

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5250620号
(P5250620)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 23/89	(2006.01)	BO1J 23/89	Z
BO1J 23/88	(2006.01)	BO1J 23/88	Z
BO1J 37/04	(2006.01)	BO1J 37/04	102
BO1J 37/08	(2006.01)	BO1J 37/08	
C07C 5/333	(2006.01)	C07C 5/333	

請求項の数 13 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-506651 (P2010-506651)	(73) 特許権者	507282635 バスフ・コーポレイション アメリカ合衆国ニュージャージー州079 32, フロールハム・パーク, キャンパス ・ドライブ 100
(86) (22) 出願日	平成20年5月1日(2008.5.1)	(74) 代理人	110001173 特許業務法人川口国際特許事務所
(65) 公表番号	特表2010-525942 (P2010-525942A)	(72) 発明者	コワレスキ, ルース・メアリー アメリカ合衆国、テキサス・77429、 サイプレス、レイクポート・クロッシング・ ドライブ・15459
(43) 公表日	平成22年7月29日(2010.7.29)		
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/062287		
(87) 国際公開番号	W02008/137592		
(87) 国際公開日	平成20年11月13日(2008.11.13)		
審査請求日	平成23年4月27日(2011.4.27)		
(31) 優先権主張番号	60/915,808		
(32) 優先日	平成19年5月3日(2007.5.3)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		審査官	田澤 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒、その調製および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物およびレニウムまたはこの化合物を含み、レニウムまたはこの化合物は Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも0.01モルから0.5モルのレニウムの量で存在し、該 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄を40 - 85重量%の量で含む

、脱水素化触媒。

【請求項2】

レニウムまたはこの化合物が、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり0.025から0.5モルのレニウムの量で存在する、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

レニウムまたはこの化合物が、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり0.045から0.5モルのレニウムの量で存在する、請求項1または2に記載の触媒。

【請求項4】

触媒が、セリウムまたはこの化合物をさらに含む、請求項1から3のいずれかに記載の触媒。

【請求項5】

アルカリ土類金属またはこの化合物をさらに含む、請求項1から4のいずれかに記載の触媒。

【請求項6】

10

20

アルカリ土類金属またはこの化合物が、カルシウムを含む、請求項 5 に記載の触媒。

【請求項 7】

6 族金属またはこの化合物をさらに含む、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 8】

触媒が、銀またはこの化合物をさらに含む、請求項 1 から 7 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 9】

酸化鉄が、ハロゲン化鉄の熱分解によって形成された再生酸化鉄を含む、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 10】

酸化鉄が、再構成剤の存在下に熱処理によって再構成される、請求項 1 から 9 のいずれかに記載の触媒。

10

【請求項 11】

脱水素化触媒を調製する方法であって、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物およびレニウムまたはこの化合物の混合物（レニウムは Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の 1 モル当たり少なくとも 0.01 モルから 0.5 モルのレニウムの量で存在し、該触媒は、該 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄を 40 - 85 重量%の量で含む。）を調製することおよび混合物をか焼することを含む、方法。

【請求項 12】

脱水素可能な炭化水素を脱水素化する方法であって、脱水素可能な炭化水素を含む供給原料を、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物およびレニウムまたはこの化合物を含む触媒（レニウムまたはこの化合物は Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の 1 モル当たり 0.025 から 0.5 モルのレニウムの量で存在し、該触媒は、該 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄を 40 - 85 重量%の量で含む。）と接触させることを含む、方法。

20

【請求項 13】

脱水素可能な炭化水素が、エチルベンゼンを含む、請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒、この触媒を調製する方法、および脱水素可能な炭化水素の脱水素化の方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

脱水素化触媒およびかかる触媒の調製は当技術分野において知られている。脱水素可能な炭化水素の脱水素において、酸化鉄に基づく触媒が慣例的に使用されており、化合物の中でもとりわけ対応する脱水素された炭化水素をもたらす。この脱水素可能な炭化水素の接触脱水素化の分野においては、改良された性能を示す脱水素化触媒を開発するための取組みが継続されている。

【0003】

US 6 191 065 は、アルキル芳香族からのアルケニル芳香族の製造用の触媒を記載しており、その触媒は大部分は酸化鉄、アルカリ金属化合物であり、約 300 ppm 未満はパラジウム、白金、ルテニウム、レニウム、オスmium、ロジウムまたはイリジウムなどの貴金属の供給源である。貴金属の量は、1000 ppm まで多くてもよいが、好ましくはより少ない。この特許は、貴金属がパラジウム、レニウムおよびロジウムである場合は、この量は好ましくは 100 ppm 未満、最も好ましくは 20 ppm 未満であることを教示している。この触媒はセリウム、モリブデン、タングステンなどの促進剤に基づく化合物も含み得る。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】米国特許第 6 191 065 号明細書

