

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383055号
(P4383055)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 G 49/02 (2006.01)
 BO 1 J 23/745 (2006.01)
 BO 1 J 23/88 (2006.01)
 CO 7 C 5/42 (2006.01)
 CO 7 C 15/46 (2006.01)

CO 1 G 49/02 B
 BO 1 J 23/74 3 O 1 Z
 BO 1 J 23/88 Z
 CO 7 C 5/42
 CO 7 C 15/46

請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-581330 (P2002-581330)
 (86) (22) 出願日 平成14年4月3日(2002.4.3)
 (65) 公表番号 特表2004-529843 (P2004-529843A)
 (43) 公表日 平成16年9月30日(2004.9.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2002/003672
 (87) 国際公開番号 W02002/083569
 (87) 国際公開日 平成14年10月24日(2002.10.24)
 審査請求日 平成16年8月11日(2004.8.11)
 (31) 優先権主張番号 101 17 996.0
 (32) 優先日 平成13年4月10日(2001.4.10)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31) 優先権主張番号 101 54 718.8
 (32) 優先日 平成13年11月9日(2001.11.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ヴァルスドルフ, クリスティアン
 ドイツ、67061、ルートヴィヒスハーフェン、フォンターネシュトラッセ、8

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質鉄酸化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄酸化物の改質方法であって、塩酸洗浄廃棄物の噴霧焙焼を使用した処理による鉄酸化物の生成工程と、該鉄酸化物を他の処理又は他の物質の添加なしで840～1150 でか焼する工程とから成ることを特徴とする方法。

【請求項 2】

該鉄酸化物を850～1000 でか焼する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

たたき具であるタッパーを備えた回転管を使用してか焼を行う、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

改質された前記鉄酸化物が、400ppm未満の残留塩化物含量を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

改質された前記鉄酸化物が、200ppm未満の塩化物含量を有することを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

改質された前記鉄酸化物が、5μmを超過する平均粒径を有し、且つ1μm未満の粒径画分を15質量%未満で有していることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の方法。

【請求項 7】

エチルベンゼンをスチレンへと脱水素化する触媒の製造方法であって、
塩酸洗浄廃棄物の噴霧焙焼を使用した処理による鉄酸化物の生成工程と、該鉄酸化物を他の処理又は他の物質の添加なしで 840 ~ 1150 でか焼する工程と、
か焼された鉄酸化物から触媒を製造する工程と、
から成ることを特徴とする方法。

【請求項 8】

0.6 μm を超過する平均孔径を有する触媒を製造するために行われることを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

0.4 ~ 5 m^2/g の B E T 表面積を有する触媒を製造するために行われることを特徴とする請求項 7 又は 8 の何れかに記載の方法。

【請求項 10】

500 ppm 未満の塩化物含量を有する触媒を製造するために行われることを特徴とする請求項 7 ~ 9 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

200 ppm 未満の塩化物含量を有する触媒を製造するために行われることを特徴とする請求項 7 ~ 9 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉄酸化物を 700 以上でか焼する工程を含む、鉄酸化物の改質方法に関する。

【背景技術】

【0002】

E P - A - 1027928 は、触媒、特にエチルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応の触媒を記載しており、これは、鉄塩類溶液、特に鉄塩酸溶液を噴霧焙焼することによって得られる鉄酸化物を使用して製造される（ラズナー法）。

【0003】

E P - A - 797481 は、触媒、特にエチルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応の触媒の出発物質として鉄酸化物を開示しており、これらは、さらに金属化合物との混合とこれに続くか焼により再構築され、非常に小さな B E T 表面積を有している。このような再構築の欠点は、添加される金属化合物による鉄酸化物の汚染である。

【0004】

J P - A - 61 - 72601 は、触媒微粉を使用して大きな炭化水素を小さな炭化水素へとクラッキングする流動床法を開示しており、この触媒微粉は鉄酸化物粉末を水で懸濁して、噴霧乾燥し、最後に 1200 ~ 1600 の温度でか焼することによって製造される。この方法の欠点は、莫大なコストと不便さと、高いか焼温度にある。

【0005】

E P - A - 827488 は、鉄酸化物中の、特に塩酸洗浄廃棄物の噴霧焙焼によって製造される鉄酸化物中の残留塩化物含量を減少する方法を記載しており、これはその鉄酸化物と水和金属化合物を混合し、続くか焼によって行われる。この方法の欠点はそのコストと不便さである。

