

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5107906号
(P5107906)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012.10.12)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 29/40 (2006.01)

B O 1 J 29/40 Z

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 J

C O 7 C 2/86 (2006.01)

C O 7 C 2/86

C O 7 C 15/08 (2006.01)

C O 7 C 15/08

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 O O

請求項の数 18 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-513678 (P2008-513678)
 (86) (22) 出願日 平成18年5月24日 (2006.5.24)
 (65) 公表番号 特表2008-545528 (P2008-545528A)
 (43) 公表日 平成20年12月18日 (2008.12.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/020110
 (87) 国際公開番号 W02006/127827
 (87) 国際公開日 平成18年11月30日 (2006.11.30)
 審査請求日 平成21年4月28日 (2009.4.28)
 (31) 優先権主張番号 11/136,877
 (32) 優先日 平成17年5月25日 (2005.5.25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502132128
 サウディ ペーシック インダストリーズ
 コーポレーション
 サウディアラビア王国 11422 リヤ
 ド ビーオー ボックス 5101
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 ゴッシュ, アシム クマー
 アメリカ合衆国 テキサス州 77059
 ヒューストン イー パイン ブルック
 ウェイ 3418

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト触媒および方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも200のシリカ/アルミナモル比を有するリン含有ZSM-5型ゼオライトを有してなる、トルエンのメチル化によるパラキシレン製造用触媒であって、該リン含有ZSM-5型ゼオライトが、 0.09 g P / g ゼオライトから 0.15 g P / g ゼオライトのリン含有量を有し、 0 から -50 ppm までに最大値を持つ少なくとも2つの ^{31}P MAS NMRピークにより示される多数のリン種を有することを特徴とする触媒。

【請求項2】

0 ppm 、 -11 ppm 、 -31 ppm または -44 ppm に最大値を持つ少なくとも2つの ^{31}P MAS NMRピークにより示される多数のリン種を有することを特徴とする請求項1記載の触媒。

【請求項3】

0 ppm 、 -11 ppm 、 -31 ppm または -44 ppm に最大値を持つ少なくとも3つの ^{31}P MAS NMRピークにより示される多数のリン種を有することを特徴とする請求項1記載の触媒。

【請求項4】

0 ppm 、 -11 ppm 、 -31 ppm および -44 ppm に最大値を持つ ^{31}P MAS NMRピークにより示される多数のリン種を有することを特徴とする請求項1記載の触媒。

【請求項5】

10

20

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0.2 ml/g 以下の総細孔体積を有することを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 6】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが $300 \text{ m}^2/\text{g}$ から $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 表面積を有することを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 7】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0.18 ml/g 以下の総細孔体積を有することを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 8】

前記ゼオライトが、 ^{27}Al M A S - N M R により測定された、 0.12 から 0.25 の枠組みアルミニウムの追加の枠組みアルミニウムに対する比を有することを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

10

【請求項 9】

トルエンのメチル化によるパラキシレンの製造方法において、

少なくとも 200 のシリカ / アルミナモル比を有するリン含有 Z S M - 5 型ゼオライトを有してなる触媒であって、 0.09 g P/g ゼオライトから 0.15 g P/g ゼオライトのリン含有量を有し、 0 から -50 ppm までに最大値を持つ少なくとも 2 つの ^{31}P M A S N M R ピークにより示される多数のリン種を有するリン含有 Z S M - 5 型ゼオライトを有してなる触媒を提供し、

前記触媒を、トルエンのメチル化に適した反応条件下で、トルエンおよびメタノールを含有するメチル化供給物と接触させる、各工程を有してなる方法。

20

【請求項 10】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0 ppm 、 -11 ppm 、 -31 ppm または -44 ppm に最大値を持つ少なくとも 2 つの ^{31}P M A S N M R ピークにより示される多数のリン種を有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0 ppm 、 -11 ppm 、 -31 ppm または -44 ppm に最大値を持つ少なくとも 3 つの ^{31}P M A S N M R ピークにより示される多数のリン種を有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

30

【請求項 12】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0 ppm 、 -11 ppm 、 -31 ppm および -44 ppm に最大値を持つ ^{31}P M A S N M R ピークにより示される多数のリン種を有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 13】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0.2 ml/g 以下の細孔体積を有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 14】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが 0.18 ml/g 以下の細孔体積を有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

40

【請求項 15】

前記リンの含有量がゼオライトの 8 質量% から 10 質量%であることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 16】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが $300 \text{ m}^2/\text{g}$ から $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 表面積を有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 17】

前記リン含有 Z S M - 5 型ゼオライトが、 -50 ppm および -14 ppm に ^{27}Al M A S - N M R ピークを有するものであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

【請求項 18】

50

前記ゼオライトが、²⁷A1 MAS-NMRにより測定された、0.12から0.25の枠組みアルミニウムの追加の枠組みアルミニウムに対する比を有するものであることを特徴とする請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、ここに引用される、2004年4月23日に出願された、「Method of Modifying Zeolite Catalyst」と題する米国特許出願第10/831729号の一部継続出願である。

