

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6873155号
(P6873155)

(45) 発行日 令和3年5月19日(2021.5.19)

(24) 登録日 令和3年4月22日(2021.4.22)

(51) Int. Cl.	F I		
C O 7 C 67/39 (2006.01)	C O 7 C 67/39		
C O 7 C 69/54 (2006.01)	C O 7 C 69/54	Z	
B O 1 J 8/20 (2006.01)	B O 1 J 8/20		
B O 1 J 8/22 (2006.01)	B O 1 J 8/22		
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00	3 0 0	

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-555248 (P2018-555248)	(73) 特許権者	319013746
(86) (22) 出願日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		レーム・ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2019-514880 (P2019-514880A)		R o e h m G m b H
(43) 公表日	令和1年6月6日 (2019.6.6)		ドイツ・64295・ダームシュタット・
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/058903		ドイチェーテレコム・アレー・9
(87) 国際公開番号	W02017/182381		D e u t s c h e - T e l e k o m - A l
(87) 国際公開日	平成29年10月26日 (2017.10.26)		l e e 9, 6 4 2 9 5 D a r m s t
審査請求日	令和2年3月13日 (2020.3.13)		a d t, G e r m a n y
(31) 優先権主張番号	16166606.0	(74) 代理人	100114890
(32) 優先日	平成28年4月22日 (2016.4.22)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		ンハルト
		(74) 代理人	100098501
			弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不均一系触媒反応の実施方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不均一系触媒反応を3相反応器で実施するための方法であって、該反応器内に少なくとも1つの液相、少なくとも1つの気相および少なくとも1つの固相が存在し、かつ該反応器は、少なくとも2つの帯域を有し、ここで、帯域1では、反応混合物は下方に搬送され、帯域2では、反応混合物は上方へ搬送され、前記帯域1と前記帯域2とは、隔壁で互いに隔てられ、かつ前記帯域2の平均触媒濃度と前記帯域1の平均触媒濃度との比率は、2超であり、かつ少なくとも1つの液状のフィード流が、前記帯域1の上部に導入されることを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

前記帯域2の平均触媒濃度と前記帯域1の平均触媒濃度との比率は、5超であることを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

プロセスに必要なガスは、運転の過程で帯域2にしか存在しないのに対して、前記帯域1は、溶解していないガスを含まないことを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

下方から測定した前記反応器の充填高さの90%の箇所における前記帯域2の触媒濃度と、下方から測定した充填高さの20%の箇所における触媒濃度との比率は、0.3未満であることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

前記帯域 1 における平均垂直流速と前記帯域 2 における平均垂直流速との比率は、5 と 50 の間であることを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記反応器の下部直径に対する前記反応器の上部直径の比率は、1 と 2 の間であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記帯域 1 の下部直径に対する前記帯域 1 の上部直径の比率は、1 と 5 の間であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記帯域 1 内の反応混合物は、少なくとも 1 つのポンプまたは少なくとも 1 つの攪拌装置によって下方に搬送されることを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

【請求項 9】

すべての液状のフィード流が、前記帯域 1 の上部に導入されることを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記帯域 2 の上部に、連続的に運転可能でかつ逆洗可能な少なくとも 1 つのフィルターが設置されていることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

反応混合物を前記反応器から連続的に排出して少なくとも 1 つの外部フィルターでろ過し、ろ過後の触媒を前記反応器に返送することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

20

【請求項 12】

帯域 2 は、隔壁によって少なくとも 2 つのセグメントに分けられており、前記帯域 2 の下部に少なくとも 1 種のガスを供給導入して微細に分配することを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記不均一系触媒反応は、酸素含有ガスによる酸化反応であることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

下方から測定した前記反応器の充填高さの 20% の箇所における帯域 2 の気相中の酸素濃度と、下方から測定した充填高さの 90% の箇所における帯域 2 の気相中の酸素濃度との比率は、2 超であることを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 15】

前記不均一系触媒反応は、メチルメタクリレートを製造するための、酸素およびメタノールによるメタクロレインの連続的な酸化的エステル化であることを特徴とする、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

発明の分野

本発明は、不均一系触媒反応をとりわけ液相で実施するための新規の方法に関する。

【0002】

液相における不均一系触媒反応は、専門文献に広範に記載されている。こうした反応としては、例えばコバルトを触媒とするフィッシャー・トロプシュ合成や、パラジウムおよびニッケルを触媒とし、水素を用いる水素化や、数多くの酸化反応が挙げられる。