【0006】

U S - A - 4134858 は、スチレン製造触媒として使用する前に、鉄酸化物を 800 で焙焼することを開示している。しかし、鉄酸化物中の残留塩化物含量は、この方法では十分に低下させることはできない。

【0007】

U S - A - 2414585 は、脱水素化反応触媒の製造のために鉄酸化物を予備か焼することを開示している。得られた鉄酸化物は、8 m^2/g 未満、好ましくは約 4 m^2/g

10

20

30

40

50

のBET表面積を有すると言われる。このような触媒は、多くの改善すべき点を有する。

【0008】

【特許文献1】EP-A-1027928

【特許文献2】EP-A-797481

【特許文献3】JP-A-61-72601

【特許文献4】EP-A-827488

【特許文献5】US-A-4134858

【特許文献6】US-A-2414585

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0009】

本発明の目的は、前記不利益を軽減することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、この目的が、鉄酸化物の改質方法であって、塩酸洗浄廃棄物の処理による鉄酸化物の生成工程と、該鉄酸化物を他の処理又は他の物質の添加なしで840～1150 でか焼する工程とを含むことを特徴とする方法によって達成されることを見いだした。

【発明の効果】

【0011】

20

通常の先行技術による鉄酸化物の代わりに、本発明により改質された鉄酸化物を使用して製造された触媒は、改善された活性と選択性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の方法は、以下のように実施される：

本発明による改質は、あらゆる鉄酸化物に対して適用可能であるが、好ましくは鋼鉄洗浄からの塩酸廃棄溶液の最終処理により生成する鉄酸化物（例、塩酸洗浄廃棄物の噴霧焙焼（ラズナー法）によって生成する鉄酸化物）に対して適用される。

【0013】

鉄酸化物を、バッチ処理又は好ましくは連続か焼をすることが可能であり、これは、700～1200 で、好ましくは840～1150 で、特に好ましくは850～1100 で、さらに特に860～1000 で、また一般に0.1～24時間、好ましくは0.25～10時間、特に好ましくは0.3～5時間、さらに特に0.5～1.5時間、そして前処理なしで、すなわち例えば機械的前処理なしで、そして好ましくは乾燥させて、すなわち水、酸又は塩基その他の物質による前処理なしで、行う。有用なか焼装置には既知の全てのオープン（か焼炉）が含まれる。か焼は、バッチ法、例えばマッフル炉で、又は連続法、例えば回転管式オープン又はベルト式か焼機で、行うことが可能である。好ましくは連続法である。か焼は、ある1つの温度で、複数の温度段階を設けて、あるいは連続的に温度勾配を設けて、実施することが可能である。か焼を回転管のなかで実施するときには、回転管には、たたき具であるタッパーを装備しなければならない。これは、鉄酸化物が回転管の壁面に固着するのを防ぎ、鉄酸化物の連続搬送を確保するものである。好適には、か焼は、内部に付属品を有しない平滑な回転管中で実施され、滞留時間は、回転速度、供給速度及び回転管の傾きを通じて調整することが可能である。か焼は、さらに気体流（例、窒素又は空気）のもとで、好適に実施される。これは、放出される塩素化合物が排出され、下流の排ガス洗浄において好適に除去されるようにするためである。塩化物含量は、固定床、すなわち例えばマッフル炉中のか焼のうちで、又はベルト式か焼において、好適に減少可能である。か焼が、移動床において、例えば回転管中で実施されるときには、固定床の場合よりも、塩化物含量を減少するために、比較的やや高い温度が必要となる可能性があり、これはさらに比較的減少したBET表面積をもたらし得る。好ましい塩化物含量の比率とBET表面積に応じて、固定床又は移動床を選択して好適に運用可

30

40

50

能である。しかし、少量の水、酸、塩基又は有機化合物を添加してもよく、これが、乾燥改質法と比較して、改質された鉄酸化物の特性に悪い影響を与えることはない。何の前処理もなされていない市販の鉄酸化物を好適にか焼することができる。

