

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4275739号  
(P4275739)

(45) 発行日 平成21年6月10日(2009.6.10)

(24) 登録日 平成21年3月13日(2009.3.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C07C 2/66 (2006.01)	C07C 2/66
B01J 29/70 (2006.01)	B01J 29/70 X
C07C 15/02 (2006.01)	C07C 15/02
C10G 35/095 (2006.01)	C10G 35/095
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願平10-512944
(86) (22) 出願日	平成9年9月5日(1997.9.5)
(65) 公表番号	特表2001-503025(P2001-503025A)
(43) 公表日	平成13年3月6日(2001.3.6)
(86) 国際出願番号	PCT/US1997/015684
(87) 国際公開番号	W01998/009928
(87) 国際公開日	平成10年3月12日(1998.3.12)
審査請求日	平成16年9月6日(2004.9.6)
(31) 優先権主張番号	60/025,577
(32) 優先日	平成8年9月6日(1996.9.6)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテンツ・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウェイ・ド ライブ 5200
(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(72) 発明者	ヘンドリクセン、ダン・イー アメリカ合衆国、テキサス州 77345 、キングウッド、ブルック・グローヴ・ド ライブ 3206
(72) 発明者	ラットナー、ジェイムズ・アール アメリカ合衆国、テキサス州 77586 、シーブルック、クラウンウッド4147 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ゼオライト $\beta$ を用いるアルキル化方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭化水素流れに含まれている芳香族炭化水素のアルキル化方法であって、

(a) 炭化水素流れを加工処理し、当該流れから、一つの芳香族化合物以外のすべての芳香族化合物類を実質的に除去する；

(b) 炭化水素流れを処理し、本質的にすべてのオレフィン化合物類を除去する；

(c) ゼオライト $\beta$ を含む触媒の存在下で、アルキル化条件下で、このように処理された炭化水素流れを、エチレン、プロピレン及びブチレンから選択される少なくとも一つのオレフィンを含む流れと接触させ(それらの流れは、オレフィン(類)の芳香族化合物に対するモル比が1.1超であるような割合で接触させられる)、モノ-及びポリアルキル化芳香族類を形成する；及び

(d) (c)で形成されたモノ-及びポリアルキル化芳香族類を、残りの炭化水素類から分離する；

ことを含む方法。

## 【請求項 2】

芳香族炭化水素が単環芳香族炭化水素である、請求項1の方法。

## 【請求項 3】

接触が、液体と蒸気相の両者の存在下で行われる、請求項1又は2の方法。

## 【請求項 4】

(b)において、オレフィン類のパラフィン類への水素化によってオレフィン類が除去さ

れる、請求項 1 乃至 3 の方法。

【請求項 5】

前記一つの芳香族化合物がベンゼンであり、前記一つのオレフィンがエチレンであり、さらに、(c)においてエチルベンゼン及びポリエチルベンゼンが形成される、請求項 1 乃至 4 の方法。

【請求項 6】

分別蒸留により、ベンゼンよりも高い沸点を有する芳香族類が除去される、請求項 5 の方法。

【請求項 7】

ベンゼンを含む炭化水素流れが、軽質改質ガソリン又は熱分解ガソリンである、請求項 5 10 又は 6 の方法。

【請求項 8】

エチレンを含む流れが、接触分解脱エタン装置の登頂からのドライ・ガス又は蒸気分解エチレン / エタン分離装置へのフィードである、請求項 5 乃至 7 のいずれかの方法。

【請求項 9】

エチルベンゼンが、ポリエチルベンゼンから分離され、且つ、その後、当該ポリエチルベンゼンが、ベンゼンを用いてアルキル交換されてエチルベンゼンを生じる、請求項 5 乃至 8 のいずれかの方法。

