60.9	76.6	16.67	220	2147	50	58.3	29.2	0.557
61.1	72.3	6.67	110	859	50	68.2	37.6	0.279
59.3	71.9	6.67	220	859	50	75.0	50.1	0.393
61.2	72.7	6.67	350	859	50	70.6	53.2	0.435
供給流 II [1重量%のオレフィン]								
61.8	62.9	0.83	220	107	20	99.7	94.4	0.088
61.3	64	6.67	220	859	50	97.1	84.8	0.480
60.8	63.5	16.67	220	2147	50	81.6	65.9	0.721

10

20

30

40

50

## 【0059】

この試験の過程で観察した水素添加転化率および触媒活性は、予期せぬほど高い。例えば、反応器が比較的短い(30cm)にもかかわらず、いずれの供給流についても、0.83cm/sの液体線流速で、99%を超えるスチレン転化率が得られた。さらに、転化の程度は、反応器を通るLHSVが増加するにつれ減少するが、表3に列記した試験条件の全てについて、これらの水素添加に関して有効なワンパス転化率が得られた。それゆえ、多くの化学プロセスを工業規模で実施するために、モノリス触媒により、再利用コストが高くつくであろう微分反応器操作とは反対に、一体型すなわちワンパス水素添加反応器の操作が可能となる。

## 【0060】

上記のごとく試験したペレット化触媒および触媒構造体の根本的な水素添加活性の差は、さらに一層意外である。表1~3のデータは、具体例IIIの触媒構造体が、具体例IおよびIIのペレット床触媒について計算した1-オクテン水素添加活性よりも一桁から二桁大きい対応する活性を実証していることを示している。例えば、20NL/Lの供給H<sub>2</sub>/油比および約61の供給温度を用いて、約0.83cm/sの液体線速度レベルでは、ゲージ圧で220psi(約1.54MPa)の操作圧力で理想的な充填床反応器のオレフィン水素添加活性は、約0.0115s<sup>-1</sup>である。同様な条件下で、触媒反応器構造体は、0.088s<sup>-1</sup>の水素添加活性レベルで作動する。この触媒構造体についての触媒活性がこのように約7.6倍も増加したことは、ペレット化触媒よりわずかに優れた幾何学的表面積の利点(モノリスの2300m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>対ペレット床の1400m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)からは予測できなかった。これらのデータは、充填床反応器中のの活性触媒表面が十分に利用されていないという結論を裏付けている。

## 【0061】

具体例IV オレフィン水素添加 - 高のある触媒壁を持つ触媒構造体

直径が1cm、八ニカム通路の方向の長さが30cmの、円筒型八ニカム形状を持つ触媒構造体の支持モノリスを試験のために調製した。2つのモノリス形状を選択した。両方と

も、実質的に完全に多孔質ガンマアルミナからなるものであった。第1の形状は、400 c p s i (約64通路毎平方センチメートル)のセル密度で0.18mmの厚さの通路壁を境とする直径1mmの正方形通路を備えるものであった。第2の形状は同じ直径の正方形通路を備えるが、通路壁は厚さが0.71mmであり、セル密度は200 c p s i (約32通路毎平方センチメートル)であった。

【0062】

これらのハニカム支持体の多孔質壁には、2Mの硝酸ニッケル水溶液中にハニカムを浸漬し、この溶液からハニカムを取り出し、ハニカム通路を圧縮空気で洗浄し、約16時間に亘り100のオープン中で含浸ハニカムを乾燥させ、最後に、2時間に亘り400の炉内の空気中で乾燥したハニカムをか焼して、その中のニッケル塩を酸化ニッケルに転化することにより、活性な水素添加触媒を充填した。このようにして提供した完全に触媒化された400 c p s i (約64通路毎平方センチメートル)のハニカムは、ハニカムの壁構造全体に亘り分布する約9.3重量%のNiO添加量を持ち、多孔質壁は214 m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有していた。200 c p s i (約32通路毎平方センチメートル)のハニカムは9.0重量%の触媒添加量を持ち、その壁は190 m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有していた。

【0063】

これらのNi/アルミナ触媒を、具体例IIIに述べた方法を用いて水素添加活性について試験した。これらの触媒を評価するのに用いた液体供給流は、0.5重量%のスチレン、0.5重量%の1-オクテン、および99重量%のトルエンからなるものであった。試験の結果が以下の表4に示されている。実施した各水素添加運転に関して、で表した触媒床の頂部と底部で測定した温度、cm/sで表した反応器を通る液状反応体流の計算した平均線速度V<sub>L</sub>、p s i gで表した運転を行った反応器圧、H<sub>2</sub>/油比(炭化水素液体のリットル[L])に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル[NL])、スチレンと1-オクテンのそれぞれ水素添加されたエチルベンゼン(EB)およびn-オクタン生成物への転化率パーセント、および転化率および反応器を通る供給流の液空間速度(LHSV)から計算した触媒の測定した1-オクテン転化活性が、表4に含まれている。

【表4】

表4. オレフィン水素添加-嵩のある触媒構造体

触媒床の温度(°C)		V <sub>L</sub> (cm/s)	圧力 (psig)	H <sub>2</sub> /油 (NL/L)	スチレン からEBへ (%)	1-オクテンから n-オクタンへ(%)	1-オクテン 転化活性(V/V/秒)
頂部	底部						
400 cpsi の触媒							
61	74.5	0.83	220	100	99.5	92.9	0.073
61.2	65.9	1.67	220	50	95.9	89.4	0.125
61.4	66.2	3.33	220	50	96.3	89.9	0.254
60.9	70.8	6.67	220	50	91.0	80.2	0.360
58.4	73.2	16.67	220	50	74.9	58.3	0.486
200 cpsi の触媒							
60.1	60.7	0.94	220	44.4	97.7	92.6	0.082
58.9	62.4	1.61	220	51.8	96.4	91.1	0.130
61.8	68.9	6.47	220	51.5	83.1	77.3	0.320
62.7	70.6	15.1	220	55.3	79.6	62.7	0.496

【0064】

表4のデータを検討することにより分かるように、これらの触媒構造体について、0.83から15.0 cm/sの全液体線速度範囲に亘り、60%以上のワンパスオレフィン転

化率が得られた。これらのデータは、モノリスの壁構造中に存在する触媒の嵩を増すほど、触媒活性すなわち添加効率に関する利点が少なくなることも示している。したがって、液状反応体と触媒表面との接触効率は、これらの反応器における水素添加性能に影響を与える重要な要因であるようである。

## 【0065】

具体例V オレフィン水素添加 - 嵩のある触媒壁を持つ触媒構造体

具体例IVにおけるように、正方形通路を持つ円柱型ガンマアルミナハニカムモノリス基体をNi硝酸塩に含浸することにより、触媒構造体を調製した。選択した基体は、直径が1cm、円柱の長さが30cm、セル密度が100cps (約16通路毎平方センチメートル)、通路の壁厚が0.64mm、通路の直径が2mmであった。触媒の含浸後、触媒化モノリスは、9.0重量%のNiOの触媒添加量および187m<sup>2</sup>/gのBET表面積を有した。この触媒の形状は、その幾何学的表面積(GSA)が上述した具体例IIにおいて評価した理想的に充填されたペレット床触媒のものと非常に似ている。

10

## 【0066】

具体例IIに記載した方法により、0.5重量%のスチレン、0.5重量%の1-オクテン、および99重量%のトルエンを含有する液体供給流を用いて水素添加活性について試験した場合、以下の表5に述べた性能データが作成された。実施した各水素添加運転に関して、で表した触媒床の頂部と底部で測定した温度、cm/sで表した反応器を通る液状反応体流の計算した平均線速度V<sub>L</sub>、psigで表した運転を行った反応器圧、H<sub>2</sub>/油比(炭化水素液体のリットル[L])に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル[NL])、スチレンと1-オクテンのそれぞれ水素添加されたエチルベンゼン(EB)およびn-オクタン生成物への転化率パーセント、および転化率および反応器を通る供給流の液空間速度(LHSV)から計算した触媒の測定した1-オクテン転化活性が、表5に含まれている。

20

## 【表5】

表5. オレフィン水素添加-減少GSA触媒構造体

触媒床の温度(°C)		V <sub>L</sub> (cm/s)	圧力 (psig)	H <sub>2</sub> /油 (NL/L)	スチレン からEBへ (%)	1-オクテンから n-オクタンへ(%)	1-オクテン 転化活性(V/V/秒)
頂部	底部						
63.2	67.6	0.21	220	100	99.6	93.9	0.020
60.4	67.4	0.42	220	50	100.0	94.5	0.041
60.7	66.8	0.83	220	50	81.6	58.1	0.024
60.6	71.1	1.67	220	50	64.3	42.9	0.031
60.3	76.6	4.17	220	50	62.4	35.3	0.061
60.5	66.7	0.83	220	7.5	87.7	75.6	0.039
60.8	67.1	0.83	220	25	81.1	67.2	0.031
60.7	66.8	0.83	220	50	81.6	58.1	0.024
60.8	67	0.83	220	100	80.9	56.2	0.023
60.7	72.2	4.17	220	2.5	28.1	16.5	0.025
60.3	74.2	4.17	220	5	50.6	28.7	0.047
60.2	74.7	4.17	220	10	56.6	32.6	0.055
60.2	75.6	4.17	220	25	61.7	35.1	0.060
60.3	76.6	4.17	220	50	62.4	35.3	0.061

30

40

50

## 【0067】

表5データは、この触媒において、 $0.21\text{ cm/s}$ ほど低い通液線速度で、スチレンおよび1-オクテンの両方について、90%を超えたワンパス転化率を達成できていることを示している。観察された他の効果には、 $0.83\text{ cm/s}$ の液体線速度で供給流の $\text{H}_2$ /油比が増加するにつれ、オレフィン転化率がやや減少するが、 $4.17\text{ cm/s}$ でのより高い $\text{H}_2$ /油比ではオレフィン転化率は増加することがある。

## 【0068】

この触媒構造体の性能は、同様の液体線速度(それぞれ、 $0.42\text{ cm/s}$ および $0.47\text{ cm/s}$ )および同様の $\text{H}_2$ /油比( $50\text{ NL/L}$ )で比較した場合、具体例IIの理想化された充填ペレット床の性能よりも優れた明らかな利点を示す。これらの流速は、市販のペレット床反応器において用いられる流動と異なっていないが、それでも、この具体例Vの触媒構造体の水素添加活性( $0.041\text{ 1/s}$ )は、充填ペレット床反応器に見られる $0.0091\text{ 1/s}$ の活性レベルの4倍以上大きい。ここでも、この活性の利点は、触媒構造体反応器において維持される基体/液体触媒接触がより効率的であることに起因し得る。

