

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4354341号
(P4354341)

(45) 発行日 平成21年10月28日(2009.10.28)

(24) 登録日 平成21年8月7日(2009.8.7)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1J	10/00	(2006.01)	BO1J 10/00 B
BO1F	7/16	(2006.01)	BO1F 7/16 G
BO1J	19/18	(2006.01)	BO1F 7/16 L
CO7B	61/00	(2006.01)	BO1J 19/18
CO7C	209/16	(2006.01)	CO7B 61/00 300

請求項の数 7 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-173620 (P2004-173620)
 (22) 出願日 平成16年6月11日(2004.6.11)
 (65) 公開番号 特開2005-349319 (P2005-349319A)
 (43) 公開日 平成17年12月22日(2005.12.22)
 審査請求日 平成18年10月13日(2006.10.13)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100091845
 弁理士 持田 信二
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌
 (72) 発明者 廣田 敦史
 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会
 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フィルム型触媒を用いて、液が連続層となる気液化学反応を行う反応装置であって、反応器内に、反応原料ガスやキャリアガスの分散を行うための剪断型攪拌翼としてコンケーブタービン又はエッジドタービンを有する反応装置。

【請求項2】

剪断型攪拌翼がエッジドタービンである請求項1記載の反応装置。

【請求項3】

反応器内に反応原料ガスの誘導バッフルを有する請求項1又は2記載の反応装置。

【請求項4】

気液化学反応が、1級又は2級アミンとアルコールとから3級アミンを製造する反応である請求項1～3いずれかに記載の反応装置。

【請求項5】

請求項1～4いずれかに記載の反応装置を用い、1級又は2級アミンとアルコールとを反応させる3級アミンの製造方法。

【請求項6】

アルコールが、直鎖状又は分岐鎖状の、炭素数6～36の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールである請求項5記載の3級アミンの製造方法。

【請求項7】

1級又は2級アミンが脂肪族1級又は2級アミンである請求項5又は6記載の3級アミ

ンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フィルム型触媒を用いて、液が連続層となる気液化学反応を行う反応装置に関し、特にアルコールと1級又は2級アミンとを原料として、対応する3級アミンを製造する際に好適に用いられる反応装置に関する。

【背景技術】

【0002】

多くの工業的な反応は、固体触媒をスラリー化して使用する混合槽型反応器で行なわれる。スラリー化された触媒は微細な粉体であり、反応性ガス、例えば水素あるいはアンモニア等を、触媒の存在下で液体と接触させる事により反応を行なわせ、反応が終了すると、一般的には触媒を濾過により除去して、反応生成物を回収する。

10

【0003】

しかしながら、スラリー化された触媒は、安全性、廃棄物の増加、操作性、生産性などに問題がある。例えば、一つは触媒の多くが自然発火性であり、それにより安全上の懸念が生じるという問題であり、もう一つは、反応生成物を回収する為に一般的に濾過によって触媒を除去する必要があり、設備及び運転が複雑になるという問題である。

【0004】

攪拌やガスバブリングなどによる混合操作を必要とせず、触媒の濾過分離も不要なプロセスとして、固定床方式が挙げられる。固定床方式で用いられる触媒の形態としては、従来からペレット状、ヌードル状、あるいはタブレット状といった成形触媒が良く知られている。触媒活性をもつ粉末状の物質を上記形態に圧縮もしくは押出し等の方法により成形加工する事で、その中に無数の細孔を有する構造となり、バルク形態と高い表面積とを両立させたものである。例えば特許文献1に開示されている。

20

【0005】

このような反応方式は、触媒の取り扱いや廃棄物についての多くの問題を解決するが、多くの反応に対しては技術的な問題によって適用が可能ではなかった。一つは発熱を伴う反応において、全体的な温度上昇及び温度勾配を制御する事に問題があった。また、反応器内での液体-気体の分配に問題があり、しばしば不十分な転化率及び局所化した濃度勾配が生じ副反応を助長していた。