【請求項 10】

プロピレンを含む流れが、接触分解脱プロパン装置の登頂流出物、又はプロパン / プロピレン分解装置へのフィードである請求項 1 乃至 4 のいずれかの方法。 20

【請求項 11】

38 ~ 315 で、345 kPa ~ 6, 900 kPa の圧力にて、アルキル化反応が生じる、請求項 1 乃至 10 のいずれかの方法。

【請求項 12】

オレフィン含有流れが、エチレンとプロピレンとを含み、本質的に他のオレフィン類を含まない、請求項 1 乃至 4 のいずれかの方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、オレフィンアルキル化剤を用いる、芳香族炭化水素のアルキル化方法に関する 30。具体的な態様は、ベンゼンを含む組成物とエチレンを含む他の組成物から、エチルベンゼンを製造する方法に関する。エチルベンゼンは、商業的には、主としてスチレンの製造における原料として使用される。他の態様は、ベンゼンを含む組成物とプロピレンを含む他の組成物から、クメンを製造する方法に関する。クメンは、フェノールの製造における原料として使用される。

発明の背景

本発明は、ゼオライト を含む触媒の存在下において、芳香族炭化水素を、化学量論量又は過剰量の C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> オレフィンアルキル化剤と接触させることを含む、芳香族炭化水素のアルキル化方法である。これは、希釈されたエチレンと希釈されたベンゼンとの反応による、エチルベンゼンとジエチルベンゼンとの混合物の製造に、特に有用である。それは、40 固定床反応器中で、より好ましくは接触蒸留反応器中で、行われ得る。

エチルベンゼンの製造のための公知の方法では、エチレンによるベンゼンのアルキル化のフリーデル - クラフツ反応を用いる。同様に、プロピレンによるベンゼンのアルキル化のフリーデル - クラフツ反応が、クメンの製造に使用される。

この反応のための触媒は、一般的には、アルミナ上に沈殿された三弗化ホウ素又は塩化アルミニウムを含むブローンステッド又はルイス酸類、又は液又は気相中で使用されるゼオライト類である。

この反応が直面した困難の一つは、例えば、エチレンがアルキル化剤として使用されるとき、エチレンに関して、形成されたエチルベンゼンは、ベンゼンよりも反応性であり、これは、ジエチルベンゼン類の製造をもたらし、また、ジエチルベンゼン類それ自体が、 50

エチルベンゼンよりも反応性であり、それゆえ、トリエチルベンゼン類を形成する傾向を有するということである。これらのポリアルキル化反応を制限するために、先行技術は、アルキル化反応器の入り口において、エチレンとの関係で大過剰のベンゼンを使用することを教示している。つまり、ベンゼン / エチレンモル比は、塩化アルミニウムを用いる方法では一般的に 2 と 2 . 5 との間であり、気相中でゼオライトを用いる方法では、その比率は 8 と 1 6 との間の値にさえ到達し得る。ポリエチルベンゼン類の形成を最小化するための、エチレンとの関係での過剰のベンゼンの使用にもかかわらず、そのような形成は、完全には避けられ得ない。

環境上の規制に合致させるために、ガソリンとブレンドされる流れから、ベンゼンの大部分を経済的に除去できることが、益々望ましくなってきている。先行技術は、ベンゼンをアルキル化することによってこれを達成する手段を記載している。そのような試みでは、ガソリン中に含まれるベンゼンを、それをより高沸点のアルキルベンゼン類に転化することにより、うまく低減させているけれども、一般的に芳香環を除去しない。それゆえ、ガソリン中の総芳香族含有量は、本質的に変わらないままである。ガソリン及び留出物燃料油に対する環境上の規制は、ベンゼンと総芳香族含有量の両者を、益々制限しつつある。それゆえ、環境上の観点から、ガソリンからベンゼン環を除去することがより望ましい。工業において現在実施されているように、供給材料として精製されたベンゼン流れを要求する代りに、エチルベンゼン及びクメン等の高価値の石油化学製品を製造するプロセスにおける供給材料としてのそのような流れ中において、ベンゼンを利用することもまた、経済的に魅力的である。

米国特許第 4 , 891 , 458 号は、少なくとも部分的には液相である条件下において、且つ、ゼオライト を含む触媒の存在下で、芳香族炭化水素を  $C_2 \sim C_4$  オレフィンと接触させることを含む、芳香族炭化水素のアルキル化方法を開示する ( 2 欄、 33 ~ 39 行 ) 。この同じ特許は、「アルキル化が、本発明に従って行われた方法であるとき、反応条件は、次のとおりである。芳香族炭化水素フィードは、化学量論的に過剰に存在するべきである。急速な触媒の汚損を防ぐためには、芳香族類のオレフィン類に対するモル比は、少なくとも約 4 : 1 であることが好ましい。」ということを更に開示する ( 5 欄、 24 ~ 29 行 ) 。米国特許第 5 , 081 , 323 号 ( 同第 4 , 891 , 458 号の継続出願 ) には、反応床間における芳香族流れの一部の供給が開示されている。