10

## 【0069】

具体例VI 芳香族の飽和 - 嵩のある触媒壁を持つ触媒構造体

通路壁の厚さが $1.0\text{ mm}$ に増大し、通路形状が円形の通路断面に変化したことを除いて、具体例Vの基体と同じ形状を持つガンマアルミナハニカム基体を、具体例IIIの方法にしたがって酸化ニッケル触媒に含浸した。このように提供した触媒モノリスは、 $7.35$ 重量%の $\text{NiO}$ 触媒添加量および $175\text{ m}^2/\text{g}$ の $\text{BET}$ 表面積を有した。

20

## 【0070】

この触媒は、具体例IIIの方法により作製し、水素添加活性について試験したが、この場合、試験した活性は、芳香族化合物のトルエンの環状炭化水素のメチルシクロヘキサンへの転化率についてであった。活性試験には、様々な異なる反応条件下で多数の炭化水素混合物の水素添加が含まれ、各々の炭化水素混合物は、選択した比率のトルエン反応体を中にブレンドしたメチルシクロヘキサン基質を有してなるものであった。これらのブレンドを混合し、水素ガス供給流と共に予熱し、気体/液体混合物を、鋼製供給管を通して触媒モノリスに供給した。

30

## 【0071】

これらの試験結果が以下の表6に報告されている。実施した各水素添加運転に関して、で表した触媒床の頂部と底部で測定した温度、 $\text{cm/s}$ で表した反応器を通る液状反応体流の計算した平均線速度 $V_L$ 、 $\text{psig}$ で表した運転を行った反応器圧、 $\text{H}_2$ /油比(炭化水素液体のリットル[L])に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル[NL])、トルエン-メチルシクロヘキサン供給流の重量パーセントとしての供給流トルエン濃度、反応器を一回通ったときのトルエンのメチルシクロヘキサンへの転化率パーセント、および一次反応速度論の前提に基づいた、トルエン転化率パーセントおよび反応器を通る供給流の液空間速度(LHSV)から計算した触媒の見掛けのトルエン転化活性が、表6に含まれている。

## 【表6】

40

表6. トルエン飽和-触媒構造体

触媒床の温度(°C)		V <sub>L</sub> (cm/s)	圧力 (psig)	H <sub>2</sub> /油 (NL/L)	供給トルエン 濃度(%)	トルエン 転化率(%)	トルエン 転化活性(V/V/秒)
頂部	底部						
148	170	1.59	220	50	1.2	83.5	0.094
151	171	1.59	220	50	2.6	82.9	0.093
152	170	1.59	220	50	4.2	73.5	0.069
152	161	0.27	220	50	4.3	99.3	0.043
151	157	0.80	220	50	4.3	93.7	0.076
152	NA	1.59	220	50	4.3	73.5	0.069
148	NA	3.98	220	50	4.3	27.1	0.041
150	NA	0.80	220	25	4.3	88.1	0.056
151	157	0.80	220	50	4.3	93.7	0.076
151	NA	0.80	220	100	4.3	84.9	0.049
101	112	0.80	220	50	4.2	85.2	0.050
134	131	0.80	220	50	4.2	95.7	0.082
151	157	0.80	220	50	4.2	93.7	0.076
185	186	0.80	220	50	4.2	77.3	0.039
100	113	1.59	110	50	2.6	46.7	0.033
108	109	1.59	220	50	2.6	64.6	0.055
100	111	1.59	440	50	2.6	60.5	0.048

10

20

30

40

50

## 【0072】

表6のデータが示すように、一定の反応条件下では、トルエンの転化率の程度が、供給流中のトルエンの含有量と共に減少し、V<sub>L</sub>が上昇するにつれ(すなわち、触媒と供給量の接触時間が減少する)減少する。それにもかかわらず、1.59 cm/sのV<sub>L</sub>で、試験した全てのトルエン濃度レベルにおいて73%を超えるメチルシクロヘキサンへの転化率が達成された。転化率におけるある程度の変動は、圧力変化およびH<sub>2</sub>/油比における変化からのものであると観察された。転化率は、ほとんどの濃度で、試験範囲の高い温度や低い温度よりむしろ、中間で最大となるようであった。一般に、トルエン水素添加活性は、反応タイプの根本的な差のために、1-オクテン水素添加活性よりもずっと低いことが分かっているが、適切な温度と流速で高いワンパス転化率を達成する触媒の能力は明白である。

## 【0073】

この具体例のNiO/アルミナ触媒構造体(ハニカムモノリス)の水素添加活性と、トリックル・ベッド反応器中に充填された粒子形態の同じ触媒との間で比較した。この比較のために、この具体例のNiO/アルミナハニカムを粉碎し、篩にかけて、80~200メッシュの触媒粒子を作製し、次いで、この粒子を1時間に亘り400のオープン中でか焼して、残留炭化水素を除去した。次いで、か焼した触媒1.5ccを、具体例Iに記載したようにSiC粉末希釈物およびSiC端部栓を用いて、内径2cmの管状反応器中に充填した。

## 【0074】

この反応器の水素添加活性を、液相がメチルシクロヘキサン基質中に4.2重量%のトル

エンを有してなる気体/液体供給流を用いて試験した。この試験は、 $95 \text{ h}^{-1}$ の液空間速度、 $50 \text{ NL/L}$ の供給流 $\text{H}_2$ /油比、およびゲージ圧で $220 \text{ psi}$ (約 $1.54 \text{ MPa}$ )の反応器圧で、ある温度範囲に亘り行った。次いで、この試験結果を同じ反応器の動作条件下でこの具体例の触媒構造体を用いて得られた結果と比較した。

【0075】

この比較結果が図4に示されている。このグラフは、ある作動温度範囲に亘る反応器の作動温度に対する転化効率のプロットである。転化効率は、供給流中のトルエンのメチルシクロヘキサンへの転化率パーセントでプロットされている。図4の検討から分かるように、触媒構造体の転化活性は、180年未満の全ての反応器の温度で粉碎触媒の活性を著しく超えている。トリックル・ベッド反応器の活性が匹敵するようになるのは、この地点を超えた温度でのみである。

10

【0076】

具体例VII 芳香族飽和 - 嵩のある触媒壁を持つ触媒構造体(200 cpsi)

具体例VIのモジュールに似ているが、 $200 \text{ cpsi}$ (約32通路毎平方センチメートル)のセル密度、 $0.71 \text{ mm}$ の通路の壁厚および $1 \text{ mm}$ の通路の直径を持つ触媒構造体モジュールを試験のために調製した。具体例IVの触媒調製方法にしたがった。この触媒モノリスは、9.3重量%の $\text{NiO}$ の触媒添加量および $214 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有するものであった。

【0077】

この触媒構造体を、具体例IIIに記載した試験方法およびメチルシクロヘキサン基質中に4.5重量%のトルエンを有してなるトルエン-メチルシクロヘキサン液体供給流を用いて、水素添加活性について試験した。この試験により得られた結果が以下の表7に報告されている。実施した各水素添加運転に関して、で表した触媒床の頂部と底部で測定した温度、 $\text{cm/s}$ で表した反応器を通る液状反応体流の計算した平均線速度 $V_L$ 、 $\text{psig}$ で表した運転を行った反応器圧、 $\text{H}_2$ /油比(炭化水素液体のリットル[L])に対する標準温度および圧力での水素ガスのリットル[NL])、反応器を一回通ったときのトルエンのメチルシクロヘキサンへの転化率パーセント、およびトルエン転化率パーセントおよび反応器を通る供給流の液空間速度(LHSV)から計算した触媒の見掛けのトルエン転化活性が、表7に含まれている。

20

【表7】

30

表7.トルエン飽和-200cpsi触媒構造体

触媒床の温度(°C)		$V_L$ (cm/s)	圧力 (psig)	$\text{H}_2$ /油 (NL/L)	トルエン 転化率(%)	トルエン 転化活性(V/V/秒)
頂部	底部					
101	113	5.5	220	51	27.0	0.057
132	133	5.5	220	51	45.9	0.111
151	154	5.5	220	51	54.9	0.144
182	189	5.5	220	51	71.0	0.223
150	151	5.5	220	30	52.8	0.135
151	154	5.5	220	51	54.9	0.144
150	159	5.5	220	192	51.0	0.129
151	131	1.1	220	53	75.6	0.049
150	149	2.4	220	47	93.8	0.217
151	154	5.5	220	51	54.9	0.144

40

【0078】

50

この具体例VIIの触媒および具体例VIの触媒により示された活性の比較により、反応器の動作条件に依存して、より高いセル密度およびより小さな通路サイズを持つ触媒モノリスを使用することにより、約2から約10倍の水素添加活性の改善が実現できることを示唆している。

【0079】

もちろん、上述した記載および具体例は、単に本発明の説明目的であり、これまで記載した組成、プロセスおよび装置に変更を行うことは、添付した特許請求の範囲内で当業者が実施できるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】本発明に使用するのに適した反応器設計および触媒形状を示す

【図2】従来技術による供給流の流れモードを示す

【図3】本発明による触媒構造体を通る供給流の流れモードを示す

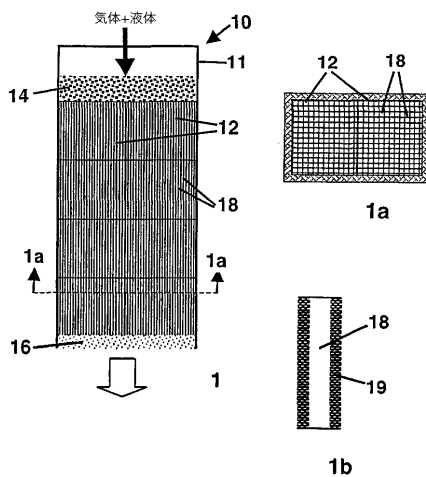
【図4】本発明による触媒構造体反応器および充填床反応器の効率を比較するグラフ

【符号の説明】

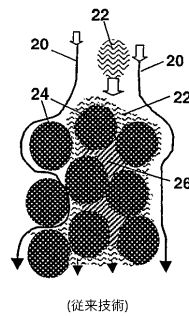
【0081】

- 10 反応器
- 12 ハニカムモノリス触媒
- 14 気液供給混合物
- 16 生成混合物
- 18 モノリス通路
- 20 水素ガス流
- 22 液滴
- 26 触媒ペレット

