

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-134333

⑬ Int. Cl.⁵

C 07 C 31/04
B 01 J 23/72
35/12

識別記号

X

庁内整理番号

8827-4H
8017-4G
6939-4G※

⑭ 公開 平成2年(1990)5月23日

審査請求 有 請求項の数 10 (全10頁)

⑮ 発明の名称 アルカノール類およびメタノールの生産法

⑯ 特 願 平1-259883

⑰ 出 願 平1(1989)10月4日

優先権主張 ⑱1988年10月11日 ⑲米国(U S) ⑳255935

⑳ 発 明 者 ジョン、ジョセフ、レ アメリカ合衆国、18049、ペンシルバニア州、エマウス、
ウナード アール、デー、1、ボックス、41

㉑ 発 明 者 デニス、マツケンジ アメリカ合衆国、18104、ペンシルバニア州、アレントアウ
ン、ブラウン アン、ストリート、2645

㉒ 出 願 人 エアー、プロダクツ、 アメリカ合衆国、18195-1501、ペンシルバニア州、アレ
アンド、ケミカルス、 ントアウン、ハミルトン、ブルバード、7201
インコーポレーテッド

㉓ 代 理 人 弁理士 押田 良久
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

アルカノール類およびメタノールの生産法。

2. 特許請求の範囲

(1) 水素と炭素酸化物を含有する供給ガスを、前記水素および炭素酸化物との間に反応を起こさせてアルカノールを形成させるだけの十分な温度と圧力をかけた液体溶剤中に懸濁させた固相触媒から成る触媒スラリーの存在において反応させ、その後前記アルカノールを取り除く液相反応器で製品、副産物または中間体としてのアルカノール類の生産法において、反応器大量生産性の最大化は、

(a) 多孔度が30%乃至70%の粉末銅含有触媒の重量比で約25%以上を有する触媒スラリーを利用し、

(b) 前記供給ガスをガス滞留量が約14%乃至26%に維持されるような速度で前記スラリーに通す、ことから成るアルカノール生産法。

(2) 水素と炭素酸化物とを含有する供給ガスを、

前記水素および炭素酸化物との間に反応を起こさせてメタノールを形成させるだけの十分な温度と圧力をかけた液体溶剤中に懸濁させた固相触媒から成る触媒スラリーの存在において反応させ、その後前記メタノールを取り除く液相反応器で製品、副産物または中間体としてのメタノールの生産法において、反応器大量生産性の最大化は、

(a) 多孔度が30%乃至70%の粉末銅含有触媒の重量比で約25%以上を有する触媒スラリーを利用し、

(b) 前記供給ガスをガス滞留量が約14%乃至26%に維持されるような速度で前記スラリーに通す、ことから成るメタノール生産法。

(3) 前記滞留量を約19%乃至23%に維持することを特徴とする請求項2によるメタノール生産法。

(4) 前記方法を約200乃至2,500 psiaの圧力と、約210℃乃至約280℃の温度で維持することを特徴とする請求項2によるメタノール生産法。

(5) 前記方法を約500乃至10500 psiaの圧力と、約210℃乃至約250℃の温度で維持することを特

徴とする請求項3によるメタノール生産法。

(6) 前記液相反応器は攪拌反応器であることを特徴とする請求項2によるメタノール生産法。

(7) 前記液相反応器は泡塔反応器であることを特徴とする請求項2によるメタノール生産法。

(8) 前記スラリーには前記液相溶剤に懸濁された前記銅含有触媒の重量比で約25%乃至65%を含むことを特徴とする請求項2によるメタノール生産法。

(9) 前記液体溶剤は、1分子当り14乃至16個の炭素原子をもつ分枝状パラフィンまたはシクロパラフィンであることを特徴とする請求項8によるメタノール生産法。

(10) 前記供給ガスを前記固相銅含有触媒の重量比約25%乃至65%を含むスラリーに約8乃至30cm/sec、の表面ガス速度で通すことを特徴とする請求項2によるメタノール生産法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、水素と炭素酸化物から成る合成ガ

リカ合衆国特許第4,031,123号であり、水素と炭素酸化物を含む供給ガスからのメタノール生産方法を開示し、そこにおいて、前記供給ガスを、6乃至30炭素原子を有するパラフィン系または(および)シクロパラフィン系液体に懸濁されるメタノール形成触媒を含む反応域に通す。作業は温度150乃至400℃、圧力約200乃至10,000psiaで行う。

[発明が解決しようとする課題]

アメリカ合衆国特許第4,567,204号は液相反応器で水素と一酸化炭素を含む合成ガスからのメタノール調製に開示するが、そこにおいてメタノール形成触媒を不活性溶剤で連行させ、前記連行触媒を前記合成ガスと接触させる。適当なメタノール形成触媒の活性元素には銅、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、クロム、モリブデン、ウラン、タングステン、バナジウムおよび希土類が含まれる。前記不活性液体で連行される触媒の量は重量比で約5乃至40%の範囲である。