【技術分野】

10

【0002】

本発明は広く、芳香族化合物のアルキル化およびそのような反応に用いられる触媒に関する。

【背景技術】

【0003】

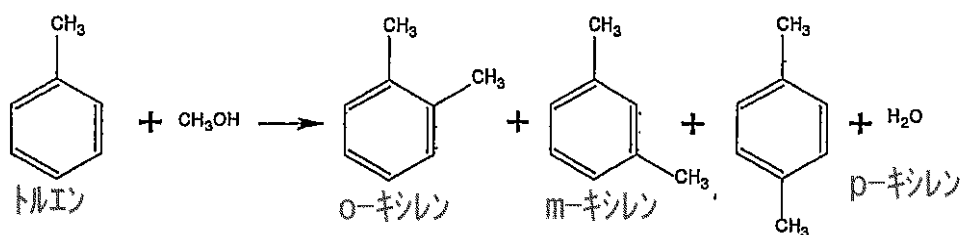
パラ-キシレンは、ポリエステル繊維および樹脂を形成する際の主成分であるテレフタル酸の製造の大きな需要のために、価値のある置換芳香族化合物である。パラ-キシレンは、ナフサの水素化処理（触媒的リフォーミング）、ナフサまたは軽油のスチームクラッキング、およびトルエンの不均化から工業生産することができる。

【0004】

20

トルエンのメチル化としても知られている、トルエンのメタノールによるアルキル化が、パラ-キシレンを製造するために研究所での研究に用いられてきた。トルエンのメチル化は、酸性触媒上で、特にゼオライトまたはゼオライト型の触媒上で行われることが知られている。具体的には、ZSM-5型ゼオライト、ゼオライト・ベータおよびシリカアルミノリン酸塩（SAPO）触媒がこのプロセスに用いられてきた。一般に、以下の反応に示されるように、オルト（o）-、メタ（m）-およびパラ（p）-キシレンの熱力学的平衡混合物が、トルエンのメチル化から形成できる。

【化1】



30

【0005】

o-、m-、およびp-キシレンの熱力学的平衡組成物は、約500の反応温度で、それぞれ、25、50および25モル%辺りであろう。しかしながら、そのようなトルエンのメチル化は、幅広い温度に亘り生じるであろう。パラ-キシレンは、吸着および異性化のサイクルによって、混合キシレンから分離できる。C₉+および他の芳香族生成物などの副生成物が、キシレン生成物の二次的なアルキル化によって生成され得る。

40

【0006】

触媒が形状選択的特性を持つ場合には、トルエンのメチル化反応において著しく多量のp-キシレンが得られる。形状選択的特性は、ゼオライトの細孔開放サイズの変更、ゼオライトの外面の不活性化またはゼオライトの酸性度を制御することによって、変性ゼオライト触媒において得ることができる。トルエンのメチル化が、変性ZSM-5またはZSM-5型ゼオライト触媒上で行われて、熱力学的濃度よりも著しく多量のp-キシレンを含有するキシレン生成物が生じるかもしれない。

【0007】

50

形状選択的特性を提供するために、リン酸および他のリン含有化合物がZSM-5ゼオライト触媒を変性するのに用いられてきた。例えば、特許文献1には、パラ選択的触媒を提供するための過酷な蒸気処理の前に、細孔容積および拡散率の減少を制御するためのZSM-5ゼオライト触媒のリン(P)による処理が開示されている。特許文献2では、パラ選択的特性を提供するためのZSM-5ゼオライトの気相有機リン試薬による処理が論じられている。そのようなリンで処理されたZSM-5触媒はp-キシレンに関して高い選択性を持つかもしれないが、それらの触媒は、非常に速い速度で失活する傾向にある。例えば、その触媒は、一日以内に初期活性の50%より多くを失うかもしれない。これはおそらく、触媒上のコークスの堆積によるものであろう。

【特許文献1】米国特許第6504072号明細書

10

【特許文献2】米国特許第4554394号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

トルエンのメチル化を商業的に成功させるには多くの技術的障害があるので、改善が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明をより完全に理解するために、添付の図面と共に、以下の説明を参照されたい。

【0010】

20

ここに用いたように、「ZSM-5型」という表現は、ZSM-5ゼオライトと同型構造的に同じであるゼオライトを称することを意味する。また、「ZSM-5」および「ZSM-5型」という表現は、互いを含むために交換可能にここに用いられ、いかにしても制限の意味で考えるべきではない。ZSM-5ゼオライト触媒およびその調製が、ここに引用する米国特許第3702886号明細書に記載されている。

【0011】

ここに用いたように、触媒活性は、供給されたトルエンのモルに対する、転化されたトルエンのモルの%として表すことができ、

$$\text{トルエンの転化モル\%} = [(T_i - T_o) / T_i] \times 100 \quad (2)$$

と定義することができ、ここで、 T_i は、供給されたトルエンのモル数であり、 T_o は、未反応のトルエンのモル数である。ここに用いたように、混合キシレンの選択性は、

30

$$\text{混合キシレンの選択性モル\%} = [X_{mx} / (T_i - T_o)] \times 100 \quad (3)$$

と表してよく、ここで、 X_{mx} は、生成物中の総(o-, m- または p-)キシレンのモル数である。ここに用いたように、p-キシレンの選択性は、

$$p\text{-キシレンの選択性モル\%} = (X_p / X_{mx}) \times 100 \quad (4)$$

として表してよく、ここで、 X_p はp-キシレンのモル数である。

【0012】

リン含有化合物および熱処理によるZSM-5の変性によって、ゼオライトの細孔およびチャンネル内に特定のリン種が形成されるであろう。これにより、表面積および細孔体積が減少するであろう。そのような変性触媒は、高温(例えば、700 以上)でのその後の蒸気処理または触媒の追加の処理を必要とせずに、パラ選択性を増加させるであろう。リン変性ZSM-5触媒は、増加した活性および芳香族アルキル化の選択性を提供する。ある場合には、増加した触媒活性および全キシレンの選択性が、まだ高いp-キシレン選択性を提供しながら、特定のZSM-5ゼオライト触媒に関するトルエンのメチル化に使用されている最中に達成されるであろう。

