

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-231655

(P2004-231655A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07B 35/02	C O 7 B 35/02	4 H O O 6
C07C 5/03	C O 7 C 5/03	4 H O 3 9
C07C 5/08	C O 7 C 5/08	
C07C 5/10	C O 7 C 5/10	
C07C 9/06	C O 7 C 9/06	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-22365 (P2004-22365)	(71) 出願人	591007826
(22) 出願日	平成16年1月30日 (2004.1.30)		アンスティテュ フランセ デュ ペトロ ール
(31) 優先権主張番号	0301092		I N S T I T U T F R A N C A I S D U P E T R O L
(32) 優先日	平成15年1月31日 (2003.1.31)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ ワープレオ 1 エ 4
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水素選択膜を有する触媒反応器を使用する全水素添加方法

(57) 【要約】

【課題】 水素消費を水素添加に必要な量に制限し、接触反応の際に放たれる発熱を制限し、かつ触媒の寿命を最適にして、全水素添加生成物の最善の収率で接触水素添加による炭化水素の非常に高い転化率を得る。

【解決手段】 水素選択的な膜を有する触媒反応器により炭化水素供給原料中に含まれる n 不飽和を有するポリ不飽和化合物の全水素添加方法であって： a) 前記反応器の少なくとも 1 つの反応領域中に、{ H₂ / ポリ不飽和化合物 } が 0 . 8 n 未満 (n は、2 以上) であるような比で、水素と混合された前記供給原料を導入すること、 b) 無機かつ多孔質である前記膜の上流の面に、水素添加反応に必要な水素の少なくとも一部を接触させること、及び c) 工程 a) において導入された供給原料を、前記膜を選択的に横断する水素の少

10

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素選択的な膜を有する触媒反応器により炭化水素供給原料中に含まれる n 不飽和を有するポリ不飽和化合物の全水素添加方法であって：

- a) 前記反応器の少なくとも 1 つの反応領域中に、 $\{H_2 / \text{ポリ不飽和化合物}\}$ が $0.8n$ 未満 (n は、2 以上) であるような比で、水素と混合された前記供給原料を導入すること、
- b) 無機かつ多孔質である前記膜の上流の面に、水素添加反応に必要な水素の少なくとも一部を接触させること、及び
- c) 工程 a) において導入された供給原料を、前記膜を選択的に横断する水素の少なくとも一部に、前記反応領域中で接触反応させることを含む方法である。

10

【請求項 2】

$\{H_2 / \text{ポリ不飽和化合物}\}$ の前記比は、 $0.6n$ 未満 (n は、2 以上) である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

膜の上流面に直接接触させられる水素の前記部分は、25 モル % を超える純度の水素を含む外部源に由来する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記外部源は、炭化水素及び不純物を含む請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

水素選択的である前記膜は、沸石膜、アルミノケイ酸膜、シリカ膜、アルミナ膜、炭素膜及び複合膜から選択される請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 6】

水素選択的である前記膜は、均等な多孔度を有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

水素選択的である前記膜は、漸増的多孔度を有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリ不飽和化合物は、ジエン、ポリオレフィン、アセチレン、ポリアセチレン、芳香族、ポリ芳香族、不飽和炭化水素鎖を有する芳香族化合物、同じ性質の不飽和の、又は異なる不飽和性質の幾つかの基からなるポリケトン及びポリアルデヒドから選択される請求項 1 から 7 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 9】

炭化水素供給原料の送り圧力は、 $0.1 \sim 10 \text{ MPa}$ であり、(膜上流の) 水素圧力は、 $0.1 \sim 5 \text{ MPa}$ であり、温度は、 $5 \sim 300$ であり、かつ水素添加する化合物を含む供給原料の毎時体積速度 (VVH) は、 $0.05 \sim 50 \text{ h}^{-1}$ である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、ポリ不飽和炭化水素分子の全水素添加の分野に関係する。より正確には、本発明は、無機多孔質膜及び全水素添加触媒の結合によって得られる水素選択的な膜を有する触媒反応器を使用するポリ不飽和炭化水素分子の全水素添加方法を目的とする。無機多孔質膜は、水素選択的であり、かつ触媒は、ポリ不飽和炭化水素分子、及び特にポリオレフィン、芳香族、アルケニル芳香族、アセチレン、ポリアセチレン、ポリケトン及びポリアルデヒドの全水素添加による転化を可能にする。無機、透過性かつ水素選択性多孔質膜、及び全水素添加触媒の結合は、水素濃度を触媒床の中で制御することを可能にし、このことは高い炭化水素分子転化率に対する非常に高い全水素添加生成物の収率によって現れる。

