

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6970490号  
(P6970490)

(45) 発行日 令和3年11月24日(2021.11.24)

(24) 登録日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(51) Int.Cl.

F 1

B O 1 J 8/02 (2006.01)  
B O 1 J 23/887 (2006.01)B O 1 J 8/02  
B O 1 J 23/887A  
Z

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2015-147926 (P2015-147926)  
 (22) 出願日 平成27年7月27日 (2015.7.27)  
 (65) 公開番号 特開2017-23980 (P2017-23980A)  
 (43) 公開日 平成29年2月2日 (2017.2.2)  
 審査請求日 平成30年1月26日 (2018.1.26)  
 審判番号 不服2020-10995 (P2020-10995/J1)  
 審判請求日 令和2年8月7日 (2020.8.7)

(73) 特許権者 000004086  
 日本化薬株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号  
 (72) 発明者 倉上 竜彦  
 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本  
 化薬株式会社 厚狭工場内  
 (72) 発明者 鹿野 亮祐  
 山口県山陽小野田市大字郡2300 日本  
 化薬株式会社 厚狭工場内

合議体  
 審判長 門前 浩一  
 審判官 木村 敏康  
 審判官 川端 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体触媒の充填方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

反応器内部に備え付けた反応管に、自由落下によって固体触媒を充填する方法であり、少なくとも反応器上部の一ヵ所から送風することで反応器内部の作業空間の圧力をその反応器周辺の大気圧の5パスカル以上20パスカル以下の陽圧とすることを特徴とする固体触媒の充填方法。

## 【請求項 2】

反応器下部より集塵機もしくは排風機によって反応器内の粉じんを吸引することを特徴とする請求項1に記載の固体触媒の充填方法。

## 【発明の詳細な説明】

10

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、固体触媒を反応器に充填する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

固体触媒を用いた接触反応により、目的化合物を製造する方法は多く知られている。例えば、プロピレンの部分酸化反応によりアクリレンおよび/またはアクリル酸を製造する方法、イソブチレンおよび/またはターシャリーブタノールからメタクロレンおよび/またはメタクリル酸を製造する方法、エチレンからエチレンオキサイドを製造する方法、エチルベンゼンからスチレンを製造する方法、ブテン類から1,3ブタジエンを製造する

20

方法、石油の水素化脱硫および／または水素化脱窒素反応などが例示される。これらの反応には通常、数千から数万本の反応管からなる固定床反応装置が用いられ、固体触媒は通常、1本ずつの反応管に反応器上部より重力落下によって充填される。充填作業は雨水と触媒との接触防止の観点から作業場周辺を養生しながら実施される。充填作業は、その作業の勤務体系や触媒に応じて充填手順が異なるため一概には言えないが通常1日から30日程度を要する。この作業日数が短縮されれば早くに運転を開始できるというメリットがあるにもかかわらず、作業環境の改善により作業効率をあげるという試みはほとんど報告されていない。

#### 【0003】

特許文献1には触媒を充填しようとする反応管に管状物を挿入し、その先端から気体を放出させながら固体触媒を充填する方法が記載されている。この発明の目的は、粉化・破碎しやすい触媒に加わる自由落下による衝撃を低下させるものである。特許文献2には反応器下部より乾燥ガスを供給し、かつ反応器上部に覆いを付けることで反応器内の湿度を90%以下にする方法が記載されている、この発明は反応器内の結露によって触媒性能を低下させることを防ぐこと、また特許文献1同様に、充填する際の触媒の粉化を抑制することを目的としている。これらの特許文献に記載される従来技術は、反応器下部より気体を導入することが共通点であるが、本発明者らの検討によればこの方法では、

1) 反応器上部の触媒充填作業場に触媒の粉じんが滞留しやすく、触媒充填作業環境が悪化する場合がある、

2) 触媒の粉塵が作業者と接触することによって頻繁に保護具を交換したり、作業者を交代したりする必要があり、作業効率が低下する場合がある、

3) 発生した触媒粉末が反応器内に滞留する事で、粉末が反応管内に混入する可能性がある、

4) 反応管下部より供給したガス流れに沿って触媒粉末が反応器外に飛散する可能性があり、環境保全上好ましくない、

という問題点が挙げられ、結果として作業効率が悪化し想定していたスケジュールよりも作業が遅延する事があった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0004】