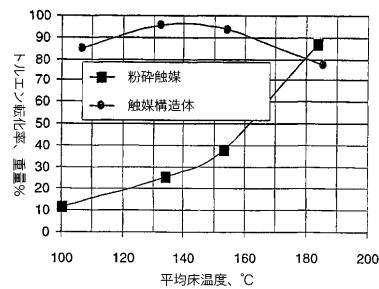
【図1】



【図2】



【図4】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
10 October 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/079128 A1

- (51) International Patent Classification: C07C 05/03, 05/08, 05/00, 13/465, 05/10
- (52) International Application Number: PCT/US02/04621
- (53) International Filing Date: 15 February 2002 (15.02.2002)
- (54) Filing Language: English
- (55) Publication Language: English
- (56) Priority Data: 09/822,159 30 March 2001 (30.03.2001) US
- (57) Applicant: CORNING INCORPORATED [US/AU]; 1 Riverfront Plaza, Corning, NY 14831 (US)
- (58) Inventor: LIU, Wei; 110 Fieldview Drive, Painted Post, NY 14870 (US)
- (59) Agent: VANDERSTERRE, Kees; Corning Incorporated, SP TI 3 1, Corning, NY 14831 (US)

(81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

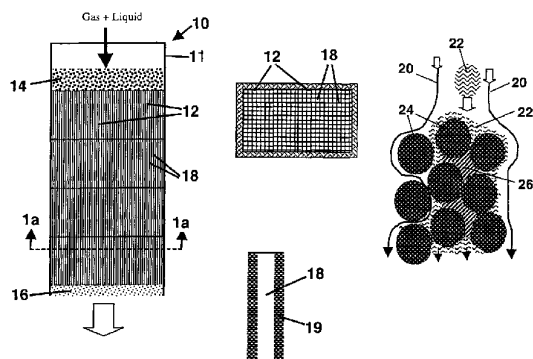
Published: with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/079128 A1

(54) Title: MINI-STRUCTURED CATALYST BEDS FOR THREE-PHASE CHEMICAL PROCESSING



(57) Abstract: Three-phase chemical hydrogenation reactions involving the processing of gas-liquid reactant feed streams (14) over "mini-structured" solid catalyst beds (12) formed e.g., of channeled honeycomb monoliths (18) incorporating solid catalysts (12) achieve reaction efficiencies suitable for effective integral reactor (10) operation by utilizing low superficial liquid linear velocities and high feedstream gas:liquid ratios; single-pass conversion efficiencies in excess of 50 %, typically 80-100 %, are achieved.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-1-

MINI-STRUCTURED CATALYST BEDS FOR THREE-PHASE CHEMICAL  
PROCESSINGBackground of the Invention

5

The present invention relates to the use of structured solid catalyst beds or monolithic catalysts for the efficient processing of gas/liquid feed streams, and more particularly to the processing of such feed streams to carry out hydrotreating and hydrogenation reactions at rapid rates and at high conversion efficiencies.

10

Fixed bed reactors packed with catalyst pellets in various forms, such as, beads, cylinders, wagon wheels, etc., have been widely used in the chemical processing and refining industries for hydrotreating and hydrogenation processes. Many of these processes are carried out as three-phase (gas-liquid-solid) processes wherein a gas/liquid feed stream is reacted over a solid catalyst. Hydrotreating is an important refinery process for the production of clean (low-sulfur) fuel from petroleum feedstocks, while hydrogenation is widely used for production of a variety of chemicals.

15

Commercial pellet bed reactors for carrying out such processes, commonly termed "trickle bed" reactors, typically operate in a gas/liquid co-current downflow mode, i.e., a mode wherein both the gas and the liquid reactants flow in the same direction (downwardly) through the catalyst bed. Superficial liquid linear velocities in such reactors, calculated from the length of the catalyst bed and the average transit time for liquid through the bed, are in the range of about 0.01 to 2cm/s. Trickle bed reactors have been successfully used in the industry for nearly half a century and represent a mature chemical processing technology. Refinements of this technology have involved optimizing catalyst size, shape, and packing method, and by tuning the operating regime, e.g., by employing somewhat higher liquid flow velocities. However, such improvements have been incremental in nature and have not resulted in major enhancements in the efficiencies of these processes.

20

25

Over the past two decades, a considerable amount of research effort has been devoted to the development of structured catalysts such as monolith or honeycomb

30

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-2-

catalysts. Honeycomb monoliths are widely used to support catalysts for the gas-phase processing of combustion engine exhaust gases in automotive catalytic converters. On the other hand, the use of monoliths for carrying out three-phase reactions involving the processing of gas/liquid feedstreams has been quite limited, these reaction systems  
5 being very different gas phase reaction systems.

Of course the low-pressure-drop advantage of honeycomb monolith catalysts is well recognized, and various studies of the behavior of such catalysts have been reported in the literature. However, low pressure drop is only one characteristic affecting catalyst performance in these structures and much attention has focused on  
10 trying to understand other reaction performance factors operating in monolithic catalyst beds supporting gas/liquid catalytic reactions. Certainly, from a reactor engineering point of view, three-phase catalytic reaction processes are far more complicated than gas-phase catalytic reactions such as occur, for example, in the monolithic catalysts used in automotive catalytic converters.

In "Catalytic Wet Oxidation Of Acetic Acid Using Platinum On Alumina Monolith Catalyst", *Catalysis Today*, 40 (1998) 59-71, Klinghoffer et al. tested the oxidation of acetic acid over Pt/alumina monolith catalysts in an air/water system. Irandoust and Gabney studied the competitive hydrodesulfurization and hydrogenation of thiophene/cyclohexene over CoMo/alumina monolith catalysts with a simulated  
20 mixture in "Competitive Hydrodesulfurization And Hydrogenation In A Monolithic Reactor", *AIChE Journal*, Vol. 36, No.5, 746-752 (1990).

Hatziantonlou et al. compared the hydrogenation of nitro-compounds over Pd/monolith catalysts to the same hydrogenation in a slurry reactor, but reported a lower reaction rate for the monolith reactor on a catalyst weight-for-weight basis (see  
25 "Mass Transfer And Selectivity In Liquid-Phase Hydrogenation Of Nitro-Compounds In A Monolithic Catalyst Reactor With Segmented Gas-Liquid Flow" *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25 (1986) 964-970). In "Selective Three-Phase Hydrogenation Of Unsaturated Hydrocarbons In A Monolithic Reactor" *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 11, 3019-3025 (1996), Smits et al. tested olefin hydrogenation reactions  
30 over Pd/monolith catalysts, and found the reaction rate constants to be highly dependent on liquid linear velocity through the catalyst.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-3-

What each of these studies have failed to address is the question of whether such structured catalyst beds have any conversion efficiency advantages over conventional catalyst beds when used in a manner consistent with current commercial catalyst usage. Thus a substantial question remains whether honeycomb monolith or other structured catalyst beds can in fact be useful replacements for the commercial catalyst beds presently used in trickle bed or other conventional gas/liquid reactors. This question of practical utility remains largely unanswered because much of the conversion data reported in the literature has been generated on a laboratory scale in small "differential" reactors, these providing low rates of one-pass conversion, in many cases below 50%. For economic reasons, large commercial reactors are often operated as "integral" reactors, i.e., reactors designed to provide one-pass conversion rates well above 50%, and in many cases near 100%. Unfortunately, it is not possible to extrapolate laboratory findings based on differential reactor data to integral reactor performance, because of the complexity of the reaction coupling and mass transfer interactions involved.

Another uncertainty relates to the fact that previously recorded laboratory results are often predicated on the operation of monolith reactors in the so-called Taylor flow regime. Taylor flow refers to a flow mode characterized by the movement of alternating liquid slugs and gas bubbles of approximately equal size through the channels of a honeycomb catalyst. Maintenance of Taylor flow typically requires reactor operation at relatively high liquid linear velocities (e.g., 30cm/s) and relatively low gas/liquid ratios (e.g., 0.5 V/V). Controlling feed stream flows to meet these requirements may not be feasible in plants designed for carrying out hydrotreating and hydrogenation processes on commercial scales.

Thus it remains to be determined whether structured catalysts such as honeycomb monoliths can provide any advantages over conventional catalyst beds in commercial reactors and, if so, for what reactions and under what reaction conditions can such advantages be secured.

#### Summary of the Invention

The present invention provides catalytic conversion processes useful for reactors containing "mini-structured" catalyst beds wherein three-phase chemical reactions such as hydrogenation and hydrotreating can be carried out with high efficiency at

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-4-

conversion rates of practical utility for one-pass or integral reactor systems. By "mini-structured" catalyst beds is meant catalyst beds that are divided into a number of small catalyzed reaction channels of hydraulic diameter in the order of 0.1 to 10mm, these being exemplified by honeycomb catalysts of appropriate channel size. In catalyst beds of this structure, the bulk gas and liquid reactant streams are streamlined or divided into separate, small reactant streams that each undergo catalytic reactions inside separate channels.

The reactors used in these processes generally employ and the gas/liquid process feed streams are streams wherein the gas:liquid (G:L) ratio is high. That is, the processes are carried out using relatively high gas flows and relatively low liquid linear velocities to convey the gas/liquid feed streams through the honeycomb catalysts.

More particularly, the invention includes an improved process for carrying out a gas-liquid reaction in the presence of a solid catalyst. In accordance with that process a gas-liquid feed stream comprising gas and liquid reactants is first conveyed through a monolithic structured catalyst bed. The catalyst is provided as a honeycomb or assembly of honeycombs of conventionally channeled structure, i.e., comprising a honeycomb body incorporating a plurality of parallel, open-ended channels running from a first or entrance face to a second or exit face of the body, through which channels the fluids to be treated may freely pass. The channels are formed or bounded by channel walls, these preferably being provided in the form of thin, criss-crossing or intersecting webs of solid material wherein or whereupon the solid catalyst for treating the fluid stream being treated is provided.

In carrying out the process of the invention, the liquid making up the gas-liquid feed stream is conveyed through the honeycomb channels at controlled, limited flow rates. Effective treatment requires that the liquid flow rate be adjusted to insure that the superficial linear velocity of the liquid through the catalyst will be in the range of about 0.01-10 cm/s. The superficial liquid linear velocity of the liquid through the honeycomb catalyst bed is defined in accordance with convention to be the quotient of the length of the catalyst bed divided by the average time required for a small segment of the liquid feed to traverse the bed.

While the liquid is traversing the honeycomb catalyst bed the gas component of the feed stream is conveyed through the bed in a quantity that will maintain a high

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-5-

gas:liquid (G:L) volume ratio in the channels of the honeycomb. Generally, the gas will be provided in a proportion sufficient to maintain a gas:liquid ratio that is in the range of about 1-4000 standard (Normal) liters of gas (NL) for each liter (L) of liquid present, i.e., a G:L ratio from 1:1 to 4000:1 NL/L. For the purpose of the present  
5 description a standard or Normal liter of gas is a volume of gas that would occupy one liter at the standard temperature and pressure of 20°C. and 1 atmosphere.