40

【0013】

本発明において、ZSM-5ゼオライトは、形状選択性を提供するために、P含有化合物で変性され、熱処理される。出発ZSM-5ゼオライトは、 NH_4 -またはH-形態のゼオライトであってよく、これは、粉末または任意の他の形態であってよい。本発明において、ZSM-5ゼオライト触媒は、リン含有化合物による変性の前に、25より大き

50

いシリカ/アルミナモル比を有する触媒を含んでよい。以下に説明するように、最初の Z S M - 5 ゼオライト触媒のシリカ/アルミナモル比は、トルエンのメチル化における、その後処理された触媒のキシレン選択性および触媒活性に影響を与えるであろう。ある場合には、出発材料の Z S M - 5 の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、増加した p - キシレン選択性と共に高い活性を達成するために、200, 280, 300 から 1000 以上までであってよい。

【0014】

リン化合物は、リン酸 (H_3PO_4) および亜リン酸 (H_3PO_3) などのリン含有酸であってよい。リン含有酸について、その酸は 50 質量% より大きい濃度で用いてよく、50 質量% から約 85 質量% までが適している。リン化合物には、リン酸水素アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) などの、他の非酸リン含有化合物も含まれるであろう。使用するリンの量は、0.04 g P / g ゼオライト以上の処理済み触媒のリン含有量を提供するであろう。ある用途において、リンは、0.08 g P / g ゼオライト以上、より詳しくは、約 0.09 g P / g ゼオライトから約 0.10 g P / g ゼオライトまたは約 0.15 g P / g ゼオライトまでの量で触媒中に含まれるであろう。

【0015】

リン処理は様々な技法により行ってよい。これには、スラリー蒸発法および湿潤初期 (wet incipient) 法が挙げられるであろう。スラリー蒸発法において、リンは、ゼオライトのスラリーおよびリン化合物の水溶液を調製することによって、触媒中に含ませられる。スラリーを加熱して、ゼオライト触媒の処理を促進させ、液体を蒸発させる。スラリーは約 25 以上の温度まで加熱され、ほとんどの場合、約 70 から約 100 が適している。このスラリーは、均一な処理を確実にするために、この工程中、撹拌されまたはかき混ぜられてよい。あるいは、ゼオライトスラリーからの液体の蒸発は、当該技術分野においてよく知られた噴霧乾燥技法によって行っても差し支えない。

【0016】

湿潤初期法において、リン化合物の水溶液が、スラリーを形成せずに、噴霧などによって、乾燥ゼオライトに加えられる。乾燥ゼオライトは、最初は粉末の形態にあってよい。その乾燥ゼオライトをリン化合物と混合して、軟塊を形成する。必要であれば、その混合物に水を加えて、ゼオライトの軟塊の形成を容易にしてもよい。次いで、この軟塊を、スラリー技法の温度と同様の温度で加熱して、水の蒸発を促進させる。

【0017】

P 処理ゼオライトは、酸素含有環境中、一般には空気中において、250 以上で、より詳しくは、300 と 600 の間の温度で、特に約 400 から約 570 でか焼する。か焼は、長期に亘り、一般には、数分から 1 時間以上に亘り行われる。か焼は、温度を長期に亘り徐々に増加させることによって行ってもよい。

【0018】

リン変性ゼオライト触媒は、未結合で、または結合剤により結合されて用いてもよい。適切な結合剤の例としては、アルミナ、粘土、およびシリカなどの材料が挙げられる。結合触媒を調節するために用いられる技法は当該技術分野においてよく知られている。

【0019】

処理済み Z S M - 5 ゼオライト触媒は、約 0.2 ml / g 以下の総細孔体積を提供するであろう。より詳しくは、総細孔体積は、約 0.18 ml / g から約 0.07 ml / g までに及ぶであろう。その Z S M - 5 ゼオライト触媒の B E T 表面積は、300 m^2/g 未満から約 10 m^2/g までに及ぶであろう。

【0020】

このリン変性触媒は、50 ppm 辺りの弱い ^{27}Al - M A S N M R ピークを示す、微量の四面体 / 構造 Al をゼオライト枠組み中に含有するが、その触媒は、約 - 14 ppm で強力な ^{27}Al - M A S N M R ピークを示す、「デブリス」または追加の枠組み (extra-framework) アルミニウム (E F A l) をゼオライト細孔内部に含むであろう。処理済みゼオライト触媒に関する追加の枠組みアルミニウムに対する枠組みアルミニウムの比は、

10

20

30

40

50

約 0.12 から約 0.25 までに及ぶであろう。

【0021】

リン変性ゼオライトは、約 0 ppm から約 50 ppm に最大値を持つ³¹P - MAS NMR を示す異なる P 種を含有する。その P 種は、遊離リン酸塩であるか、または追加の枠組みの Al、または AlPO/SAPO、またはポリリン酸タイプの種に結合されている。

【0022】

その処理済み触媒は、トルエンのメチル化において、蒸気処理されない触媒として用いてもよい。リン処理 ZSM-5 ゼオライト触媒は、低いまたは穏やかな温度で蒸気処理してもよい。蒸気処理は、水素ガスまたは他の不活性ガスの存在下で、触媒を蒸気に接触させることにより行ってよい。蒸気処理温度は、約 150 から約 250、300 または 350 までに及んでよい。これは、任意の芳香族アルキル化反応または任意の反応供給物の導入の前に、反応器内でその場で、または別々に行ってもよい。蒸気処理は、数分から数時間に亘り行ってよい。穏やかな温度での触媒蒸気処理の仕様が、ここに引用する、「Hydrothermal Treatment of Phosphorus-Modified Zeolite Catalysts」と題する、2005 年 5 月 5 日に出版された同時係属出願の米国特許出願第 11/122919 号明細書に記載されている。