30

【0006】

触媒を固定化する他の方法として、フィルム状の薄い触媒層を反応場内に形成する方法が知られている。例えば、特許文献2には、モノリスの表面上に触媒金属を付着させた反応器が開示されている。そこでは、反応剤ガスと反応剤液体との間の水素化反応において、反応器の圧力降下が小さく、ガス及び液体の速度を大きくできるので、物質移動が従来型の固定床充填反応器よりも促進されるといった利点が指摘されている。しかしながら、ガスの分配を行なう為にスタティックミキサーを用いており、スラリー触媒系反応で用いる混合槽型反応器をそのまま転用する事は困難である。

【0007】

40

また、特許文献3にはモノリス触媒を用いた別の反応器が開示されている。そこでは反応物液体への反応物ガスの溶解度を向上させるために、触媒を入れるハウジング上に設けたタービンインペラの回転によってガスを微細に分散させて、反応物液体の対流状態を制御するためにバッフルを用いている。これにより、ニトロベンゼンからアニリンを製造する水素化反応の選択性が向上している。しかしながら、液の対流を積極的に行っているため、触媒層でのガス滞留時間が減少し液体へのガスの溶解時間が短くなるという問題がある。

【特許文献1】特開平6-211754号公報

【特許文献2】特開2003-176255号公報

【特許文献3】特開2003-275577号公報

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の課題は、気液化学反応に用いられる反応装置であって、簡易なプロセスにより高収率で目的とする反応生成物を製造することができる反応装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、フィルム型触媒を用いて、液が連続層となる気液化学反応を行う反応装置であって、反応器内に、反応原料ガスやキャリアガスの分散を行うための剪断型攪拌翼を有する反応装置、並びにこの反応装置を用い、1級又は2級アミンとアルコールとを反応させる3級アミンの製造方法を提供する。

10

【発明の効果】

【0010】

本発明の反応装置によれば、触媒の分離操作を必要としない簡易なプロセスにより、目的とする物質を高収率で得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明で言う気液化学反応とは、液が連続層となるところに、反応原料ガスやキャリアガスを吹き込むなどして行う付加反応、水素化反応、脱水素反応などの化学反応をさす。

【0012】

本発明で用いるフィルム型触媒とは、従来型の数mm程度の大きさを持つ不規則充填物タイプとは異なり、厚さ1mm以下の薄いフィルム状形態の触媒を指す。反応原料及び生成物が触媒体内部を移動する過程は拡散支配であり、その距離を1mm以下まで短くする事で、触媒体外部との間での物質移動を促進し、触媒体内部での中間反応原料の過反応を抑制する事ができる。特に、100 μ m以下の厚さである事が好ましく、50 μ m以下である事がより好ましい。厚さの下限は、触媒層の強度確保及び強度面の耐久性を得るために0.01 μ m以上が好ましく、1 μ m以上がより好ましい。

20

【0013】

フィルム型触媒の構造としては、触媒体に対する反応原料の供給と触媒体からの生成物の回収が容易に起こり得る構造となっている事が必要である。また反応原料の供給及び生成物の回収が起こる触媒体表面をできるだけ広く設ける事は、反応を効率よく進行させる上で望ましい。上記要件を達成するために、内径数mm～数十mmの管を束ねた集合体や、セル密度が1平方インチ当り数十～数百セルのハニカム構造体に対して、その内壁面上にフィルム型触媒を設けたもの等が好適に用いられる。

30

【0014】

フィルム型触媒を上記種々の構造にするためには、例えば触媒活物質そのものを成形してハニカム状の構造体とする方法等が考えられるが、薄い触媒層と高い機械的強度を両立させる観点からは、フィルム型触媒を支持体表面に固定化する事が好ましい。例えば、金属その他剛性を有する管状、平板状あるいはハニカム状等の支持体表面に、触媒活物質を含むコーティング層を形成してフィルム型触媒とする方法が挙げられる。この時のコーティング方法としては、従来公知の方法を用いる事ができ、例えばスパッタ等の物理蒸着法、化学蒸着法、溶液系からの含浸法の他に、バインダを使ったブレード、スプレー、ディップ、スピン、グラビア、ダイコーティング等各種塗工法が挙げられる。

