

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4306451号
(P4306451)

(45) 発行日 平成21年8月5日(2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日(2009.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 8/06 (2006.01)

B O 1 J 8/04 (2006.01)

B O 1 J 33/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 C 5/333 (2006.01)

B O 1 J 8/06 3 O 1

B O 1 J 8/04 3 1 1 A

B O 1 J 33/00 B

C O 7 B 61/00 C

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-518710 (P2003-518710)
 (86) (22) 出願日 平成14年8月2日(2002.8.2)
 (65) 公表番号 特表2004-537403 (P2004-537403A)
 (43) 公表日 平成16年12月16日(2004.12.16)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/024614
 (87) 国際公開番号 W02003/013715
 (87) 国際公開日 平成15年2月20日(2003.2.20)
 審査請求日 平成17年4月4日(2005.4.4)
 (31) 優先権主張番号 09/923,658
 (32) 優先日 平成13年8月7日(2001.8.7)
 (33) 優先権主張国 米国(US)
 (31) 優先権主張番号 10/041,422
 (32) 優先日 平成14年1月8日(2002.1.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 595066733
 ズードーヘミー・インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、ケンタッキー州4023
 2-2370、ルイビル、ウエスト・ヒル
 ・ストリート1600、ピー・オー・ボッ
 クス32370
 (74) 代理人 100081352
 弁理士 広瀬 章一
 (72) 発明者 ウィリアムズ、デイビッド・エル
 アメリカ合衆国、ケンタッキー州4027
 2、ルイビル、レイク・リッジ・ドライブ
 8807

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非酸化脱水素触媒のラジアル反応器への充填

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気体または液体供給流の接触反应用ラジアル反応器(10)であって、
 前記供給流を前記ラジアル反応器(10)の中心に導く入口管(20)、および
 二つ以上のリング形状で垂直の材料層を備える縦型環状触媒床(40)を備え、
 触媒床(40)の外側のリング形状垂直層(60)内に活性触媒材料は配置され、触媒床(40)の
 内側のリング形状垂直層(50)内に不活性材料が収容され、
 入口管(20)を通して導入される供給流は、半径方向外側に、最初に内側のリング形状垂
 直層(50)を通過し、続いて外側のリング形状垂直層(60)を通過して分配される、
 ラジアル反応器。

【請求項 2】

不活性材料(50)にカリウム化合物が予め添加されている請求項 1 に記載のラジアル反応
 器。

【請求項 3】

カリウム化合物が酸化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、および重炭酸カリウ
 ムよりなる群から選ばれる、請求項 2 に記載のラジアル反応器。

【請求項 4】

添加されたカリウム化合物が不活性材料(50)の少なくとも0.1 重量%を占める、請求項
 2 または 3 に記載のラジアル反応器。

【請求項 5】

触媒材料(60)を収容した垂直層の厚みが、ラジアル反応器の中心から半径方向に測定して、少なくとも 4 インチ (10 cm) である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のラジアル反応器。

【請求項 6】

不活性材料(50)が α - アルミナ、セラミック材料またはモノリス構造物からなる、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のラジアル反応器。

【請求項 7】

ラジアル反応器内に収容されているリング形状垂直層の全体の厚みが少なくとも 18 インチ (45 cm) である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のラジアル反応器。

【請求項 8】

活性触媒材料(60)が複数の活性触媒生成物からなり、その触媒生成物の少なくとも 2 つが異なる性能特性を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のラジアル反応器。

【請求項 9】

アルキル芳香族化合物の供給流をラジアル反応器(10)に通すことからなる、アルキル芳香族化合物供給流の非酸化脱水素方法であって、ラジアル反応器が

前記供給流を前記ラジアル反応器(10)の中心に導く入口管(20)、および

二つ以上のリング形状で垂直の材料層を備える縦型環状触媒床(40)を備え、

触媒床(40)の外側のリング形状垂直層(60)内に活性触媒材料は配置され、触媒床(40)の内側のリング形状垂直層(50)内に不活性材料が収容され、

入口管(20)を通して導入される供給流は、半径方向外側に、最初に内側のリング形状垂直層(50)を通過し、続いて外側のリング形状垂直層を通過して分配される、
アルキル芳香族化合物の非酸化脱水方法。

【請求項 10】

不活性材料(50)にカリウム化合物が予め添加されている請求項 9 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明が属する技術分野は、ラジアル反応器(radial reactor)に収容された非酸化脱水素触媒床の組成物であり、ここで非酸化脱水素触媒床は非酸化脱水素触媒材料層と不活性材料層とを備え、不活性層はカリウム化合物を含有していてもよい。より具体的には、本発明は非酸化脱水素反応のラジアル反応器の非酸化脱水素触媒床に関し、ここで、触媒床は内側と外側の 2 つのリング形状(環状)の層に分かれていて、触媒材料は外側の層に配置され、カリウム化合物を含有していてもよい不活性材料は内側の層に配置される。

【背景技術】

【0002】

ラジアル反応器は多数の異なる種類の接触反応に利用されている。例えば、ラジアル反応器は、米国特許第4,880,603号および第5,250,270号に開示されているように、アンモニア合成プラントに利用されている。

【0003】

ラジアル反応器とそれらのラジアル反応器の内部の供給流の流れパターンの各種の設計が、アンモニア・カザレ社(Ammonia Casale S.A.)が所有する特許といった多くの特許に開示されてきた。そのようなラジアル反応器内で起こる反応は一般に、アンモニア合成またはメタノール合成のような不均質系合成反応である。反応器とその触媒床は、ラジアル反応器の内部の触媒床を通る供給流の各種の流れパターンを促進するように設計される。ラジアル反応器は、例えば米国特許第5,756,048号、第5,006,316号、第4,963,338号、第4,952,375号、第4,904,453号、第4,755,362号、第4,769,220号、第4,405,562号および第4,372,920号に開示されている。

