

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4526024号  
(P4526024)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C07C</b>	<b>5/333</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 5/333
<b>C07C</b>	<b>5/48</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 5/48
<b>C07C</b>	<b>11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 11/06
<b>C07B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C07B 61/00 300

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-547584 (P2004-547584)	(73) 特許権者	390035460
(86) (22) 出願日	平成15年10月28日(2003.10.28)		ウーデ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシユ レンクテル・ハフツング
(65) 公表番号	特表2006-504762 (P2006-504762A)		ドイツ連邦共和国、44141 ドルトム ント、フリードリッヒ・ウーデーストラ ーセ、15
(43) 公表日	平成18年2月9日(2006.2.9)	(74) 代理人	100069556
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/011948		弁理士 江崎 光史
(87) 国際公開番号	W02004/039920	(74) 代理人	100092244
(87) 国際公開日	平成16年5月13日(2004.5.13)		弁理士 三原 恒男
審査請求日	平成18年10月26日(2006.10.26)	(74) 代理人	100111486
(31) 優先権主張番号	102 51 135.7		弁理士 鍛冶澤 實
(32) 優先日	平成14年10月31日(2002.10.31)	(72) 発明者	ティアガラヤン・ナタラヤン
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		ドイツ連邦共和国、ドルトムント、ベムツ ケストラーセ、25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素を接触的に脱水素化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不飽和炭化水素の製造方法において、以下の方法段階

- ・ 第一段階において、炭化水素を含有し、水蒸気を含有していてもよく、かつ、実質的に酸素を含有していない混合物を、気相中で540～820の温度の脱水素条件を示す第一の触媒床に連続方式で導き；
  - ・ 次に第一段階から得られた反応混合物を液状の水または水蒸気および酸素含有ガスと混合し；
  - ・ 次いで第二段階において、こうして得られる反応混合物を、水素酸化および炭化水素での別の脱水素のための別の触媒床に連続方式で案内する
- を含むことを特徴とする、上記方法。

【請求項2】

炭化水素を含有する混合物が炭化水素としてアルカンを含有している、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

第一の触媒床を加熱しそしてこの第一段階の加熱を実質的に等温操作方式が得られる様に調節する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

酸素含有ガスを第二段階で製造された反応混合物と後で混合しそしてこうして得られた反応混合物を連続方式で少なくとも一つの第三段階で別の触媒床に通して導く、請求項1～

3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

反応混合物を第三段階の別の触媒に導く前に第二段階の下流で冷却装置に通して冷却する、請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

第一段階の触媒床の触媒として脱水素触媒を使用しそして第二のおよび第三の触媒床のために、脱水素活性だけでなく選択的水素燃焼(SHC)活性も示す脱水素触媒を使用する、これらの両脱水素触媒としては $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、ゼオライト、ハイドロタルサイト、 $CaAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$ またはこれらの混合物に担持された貴金属含有触媒を使用し、該触媒には他の成分、周期律表の第IV族Aの元素または第I族Aの元素が微量混入されていてもよく、または前記脱水素触媒として遷移金属酸化物をベースとする脱水素触媒の $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoO_3$ または $V_2O_5$ も使用することができる、請求項1～5のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項7】

各段階のために、アルミナートを主成分として含有する担体に担持されてPtおよびSnを含有する触媒を使用する、請求項1～6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】

第二の及び第三段階のために、Znアルミナートを主成分として含有する担体に担持されてPtおよびSnを含有する触媒を使用する、請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項9】

第二のおよび第三段階に、請求項6に記載の脱水素触媒よりも水素酸化に関して良好な選択性を有する、アルミナートを主成分として含有する担体に担持されてPtおよびSnを含有する水素酸化用触媒を単独でまたは請求項6に記載の脱水素触媒と一緒に使用する、請求項1～7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】

酸素含有ガスが酸素リッチ空気である、請求項1～9のいずれか一つに記載の方法。

【請求項11】

第二のおよび第三段階で添加される酸素含有ガスの量が、上流の触媒床の測定された出口温度に基づいてまたは最後の触媒床の出口温度に基づいて制御される、請求項1～10のいずれか一つに記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