【特許文献1】特開2003-340266号公報

【特許文献2】特許第4532391号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

固体触媒を反応器に充填する作業は過酷を極めるため、作業環境の保全と作業者の体調維持が重要となる。本発明は、固体触媒の充填作業場に反応器上部より送風することで作業場を陽圧下とし、作業場における粉じんの滞留を抑制する事で作業性効率を上げ、プラントの停止期間を短くすることを目的とするものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

すなわち本発明は、

(1) 固定床触媒反応装置に固体触媒を充填する方法であり、少なくとも反応器上部の一力所から送風することで反応器内部の作業空間の圧力をその反応器周辺の大気圧の1パスカル以上の陽圧とすることを特徴とする固体触媒の充填方法、

(2) 固定床触媒反応装置に固体触媒を充填する方法であり、少なくとも反応器上部の一力所から送風することで反応器内部の作業空間の圧力をその反応器周辺の大気圧の1パスカル以上30パスカル以下の陽圧とすることを特徴とする固体触媒の充填方法、

(3) 反応器下部より集塵機もしくは排風機によって反応器内の粉じんを吸引することを特徴とする(1)または(2)のいずれか1項に記載の固体触媒の充填方法、

10

20

30

40

50

に関する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、触媒充填作業環境が保全され、作業効率が上がることで触媒充填作業にかかる時間を短縮することが出来、早くにプラント運転が可能になる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

次に本発明の好ましい実施形態を説明する。プロピレンやイソブチレン、ターシャリーブタノールの部分酸化反応により対応する不飽和アルデヒド、不飽和カルボン酸を製造するにはビスマス、モリブデンを主成分とする複合酸化物触媒、例えば特開2014-019675、特許第5130562号に記載される触媒やその使用方法が適用できる。アクリルの部分酸化反応によりアクリル酸を製造するにはバナジウム、モリブデンを主成分とする複合酸化物触媒、例えば特許第5680373号、特開2015-096497号に記載される触媒やその使用方法が適用できる。メタクロレンの部分酸化反応によりメタクリル酸を製造するにはリン、モリブデンを主成分とする触媒、例えば特許第5570142号、特開2015-096497号に記載の触媒やその使用方法が適用できる。ブテン類から共役ジエン類を製造するには、モリブデン、ビスマスを主成分とする複合酸化物触媒、例えばWO2013/161703に記載される触媒やその使用方法が適用できる。

【0009】

以下にプロピレンの部分酸化反応によるアクリルのおよび/またはアクリル酸製造用触媒を例に詳細を記載するが、当然のことながら本発明はその趣旨を逸脱しない限り、実施例に限定されるものではなく、固体触媒ならびに固体触媒を使用して目的化合物を製造するために必要な、当該反応に不活性な固体物質を反応管に充填する場合にも適用できる。

【0010】

触媒の調製

触媒の調製はそれ自身公知の方法を採用することが出来る。目的とする生成物、原料、反応条件に応じて適宜触媒の構成成分、調製条件、形状などを設計すればよい。

【0011】

触媒の充填

触媒の所定充填量は例えば以下のようにして決定することができる。すなわち、例えば触媒200cmを全長さ380cm内径25mmの円柱状反応管に充填する場合、予め類似の反応管径の反応管を使用して充填高さが200cmになるための触媒重量を測定する。類似の反応管径の反応管とは、必ずしも工業装置で使用する反応管長さや内径と同一でなくともよく、例えば内径24mmの反応管と28mmの反応管で充填高さが200cmとなる触媒重量を測定し、内径25mmの反応管での必要触媒重量を内挿で求めることも出来る。

【0012】

こうして必要量計量された触媒は予め容器に反応管1本ずつの量になるように小分けするのが好ましいが、自動充填機のような機械を用いて触媒を充填することも可能である。触媒を予め容器に小分けする場合は、反応管1本あたりに充填する触媒量が同一になるように小分けするのが好ましい。同一量とは触媒の充填高さに1cm以上の差を生じさせない程度の触媒量を示す。