【0004】

ラジアル反応器が利用される一般的な工業的な化学プロセスは炭化水素類の脱水素である。炭化水素の脱水素プロセスは、従来技術において十分に説明されており、非環式およ

10

20

30

40

50

び芳香族の両方の炭化水素が対応する飽和度の低下した炭化水素生成物に転化される。このような脱水素プロセスの最も良く知られた一つがアルキル芳香族化合物、特にエチルベンゼンのスチレンへの転化である。このプロセスでは、エチルベンゼンを酸化鉄のような脱水素触媒上において高温で反応させてスチレンを生成させる。エチルベンゼンからスチレンへの脱水素プロセスとその反応に使用する触媒は、米国特許第6,096,937 号に開示されている。米国特許第4,551,571 号も参照。

【 0 0 0 5 】

エチルベンゼンからスチレンへの工業的な転化プロセスは、単一の反応器ではなく、一連の非断熱のラジアル反応器内で行われるのが普通である。スチレンの生産に利用されるラジアル反応器は米国特許第3,475,508 号、第3,515,763 号、および第3,918,918 号に開示されている。これらのラジアル反応器は、一般に細長い円筒形の縦型構造物であって、直径が5 ~ 20フィート(150 ~ 610 cm) またはそれ以上、長さが5 ~ 約100 フィート(150 ~ 3050 cm)またはそれ以上にわたる非常に大型のものとなりうる。ラジアル反応器の設計例は特公昭49 - 33971 号および49 - 39972 号に添付の図面に開示されている。ラジアル反応器内でのエチルベンゼンからスチレンへの転化方法および装置は、米国特許第5,358,698 号および第4,039,601 号にも開示されている。

【 0 0 0 6 】

複数のラジアル反応器を含む反応器系が、単一のラジアル反応器の使用が示すのに比べて、より高い炭化水素の転化率を生じ、かつより高い製品収率を与えることがあることは従来より認められてきた。そのため、時には3個以上のラジアル反応器が再加熱手段と共に直列フローの向きで配置され、再加熱手段は反応に熱を加えるため反応器の内部および反応器の間の両方に位置させうる。

【 0 0 0 7 】

従来の普通のラジアル反応器は、ラジアル反応器アセンブリの中心に位置する入口を備える。反応用の触媒はその反応器アセンブリ内の1または2以上のベッド(触媒床)の内部に配置され、触媒床は一般に、反応器の中心コアの外側に位置するリング形状の垂直(縦型)空間を占める。供給流は前記入口から反応器の中に入った後、半径方向外向きに流れて、垂直触媒床の中に収容されている触媒材料を通過し、触媒床の外側に形成されているが反応器アセンブリの内部にある開口した環状空間に出る。最終的に、供給流は、例えば、米国特許第3,898,049 号に示されているように、出口の方に流れる。

【 0 0 0 8 】

この基本設計の変更が、米国特許第5,358,698 号に開示されているように考慮されてきた。そのような変更配置の目標は、選択性および活性といった触媒の或る種の性能および操業特性を向上させることである。「選択性」とは、触媒が目的生成物をより高レベルで選択的に生成し、望ましくない生成物をより低いレベルで生成する能力である。例えば、エチルベンゼンからスチレンへの転化においては、選択性が高いほど、スチレンをより高レベルで生成し、各種副生物の生成量はより低レベルとなる。「活性」は、供給原料が触媒上を1回通る間に触媒がエチルベンゼンのどれだけの割合を転化させるかの能力である。活性が高いほど、より大きな割合のエチルベンゼンが転化される。

【 0 0 0 9 】

エチルベンゼンからスチレンへの転化は吸熱反応であり、適当なレベルの活性を維持するにはプロセスに熱を加える必要がある。従って、エチルベンゼンの流量は、それが触媒床を横断して通過する間に許容できる選択性と活性を維持するように制御しなければならない。従って、反応器の触媒床を通る供給流の液時空間速度(LHSV)を調節しなければならない。LHSVは一般に反応器アセンブリの触媒床の厚みに関係なく所定の値に維持される。

【 0 0 1 0 】

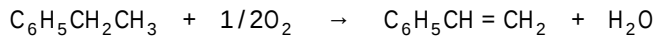
触媒材料の選択性と活性は経時的に低下する。複数の反応器を用いてこの問題を克服してきた。このような反応器に対する一つの提案設計例が米国特許第6,096,937 号に開示されている。

【 0 0 1 1 】

エチルベンゼンの脱水素反応には全く異なる 2 種類の認められてきた方式がある。慣用的な脱水素反応（非酸化脱水素）は酸化鉄触媒を用いて行われ、供給流中に酸素を存在させる必要はない。

【 0 0 1 2 】

より利用が少ない別の方式の脱水素反応は酸化脱水素であり、この場合には供給流はエチルベンゼンと酸素の供給源とを含有する。この第 2 の方法では、供給流は酸化脱水素触媒上を通過させ、酸化反応が起こって熱が発生する。この反応は一般に次式により表される：



10

酸化脱水素反応は発熱性で不可逆である。酸化脱水素反応は、例えば、米国特許第 5,510,553 号および第 4,777,319 号に開示されている。この方法はまた、Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technologies, 第 22 巻、978 頁 (1996) にも解説されている。