アメリカ合衆国特許第4,628,066号は合成供給

スからメタノールの大量生産法に関する。

[従来の技術]

メタノール生産に対する市場における需要増加は通常気相法に代る有効な方法の研究に繋った。1つの代案は液相メタノール法で、そこにおいて、水素と炭素酸化物から成る合成ガスを不活性液体と接触させてメタノールを生産する。典型的例として、合成ガスを触媒と液体との混合物を通して沸騰させ、そこにおいてH₂、CO₂または(および)COをメタノールに転化する。

容量比で最高70%の触媒を装入する充填層反応器を使用する普通の気相法と対照的に液相法のスラリー濃度は典型的例として、重量比で20乃至45%もしくは反応器の容量当りの触媒の用量を基準にした容量比で10乃至30%の範囲に限定される。従って液相でのメタノール生産の既知方法では、同一メタノール生産速度での生産には普通方法で必要とする以上に大容量で高価な反応器を必要とする。

液相でのメタノール生成の代表的なものはアメ

ガスからのメタノール生産用気相合成ループの容量増加の方法を開示するがそこにおいて前記供給ガスを最初に液相メタノール反応器を通過させ前記供給ガスの一部をメタノールに転化する。未反応供給ガスを気相合成ループに通しメタノールの転化と回収をさらに行う。適当な触媒にはアメリカ合衆国特許第4,031,123号の第4欄に列挙されているものが含まれる。平均触媒の粒子大きさは前記反応器床の型(細流床、液体流動床またはスラリー)と製法に使用される液体流量は左右されるが0.00002乃至0.25インチ(約0.000051乃至0.64cm)の範囲にわたることができる。反応器圧を200psiaと1,000psiaに維持する。反応器温度は典型的例として150℃乃至400℃の範囲にわたるが、最良の性能は230℃乃至250℃で得られた。

カナダ国特許第4,628,066号は、合成供給ガスからのメタノール生産に必要な気相合成ループの容量増加法を開示し、そこにおいて水素と炭素酸化物とから成る合成ガスを不活性液体の存在において触媒と接触させてメタノールを生産する。適

[作 用]

当な触媒は直径が約125 ミクロン以下の粒子の形である。

[課題を解決するための手段]

この発明の目的は、メタノール生産における反応器の大量生産性改良の方法を提供することである。この発明では水素と炭素酸化物を含む合成供給ガス流れを約30%乃至70%の多孔度を有する粉末銅含有触媒の重量比にして約25%以上を含むスラリーと接触させる方法に関する。製法において大量生産性は単一パラメーターすなわちガス滞留量を制御により最大化されるが、そこにおいて滞留量を約14%乃至26%の範囲内に維持することである。

瞬間接触でできたスラリーは低粘度と降伏王力を示し、それが反応器の性能を大きく改良し既知方法による高濃度の触媒スラリーが使用できる。そのうえ粒子内拡散は触媒生産性を制限しない。それは触媒粒子の大きさが小さく、粒子内拡散限度の大きさ以下だからである。

する。この方法は泡鐘塔反応器で特に都合よく作動することがわかっていたが、技術では既知の液相反応器はこの発明の実施には適当である。

多孔度が70%以下の触媒を利用するこの発明の方法と、反応器大量生産性がガス滞留量の制御で最適化される新規の制御システムは、反応器の急速、安価なオンライン制御を提供しながら実質的に改良した反応器効率を提供する。

ここで添付図面を参照しながらこの発明をさらに詳しく説明する。

メタノールの液相生産の方法における低大量生産性に関連する問題の数多い解決が試みられてきた。たとえば、この種メタノール形成方法における生産性を反応条件たとえば温度と圧力を変化させて増大する試みがされてきた。反応温度の上昇は普通反応速度を増加させるが、メタノール合成の可逆機構は反応器生産性の平衡制限という結果になる。生産性の圧力調節による改良の試みは、この種生産性増加が高圧での運転に関連する経済的不利によってしばしば相殺されるので同じよう

この方法の実施に適するメタノール形成触媒は、触媒多孔度が70%以下の粉末銅含有触媒である。典型的例として、多孔度を計数したこの種粉末触媒を粒子の大きさが約0.1乃至25.0ミクロンの範囲になるよう調製する。好ましい実施例における触媒多孔度は約30%乃至70%に制御されている。前記粉末触媒を液相反応器に、スラリーの量あたり触媒粉末の量が重量比25%乃至65%になるよう導入する。適当な反応溶剤には炭化水素液たとえば分子当り14乃至36炭素原子をもつ鉱油、パラフィンおよびシクロパラフィンが含まれる。

反応器ガス滞留量は供給ガス流量または(および)触媒濃度を調節することで都合よく制御される。反応器圧を約200乃至2,500 psiaの範囲内、温度を約210℃乃至約280℃の範囲になるよう維持する。好ましい実施例における製法では、圧力を約500乃至1,500 psia、温度を約250℃で実施する。供給ガスを反応器に触媒重量(Kg)・時間当たり2,000乃至20,000 l (標準状態)の速度で導入