【0014】

本発明の改質に有用な鉄酸化物には、全ての鉄酸化物が含まれ、どのように得られたものであるかには関わらない。天然の、好ましくは工業的に生産された、そして市販の鉄酸化物は、特に塩酸洗浄廃棄物の最終処理で生成した鉄酸化物は、適している。これらの鉄酸化物は、不純物、例えば残留塩含有物及び/又はチタン、マンガン、アルミニウム、クロム、リン、亜鉛、銅、モリブデン、タングステン、ケイ素、ニッケル、マグネシウム、カリウム、ナトリウム、コバルト、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、硫黄、ランタン、鉛、錫、及び/又はカルシウムの化合物を、含んでいる。特に適しているものは、鉄鋼産業における塩酸洗浄廃棄物の噴霧焙焼により生成した鉄酸化物であり、これは0~10000ppmの範囲の、好ましくは50~5000ppmの範囲の、特に好ましくは500~2000ppmの範囲の残留塩化物含量を有している Fe_2O_3 として存在し、通常はヘマタイト(赤鉄鉱)結晶形態であり、BET表面積は典型的には $3\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0015】

本発明の鉄酸化物は一般には、400ppm未満の、好ましくは300ppm未満の、特に好ましくは250ppm未満の、さらに特に200ppm未満の残留塩化物含量を有している。平均粒径は、以下に記載のようにレーザー回折によって決定され、概して5 μm 以上、すなわち $5\cdot 1\sim 200\mu\text{m}$ であり、好ましくは $8\sim 100\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10\sim 80\mu\text{m}$ 、極めて特に好ましくは $12\sim 30\mu\text{m}$ であり、1 μm 未満の粒径を有する微細な粒子の画分は、概して15質量%未満、好ましくは10質量%未満、特に好ましくは5質量%未満である。本発明の処理をされた鉄酸化物のBET表面積は、一般に $0\cdot 4\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、好ましくは $0\cdot 4\sim 3\cdot 5\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、特に好ましくは $0\cdot 5\sim 3\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、さらに特に $0\cdot 6\sim 2\cdot 5\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、極めて特に好ましくは $0\cdot 7\sim 2\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。本発明の処理をされた鉄酸化物は、概してヘマタイト(赤鉄鉱)構造を有している。これらはあらゆる産業的応用に有用であり、例えば医薬品、化粧品、磁気テープコーティング剤、化学反応、触媒、又は触媒製造用に、特にエチルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応触媒の製造に有用である。

【0016】

エチルベンゼンの脱水素化反応によるスチレンの工業的製造は、等温過程又は断熱過程によって行うことが可能である。等温過程は、概して $450\sim 700$ で、好ましくは $520\sim 650$ で行われ、気相には $0\cdot 1\sim 5\text{ bar}$ 、好ましくは $0\cdot 2\sim 2\text{ bar}$ 、特に好ましくは $0\cdot 3\sim 1\text{ bar}$ 、さらに特に $0\cdot 4\sim 0\cdot 9\text{ bar}$ で水蒸気が添加される。断熱過程は、概して $450\sim 700$ で、好ましくは $520\sim 650$ で行われ、気相には $0\cdot 1\sim 2\text{ bar}$ 、好ましくは $0\cdot 2\sim 1\text{ bar}$ 、特に好ましくは $0\cdot 3\sim 0\cdot 9\text{ bar}$ 、さらに特に $0\cdot 4\sim 0\cdot 8\text{ bar}$ で水蒸気が添加される。エチルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応の触媒は、水蒸気によって再生可能である。

【0017】

エチルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応の触媒は、概して鉄酸化物とアルキル金属化合物(例、カリウム酸化物)を含有している。この種の触媒は、概してさらに種々のプロモータ(助触媒)を含有している。この助触媒には、例えばカルシウム、マグネシウム、セリウム、モリブデン、タングステン、クロム、及びチタンの化合物が含まれる。触媒は、既製の(ready-produced)触媒に存在する助触媒の化合物、又は既製の触媒に存在する化合物へと製造過程の間に転化される化合物を使用して製造してもよい。使用される物質には、取り扱い性、機械的強度又は孔構造を改善するための助剤を含ませてもよい。このような助剤の例としては、ポテトスターチ(芋澱粉)、セルロース、ステアリン酸、グラファイト又はポルトランドセメントがある。使用される物質は、ミキサー(混合機)、ニーダー(混練機)、又は好ましくはマラー(粉碎機)中で、直接に混合することが可能