一般に540～820の温度で気相中で実施される、次式に従う炭化水素の接触的脱水素は



顕著な吸熱平衡反応であり、その際の転化率は熱力学的に制限されておりそしてその都度の分圧および温度に依存している。脱水素反応は炭化水素の低い分圧および高い温度によって助成される。副反応では熱分解生成物が生じる。この熱分解生成物が炭素沈着物として触媒上に付着しそして触媒を不活性化するので、プラントの運転中に周期的に触媒を再生しなければならない。

40

【0002】

脱水素反応を断熱的に運転される触媒床で行う場合には、吸熱反応によって触媒床の長さわたっての温度の傾斜低下を引き起す。それ故に触媒床で得られる転化率は制限されており、その結果高い転化率を望む場合には沢山の触媒床が必要とされそして下流の各触媒床も再加熱する必要がある。

【0003】

しかしながらパラフィンからオレフィンへの接触的な脱水素反応は、加熱された触媒床あるいは等温触媒床においても行うことができる。例えば米国特許第5,235,121

50

号明細書には、低沸点パラフィン類および水蒸気よりなる原料混合物が外部から加熱される管状反応器中に導入される、即ちこの触媒床が加熱された固定床である方法が開示されている。使用される触媒は、CO、CO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>を生成しながら炭化水素と水蒸気とが反応する水蒸気改質法を水蒸気の存在下に行うことができない様に設計されている。この触媒は周期的に再生される。ドイツ特許出願公開第19858747号明細書(A1)にも同様の方法が開示されている。

【0004】

触媒床の加熱または等温操作方式(MO)によって堆積触媒床中で非常に高い転化率を達成可能である。しかしながら熱力学的平衡の状態のためにこの非常に高い転化率は非常に高い温度でしか得ることができず、この事実がオレフィンの選択的生成を低減させる。

10

【0005】

水蒸気存在下での上述の方式では、炭化水素の分圧が水蒸気によって低下されそしてそれ故に高い転化率が高められるという長所がある。更に水蒸気の利用によって炭化水素の一部が触媒上でCO<sub>2</sub>に転化されそしてサイクル時間、即ち再生同士の間の運転時間を延ばすことができる。しかしながら多過ぎる量の水蒸気を添加することは、ガス流の容積の著しい増加をもたらし、このことが追加的な投下資本費用を伴いそして方法の経済性に負担を与えるので有害である。更にこれは炭化水素の水蒸気改質に、生成物損失をもたらしあるいは収率を低下させるといった危険をもたらす。上述の問題を引き起こすことなく添加することができる水蒸気量は、反応工程で適用される絶対圧および使用される脱水素触媒それ自体に依存している。

20

【0006】

平衡での添加率の熱力学的限界を克服することを可能とする別の方法には、下記反応式



に従って、脱水素で生じる水素の一部を酸素の供給によって選択的に燃焼させ(以下において、“選択的水素燃焼(Selective Hydrogen Combustion)”について“SHC”と略語も使用する)、そしてその結果脱水素の平衡をより高い添加率の方に移動させることを本質としている。例えばヨーロッパ特許第0,799,169号明細書(B1)にはSHCを伴うかかる脱水素法のための反応器を開示しており、この場合にはパラフィンと酸素との混合物を脱水素並びに得られる水素の選択的酸化を行う第一の触媒を通して案内しそして該反応器の中間反応室での酸素のさらなる添加が行なわれそして最後に、脱水素並びに生じた水素の選択的酸化が同様に行われる第二の反応器に案内される。ヨーロッパ特許第0,799,169号明細書(B1)の方法は自熱的方式で行われ、水素と酸素との顕著な発熱反応(2)が吸熱的脱水素反応(1)を実施するのに必要とされるエネルギーを供給する。

30

【0007】

更に例えば国際特許出願公開第96/33150号明細書にはパラフィン混合物を最初に第一段階で脱水素し、次いで酸素を添加し、その際に少なくとも一つの第二段階においてその酸素を脱水素の際に放出される水素と反応させて水蒸気を得る方法が開示されている。得られる生成物の少なくとも一部の流れは、未だ転化されていないパラフィンを脱水素するために第二脱水素段階に付される。即ち第一段階に一部の流れを戻すことが提案されている。

40

【0008】

これら両方の方法の欠点は酸素の添加および水素の発熱的酸化が非常に高い温度をもたらす、これが下流での接触的脱水素反応の選択率を低減させることである。これは第一段階において特に等温的に行われる脱水素の場合である。何故ならば第一段階で実施される断熱的水素化の場合には、触媒床で生じる温度低下が等温的脱水素の場合の供給温度よりもSHC段階に対して低い供給温度をもたらすからである。