な失敗に終わった。

メタノール生産の既知液相製法における反応器大量生産性もまたスラリー内の触媒濃度を調節することで限度範囲に制御できる。最高スラリー濃度を典型的例として重量比で約25%の触媒に制限し、その濃度で、見掛けの触媒活性度および反応器生産性が減少し始める。反応器生産性の減少は供給ガスと触媒スラリーの混合流体力学的条件の不都合さと反応媒体内での低ガス・液体物質移動量とに起因する。物質移動量と反応流体力学はスラリー粘度と降伏応力とに敏感で、それは触媒濃度の増加につれて指数関数的に増加する。この故に、触媒をさらに液体溶剤に添加するだけで低濃度の触媒で作業できる利点があっても、大量生産性の実質的改良の提供とはならない。

液相または3相反応器でのアルカノール類生産の瞬間製法は、増加するスラリー濃度と典型的に関連する見掛けの触媒活性度の損失を約70%以下の多孔度を有する粉末銅含有触媒を用いることで防ぐことである。低多孔度の粉末銅含有触媒は低

粘度と降伏応力を示すものの、技術上既知の触媒の固有活性度を少なくとも維持するか、それを凌ぐものを示すことがわかった。従ってこの製法はスラリー中の触媒の有効量を増加させ、また触媒の見掛け活性度を物質移動耐性を増加させることなく維持する機構を提供する。

理論的には、低多孔度の粉末銅含有触媒を利用するこの製法は、直径が0.7乃至0.3cmの大きい触媒ペレットを用いる流れ気相作業に典型的に関連する粒子内物質移動を欠点としてもつ。しかし、多孔度が70%以下好ましくは約30%乃至70%、の銅含有触媒は粉末の形で利用する時、この種物質移動制限を欠点としてもたないことがわかった。

この発明は製品、副産物または反応中間体としてメタノールの高大量生産法を開示するが、そこにおいて水素と炭素酸化物(すなわち C_0 と C_{O_2})を含む合成供給ガスを液体溶剤中に懸濁する銅含有メタノール形成触媒のスラリーを含有する反応器に導入する。詳述すれば、製法は多孔度が約30%乃至70%の粉末銅含有触媒の重量比25

還元された触媒の活性化を最大化する。この明細書に示された触媒多孔度の値は初期湿度に対する滴定により測定されたか、またはその代り、水銀測定法により測定しその値を訂正して粒子内空隙を数えた。

予備調査では多孔度を計数したペレット状で商業的に入手できる触媒は触媒活性度と反応器大量生産性とに有意の有害作用を及ぼすこともなく粒子に微粉砕できることを示唆しているが、好ましい触媒は粉末状で利用することである。注意すべきことは、ペレットを好ましい粉末状に微粉砕する時触媒の過熱を避けることである。それは過熱が触媒の焼結をもたらし、それが触媒の活性度に有害作用を及ぼすことがあるからである。好ましい触媒にはBASFS3-85とBASFS3-86が含まれ、ドイツ連邦共和国、ルードウィヒシャーヘンのBASF社からペレットの形で市場に出されているものである。

できる時には、ペレットにする前の粉末先駆物質を微粉化触媒ペレットの代りに利用した方がよ

%以上を含むスラリーの存在において供給ガスを反応させる必要がある。

この発明を実施するに適切な銅含有触媒には、水素および炭素酸化物を含む供給ガスと接触させるように配置する時、標準反応条件で C_1 、 $-C_4$ 、脂肪直鎖状および分枝状アルコール類を生産する技術上既知のものが含まれる。重量比で約25%以上の粉末銅含有触媒を液体溶剤に懸濁させることで好ましいスラリーを調製する。粉末触媒の粒子大きさは重要ではないが、適当な粒子の大きさは約0.1乃至25.0ミクロンの範囲である。多孔度が70%以下好ましくは約30乃至70%の商業的に入手可能なものが特に好ましい。

この製法の触媒選択に際し、触媒または(および)その調製法を、触媒多孔度が固有の触媒活性度の損失を最大限減少させるように選択することである。一般に、この目標は触媒表面積をそのまま保持しながら触媒細孔の平均大きさを縮小させることで達成できる。この発明実施に適切な触媒は、工程での使用に先立ち、水素の存在において

い、触媒多孔度の下限を反応体と製品に課せられる拡散限度に設定する。多孔度が30%以下の銅含有触媒の粒子内拡散速度は触媒の全効力を低下させ、それによって大量生産性を低下させることもある。