The processing conditions described are useful for carrying out a variety of three-phase reactions over monolithic honeycomb catalyst beds, but are particularly well suited for conducting hydrogenation or hydrotreating reactions using hydrocarbon  
10 feedstocks. A variety of unsaturated or substituted hydrocarbon compounds can be efficiently processed by this means. Treatable unsaturated hydrocarbons include the straight- or branched-chain alkenes or alkynes, as well as aromatic hydrocarbons and hydrocarbons incorporating unsaturated hydrocarbon functional groups. Substituted hydrocarbons include those comprising sulfur- or nitrogen-containing functional  
15 groups.

It is a particular advantage of the process of the invention that difficult measures to maintain Taylor flow conditions in the honeycomb channels are not required. Instead, one-pass conversion rates in excess of 50% and more typically in excess of 80 % of the theoretical conversion limit, are readily obtained for these hydrocarbon  
20 reactants regardless of whether Taylor flow is maintained or not, provided the process is conducted within the herein-prescribed ranges of liquid flow and G:L ratio. Thus these processes are suitable for use in single-pass or integrated reactor systems without the need for high recycle rates or supplemental processing equipment.

#### 25 Brief Description of the Drawings

The invention may be further understood by reference to the drawings, wherein:  
Figs. 1-1b illustrate a reactor design and catalyst configuration suitable for use  
in the invention;

30 Fig. 2 schematically illustrates a mode of feed stream flow in accordance with prior art;

Fig. 3 schematically illustrates a mode of feed stream flow through a structured catalyst in accordance with the invention; and

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-6-

Fig. 4 is a graph comparing the efficiencies of a packed bed reactor and a structured catalyst reactor in accordance with the invention.

#### Detailed Description

5 The particular reactor design to be selected for carrying out the process of the invention is not critical, but will be determined in large part by the chemistry of the particular reaction to be conducted and the environment in which the reaction is to be carried out. In each case, the details of reactor design can readily be selected through the routine exercise of ordinary skill based upon the particular reaction to be conducted,  
10 the physical plant design, and the feed stream input and product output constraints under which the reactor will be required to operate.

Figs. 1, 1a, 1b of the drawings schematically present partial views of a reactor utilizing a structured catalyst bed provided as a honeycomb monolith according to the invention, and the components thereof. Fig. 1 presents an elevational cross-section of  
15 the reactor (10) incorporating a catalyst packing consisting of an assemblage of honeycomb monolith catalysts 12. These catalysts are better shown in Fig. 1a which is a schematic top plan view of reactor 10 through cross-section 1a-1a in Fig. 1. These structured catalysts can consist of commercially available honeycomb catalyst materials or other catalyst modules having mini-structured configurations in accordance with the  
20 invention.

In reactor operation, a gas-liquid feed mixture 14 introduced into reactor enclosure 11 is distributed over the top of monoliths 12 and flows co-currently downwardly through the monolith channels 18 to produce a product mixture 16 at the base of the catalyst stack. Fig. 1b is an enlarged schematic view of one of the channels  
25 18 in structured catalyst 12, that channel being bounded by channel walls 19 comprising a catalyst for processing the feed mixture 14. The selection of the particular catalyst to be employed and the manner in which that catalyst will be arranged within the honeycomb monolith can again be routinely determined depending upon the materials to be processed and the processing conditions to be employed. The critical feature is  
30 that the gas and liquid reactant flows be largely confined within separate reaction channels that are catalyzed with solid catalysts. Thus transverse flow between channels is negligible or secondary to the main flow stream along the catalyst channels.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-7-

One example of a suitable monolith design includes an extruded honeycomb body composed of a substantially inert porous ceramic material such as cordierite, mullite, alumina or the like, on the interior channel walls of which is coating or dispersion of a suitable catalyst such as a transition metal or a catalytically active metal or combination of metals selected from Groups VIB, VIIB, VIII, and IB of the Periodic Table (CAS version). The selected catalysts may be deposited directly on the channel walls, or they may be carried on or within a porous supporting metal oxide washcoat or other carrier layer applied to the wall surfaces. Alternatively, the catalyst may be carried within the pore structure of the honeycomb, or the honeycomb walls themselves may be formed of an active catalyst. Honeycombs composed of transition metal oxides and other catalytically active materials are well known.

Three different classes of critical parameters determine the efficiency of reactors incorporating structured catalyst beds in accordance with the invention. Most important are (i) the gas and liquid flow conditions, particularly including the liquid linear velocity ( $V_l$ ) and gas/liquid ratio ( $G/L$ ), that are maintained within the catalyst channels, and (ii) the geometric parameters of the structured catalyst bed, including the hydraulic diameter ( $d_c$ ) of the channel openings, the thicknesses ( $t_{cat}$ ) of the catalyzed walls, the channel density ( $n_c$ ) of the structured catalyst, i.e., the number of channels per unit of catalyst cross-sectional area, the channel shape ( $\phi$ ), and the ratio of channel opening to channel length ( $\gamma$ ). Obviously the activity of the selected catalyst and the reaction conditions employed (temperature, pressure) are a third class of parameters governing reactor efficiency, but these are largely dependent on the specific chemical reactions being conducted. In contrast, the flow conditions and geometric parameters of the catalyst bed have been found to have more generic applicability and importance across a variety of different reaction types.

For most of the liquid hydrocarbon feedstocks amenable to three-phase processing through honeycomb catalysts the honeycomb channels will typically be sized to provide hydraulic diameters in the range of about 0.02-10 mm. Hydrogenation and hydrotreating reactions can be carried out in honeycombs wherein the channel hydraulic diameters are in the narrower size range of 0.1 to 5 mm. Channel openings in these size ranges are comparable in dimensions to the inter-particle void spaces in conventional packed catalyst pellet beds. Catalyst pellet sizes in the pellet beds

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-8-

conventionally used in industry are in the range from about 0.03 to about 0.25 inches. If the channel dimensions are too small, the channels can be plugged by particulates carried in by the feed stream or generated in situ during the treatment process. If the channels are too large, the geometrical surface area of the structured catalyst bed may be too low for efficient gas/liquid/catalyst contacting.

5 The thickness of the channel walls of commercially available honeycomb catalysts or catalyst supports will normally be in the range of about 0.01 to 5 mm. Wall thicknesses in the range of 0.1 to 2 mm are preferred, both for supporting supplemental catalyst coatings and for the production of honeycombs formed directly of catalytic materials.

10 The honeycomb cell density (number of channels per unit area of a honeycomb cross-section taken perpendicular to the axis of channel alignment) selected for the honeycomb monoliths to be used for processing may fall anywhere within the range of presently available honeycomb support structures. Cell densities in the range of 10-3000 channels per square inch (cps) are useful; cell densities in the range of about 25-15 400 cps are more widely available and quite suitable for most processes.

The ratios of channel diameter to channel length in these structured catalysts will generally be greater than about 10. If this ratio is too small, the performance of the structured catalyst bed begins to approach that of a randomly packed pellet bed in efficiency. Of course, the optimum ratio for any particular reactor environment will be determined by the ease of manufacture and cost of the particular structured catalyst module design employed and constraints that may be imposed by the requirements of reactor assembly, as well as by issues relating to the distribution of gas and liquid flows across the catalyst bed.

25 Reactors employing honeycomb catalysts for these reactions provide more efficient utilization of the available catalyst surface and volume than trickle bed reactors, as well as enhanced mass transfer of the gas and liquid reactants to the surfaces and into the bulk of the available catalyst. It has generally been perceived that catalyst surfaces in trickle bed hydrogenation reactors are fully or nearly fully wetted. This wetting behavior was thought to insure full utilization of the catalyst under flow conditions of practical interest, e.g., superficial linear liquid flow velocities of 1cm/s for conventional hydrogenation processes. See, for example, "Liquid-Solid Wetting

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-9-

Factor In Trickle-Bed Reactors: Its Determination By A Physical Method" by Pironti et al. in *Chemical Engineering Science*, 54 (1999) 3793-3800. As hereinafter more fully set forth, however, there are substantial problems with catalyst utilization in the trickle bed reactors conventionally used for hydrogenation and hydrotreating processes, problems which can be substantially overcome utilizing reactors with honeycomb catalysts in accordance with the invention.

One problem affecting the efficiency of packed pellet bed reactors employing catalyst pellets of typical size (e.g., 1/32" to 1/4" diameter), schematically illustrated in Fig. 2 (prior art) of the drawing, is that of blocked flow. As illustrated in Fig. 2, as hydrogen gas streams (20) and liquid droplets (22) enter a packed catalyst bed and move downwardly through a cluster of catalyst pellets (24), liquid coming into contact with the pellets spreads onto all available catalyst pellet external surfaces. The spreading liquid thus tends to fill voids among the catalyst pellets, and is preferentially trapped by capillary forces in inter-pellet void spaces of appropriate size and shape (26).

Wherever this occurs, the hydrogen gas streams must find other passages through the bed that are not blocked by bound liquid. Thus the portions of the liquid feed stream that become trapped in void spaces in the bed are relatively inaccessible to the reactant gas stream. This effectively reduces catalyst utilization, and at the same time increases the chance of secondary reactions, such as coking, that can occur in stagnant liquid zones due to the relative unavailability of hydrogen. Since it results from the way catalyst pellets are arranged in these reactors, this fundamental disadvantage is inherent in packed bed reactors. That is, even if an ideal uniform flow distribution is created at the entrance to the reactor, there is no way to maintain such uniformity as the gas and liquid flow randomly through the packed bed.

In contrast to packed bed reactors, a key advantage of reactors incorporating honeycomb or other structured catalysts is that bulk gas and liquid flows, even though divided into dimensions similar to the passages between catalyst pellets in a packed bed reactor, are much more resistant to trapping and stagnation. As schematically illustrated in Fig. 3 of the drawing, this results from the fact that liquids (22) coming into contact with the channel walls (25) of the catalyst tend to spread on channel surfaces, leaving free channel space available for gas streams (20) to pass through the catalyst bed. Thus liquid entrapment is unlikely and a more uniform distribution of

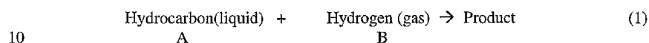
WO 02/079128

PCT/US02/04621

-10-

gases and liquids over the surfaces of the available catalyst is realized. At the same time, surface reactions and the tensile forces applied by the gas flow on the liquid film on the wall further facilitate liquid exchange, i.e., mass transfer from the bulk of the liquid onto the catalyst surface.