【0009】

水素酸化のための過剰加熱の問題は、選択的水素酸化の前に中間冷却を行うことによって第二触媒床の入口の温度を低下させることによって解決できる。米国特許第4,599

50

、471号明細書においては、例えば間接的にまたは直接的に実施できるかゝる中間冷却を提案している。直接冷却は窒素、ヘリウム等の不活性ガスによってまたは水蒸気によって実施することができる。

【0010】

しかしながら間接冷却による温度制御は不利である。何故ならば堅固に取り付けられた熱交換器を必要とし、このことが触媒床再生のための特別な温度制御を許容しないかまたは熱交換器の周期的な切り離し用設備を必要とし、例えば追加的な弁によって閉鎖できるバイパスを必要とする。しかしながらこの配置には、大きいパイプ断面および水素化のための約500～650の高い運転温度を伴うので極めて多大な費用が掛かる。

【0011】

不活性ガスによる直接冷却は、生成物を別に処理するために費用の掛かる方法段階によって生成物から不活性ガスを分離しなければならないので不利である。水蒸気による直接冷却は、上記の反応において水蒸気が不活性でなくそして冷却によって特定の水蒸気-炭化水素-比が冷却に依存して調整されるので不利である。それ故に強く冷却する場合に水蒸気の量が著しく増加し、このことが、必要とされる構造物規模および炭化水素の不所望の水蒸気改質の蓋然性が増加することにより方法にとってマイナスに作用する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

それ故に本発明の課題は、脱水素化し、それに続いて水素酸化およびさらなる脱水素する方法において、該水素酸化の前に中間流の直接冷却を可能とし、その際に一方においては生成物の処理の際に冷却媒体を簡単に分離することを可能としそしてもう一方においては冷却媒体が後続の脱水素に悪い影響を及ぼさない上記方法を提供することである。

【0013】

この課題は本発明によって以下に説明する技術的手段で解決される：

- ・ 第一段階において、炭化水素、特にアルカン類を含有し、水蒸気を含有していてもよく実質的に酸素を含有しない混合物を、通常の脱水条件を示す第一の触媒床に連続方式で導き；
- ・ 次に、主としてアルカン類、アルケン類、水蒸気、水素および副生成物よりなる、第一段階で得られた反応混合物を液状の水または水蒸気および酸素含有ガスと混合し；そして
- ・ 次いで第二段階において、こうして得られる反応混合物を、水素酸化および炭化水素の別の脱水素のための別の触媒床に連続方式で案内する。

【0014】

本発明の一つの実施態様においては、第一の触媒床を加熱しそして特にほぼ等温の方式で運転し、その際に装置は米国特許第5,235,121号明細書に記載された構造に類似している。

【0015】

選択的水素酸化以前に液状の水および水蒸気を添加することが、最適温度および気相中の意図する $H_2O$ /炭化水素-比を同時におよび無関係に調整することを可能とし、完全に蒸発される導入された液状水の蒸発熱が温度調整のために重要な役割を果たしている。水蒸気は別の方法段階において凝縮によって容易に分離できる。気相において $H_2O$ /炭化水素-比を意図的に調整することによって、方法に不利益な水蒸気量が回避され、特に炭化水素の水蒸気改質または多過ぎる水蒸気から得られるガスの多過ぎる体積のガス流または少な過ぎるガス量の場合には、多過ぎる炭化水素沈着物または反応性ガス中の高過ぎる水素分圧の発生が回避される。

【0016】

本発明の別の一つの実施態様は、第二段階から得られる反応混合物に酸素含有ガスを混入しそして得られる反応混合物を連続方式で少なくとも一つの第三段階において他の触媒床に導き、その際に第三段階の触媒床が上述の方法段階におけるのと類似のまたは同じ触

10

20

30

40

50

媒材料を含有している。これは、生成物に不利な酸素濃度を最小限にするために個々の段階で酸素を段階的に添加することを可能とする。

【0017】

別の一つの本発明の実施態様においては、触媒として第一段階の触媒床のために任意の通例の脱水素用触媒を使用する。第二触媒床および場合によっては他の触媒床のためには、脱水素反応を活性化するだけでなく S H C も活性化する脱水素触媒を使用することができる。