【0003】

こうした背景に対して、本発明による方法によって、これらの方法を、活性および選択性が同等か、または高められた状態で、より長期にわたり支障なく運転することに成功し

50

た。それによって、これらの方法を最大限簡便かつ経済的に、そして環境に配慮して実施することが可能となる。

【0004】

従来技術

少なくとも1つの液相が存在する不均一系触媒方法は、いわゆるスラリー反応器で実施されることが多い。スラリー反応器は、特に不均一系触媒プロセスに使用され、混合が充分に行われることや、温度勾配や濃度勾配がわずかであるといった点で有利である。強度に発熱する反応の場合は特に、反応熱を可能な限り充分に排出することが重要である。そのため、とりわけ反応混合物の内部循環部や外部循環部を備えた反応器が特に好適である。

10

【0005】

そのような反応器の公知のバリエーションは、内部循環を可能にする内部管（通気管）を備えた反応器である。例えば、米国特許第5,288,673号明細書（US5,288,673）には、合成ガスから炭化水素を製造するためのフィッシャー・トロプシュ合成のための、内部管を備えたスラリー反応器の使用が記載されている。

【0006】

中国特許第104418309号明細書（CN104418309）には、アントラキノンの不均一系触媒水素化反応における過酸化水素製造のための、内部管を備えたスラリー反応器が記載されている。使用された触媒濃度は約10g/Lであり（混合物1kgあたり0.01kg未満）、したがって比較的low濃度である。内部管内の下方から上方への流れ方向によって、大半の触媒が管に繰り返し返送される。

20

【0007】

国際公開第2012/152600号（WO2012/152600）には、不均一系TS-1触媒を用いて3相反応（気・液・固）として実施される、シクロヘキサノンのアンモオキシメーションが記載されている。このプロセスにおける熱伝達も物質移動も、円筒状の内部管を使用した場合に明らかに改善することができる。この場合、出発材料は異なる箇所から供給される。供給は、内部管の下側で（この場合NH₃）、上方から（この場合H₂O）、および任意に側方で（この場合例えばシクロヘキサノン）行われる。ろ過は、総面積が大きい多数のキャンドルフィルターを使って行われる。これらのキャンドルフィルターは、反応器高さの中央の位置か、または内部管の外端部に配置されている。前述の記載によれば、このプロセスを、中断およびフィルターの逆洗なしに1年間運転することができる。フィルターは、1年後には洗浄する必要がある。

30

【0008】

析出物の形成が起こりうる反応、例えばとりわけ、例えば重合性物質が生成される反応のための、内部循環部を備えたスラリー反応器の使用は記載されていない。米国特許第5,417,930号明細書（US5,417,930）でも、1つまたは複数の内部管による内部循環部を備えたスラリー型反応器が重合性物質の重合に特に有益となりうることは示唆されていない。

【0009】

したがって、そのような物質を有する反応の場合、従来技術には、スラリー混合物の外部循環部を備えた不均一系触媒反応を実施するための反応器がいくつか記載されている。例えば、米国特許第5,969,178号明細書（US5,969,178）には、イソブテンまたはtert-ブタノールからメタクロレイン経由でMMAを連続的に製造するための方法が記載されている。ここで、重合し易いメタクロレインの酸化的エステル化は、この方法の最後の工程として、外部循環部を備えた気泡塔で行われる。そのため、この反応器は、「外部循環型気泡塔反応器（External circulation type bubble column reactor）」と記載されている。

40

【0010】

中国特許第101314120号明細書（CN101314120）には、例えばフィッシャー・トロプシュ法を実施するための、スラリー混合物の外部循環部を備えたループスラリー反

50

応器が記載されている。

【0011】

スラリー混合物の外部循環部を備えた反応器にはいずれも、かなり費用のかかる反応器設計やスラリー搬送装置が必要であり、これらを、例えばさらなるポンプにより確実に行う必要がある。したがって、こうした理由から、そしてその他の理由から、こうした系は、内部循環部を備えた系と比べて欠点を抱えている。

【0012】

要約すると、従来技術による方法には改善の必要があり、以下の態様が望ましい：

- ・反応器の構造原理が可能な限り単純であること、またそれに伴ってスケールアップ適性が限定的でないこと、
- ・沈殿する物質または重合し易い物質の使用が可能であること、
- ・触媒を高濃度で使用でき、それによって処理量を高めることができること、
- ・使用する不均一系触媒の摩耗強度が向上されていること、
- ・反応器内の各相が十分に混合されること、
- ・触媒の寿命が長く、中断せずに好調に運転でき、メンテナンス期間を設けなくても済むか、またはきわめて短いこと、
- ・停止時間なくスラリー混合物から不均一系触媒を連続的に分離するための、より簡便なる過系を設置できること。

【0013】

課題

したがって、従来技術に鑑み、本発明の課題は、不均一系触媒反応をとりわけ液相で実施するための技術的に改善された方法を提供することである。この新規の方法に対しては、とりわけ、従来技術の慣用の方法よりも欠点が少ないことが求められる。