50

【発明の概要】

【0005】

(発明の要旨)

本発明は、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物、およびレニウムまたはこの化合物を含む脱水素化触媒を提供する。

【0006】

好ましい一実施形態において、本発明は、レニウムまたはこの化合物が Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも約0.01モルのレニウムの量で存在する、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物、およびレニウムまたはこの化合物を含む脱水素化触媒を提供する。

10

【0007】

本発明は、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物およびレニウムまたはこの化合物を含み、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも約0.01モルのレニウムが存在する混合物を調製することおよびこの混合物をか焼することを含み、脱水素化触媒を調製する方法を提供する。

【0008】

本発明は、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物ならびに二酸化レニウム、三酸化レニウム、酸化レニウム(VII)および過レニウム酸アンモニウムからなる群から選択されるレニウム化合物の混合物を調製することおよびこの混合物をか焼することを含み脱水素化触媒を調製する方法も提供する。

20

【0009】

本発明は、脱水素化可能な炭化水素を含む供給原料を酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物およびレニウムまたはこの化合物を含む触媒と接触させることを含み、脱水素化可能な炭化水素を脱水素化する方法をさらに提供する。

【0010】

本発明はさらに、脱水素化された炭化水素を重合させて、脱水素化された炭化水素から誘導されたモノマー単位を含むポリマーまたはコポリマーを形成させることを含み、その中で脱水素化された炭化水素は上記の脱水素化可能な炭化水素の脱水素化の方法において調製された、ポリマーまたはコポリマーを製造するために脱水素化された炭化水素を使用する方法を提供する。

30

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、改良された脱水素化触媒に対する要求を満たす触媒を提供する。この触媒は、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物、およびレニウムまたはこの化合物を含む。レニウムを含むこの触媒は、レニウムを含有していない類似の触媒より選択的である。加えて、レニウムおよび銀を含む触媒は、レニウムおよび銀を含有していない類似の触媒を超える向上された性能を明らかに示す。

【0012】

この脱水素化触媒は、酸化鉄に基づく触媒である。加えて、この鉄はカリウムフェライトの形態でまたはレニウムを含めて他の触媒成分のいずれとの化合物としても存在し得る。この触媒は、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄を10 - 90重量%含む。この触媒は、好ましくは40 - 85重量%の酸化鉄を含み、より好ましくは60 - 80重量%の酸化鉄を含む。

40

【0013】

この酸化鉄は、当業者に知られている任意の方法によって形成され得るまたは処理され得る。加えて、この触媒は1つ以上の種類の酸化鉄を含み得る。この酸化鉄は、米国特許出願公開第2003/0144566号に記載されているように、ハロゲン化鉄を熱分解して酸化鉄を形成することによって形成されてもよく、この酸化鉄は本明細書において以後、再生酸化鉄と呼ぶ。再生酸化鉄は、酸化鉄中の残留ハロゲン化物含有量を最大で2000 ppmまで、好ましくは最大で1500 ppmまで低減するために場合によって処理

50

されてもよい。この酸化鉄は、6族金属または加水分解可能な金属塩化物の存在下における塩化鉄の噴霧焙焼によって形成されてもよい。この代替法においては、酸化鉄は沈殿法によって形成されてもよい。

【0014】

酸化鉄は、触媒中での使用の前に、US 5 6 6 8 0 7 5 および US 5 9 6 2 7 5 7 に記載されている方法により、再構成されてもよい。酸化鉄は、これの触媒中での使用の前に US 5 4 0 1 4 8 5 に記載されている通りに処理され、洗浄されまたは熱調整されてもよい。

【0015】

酸化鉄は赤、黄、または黒酸化鉄であり得る。黄酸化鉄は、通常 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ または $-FeOOH$ と表現される水和された酸化鉄である。黄酸化鉄が加えられるときは、 Fe_2O_3 として計算される触媒中の合計酸化鉄の少なくとも5重量%、好ましくは少なくとも10重量%が黄酸化鉄であればよく、最大で合計酸化鉄の50%が黄酸化鉄であってもよい。赤酸化鉄の1つの例は、ペンニマン (Penniman) 法によって製造された黄酸化鉄のか焼によって製造され得る。触媒中に存在し得る酸化鉄を提供する化合物は、針鉄鉱、赤鉄鉱、磁鉄鉱、磁赤鉄鉱および鱗鉄鉱である。