【0018】

これらには例えば適当な担体材料、例えば  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、ゼオライト、ハイドロタルサイト、 $CaAl_2O_4$ 、 $ZnAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O_4$  またはこれらの混合物に担持された貴金属含有触媒である。上記の材料には他の成分、例えば周期律表の第IV族Aの元素または第I族Aの元素が微量混入されていてもよいが、遷移金属酸化物をベースとする脱水素触媒、例えば  $Fe_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoO_3$  または  $V_2O_5$  も本発明において使用できる。

10

【0019】

本発明の他の一つの実施態様においては、あらゆる任意の段階のために、特に第二および場合によっては他の段階のために、PtおよびSnを含有する触媒を実質的にアルミナートを含有する担体、特にZn-アルミナートを含有する担体に担持させて使用する。

【0020】

本発明の一つの別の実施態様においては、第二段階および場合によっては別の段階の触媒床の触媒として、水素酸化の際に脱水素触媒の選択率よりも良好な選択率を有する水素酸化用の特別な触媒を脱水素化触媒と一緒に使用する。

20

【0021】

本発明の更に別の実施態様においては、反応混合物を第二段階の後に、第三段階の別の触媒床に案内する前に冷却する。別の段階を使用する場合には、かゝる中間冷却を二つの段階の間に行うことができる。この冷却は間接的に行うことができそして回収した熱は、第一段階の前に使用混合物を加熱するために利用する。従って水および水蒸気も必要な場合には添加することができる。第二および他の段階の前の冷却は、副反応の反応速度を酸素を添加する際に遅くさせるという利益をもたらす。従って選択率の向上が達成される。

【0022】

本発明の更に別の一つの実施態様においては酸素含有ガスは酸素リッチの空気、例えば90~95%の酸素含有量の空気を使用する。これによって空気を添加するのに比較して装置が小さくてもすむ。他方、空気の混入が炭化水素の分圧を低下させそして平衡転化率を増加させるという長所を有しており、また空気は安価でもある。

30

【0023】

本発明の別の一つの実施態様においては、第二段階または他の段階で添加される酸素含有ガスの量はそれぞれの上流の触媒床の出口で測定される温度または最後の触媒床の出口温度によって制御される。

【0024】

本発明を二つの実施例によって具体的に説明する。図1は中間冷却手段を有する三段階で実施される本発明の方法を図示しており、図2は二段階で実施する本発明の方法を図示している。

40

【0025】

図1：

プロパンおよび水蒸気よりなる供給混合物(1)を550の温度を得るために気相-気相熱交換器(2)において加熱する。加熱された供給混合物(3)をプロパンの一部が反応してプロペンをもたらす脱水素段階(4)に導入する。加熱によって脱水素段階(4)の出口の温度を570に調整する。反応混合物(5)に水と水蒸気との規定の混合物(6)を添加し、該混合物(7)を510に冷却しそして水蒸気と炭化水素との比を脱水素段階(8)において正確に調節する。

50

## 【 0 0 2 6 】

混合物(7)を脱水素段階(8)に導入しそして、この段階の触媒床に導入する直前に酸素リッチ空気(9)を計量供給する。こうして得られる生成物混合物(10)は590の温度を有しそしてその熱のある一部は気相-気相熱交換器(2)において供給混合物(1)に伝達される。生成物混合物(11)は510の温度で上記熱交換器(2)を離れそして脱水素段階(12)に導かれる。その際に酸素リッチ空気(13)は上記段階の触媒床の直前で添加される。得られる生成物ガス(14)は処理するために下流の装置に供給される。通例の脱水素触媒が全ての脱水素段階で使用されている。

図2:

プロパンおよび水蒸気よりなる供給混合物(1)は、プロパンの一部が反応してプロピレンをもたらす脱水素段階(4)に供給される。液状の水(15)および水蒸気(16)がこの反応混合物(5)に添加され、それによって脱水素段階(8)における水蒸気/炭化水素-比を意図的に調整する。この混合物(7)を脱水素段階(8)に導入し、触媒床に導入する直前に酸素リッチ空気(9)を計量供給する。得られる生成物混合物(10)を後処理のために下流の装置に導入する。通例の脱水素触媒を両方の脱水素段階において使用する。

## 【 0 0 2 7 】

図2に示した実施態様を更に詳細に説明するために二つの計算例を使用する。副反応からのガス成分または不純物、例えばCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>を“他のもの”と称する。