5 The relative performance characteristics of packed bed and honeycomb catalysts can be further analyzed in light of the reaction rate equations applicable thereto. Thus, for hydrogenation or hydrotreating reactions of the general form:



one can write:

$$15 \quad R_{app} = f_{L/S} \cdot A_{geo} \cdot \theta_{cat}(\phi_{Th}) \cdot f_{cat} \cdot \alpha \cdot k_{app,S} \cdot C_{A,S} \quad (2)$$

$$\phi_{Th} = l_{cat} \cdot \sqrt{\frac{k_{app,S}}{D_{eff}}} \quad (3)$$

$$k_{app,S} = k_S \cdot C_{B,avg} \quad (4)$$

20 wherein  $R_{app}$  is the apparent reaction rate in  $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ ;  $f_{L/S}$  is the fraction of the catalyst outer surface covered by the liquid reactant;  $f_{cat}$  is catalyst volume fraction;  $A_{geo}$  is the geometrical surface area of the catalyst in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ;  $\theta_{cat}$  is the effectiveness factor of the catalyst layer;  $\phi_{Th}$  is the Thiele modulus of the reaction in the catalyst;  $k_S$  is the intrinsic reaction rate constant;  $C_{A,S}$  is the concentration of reactant A at the catalyst outer surface in  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $C_{B,avg}$  is the kinetically averaged concentration of reactant B inside the catalyst in  $\text{mol}/\text{m}^3$ ;  $l_{cat}$  is the thickness of the catalyst layer on the honeycomb channel in m;  $k_{app,S}$  is apparent rate constant per second on the catalyst surface,  $D_{eff}$  is the effective diffusivity of reactant A in  $\text{m}^2/\text{s}$  in the catalyst; and  $\alpha$  is a unit conversion factor.

30 While the catalyst effectiveness factor  $\theta_{cat}$  would be expected to increase with decreasing catalyst thickness, in a honeycomb catalyst the catalyst volume fraction  $f_{cat}$  will decrease with decreasing wall thickness, so that no advantage in reaction activity on a reactor volume basis would be expected from thinning the catalyst. Of course, the

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-11-

geometrical surface area of the catalyst bed will increase with decreasing catalyst particle size or channel opening size, and it is known that small catalyst sizes are generally desirable if practically feasible. However, in the trickle bed reactor, use of small size of the catalyst is limited by hydrodynamics, and in honeycomb catalysts  
5 reducing the channel size increases the manufacturing cost and increases possibility of channel plugging.

Notwithstanding these factors, the use of honeycomb beds in hydrogenation reactions yields surprisingly high reaction rates even where the geometrical surface area and physical volume of the catalyst are not increased over those of packed pellet beds.  
10 Without intending to be bound by theory, the higher rates are presently attributed to (i) higher catalyst surface coverage by hydrocarbon liquid reactant A at any given moment and (ii) higher concentrations of both of reactants A and B on the catalyst surface at any given moment.

As to the advantage of liquid coverage, it can be seen from equation (2) above  
15 that the apparent reaction rate  $R_{app}$  is directly proportional to the liquid/catalyst contacting efficiency. And, while the liquid/catalyst contact process is clearly both dynamic and complex, it is thought that the simple geometry of the catalyst channel makes it more readily accessible than the packed catalyst pellets by the liquid fluid.

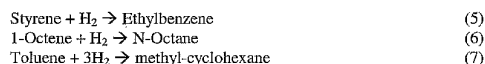
The reactant concentration advantage is thought to arise from the fact that the  
20 gas and liquid in the honeycomb catalyst are confined together within a relatively small reaction domain. Equation 4 above indicates that the reaction rate will be zero if either one of the two reactants is not available. In a honeycomb packing, the liquid hydrocarbon film on the channel walls of the honeycomb is continually replenished since capillary liquid trapping in pellet interstices does not occur. Further, the use of an  
25 appropriate level of hydrogen flow through the channels will facilitate the breakdown of the liquid hydrocarbon film so that concentrations of both liquid and gas reactants on the catalyst surface are maximized.

Two classes of hydrogenation reactions, i.e., olefin hydrogenation and toluene saturation, are representative of the types of reactions that can benefit from the practice  
30 of the present invention. Specific examples of these reactions are as follows:

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-12-



5 Olefin hydrogenation is a kinetically fast reaction and reaction efficiency depends largely on the nature of the contact between the unsaturated hydrocarbon liquid and the catalyst external surface. These reactions are representative of other hydrogenation reactions involving the saturation of unsaturated chemical bonds in non-aromatic molecular structures. Toluene saturation, on the other hand, is kinetically  
10 much slower than the olefin saturation, being representative of the hydrogenation of unsaturated chemical bonds in the aromatic molecular structure. In addition, more hydrogen molecules are required for the aromatic saturation than for the olefin saturation. Similar reactions include the saturation of mono-aromatic and poly-aromatic compounds, or aromatic sulfur compounds including thiophenes, benzothiophenes, and  
15 dibenzothiophenes.

The following illustrative examples show some of the advantages of invention for hydrogenation and hydrotreating reactions of the types hereinabove described.

Example I.(prior art) Olefin hydrogenation - Packed Bed (Trickle) Reactor

20 10cc of 1/8" Ni/alumina catalyst beads are loaded along with an SiC powder diluent into a tube reactor of 1 inch diameter. The SiC diluent consists of 40cc of 60 mesh SiC powder. Additional quantities of SiC powder being used to form supporting end plugs for the catalyst within the reactor.

25 The catalyst thus loaded is then pre-reduced by flowing hydrogen through the reactor at a reactor pressure of 220psig and a reactor temperature of 400°C for 10hours followed by cooling. After the hydrogen pre-treatment a liquid reactant consisting of 5% 1-octene, 5% styrene, and 90% toluene is combined with a stream of flowing hydrogen gas in a reactor delivery tube, the combined stream is pre-heated to a  
30 predetermined reaction temperature, and the heated stream is then introduced into the top of the reactor as a gas/liquid feed stream.

The feed stream thus introduced into the reactor is caused to flow downwardly through the reactor in a co-current flow mode, passing through the catalyst bed where

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-13-

the styrene and 1-octene are hydrogenated to yield a product stream comprising ethylbenzene and n-octane, respectively. This product stream is then cooled and separated into gas and liquid products, with the liquid product being analyzed to determine the conversion efficiency of the reactor.

The olefin conversions for each of 1-octene and styrene provided by this reactor under various reaction conditions are reported in Table 1 below. Included in Table 1 for each set of reaction conditions reported are the reactor pressure maintained during the run, in psig, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the liquid-hourly-space-velocity (LHSV) of the mixed feed stream through the reactor, the reactor temperature measured at the bottom of the catalyst bed, the percent conversions of the styrene and 1-octene to their respective hydrogenated products, and the calculated 1-octene conversion activity of the catalyst calculated from the 1-octene hydrogenation conversion percentage and the liquid-volume space velocity.

Table 1. Olefin Hydrogenation - Packed Bed Reactor

Reactor pressure (psig)	H <sub>2</sub> /Oil (NL/L)	LHSV (1/h)	Bed bottom Temp. (°C)	Styrene conversion (wt.%)	1-octene conversion (wt.%)	1-octene Conversion Activity (V/V/S)
220	50	12	74.2	90.6	72.0	0.0042
220	50	24	73.0	68.5	38.7	0.0033
220	50	48	60.6	43.0	16.8	0.0025
220	50	6	29.1	71.1	52.5	0.0012
220	50	12	31.3	50.3	29.4	0.0012
220	50	24	31.0	38.0	17.2	0.0013
220	50	48	30.9	30.3	9.0	0.0013
50	50	12	69.3	72.1	48.3	0.0022
110	50	12	67.4	77.5	62.3	0.0033
220	50	12	68.7	89.0	74.7	0.0046
220	12	12	66.2	82.9	52.3	0.0025
220	25	12	68.7	89.0	74.7	0.0046
220	50	12	70.6	90.2	81.4	0.0056

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-14-

The calculated 1-octene conversion efficiencies reported in Table I provide a convenient basis for comparing the hydrogenation performance of different catalyst loadings and catalyst configurations in reactors of common design. As the data in Table I suggest, conversion efficiency in this packed bed reactor design appears to increase somewhat with LHSV and decrease somewhat with decreasing temperature, if reactor pressure and feed H<sub>2</sub>/oil volume ratio are maintained the same. Also, under constant LHSV and nearly constant temperature conditions, conversion efficiency increases with pressure and feed H<sub>2</sub>/oil ratio.

Further information relating to the efficiency of pelletized hydrogenation catalysts for gas/liquid hydrogenation processing is provided by data from the testing of a reactor wherein the packing of the catalyst pellets is idealized to reduce flow channeling and other effects limiting reactor efficiency, in accordance with the following procedure.

#### 15 Example II - Olefin Hydrogenation - Ideal Packed Bed

Ni/alumina catalyst beads of the same composition and form as used above in Example I are packed individually into a 1/4-inch diameter stainless steel reactor tube approximately 12" long. The inner diameter of the tube (about 3mm) is only slightly larger than the pellet diameter, providing a column of single pellets with clearance for feed stream flow within the tube. The catalyst packing volume and void fraction for this arrangement are about 2.15 cc and 0.33, respectively.

The catalyst pellets are pre-reduced in situ with flowing hydrogen gas supplied at 220 psig and a temperature of 400°C for 10 hours. A mixed gas/liquid feed stream consisting of hydrogen gas and a blend of liquid hydrocarbon reactants is then introduced through a delivery tube into top of the reactor and flowed downwardly over the catalyst. The reactant blend is made up of 0.5 wt.% 1-octene, 0.5 wt.% styrene, and 99 wt.% toluene. The hydrogen and liquid are mixed in the delivery tube and preheated to a suitable reaction temperature prior to contact with the catalyst. Gas/liquid flows in this ideally packed reactor are restricted to a scale of about the catalyst bead size, and are relatively regular compared to the random and tortuous flow paths followed by reactants in a conventional trickle bed reactor.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-15-

The olefin conversions observed under various conditions in this reactor are reported below in Table 2. Included in Table 2 for each of the runs conducted are the temperatures measured at the top and bottom of the catalyst bed, in °C., the calculated average linear velocity of liquid reactant flow through the reactor, in cm/sec, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the liquid-hourly-space -velocity (LHSV) of the mixed feed stream through the reactor, the percent conversions of the styrene and 1-octene to their respective hydrogenated ethyl benzene (EB) and n-octane products, and the measured 1-octene conversion activity of the catalyst calculated from the 1-octene conversion percentage and liquid-hourly-space -velocity (LHSV) through the reactor. All reactions are carried out at a reactor pressure of 220 psig.