この明細書で用いられている銅含有触媒という術語は、約10乃至90原子百分率の銅を含有する触媒を総称する。この発明の実施は特定量の銅を含有する触媒に限定するものでなく、メタノール生産の技術上既知のこの種銅含有触媒を用いて有利に実施できる。この調査結果は、(アカデミックプレス、インコーポレーテッド-Academic Press, Inc.) 1983年刊、アドバンス、イン、キャタリシス(Advances in Catalysis) 第31巻、第243頁記載のK. クライアー(Klier)著の論文「メタノール、シンセシス」(Methanol Synthesis)と矛盾しない。それには銅含有触媒が、触媒の銅含量が約30乃至65原子百分率の範囲である時最大の固有活性度を示すが、触媒にある活性度はこの好ましい範囲外にあった。

反応器ガス滞留量を約14%乃至16%の範囲に維持するようにして操作を行う。反応器ガス滞留量は、供給ガスが占める容量比が反応器内のスラリーの容量以内である時決まる。「AIChE ジャーナル」第28巻、第3号第353～375頁記載のシャー(Shah)そのほかによる論文「エスティメーションズ・フォア・バブル・コラム・リアクター」(Estimations for Bubble Column Reactors)で気・液反応におけるガス滞留量を詳述し、この明細書で参考として組み入れられている。多孔度が約30%乃至70%の銅含有触媒を用いるこの製法は、アメリカ合衆国特許第4,567,204号に開示されている種類の普通の液相メタノール反応器で運転できる。反応器にある核密度ゲージに入れることで都合よく測定できる。前記核密度ゲージを収容させるために反応器に修正を加える必要はない。

単一パラメータすなわちガス滞留量を制御することで反応器大量生産性を実質的に増加できることがわかった。これはガス滞留量を非常に狭い範囲に維持する時、最大反応器大量生産性が達成さ

(この還元期間の終りで、水素消費はゼロになった)。反応器温度をその後1時間当り10℃以下の速度で240℃に上昇させた。

実施例2：重量比で25%のBASfS3-85 触媒スラリーを使用するメタノール調製

高CO合成ガス(51%CO、35%H₂、13%CO₂、1%N₂)を重量比で25%のBASfS3-85触媒のスラリー(実施例1で調製された通り)を含む反応器に250℃の温度と765 psiaの圧力の反応条件下で触媒重量(Kg)・時間当り5,000l(標準状態)のガス時間空間速度(GHSV)で収容した。反応器ガス滞留量を表面ガス速度を毎秒9.5cmで維持することで約20%に維持した。反応器ガス滞留量を反応器にあるオンライン核密度ゲージを監視することで直接測定した。

実施例3：重量比で42%のBASfS3-85 触媒スラリーを使用するメタノール調製

1,224Kg(2,700ポンド)のBASfS3-85 触媒粉末を1,755Kg(3,869ポンド)の軽質鉱油に配合する点を除き、実施例1により重量比で42%のBASfS3

れるので有用である。表面ガス速度および製法に使用する特定触媒と無関係に、ガス滞留量を約14%乃至26%に維持する時、最大反応器大量生産性があらわれることがわかった。

[実施例]

次掲の実施例はこの明細書に記載の製法の性質を示すがこの発明の範囲を限定するものではない。
実施例1：触媒スラリーの調製

重量比25%の触媒スラリーを1,631Kg(3,597ポンド)の軽質鉱油を標準スラリー調製タンクに装入した545KgのBASfS3-85 触媒粉末を前記鉱油に配合した。配合作業に続き、前記触媒スラリーを泡塔反応器のスラリーループに移送した。前記スラリーをその後、現場還元手順にかけそこにおいて、反応器温度を窒素雰囲気の下1時間当り50℃の速度で100℃に上昇させた。還元ガス(窒素ガス中2%H₂)をスラリーループに触媒重量(Kg)・時間当り1,200l(標準状態)の流量で収容した。反応器温度を1時間当り10℃以下の速度で200℃に上昇させこの温度を最低12時間維持した。

-85 触媒の触媒スラリーを調製した。ガス滞留量を毎秒15cmの表面ガス速度に維持することで約16%に維持した。反応を実施例2に用いられた手順により進めた。

実施例4：重量比で38%のBASfS3-86 触媒スラリーを使用するメタノール調製

粉末状に製造した銅含有触媒BASfS3-86の重量比で38%の触媒スラリーを、780Kg(1,720ポンド)の鉱油で478Kg(1,050ポンド)のBASfS3-86 触媒粉末をブレンドする点を除き実施例1により軽質鉱油中で調製した。ガス滞留量を、表面ガス速度を毎秒9.1cmに維持することで17%に維持した。

実施例5：重量比で36%のBASfS3-86 触媒スラリーを使用するメタノール調製

実施例4の重量比で38%BASfS3-89 触媒スラリーを鉱油の添加によって重量比36%に希釈した。ガス滞留量を、表面ガス速度を毎秒15cmに維持することで約26%で維持した。空間速度を触媒重量(Kg)・時間当り10,000l(標準状態)に維持する点を除き実施例2に用いられた手順によって反応