【0023】

変性触媒は、芳香族アルキル化を実施するために、アルキル化反応条件下で、芳香族炭化水素およびアルキル化剤の適切な供給物と接触せられる。その触媒には、トルエン/メタノール供給物を用いたトルエンのメチル化に使用するための特別な用途がある。ガスの共供給物を必要に応じて用いてもよい。その共供給物としては、水素または不活性ガスが挙げられるであろう。共供給ガスは、芳香族アルキル化供給物の 1 モル当たり少なくとも 0.1 モルの量で用いてもよい。ここに用いたように、「アルキル化供給物」という表現は、芳香族化合物およびアルキル化剤を包含することを意図している。ここに用いたように、「メチル化供給物」という表現は、トルエンおよびメタノールの供給物を包含することが意図されている。

【0024】

共供給ガスに加え、アルキル化供給物と共に、共供給物として、水または蒸気を反応器中に導入してもよい。メチル化反応に用いられる水または蒸気は、アルキル化供給物と一緒に共供給物として、水素または不活性ガスの有無にかかわらず、アルキル化反応の開始時に導入してもよく、または最初の開始時の後に導入してもよい。いずれにせよ、共供給ガス（もしあれば）およびアルキル化供給物と混合する前に、液体の水を加え、気化させてよい。

【0025】

トルエンのメチル化または他の芳香族アルキル化のための反応器の圧力は様々であろうが、一般に、ゲージ圧で約 10 から約 1000 psi（約 69.0 kPa から約 69.0 MPa）に及ぶ。反応器の温度は、一般に、400 から 700 に及ぶであろう。

【0026】

この反応は、芳香族アルキル化反応を実施するために通常用いられる様々な異なる反応器内で行ってよい。単一のまたは連続および/または平行の多数の反応器が、トルエンのメチル化を実施するために適している。

【0027】

p-キシレンの選択性が増加したこの変性触媒は、トルエンおよびメタノールの供給物からキシレン生成物を調製するためのトルエンのメチル化に有用である。特に、この触媒は、トルエンのメチル化に用いたときに、80%、85% および 90% より大きいパラ-キシレン選択性を提供するのである。さらに、ある場合には、90% より大きい全キシレン選択性が達成されるであろう。

【0028】

以下の実施例は、本発明をさらに説明するのに役立つ。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0029】

触媒の調製

触媒A～I

出発材料は、30の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ゼオライト粉末であった。11.63gの $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ゼオライトおよび50mlの脱イオン水を含む水性スラリーを400mlのビーカー内で調製した。このビーカーをホットプレート上に配置し、磁気攪拌子を用いてゼオライト懸濁液を攪拌した。懸濁液の温度は90℃に維持した。1.08gのリン酸（水中85質量%）をビーカー内に滴下により加えた。全ての液体が蒸発するまで、加熱を続けた。リン酸変性ゼオライトを、少なくとも4時間に亘り90℃から120℃で、3時間に亘り340℃から360℃で乾燥させ、次いで、10時間に亘り空气中で510℃から530℃で焼した。次いで、か焼済みゼオライトを粉砕し、20および40メッシュスクリーンを用いて大きさによって分けた。出発 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 粉末の量に対してリン酸の量を変えることによって、一連の触媒A～H（表1参照）を調製した。30の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ゼオライト粉末をか焼（上述したものと同一温度プロファイルを用いて）することによって、非リンZSM-5（触媒I）も調製した。触媒A～Iに関するBET表面積（SA）および総細孔体積（PV）（ N_2 吸着により測定した）が、表1並びに図1および2に示されている。

【表1】

表1

触媒	水, ml	ゼオライト 粉末, g	H3P04 含有量, ga	P, g/g ゼオライトa	SA, m2/g	PV, ml/g
A	100	46.50	4.00	0.023	266.4	0.483
B	50	11.63	1.08	0.025	259.0	0.340
C	50	11.63	2.52	0.058	157.8	0.212
D	50	11.64	4.04	0.093	66.9	0.189
E	50	11.63	6.01	0.139	24.0	0.183
F	50	11.63	8.05	0.186	18.6	0.179
G	50	11.64	12.51	0.279	14.2	0.077
H	50	11.64	16.01	0.370	9.7	0.079
I	-	-	0	0	357.2	0.579

a 調製に用いたリン酸（水中85%）またはPの総量

【0030】

表1並びに図1および2から分かるように、リン酸またはリンの量を増加させると、30の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する出発 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ を用いることによって調製したゼオライト触媒A～HのBET表面積（SA）および総細孔体積（PV）が急に減少することが観察された。

【0031】

触媒J～O

出発材料は、280の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ゼオライト粉末であった。12.09gの $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ゼオライトおよび50mlの脱イオン水を含むスラリーを400mlのビーカー内で調製した。このビーカーをホットプレート上に配置し、磁気攪拌子を用いてゼオライト懸濁液を攪拌した。懸濁液の温度は90℃に維持した。1.08gのリン酸（水中85質量%）をビーカー内に滴下により加えた。全ての液体が蒸発するまで、加熱を続けた。リン酸変性ゼオライトを、少なくとも4時間に亘り90℃から120℃で、3時間に亘り340℃から360℃で乾燥させ、次いで、10時間に亘り空气中で510℃から530℃で焼した。次いで、か焼済みゼオライトを粉砕し、20および40メッシュスクリーンを用いて大きさによって分けた。出発 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 粉末の量に対してリン酸の量を変えることによって、一連の触媒J