50

【背景技術】

【0002】

ポリ不飽和炭化水素分子の全水素添加反応は、特に精製及び石油化学、精密化学及び農産物加工業の分野において、高い重要性を示す。これらの反応は、発熱性であり、かつ反応の制御は、工業的方法及び関連する技術の要となる構成要素である。水素の存在下で、反応の発熱並びに局所的な水素濃度過剰は、反応の制御を困難にし、かつ触媒に、その安定性及び寿命を制限する作用条件を受けさせ、このことは工業的生産性及び生成物の収率に関して直接的かつマイナスの影響を有する。その場合、低い炭化水素転化率で操作し、供給原料を希釈し、かつ触媒床中での炭化水素の短い滞留時間を強制することが、多くの場合必要である。触媒を再生すること、又はそれを取り替えることも同様に必要であり、このことは投資として、操作的観点で追加のコストを引き起こす。操作は、従って複雑であり、かつ触媒と接触して転化しない炭化水素の連続的な通過により触媒の安定性を劣化させることなく、転化率を増加させるために、反応流出物の再循環ループを介在させる。既存の全水素添加方法は、反応に必要な水素及び水素添加する炭化水素供給原料が、同時に、別々に中に導入される触媒反応器を一般的に使用する。同時の導入は、大抵の場合反応器の入口で水素濃度を制御せずに、かつ予め水素を分離せずになされ、このことは、過剰の水素が全水素添加触媒反応器中を循環し（局所的な水素濃度過剰）、反応の過度の回転の危険性に至らせ、かつ反応の制御をより複雑にし、装置の収率及び工業的生産性に影響し、かつ最後に触媒の安定性を制限し得ることを意味する。その上、これらの方法での水素の過剰消費は、特に精製、石油化学及び化学産業において、増大する水素の需要及び関連するコストを考慮すれば、不利である。反応器入口への2つの別個のフローでの水素及び水素添加する炭化水素供給原料の導入は、水素源を使用できるという利点を有する。水素源は、例えば、精製所の装置の流出物中に含まれ、かつ水素添加反応器入口での水素の濃度を制御するように水素添加触媒反応器の上流で分離される。しかしながら上流での完全な分離は、一般的に投資の点から非常に不利な、低温工学タイプの装置を必要とする。先行技術において、水素添加反応器入口での炭化水素に対する水素比を調節することを可能にする方法が公知である。しかしながら、反応器入口のみでの炭化水素に対する水素比の制御は、プロセスの収率、発熱、熱交換及び生産性の点で最適な性能を得ることを可能にしない。実際、全水素添加生成物の収率は、炭化水素転化比率が増加する時に高度に劣化され得る。その上、これらの方法は、高度に水素を消費し、かつ触媒反応器中に供給物される過剰水素は、接触反応終了時に生成物から分離されねばならず、このことは、関連する設備のコストを伴う追加の分離コストを意味する。

10

20

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

それ故、本発明は、先行する方法において遭遇した問題を解決する全水素添加方法を提供することを意図する。特に、本発明による全水素添加方法は、水素消費を水素添加に必要な量に制限し、接触反応の際に放たれる発熱を制限し、かつ触媒の寿命を最適にして、全水素添加生成物の最善の収率で接触水素添加による炭化水素の非常に高い転化率を得ることを可能にする。

40

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の目的は、水素選択的な膜を有する触媒反応器により炭化水素供給原料中に含まれるn不飽和を有するポリ不飽和化合物の全水素添加方法であって：