Table 2. Olefin Hydrogenation - Ideal Packed Bed

Bed temp. (°C)		V <sub>L</sub>	LHSV	H <sub>2</sub> /Oil	Styrene to	1-octene to	1-octene Conversion
Top	Bottom	(cm/s)	(1/h)	(NL/L)	EB (%)	n-octane (%)	Activity (V/V/sec)
63.7	67.2	0.12	13.9	20	55.4	48.7	0.0026
63.5	66.6	0.12	13.9	100	89.0	80.8	0.0064
61.5	64.5	0.47	55.7	5	42.4	35.8	0.0069
60.6	64.1	0.47	55.7	50	49.8	44.4	0.0091
61.1	66.1	0.83	97.5	20	40.7	34.6	0.0115
53	78.6	2.36	278.6	5	75.5	61.1	0.0731

As the data in Table 2 suggest, conversion and activity results for the ideally packed reactor design of Example II are generally more favorable than the results for the conventional trickle bed reactor design of Example I, if compared under similar reaction conditions and at similar flow rates. These results suggest that ineffective gas/liquid/catalyst surface contacting is a substantial factor limiting the efficiency of conventional trickle bed reactors.

As the data in Table II also suggest, hydrogenation activity of the ideally packed catalyst depends directly on the liquid velocity and hydrogen flow rate relative to the liquid flow rate through the reactor. For example, when the liquid feed rate is increased to raise the liquid velocity through the reactor by a factor of 7, i.e., from 0.12 cm/s to 0.83 cm/s, the 1-octene conversion slightly decreases but the apparent 1-octene

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-16-

conversion activity of the catalyst increases by approximately a factor of 4, i.e., from 0.0026 to 0.115 v/v/s.

5 Still further reactor performance advantages for hydrogenation and hydrotreating reactions are secured through the use of honeycomb packings to replace packed pellet beds, as shown in the following illustrative examples.

Example III. Olefin Hydrogenation - Structured Catalyst with Catalyst-Coated Wall

10 A structured monolithic catalyst of square-channeled honeycomb configuration, having a diameter of 1 cm and a length of 30 cm in the direction of channel orientation in the honeycomb, is prepared by impregnating an alumina-washcoated cordierite honeycomb substrate with a Ni nitrate solution. The washcoated monolith has a nominal channel diameter of 1mm, a channel wall thickness of about 0.2mm, and a channel density of 400cps measured in a plane transverse to the direction of channel orientation in the honeycomb. The thickness of the Ni/alumina catalyst layer after nickel impregnation of the washcoat is about 0.05mm.

15 To separate catalyst performance from feed stream distribution effects, a single channel on the catalyst module is isolated for testing purpose by plugging other channel openings on the top and bottom of the honeycomb with liquid-impervious cement. A stainless steel delivery tube of 1/8" O.D. is then mounted with the cement on the top of the isolated channel.

20 The catalyst module thus prepared is positioned within a tube reactor of 2 cm diameter surrounded by a bedding of SiC powder. The catalyst monolith is then pre-reduced in situ by flowing hydrogen through the reactor at 220 psig at 400°C for 10 hours.

25 After the catalyst has been thus prepared, a gas/liquid feed stream consisting of hydrogen gas and a blended hydrocarbon liquid reactant is delivered into the catalyst channel through the stainless steel delivery tube and flowed downwardly through the catalyst monolith. The gas and liquid mixture is preheated to a predetermined reaction temperature prior to contact with the catalyst. Following treatment over the catalyst, 30 the reactor effluent is cooled below room temperature and separated into off gas and

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-17-

liquid product. The liquid product is then analyzed to determine the extent of the hydrogenation of each of styrene to ethylbenzene and 1-octene to n-octane.

Several conversion runs utilizing a range of different reaction conditions are evaluated using this reactor, and two different liquid feed streams are used for these runs. Feed I consists of 5 wt.% 1-octene, 5 wt.% styrene, and 90 wt. % toluene, while Feed II consists of 0.5 wt.% styrene, 0.5 wt.% 1-octene, and 99 wt.% toluene. By increasing the feed stream flow rate into the reactor, conversion data over a range of liquid linear velocities and liquid hourly space velocities can be generated.

Typical results of this testing are reported in Table 3 below. Included in Table 3 for each of the runs conducted are: the temperatures measured at the top and bottom of the catalyst bed, in °C., the calculated average linear velocity of liquid reactant flow through the reactor, in cm/sec, the reactor pressure at which the run is carried out, in psig, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the liquid-hourly-space -velocity (LHSV) of the mixed feed stream through the reactor, the percent conversions of the styrene and 1-octene to their respective hydrogenated ethyl benzene (EB) and n-octane products, and the measured 1-octene conversion activity of the catalyst as calculated from the conversion percentage and liquid-hourly-space -velocity (LHSV) of the feed stream through the reactor.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-18-

Table 3. Olefin Hydrogenation - Structured Catalyst

Bed temp. (oC) Top	Bottom	V <sub>L</sub> (cm/s)	Pressure (psig)	LHSV (1/h)	H <sub>2</sub> /Oil (NL/L)	Styrene to EB (%)	1-octene to n-octane (%)	1-octene Conversion Activity(V/V/sec)
Feed I [10 wt.% olefins]								
63.6	63.3	0.83	220	107	20	92.8	76.9	0.082
60.9	73.2	6.67	220	859	20	79.9	52.4	0.395
62.5	60.6	0.83	220	107	100	99.7	88.8	0.092
60.8	68.8	3.33	220	429	50	84.9	66.6	0.278
59.3	71.9	6.67	220	859	50	74.9	50.1	0.393
60.9	76.6	16.67	220	2147	50	58.3	29.2	0.557
61.1	72.3	6.67	110	859	50	68.2	37.6	0.279
59.3	71.9	6.67	220	859	50	75.0	50.1	0.393
61.2	72.7	6.67	350	859	50	70.6	53.2	0.435
Feed II [1 wt.% olefins]								
61.8	62.9	0.83	220	107	20	99.7	94.4	0.088
61.3	64	6.67	220	859	50	97.1	84.8	0.480
60.8	63.5	16.67	220	2147	50	81.6	65.9	0.721

The hydrogenation conversion rates and catalytic activities observed in the course of this testing are unexpectedly high. For example, at a liquid linear flow velocity of 0.83 cm/s, styrene conversion rates in excess of 99% are obtained with either feed stream notwithstanding the relatively short (30) cm length of the reactor. Further, although the extent of conversion decreases with increasing LHSV through the reactor, significant one-pass conversions for these hydrogenations are obtained for all the testing conditions listed in Table 3. Thus for many chemical processes carried out on a commercial scale, monolithic catalysts enable integrated or one-pass hydrogenation reactor operation, as opposed to differential reactor operation that would incur large recycling costs.

The difference in the underlying hydrogenation activities of the structured and pelletized catalysts tested as above described is even more surprising. The tabular data in Tables 1-3 suggest that the structured catalysts of Example III demonstrate 1-octene hydrogenation activities that are from one to two orders of magnitude higher than the

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-19-

corresponding activities calculated for the pellet bed catalysts of Examples I and II. For example, at a linear liquid velocity level of about 0.83cm/sec using a feed H<sub>2</sub>/oil ratio of 20 NL/L and a feed temperature of about 61°C, the olefin hydrogenation activity of the ideal packed bed reactor at an operation pressure of 220 psig is about 0.0115 sec<sup>-1</sup>.  
5 Under similar conditions the structured catalyst reactor operates at an apparent hydrogenation activity level of 0.088 sec<sup>-1</sup>. This approximately 7.6-fold increase in catalyst activity for the structured catalyst could not be predicted from its small geometric surface area advantage over the pelletized catalyst (2300 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> for the monolith versus 1400 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> for the pellet bed). These data support the conclusion that  
10 the active catalyst surfaces of the pellets in the packed bed reactors are underutilized

Example IV. Olefin hydrogenation - Structured Catalyst with Bulk Catalyst Wall

15 Structured catalyst support monoliths of cylindrical honeycomb configuration, having a diameter of 1 cm. and a length of 30 cm in the direction of the honeycomb channels, are prepared for testing. Two monolith configurations are selected, both being composed substantially entirely of porous gamma alumina. The first configuration incorporates square channels of 1mm in diameter bounded by channel  
20 walls of 0.18 mm thickness at a channel density of 400 cpsi. The second configuration incorporates square channels of the same diameter, but the channel walls are 0.71 mm in thickness and the channel density is 200 cpsi.

The porous walls of these honeycomb supports are filled with an active hydrogenation catalyst by immersing the honeycombs in an aqueous 2 M nickel nitrate solution, removing the honeycomb from the solution and clearing the honeycomb  
25 channels with compressed air, drying the impregnated honeycomb in an oven at 100°C for about 16 hours, and finally calcining the dried honeycomb in air in a furnace at 400°C for 2 hours to convert the nickel salt therein to nickel oxide. The fully catalyzed 400 cpsi honeycomb thus provided has a NiO loading of about 9.3 wt.% distributed throughout the wall structure of the honeycomb, with the porous walls having a BET  
30 surface area of 214 m<sup>2</sup>/g. The 200 cpsi honeycomb has a catalyst loading of 9.0 wt.% and the walls have a BET surface area of 190 m<sup>2</sup>/g.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-20-

These Ni/alumina catalysts are tested for dehydrogenation activity utilizing the procedure set forth above in Example III. The liquid feed used to evaluate the catalysts consists of 0.5 wt.% styrene, 0.5 wt. % 1-octene, and 99 wt.% toluene. The results of testing are set forth in Table 4 below. Included in Table 4 for each of the hydrogenation runs conducted are: the temperatures measured at the top and bottom of the catalyst bed, in °C., the calculated average linear velocity  $V_L$  of liquid reactant flow through the reactor, in cm/sec, the reactor pressure at which the run is carried out, in psig, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the percent conversions of the styrene and 1-octene to their respective hydrogenated ethyl benzene (EB) and n-octane products, and the measured 1-octene conversion activity of the catalyst as calculated from the conversion percentage and liquid-hourly-space-velocity (LHSV) of the feed stream through the reactor.