～ O (表 2 参照) を調製した。280 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する $\text{NH}_4 - \text{ZSM} - 5$ ゼオライト粉末をか焼 (上述したものと同一温度プロファイルを用いて) することによって、非リン ZSN - 5 (触媒 O) も調製した。触媒 J ～ O に関する BET 表面積および総細孔体積 (N_2 吸着により測定した) が、表 2 並びに図 1 および 2 に示されている。280 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する出発 $\text{NH}_4 - \text{ZSM} - 5$ を用いて製造した触媒に関する BET 表面積 (SA) および総細孔体積 (PV) の減少は、30 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する出発 $\text{NH}_4 - \text{ZSM} - 5$ を用いることにより調製した触媒に関するものと比較して、それほど顕著ではない。

【表 2】

表 2

触媒	水, ml	ゼオライト 粉末, g	H3PO4 含有量, ga	P, g/g ゼオライトa	SA, m ² /g	PV, ml/g
J	50	12.09	1.08	0.024	330.7	0.208
K	50	24.09	3.95	0.044	299.4	0.182
L	100	48.38	15.8	0.088	183.2	0.138
M	100	48.39	23.7	0.123	156.2	0.113
N	50	12.09	7.75	0.172	163.7	0.120
O	-	-	0	0	375.0	0.244

a 調製に用いたリン酸 (水中 85%) または P の総量

【0032】

触媒 P ～ S

出発材料は、280 の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する $\text{NH}_4 - \text{ZSM} - 5$ ゼオライト粉末であった。51.66 g の $\text{NH}_4 - \text{ZSM} - 5$ ゼオライトおよび 200 ml の脱イオン水を含有するスラリーを 400 ml のビーカー内で調製した。このビーカーをホットプレート上に配置し、磁気攪拌子を用いてゼオライト懸濁液を攪拌した。懸濁液の温度は 90 辺りに維持した。9.07 g のリン酸水素アンモニウム、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 50 ml の水中に溶解させ、その塩溶液をビーカー内に滴下により加えた。全ての液体が蒸発するまで、加熱を続けた。リン酸水素アンモニウム変性ゼオライトを、少なくとも 4 時間に亘り 90 から 120 で、3 時間に亘り 340 から 360 で乾燥させ、次いで、10 時間に亘り空気中で 510 から 530 でか焼した。次いで、か焼済みゼオライトを粉砕し、20 および 40 メッシュスクリーンを用いて大きさによって分けた。出発 $\text{NH}_4 - \text{ZSM} - 5$ 粉末の量に対してリン酸水素アンモニウムの量を変えることによって、一連の触媒 P ～ S (表 3 参照) を調製した。触媒 P ～ S に関する BET 表面積 (SA) および総細孔体積 (PV) (N_2 吸着により測定した) が、表 3 に示されている。

【表 3】

表 3

触媒	水, ml	ゼオライト 粉末, g	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 含有量, ga	P, g/g ゼオライトa	SA, m ² /g	PV, ml/g
P	200	30.09	2.49	0.018	317.2	0.208
Q	200	51.66	9.07	0.039	278.3	0.179
R	200	51.66	12.85	0.055	241.0	0.155
S	200	48.38	18.14	0.082	216.2	0.131

a 調製に用いたリン酸水素アンモニウムまたは P の総量

【0033】

所定の量のリンでは、リン酸を用いることにより製造した一連の触媒 J ～ N およびリン酸水素アンモニウムを用いることにより製造した一連の触媒 P ～ S の間の表面積と細孔体積の差はほとんどまたは全くなかった。それゆえ、p - キシレン選択的触媒を調製するためのリン含有化合物としてリン酸またはリン酸水素アンモニウムを使用することでは、顕

著な差は生じないであろう。

【0034】

触媒 T ~ W

出発材料は、280の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する NH_4 -ZSM-5ゼオライト粉末であった。400.0gの NH_4 -ZSM-5ゼオライトおよび800mlの脱イオン水を含有するスラリーを2Lのビーカー内で調製した。このビーカーをホットプレート上に配置し、機械式攪拌機を用いてゼオライト懸濁液を攪拌した。懸濁液の温度は90辺りに維持した。182.5gのリン酸（水中85質量%）をビーカー内に滴下により加えた。全ての液体が蒸発するまで、加熱を続けた。リン酸変性ゼオライトを4つの試料に分類し、各試料を、異なる最高温度で乾燥またはか焼した：触媒T（60で乾燥）、触媒U（250で乾燥）、触媒V（350でか焼）および触媒W（510でか焼）。 10

【0035】

固体 ^{27}Al MAS - NMR

固体Magic Angle Spinning (MAS) NMRスペクトルを、室温で400MHz分光計（104.5MHzで ^{27}Al ）によりZSM-5ゼオライトについて記録した。試料を、窒化ケイ素のロータ（ Si_3N_4 ）内に充填し、KHz試料回転に対して13で回転させた（約800000rpm）。飽和を避けるために、10度のチップおよび0.5sのリサイクル遅延を用いた。約4000から10000走査を累算して、平均を示し、信号/雑音比を改善した。プロトンデカップリングは用いなかった。化学シフト目盛りの0.0ppmで、塩化アルミニウム六水和物に対して全てのスペクトルを関連付けた（管内で別々に運転した）。これにより、窒化アルミニウム（窒化ケイ素ロータ中の少量の不純物）ピークに104.85ppmの内部参照が得られる。 20