## 【 0 0 2 8 】

## 【表1】

## 計算例1

流れ番号	1	5	7	9	15	16	17
温度 [°C]	550	580	532	180	180	240	580
圧力 [bar]	9	6	5,9	8	12	12	5
酸素 O <sub>2</sub> [kg/h]				7344			
水素 H <sub>2</sub> [kg/h]		2514	2514				3439
水蒸気 H <sub>2</sub> O [kg/h]	176845	175017	210387			26730	215635
液状 H <sub>2</sub> O [kg/h]					8640		
プロパン C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> [kg/h]	123511	86458	86458				74106
他のもの [kg/h]	2470	4883	4883	714			9687
プロペン C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [kg/h]		33954	33954				43387

## 【 0 0 2 9 】

【表 2】  
計算例 2

流れ番号	1	5	7	9	15	16	17
温度 [°C]	550	575	486	180	115	180	600
圧力 [bar]	6	2	1,9	12	4	4	1,1
酸素 O <sub>2</sub> [kg/h]				10098			
水素 H <sub>2</sub> [kg/h]		3306	3306				5271
水蒸気 H <sub>2</sub> O [kg/h]	50527	47628	67839			4010	73089
液状 H <sub>2</sub> O [kg/h]					16201		
プロパン C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> [kg/h]	123511	80282	80282				65461
他のもの [kg/h]	2470	6091	6091	465			13591
プロペン C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> [kg/h]		39201	39201				49870

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】図 1 は中間冷却手段を有する三段階で実施される本発明の方法の一つの実施態様を図示するフローシートである。

【図 2】図 2 は二段階で実施する本発明の方法の一つの実施態様を図示するフローシートである。

【符号の説明】

【0031】

- 1 供給混合物
- 2 ガス / ガス熱交換器
- 3 加熱された供給混合物
- 4 脱水素段階
- 5 反応混合物
- 6 水 / 水蒸気 - 混合物
- 7 混合物
- 8 脱水素段階
- 9 酸素リッチ空気
- 10 生成物混合物
- 11 生成物混合物
- 12 脱水素段階
- 13 酸素リッチ空気
- 14 生成物ガス
- 15 水
- 16 水蒸気
- 17 生成物混合物

10

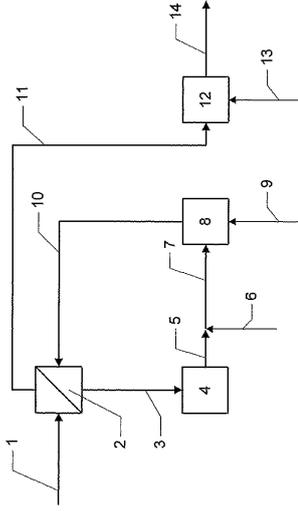
20

30

40

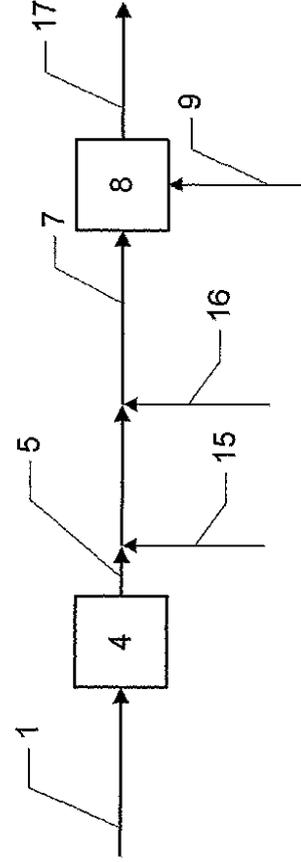
【 図 1 】

Fig. 1



【 図 2 】

Fig. 2



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ハイリッツ - アドリアン・マクス  
ドイツ連邦共和国、ミュンスター、シャウムブルクストラッセ、36
- (72)発明者 ヴァンツェル・ザッシャ  
ドイツ連邦共和国、ボッフム、シュトイベンストラッセ、7
- (72)発明者 メンツェル・ヨハネス  
ドイツ連邦共和国、ヴァルトロプ、クルマー・ヴェーク、8

審査官 藤森 知郎

- (56)参考文献 特開昭62-067034(JP,A)  
特開平02-017132(JP,A)  
特開平07-223975(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 5/333  
C07C 5/48  
C07C 11/02-11/06  
C07B 61/00