10

【0016】

この触媒中のアルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびフランシウムを含むアルカリ金属の群から選択され、好ましくはカリウムである。これらの金属の1種以上が使用され得る。アルカリ金属はアルカリ金属の化合物として触媒中に存在し得る。アルカリ金属は一般に、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも0.2モル、好ましくは少なくとも0.25モル、より好ましくは少なくとも0.45モル、最も好ましくは少なくとも0.55モルの合計量で存在する。アルカリ金属は一般に、酸化鉄1モル当たり最大で5モル、好ましくは最大で1モルの量で存在する。アルカリ金属化合物は水酸化物；炭酸塩；重炭酸塩；カルボン酸塩、例えばギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩およびクエン酸塩；硝酸塩および酸化物を含み得る。好ましいアルカリ金属化合物は炭酸カリウムである。

20

【0017】

このレニウムは、レニウムの任意の化合物としても存在し得るが、好ましくは酸化レニウムである。レニウムは、レニウムの任意の化合物、レニウム粉末またはレニウムナノ粒子として加えられ得る。レニウムは好ましくは二酸化レニウム、三酸化レニウム、酸化レニウム (VII) または過レニウム酸アンモニウムとして加えられる。レニウムは一般に、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも0.01モル、好ましくは少なくとも0.025モル、より好ましくは少なくとも0.045モル、最も好ましくは少なくとも0.05モルの合計量で存在する。レニウムは一般に、酸化鉄の1モル当たり最大で1モル、好ましくは最大で0.5モルの合計量で存在する。

30

【0018】

この触媒はさらにランタニドを含み得る。ランタニドは、57-66を包括する範囲内にある原子番号のランタニドの群から選択される。ランタニドは好ましくはセリウムである。ランタニドは、ランタニドの化合物として存在し得る。ランタニドは一般に、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも0.02モル、好ましくは少なくとも0.05モル、より好ましくは少なくとも0.06モルの合計量で存在する。ランタニドは一般に、酸化鉄の1モル当たり最大で0.2モル、好ましくは最大で0.15モル、より好ましくは最大で0.14モルの合計量で存在する。ランタニド化合物は、水酸化物；炭酸塩；重炭酸塩；カルボン酸塩、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩およびクエン酸塩；硝酸塩および酸化物を含み得る。好ましいランタニド化合物は炭酸セリウムである。

40

【0019】

この触媒はさらにアルカリ土類金属またはこの化合物を含み得る。アルカリ土類金属はカルシウムまたはマグネシウムであってよく、好ましくはカルシウムである。アルカリ土

50

類金属化合物は一般に、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも0.01モル、好ましくは少なくとも0.02モルの量で存在する。アルカリ土類金属化合物は一般に、酸化鉄の1モル当たり最大で1モル、好ましくは最大で0.2モルの量で存在する。

【0020】

この触媒はさらに、6族金属またはこの化合物を含み得る。6族金属は、モリブデンまたはタングステンであってよく、好ましくはモリブデンである。6族金属は一般に、好ましくは Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たり少なくとも0.01モル、好ましくは0.02モルの量で存在する。6族金属は一般に、酸化鉄の1モル当たり最大で0.5モル、好ましくは最大で0.1モルの量で存在する。

10

【0021】

触媒は、銀またはこの化合物をさらに含み得る。銀は、銀、酸化銀または銀フェライトとして存在し得る。銀は、好ましくは酸化銀、クロム酸銀、銀フェライト、硝酸銀または炭酸銀として触媒混合物中に加えられる。

【0022】

酸化鉄と組み合わせられ得るさらなる触媒成分は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mn、Tc、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、S、SeおよびTeからなる群から選択される金属およびこれらの化合物を含む。これらの成分は、当業者に知られている任意の方法によって加えられ得る。これらのさらなる成分は水酸化物；炭酸水素塩；炭酸塩；カルボン酸塩、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩およびクエン酸塩；硝酸塩；および酸化物を含み得る。パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、銅およびクロムは好ましいさらなる触媒成分である。

20

【0023】

この触媒は、当業者に知られている任意の方法によって調製され得る。例えば、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物、レニウムまたはこの化合物および任意のさらなる触媒成分を含むペーストが形成され得る。これらの触媒成分の混合物は、混練され得るおよび/もしくは混和され得る、またはこれらの成分の均一なまたは不均一な溶液は酸化鉄に含浸され得る。それぞれの成分の十分な量は、調製される触媒の組成から計算され得る。適用可能な方法の例は、参照により本明細書に組み入れられるUS5668075、US5962757、US5689023、US5171914、US5190906、US6191065およびEP1027928において見出され得る。