【0036】

280の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を有する出発 NH_4 -ZSM-5ゼオライトおよびリン変性ゼオライトについて、 ^{27}Al MAS - NMRスペクトルを記録した。出発 NH_4 -ZSM-5ゼオライト試料は、枠組みの四面体（4配位）アルミニウムに寄与する55ppmあたりに強力な ^{27}Al MAS - NMRピークを示した（スペクトルa、図3）。共鳴および対称の鮮明さは、ゼオライトが、格子欠陥がほんのわずかしがなく、比較的結晶性であることを示している。枠組みのAlはゼオライトの酸性度を担い、出発ゼオライト試料は強力な酸性度を示した。P変性試料は、構造的四面体アルミニウムに割り当てられた約55~50ppm領域に弱いピークを示す（スペクトルb、図3）。四面体アルミニウムピークはひどく歪んでおり、枠組みのアルミニウムのいくつかは除去された際にその構造の孔により生じた入れ子になったシラノールの存在を示している。隣接ピーク（30~40ppm）は、おそらく酸素との3または5配位いずれかの、酷く歪んでいるがまだある枠組みアルミニウム原子による。-14ppmでのスペクトルaにおける最も高いピークは、四面体配位の枠組みアルミニウムが、前述したようにリン酸塩変性プロセスによってゼオライト枠組みから除去されたときに形成された8面体配位アルミニウム原子からのものである。 30

【0037】

^{31}P MAS - NMR

MAS NMRスペクトルを、室温で400MHz分光計（161.7MHzで ^{31}P ）によりP/ZSM-5ゼオライトについて記録した。試料を、窒化ケイ素のロータ（ Si_3N_4 ）内に充填し、KHz試料回転に対して13で回転させた（約800000rpm）。飽和を避けるために、30度のチップおよび15sのリサイクル遅延を用いた。約4000から10000走査を累算して、平均を示し、信号/雑音比を改善した。プロトンデカップリングは用いなかった。化学シフト目盛りの0.0ppmで、37.8ppmでのテトラメチルジホスフィンジスルフィドおよび85%のリン酸に対して全てのスペクトルを二重に関連付けた（管内で別々に運転した）。 40

【0038】

異なる温度での乾燥またはか焼後に、P処理済みZSM-5（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル 50

比 280) について、 ^{31}P MAS-NMR を記録した。60 での乾燥後、P/ZSM-5 について、0 ppm 辺りの強力なピークおよび -11 ppm 辺りの弱いピークが観察された (触媒 T、図 4、スペクトル a)。約 0 ppm でのピークは、ゼオライト細孔/チャンネル中を塞いだ遊離リン酸塩によるものであろう。乾燥またはか焼温度が上昇するにつれ、約 -20 ppm および約 -50 ppm の新たなピークの出現と共に、約 0 ppm でのピークは減少した (触媒 U~W、図 4、スペクトル b~d)。約 -11 ppm で観察された弱いピークは、乾燥/か焼温度の変化によってもほとんど変わらないままであった。約 -11、約 -31 および約 -44 ppm でのピークは、追加の枠組み Al、AlPO/SAPO およびポリリン酸塩などの様々なリン種に結合したリンのためであった。明らかに、ゼオライト中のリンの状態は、乾燥/か焼中に変化した。

10

【0039】

X線回折パターン (XRD)

CuK α 1 放射線を用いて、毎分 2° の走査レートで 5 ~ 55° の範囲に亘り Philips (X'Pert モデル) に、NH₄-ZSM-5 および P-処理済み触媒 (U~W) の X 線回折パターン (XRD) を記録した。ZSM-5 のピーク強度は、NH₄-ZSM-5 ゼオライトの P 処理後に減少した。明らかに、P 処理によって、初期のゼオライト構造にある程度の損傷が生じた。P 処理 ZSM-5 触媒は、250 での触媒を乾燥した後、8.02、6.53 および 3.52 の d 間隔で新たなピークを示し始めた。新たなピークの強度は、触媒を 350 および 510 での乾燥/か焼した時に、さらに増加した。X 線回折ピークが以下の表 4 に示されている。

20

【表 4】

表 4

粉末 XRD 強度 *			
d 間隔 [Å]	強度	d 間隔 [Å]	強度
11.09	100	5.56	9
10.00	55	4.25	9
9.88	42	4.00	6
9.68	17	3.84	50
8.02	8	3.81	31
6.68	7	3.71	27
6.53	8	3.64	10
6.33	8	3.52	22
5.98	16	2.98	8
5.69	7	2.78	5

* 示された強度は、最も強力なピークが 100 であるように任意の単位で見積もられている。

30

【0040】

実施例 1 ~ 19

40

上述した、表 1 ~ 3 に示された触媒 A ~ I、J ~ O および P ~ S をトルエンのメチル化反応に用いた。反応のそれぞれを、固定床の連続フロー式反応器内で行った。各場合において、触媒床温度を少なくとも 1 時間に亘り水素 (H₂) を流しながらゆっくりと (約 5 / 分) 200 まで上昇させることによって、触媒を乾燥させた。トルエンおよびメタノール (モル比 2 / 1) の予混合メチル化供給物を 200 で反応器に加え、触媒床の入口温度を約 500 まで上昇させた。液空間速度 (LHSV) (メチル化供給物に基づく) は、約 31 / 時に維持し、H₂ ガスの共供給物を供給し、約 0.1 の H₂ / (トルエン + メタノール) モル比を提供するように維持した。水を、メチル化供給物に加え、反応器に導入する前に気化させた。H₂O / (トルエン + メタノール) のモル比は約 0.65 であり、反応器の圧力はゲージ圧で約 20 psi (約 138 kPa) であった。約 3 ~ 4 時間

50

の運転時間で液体の生成物を収集し、分析した。表5～7に示されているように、以下が結果である。図5は、触媒A～Iに関する全キシレンの選択性およびパラ-キシレンの選択性のプロットである。図6は、触媒J～Oに関する全キシレンの選択性およびパラ-キシレンの選択性のプロットである。