- a) 前記反応器の少なくとも1つの反応領域中に、 $\{H_2 / \text{ポリ不飽和化合物}\}$ が0.8n未満（nは、2以上）であるような比で、水素と混合された前記供給原料を導入すること、
- b) 無機かつ多孔質である前記膜の上流の面に、水素添加反応に必要な水素の少なくとも一部を接触させること、及び
- c) 工程a)において導入された供給原料を、前記膜を選択的に横断する水素の少なくと

50

も一部に、前記反応領域中で接触反応させることを含む方法である。

【0005】

膜を有する触媒反応器は、細かく分割された形、例えば球、粒、押出物の形の少なくとも1つの触媒を、無機で、多孔質で、触媒的に不活性で、かつ水素選択的である少なくとも1つの膜と結合させる。膜は、触媒平面上で不活性であり、かつその多孔質網中では、いかなるタイプの触媒成分も有さない。前記膜は、好ましくは選択的拡散機構によって、上流面から下流面へ水素を選択的に通過させる。膜を選択的に横断し、かつこのようにして膜の下流空間中に戻る水素は、不飽和化合物を含む炭化水素供給原料により反応器の反応領域中で反応し、前記供給原料は、水素と予め共同混合される。

【0006】

特に、膜は、反応の暴走現象を抑制しながら、触媒床のレベルで水素を選択的に分配し得るという利益を有し、選択的水素添加反応生成物の収率に対してマイナスの効果を有する局所的な水素濃度過剰は、望まない副産物の形成をもたらし、収率及び工業的生産性を低下させ、かつ触媒の安定性及び寿命を低下させ得る。

【0007】

反応器は、好ましくは管状の形を呈するが、あらゆる幾何学的形状が、触媒及び膜から形成される組み合わせと適合できる。反応器が管状の形を呈する際に、膜は触媒に取り囲まれても、触媒の周囲にあっても良い。反応器のもう一つの好ましい形は、反応器が平面形を呈するものである。その場合、膜は一般的に第1平面層を形成し、かつ触媒床は第2並置平面層を形成する。膜及び触媒の組み合わせは、膜の幾何学的形状に応じて幾つもの形を帯び得る：細かく分割された形状の触媒は、管状膜によって画定された内部空間、又は外部空間中に置かれ得る；それは、中空繊維タイプの膜の束中にも同様に分散され得る。膜の幾何学的形状がどのようなものであれ、全水素添加触媒は好ましくは膜の下流空間中に配置される。

【0008】

本発明の方法に従えば、水素添加するポリ不飽和化合物は、 n 不飽和を含み、 n は2以上、好ましくは2～20、より好ましくは2～15、かつ更により好ましくは2～10である。不飽和とは、本発明の意味では、二重結合の数を意味する。このようにして、ジオレフィン又はモノアセチレン化合物の全水素添加に関して、 n は2となる。単一のベンゼン環しか含まない芳香族化合物の全水素添加に関して、 n は3となる。本発明の方法の工程a)により、 n 不飽和を有するポリ不飽和化合物を含む炭化水素供給原料は、 $\{H_2 / \text{ポリ不飽和化合物}\}$ が0.8未満、好ましくは0.6未満、かつ非常に好ましくは0.4未満であるような比で、水素と混合される。 $H_2 / [\text{水素添加するポリ不飽和化合物}]$ の低い比は、最適なポリ不飽和化合物の転化率を保ち、触媒方法の発熱及び触媒の安定性を制御しながら、全水素添加生成物の高い収率を得るために十分である。このようにして、例えば本発明の方法により水素添加するポリ不飽和化合物がジオレフィン又はモノアセチレンである時、 $H_2 / \text{ジオレフィン}$ 又は $H_2 / \text{モノアセチレン}$ の比は、1.6未満であり、好ましくは1.2未満であり、より好ましくは0.8未満である。本発明の方法により水素添加するポリ不飽和化合物が、単一のベンゼン環を含む芳香族である時、 $H_2 / \text{芳香族}$ の比は、2.4未満、好ましくは1.8未満、より好ましくは1.2未満である。