40

【0015】

フィルム型触媒の内部構造は、触媒体を構成する活物質の種類や触媒体の作製方法等に大きく依存するが、緻密な連続相を形成していてもよいし、多孔質であってもよい。例えば、スパッタ法や化学蒸着法等により支持体表面上に形成した薄膜である場合は緻密な連続相とする事ができ、粉状の活物質を使って湿式あるいは乾式の塗工等の方法により支持体表面上に形成した場合は多孔質とする事が可能である。

【0016】

50

フィルム型触媒の内部には、それ単独では活物質として作用しないが、活物質を固定化してフィルム型の触媒体を形成するためのバインダを含有していてもよい。バインダとしては、活物質どうし又は支持体表面への結着性の他に、反応環境に耐え、なおかつ反応系に悪影響しないような、耐薬品性や耐熱性等の性質を有する高分子あるいは無機化合物が挙げられる。例えば、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系樹脂、ポリ四フッ化エチレンやポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等の高分子化合物、あるいはシリカ、アルミナ等の無機化合物ゾル等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

10

フィルム型触媒を装填した反応器の形式は、攪拌翼による攪拌を実施できるものであれば、従来公知のものを含めて種々のものを採用することができる。

【 0 0 1 8 】

フィルム型触媒層への気体の分配供給は、攪拌翼によって微細な気泡を作り出して行われる。このとき、気体の滞留時間を長くするためには、攪拌翼による液の対流を抑制するために、攪拌によって液を軸方向や周方向に押し出さないことが望まれる。そのため、本発明においては、剪断力によって微細な気泡を作り、気液の界面積を増加させて拡散を促進し、また気泡の上昇速度が遅くなることから気泡の滞留時間を長くできる、剪断型攪拌翼を用いる。

【 0 0 1 9 】

20

ここで、剪断型攪拌翼とは、吐出能力に比べて剪断能力が高い攪拌翼をいう。剪断型攪拌翼としては、例えば、フラッタータービン、コンケーブタービン、エッジドタービン等が挙げられ、コンケーブタービン、エッジドタービンが好ましい。コンケーブタービンとは、米国特許第5791780号明細書等で定義される、図1に示すような攪拌翼1であり、エッジドタービンとは、円盤に翼が垂直近くの角度で取り付けられ、なお且つ円周方向に対して0°~30°の角度を持った形、具体的には図2や図5に示すような攪拌翼11である。また、翼の位置は触媒層に効率よく気体を供給するために触媒層の下端よりも下に位置することが望ましい。

【 0 0 2 0 】

フィルム型触媒層へ攪拌によって分散させる気体を供給する方法としては、単管型スパージャ、リング型スパージャなど、従来公知のものを含めて種々のものを採用することができる。また、気体の吹出し口は攪拌翼の上部、下部、側方のいずれでもかまわないが、気体を効率よく微細化して分散させるためには、攪拌翼の下部に吹出すことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

30

フィルム型触媒の反応器内への設置方法は、図3に示すように、反応器2の壁面近傍にフィルム型触媒3を設置する、ドーナツ型の配置が望ましい。配置に際しては、触媒の固定の為にケーシング4を用いることが望ましく、ケーシングの内筒には気体が触媒の設置されていない反応器中心部を流れないように誘導すること及び液の対流を抑制することを目的としたバッフル5を有していることが好ましい。さらにはこのバッフル5には気体の溜りをなくすために、中心部から反応器壁面に向けて図4に示すように上昇角を持たせる