【0014】

とりわけ、従来技術の方法に対して、最小限の触媒摩耗しか生じず、それによって、触媒活性、選択性が良好かつほぼ変わらず、反応器での混合が充分に行えると同時に、使用される不均一系触媒の寿命が長くなるように改善されることが求められる。

【0015】

さらに、本方法に対しては、重合し易い出発材料を使用し、かつそのような生成物および/または副生成物が形成される場合、多く見積もってもきわめてわずかにしか重合させないような反応器設計ができることが求められる。

【0016】

さらに、本方法に対しては、従来技術と比べて経済的であり、とりわけ、摩耗または排出による比較的大きな触媒損失なしに実施可能であり、かつ運転の中断が少なく、より短期間で行えることが求められる。

【0017】

さらに、本方法に対しては、比較的簡便かつ経済的な設備で実施できることが望ましい。したがって、こうした設備に対しては、投資費用が少ないことが望ましい。ここで、こうした設備に対しては、維持しやすく、かかる維持費が少なく、かつ安全に運転できることが求められる。

【0018】

明示的に記載されていないさらなる課題は、以下の説明および特許請求の範囲の全体的な文脈から明らかである。

【0019】

解決手段

本課題は、不均一系触媒反応を3相反応器で実施するための新規の方法を提供することによって解決される。この新規の方法は、反応器内に少なくとも1つの液相、少なくとも1つの気相および少なくとも1つの固相が存在することを特徴としている。ここで、この反応器は、少なくとも2つの帯域を有する。帯域1では、反応混合物は下方に搬送される。帯域2では、反応混合物は再び上方へ搬送される。ここで、帯域1と帯域2とは、隔壁

10

20

30

40

50

で互いに隔てられている。反応器の運転中、帯域1では、概して帯域2よりもはるかに少ない、体積単位あたりの触媒質量が浮遊し続ける。したがって、帯域2の平均触媒濃度と帯域1の平均触媒濃度との比率は、2超、好ましくは5超、とりわけ10超、特に好ましくは20超である。さらに、本発明の殊に好ましい実施形態では、帯域2の平均触媒濃度と帯域1の平均触媒濃度との比率は、100超である。

【0020】

帯域1は、乱流を有することが最適であり、それによってきわめて迅速な混合が行われ、一方で帯域2は、少なくとも上部に、最適な触媒沈殿に有益な層流を有する。

【0021】

このプロセスに必要なガスは、運転の過程でほぼ帯域2にしか存在しないのに対して、帯域1は、溶解していないガスを実質的に含まない、本発明による方法の一実施形態が好ましい。

10

【0022】

本発明の好ましい実施形態の特徴は、帯域2の反応器高さに沿って濃度勾配が存在することである：触媒質量全体の最大の割合が帯域2の下部に存在し、一方で帯域2の上部にはその一部しか存在しない。

【0023】

これによって、下方から測定した反応器の充填高さの90%の箇所における帯域2の触媒濃度と、下方から測定した充填高さの20%の箇所における触媒濃度の比率は、0.3未満となる。この比率が、0.2未満、さらに好ましくは0.1未満、殊に好ましくは0.05未満であることが特に好ましい。それゆえ、帯域2において本発明により触媒濃度プロファイルが形成される場合、帯域1の触媒濃度は、帯域2の上部の最小触媒濃度のレベルでほぼ一定である。したがって、例えば帯域1に攪拌装置が備えられる一実施形態では、この攪拌装置は、全触媒量の一部としか接触しない。これにより、結果的に、触媒摩耗が明らかにより少なくなり、触媒の寿命が長くなる。したがって、混合生成物のろ過に使用される一般的に設置されるフィルターも損なわれず、逆洗および/または交換をほとんどないしまったく必要としない。

20

【0024】

この比率は、本発明によればとりわけ、本発明による反応器における反応の最適な実施によって実現できる。すでに記載の通り、そのような最適な実施は、例えば、帯域2において反応器高さに沿って触媒濃度勾配が形成され、ここで、最大触媒濃度が反応器床付近に存在し、一方で最小触媒濃度が反応器の上部に存在することを特徴とすることができる。さらにまた、そのような触媒濃度分布を、反応器内部の最適化された流れプロファイルによって生じさせることもできる。そのためには、以下の実施態様を適用することができる。

30

【0025】

帯域1における平均垂直流速と帯域2における平均垂直流速との比率が、2と100の間、特に好ましくは5と50の間、とりわけ好ましくは10と40の間である方法が、さらに好ましいか、または本発明の前述の好ましい実施形態の1つもしくは両方に補足される。