【 0 0 1 3 】

また、UOP 社は、米国特許第 5,043,500 号において、3 つの従来の脱水素触媒床と合わせて利用した 2 つの酸化脱水素触媒床を備えるラジアル反応器システムを用いてエチルベンゼンを含む反応混合物を酸化的に再加熱する方法を開示した。この特許の方法では、酸化触媒床 (64) を、やはり同じ反応器内に収容されている脱水素触媒 (66) の隣りに垂直層の触媒床として物理的に配置する。UOP 社は 1、2、またはそれ以上の酸化触媒床の使用を開示した。Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technologies, 第 22 巻、978-980 頁 (1996) も参照。

20

【 0 0 1 4 】

従来の「非酸化」脱水素反応は一般にラジアル反応器を使用するが、例えば、米国特許第 2,866,790 号および第 2,866,791 号に開示されているように、少量のカリウムとクロムを含有する従来の酸化鉄触媒といった単一の脱水素触媒だけを通常は利用する。非酸化脱水素用の各種の触媒が米国特許第 6,191,065 号にも開示されており、その内容を参考としてここに援用する。

【 0 0 1 5 】

反応器内でのエチルベンゼンからスチレンへの転化に使用される従来の非酸化脱水素触媒は、一般に普通に使用される間に徐々に失活し、エチルベンゼン転化率の低下を生ずる。失活過程の一部として、触媒はカリウムを失う。脱水素反応中に、カリウムは入口側から出口側に向かって触媒床を横断して移行（マイグレーション）する。そのため、入口に最も近い位置にある触媒は最も大きな経時的なカリウム損失を示す。

30

【 0 0 1 6 】

非酸化脱水素反応中の脱水素触媒からのカリウムの損失の問題に対処するためにいくつかの試みがなされてきた。例えば、レイテオン (Raytheon) 社が所有する特許は、脱水素反応中にカリウムが低減した脱水素触媒を再生および安定化させる方法および装置を教えている。これらの特許としては米国特許第 5,461,179 号、第 5,686,369 号、第 5,695,714 号および第 5,739,071 号が挙げられる。これらの特許に開示された好ましい方法は、反応成分の供給流にアルカリ金属またはアルカリ金属化合物を連続的または断続的に導入することを含む。例えば、これらの方法の一つでは、少量の水酸化カリウムを反応供給流の中に連続的に蒸発させる。この水酸化カリウムを触媒と接触させる。これらの特許は、この転化で触媒の活性と選択性が改善されたと報告している。この方法は、約 0.01 ~ 約 100 ppm のアルカリ金属化合物を供給流に添加することを必要とした。アルカリ金属化合物の別の添加方法としては、化合物を乾燥固体粉末の形態で添加すること、および加熱された反応成分供給流の経路内に置いたアルカリ金属化合物を含有する固体の固まり（この固体の固まりは装置の操作中に徐々に蒸発する）を使用することが挙げられる。

40

【 0 0 1 7 】

エチルベンゼンの脱水素に使用されるラジアル反応器では、ガス（気体）供給流が反応器アセンブリの中心コアから半径方向に流れてラジアル反応器内に収容されたリング形状

50

の垂直触媒床の中に収容した触媒材料を通る。しかし、エチルベンゼンの非酸化脱水素を含む多くのこのような接触反応が温度感受性であるため、供給流に実際に触媒作用を及ぼす触媒床内の触媒材料の量はしばしば制限される。例えば、エチルベンゼンの脱水素用の非酸化脱水素ラジアル反応器では、触媒床のリング形状垂直層の中に収容した触媒材料の最初の4～15インチ(10～40 cm)程度の厚み部分だけが、エチルベンゼン供給流を有効に脱水素する。触媒床のこの部分はまた、脱水素反応中のカリウムの損失量も最大となる。反応は非断熱的であるので、エチルベンゼン供給流が触媒床を通過して18インチ(46 cm)程度進んだ時点までに、反応の活性が急激に減少するか、さらには消失してしまう程度まで供給流の温度は低下してしまう。さらに、エチルベンゼン供給流が厚い触媒床を通過する間にその温度が低下すると、望ましくない副生物の生成割合が高くなる。また、触媒床の厚みが大きいほど、供給流が触媒床を通過する際の圧力低下が大きくなる。

10

【0018】

大直径のラジアル反応器に収容された厚みの大きな触媒床中の触媒材料の性能における上記のような低下にもかかわらず、反応器の支持構造物とラジアル反応器それ自体の両方の建設費用が高くなることから、触媒床の厚みが小さくて背の高いラジアル反応器を建設するのではなく、触媒床の厚みが大きい背の低い(短い)反応器アセンブリを建設するのが普通になっている。背が低く、厚み(直径)の大きなラジアル反応器は、背がより高く、厚みの薄いラジアル反応器と同じ合計量の触媒材料を含んでいても、前者の背の低い厚みの大きな反応器の性能は、背が高いが直径の小さい反応器を使用する時ほど効率的ではない。

20

【発明の開示】

【0019】

従って、本発明の1目的は、従来の触媒組成物に比べてより高い選択性および/または活性を示す、新規または既存のラジアル反応器アセンブリの触媒床内に収容された触媒組成物を開示することである。

【0020】

本発明の別の目的は、従来の触媒材料を同じラジアル反応器に充填した時に受ける圧力低下に比べて、圧力低下が少なくなる新規または既存のラジアル反応器アセンブリの触媒床内に収容された触媒材料の組成物を開示することである。

【0021】

30

本発明のさらに別の目的は、同じ触媒床に充填された従来の触媒が生成する副生物に比べて望ましくない副生物の生成割合が低下した、新規または既存のラジアル反応器アセンブリの触媒床内に収容された触媒材料の組成物を開示することである。

【0022】

本発明のさらに別の目的は、新規または既存のラジアル反応器の内部を利用した触媒床内部の材料の充填であって、材料を触媒床内部の内側と外側に分かれたリング形状垂直層に充填し、内側の垂直層にはカリウム化合物を含有していてもよい概ね不活性の材料を充填し、外側の垂直層には活性な触媒材料を充填した材料充填を開示することである。