40

【 0 0 2 2 】

本発明の反応装置は、1級又は2級アミンとアルコールとから3級アミンを製造する反応に好適に用いることができる。

【 0 0 2 3 】

3級アミンを製造する際に用いられる原料のアルコールとしては、直鎖状又は分岐鎖状の、炭素数6~36の飽和又は不飽和の脂肪族アルコールが好ましく、例えばヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、オレイルアルコール等や、これらの混合アルコール等、またチーグラー法によって得られるチーグラーアルコールや、オキソ法によって得ら

50

れるオキシアルコール及びゲルベアルコール等が挙げられる。

【0024】

また、3級アミンを製造する際に用いられる原料の1級又は2級アミンとしては、脂肪族1級又は2級アミンが好ましく、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、ドデシルアミン、ジドデシルアミン等が挙げられる。

【0025】

これら原料となるアルコールと1級又は2級アミンから得られる、対応する3級アミンは、1級もしくは2級アミンの窒素原子に結合する水素原子がアルコール由来のアルキル及び/又はアルケニル基で置換されたものである。例えばラウリルアルコールとジメチルアミンから得られる、対応する3級アミンは、N-ドデシル-N,N-ジメチルアミンであり、ジメチルアミンが不均化して生じたメチルアミン及びアンモニアが反応して副生する3級アミンのN,N-ジドデシル-N-メチルアミン及びN,N,N-トリドデシルアミンと区別される。

10

【0026】

フィルム型触媒を構成する活物質としては、特に限定されるものではなく、公知のものを利用することができるが、アルコールと1級又は2級アミンとを原料として、対応する3級アミンを製造する場合は、Cu系の金属等を好適に用いることができる。例えばCu単独あるいはこれにCr、Co、Ni、Fe、Mn等の遷移金属元素を加えた2成分、あるいは3成分以上の金属が挙げられる。またこれらをさらにシリカ、アルミナ、チタニア、ゼオライト等に担持させたもの等が挙げられる。

20

【0027】

3級アミンを製造する場合、系内の圧力は常圧を超えて著しく高くないことが望ましい。反応温度は触媒の種類により異なるが、150~300の温度で反応させる事が好ましい。また反応の過程で副生する水分を反応系外に排出する事で、反応の進行を促進し、触媒の活性を保つ事ができる。

【0028】

本発明の反応装置を用いることにより、簡易なプロセスで、液が連続層となる気液化学反応において目的とする反応生成物を高収率で得ることが可能になる。

【実施例】

【0029】

製造例1：フィルム型触媒の製造

合成ゼオライトに担持させた銅-ニッケル-ルテニウム3元系の触媒活物質からなる、フィルム型触媒を以下のように調製した。

30

【0030】

容量1Lのフラスコに合成ゼオライトを仕込み、ついで硝酸銅と硝酸ニッケル及び塩化ルテニウムを各金属原子のモル比でCu:Ni:Ru=4:1:0.01となるように水に溶かしたものを入れ、攪拌しながら昇温した。90で10重量%Na₂CO₃水溶液を徐々にpH9~10にコントロールしながら滴下した。1時間の熟成の後、沈殿物を濾過・水洗後80で10時間乾燥し、600で3時間焼成して、粉末状の触媒活物質を得た。得られた触媒活物質中における、金属酸化物の割合は33重量%、合成ゼオライトの割合は67重量%であった。

40

【0031】

上記触媒活物質31重量部に対して、フェノール樹脂(住友ベークライト製PR-50626 固形分44重量部)38重量部をバインダとして加え、アセトン31重量部と共に50mLポリエチレン製広口ビン(アズワン)に入れて、ペイントシェーカーを用いて塗料化した。銅箔(厚さ35μm、12cm×300cm)を支持体とし、上記塗料をバーコータにより塗工後、150で15分乾燥と樹脂の硬化を行い、厚さ10μmのフィルム型触媒を上記銅箔の両面に固定化した。銅箔を除いたフィルム型触媒の重量は5.6g(バインダを含む)であった。