30

【0024】

触媒の形成においては、酸化鉄、アルカリ金属またはこの化合物、レニウムまたはこの化合物および任意のさらなる触媒成分を含む混合物は、任意の適当な形態、例えば錠剤、球、丸薬、サドル、三葉、捻られた三葉、四葉、環、星型、中空および中空でない円筒、および米国特許出願公開第2005-0232853号に記載されている非対称に分葉した粒子のペレットに成形され得る。適当な量の水、例えば混合物の重量に対して計算されて30重量%までの水、通常は2-20重量%の水はペレットへの成形を容易にし得る。水を加えた場合は、水はか焼の前に少なくとも部分的に除去されてもよい。適当な成形法は、ペレット化、押出成形およびプレスである。ペレット化、押出成形またはプレスの代わりに、混合物はスプレーまたはスプレー乾燥されて触媒を形成してもよい。所望とあれば、スプレー乾燥はペレット化およびか焼を含むように拡張されてもよい。

40

【0025】

例えば飽和または不飽和の脂肪酸（パルミチン酸、ステアリン酸またはオレイン酸など）もしくはこれの塩、多糖由来の酸もしくはこれの塩、またはグラファイト、デンプンもしくはセルロースなどの触媒を成形するおよび/または押出成形する方法に対する補助として働くさらなる化合物は、混合物と組み合わせられ得る。脂肪酸または多糖由来の酸の任意の塩、例えばアンモニウム塩または本明細書において前述された任意の金属の塩が適

50

用され得る。脂肪酸は、この分子構造中に（すべてを含めて）6 - 30個の炭素原子を、好ましくは（すべてを含めて）10 - 25個の炭素原子を含む。脂肪酸または多糖由来の酸が使用される場合は、触媒中に適用された金属塩と結合して脂肪酸または多糖由来の酸の塩を形成し得る。さらなる化合物の適当な量は、例えば混合物の重量に対して1重量%まで、特に0.001 - 0.5重量%である。

【0026】

形成後、触媒混合物は乾燥されおよびか焼され得る。乾燥は一般に、触媒を約30 - 約500、好ましくは100 - 300の温度で加熱することを含む。乾燥時間は一般に、約2分間 - 5時間、好ましくは約5分間 - 約1時間である。か焼は一般に、通常不活性な雰囲気中、例えば窒素もしくはヘリウム雰囲気中においてまたは酸化性の雰囲気中、例えば酸素含有気体、空気、酸素富化空気もしくは酸素/不活性気体混合物中において触媒を加熱することを含む。か焼温度は、通常少なくとも約600、好ましくは少なくとも700、より好ましくは少なくとも825である。か焼温度は、通常最高で約1600、好ましくは最高で約1300である。か焼の持続時間は通常5分間 - 12時間、より通常には10分間 - 6時間である。

10

【0027】

本発明によって形成される触媒は、幅広い範囲の物理的性質を示す。通常は細孔容積、細孔直径中央値および表面積に関する触媒の表面構造は、幅広い限界の範囲内で選択され得る。触媒の表面構造は、か焼の温度および時間の選択によっておよび押出成形助剤の適用によって影響される。

20

【0028】

適当には、触媒の細孔容積は少なくとも0.01 ml/g、より適当には少なくとも0.05 ml/gである。適当には、触媒の細孔容積は最大で0.5、好ましくは最大で0.4 ml/g、より好ましくは最大で0.3 ml/g、最も好ましくは最大で0.2 ml/gである。適当には、触媒の細孔直径の中央値は少なくとも500、特に少なくとも1000である。適当には、触媒の細孔直径の中央値は最大で20000、特に最大で15000である。好ましい一実施形態において、細孔直径の中央値は2000 - 10000である。本明細書において使用される細孔容積および細孔直径の中央値は、ASTM D4282 - 92による水銀の浸入によって、Micromeritics Autopore 9420型を使用して6000 psia (4.2×10^7 Pa)の絶対圧力に対して測定される；（接触角130°、0.473 N/mの表面張力を有する水銀）。本明細書において使用される細孔直径の中央値は、水銀侵入容積の50%が到達される細孔直径と定義される。

30

【0029】

触媒の表面積は、好ましくは0.01 - 20 m²/g、より好ましくは0.1 - 10 m²/gの範囲内である。

【0030】

触媒の破砕強度は、適当には少なくとも10 N/mm、より適当にはこれは20 - 100 N/mmの範囲内、例えば約55または60 N/mmである。

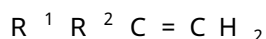
【0031】

もう一つの態様において、本発明は、脱水素化可能な炭化水素およびスチームを本発明によって作製された酸化鉄に基づく触媒と接触させることによって対応する脱水素化された炭化水素を製造する、脱水素化可能な炭化水素の脱水素化のための方法を提供する。