40

【0026】

本発明の特に好ましい実施形態では、反応器内の帯域1と帯域2との間の内部循環は、方法のその他の調節に関わらず、内部管(7)によって保証される。ここで、内部管(帯域1)内の反応混合物の流れは、下方に向かう流れ方向によって生じ、一方でその外側にある帯域2では、対向流が下方から上方に向かって生じる。この場合、この帯域2は、内部管と反応器壁の間の領域である。

【0027】

そのような「実測 (geodaisch)」方式の場合、反応混合物の下方移動は帯域1で、上方移動は帯域2で最適に相互に調整される。

【0028】

50

帯域 1 は、円筒状の内部管であることが好ましく、ここで、この内部管の直径は、反応器高さに沿って変わってよい。したがって、例えば、管の下部がこの管の上部よりも小さい直径を有することが好ましい。それによって、下方での可能な限り高い流速および上方でのはるかに低い流速が保証され、このことによって驚くべきことに、事前に沈殿せずに管に再び到達した触媒量が、明らかに最小限に抑えられる。

【 0 0 2 9 】

このことは、上部における帯域 1 のこのような広がりによって、乱流帯域 1 と層流帯域 2 との間のスムーズな移行が促進され、それによって帯域 1 に連行される触媒が少なくなることによって説明できる。

【 0 0 3 0 】

このことにはさらに、例えば、攪拌または管内のポンプによって、生じる触媒摩耗が少なくなるという驚くべき利点がある。帯域 1 の上部の管の直径と下部の管の直径との好ましい比率は、1 と 5 の間、好ましくは 2 と 4 の間である。

【 0 0 3 1 】

反応器は、圧力反応器に一般的な、下部と上部で丸みがつけられた円筒状の形態を有することが好ましい。反応器高さとの最適な比率は、好ましくは 1 と 3 の間、特に好ましくは 1 . 1 と 2 . 5 の間、殊に好ましくは 1 . 3 と 2 . 3 の間である。

【 0 0 3 2 】

反応器の直径は、反応器高さに沿って変わってよい。したがって、例えば反応器の下部がこの反応器の上部よりも小さい直径を有することが好ましい。それによって、反応器の下部では反応混合物と触媒との最適な混合が行われ、一方で上側の反応器部分では上方に向かう可能な限り低い流速と触媒の十分な沈降とが生じることが保証される。したがって、帯域 1 に再び到達する帯域 2 からの沈殿していない触媒を明らかにより少なくすることができ、それによって、帯域 1 での攪拌装置によって起こる触媒摩耗を明らかにより少なくすることができる。

【 0 0 3 3 】

この方法の別の実施に関わらず、本発明のさらなる調整可能な特徴は、反応器の下部直径に対する反応器の上部直径の比率であり、この比率は、好ましくは 1 と 2 の間、好ましくは 1 . 1 と 1 . 5 の間である。反応器の最大直径と反応器の最小直径との比率が、1 と 2 の間、特に好ましくは 1 . 1 と 1 . 5 の間であることが特に好ましい。

【 0 0 3 4 】

それぞれの比率を正確に測定するために、「上部で」という表現は、例えば、測定が、各領域の最上端部から全高さの 10 % だけ下方にある箇所まで測定されるように定められる。同じように「下部で」という表現は、この領域が、下端部から全高さの 10 % だけ上方に相当する箇所の測定点として選択されることを意味する。正確な測定のためには、上端部または下端部までの間隔がそれぞれ同じであること、かつ測定のためのこの間隔が、最大で、測定される装置（例えば帯域 1 または反応器全体）の全高さの 20 % に相当する距離だけ、この装置の上端部および下端部のそれぞれから離れていることが重要である。

【 0 0 3 5 】

驚くべきことに、上述の内部管および内部循環部を備えたそのような反応器形態は、そのような反応器内で使用される不均一系触媒を損傷させないため、支障のない運転、高い触媒有効性、十分な混合および十分な熱排出が得られるだけでなく、触媒摩耗を最小限に抑えることができ、かつ触媒寿命が全体的に延長されることも判明した。それによってさらに、使用されるフィルターを、費用のかかる洗浄および/またはフィルター交換を必要とせずに支障なく長い間運転することもできる。

【 0 0 3 6 】

したがって、反応器の下部で反応混合物と触媒の最適な混合が行われる一方、上側の反応器部分では、上方に向かう可能な限り低い流速と触媒の十分な沈降とが行われるようにプロセスを構成することが特に有利である。したがって、帯域 1 に到達する帯域 2 からの沈殿していない触媒を明らかにより少なくすることができ、それによって、帯域 1 での攪