【0023】

40

本発明の別の目的は、アルキル芳香族化合物の供給流の非酸化脱水素に利用する新規または既存のラジアル反応器用の触媒床内部の材料の充填であって、材料が、ラジアル反応器の触媒床の外側のリング形状垂直層内に配置された脱水素触媒と、この触媒床の内側のリング形状垂直層内に配置された、カリウム化合物を含有していてもよい概ね不活性の材料との組合わせである、材料充填を開示することである。

【0024】

本発明の別の目的は、アルキル芳香族化合物の供給流をラジアル反応器内の触媒床に通すことを含む、新規または既存のラジアル反応器中のアルキル芳香族化合物供給流の新規な非酸化脱水素方法であって、触媒床が、触媒床の外側のリング形状垂直層内に配置された非酸化脱水素触媒と、この触媒床の内側のリング形状垂直層内に配置された、カリウム化合物を含有していてもよい概ね不活性の材料とを含む方法を開示することである。

50

【 0 0 2 5 】

上記およびその他の目的は、ここに開示された新規または既存のラジアル反応器の触媒床に収容された材料の組成物とそのようなラジアル反応器の充填および利用方法により達成されうる。

【 0 0 2 6 】

本発明は、気体または液体の供給流の接触反応、好ましくはアルキル芳香族化合物の非酸化脱水素反応、のためのラジアル反応器の触媒床に充填された材料組成に関し、ここで、ラジアル反応器は縦型（垂直式）の環状、リング形状触媒床を収容した普通のラジアル反応器アセンブリからなり、この触媒床内に充填された材料は、触媒床の第1のリング形状垂直層内に収容された活性触媒材料と、触媒床の第2のリング形状垂直層内に充填された不活性材料とを含む。好ましくは触媒材料は触媒床の外側のリング形状垂直層内に収容され、不活性材料は触媒床の内側のリング形状垂直層内に収容される。好ましくは、触媒材料を保持する垂直層の厚みが、約4インチ(10 cm) から約36インチ(90 cm)、より好ましくは約6インチ(15 cm) から24インチ(60 cm)、最も好ましくは約18インチ(46 cm) である。

10

【 0 0 2 7 】

1 好適態様において、不活性材料は、触媒反応を促進せず、またラジアル反応器内で起こる目的とする接触反応を妨害することもない材料からなる。また、内側のリング形状垂直層における不活性材料の使用が、供給流のさらなる圧力低下を生じないことも好ましく、最も好ましくは、触媒床が活性触媒材料だけを含有する場合に起こる圧力低下に比べて供給流の圧力低下の減少を生ずる。別の好適態様において、不活性材料は、活性触媒材料の粒度に似た粒度の α -アルミナもしくはセラミック材料またはモノリス構造物からなる。充填後の触媒床内部での触媒または不活性材料のいずれかの著しい移動がない限り、異なる粒度の材料を利用することもできる。

20

【 0 0 2 8 】

本発明はまた、アルキル芳香族化合物の供給流を触媒床を収容したラジアル反応器に通すことを含むアルキル芳香族化合物供給流の非酸化脱水素方法であって、触媒床が内側のリング形状垂直層と外側のリング形状垂直層とからなり、非酸化脱水素触媒材料が外側の垂直層内に充填され、不活性材料が内側の垂直層内に充填されている方法にも関する。

【 0 0 2 9 】

別の好適態様において、本発明は、気体または液体の供給流の接触反応、特にアルキル芳香族化合物の脱水素反応、用のラジアル反応器の触媒床に充填された材料組成に関し、ここで、ラジアル反応器は縦型の環状、リング形状触媒床を収容した普通のラジアル反応器アセンブリからなり、この触媒床内に充填された材料は、触媒床の第1のリング形状垂直層内に収容された活性触媒材料と、触媒床の第2のリング形状垂直層内に収容された、カリウム化合物が予め添加された概ね不活性（略不活性）の材料とを含む。触媒材料を触媒床の外側のリング形状垂直層内に収容し、カリウム化合物が予め添加された略不活性の材料は触媒床の内側のリング形状垂直層内に収容する。「カリウム化合物が予め添加された略不活性の材料」とは、活性触媒材料の正常な触媒作用中に活性な触媒材料から失われるカリウムの一部または全部を補充するにもかかわらず、反応中に触媒材料の物理的、化学的または性能特性に悪影響を与えない材料を意味する。

30

40

【 0 0 3 0 】

さらに別の好適態様において、この略不活性の材料は、カリウム化合物を予め添加して担持させた α -アルミナまたはセラミック材料からなる。カリウム化合物を予め添加したこの不活性材料の粒度は、好ましくは活性触媒材料のそれに近い。

【 0 0 3 1 】

本発明はまた、アルキル芳香族化合物の供給流を触媒床を収容したラジアル反応器に通すことを含むアルキル芳香族化合物供給流の非酸化脱水素方法であって、触媒床が内側のリング形状層と外側のリング形状層とからなり、非酸化脱水素触媒材料が外側の層内に充填され、カリウム化合物を担持させた略不活性の材料が内側の層内に充填されている方法

50

にも関する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明は、気体または液体供給流の接触反応に利用されるラジアル反応器(10)の内部の触媒床(40)内に充填された材料の組成に関する。この反応器(10)は、縦型（垂直）の環状触媒床(40)を収容した普通のラジアル反応器アセンブリ(15)を備え、この触媒床は、触媒床(40)の第1のリング形状層内に収容された活性触媒材料(60)と、触媒床(40)の第2のリング形状層内に収容された略不活性の材料(50)とで充填されている。別の態様では、カリウム化合物が不活性材料(50)に添加されている。好ましくは、第1および第2のリング形状層(50, 60)は、ラジアル反応器を図1に示すように位置させた設備に対して、ラジアル反応器内で垂直（縦）位置にある。