である。これらはスラリー状にして噴霧可能な混合物とすることが可能であり、噴霧乾燥して粉末を形成することが可能である。使用される物質は、マラー又はニーダー中で、水の存在下で押し出し成型可能な塊へと、好適に形成処理される。押し出し成型可能な塊は、続けて、押し出し成型され、乾燥され、か焼される。好ましい押し出し成型物は、直径2～10 mmである。押し出し成型物の横断面は、円形その他の形状でよい。特に好適であるのは、回転対称横断面、特に直径3 mmを有する押し出し成型物であり、またさらに星形の横断面又は歯車形(toothed-wheel)の横断面、特に直径4.5～6 mmを有する押し出し成型物である。押し出し成型物は、破碎又は切断することができる。押し出し成型の代替として、触媒をタブレット化(錠剤化)によって成形してもよい。概して、本発明によって製造される触媒は、他の点では同様に製造されたが本発明による改質を受けていない鉄酸化物から製造された触媒と比べて、より大きな平均孔半径と、より小さなBET表面積とを有している。

10

【0018】

通常の先行技術による鉄酸化物の代わりに、本発明により改質された鉄酸化物を使用して製造された触媒は、改善された活性と選択性を示す。本発明による前処理を受けた鉄酸化物の画分は、触媒の存在する全鉄酸化物の百分率(%)として、30質量%以上、好ましくは60質量%以上、極めて特に好ましくは90質量%以上でなければならない。本発明による改質を受けた鉄酸化物の画分が、全鉄酸化物の百分率(%)として100質量%であることが、特に好ましい。エチルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応の触媒であって、本発明により改質された鉄酸化物を使用して製造されたものは、あらゆる方法及び方法の変形において、有用である。それらは、0.6～2.5 kg/kgの蒸気(スチーム)/エチルベンゼン(S/B)比において特に有用である。それらは、0.9～1.5 kg/kgの蒸気/エチルベンゼン(S/B)比において極めて特に有用である。本発明の触媒は、500 ppm未満、典型的には300 ppm、特に200 ppmの低塩化物含量で、0.3～3 μ m、典型的には0.5～1.5 μ mの平均孔径であることが、特筆される。

20

【実施例】

【0019】

実施例1と比較例Aでは、Thyssen-Krupp製のHP(Hosch Premium)鉄酸化物を使用した。これは、ラズナー法によって鉄塩酸溶液を噴霧焙焼することにより製造されている。残留塩化物含量は、全ての場合に電量分析的に決定した。鉄酸化物の粒径は、Malvern製のMastersizer S(レンズ:300 RFmm、測定範囲0.05～880 μ m)を使用して測定した。MS17型を使用した。これは水性溶媒中の分散のための試料供給器で、パドル攪拌機を備えていて、超音波プローブが一体化されており、循環ポンプを有している。測定に先立って、一体型超音波槽(100%設定)を始動し、次いで5分間の分散時間を取り、測定は、超音波処理し続けつつ行った。BET比表面積は、DIN66133に従い、孔容積及び平均孔半径はDIN66131に従って測定した。

30

【0020】

実施例1

Thyssen-Krupp製のHP型鉄酸化物2 kgをマッフル炉で900℃に加熱し、この温度で1時間、オープンに置き、続けてオープンを冷却した。

40

実施例2(参考例)

鉄酸化物が、実施例1に類似して予備処理されたが、しかし、800℃にしか加熱されなかった。

【0021】

実施例3

鉄酸化物が、実施例1に類似して予備処理されたが、しかし、850℃にしか加熱されなかった。

【0022】

50

実施例 4

鉄酸化物が、実施例 1 に類似して予備処理されたが、しかし、950 に加熱された。

【0023】

実施例 5

Thyssen - Krupp 製の HP 型鉄酸化物 20 g を石英ガラス回転管中で空気流のもとで 900 に加熱し、900 で 1 時間そのまま維持して、次いで冷却した。

【0024】

実施例 6

鉄酸化物を 900 で 2 時間そのまま維持し、それ以外については実施例 5 を繰り返した。

10

【0025】

実施例 7

鉄酸化物は回転管中で空気流のもとで連続的に加熱した。回転管は 3 つのタッパーを備えていた。回転管の壁の温度は、970 で、鉄酸化物の滞留時間は約 1 時間であった。