40

【0032】

脱水素化法によって形成された脱水素化された炭化水素は、次の一般式を有する化合物である：

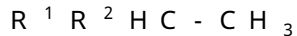


式中の、R¹およびR²は、独立にアルキル基、アルケニル基もしくはフェニル基または水素原子を表す。

【0033】

50

脱水素化可能な炭化水素は、次の一般式を有する化合物である：



式中の、 R^1 および R^2 は、独立にアルキル基、アルケニル基もしくはフェニル基または水素原子を表す。

【 0 0 3 4 】

適当なフェニル基は、置換基として1つ以上のメチル基を有し得る。適当なアルキル基は一般に、1分子当たり2 - 20個の炭素原子を有し、好ましくはn - ブタンおよび2 - メチルブタンの場合のように3 - 8個の炭素原子を有する。適当なアルキル置換基はプロピル(-CH₂-CH₂-CH₃)、2 - プロピル(すなわち、1 - メチルエチル、-CH(-CH₃)₂)、ブチル(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)、2 - メチル - プロピル(-CH₂-CH(-CH₃)₂)、およびヘキシル(-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)、特にエチル(-CH₂-CH₃)である。適当なアルケニル基は一般に、1分子当たり約4 - 約20個の炭素原子を有し、好ましくは1分子当たり4 - 8個の炭素原子を有する。

【 0 0 3 5 】

脱水素化可能な炭化水素は、アルキル置換されたベンゼンでよいが、アルキル置換されたナフタレン、アントラセンまたはピリジンなどの他の芳香族化合物も同様に適用され得る。適当な脱水素化可能な炭化水素の例は、ブチル - ベンゼン、ヘキシルベンゼン、(2 - メチルプロピル)ベンゼン、(1 - メチルエチル)ベンゼン(すなわち、クメン)、1 - エチル - 2 - メチル - ベンゼン、1, 4 - ジエチルベンゼン、エチルベンゼン、1 - ブテン、2 - メチルブタンおよび3 - メチル - 1 - ブテンである。本方法を用いてn - ブタンを1 - ブテンを経て1, 3 - ブタジエンにおよび2 - メチルブタンをターシャリーアミンを経てイソブレンに転化させることが可能である。

【 0 0 3 6 】

この方法によって製造され得る好ましい脱水素化された炭化水素の例は、ブタジエン、-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、イソブレンおよびスチレンである。

【 0 0 3 7 】

この脱水素化法はしばしば気相法であり、この反応においては反応物質を含む気体の供給原料が固体触媒と接触させられる。触媒は触媒粒子の流動床の形態でまたは充填床の形態で存在し得る。この方法はバッチ法としてまたは連続法として行われ得る。水素は脱水素化法のもう1つの製品であり、この場合の脱水素化は非酸化的脱水素化であり得る。この脱水素化法を行うための適用可能な方法の例は、参照により本明細書に組み入れられるUS 5 6 8 9 0 2 3、US 5 1 7 1 9 1 4、US 5 1 9 0 9 0 6、US 6 1 9 1 0 6 5 およびEP 1 0 2 7 9 2 8において見出され得る。

【 0 0 3 8 】

供給原料のさらなる成分として水を適用することが有利であり、水はスチームの形態であってもよい。水の存在は、脱水素化法を行う間の触媒へのコークスの沈積速度を低減する。通常は、供給原料中の脱水素化可能な炭化水素に対する水のモル比は1 - 50、より通常には3 - 30、例えば5 - 10の範囲内である。

【 0 0 3 9 】

脱水素化法は、通常500 - 700、より通常には550 - 650の範囲内、例えば600または630の温度で行われる。一実施形態において、脱水素化法は等温的に行われる。他の実施形態においては、脱水素化法は断熱的な態様で行われ、この場合は言及される温度は反応器入口温度であり、脱水素化が進行するにつれて温度は一般的に最大150で、より一般的には10 - 120低下し得る。絶対圧力は通常10 - 300 kPa、より通常には20 - 200 kPaの範囲内、例えば50 kPa、または120 kPaである。