【0032】

50

実施例 1

図 3 に示す反応装置を用い、以下の反応を行った。

【 0 0 3 3 】

製造例 1 で得られたフィルム型触媒の一部を波板上に折り曲げ加工し、残りの平板状のものと交互に重ねて巻き、内径 80 mm、外径がガラス製 2 L セパラブルフラスコ 2 の内径 (内径 130 mm) になるようなドーナツ型に配置した。フィルム型触媒の装填された部分 3 の体積は 660 mL で、セパラブルフラスコ 2 の軸方向に連通した断面積 0.1 cm² 程度の複数の流路がフィルム型触媒によって形成された。ドデシルアルコール (花王 (株) 製 K a l c o l - 2 0 9 8) 1200 g をセパラブルフラスコ 2 に仕込み、外径 6 mm、肉厚 1 mm のガラス管 6 により、セパラブルフラスコ 2 の底部から水素ガスを標準状態体積換算で 20 L / h 吹き込み、図 5 に示す翼径 40 mm のエッジドタービン 11 を用いて、回転数 800 rpm で攪拌しながら昇温を行った。エッジドタービン 11 の取り付け位置は触媒層 3 の下側から 1 cm の所である。

10

【 0 0 3 4 】

触媒の還元活性化を行った後に、水素ガスの流量を維持しながら、ガラス管 6 からジメチルアミンガスの吹込みを開始し、更に 220 になるまで昇温した。220 に達した時点を反応 0 時間として反応を開始した。反応圧は常圧とし、反応により生成する水は、精留塔から連続的に系外へ除去した。また、反応中においては、攪拌速度、系内の温度及び水素ガスの流量を維持した。ジメチルアミンガスの流量は未反応のドデシルアルコールがガスクロマトグラフィーの面積百分率による分析値において 10% 以下になるまでは 200 g / h で一定とし、10% 以下になった時点から 80 g / h に下げて、一定とした。さらに未反応ドデシルアルコールが 10% 以下になった時点で N₂ ガスを 48 L / h 一定で供給した。反応中は、先に述べたガスクロマトグラフィーにより反応の追跡を行った。未反応アルコール 1% 時の副生物を除く収率を、前後のガスクロマトグラフィーのデータから求めた結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 3 5 】

比較例 1

図 8 に示す反応装置を用い、以下の反応を行った。

【 0 0 3 6 】

即ち、実施例 1 で用いた反応装置中のエッジドタービン 1 の代わりに、図 6 及び図 7 に示すプロペラ翼 7 を用いてガスの分散を行い、水素ガス 20 L / h を通気したときの攪拌動力がエッジドタービンと同じになるように、回転数を 620 rpm とした以外は、実施例 1 と同様な手順で反応を行った時の、未反応アルコール 1% 時の副生物を除く収率を表 1 に示した。実施例 1 に比べて副生物が多く、収率の低い結果となった。

30

【 0 0 3 7 】

【表 1】

	実施例1	比較例1
原料アルコール	ドデシルアルコール 1200g	ドデシルアルコール 1200g
反応温度	220℃	220℃
触媒種類	製造例1のフィルム型触媒	製造例1のフィルム型触媒
フィルム型触媒重量 (バインダを含む)	5.6 g	5.6 g
触媒配置方法	φ130mm/φ80mm ドーナツ型	φ130mm/φ80mm ドーナツ型
ガス分散方法	φ6mmガラス管 + エッジドタービン翼	φ6mmガラス管 + プロペラ翼
回 転 数	800rpm	620rpm
動 力	0.0698kg・m ² /s ³	0.0698kg・m ² /s ³
H ₂ 流量	20L/h	20L/h
ジメチルアミン流量	未反応アルコール 10%まで 200g/h 一定 →未反応アルコール 10%から 80g/h 一定	未反応アルコール 10%まで 200g/h 一定 →未反応アルコール 10%から 80g/h 一定
N ₂ 流量	未反応アルコール 10%から 48L/h 一定	未反応アルコール 10%から 48L/h 一定
収 率 *1	90.0%	87.6%