【0009】

本発明によれば、全水素添加反応に必要な水素の少なくとも一部は、前記膜の上流面と直接接触させられ、かつ次に触媒床（膜の下流空間）中で反応するために前記膜の多孔質網を介して膜を選択的に横断する。好ましくは、全水素添加反応に必要な水素の少なくとも20%が、前記膜の上流面と直接接触させられる。好ましくは、全水素添加反応に必要な水素の少なくとも40%が、かつより好ましくは少なくとも60%であるが、多くとも99%が、前記膜の上流面と直接接触させられる。好適には水素添加するポリ不飽和化合物を含み、かつ本発明による方法の工程a)により触媒反応器の反応領域中に導入される炭化水素供給原料は、水素添加反応に必要な水素の少なくとも1%かつ多くとも80%を

10

20

30

40

50

含み、好ましくは、多くともその60%を含み、かつ更により好ましくは、多くともその40%を含む。水素に共同混合される前記炭化水素供給原料は、水素選択的な膜を有する触媒反応器の反応領域中に導入され、すなわち前記反応器中に含まれ、かつ膜の下流空間に存在する触媒と直接接触する。

【0010】

本発明による方法に従えば、膜を有する触媒反応器中に含まれる膜は、触媒床のレベルで水素の選択的分配器の役割を果たす。多孔質膜を介する上流面から下流面への水素の選択的分配は、触媒床中で水素の供給を制御することを可能にし、このことは、反応の発熱、反応の暴走、及び例えば異性化、凝縮、クラッキング又は劣化のような副反応を制限する。濃度の点で制御され、かつ触媒床中での定常作動する時間において規則正しいこの水素供給は、このようにして触媒床中での局所的な水素濃度過剰を回避することを可能にし、このことは、高い炭化水素転化率、及び膜により制御された水素分配による全水素添加生成物に関する高い収率によって現れ、かつ長期間にわたって触媒を活性に維持することを可能にする。

10

【0011】

水素添加の反応体のような、通常工業的規模で使用される水素は、(90モル%を超える、かつより一般的には95%を超える)高い純度のものであってもよい。本発明による方法において、膜の上流面と水素を接触させるために、より低い純度及びより低いコストの水素源を使用することが、経済的及び技術的見地から好適である。水素選択的な、膜を有する触媒反応器中に含まれる膜は、水素しか通過させないが、他方で外部源に同様に存在する不純物となり得るものは、膜を横断しない。従って、外部源に存在する水素の純度は、先行技術の方法よりも重大でない。

20

【0012】

このようにして、全水素添加反応に必要であり、かつ前記無機多孔質膜の上流面と直接接触させられる水素部分は、高純度の、すなわち75モル%を超える、好ましくは90%を超え、かつ非常に好ましくは95%を超える水素を含む外部源に由来し得る。全水素添加反応に必要であり、かつ前記無機多孔質膜の上流面と直接接触させられる前記水素部分は、好適には低い純度の、すなわち一般的に25モル%を超える、好ましくは50%を超え、かつ非常に好ましくは65%を超える不純水素を含む流出ガスである外部源に由来したものでよい。このようにして膜は、混合ガスからの水素の分離を、次に触媒床へ向けて、膜を通る通過によって精製された、この水素の部分的又は全体的移動による選択的分配を可能にする。不純水素を含む外部源を用いることからなるこの実施は、このようにして、例えば触媒改質、接触分解、炭化水素の部分的酸化、又はメタン及び天然ガス改質装置、又はより一般的には、精製所又は石油化学コンビナートにおいて過剰の水素又は水素を含む再使用ガスを生成するあらゆる装置に由来する、又は水素を含む混合液体又は蒸気に由来するような、パージガスから精製又は石油化学装置に由来する水素を回収することを可能にする。例えば、膜は炭化水素及びCO、COS及びH₂Sのような不純物を含む流出物から水素を選択的に抽出することを可能にする。これらの分子、特にCO及びH₂Sは、水素選択的で、無機かつ多孔質の膜がなければ、水素添加に使用される触媒の活性を劣化させる危険がある。膜による統合された分離操作は、触媒床中のかかる化合物の存在を回避することを可能にし、かつ外部水素源は、このようにして炭化水素及び不純物を含み得る。本発明による方法に従えば、水素選択的な膜を横断しないこれらの不純物は、従って転化すべき炭化水素供給原料と、選択的拡散によって膜を横断した水素とが循環する反応領域中で触媒に対して有害な不活性化効果を有さない。