10

【0033】

本発明のラジアル反応器(10)の1態様を示す断面説明図である図1を参照すると、供給流は入口管(20)を通してラジアル反応器(10)の中心(30)に導入される。反応が好ましい非酸化脱水素反応である場合、炭化水素供給流はアルキル芳香族化合物、好ましくはエチルベンゼンを含む。この反応において、供給流はこれを過熱水蒸気と混合することにより加熱される。加熱された供給流は、図1に矢印で示されるように、ラジアル反応器(10)の入口管(20)に入り、触媒床(40)を半径方向に通過して分配される。

【0034】

本発明の触媒床(40)は、2以上の材料層からなり、好ましくは図1、2および3に示すように、反応器の触媒床(40)内に充填された2以上のリング形状の垂直層として配置された材料層からなる。（図1、2および3には、一対（2つ）の垂直層のみを示したが、3以上の層も本発明の範囲内である。材料層の他の配置も本発明の範囲内である。）2層の材料を触媒床(40)の内部に充填する場合、この2層は好ましくは活性触媒材料(60)の層と、カリウム化合物を含んでもよい略不活性の材料(50)の層とからなる。例えば、反応がエチルベンゼンの非酸化脱水素反応である場合、触媒床の一方の層はこの反応の活性触媒(60)からなり、もう1つの層は、この非酸化脱水素反応を妨害せず、カリウム化合物を含んでもよい略不活性の材料(50)からなる。

20

【0035】

各材料は、図1に示すように、ラジアル反応器(10)の内部に別個の垂直環状層として配置することが好ましい。米国特許第5,043,500号に示されているようなスクリーン、といった道具を用いて、2つの垂直層の材料の正式な分離を行うこともできるが、好適態様においては、2つの別個の材料層(50, 60)をラジアル反応器(10)内で互いに密着させる。この好ましい配置では、触媒材料と、カリウム化合物を含んでもよい略不活性な材料とのいくつかの混合が、これらの異なる材料間の境界領域で起こってもよいが、実質的な混合は好ましくない。

30

【0036】

材料は、図1に示すように、内側スクリーン(70)と外側スクリーン(80)とを用いて、ラジアル反応器(10)の触媒床(40)内の所定位置に保持される。

1好適態様において、触媒床(40)は、少なくとも2つの垂直材料層(50, 60)を含んでおり、材料層の少なくとも1つは活性触媒材料(60)であり、材料層の少なくとも1つは、カリウム化合物が添加されていてもよい不活性材料(50)である。活性触媒とカリウム化合物を含んでもよい略不活性な材料の多くの異なる組み合わせが本発明の範囲内である。例えば、アルキル芳香族化合物の供給流を非酸化脱水素するための好ましい態様では、高活性の非酸化脱水素触媒を触媒床(40)の外側の層(60)に配置し、カリウム化合物が添加されていてもよいセラミックまたは α -アルミナ材料といった略不活性の材料は、ラジアル反応器(10)の内側の層(50)内に配置する。

40

【0037】

触媒床(40)の外側のリング形状垂直層(60)に活性触媒材料を配置することにより、図3に示すように、供給流が触媒床(40)を通過する際に、予熱された高温の供給流に露出され

50

る触媒材料の全初期表面積が増大する。触媒層の全初期表面積が増大するのは、図 1、2 および 3 に示すように、ラジアル反応器(10)の中心(30)からの距離が長くなることにより、予熱された高温の供給流との反応のための触媒材料の垂直表面積が大きくなるためである。カリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料は反応を妨害せず、そしてより大きな表面積の触媒材料が供給流に露出されるので、触媒床(40)の内側のリング形状垂直層(50)にも触媒材料が充填される従来の触媒床に比べて、触媒床(40)全体の性能が向上する。

【0038】

ラジアル反応器(10)内のこの材料配置は、触媒床(40)に「有効に」利用される触媒材料の容積の増大もまた生ずる。ほとんどの反応では、触媒床(40)の中で利用される「有効」部分とは、触媒床(40)の厚みの最初の 4 インチ(10 cm) から約15インチ(40 cm) 程度にすぎない。本発明の触媒床の触媒充填の設計は、例えば図 3 に示すように、触媒材料の有効容積を触媒床(40)内でより外側にシフトさせているので、本発明の触媒床の設計を用いると、活性触媒材料の最初の 4 ~ 15インチ (10 ~ 40 cm)の範囲内に含まれる触媒材料の全容積は、触媒床(40)の内側のリング形状垂直層(50)に不活性材料を含んでいなかった触媒床の最初の 4 ~ 15インチ (10 ~ 40 cm)の中に存在するものより大きくなる。

【0039】

触媒材料と組合わせて、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料を利用するこの組合わせからは、別の改善も得られる。例えば、カリウム化合物を含有していてもよい不活性材料は、それが置換した触媒材料より物理的安定性が好ましくはより高いので、供給流が触媒床(40)を半径方向に通過する際の初期の圧力低下と触媒の老化に伴う圧力低下増大のどちらも減少する。液時空間速度 (LHSV) も増大する。