*1: N-ドデシル-N,N-ジメチルアミン純分

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明に用いられる剪断型攪拌翼であるコンケーブタービンの例を示す斜視図である。

【図2】本発明に用いられる剪断型攪拌翼であるエッジドタービンの例を示す斜視図である。

【図3】実施例1で用いた反応装置の正面図である。

【図4】図3に示した反応装置のバッフル部分の拡大図である。

【図5】実施例1で用いたエッジドタービンを示す図で、(a)は正面図、(b)は平面図である。

【図6】比較例1で用いたプロペラ翼を示す斜視図である。

【図7】比較例1で用いたプロペラ翼の正面図である。

【図8】比較例1で用いた反応装置の正面図である。

【符号の説明】

【0039】

1 コンケーブタービン

11 エッジドタービン

10

20

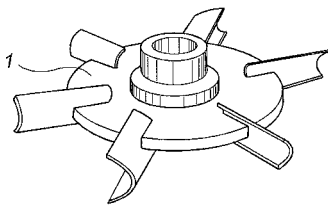
30

40

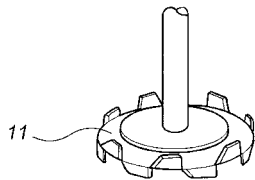
50

- 2 反応器 (セパラブルフラスコ)
- 3 フィルム型触媒
- 4 ケーシング
- 5 バッフル
- 6 ガラス管
- 7 プロペラ翼

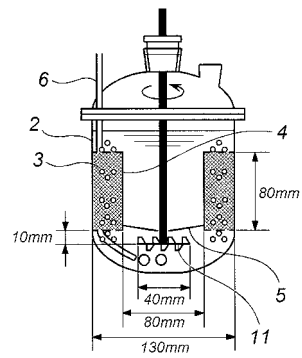
【図1】



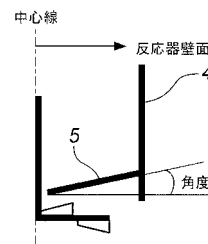
【図2】



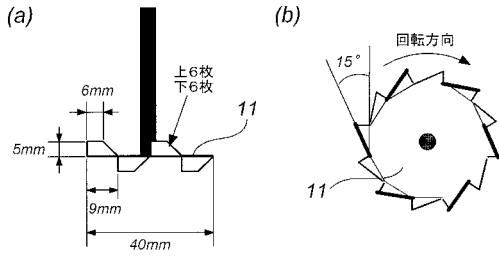
【図3】



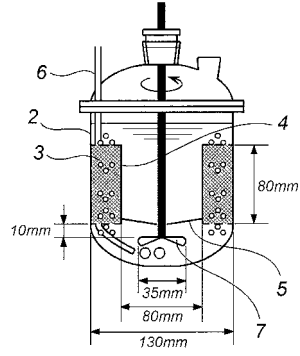
【図4】



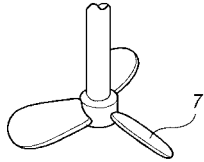
【 図 5 】



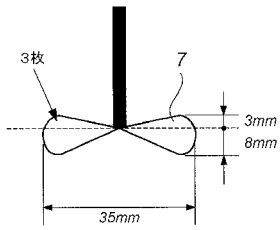
【 図 8 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 211/08 (2006.01) C 0 7 C 209/16
C 0 7 C 211/08

(72)発明者 西村 徹
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開昭64-013060(JP,A)
特開平05-301846(JP,A)
特開平10-170497(JP,A)
特開2001-151734(JP,A)
特開2003-275577(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 F 7 / 0 0 - 7 / 3 2
B 0 1 J 1 9 / 0 0 - 1 9 / 3 2
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
C 0 7 B 3 1 / 0 0 - 6 3 / 0 4
C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4