発行された欧州特許公開公報第 571 , 701 号は、水素化された希釈ベンゼンの、希釈オレフィン流れを用いるアルキル化方法を開示する。希釈されたベンゼンは、先ず、  $C_5 \sim C_7$  オレフィン類を除去するために水素化される。ゼオライト が、適切な触媒として、具体的に開示されている。芳香族類のオレフィン類に対するモル比は、少なくとも約 3 : 1 であることが要求されている。更に、芳香族炭化水素フィードは、化学量論的に過剰に存在すべきであり、且つ、触媒の汚損を防ぐためには、芳香族類のオレフィン類に対するモル比は、少なくとも 3 : 1 であることが好ましい ( 6 頁、 42 ~ 44 行 ) 。

このように大いに議論された先行技術においては、化学量論的に過剰のベンゼンが使用され、これは、商業的に純粋なベンゼンが供給材料として使用されるときには、容易に達成され得る。当該技術分野で周知のように、この場合は、未反応のベンゼンが、蒸留により、下流で回収され、反応器に再循環されて戻されることは殆どない。これは、アルキル化反応器のフィード中に、化学量論的に過剰のベンゼンを維持し、且つ、ベンゼンの高い最終的な転化を達成するものである。しかしながら、化学量論的な過剰がその方法によって要求されるとき、供給材料流れがベンゼンについて希釈されていると、ベンゼンの高い転化は、そのように容易には達成可能ではない。この後者の状況では、未反応ベンゼンは、蒸留によって容易には分離されない物質によって希釈されるであろう。それゆえ、そのような物質は、それらを含む流れがアルキル化反応器に再循環されるならば、急速にその量を増す。この望ましくない結果を避けるための普通の試みは、未反応ベンゼンを含む蒸気の意味ある量の留分を取り除くことであり、これは、必然的に、元々供給材料流れ中に含まれていたベンゼンの比較的低い最終的な転化をもたらす。

前記の理由のために、ガソリン沸騰範囲において、ベンゼンを炭化水素流れから除去でき

10

20

30

40

50

、同時に、過剰のベンゼンの使用を要求せず、高いレベルでのベンゼンの除去を達成し、アルキル化剤として希釈エチレン又はプロピレンを使用することができ、且つ、エチルベンゼンやクメンのような価値が高い石油化学製品の回収を可能にする方法についての要求がある。

#### 発明の概要

本発明は、ベンゼンが希釈されている流れとエチレンが希釈されている流れから、エチルベンゼンを製造することができるという要求を満たす方法に向けられている。具体的には、本発明は、ゼオライト<sup>10</sup>を含む触媒の存在下において、芳香族炭化水素を、化学量論量又は過剰量の、エチレン、プロピレン、ブチレンからなる群から選択される少なくとも一つのオレフィンアルキル化剤と接触させることを含む、芳香族炭化水素のアルキル化方法に向けられている。

より具体的には、炭化水素流れを加工処理し、一つの芳香族化合物以外のすべての芳香族化合物類を実質的に除去する；炭化水素流れを処理し、本質的にすべてのオレフィン化合物類を除去する；ゼオライト<sup>10</sup>を含む触媒の存在下で、アルキル化条件下で、当該炭化水素流れを、少なくとも一つのオレフィンを含む流れと接触させ（それらの流れは、前記オレフィンの前記芳香族に対するモル比が1以上であるような割合で接触させられる）、モノ-及びポリアルキル化芳香族類を形成する；及びアルキル化反応で形成されたモノ-及びポリアルキル化芳香族類を、残りの炭化水素類から分離する；ことを含む、炭化水素流れに含まれている芳香族炭化水素のアルキル化方法である。