30

40

【0013】

水素選択的であり、かつ先行技術において公知である、あらゆる無機多孔質膜が、本発明による方法の実施に適している。これらの膜の中から、網羅的でなく、沸石膜、アルミノケイ酸膜、シリカ膜、アルミナ膜、炭素膜及び複合膜を挙げることができる。複合膜は、例えばアルミナ、ガラス、シリカ、炭素又は金属上に担持された沸石膜のような、異なる無機相で得られる。チタン、ホウ素、ゲルマニウム又はガリウムのような、特に遷移元

50

素によって変性された沸石膜も、本発明による方法の実施に好適には使用される。沸石膜の中で、沸石が、MFI、LTA、SOD、CHA、ANA、ERI、TON、AEL、EUO、MEL、MTT及びFAUの構造タイプであるものが好まれる。膜が担持される時、例えばシリカ、アルミナ、ガラス、炭素、ジルコニア、酸化チタン、粘土、ガラス及び多孔質金属、又はこれらの材料の組み合わせのような、あらゆるタイプの無機担体が、使用され得る。担体及び膜は、管状、平面状、螺旋状の幾何学的形状、又は中空繊維若しくは多重チャネルモノリスの形であり得る。他の幾何学的形状も同様に適し得る。これらの膜の工業的使用に適合する担体及び膜の幾何学的形状が、好適に用いられる。特に螺旋状、管状又は中空繊維の形の担体及び膜は、小型のモジュール及び装置を操作することを可能にする（設備の容積に対する膜表面の高い比）。

10

【0014】

好ましくは、膜を有する触媒反応器中に存在する無機多孔質膜は、ミクロ細孔又はナノ細孔（nanoporeuse）タイプの膜である。ミクロ細孔膜とは、IUPACの分類に従って、孔の寸法が、厳密に2nm（ナノメートル）未満のあらゆる膜を意味する。ナノ細孔膜とは、孔の寸法がナノメートルに匹敵し、すなわち好ましくは2～10nmであるあらゆる膜を意味する。メソ細孔膜は、特に孔の寸法が50nm未満、好ましくは10～20nmである時に、同様に好適には使用され得る。前記H₂選択的な無機膜の多孔度は、均等又は漸増的すなわち勾配を有する形（gradual）でも良い。孔の寸法が、膜の多孔質網の集合において均一である時、膜の多孔度はいわゆる均等である。孔の寸法の分布は、その場合狭い。孔の寸法が、膜の多孔質網の集合において均一でない時、膜の多孔度は、いわゆる漸増的である。更に多孔度勾配と呼ばれる、多孔質網中の孔の寸法差は、触媒床中で水素の分配を最適に制御するためには好適である。膜の多孔度勾配は、膜の幾何学的形状に応じて、例えば軸方向、径方向又は長手方向に変わり得る。膜の多孔度が漸増的である場合、膜の孔の寸法は、水素添加するポリ不飽和化合物を含む炭化水素供給原料が導入される触媒反応器の入口の近傍に位置する膜フラクションにおける方が、反応器の入口から遠い膜フラクションに対するよりも高いことが好まれる。例えば、膜を有する触媒反応器の容積の第1の3分の1に結合した膜フラクションに対して、孔の寸法は、10～20nm、好ましくは10～15nmであり、膜を有する触媒反応器の容積の第2の3分の1に結合した膜フラクションに対して、孔の寸法は、2～5nm、好ましくは2～3nmであり、かつ膜を有する触媒反応器の容積の第3の3分の1に結合した膜フラクションに対して、孔の寸法は、1nm未満、好ましくは0.8nm未満である。例えばヴィヴァンディ（Vivendi）によって市販されるMembralox（登録商標）タイプの制御された多孔度の無機膜（長手方向に多孔度勾配を有する管状膜）は、膜を有する触媒反応器中で、好適には使用され得る。もう一つの例は、メソ細孔アルミナ上に担持された沸石タイプの膜に関する：担体は、その全長にわたって、10nmの多孔質アルミナからなり、膜を有する触媒反応器の容積の第2の3分の1に結合した膜フラクションに対して5nmの多孔度のガンマ同素体変種のアルミナによって被覆され、かつ膜を有する触媒反応器の容積の第3の3分の1に結合した膜フラクションに対して水熱合成によって得られる0.55nmの多孔度のMFI沸石で被覆され得る。