【 0 0 4 0 】

所望であれば、1基、2基またはそれ以上、例えば3基または4基の反応器が適用され得る。反応器は直列または並列で運転され得る。それらは互いに独立して運転されること

10

20

30

40

50

もあり互いに独立しては運転されないこともあり、それぞれの反応器は同じ条件下で運転されることもあり異なる条件下で運転されることもある。

【0041】

脱水素化法を充填床反応器を使用する気相法として運転するときは、LHSVは好ましくは $0.01 - 10 \text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $0.1 - 2 \text{ h}^{-1}$ の範囲内である。本明細書で使用する「LHSV」という用語は、標準状態（すなわち、0 および絶対圧力1 bar）で測定された炭化水素供給原料液の体積流量を、触媒床の体積または2つ以上の触媒床がある場合は触媒床の合計体積で割ったものと定義される液空間速度（Liquid Hourly Space Velocity）を意味する。

【0042】

脱水素化法の条件は、脱水素化可能な炭化水素の転化率が20 - 100モル%、好ましくは30 - 80モル%、より好ましくは35 - 75モル%の範囲内であるように選択すればよい。

【0043】

触媒の活性（T70）は、所与の運転条件下においてある脱水素化法における脱水素化可能な炭化水素の転化率が70モル%である温度と定義される。より活性の高い触媒は、より活性の低い触媒より低いT70を有する。対応する選択率（S70）は、転化率が70モル%である温度における所望の製品への選択率と定義される。

【0044】

脱水素化された炭化水素は、任意の知られている手段によって脱水素化法の生成物から取り出され得る。例えば、脱水素化法は分別蒸留または反応蒸留を含むことができる。望ましいならば、脱水素化法は水素化ステップを含むことができ、そこで生成物の少なくとも一部分が水素化され、それによって脱水素化の間に形成されたどの副生成物でも少なくとも一部分が脱水素化された炭化水素に転化される。水素化される生成物の部分は副生成物中に富化された生成物の部分であり得る。かかる水素化は当技術分野において知られている。例えば、参照により本明細書に組み入れられるUS5504268、US5156816およびUS4822936から知られている方法は本発明に容易に適用することができる。

【0045】

脱水素化法の1つの好ましい実施形態は、スチレンを形成させるためのエチルベンゼンの非酸化的脱水素化である。この実施形態は一般に、エチルベンゼンおよびスチームを含む供給原料を、触媒を収容している反応ゾーンへ約500 - 約700の温度で供給することを含む。スチームは一般に、約7 - 約15のスチーム対炭化水素のモル比で供給原料中に存在する。代替法においてこの方法は、約1 - 約7、好ましくは約2 - 約6のより低いスチーム対炭化水素のモル比で行われ得る。

【0046】

脱水素化法のもう1つの好ましい実施形態は、スチレンを形成させるためのエチルベンゼンの酸化的脱水素化である。この実施形態は一般に、エチルベンゼンおよび酸化剤、例えば酸素、ヨウ化物、イオウ、二酸化イオウまたは二酸化炭素を、触媒を収容している反応ゾーンへ約500 - 約800の温度で供給することを含む。酸化的脱水素化反応は発熱性であるので、反応はより低い温度および/またはより低いスチーム対オイル比において行われ得る。

【0047】

脱水素化法のもう1つの好ましい実施形態は、イソプレンを形成させるためのイソアミレンの脱水素化である。この実施形態は一般に、2 - メチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテンおよび3 - メチル - 1 - ブテンを含む混合イソアミレン供給原料を、触媒を収容している反応ゾーンへ約525 - 約675の温度で供給することを含む。この方法は通常、大気圧で行われる。スチームは一般に、約13.5 - 約31のスチーム対炭化水素のモル比で供給原料中に加えらる。

【0048】

10

20

30

40

50

脱水素化法のもう1つの好ましい実施形態は、ブタジエンを形成させるためのブテンの脱水素化である。この実施形態は一般に、1-ブテンおよび2-ブテン（シスおよび/またはトランス異性体）を含む混合ブチレン供給原料を、触媒を収容している反応ゾーンへ約500 - 約700 の温度で供給することを含む。

【0049】

これらの脱水素化法の大部分の吸熱性の故に、転化率および選択性を維持するために必要な温度を維持するために、追加の熱入力が見込まれることが多い。この熱は、反応ゾーンの前に、2つ以上の反応ゾーンがある場合は複数の反応ゾーンの間にまたは直接反応ゾーンに加えられ得る。

【0050】

適当な加熱方法の好ましい一実施形態は、従来の熱交換器の使用である。工程流れは、最初のまたは任意の後続の反応器に入る前に加熱されるとよい。好ましい熱源は、スチームおよび他の加熱されたプロセス流体を含む。