を進めた。

第1表は、実施例1乃至5により調製された触媒を用いるこの製法により達成された反応大量生産性を開示する。試験1、2、8および9はこの方法で得られた実際の結果を開示する一方、試験3乃至7は計算機設計で得られた結果を開示するが、そこにおいて試験1および2から得られたデータを同一反応条件下で推断の基礎として触媒多孔度が反応器大量生産性に及ぼす影響を測定した。

第 1 表

試験	温度250℃、圧力765psig、触媒重量(Kg)・時間当り5,000 l (標準状態)の高CO供給ガス使用による大量生産性			
	触媒試料	多孔度 %	触媒スラリー (重量比)	大量生産性 1-hr当りグラムモルMeOH
1	2	68	25	2.7
2	3	68	42	4.6
3	-	62	50	5.6
4	-	56	53	6.3

りに保留のさく触媒の量は、触媒多孔度の低下に従い実質的に増加する。試験7は多孔度が30%の粉末銅を含む触媒は重量比65%の触媒スラリーの使用を可能にし、それは触媒重量(kg)・時間当り9.8 gmolメタノールの大量生産性をもたらす。試験8と9は多孔度が66%の前記BASFS3-86触媒を用いることで達成された大量生産性の改良を説明する。特に高度の大量生産性は試験9で達成され、そこにおいて空間速度は触媒重量(Kg)・時間当り5,000乃至10,000 l (標準状態)に増加した。メタノールの瞬間製法はこの明細書に開示の粉末銅含有触媒の重量比約25%以上を含むスラリーを用いると好ましいガス滞留量はほぼ20%になることがわかった。この製法は、ガス滞留量が核密度ゲージを反応器に設置することで監視できるため工場機械の大きな改良なしに動かせる。

好ましいガス滞留量は用いられる特定の触媒の多孔度とこの作業に用いられる触媒スラリー濃度に左右されて変る。たとえば、好ましいガス滞留量は多孔度が68%の粉末銅含有触媒では約20%で

5	-	50	58	7.4
6	-	40	63	8.8
7	-	30	65	9.8
8	4	66	38	5.1
9	5	66	36	☆8.1

☆試験9は触媒重量(Kg)・時間当り10,000 l (標準状態)の空間速度を用いて行った。

試験1および2は、重量比でそれぞれ25%および42%の触媒で調製された触媒スラリーを用いて達成された反応器大量生産性を示す。試験2は多孔度68%の前記BASFS3-86触媒は、技術上既知の典型的製法を用いて達成された重量比25%の典型的最高スラリー濃度と比較して重量比で最高42%の触媒スラリーの使用が可能にすることを具体的に示す。試験2はさらに、瞬間製法の触媒が高スラリー濃度を可能にするだけでなく、実質的に改良された大量生産性(1・hr当り4.6対2.7グラムモル)を提供する。

試験3乃至7は大量生産性は触媒多孔度の低下に比例して増加することを示す。そのうえ、スラ

り、多孔度が約30%の触媒では約26%に増加する。さきに述べた通り、大量生産性はオンラインで監視でき、また作業条件も必要に応じて改良されて作業に用いられる特定の触媒ではガス滞留量を最適範囲に維持できる。

触媒多孔度とスラリー濃度が反応器大量生産性におよぼす影響を第1図乃至第3図で説明する。これらの図は計算機設計で得られたデータから用意され、そこにおいて第1表に示されたデータと同様広範囲なパイロットプラントデータを用いて、模型は構成された。第1図は触媒スラリー濃度の関数としての大量生産性を具体的に説明する。BASFS3-85の触媒スラリーを実施例1および2により調製し、そこにおいて還元銅含有触媒の多孔度は68%である。作業条件は空間速度を触媒重量(Kg)・時間当り10,000 l (標準状態)にして、温度を250℃および圧力を765psiaに常置した。第1図は、ガス滞留量を広範囲の表面ガス速度に対し約14乃至26%の非常に狭い範囲内に調節することで最大大量生産性が達成される。従って、反応

器大量生産性はスラリー濃度または(および)好ましくは表面ガス速度を操作してガス滞留量を20%ぎりぎりに維持することで最大化できる。

第2図は、多孔度が40%の触媒の触媒スラリー濃度の関数としての大量生産性を具体的に示す。圧力765psia、温度250℃および空間速度触媒重量(kg)・時間当り10,000(標準状態)での反応条件に基いた計算である。ここでも、好ましいガス滞留量は多孔度40%の触媒に対しほぼ26%である。14乃至26%の規定範囲外のガス滞留量での作業は結果として大量生産性の低下と作業経済性不良をきたす。特定理論に縛られることなく、低滞留量での低大量生産性はおそらく反応体・触媒界面における低気・液物質移動速度による。逆に、高ガス滞留量での作業はおそらく、スラリーが反応器内の供給ガスにより置換される時、触媒残留量が減少するため結果として低大量生産性を生み出すこととなる。