10

20

30

40

50

拌装置によって起こる触媒摩耗を明らかにより少なくすることができる。

【0037】

従来技術と比べて本方法のさらなる驚くべき利点は、特に、十分な熱伝達および物質移動が行われるため、触媒の高い活性および選択性にきわめて有益な、きわめてわずかな温度勾配および濃度勾配しか生じないことである。

【0038】

さらに、3相反応に最適なガス分布が反応器内に存在する。その上、本発明による方法によって、触媒濃度が高い不均一系触媒反応のきわめて好調な実施が可能である。

【0039】

とりわけ驚くべきことに、特異的な反応器構造、例えば反応器寸法の特定の比率、触媒保護のための内部管の設置、沈降系およびろ過系の位置および構造が、著しい触媒摩耗なしに比較的高い触媒濃度での安定的および効率的な運転に大きな役割を果たしていることが判明した。

10

【0040】

本発明のその他の選択された実施形態に関わらず、帯域1内の反応混合物が、少なくとも1つのポンプまたは少なくとも1つの攪拌装置によって下方へ搬送されることが好ましい。このためには、軸方向の流れを下方に搬送するあらゆる攪拌装置が特に適している。少なくとも1つの、特に好ましくは少なくとも2つのプロペラ攪拌装置が使用されることが好ましい。1つの攪拌装置の場合、この攪拌装置が内部管のほぼ中央に配置されるのが好ましい一方、2つの攪拌装置は、内部管の中央および下側周辺部に組み込まれるのが好ましい。

20

【0041】

さらに本発明のその他の選択された実施形態に関わらず、少なくとも1つの液状のフィード流が帯域1の上部に導入されるのが好ましい。すべての液状のフィード流が帯域1の上部に導入されるのが特に好ましい。

【0042】

反応器は連続的なプロセスに使用されるのが好ましいため、好ましくは、不均一系触媒は、反応混合物から連続的にろ別されるのが望ましい。そのために、好ましくは反応器内に、特に好ましくは反応器の帯域2の上部の外縁部にあるフィルターが使用される。とりわけ、本発明のその他の選択された実施形態に関わらず、帯域2の上部に、連続的に運転可能および逆洗可能な少なくとも1つのフィルターが設置されることが好ましい。

30

【0043】

それに代わって、またそれに加えて、反応混合物が連続的に反応器から排出されて、少なくとも1つの外部フィルターでろ過されることが同じく好ましい。その後、ろ過後の触媒は、任意にさらに処理されて、部分的または完全に反応器に返送される。このさらなる処理は、例えば洗浄、再活性化または粒度による分離であってよい。

【0044】

そのようなフィルターの前に、例えば反応器の外縁部にも、さらなる沈殿系が設置されることが好ましい。この沈殿系は、層状流を有する特別な帯域であってよく、ここで、使用される触媒の大半の沈降が行われる。このような沈降は、実際にろ過される前にこのようにして行われる。このような沈降系の考えられる変法は、例えば傾斜した構成要素、例えば管または傾斜した金属板（例えば傾斜浄化装置）からの複合体である。このような系の機能原理は、さらに *Journal of Fluid Mechanics / Volume 92 / Issue 03 / June 1979, 435 ~ 457* ページおよび “*Enhanced sedimentation in vessels having inclined walls*” *Theory of Dispersed Multiphase Flow* 内: *Proceedings of an Advanced Seminar Conducted by the Mathematics Research Center, The University of Wisconsin - Madison May 26 - 28, 1982* に記載されている。例えば酸化反応の

40

50

適用については、特開平10-094705号公報(JP10-094705A)および特開平09-248403号公報(JP09-248403A)を参照することができる。

【0045】

沈降系およびフィルターは、反応器の上部において、帯域2の流速が最も低い位置に存在することが特に好ましい。このことは、さらにまた、帯域2の断面がこの箇所において最大の面積を有することを意味する。

【0046】

使用されるのが好ましいフィルター孔径は、5マイクロメートルと100マイクロメートルの間、特に好ましくは10マイクロメートルと50マイクロメートルの間である。

【0047】

微細な触媒粒子のさらなる保持のために、反応器フィルター(5)で1度ろ過された反応混合物を好ましくは少なくとももう1度、反応器の外側の1 μm ~10 μm の孔径を有する微細なフィルターでろ過することによって、最大5 μm の粒子が少なくとも90%、フィルターによって保持される。

【0048】

図1に記載の例示的で特に好ましい実施形態では、反応混合物は、沈降系(4)の後に、反応器の周りに均一に分布された複数のフィルター(5)を通過して、さらなる生成物後処理工程に到達する。フィルター系および沈降系は、定期的に逆洗されるのが好ましく、それによって、反応器内の不均一系触媒の最大量が触媒活性を維持し、沈降系およびフィルターの目詰まりは起こらない。