【0026】

実施例 1 ～ 7 で発明に従って前処理した鉄酸化物の物理的特性を、表 1 にまとめ、未改質鉄酸化物のものと比較した。

【0027】

実施例 8

420 g の炭酸カリウム（カリ）、516 g の炭酸水素セリウム（セリウム含量 40 質量％）、74 g のヘプタモリブデン酸アンモニウム、70 g の水酸化カルシウム（白亜水和物）、55 g のマグネサイト、及び実施例 1 に従って改質された鉄酸化物 1880 g を、4.5 リットルの水で懸濁して調製した噴霧スラリーを、噴霧して粉末を形成し、この粉末を十分な量の水（約 500 ml）で、スターチの存在下、ニーダー中でペースト状にして、押し出し成形可能な塊を形成し、この塊を直径 3 mm のストランド（ヒモ）へと押し出し成形した。このストランドを次いで 120 で乾燥し、約 0.8 mm の長さに破碎して、最後に回転管中で 875 で 1 時間、加熱した。

20

【0028】

実施例 9

実施例 2 の触媒の 415 ml を、内部直径 3 cm の外部加熱管型反応器中で、表 3 に報告した条件下で試験した。

30

【0029】

比較例 A

実施例 1 の改質鉄酸化物を未改質鉄酸化物（Thyssen - Krupp 製の HP 型）で置き換えて、それ以外については実施例 8 と同様に触媒を製造した。比較例 B

比較例 A の触媒の 415 ml を、実施例 3 と同じ反応器中で同じ条件下で同様に試験した。結果は表 3 にまとめた。

【0030】

〔表 1〕 ラズナー法により製造された市販の鉄酸化物（Thyssen - Krupp 製の HP 型）の特性、及び本発明で改質して製造された実施例 1 ～ 7 の鉄酸化物の特性。

40

【0031】

【表 1】

鉄酸化物	残留塩化物 [ppm]	平均粒径 [μm]	1 μm 未満の 微細画分 [質量%]	BET表面積 [m^2/g]
未処理HP型 (Thyssen-Krupp)	1400	11	15	4.3
実施例 1	66	19	2	1.4
実施例 2	240	15	2.5	2.1
実施例 3	110	18	1.7	1.8
実施例 4	19	22	1	1.1
実施例 5	230	—	—	1.6
実施例 6	190	—	—	0.7
実施例 7	190	13	1.9	0.9

10

【0032】

【表 2】 本発明で改質された鉄酸化物を使用して製造された実施例 2 の触媒の機械的
特性、及び先行技術で製造された比較例 A の触媒機械的特性の比較。

20

【0033】

【表 2】

	BET表面積 [m^2/g]	孔容積 [ml/g]	平均孔径 [μm]	切断抵抗 [N]
実施例 8	1.3	0.27	1.28	64
比較例 A	2.9	0.25	0.39	51

30

【0034】

【表 3】 本発明の触媒（実施例 3）及び先行技術の触媒（比較例 B）を使用した、エ
チルベンゼンからスチレンへの脱水素化反応の転化及び選択性の比較。

【0035】

【表 3】

LHSV [h^{-1}]	圧力 abs. [bar]	蒸気/EB 比 [kg/kg]	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	実施例 9 EB転化 (スチレン選択性)	比較例 B EB転化 (スチレン選択性)
0.85	0.5	1.4	590	70.2% (96.2%)	68.3% (96.1%)
0.85	0.5	1.4	570	54.5% (97.2%)	53.9% (97.2%)
0.45	0.5	1.5	550	46.7% (97.4%)	45.7% (97.2%)
0.45	0.4	1.1	550	46.2% (97.9%)	41.5% (97.9%)

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 バイエル, ミヒャエル
ドイツ、6 8 1 6 1、マンハイム、ベルリナー、シュトラッセ、1 4
- (72)発明者 ケルナー, ラインハルト
ドイツ、6 7 2 2 7、フランケンタール、オット - デイル - シュトラッセ、4
- (72)発明者 ハルト, クラウス
ドイツ、6 7 3 1 7、アルトライニンゲン、シュターレンヴェーク、6
- (72)発明者 フォルベルク, ゲラルト
ドイツ、6 7 3 4 6、シュパイア、マイゼンヴェーク、6 7
- (72)発明者 ルベル, ヴィルヘルム
ドイツ、6 8 1 6 3、マンハイム、メンツェルシュトラッセ、1

審査官 岡本 恵介

- (56)参考文献 特表平 0 9 - 5 1 0 1 7 6 (J P , A)
特開昭 6 4 - 0 2 7 6 4 6 (J P , A)
特開昭 6 2 - 1 2 7 4 8 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 9 6 3 3 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C01G 49/00- 49/08
B01J 21/00- 38/74
C07C 1/00-409/44
C07B 31/00- 63/04
WPI