【表5】

表5

触媒	A	B	C	D	E	F	G	H	I
実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
生成物分析, 質量%									
水	21.06	21.50	21.61	21.90	19.02	18.21	16.54	17.27	21.72
メタノール	0	0.10	0.15	0.75	4.05	4.64	5.37	6.48	0.08
ジエチルエーテル	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ベンゼン	1.39	1.18	0	0	0	0	0	0	0.43
トルエン	43.82	44.77	50.54	54.86	70.21	72.00	75.33	74.11	49.63
エチルベンゼン	0	0	0	0	0	0	0	0	0
p-キシレン(PX)	7.11	6.85	12.35	14.30	5.58	4.49	2.65	2.03	5.86
m-キシレン(MX)	15.44	14.88	8.94	4.20	0.47	0.26	0.11	0.11	12.48
o-キシレン(OX)	6.86	6.58	3.46	1.82	0.30	0.17	0	0	5.38
エチルトルエン	1.01	0.95	0.42	0.26	0.14	0.11	0	0	1.18
トリメチルベンゼン	2.94	2.84	2.33	1.75	0.22	0.12	0	0	2.81
C10+	0.36	0.36	0.20	0.16	0	0	0	0	0.41
全芳香族生成物, 質量%	35.11	33.64	27.70	22.49	6.71	5.15	2.76	2.14	28.55
全キシレン, 質量%	29.41	28.31	24.75	20.32	6.35	4.92	2.76	2.14	23.72
全キシレン選択性, 質量%	83.77	84.16	89.35	90.35	94.63	95.53	100	100	83.08
p-キシレン選択性, 質量%	24.17	24.20	49.90	70.37	87.87	91.26	96.01	94.86	24.70

1 液体生成物流分析

【表6】

表6

触媒	J	K	L	M	N	O
実施例	10	11	12	13	14	15
生成物分析, 質量%						
水	16.33	16.80	19.73	16.38	15.79	16.12
メタノール	0.54	0.50	2.39	1.72	2.13	0.45
ジエチルエーテル	0	0	0	0	0	0
ベンゼン	0	0	0	0	0	0.39
トルエン	57.02	57.76	60.57	64.47	66.10	52.37
エチルベンゼン	0	0	0	0	0	0
p-キシレン(PX)	19.55	20.18	15.05	15.24	13.37	8.54
m-キシレン(MX)	3.12	2.04	0.76	0.84	0.96	13.70
o-キシレン(OX)	1.56	1.07	0.48	0.53	0.68	5.50
エチルトルエン	0.35	0.36	0.32	0.35	0.33	0.67
トリメチルベンゼン	1.39	1.17	0.45	0.47	0.55	2.05
C10+	0.12	0.11	0.25	0	0.09	0.20
全芳香族生成物, 質量%	26.09	24.93	17.31	17.43	15.98	31.05
全キシレン, 質量%	24.23	23.29	16.29	16.61	15.01	27.74
全キシレン選択性, 質量%	92.87	93.42	94.11	95.30	93.93	89.34
p-キシレン選択性, 質量%	80.69	86.65	92.39	91.75	89.07	30.79

1 液体生成物流分析

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7

触媒	P	Q	R	S
実施例	16	17	18	19
生成物分析, 質量 %				
水	17.65	16.46	16.22	16.58
メタノール	0.57	0.85	0.98	2.27
ジエチルエーテル	0	0	0	0
ベンゼン	0	0	0	0
トルエン	56.17	60.21	61.74	66.50
エチルベンゼン	0	0	0	0
p-キシレン(PX)	19.87	18.17	18.34	13.34
m-キシレン(MX)	2.53	1.76	1.05	1.06
o-キシレン(OX)	1.47	0.98	0.58	0.25
エチルトルエン	0.35	0.36	0.41	0
トリメチルベンゼン	1.25	1.08	0.68	0
C10+	0.13	0.12	0	0
全芳香族生成物, 質量 %	25.60	22.47	21.06	14.65
全キシレン, 質量 %	23.87	20.91	19.97	14.65
全キシレン選択性, 質量 %	93.24	93.06	94.82	100
p-キシレン選択性, 質量 %	83.24	86.90	91.84	91.06

1 液体生成物流分析

【0041】

本発明をその形態のいくつかのみで示してきたが、本発明は、そのように限定されず、本発明の範囲から逸脱せずに、様々な変更および改変を受けるものであることが当業者には明らかであろう。したがって、添付の特許請求の範囲は、本発明の範囲に整合した様式で、広く考えるべきであることが適切である。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図 1】変性に用いたリンの量の関数としての異なる H_3PO_4 変性 ZSM-5 ゼオライトの BET 表面積のプロット

【図 2】変性に用いたリンの量の関数としての異なる H_3PO_4 変性 ZSM-5 ゼオライトの総細孔体積のプロット

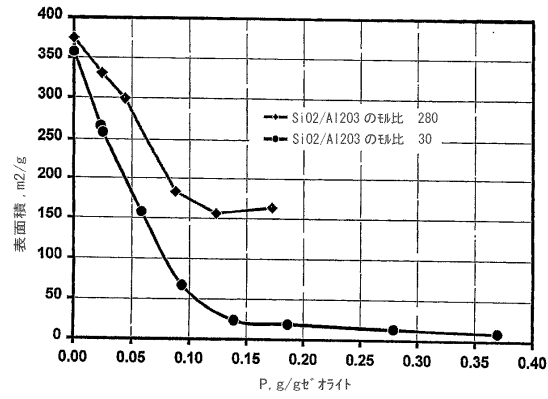
【図 3】(a) 280 の SiO_2 / Al_2O_3 モル比を持つ NH_4 -ZSM-5 ゼオライトの、および (b) リン変性 ZSM-5 ゼオライト触媒の ^{27}Al MAS-NMR スペクトルを示すチャート