【0049】

ろ過に関わらず、帯域1の上部に1つまたは複数の邪魔板(10)、いわゆるねじれ板があつてよい。これらの板は、液体の巻き上げを遮ることによって、渦または漏斗の作用に抵抗し、帯域1または内部管の外側領域と内側領域の間の穏やかな移行を可能にする。少なくとも2つ、特に好ましくは少なくとも4つ、殊に好ましくは少なくとも8つの邪魔板および/または隔壁を有する帯域2が設けられることが特に好ましい。それによって、帯域2における半径方向の流速を大幅に低減することができ、帯域2の上部の沈降を特に効果的にすることができる。

【0050】

反応に必要なガスは、ガス分配器(9)、いわゆるスパージャーで、下側反応器部分に微細に分配された状態で供給導入されるのが好ましい。使用されるガスは、反応器床の方向に供給導入され、それによって、触媒粒子によって起こりうる目詰まりを可能な限り少なくすることができる。

【0051】

水素化反応の場合、目的に応じて水素または水素含有ガスが使用される。酸化反応の場合、酸素が、空気またはその他の O_2 含有混合物の形態で使用される。フィッシャー・トロプシュ合成の場合、合成ガスをガスとして用いることができる。挙げられていないその他のガスを、所望の反応に応じて使用することもできる。

【0052】

記載される反応器に適切な液相の適用は、例えば過酸化水素製造のために使用されるアントラキノンの水素化である。それによって、さらに、脂肪硬化、すなわち不飽和脂肪酸の水素化を行うことができる。例えば多重結合を有する物質、例えば芳香族化合物、アルケンまたはアルキン、窒素化合物、カルボニル化合物などの多くのその他の水素化も、この反応器種類で実施できる。

【0053】

本発明による方法は、酸素含有ガスによる不均一系触媒酸化反応に適用可能であることが特に好ましい。ここで、帯域2における酸素濃度(O_2 分圧)は、帯域2の下部で最大の O_2 濃度およびこの帯域の上部で最小の O_2 濃度を有する勾配を示す。そのような方法において、下方から測定した反応器の充填高さの20%の箇所における帯域2の気相中の酸素濃度と、下方から測定した充填高さの90%の箇所における帯域2の気相中の酸素濃度

10

20

30

40

50

との比率は、2超、好ましくは4超であるのが特に好ましい。

【0054】

液相において適切な酸化プロセスのいくつかの例は、例えばアルケン、アルキル芳香族化合物の特別な酸化、アルデヒドのカルボン酸エステルへの酸化的エステル化、例えば(メタ)アクロレインのアルキル(メタ)アクリレートへの変換、および特殊化学分野のさらなる選択的酸化反応である。

【0055】

不均一系触媒反応が、メチルメタクリレートを製造するための、酸素およびメタノールによるメタクロレインの連続的な酸化的エステル化であることが殊に好ましい。

【0056】

使用される不均一系触媒は、貴金属、とりわけPt、Pd、Ru、Rh、Ru、Auおよび/またはAgを含む担持触媒であるのが好ましい。担体として、とりわけ無機酸化物、混合酸化物、活性炭、重合材料またはその他の物質を使用することができる。さらに、このような酸化反応に使用されるのが好ましい触媒は、10 μmと200 μmの間の平均直径を有する。

【0057】

使用される触媒を、例えば洗浄工程および/または再生工程のために、連続的な監視/分析または再生のために、反応器から連続的または不連続的に取り出すことができる。触媒の取り出しまたは供給のための接続箇所は、触媒濃度が最も高い反応器の下部にあるのが好ましい。代替的な好ましい変法は、反応器の上部に触媒の取り出し箇所を含む。この場合、とりわけ、最小の触媒粒子が存在するような箇所が好ましい。

【0058】

反応に必要な出発材料以外に、種々の助剤、例えば酸、塩基、重合抑止剤、消泡剤などをプロセスに供給することができる。

【0059】

あらゆる高反応性(例えば重合し易い)出発材料および/または助剤、例えば強塩基、例えばNaOHもしくはKOH、または強酸、例えばH₂SO₄もしくはHClが、帯域1の上部に供給導入されるのが好ましい。それによって、これらの物質は、触媒およびその他の出発材料と接触する前に、反応混合物と可能な限り迅速に混合されることが保証される。これによって、局所的な過熱が回避されて、目的反応の選択性および全有効性が改善される。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明による方法で使用可能な反応器の特異的な実施態様を示す図