【0040】

この配置はまた、非常に厚い触媒床(40)での触媒材料の反応により生成することが多い、望ましくない副生物も低減させる。例えば、ラジアル反応器(10)をエチルベンゼンからスチレンへの非酸化脱水素反応に利用する場合、触媒床(40)内の温度は、供給流が触媒床(40)内の触媒材料を半径方向に通過するにつれて急激に低下する。温度が低くなると触媒材料は別の種類の反応を優先的に触媒作用するようになるので、供給流が触媒床(40)を通過する距離が長くなるほど、望ましくない副生物の生成量が増大する。触媒床(40)内の活性触媒材料の全厚みを減少させ、代わりに、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料で活性触媒材料を置換することにより、副生物の全生成量が低減する。この副生物の低減は、主反応が起こった後に供給流に曝される触媒材料の量が低減するために起こる。カリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料は、供給流の成分とは反応せず、ラジアル反応器(10)は閉鎖系であるため、供給流の温度は、カリウム化合物を含有していてもよい不活性材料を通過中は低下しない。触媒床(40)の全厚みを低減させることにより、従来の触媒床に比べて、低温になった供給流に露出される触媒が少なくなるので、望ましくない副生物の低減が起こる。

【0041】

略不活性の材料がカリウム含有化合物を含有する別の好ましい態様を利用する場合、得られる結果の 1 つは、触媒材料に連続的にカリウムが添加されて、非酸化脱水素反応中に触媒材料により失われるカリウムが部分的または全体的に置換されることである。脱水素反応に利用されてきた従来の触媒材料は、約 1 ~ 約20% のカリウムを含有する。非酸化脱水素反応中に、反応の最高温度は供給流の入口(20)に最も近い触媒材料の縁部付近にある。触媒材料の選択性および活性はこの位置で最高になるが、この触媒材料に含有させたカリウムも、この位置で最も急速にこの触媒材料から遠くに向かって移行し始めて、触媒材料の全体性能の低下を生ずる。

【0042】

これに対して、本発明によるカリウム化合物を含有する略不活性の材料および触媒材料のこの配置により、略不活性な材料の中に含有させたカリウムは、その不活性材料から活性触媒材料に向かって移行するので、触媒作用により触媒材料から失われたカリウムを置

10

20

30

40

50

換することができる。このカリウムの置換により、触媒材料は、カリウム化合物の添加がない触媒材料が示す期間より長い期間にわたってその触媒活性を保持することが可能となる。

【0043】

本発明の触媒床(40)の活性触媒材料層の厚みは、その触媒材料により触媒される反応の種類に応じて変動しうる。触媒材料がエチルベンゼンからスチレンへの非酸化脱水素に利用される1好適態様において、触媒材料の有効厚みは約4インチ(10 cm)から約48インチ(120 cm)、好ましくは約6インチ(15 cm)から約36インチ(90 cm)、最も好ましくは約18インチ(45 cm)から約24インチ(60 cm)である。ラジアル反応器(10)の触媒床(40)の厚みが接触反応のための触媒材料の望ましい有効厚みより大きい場合には、触媒床(40)内の残りの空間は略不活性の材料(これにカリウム化合物を添加してもよい)により充填される。従って、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料のリング形状垂直層(50)の厚みは、ラジアル反応器(10)内の触媒床(40)の全体厚みに依存し、かつ触媒材料により触媒される反応の種類にも依存して変動する。慣用の触媒床の厚みは約18インチ(45 cm)程度の薄さから4フィート(120 cm)またはそれ以上まで変動しうる。従って、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料の量は、有効反応に必要な触媒材料の量に依存して変動する。いずれにしても、触媒の量を4インチ(10 cm)から約48インチ(120 cm)までの最適範囲に低減することが有用であって、触媒床の全活性の向上を生ずる。

【0044】

図1に示したようなエチルベンゼンの脱水素反応の1好適態様において、外側のリング形状垂直層(60)に収容した脱水素触媒は、ズードヘミー社(Sud-Chemie Inc.)製のスチロマックス(Styromax)TM触媒(この触媒材料はほぼ酸化鉄と酸化カリウムとからなる)のような任意の従来の市販または商標つき脱水素触媒である。特に好ましい態様において、外側のリング形状垂直層(60)に収容する非酸化脱水素触媒材料は米国特許第6,242,379号、第6,191,065号および第6,177,602号(これらを参考としてここに援用する)に開示されている触媒から選択される。

【0045】

1好適態様において、本発明の非酸化脱水素触媒は、 Fe_2O_3 として計算して約30～約90重量%の酸化鉄、酸化物として計算して約1～約50重量%のアルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩もしくは重炭酸塩、ならびに約1000 ppm以下の貴金属からなり、ここで貴金属は好ましくはロジウム、白金、パラジウム、ルテニウムまたはイリジウムであり、前記重量%は触媒の全重量に基づく。より好ましくは、貴金属の存在量は約300 ppm以下である。パラジウム、レニウムおよびロジウムの場合、金属の量は好ましくは約100 ppm以下であり、最も好ましくは20 ppm未満である。好ましくは、非酸化脱水素触媒は助触媒として下記の1種または2種以上をさらに含有する： CeO_2 として計算して約0.5～約25重量%の酸化セリウム、 MoO_3 もしくは WO_3 として計算して約0.5～約10.0重量%の酸化モリブデンもしくは酸化タングステン、約0.2～約10.0重量%のアルカリ土類金属酸化物、好ましくは酸化マグネシウムもしくは酸化カルシウム。非酸化脱水素触媒の別の成分としては、 Cr_2O_3 として計算して約50 ppm～約4.0重量%の酸化クロム、および TiO_2 として計算して約10 ppm～約2000 ppmの酸化チタンを挙げることができる。この非酸化脱水素触媒はさらに、下記の1または2以上の元素の塩または酸化物を元素基準で計算して約0.1～約10.0重量%の量で含有しうる：アルミニウム、ケイ素、亜鉛、マンガン、コバルト、カドミウム、バナジウムおよび銅の単独または組合せ。