第3図は、多孔度が30%乃至68%の範囲の触媒に対する作業容積流量に及ぼすスラリー濃度の影

面ガス速度またはスラリー濃度を最適に変化させて所望のガス滞留量を達成できる。

ガス滞留量は維持に必要な表面ガス速度はスラリー濃度で変化するので、スラリー濃度を増加させてそれを増加させる方がよい。適当な表面ガス速度は約3.0乃至50cm/sec、好ましくはこの明細書で開示されているスラリー濃度に対し8乃至30cm/sec、の範囲にわたることである。スラリー濃度はまた、特に触媒添加と抜取とに設計された反応器で作業が行われた時に変化することができる。このような場合、若干のスラリーを除去してもしなくても、スラリーは液体溶剤を添加して希釈できる。二者択一的に、反応器に今以上の量の触媒を添加してスラリー濃度を増大できる。

この発明はメタノール生産の方法であるが多孔度の低下に触媒を使用し、またガス滞留量を狭い範囲内に維持して大量生産性を制御して得られる利点は液相または三相反応器で行われる他の製法にも行きわたる。この種製法の実施例はフィッシャー・トロプシ(Fischer-Tropsch)の合成ガスか

を具体的に示す。大量生産性は、触媒多孔度の低下に従って大量生産性の増大が観察される触媒多孔度の関数として変化する。反応条件を圧力765psiaの温度250℃および空間速度1Kgの触媒に対し1時間当り5,000標準リットルに常置した。第3図はさらに、多孔度が68%の触媒が重量比で42%の最適スラリー濃度を有し、1・hr当り4.6グラムモルのメタノールの大量生産性を生み出す。対照的に多孔度が30%の触媒は重量比で65%の最適スラリー濃度を有し、1・hr当り9.8グラムモルのメタノールの大量生産性を生み出す。

〔発明の効果〕

この発明の製法は先行技術に著しい改良を施している。その理由は、反応器の制御機構が単一で容易に測定されたガス滞留量の監視が必要であるからである。そのうえ、ガス滞留量は大量生産性よりもずっと迅速な応答速度でオンライン測定ができる。ガス滞留量は、ガス膨脹液体高さまたは密度の核密度ゲージによる監視を含む技術状既知の多くの技術により計算できる。オペレータは表

らの炭化水素である。この方法は2乃至4個の炭素原子をもつ直鎖状および分枝状脂肪アルコール類たとえばエタノール、プロパノール、イソプロパノールおよびブタノールの異性体類の生産に容易に適応できる。

先に述べたように、大量生産性は反応器内触媒の全量の関数である。反応器内の触媒の全量は、供給ガスによって置換される触媒の量が極めて少ないため、滞留量の少い時最大となる。しかし、気液界面域が反応器ガス滞留量に比例するので、低滞留量はさらに低物質移動速度にも関連する。従って、触媒の見掛け活性は滞留量の低下と共に低下する。ガス滞留量を広範囲の作業条件に対しガス滞留量を約14%乃至26%に維持するとこれら2つの作用が平均して最適大量生産性が得られるという結果が出る。従って、オペレータは反応器大量生産性をスラリー濃度または(および)表面ガス速度を調節して最大ガス滞留量を維持できる。

低多孔度の触媒または先に使用されたもの以上に濃縮されたスラリーを用いての作業が可能にす

る。重量比で40%以上のスラリー濃度は、この明細書で液相のメタノール生産を説明しているように、技術上未知のことである。たとえばアメリカ合衆国特許第4,562,204号は重量比で40%のスラリー濃度についての上限を開示し、さらに、物質移動速度の低下と反応推進力の低下のため、触媒の投下量の増加も生産性の増大をもたらさないことを述べている。この種教訓に基いて、意外なことは、この製法は重量比で40%以上の濃度のスラリーの使用と重量比で最高65%の触媒スラリーを用いる作業が可能であることである。触媒スラリー濃度の今までの限度をこの方法で引上げることができ、そこにおいて低多孔度の触媒がガス滞留量を制御されて用いられている。この種の濃縮スラリーの作業はメタノールの液相生産の既知方法と比較して大量生産性は著しく増加した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は多孔度が68%の触媒に対するスラリー濃度の関数としての反応器大量生産性を示すグラフ図、第2図は多孔度が40%の触媒に対するスラ

リー濃度の関数としての反応器大量生産性を示すグラフ図、第3図は、触媒スラリー濃度が30%乃至68%の範囲の多孔度の触媒に対する反応器大量生産性におよぼす影響を示すグラフ図である。