【0061】

図1は、本発明による方法で使用可能な反応器の特異的な実施態様である。この反応器は、とりわけ、酸化反応に特に適した本発明の実施形態である。しかし、他方では、この図は、本出願の保護範囲をなんら限定するものではない。ここで、この図は簡略化されており、例えば、反応器または帯域1のテーパ形状は図示されていない。

【0062】

10

20

30

40

【表 1】

1: モーター	a: フィード 1(出発材料 1)	
2: 反応混合物水位	b: (任意)フィード 2 (出発材料 2)	
3: 沈降帯域 (帯域 2)	c: (任意)フィード 3 (助剤 1)	
4: (任意)沈降系	d: ガス	
5: フィルター系 (逆洗を含む)	e: 触媒 スラリー 排出	10
6: 混合帯域 / 飽和帯域 (帯域 1)	f: 触媒 スラリー 送入	
7: 内部管	g: 排気排出 (冷却器へ)	
8: 少なくとも 1つのプロペラ攪拌器	h: 混合生成物排出	
9: 空気分配ノズル (スパージャー)	i: フィルター逆洗	
10: 邪魔板 (ねじれ板)	j: (任意)不活性ガスパーズ	20
11: 反応帯域 (帯域 2、下部)		
12: セグメント板部 (邪魔板、分離壁)		

【 0 0 6 3 】

実施例

例 1

反応器 (図 1 に記載) は、以下の寸法の比率を有するものであった :

反応器高さ / 反応器直径 = 1 . 6

反応混合物を含む充填高さ / 反応器高さ = 0 . 7 5

反応器直径 (D 2) / 内部管直径 (D 1) = 5 . 3

内部管 (帯域 1) における平均垂直流速 (下方に向かう) V 1 と、帯域 2 における平均垂直流速 (上方に向かう) V 2 の比率は : $V 1 / V 2 = (D 2 / D 1) ^ 2 - 1 = 2 7 . 4$ である。

【 0 0 6 4 】

メタクロレインのメチルメタクリレートへの酸化的エステル化反応の実施

メタノール中のメタクロレイン (M A L) の 4 2 . 5 質量 % 溶液の p H 値を、攪拌下にメタノール中の 1 質量 % N a O H 溶液の添加によって p H = 7 に調節した。この溶液を一定の供給速度で、図 1 に記載の本発明により使用可能な反応器の内部管 (帯域 1) の上部に、5 b a r (絶対圧) の圧力および 8 0 の内部温度で連続的に供給した。同時に、この反応器に (同じく内部管の上部に)、6 0 0 g の粉末触媒 A u / N i O / S i O ₂ - A l ₂ O ₃ - M g O (欧州特許出願公開第 2 2 1 0 6 6 4 号明細書 (EP2210664A1) の例 1 に従って製造) と、1 質量 % の N a O H のメタノール溶液とを一緒に供給したところ、反応器内の p H = 7 の値は一定のままであった。反応器の下部において、帯域 2 で複数のガス分配器を介して空気を供給した。混合生成物を、帯域 2 の上部の外縁部に存在する連続的に逆洗可能な沈殿系 (傾斜浄化装置) で大半の不均一系触媒と分離し、この混合生成物をろ過系でろ過し、そしてガスクロマトグラフィー (G C) を用いて分析した。

【 0 0 6 5 】

1時間運転した後に、それぞれ、混合生成物の3つの試料を内部管(帯域1)の充填高さの20%、50%および90%の箇所に取り出し、3つの試料を帯域2の充填高さの20%、50%および90%の箇所に取り出した。これらの測定箇所の位置は、常に下からの位置を示す。これらの試料の固形物含有率 [g / L] を測定した。

【0066】

帯域2におけるC90% / C20%の比率は、0.1未満であった。

【0067】

帯域1における平均濃度 < C 1 > は、内部管から得られた3つの試料の平均値として算出したものであり、

< C 1 > = (C 1 (2 0 %) + C 1 (5 0 %) + C 1 (9 0 %)) / 3 であり、ここで、C 1 (2 0 %) C 1 (5 0 %) C 1 (9 0 %) であった。 10

帯域2の平均濃度 < C 2 > は、以下：

$$< C 1 > = (\text{触媒全質量} - < C 1 > \times V 1) / V 2$$

の通りに算出したものであり、ここで、< C 2 > / < C 1 > は、1.0超であった。

【0068】

帯域2の下部において空気分配器で導入された空気は、運転の過程でほぼ帯域2でしか観察されないが、それに対して帯域1は、少なくとも、反応混合物中に溶解していないガスを含まないことを、目視により確認した。

【0069】

下方から測定した反応器の充填高さの20%の箇所における帯域2の気相中の酸素濃度 C (O₂) 20% は、約21体積% O₂ であり、下方から測定した充填高さの90%の箇所における帯域2の気相中の酸素濃度 C (O₂) 90% は、約5体積% O₂ であり、したがって、C (O₂) 20% / C (O₂) 90% = 4.2 であった。 20