【0013】

反応管への充填作業としては漏斗を使用した自由落下による充填作業が簡便で好ましい。この際、小分けされた触媒の全量を漏斗に一気に注ぎ込むことで充填スピードはおのずと一定になる。万一、漏斗内でブリッジを形成した場合は軽くタッピングすることで解消することができる。必要以上に漏斗をタッピングするのは充填スピード、ひいては触媒充填高さをばらつかせる原因となるので、好ましくない。機械を用いて触媒を充填する場合も触媒充填スピードが同一になるよう、適宜機械を調整して作業に当たるのが好ましい。触

10

20

30

40

50

媒の充填作業が完了したら、全ての反応管に対してメジャーなどで触媒充填高さを測定しながら、触媒充填高さが規格値の範囲内になるように必要な量の触媒を追加する作業を行う。触媒充填高さの規格値とは、使用する触媒の性能を十分に発揮するために必要な触媒充填高さであり、目的とする反応、反応条件や使用する反応管の内径誤差により異なるため一概には言えないが、通常目標とする充填高さの ± 1 cm から ± 5 cm 程度である。更に別の種類や形状、濃度の触媒をすでに充填が完了した触媒の上部に充填する場合も同様である。

#### 【 0 0 1 4 】

上記作業実施に当たり、触媒充填作業場である反応器上部空間に少なくとも一ヵ所から送風することで触媒充填作業場の圧力をその反応器周辺の大気圧の 1 パスカル以上、好ましくは 1 パスカル以上 30 パスカル以下、より好ましくは 3 パスカル以上 20 パスカル以下の陽圧とする。送風量は反応器の構造や大きさによって最適値が異なるため、一概には言えない。後述する、反応器下部に設置する集塵機や排風機を使用する場合はそれらの吸引力も考慮して触媒充填作業場の圧力をその反応器周辺の大気圧の 1 パスカル以上、好ましくは 1 パスカル以上 30 パスカル以下、より好ましくは 3 パスカル以上 20 パスカル以下となるように送風量を決定すればよい。触媒充填作業場の圧力をその反応器周辺の大気圧の 30 パスカル以上の陽圧としても差し支えないが、それに見合った効果は得られにくい傾向にある。

#### 【 0 0 1 5 】

集塵機は一般的に使用されるものであれば特に限定されないが、バグフィルターなどで粉じんを捕集する、隔壁式集塵機が簡便で好ましい。設置場所は触媒を充填した際に発生し、落下してくる粉じんを捕集できる場所であれば特に制限はないが、反応器下部に設置したステージなどに 1 台から 10 台の集塵機を設置する事が好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

送風機、排風機は一般的に使用されるものであれば特に限定されないが、遠心式、軸流式が好ましい。送風機は作業場を陽圧下にするために反応器上部に、排風機は集塵機と同様に反応器下部に設置したステージなどに 1 台から 10 台の集塵機を設置する事が好ましい。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明の本質は、触媒充填作業場を、送風により陽圧下に保つことであるので、送風には空気のみならず純酸素を供給して富化した空気や、気温 35 度程度の飽和水蒸気を含む空気等も用いる事が出来る。尚、触媒充填作業場の圧力や反応器周辺の大気圧は市販の圧力測定装置を使用することが出来る。通常、触媒を充填する作業場所は反応器の上部であるが、異なる反応器が縦に連続している構造の反応器であって、連続する反応器の中間部分を触媒充填作業場とする反応器においても本発明は適用される。また、反応器上部をテントのような構造物で覆い、その構造物内を上記の陽圧にすることでも本発明を達成することが出来る。

#### 実施例

##### 【 0 0 1 8 】

蒸留水 3000 重量部を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム 423.8 重量部と硝酸カリウム 3.0 重量部を溶解して水溶液 (A1) を得た。別に、硝酸コバルト 302.7 重量部、硝酸ニッケル 162.9 重量部、硝酸第二鉄 145.4 重量部を蒸留水 100 重量部に溶解して水溶液 (B1) を、また濃硝酸 42 重量部を加えて酸性にした蒸留水 200 重量部に硝酸ビスマス 164.9 重量部を溶解して水溶液 (C1) をそれぞれ調製した。上記水溶液 (A1) に (B1)、(C1) を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し 440 度 6 時間焼成し予備焼成粉末 (D1) を得た。このときの触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比で Mo = 1.2、Bi = 1.7、Ni = 2.8、Fe = 1.8、Co = 5.2、K = 0.15 であった。その後予備焼成粉末 100 重量部に結晶セルロース 5 重量部を混合した粉末を不活性担体