Table 4. Olefin Hydrogenation - Bulk Structured Catalysts

Bed temp. (oC) Top	Bottom	$V_L$ (cm/s)	Pressure (psig)	H <sub>2</sub> /Oil (NL/L)	Styrene to EB (%)	1-octene to n-octane (%)	1-octene Conversion Activity(V/V/sec)
400 cpsi catalyst							
61	74.5	0.83	220	100	99.5	92.9	0.073
61.2	65.9	1.67	220	50	95.9	89.4	0.125
61.4	66.2	3.33	220	50	96.3	89.9	0.254
60.9	70.8	6.67	220	50	91.0	80.2	0.360
58.4	73.2	16.67	220	50	74.9	58.3	0.486
200 cpsi catalyst							
60.1	60.7	0.94	220	44.4	97.7	92.6	0.082
58.9	62.4	1.61	220	51.8	96.4	91.1	0.130
61.8	68.9	6.47	220	51.5	83.1	77.3	0.320
62.7	70.6	15.1	220	55.3	79.6	62.7	0.496

As is evident from a study of the data in Table 4, 60% or higher one-pass olefin conversions are obtained over the entire liquid linear velocity range from 0.83 to 15.0 cm/s. with these structured catalysts. The data also suggests that increasing the bulk of catalyst present in the wall structure of the monoliths offers little advantage in terms of catalyst activity or conversion efficiency. Therefore, again, the contacting efficiency between the liquid reactant and the catalyst surface appears to be the principal factor affecting hydrogenation performance in these reactors.

Example V. Olefin Hydrogenation - Structured Catalyst with Bulk Catalyst Wall

A structured catalyst is prepared by impregnating a square-channeled cylindrical gamma alumina honeycomb monolith substrate with a Ni nitrate solution as in Example IV. The substrate selected has a diameter of 1 cm and a cylinder length of 30 cm, with a channel density of 100 cpsi, a channel wall thickness of 0.64 mm, and a channel diameter of 2 mm. Following catalyst impregnation the catalyzed monolith has a catalyst loading of 9.0 wt.% NiO and a BET surface area of 187m<sup>2</sup>/g. This catalyst configuration is of because its geometric surface area (GSA) is very similar to that of the idealized packed pellet bed catalyst evaluated in Example II above.

When tested for hydrogenation activity using a liquid feed containing 0.5 wt.% styrene, 0.5 wt.% 1-octene, and 99 wt.% toluene in accordance with the procedure described in Example II, the performance data set forth in Table 5 below are generated. Included in Table 5 for each of the hydrogenation runs conducted are: the temperatures measured at the top and bottom of the catalyst bed, in °C., the calculated average linear velocity  $V_L$  of liquid reactant flow through the reactor, in cm/sec, the reactor pressure at which the run is carried out, in psig, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the percent conversions of the styrene and 1-octene to their respective hydrogenated ethyl benzene (EB) and n-octane products, and the measured 1-octene conversion activity of the catalyst as calculated from the conversion percentage and liquid-hourly-space-velocity (LHSV) of the feed stream through the reactor.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-22-

Table 5. Olefin Hydrogenation - Reduced GSA Structured Catalyst

Bed Temp. (°C)	$V_L$ (cm/s)	Pressure (psig)	H <sub>2</sub> /Oil (NL/L)	Styrene to EB (%)	1-octene to n-octane (%)	1-octene Conversion Activity (V/V/sec)	
Top	Bottom						
63.2	67.6	0.21	220	100	99.6	93.9	0.020
60.4	67.4	0.42	220	50	100.0	94.5	0.041
60.7	66.8	0.83	220	50	81.6	58.1	0.024
60.6	71.1	1.67	220	50	64.3	42.9	0.031
60.3	76.6	4.17	220	50	62.4	35.3	0.061
60.5	66.7	0.83	220	7.5	87.7	75.6	0.039
60.8	67.1	0.83	220	25	81.1	67.2	0.031
60.7	66.8	0.83	220	50	81.6	58.1	0.024
60.8	67	0.83	220	100	80.9	56.2	0.023
60.7	72.2	4.17	220	2.5	28.1	16.5	0.025
60.3	74.2	4.17	220	5	50.6	28.7	0.047
60.2	74.7	4.17	220	10	56.6	32.6	0.055
60.2	75.6	4.17	220	25	61.7	35.1	0.060
60.3	76.6	4.17	220	50	62.4	35.3	0.061

5 The data in Table 5 show that one-pass conversions above 90% for both styrene and 1-octene can be achieved in this catalyst at superficial liquid linear velocities as low as 0.21 cm/s. Other observed effects include a slight decrease in olefin conversion with increasing feed H<sub>2</sub>/oil ratio at a liquid stream velocity  $V_L$  of 0.83cm/s, but an increase in olefin conversions at higher H<sub>2</sub>/oil ratios at 4.17cm/s.

10 The performance of this structured catalyst also offers a clear advantage over the performance of the idealized packed pellet bed of Example II, when compared at similar liquid flow velocities (0.42cm/s and 0.47 cm/s, respectively) and similar H<sub>2</sub>/oil ratios (50 NL/L). these flow rates are not dissimilar to the flows employed in commercial pellet bed reactors, yet the hydrogenation activity of the structured catalyst

15 of this Example V (0.041 1/s) is more than four times the 0.0091 1/s activity level seen in the packed pellet bed reactor. Again this activity advantage can be attributed to the more efficient gas/liquid catalyst contact maintained in the structured catalyst reactor.

Example VI. Aromatic Saturation - Structured Catalyst with Bulk Catalyst Wall

5 A gamma alumina honeycomb substrate having the same configuration as the substrate of Example V, except for an increase in the channel wall thickness to 1.0 mm and a change in channel shape to a circular channel cross-section, is impregnated with a nickel oxide catalyst in accordance with the procedure of Example III. The catalyst monolith thus provided has a catalyst loading of 7.35 wt.% NiO and a BET surface area of 175m<sup>2</sup>/g.

10 This catalyst is configured and tested for hydrogenation activity in accordance with the procedure of Example III, but in this case the activity tested is for the conversion of the aromatic compound toluene to the cyclic hydrocarbon methylcyclohexane. Activity testing involves the hydrogenation of a number of hydrocarbon mixtures under a range of different reaction conditions, each hydrocarbon mixtures comprising a methylcyclohexane matrix into which a selected fraction of toluene reactant has been blended. The blends are mixed and preheated with a hydrogen gas feed and the gas/liquid mixture is supplied to the catalyst monolith via a steel delivery tube.

15 The results of these tests are reported in Table 6 below. Included in Table 6 for each of the hydrogenation runs conducted are: the temperatures measured at the top and bottom of the catalyst bed, in °C., the calculated average linear velocity  $V_L$  of liquid reactant flow through the reactor, in cm/sec, the reactor pressure at which the run is carried out, in psig, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the feed toluene concentration as a weight percentage of the toluene-methylcyclohexane feed, the percent conversion of toluene to methylcyclohexane in a single pass through the reactor, and the apparent toluene conversion activity of the catalyst as calculated from the percent toluene conversion and liquid-hourly-space -velocity (LHSV) of the feed through the reactor, based on the assumption of first order reaction kinetics.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-24-

Table 6. Toluene Saturation - Structured Catalyst

Bed temp. (°C)	$V_L$	Pressure	H <sub>2</sub> /Oil	Feed Toluene	Toluene	Toluene Conversion	
Top	Bottom	(psig)	(NL/L)	Concentration (%)	conversion (%)	Activity (V/V/sec)	
148	170	1.59	220	50	1.2	83.5	0.094
151	171	1.59	220	50	2.6	82.9	0.093
152	170	1.59	220	50	4.2	73.5	0.069
152	161	0.27	220	50	4.3	99.3	0.043
151	157	0.80	220	50	4.3	93.7	0.076
152	NA	1.59	220	50	4.3	73.5	0.069
148	NA	3.98	220	50	4.3	27.1	0.041
150	NA	0.80	220	25	4.3	88.1	0.056
151	157	0.80	220	50	4.3	93.7	0.076
151	NA	0.80	220	100	4.3	84.9	0.049
101	112	0.80	220	50	4.2	85.2	0.050
134	131	0.80	220	50	4.2	95.7	0.082
151	157	0.80	220	50	4.2	93.7	0.076
185	186	0.80	220	50	4.2	77.3	0.039
100	113	1.59	110	50	2.6	46.7	0.033
108	109	1.59	220	50	2.6	64.6	0.055
100	111	1.59	440	50	2.6	60.5	0.048

5 As the data in Table 6 suggest, under constant reaction conditions, the extent of toluene conversion decreases with its content in the feed and with increasing  $V_L$  (i.e., decreased catalyst-feed stream contact time). Nevertheless, at a  $V_L$  of 1.59cm/s, more than 73% conversion to methylcyclohexane is obtained at all toluene concentration levels tested. Some variations in conversion rate were also observed to result from

10 pressure changes and changes in the H<sub>2</sub>/oil ratio, and at most concentrations conversions appeared to be maximized at the intermediate rather than the high or low temperatures in the test range. In general, toluene hydrogenation activities are found to be much lower than the 1-octene hydrogenation activities due to the fundamental difference in reaction type, but the ability of the catalyst to achieve high one-pass

15 conversions at appropriate temperatures and flow rates is evident.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-25-

A comparison is made between the hydrogenation activity of the structured NiO/alumina catalyst of this Example (honeycomb monolith) and the same catalyst in particle form packed into a trickle bed reactor. For this comparison the NiO/alumina honeycomb of this Example is crushed and sieved to produce 80 -200 mesh catalyst particles and the particles are then calcined in an oven at 400°C at for one hour to remove residual hydrocarbons. A charge of 1.5 cc of the calcined catalyst is then loaded into a tube reactor of 2 cm internal diameter using an SiC powder diluent and SiC end plugs as described in Example I.

The hydrogenation activity of this reactor is tested using a gas/liquid feed wherein the liquid phase comprises 4.2 wt.% toluene in a methylcyclohexane matrix. The test is carried out over a range of temperatures at a liquid hourly space velocity of 95 hour<sup>-1</sup>, a feed H<sub>2</sub>/oil ratio of 50 NL/L, and a reactor pressure of 220 psig. The results of this test are then compared with the results obtained using the structured catalyst of this Example under similar reactor operating conditions.

The results of this comparison are shown in Fig. 4 of the drawing, which is a plot of conversion efficiency versus reactor operating temperature over a range of operating temperatures. Conversion efficiency is plotted in terms of the percent conversion of toluene to methylcyclohexane in the feed stream. As is evident from a study of Figure 4, the conversion activity of the structured catalyst significantly exceeds the activity of the crushed catalyst at all reactor temperatures below about 180°C. It is only at temperatures above this point that the activity of the trickle bed reactor becomes competitive.