【0046】

特に有効な非酸化脱水素触媒は、 Fe_2O_3 として計算して約40～約90重量%の酸化鉄、アルカリ金属酸化物として計算して約5～約20重量%のアルカリ金属化合物、および約300 ppm以下の貴金属を含有し、ここで貴金属は好ましくはパラジウム、レニウム、ロジウム、ルテニウム、白金またはイリジウムである。パラジウム、レニウムおよびロジウムの場合、金属の存在量は好ましくは約100 ppm以下であり、最も好ましくは約20 ppm未満である。貴金属の供給源は元素状貴金属、好ましくは元素状パラジウム、元素状ロジウム、元

素状ルテニウム、元素状白金および元素状イリジウム、貴金属を含有する化合物、好ましくはパラジウムおよび／もしくはルテニウムおよび／もしくはロジウムおよび／もしくは白金および／もしくはイリジウムならびにそれらの組合わせを含有する化合物を含む群から選択される。非酸化脱水素触媒はまた、 MoO_3 もしくは WO_3 として計算して約0.5～約10.0重量%のモリブデンもしくはタングステン化合物、ならびに CeO_2 として計算して約4.0～約12.0重量%のセリウム化合物も含有することが好ましい。ここで、すべての重量%は非酸化脱水素触媒の全重量に基づく。上述したように、追加の助触媒をこの非酸化脱水素触媒に含有させてもよい。

【0047】

最も好ましい非酸化脱水素触媒は、 Fe_2O_3 として計算して約40～約90%の酸化鉄、約5～約20%のアルカリ金属化合物、好ましくは酸化カリウム、 CeO_2 として計算して約4.0～約12.0%の酸化セリウム、 MoO_3 もしくは WO_3 として計算して約0.5～約10.0%の酸化モリブデンもしくはタングステン、好ましくは酸化モリブデン、約0.2～約10.0重量%の酸化カルシウムもしくはマグネシウム、好ましくは酸化カルシウム、 TiO_2 として計算して約10 ppm～約1000 ppmの酸化チタン、 Cr_2O_3 として計算して約100 ppm～約2000 ppmの酸化クロム、ならびに約20 ppm以下の貴金属を含有し、ここで貴金属は好ましくはパラジウム、ルテニウム、ロジウム、白金および／もしくはイリジウムであり、その%は元素基準で計算している。この触媒に添加できる追加の成分としては、元素基準で計算して約0.1～約10.0重量%の量のアルミニウム、ケイ素、マンガン、銅、亜鉛、カドミウム、バナジウムおよびコバルトの酸化物が挙げられる。

【0048】

2種以上の非酸化脱水素触媒もラジアル反応器(10)の活性触媒材料層の内部に一緒に利用することができ、活性触媒材料層の全厚みがラジアル反応器(10)の全体の性能を急激に低下させない限り、各触媒が異なる垂直層を形成していてもよい。2以上の非酸化脱水素触媒の層を利用する場合、好ましくは触媒の少なくとも1種は残りの触媒の少なくとも1種と異なる性能および／または操業特性を有する。望まれる全体的な性能または操業特性に応じて、同じ触媒の異なる層を、異なる操業または性能特性を持つ別の触媒を挟むようにサンドイッチ状に配置してもよい。

【0049】

触媒床(40)内に利用しうる、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料は、触媒床(40)の中に収容した触媒材料の接触反応に有害な干渉を生じない材料から構成することが好ましい。このカリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料はまた、供給流の成分と反応して望ましくない副生物を生成すべきではない。さらに、このカリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料は、好ましくは触媒床(40)を通る全体の圧力低下を小さくする形状に形成される。さらに、このカリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料は、十分な圧潰強度を有するべきである。圧潰強度は好ましくは活性触媒材料の圧潰強度と同程度であるか、それより大きい。このカリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料はまた、充填のためには触媒材料に似た粒度および形状に形成されることが好ましいが、全体的な圧力低下を低減させるために、カリウム化合物を含有していてもよい不活性材料の個々の粒子を貫通する空隙の大きさや個数はより大きくすることができる。

【0050】

反応が非酸化脱水素反応である場合、略不活性な材料は、表面積が約0.1～約50 m^2/g 、好ましくは約1～約20 m^2/g の、 α -アルミナまたはセラミックモノリスを含むセラミック材料といった不活性材料であることが好ましい。不活性材料にカリウム化合物を添加すべき場合、選択する略不活性な材料は、適当な量のカリウム化合物を受容および吸着することができるものとすべきである。

【0051】

カリウム化合物を不活性材料に添加する場合、不活性材料に添加するカリウム化合物の量は、従来の触媒床の寿命の間にアルキル芳香族化合物の供給流の従来の反応操作中に非

10

20

30

40

50

酸化脱水素触媒から失われる実質的に全てのカリウムを置換（補充）するのに十分な量とすべきである。不活性のベース材料に添加しうるカリウム化合物の量は略不活性の材料の組成に依存し、時には著しく変動しうる。しかし、1好適態様において、不活性材料に添加されるカリウム化合物の量は、添加後に、重量で不活性材料の少なくとも約0.1 %、好ましくは約1～約40%、最も好ましくは約5～約20%を占めるべきである。

【0052】

不活性ベース材料に添加しうるカリウム化合物としては、酸化カリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウムおよび重炭酸カリウムまたは他の類似のカリウム化合物ならびにこれらの組合わせが挙げられる。塩素イオンは触媒に悪影響を及ぼすことがあるので、塩化カリウムは利用すべきではない。