特許出願人 エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ・インコーポレーテッド

代理人 押田良久

FIG. 1

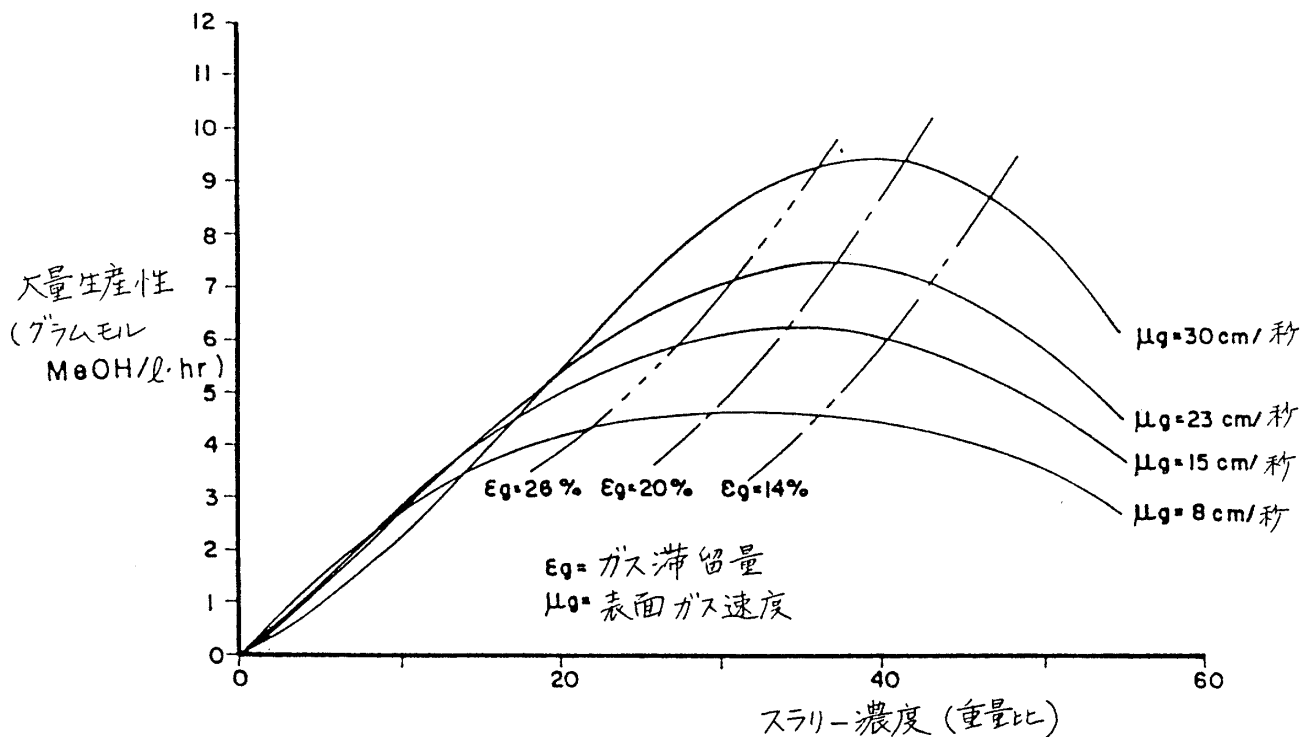


FIG. 2

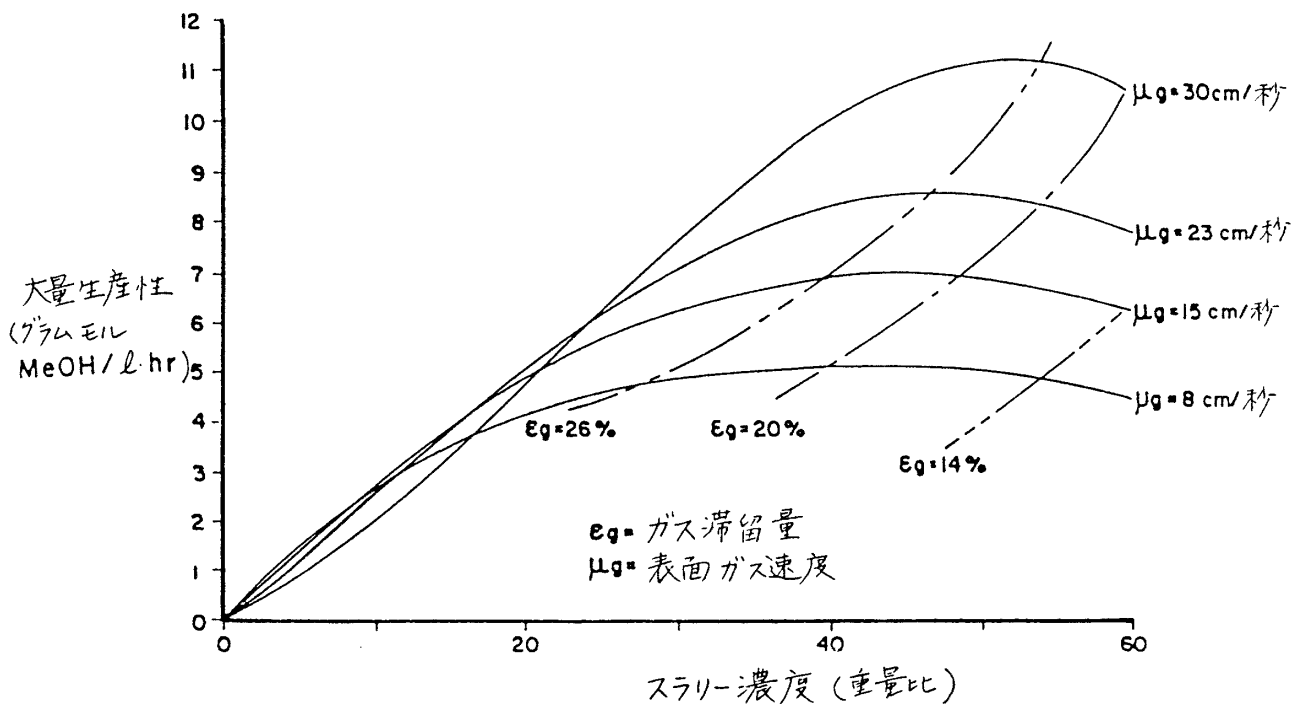
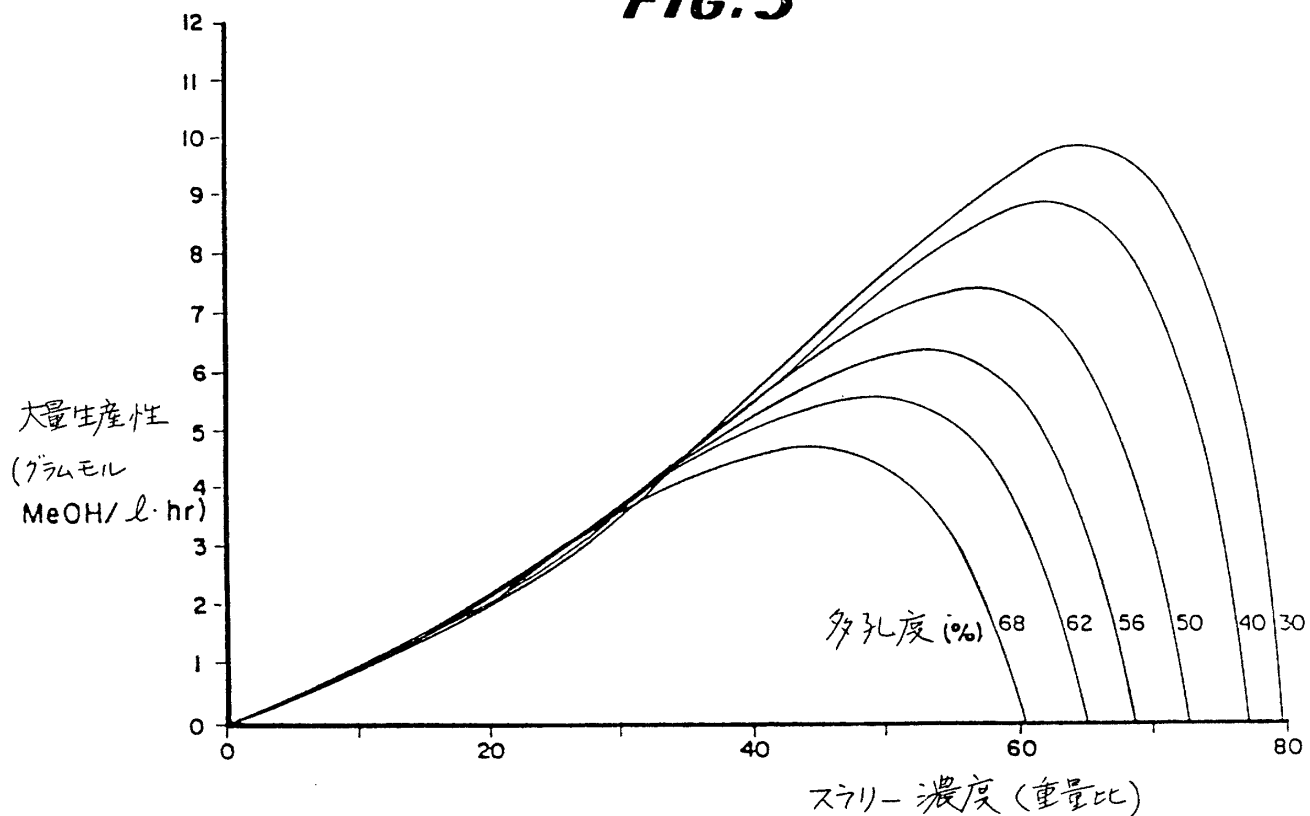


FIG. 3



第1頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号
C 07 C 29/154 // C 07 B 61/00	3 0 0	
⑦発明者	ブラディツブ、ラオ	アメリカ合衆国、18104、ペンシルバニア州、アレントウン、クレスト、レーン、4325
⑦発明者	ロバート、フレドリック、ワイマー	アメリカ合衆国、18104、ペンシルバニア州、アレントウン、ノース、40、ストリート、1420