20

30

【0015】

水素選択的で、かつ均等又は漸増的多孔度を有する前記無機膜は、化学及び熱安定性の点で満足のゆく特性を有する。このようにして、膜は、ポリオレフィン又は芳香族のようなポリ不飽和化合物を含む炭化水素供給原料の存在下で安定している。その上、前記無機膜の熱安定性は、このようにして形成された膜を有する触媒反応器中で膜に結合した触媒を再生することを可能にし、前記再生は、一般的に例えば近接した温度で、更には200を超える温度で行われる。

40

【0016】

当業者に公知である、あらゆる全水素添加触媒が、全水素添加反応の膜を有する触媒反応器において使用され得る。このようにして、VIII族の、かつ特にVIII族の貴金属の少なくとも1つの金属を主成分とする、あらゆる担持触媒が、反応器の触媒床中

50

で使用され得る。V I I I 族の少なくとも 1 つの金属、及び例えばスズ、ゲルマニウム、銀及び金から選択される少なくとも 1 つの付加金属を同時に含む多金属触媒配合は、同様に好適に使用される。本発明による方法が、芳香族化合物の水素添加のために実施される時、好ましい V I I I 族の金属は、白金及びニッケルである。ジエン及びアセチレン又はポリアセチレンのようなポリオレフィン化合物の水素添加の場合に、好ましい金属は、パラジウムであろう。金属が堆積される担体は、好ましくは無機質である。本発明による方法を実施するための触媒担体は、一般的に、単独、互いに混合して、又は周期表のその他の金属酸化物と混合して用いられる、例えば酸化マグネシウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム及びトリウムのような、周期表の I I、I I I 及び I V 族の金属酸化物から選択される耐火性酸化物からなる。触媒担体として、炭、例えば F A U (X 又は Y 沸石)、M O R (モルデン沸石)、M F I (Z S M 5 沸石)、又は M A Z (Z S M 4 又はオメガ) 構造タイプの沸石、並びに沸石材料との I I、I I I 及び I V 族の金属酸化物の混合物も使用することができる。触媒は、細かく分割された形、好ましくは球又は押出物の形を呈する。前記触媒は、ポリ不飽和化合物を含む炭化水素供給原料と、並びに膜を選択的に横断した、かつ水素添加反応に必要な水素と直接接触する。

10

20

30

40

50

【0017】

触媒は、インシチュ (in situ)、すなわち膜を有する触媒反応器の反応部分中とか、触媒の充填前にエクスシチュ (ex situ) で活性化され得る。活性化工程は、例えば純水素又は希釈された水素での、触媒の金属酸化物の還元工程からなる。触媒は、インシチュ、すなわち直接、膜を有する触媒反応器中とか、エクスシチュで再生され得、後者の場合反応器から触媒を取り出すこと、及び再生後にそれを再度導入することを必要とする。前記無機膜の熱安定性は、実際に、触媒反応器中の膜に結合した触媒をインシチュで再生させることを可能にする。再生は、あらゆる場合において当業者に公知であるあらゆる方法によりなされる。