【0051】

適当な加熱方法のもう1つの好ましい実施形態は、参照により本明細書に組み込まれるUS7025940に記載されている無炎分散燃焼加熱装置の使用である。

【0052】

適当な加熱方法のもう1つの好ましい一実施形態は、接触または非接触酸化再加熱である。この種の加熱方法の実施形態は、参照により本明細書に組み込まれるUS4914249、US4812597およびUS4717779に記載されている。

【0053】

脱水素化法によって製造される脱水素化された炭化水素は、重合法および共重合法におけるモノマーとして使用され得る。例えば、得られるスチレンはポリスチレンおよびスチレン/ジエンゴムの製造において使用され得る。本発明によってより低コストの触媒を用いて実現される改良された触媒性能は、脱水素化された炭化水素の製造のためのより魅力的な方法に導き、したがって脱水素化された炭化水素を製造することおよび後続の脱水素化された炭化水素のモノマー単位を含むポリマーおよびコポリマーの製造における脱水素化された炭化水素の使用を含むより魅力的な方法に導く。適用可能な重合触媒、重合方法、ポリマーの加工方法および得られたポリマーの使用については、H. F. Marksら（編）、「Encyclopedia of Polymer Science and Engineering」、第2版、New York、16巻、1-246頁およびこの中で引用されている参考文献に言及しておく。

【0054】

以下の実施例は本発明を例示するために提示されているが、これらは本発明の範囲を限定するものと解釈してはならない。実施例1-7および実施例11-15は、H. Aktiengesellschaft, Heidelberg, Germanyと共同して行った。他の実施例は標準的な等温試験条件を使用して行った。

【実施例】

【0055】

実施例1（比較例）

塩化鉄の熱分解によって製造された酸化鉄（ Fe_2O_3 ）13.5g、黄酸化鉄（ $FeOOH$ ）1.5g、炭酸カリウム3.97g、炭酸セリウム（Ce52重量%を含有する水和された $Ce_2(CO_3)_3$ ）2.07g、三酸化モリブデン0.24gおよび炭酸カルシウム0.24gを合わせることによって1つの触媒を調製した。この混合物に水を加えて混合物を15分間混練した。この混合物を直径3mmで長さ3mmのペレットに押出成型した。このペレットを空気中の170において15分間乾燥し、続いて空気中の900において1時間焼した。ペレットを乳鉢および乳棒を用いて破碎し、適切なふるいを用いて粒子サイズが315 - 500 μm の間になるようにふるい分けた。

【0056】

触媒の1.1mlのサンプルをマルチウエル反応器（内径5mm）の等温ゾーン中に装

10

20

30

40

50

填してエチルベンゼンからのスチレンの調製のために使用した。不活性ガスを触媒床の上下に入れた。試験条件は次の通りであった：出口分圧 7.6 kPa、スチーム対エチルベンゼンのモル比 1.0 および LHSV 0.65 h^{-1} 。この試験において、温度は当初 590 に約 13 日間保った。次いで触媒を 3 つの異なる温度のそれぞれにおいて 24 時間試験した：約 590、約 595 および約 600。測定された 3 つの温度におけるエチルベンゼンの転化率「C」およびスチレンへの選択率「S」を表 1 に示す。この触媒は二重で試験し、示してあるデータは結果の平均である。

【 0 0 5 7 】

実施例 2 - 7

触媒は本発明によって調製した。実施例 1 において記載した成分を使用した。実施例 2 - 7 の触媒は、表 1 に示されている異なる形態および量 (Fe_2O_3 として計算される酸化鉄 1 モル当たりの Re のミリモル) で加えられたレニウムを含有していた。これらの触媒は実施例 1 の触媒と同じ条件下で試験し、触媒性能を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

表 1

実施例	レニウム		第1温度			第2温度			第3温度		
	化合物	量	T °C	C %	S %	T °C	C %	S %	T °C	C %	S %
1 (比較例)	不使用	0	590	65.6	96.3	595	68.9	95.9	600	72.1	95.6
2	ReO ₂	15	589	59.1	97.3	595	62.8	96.9	600	66.3	96.8
3	ReO ₃	15	589	60.4	96.9	594	64.2	96.6	599	67.6	96.3
4	Re ₂ O ₇	15	590	64.2	96.6	595	68.1	96.3	601	71.3	95.9
5	Re ₂ O ₇	50	590	63.2	96.8	596	67.2	96.4	601	70.6	96.1
6	Re ₂ O ₇	150	590	43.4	97.0	595	49.6	97.1	600	60.5	97.1
7	NH ₄ ReO ₄	15	590	61.4	96.9	595	65.4	96.6	601	69.1	96.3