【図 4】異なる温度での乾燥 / か焼: (a) 60 で乾燥 (触媒 T)、(b) 250 で乾燥 (触媒 U)、(c) 350 で乾燥 (触媒 V)、および (d) 510 でか焼 (触媒 W): 後のリン変性触媒の ^{31}P MAS-NMR スペクトルを示すチャート

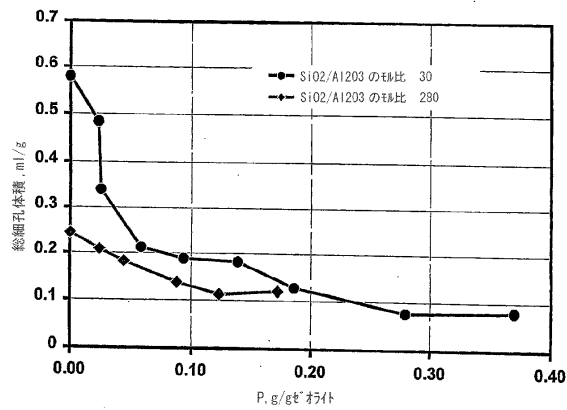
【図 5】変性に用いたリンの量の関数としての、30 の SiO_2 / Al_2O_3 モル比を持つ H_3PO_4 変性 ZSM-5 ゼオライト触媒上でのトルエンのメチル化から得られた液体生成物流に関する全キシレン質量 % 並びに全キシレンおよび p-キシレンに対する選択性のプロット

【図 6】変性に用いたリンの量の関数としての、280 の SiO_2 / Al_2O_3 モル比を持つ H_3PO_4 変性 ZSM-5 ゼオライト触媒上でのトルエンのメチル化から得られた液体生成物流に関する全キシレン質量 % 並びに全キシレンおよび p-キシレンに対する選択性のプロット

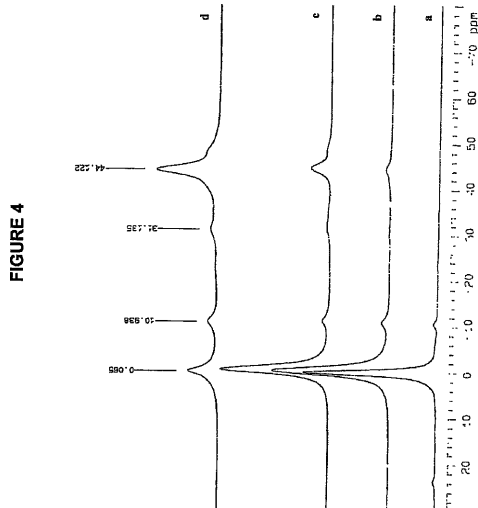
【図 1】



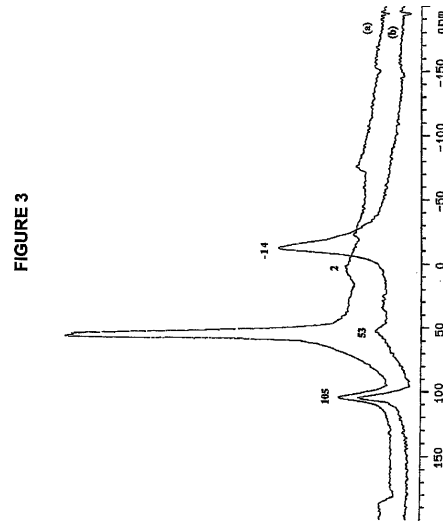
【図 2】



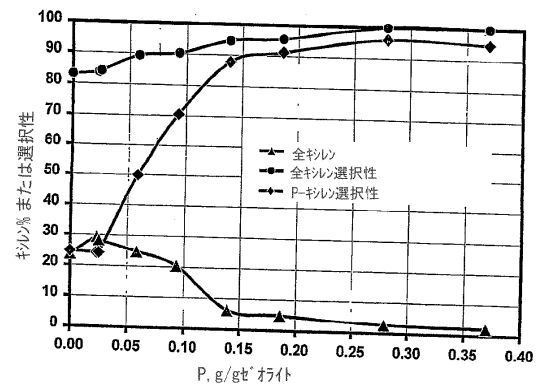
【図 4】



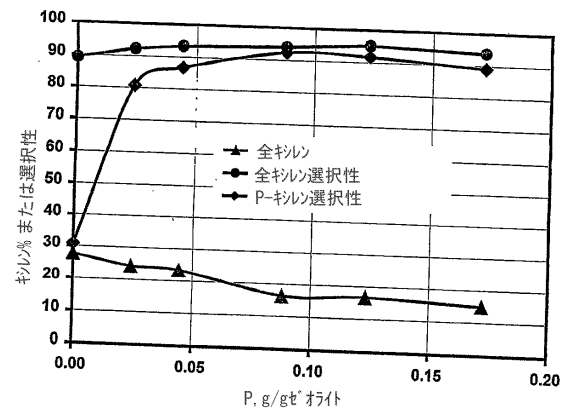
【図 3】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 クルカルニ, ネータ

アメリカ合衆国 テキサス州 77062 ヒューストン ダiamond ブルック ドライヴ
2110

(72)発明者 ハーヴィー, パメラ

アメリカ合衆国 テキサス州 77489 ミズーリ シティー ダブリュ エイプリル レイン
コート 1503

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開昭61-221137(JP, A)

特表2001-524069(JP, A)

特開平10-297918(JP, A)

特表2007-507525(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C07C 2/86

C07C 15/08

C07B 61/00