10

【0053】

本発明の非酸化脱水素方法の1好適態様において、図1、2および3に示すように、非酸化脱水素触媒はラジアル反応器(10)の触媒床(40)の外側の垂直層(60)に充填し、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料は内側の垂直層(50)に充填して、ラジアル反応器(10)の内部に別個の垂直層を形成する。この好適態様において、外側の触媒材料の層(60)は厚みが少なくとも4インチ(10 cm)であり、好ましくは4インチ(10 cm)から約48インチ(120 cm)、最も好ましくは約6インチ(15 cm)から約36インチ(90 cm)である。触媒床(40)の残りの材料(50)は、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性の材料であり、好ましくは α -アルミナ、セラミック材料またはモノリス構造物である。

【0054】

20

材料がカリウム化合物を含有している場合、カリウム化合物は好ましくはカリウムの酸化物、水酸化物、炭酸塩または重炭酸塩から選ばれる。略不活性な材料の全てがカリウム化合物を含有することは必須ではない。しかし、活性触媒成分中に存在していたカリウム材料の予測損失量のかなりの部分を置換することができるように十分なカリウム化合物を不活性材料に添加すべきである。カリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料は、熱の供給源の最も近くに配置されるので、カリウム化合物が存在すると、不活性材料から活性触媒材料へのその移行が助長される。従って、ラジアル反応器内の活性触媒材料に含まれるカリウム材料の全量を置換するのに必要な量より過剰量のカリウム化合物が、脱水素触媒の活性および選択性の保持を助けるのに有用である場合もある。

【0055】

30

非酸化脱水素触媒とカリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料とをラジアル反応器(10)の触媒床(40)に充填した後、次に供給流、好ましくはアルキル芳香族化合物と水蒸気、をラジアル反応器(10)に流す。

【0056】

触媒床(40)に対して上記の材料組成を使用することにより、活性触媒材料のみを充填した約18～48インチ(45～120 cm)より大きな厚みの触媒床を持つ従来のラジアル反応器の性能に比べて、著しい性能上の利点が達成される。カリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料を設けた本発明の設計を用いると、触媒材料の寿命が長くなり、触媒材料の全体の選択性および活性が長期間にわたって向上する。また、本発明の設計では、外側のリング形状垂直層(60)に配置した触媒材料が、触媒床(40)内に触媒材料だけを利用した場合に比べて、より大きな表面積を供給流との反応のために提供する。これは、図3に示すように、ラジアル反応器(10)の中心(30)から半径方向外向きに遠く離れるほど、触媒床(40)の触媒材料部分の全表面積が大きくなるからである。また、適正な操作パラメータの供給流に曝される触媒材料の容積が最適化されるため、触媒材料のより大きな「有効」利用が図られ、触媒床(40)内の触媒材料のより高い性能を生ずる。さらに、カリウム化合物を含有していてもよい不活性材料の適切な粒度、形状および強度を選択することにより、供給流が触媒床(40)を通過する時の圧力低下の増大がなくなり、好ましくは圧力低下が少なくなる。また、有効LHSVが増大する。触媒材料がより有効に利用されるため、望ましくない副生物の生成量が低減する。最後に、カリウム化合物を含有していてもよい略不活性な材料に対する触媒材料の相対コストに応じて、ラジアル反応器の触媒床の中に充填

40

50

する触媒の全体コストが低減することがある。

【 0 0 5 7 】

以上に本発明の原理、好適態様および作用について説明した。しかし、以上の開示は制限ではなく例示と見なすべきであるので、ここで保護すべき本発明は開示した特定の形態に制限されると解してはならない。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 8 】

【図 1】 本発明のラジアル反応器の説明図。

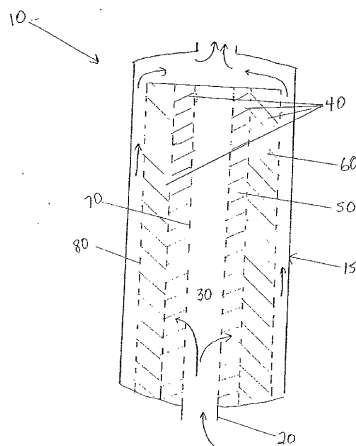
【図 2】 図 1 のラジアル反応器の平面図。

【図 3】 図 1 のラジアル反応器の触媒床の破断斜視図。

10

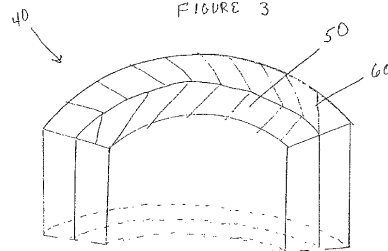
【図 1】

FIGURE 1



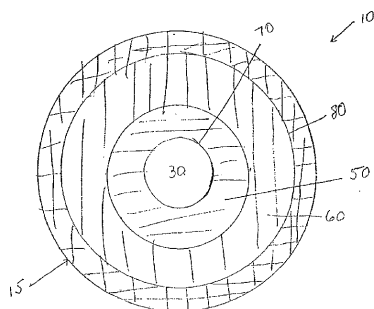
【図 3】

FIGURE 3



【図 2】

FIGURE 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 15/46 (2006.01) C 0 7 C 5/333
C 0 7 C 15/46

(72)発明者 ロキッキ、アンジェイ
アメリカ合衆国、ケンタッキー州40059、プロスペクト、フォックス・ハーバー・ロード73
02

(72)発明者 スミス、デニス・ジェイ
アメリカ合衆国、ケンタッキー州40299、ルイビル、ブラックウッド・ロード10708

(72)発明者 マンキン、カイル
アメリカ合衆国、ケンタッキー州40059、プロスペクト、ピンガム・ビュー・コート9118

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 米国特許第03620685(US,A)
特表平08-512320(JP,A)
国際公開第00/002655(WO,A1)
特開平05-194452(JP,A)
英国特許出願公開第00794915(GB,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 8/00
C07C 1/00 - 409/44
C07B 61/00