【0059】

実施例 1 - 7 から解るように、レニウムを含有している触媒はレニウムを含まない触媒よりも選択的である。

10

20

30

40

50

【0060】

実施例8-10(比較例)

触媒は、Clを0.08重量%含有し、 $3.2\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する(塩化鉄の熱分解によって作製された)酸化鉄(Fe_2O_3)900gおよび黄酸化鉄(FeOOH)100gを、十分な炭酸カリウム、炭酸セリウム(Ceを52重量%含有している水和された $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ として)、三塩化モリブデンおよび炭酸カルシウムと合わせて表2に示す組成を有する触媒をもたらすことによって調製した。水(乾燥混合物の重量に対して約10重量%)を加えてペーストを形成させ、このペーストを押出成型して直径3mmの円筒を形成し、次いでこれを長さ6mmに切断した。ペレットを空气中170で15分間乾燥し、続いて空气中の約900において1時間か焼した。か焼後の触媒の組成は、 Fe_2O_3 として計算される酸化鉄の1モル当たりのミリモルとして表2に示す。実施例9および10の触媒は、表2に示すレニウムも含有していた。

10

【0061】

それぞれの触媒の100 cm^3 のサンプルを、連続操作用に設計された反応器中の等温試験条件下におけるエチルベンゼンからのスチレンの調製のために使用した。条件は次の通りであった:絶対圧力76kPa、スチーム対エチルベンゼンのモル比10およびLHSV0.65 h^{-1} 。この試験において、温度は当初595において10日間保った。温度は後にエチルベンゼンの転化率70モル%が達成されるように調節した(T70)。選択された温度におけるスチレンへの選択率(S70)を測定した。

【0062】

【表2】

20

表2

実施例	組成、ミリモル/モル酸化鉄					T70 °C	S70 %
	Re	Mo	Ce	Ca	K		
8 (比較例)	0	18	80	25	620	596.1	95.6
9 (比較例)	1.1 (Re_2O_7 として添加)	18	80	25	620	597.7	95.6
10 (比較例)	7.5 (NH_4ReO_4 として添加)	18	80	25	620	595.6	95.4

30

【0063】

実施例8-10から解るように、触媒に加えられた少量のレニウムは触媒の選択率を向上させない。

40

【0064】

実施例11(比較例)および12-15

実施例11-15は、触媒にレニウムおよび銀を加えることの触媒性能に対する効果を実証している。これらの実施例は、か焼温度およびセリウムのレベルの変化の効果も実証している。これらの触媒は、表3に示す成分の相違およびか焼温度の相違以外は実施例1の方法によって調製した。レニウムは Re_2O_7 として加え、銀は Ag_2O として加えた。触媒を21日間慣らし運転した以外は実施例1の触媒と同じ条件下で試験し、転化率および選択率を約590、約593および596において測定した。それぞれの温度、転化率「C」およびスチレンへの選択率を表4に示す。

【0065】

50

【表 3】

表3

実施例	K	Mo	Ca	Ce	Re	Ag	か焼 温度 °C
11 (比較例)	620	18	25	80	0	0	900
12	620	18	25	120	25	200	825
13	620	18	25	120	25	60	975
14	620	18	25	80	62.5	130	900
15	620	18	25	120	100	60	825

10

【0066】

【表 4】

表4

実施例	第1温度			第2温度			第3温度		
	T °C	C %	S %	T °C	C %	S %	T °C	C %	S %
11 (比較例)	591	66.3	96.5	594	68.2	96.3	597	70.2	96.1
12	590	70.3	96.1	593	71.8	95.7	596	73.5	95.4
13	590	64.3	97.1	593	66.2	96.9	596	68.3	96.8
14	590	66.3	96.9	593	67.9	96.8	596	69.8	96.6
15	589	69.3	96.4	592	67.9	96.8	595	72.5	96.0

20

30

【0067】

当業者は、特定の用途に対して最も有効な脱水素化触媒を得るための他の変数に加えて、上記で示された変数の多くを変えることができる。触媒の性質および性能に影響を及ぼすために、さらなる触媒成分を加えることもできる。触媒の性質および性能に影響を及ぼすために、乾燥の時間および温度、か焼の時間および温度および処理速度などの変数に関して触媒の製造方法は変更され得る。

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 15/46
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56) 参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 0 9 7 9 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 4 3 5 9 5 (J P , A)
特表 2 0 0 4 - 5 0 8 1 9 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 5 5 6 5 1 (W O , A 1)
特表平 1 0 - 5 1 0 7 5 0 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
C 0 7 B 6 1 / 0 0