10

20

30

40

50

(アルミナ、シリカを主成分とする直径4.5mmの球状物質)に成型後の触媒に対して50重量%を占める割合になるよう20重量%グリセリン水溶液をバインダーとして直径5.2mmの球状に担持成型して担持触媒(E1)を得た。担持触媒(E1)を、焼成温度550で4時間、空気雰囲気下で焼成することで触媒(F1)を得た。次に、蒸留水3000重量部を加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム423.8重量部と硝酸力リウム2.0重量部を溶解して水溶液(A2)を得た。別に、硝酸コバルト302.7重量部、硝酸ニッケル162.9重量部硝酸第二鉄145.4重量部を蒸留水1000重量部に溶解して水溶液(B2)を、また濃硝酸42重量部を加えて酸性にした蒸留水200重量部に硝酸ビスマス164.9重量部を溶解して水溶液(C2)をそれぞれ調製した。上記水溶液(A2)に(B2)、(C2)を順次、激しく攪拌しながら混合し、生成した懸濁液をスプレードライヤーを用いて乾燥し440で6時間焼成し予備焼成粉末(D2)を得た。このときの触媒活性成分の酸素を除いた組成比は原子比でMo=12、Bi=1.7、Ni=2.8、Fe=1.8、Co=5.2、K=0.1であった。その後予備焼成粉末100重量部に結晶セルロース5重量部を混合した粉末を不活性担体(アルミナ、シリカを主成分とする直径4.5mmの球状物質)に成型後の触媒に対して50重量%を占める割合になるよう20重量%グリセリン水溶液をバインダーとして直径5.2mmの球状に担持成型して担持触媒(E2)を得た。担持触媒(E2)を510で4時間焼成して触媒(F2)を得た。全長380cmで内径25mmの反応管1000本を備えた固定床接触式多管反応器に、原料ガス出口部分60cmに直径7mmの不活性球を充填し、その上部に触媒(F2)を230cm、さらに触媒(F1)80重量%と20重量%の直径5.2mmの不活性球の混合物120cmを充填することにした。作業を実施するに当たり、反応器上部のマンホールより送風器にて空気を供給し、反応器下部には集塵機を設置した。両者を稼働させながら反応器内の触媒充填作業場の圧力をその日の大気圧の5パスカル以上20パスカル以下となるように送風量を調整しながら作業を継続したところ触媒の充填開始から、触媒充填長を規格値内に収める作業を完了するのにかかった日数は10日であった。反応器下部で使用した集塵機で吸引した触媒粉末の合計量は約80kgであった。

#### 【0019】

##### 比較例1

実施例1と同一のプラントにて、反応器上部の送風機、反応器下部の集塵機を使用せず、圧力を調節することなく作業を行ったところ、触媒充填作業場の圧力は周辺の大気圧の±1パスカル未満であった。触媒の充填開始から、触媒充填長を規格値内に収める作業を完了するのにかかった日数は15日であった。

#### 【0020】

##### 実施例2

実施例1と同一のプラントにて、反応器上部の送風機のみを使用して作業を行い、反応器内の触媒充填作業場の圧力をその日の大気圧の5パスカル以上20パスカル以下となるように送風量を調整しながら作業を継続したところ触媒の充填開始から、触媒充填長を規格値内に収める作業を完了するのにかかった日数は13日であった。

#### 【0021】

##### 比較例2

実施例1と同一のプラントにて、反応器下部より空気を流通し反応器内の触媒充填作業場の圧力をその日の大気圧の5パスカル以上20%以下として作業したところ、作業場での粉じん量が多く、作業を連続して行うことが困難となり触媒の充填開始から、触媒充填長を規格値内に収める作業を完了するのにかかった日数は20日であった。実施例1の反応器下部で使用した集塵機で収集した触媒粉末の多くは触媒充填作業場もしくはその周辺外部に滞留、飛散した可能性が強く、作業者との接触や環境保全の面で問題となる可能性がある。

#### 【0022】

以上より、反応器上部より送風し、反応器内の触媒充填作業場を大気圧の1パスカル以上

10

20

30

40

50

30 パスカル以下とすることで作業効率が向上し、目的とするプラント稼働までの日数を削減することが出来た。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-159186(JP,A)  
特開2004-250909(JP,A)  
特開2007-198633(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 8/02