Example VII. Aromatic Saturation - Structured Catalyst with Bulk Catalyst Wall (200 cpsi)

A structured catalyst module, similar to the module of Example VI but incorporating an alumina honeycomb of 200 cpsi cell density, 0.71 mm channel wall thickness and 1 mm channel diameter is prepared for testing. The catalyst preparation procedure of Example IV is followed, and the catalyzed monolith has a catalyst loading of 9.3 wt.% NiO and a BET surface area of 214m<sup>2</sup>/g.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-26-

This structured catalyst is tested for hydrogenation activity using the testing procedure described in Example III and a toluene-methylcyclohexane liquid feed comprising 4.5 wt.% toluene in a methylcyclohexane matrix. The results generated by that testing are reported in Table 7 below. Included in Table 7 for each of the hydrogenation runs conducted are: the temperatures measured at the top and bottom of the catalyst bed, in °C., the calculated average linear velocity  $V_L$  of liquid reactant flow through the reactor, in cm/sec, the reactor pressure at which the run is carried out, in psig, the H<sub>2</sub>/oil ratio (liters of hydrogen gas at standard temperature and pressure [NL] to liters of hydrocarbon liquid [L]), the percent conversion of toluene to methylcyclohexane in a single pass through the reactor, and the apparent toluene conversion activity of the catalyst as calculated from the percent toluene conversion and liquid-hourly-space-velocity (LHSV) of the feed through the reactor.

Table 7. Toluene Saturation - Structured 200 cpsi Catalyst

Bed Top	Bed Bottom	$V_L$ (cm/s)	Pressure (psig)	H <sub>2</sub> /Oil (NL/L)	Toluene conversion (%)	Toluene Conversion Activity (V/V/sec)
101	113	5.5	220	51	27.0	0.057
132	133	5.5	220	51	45.9	0.111
151	154	5.5	220	51	54.9	0.144
182	189	5.5	220	51	71.0	0.223
150	151	5.5	220	30	52.8	0.135
151	154	5.5	220	51	54.9	0.144
150	159	5.5	220	192	51.0	0.129
151	131	1.1	220	53	75.6	0.049
150	149	2.4	220	47	93.8	0.217
151	154	5.5	220	51	54.9	0.144

A comparison of the activities demonstrated by the catalyst of this Example VII and the catalyst of Example VI suggests that, depending on reactor operating conditions, improvements in hydrogenation activity by factors ranging from about 2 to about 10 are realized through the use of a catalyst monolith with a higher cell density and smaller channel size.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-27-

Of course, the foregoing descriptions and examples are merely illustrative of the invention, and numerous modifications of and variations upon the compositions, processes and apparatus hereinabove described may resorted to by those skilled in the art within the scope of the appended claims.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-28-

I claim:

1. A process for carrying out a gas-liquid reaction in the presence of a solid catalyst comprising  
5       conveying a gas-liquid feed stream through a monolithic structured catalyst bed consisting of a number of reaction channels catalyzed by solid catalysts; the liquid in the feed stream being conveyed through the catalyst channels at a superficial liquid linear velocity in the range of 0.01-10 cm/s and the gas in the feed stream being conveyed through the catalyst channels in a  
10       proportion providing a gas:liquid volume ratio G:L in the range of 1-4000 standard liters of gas/liter of liquid.
2. A process in accordance with claim 1 wherein the gas is hydrogen and the liquid contains at least one hydrocarbon compound selected from the group consisting of  
15       unsaturated hydrocarbons and aromatic hydrocarbons.
3. A process in accordance with claim 2 wherein the gas-liquid reaction is a hydrogenation reaction.
- 20    4. A process in accordance with claim 3 wherein the superficial liquid linear velocity is in the range of 0.1 to 5.0cm/s.
5. A process in accordance with claim 4 wherein the gas:liquid ratio is in the range of 10-500 standard liters/ liter.
- 25    6. A process in accordance with claim 5 wherein the monolithic structured catalyst bed is a honeycomb monolith incorporating a plurality of parallel channels having hydraulic diameters in the range of 0.02-10.0 mm.
- 30    7. A process in accordance with claim 6 wherein the hydraulic diameters are in the range of 0.1 to 5.0mm.

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-29-

8. A process in accordance with claim 6 wherein the parallel channels are bounded by channel walls having thicknesses in the range of 0.05 to 5.0mm
- 5 9. A process in accordance with claim 8 wherein the channel walls have a thickness in the range of 0.2 to 2.0mm.
- 10 10. A process in accordance with claim 6 wherein the parallel channels are present in a cell density in the range of 10-3000 channels per square inch (cps) of honeycomb cross-section perpendicular to the direction of the channels.
- 11 11. A process in accordance with claim 10 wherein the cell density is in the range of 25-400 cps.
- 15 12. A process in accordance with claim 1 wherein the structured catalyst bed comprises a honeycomb monolith comprising a ceramic honeycomb support and wherein the catalyst is provided as a catalyst dispersion on or within the walls of the honeycomb support.
- 20 13. A process in accordance with claim 12 wherein the catalyst dispersion is disposed within a porous coating on the honeycomb monolith.
- 14 14. A process in accordance with claim 1 wherein the structured catalyst is a honeycomb monolith composed of catalyst.
- 25 15. A process in accordance with claim 1 wherein the gas-liquid reaction is a hydrogenation reaction, the gas contains hydrogen, the liquid includes an aromatic hydrocarbon compound, the reaction is carried out at temperatures in the range of 100-500°C, and the reaction is carried out at pressures in the range of 5-1000 bar.
- 30 16. A process in accordance with claim 1 wherein the gas-liquid reaction is a hydrogenation reaction, the gas contains hydrogen, the liquid includes an olefin, the

WO 02/079128

PCT/US02/04621

-30-

reaction is carried out at temperatures in the range of 20-250°C, and the reaction is carried out at pressures in the range of 5-30 bar.

17. A process for carrying out a three-phase chemical reaction by passing a gas/liquid feed stream through a honeycomb catalyst bed wherein:
- 5           the three-phase chemical reaction is a hydrogenation reaction;  
          the gas contains hydrogen and the liquid includes an aromatic hydrocarbon compound;
- 10          the reaction is carried out at temperatures in the range of 100-600°C and pressures in the range of 5-1000 bar;
- the liquid is passed through the catalyst bed at a superficial liquid linear velocity in the range of 0.1 to 5.0cm/s;
- the gas:liquid ratio in the feed stream is in the range of 10-500 standard liters/liter; and
- 15          the reaction achieves at least 80% hydrogenation of the aromatic hydrogen compound.

18. A process for carrying out a three-phase chemical reaction by passing a gas/liquid feed stream through a honeycomb catalyst bed wherein:
- 20           the three-phase chemical reaction is a hydrogenation reaction;  
          the gas contains hydrogen and the liquid includes an olefin;
- the reaction is carried out at temperatures in the range of 20-250°C and pressures in the range of 5-30 bar;
- 25          the liquid is passed through the catalyst bed at a superficial liquid linear velocity in the range of 0.1 to 5.0cm/s;
- the gas:liquid ratio in the feed stream is in the range of 10-500 standard liters/liter; and
- the reaction achieves at least 80% hydrogenation of the olefin.

WO 02/079128

I/1

PCT/US02/04621

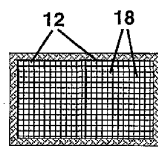
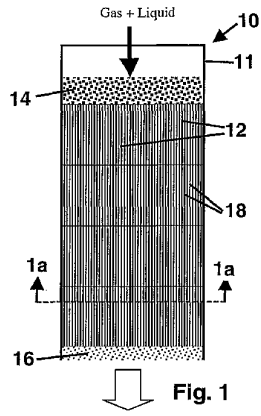


Fig. 1a

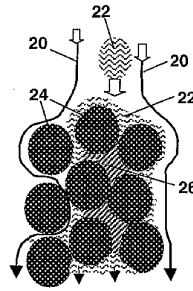


Fig. 2 (prior art)

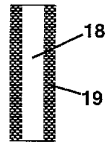


Fig. 1b

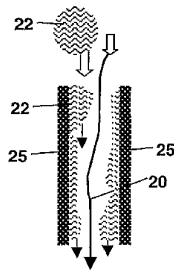


Fig. 3

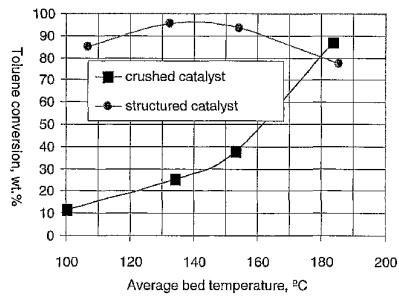


Fig. 4

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/04621																		
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>																				
IPC(7) : C07C 05/03, 05/08, 05/00, 13/485, 05/10 US CL : 423/659, 585/260, 262, 264, 266, 270, 275, 276, 277 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>																				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 423/659, 585/260, 262, 264, 266, 270, 275, 276, 277																				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched NONE																				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EAST search terms: hydrogenation, catalyst, hydrocarbon, olefin, honeycomb																				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>																				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	WO 00/42082 (HALUSKA et al) 20 July 2000, pages 1-16.	1-18																		
Y	EP 0319208 B1 (HARRISON et al) 15 April 1992.	1-4, 12-16 and 18																		
Y	US 5,817,901 (TRAMBOUZE et al) 06 October 1998, col. 3, line 49 - col. 4, line 31.	1-5 and 15-18																		
A	GB 1,216,456 (KEITH et al) 23 December 1970, pages 1-2.	1-3 and 16																		
Y	EP 0384905 B1 (BENGTSSON) 25 May 1994, pages 2-4.	6-9																		
Y	US 6,005,143 (MACHADO et al) 21 December 1999.	1-15 and 17																		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>†</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document published on or after the international filing date</td> <td>"Y"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)</td> <td>"Z"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	†	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)	"Z"	document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:	†	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																		
"E" earlier document published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified)	"Z"	document member of the same patent family																		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																				
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
Date of the actual completion of the international search 16 JUNE 2002	Date of mailing of the international search report 09 JUL 2002																			
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer JONAS N. STRICKLAND Telephone No. (703)808-0661																			

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)\*

## 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 13/18	C 0 7 C 9/15	
C 0 7 C 15/073	C 0 7 C 13/18	
C 1 0 G 45/46	C 0 7 C 15/073	
// C 0 7 B 61/00	C 1 0 G 45/46	
	B 0 1 J 23/74	3 2 1 M
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

Fターム(参考) 4G069 AA03 BA01B BA13B BC68B CC02 CC05 DA06 EA19 EA25 EB12X  
EB12Y EB14X EB14Y FA01 FA02 FA03 FB14 FB15  
4H006 AA02 AC11 BA21 BA55 BE20  
4H029 CA00 DA00  
4H039 CA19 CA40 CB10