【0070】

その結果、本設備の連続的で支障のない運転が複数ヶ月にわたって保証された。

【0071】

比較例1

反応器は、内部管がないことを除いて、例1で使用されたものと同様であった。反応操作は、例1と同様であった。

【0072】

1時間後、2つの触媒懸濁液試料を、それぞれ下方から測定した充填高さの20%および90%の箇所に取り出した。これらの試料の固形物含有率 [g / L] を測定した。C90% / C20%の比率は、0.31であり、< C 1 > = < C 2 > であった。 30

【0073】

比較例2

例1と同様に行ったが、フィード溶液を、内部管ではなく帯域2に導入した点が相違していた。

【0074】

新鮮な触媒と、例1の試験後(1000時間後)の触媒と、比較例1および2の試験後(それぞれ1000時間後)の触媒との、粒径分布(レーザー回折法で測定)を以下の表にまとめる。すべての例について、それぞれ200時間および1000時間後の触媒の活性および選択性も示す： 40

【表 2】

	D ₅₀ [μm]	RZA [mol MMA/kg-h]	S(MMA) [%]
新鮮な触媒	61.5		
B1 (200 時間)		8.5	95.7
B1 (1000 時間)	60.4	8.5	95.6
VB1 (200 時間)		8.5	95.7
VB1 (1000 時間)	51.2	8.0	93.3
VB2 (200 時間)		8.2	92.4
VB2 (1000 時間)	60.3	8.0	90.1

10

【0075】

内部管を備えた本発明による反応器（例 1；B 1）における触媒の機械的摩耗は、内部管を備えていない反応器（比較例 1；V B 1）における摩耗よりも少ないことが観察された。さらに、運転時間が 1000 時間経過した後に、使用した触媒の活性および選択性の低下が観察された。

【0076】

帯域 2 へのフィード供給を含む実施形態（比較例 2；V B 2）では、MMA への選択性は、さらに明らかにより低かった。

【0077】

例 2

例 1 と同様に行ったが、反応器において沈殿系の下流に内部フィルターを設けなかった。反応混合物を、平行に設置した孔径 10 マイクロメートルの 2 つの外部フィルターのうち一方で交互にろ過し、常にフィルターを 1 つ使用しながら、同時にもう一方を逆洗した。フィルターに残留した触媒を、反応器に返送した。その結果、本設備の連続的で支障のない運転が複数ヶ月にわたって保証された。

20

【0078】

比較例 3

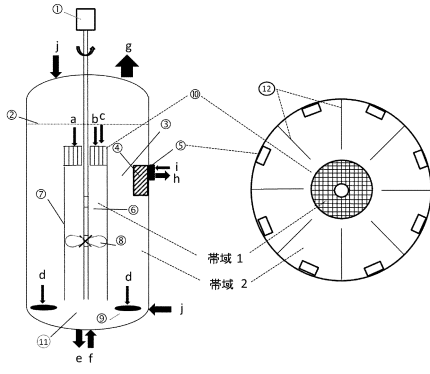
例 2 と同様に行ったが、沈殿系（傾斜浄化装置）を使用しなかった点で相違していた。連続的に明らかにより多くの触媒が外部フィルターに到達した。反応混合物を連続的に排出できるようにするために、フィルター切替えのサイクル（逆洗モードへの切替え）を明らかに短縮しなければならなかった。2 ヶ月間運転した後に、運転を停止し、使用した 2 つのフィルターを NaOH 溶液で強力に洗浄しなければ、運転を続行することはできなかった。

30

【0079】

内部沈殿系によって大半の固形物を予備分離することで、使用するフィルターの負荷が明らかに軽減され、それによって支障のない運転が促進されることが観察された。

【図 1】



フロントページの続き

- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (72)発明者 アレクサンダー リギン
ドイツ連邦共和国 グリースハイム ヴィルヘルミネンシュトラッセ 1
- (72)発明者 マティアス グレンピング
ドイツ連邦共和国 ダルムシュタット プルファーホイザーヴェーク 11アー
- (72)発明者 シュテフェン クリル
ドイツ連邦共和国 ミュールタール イム アラーツグルント 8

審査官 二星 陽帥

- (56)参考文献 米国特許第05569434 (US, A)
米国特許第05723041 (US, A)
米国特許出願公開第2010/0160460 (US, A1)
米国特許第05856533 (US, A)
国際公開第2009/054462 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 67/39
B01J 8/20
B01J 8/22
C07C 69/54
C07B 61/00
CAplus/REGISTRY (STN)