【0018】

水素選択的な膜を有する触媒反応器の形状の第 1 の態様によれば、前記反応器の反応領域中に存在する触媒の分布は、均一である。

【0019】

水素選択的な膜を有する触媒反応器の形状の第 2 の態様によれば、前記反応器の反応領域中に存在する触媒の分布は、局所的な水素及びポリ不飽和化合物の濃度に応じて、ポリ不飽和化合物の転化率を制御するように、漸増的である。触媒の分布勾配は、反応器及び結合した膜の幾何学的形状に応じて軸方向、長手方向又は径方向に例えば変わり得る。好ましい形状は、反応領域出口よりも、入口で大きい水素添加触媒量を介在させる。例えば、30 ~ 70 質量%、かつ好ましくは 40 ~ 60 質量%の触媒が、膜触媒反応器の容積の第 1 の 3 分の 1 に対応する反応領域中にあり、20 ~ 45 質量%、かつ好ましくは 25 ~ 35 質量%の触媒が、膜触媒反応器の容積の第 2 の 3 分の 1 に対応する反応領域中にあり、かつ 5 ~ 30 質量%、かつ好ましくは 10 ~ 20 質量%の触媒が、膜触媒反応器の容積の第 3 の 3 分の 1 に対応する反応領域中にある。

【0020】

本発明の方法により水素添加され得るポリ不飽和化合物は、ジエン、ポリオレフィン、アセチレン、ポリアセチレン、芳香族、ポリ芳香族、及び例えば芳香族アルケニルのような不飽和炭化水素鎖を有する芳香族化合物からなる群から選択され、ポリケトン及びポリアルデヒドは、例えば芳香族ケトンであるが、同じ性質の不飽和の、又は異なる不飽和性質の幾つかの基からなる。ポリオレフィン、共役、又は非共役であり得る。

【0021】

本発明の方法において、孔の寸法が均等であるか、又は多孔度勾配を有する無機多孔質膜は、例えばポリオレフィン又は芳香族の存在に敏感な高密度、金属又は有機膜とは異なり、化学及び熱安定性の点で満足のゆく特性を有する。無機多孔質膜の安定性は、このようにして操作条件 (特に温度、圧力) の広い範囲において、かつ組成を変え得る供給原料、特にポリオレフィン、アセチレン、芳香族、及び硫化水素、酸化硫黄、酸化窒素及び酸

化炭素のような不純物で、膜反応器を操作することを可能にする。

【0022】

本発明による方法を実施するための操作条件は、一般的に次の通りである：

炭化水素供給原料の供給圧力：0.1～10 MPa、好ましくは、0.2～5.0 MPa、及びより好ましくは0.7～4.0 MPa；

（膜上流の）水素圧力：0.1～5 MPa、より好ましくは、0.2～2 MPa、及びより好ましくは0.2～1.5 MPa

温度：5～300、好ましくは、10～200、及びより好ましくは15～150。

【0023】

水素添加する化合物を含む供給原料の毎時体積速度（VVH）：水素添加反応に投入される触媒に対して、0.05～50 h⁻¹、好ましくは、1～20 h⁻¹、及びより好ましくは2～10 h⁻¹。

【0024】

これらの条件は、水素の分離、水素の選択的移動、及び膜を有する触媒反応器中で結合される接触水素添加の統合された工程と適合でき、かつ水素の回収及び分配を最適にして、分離／反応の結合の相乗作用を促進する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

次の実施例は、本発明を例証するが、いかなる場合であれ、本発明の範囲に対して限定的であると考えられるべきではない。

【0026】

（実施例1）

芳香族の水素添加

この実施例において、水素選択的な膜を有する触媒反応器は、（a）管状の幾何学的形状の多孔質アルミナ上に担持された、MFI沸石タイプの無機多孔質膜、及び（b）全水素添加触媒の結合によって得られる。膜は、ケイ素（Aerosil 380、Degussa）、水酸化テトラプロピルアンモニウムTPAOH（Fluka）及び水を含み（化学量論溶液1 SiO₂、0.4 TPAOH、22.3 H₂O）、管状の幾何学的形状の、アルファ同素体変種のアルミナ担体（Pall）の存在下で、175℃で72時間処理を受けた溶液の水熱結晶化によって調製される。得られた膜は、有機化合物TPAOHを劣化させるために、450℃の空気中で焼成される。ガス（nC₄H₁₀ / iC₄H₁₀）の透過及びX線回折による特徴付けにより、膜がアルミナ上に担持されたMFI沸石タイプ（約0.55 nmの孔直径）であることが確認された。使用される触媒は、130 m² / gの比表面積の遷移アルミナ上に担持された酸化物の形の20%のNiを含む。触媒の球（3.0 g）は、管状の形で、MFI沸石膜の内部（下流）空間中に配置される。前記触媒は、触媒の活性金属の酸化ニッケルを還元するように、4時間、400℃の温度で、5℃ / minの温度上昇で、かつ触媒1グラム当たり1リットル / hの純水素流量で、純水素フローと接触してインシチュで予め活性化される。

【0027】

このように形成された反応器は、接触改質に由来する、炭化水素供給原料中に含まれる芳香族化合物の全水素添加反応において使用される。前記供給原料は、13.5%の芳香族及び86.5%のパラフィン及びナフテンで構成される。この芳香族フラクションは、0.4%のベンゼン、3.2%のC7芳香族、9.2%のC8～C9芳香族及び0.7%の10個を超える炭素原子を有する芳香族から構成される（質量百分率）。

【0028】

膜の内部（下流）空間において、{H₂ / 芳香族}が1.65に等しいような比で、改質供給原料及び水素から構成される供給物は、0.3 MPaの圧力で、200℃の温度に維持される触媒と接触させられる。毎時体積速度は、（触媒1 m³ 当りの炭化水素 m³ / hで）10 h⁻¹に等しい。膜の外部（上流）空間中で、水素は、選択的で、無機かつ多

10

20

30

40

50

孔質の膜 M F I の上流面と接触して導入される ($3 \text{ m}^3 / \text{h} / \text{触媒 } 1 \text{ m}^3$ 、 1.2 MPa 、 $100\% \text{ H}_2$)。

【0029】

このようにして得られた膜を有する触媒反応器は、500時間を超える期間(触媒の耐用年数)にわたって連続的に評価される。

【0030】

これらの条件で、芳香族転化率は99%に達し、かつ全水素添加生成物の収率は98.9%に等しい。本発明による方法は、このようにして制御される水素供給による、反応制御による反応の発熱を制限して、非常に高い転化率を得ることを可能にする。

【0031】

10

(実施例2)

アセチレンの水素添加

膜を有する触媒反応器は、 10 nm の多孔度(Pall)及び管状の幾何学的形状のアルファ同素体変種のアルミナ膜、及び低い比表面積のアルミナ上に担持されたPd/Agタイプの触媒を含む。触媒は、純水素フローで、 $1 / \text{mn}$ の上昇で還元され、次に6時間、 200 に維持され、このことは、金属酸化物から触媒特性を有する金属への還元を可能にする。前記触媒(3.2 g 、Axens)は、膜の内部(下流)空間中に導入される。膜を有する触媒反応器を形成する、触媒及び結合される膜は、 30 に維持される。膜の内部(下流)空間中に、アセチレン及び水素の混合物から構成される供給物が、1に等しい H_2 /アセチレンのモル比で($16.3 \text{ ml} / \text{mn}$)、触媒と接触して導入される。重量空間速度[英語名称毎時重量空間速度(Weight Hourly Space Velocity)WHSV]は、(触媒1グラム当りのアセチレンのグラムで) 0.1 h^{-1} に等しい。膜の外部(上流)空間中で、水素は、選択的な、無機でかつ多孔質のアルミナ膜の上流面と接触して導入される($28 \text{ ml} / \text{mn}$ 、 0.1 MPa 、 $100\% \text{ H}_2$)。これらの条件で、アセチレン転化率は98.3%に達し、かつエタンの収率は98.2%である。反応の発熱、反応の暴走及び触媒の不活性化は、制限される。このようにして触媒は、連続的に500時間を超えて操作され得る。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 13/16	C 0 7 C 13/16	
C 1 0 G 45/32	C 1 0 G 45/32	
C 1 0 G 45/44	C 1 0 G 45/44	
// C 0 7 B 61/00	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100069338

弁理士 清末 康子

(72)発明者 クリストフ ショ

フランス国 リイル マルメゾン プラス デ ザール 2 8

(72)発明者 ドゥニ ウジオ

フランス国 マルリ ル ロワ スクワール サン ジェルマン 4

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC11 BA21 BA30 BC10 BC11 BC18 BC31 BD21 BE20

4H039 CA12 CA40 CB10