他の態様は、炭化水素流れを加工処理し、炭化水素流れから、ベンゼン以外の実質的にすべての芳香族類を除去する；炭化水素流れを処理し、本質的にすべてのオレフィン化合物類を除去する；ゼオライト<sup>20</sup>を含む触媒の存在下で、アルキル化条件下で、当該炭化水素流れを、エチレンを含む流れと接触させ（それらの流れは、エチレンのベンゼンに対するモル比が1以上であるような割合で接触させられる）、エチルベンゼンとポリエチルベンゼン類を形成する；及びアルキル化反応で形成されたエチルベンゼンとポリエチルベンゼン類を、残りの炭化水素類から分離する；ことを含む、炭化水素流れに含まれているベンゼンのエチル化方法である。生成物のエチルベンゼンは、その後、ポリエチルベンゼン類から分離され得る。

他の態様においては、改質ガソリン（リフォメート）のハートカットに含まれているベンゼンが、改質ガソリンを水素で処理し、本質的にすべてのオレフィン化合物類をパラフィン類に転化させる；ゼオライト<sup>30</sup>を含む触媒の存在下で、アルキル化条件下で、改質ガソリンのハートカットを、エチレンを含み本質的に他のオレフィンを含まない流れと接触させ（それらの流れは、エチレンのベンゼンに対するモル比が1超であるような割合で接触させられる）、モノ-及びポリエチルベンゼン類を形成する；形成されたエチルベンゼン及びポリエチルベンゼン類を、残りの炭化水素類から分離する；及び、エチルベンゼンをポリエチルベンゼンから分離する；ことによってエチル化される。

他の態様においては、炭化水素流れを加工処理し、炭化水素流れから、ベンゼン以外の実質的にすべての芳香族類を除去する；炭化水素流れを処理し、本質的にすべてのオレフィン化合物類を除去する；ゼオライト<sup>40</sup>を含む触媒の存在下で、アルキル化条件下で、このように処理された炭化水素流れを、プロピレンを含む流れと接触させ（それらの流れは、プロピレンのベンゼンに対するモル比が1以上であるような割合で組み合わされる）、モノ-及びポリイソプロピルベンゼンを形成する；形成されたモノ-及びポリイソプロピルベンゼンを、残りの炭化水素類から分離する。

本発明の、これら及び他の特徴、側面及び利点は、以下の図面、説明及び付随する請求の範囲を参照することにより、よりよく理解されるようになるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

図1は、固定床又は移動床反応器中でアルキル化が生じるという一態様を示す。図2は、接触蒸留反応器中の触媒床中でアルキル化が生じるという一態様を示す。いずれかの場合において、生成物のアルキルベンゼンを回収するために、更なる蒸留が必要とされる。

後続の説明は、芳香族炭化水素がベンゼンであり、オレフィンアルキル化剤がエチレンで<sup>50</sup>

あるという好適態様を含む。当業者は、異なる芳香族炭化水素類及びオレフィンアルキル化剤が用いられる態様に、実質的に類似の流れ図が適用されるであろうということを認識するであろう。具体的なそのような態様は、芳香族炭化水素がベンゼンであり、オレフィンアルキル化剤がプロピレンであるという、クメンの製造である。

図1では、ベンゼン含有流れ(1)及びエチレン含有流れ(2)が、固定又は移動床アルキル化反応器(3)に供給される。エチレン、水素、メタン、エタン、ベンゼン及びC<sub>6</sub>～C<sub>7</sub>パラフィン類のような未反応低沸点物質が、第一の蒸留塔の塔頂留出物中において除去される。その搭の残油は、生成物のエチルベンゼンとポリアルキル化ベンゼン(5)を含む。生成物のエチルベンゼンとポリアルキル化ベンゼンを含む残油流れは、第二の塔(6)中での蒸留によって、塔頂に行く生成物のエチルベンゼン(7)と、残油中のポリアルキル化ベンゼン類(8)とに分離される。これらのポリアルキル化ベンゼン類は、発明の詳細な説明において議論されるように、アルキル交換反応により、更にエチルベンゼンに転化され得る。

第一の搭からの塔頂留出物は、液体留出物(9)及び蒸気留出物(10)とに分けられる。蒸気留出物は、エチレン含有流れからの未反応エチレンを含み、これは、所望により、第二の反応器又は接触蒸留塔における純粋なベンゼンとの反応によって回収され得る。第一の蒸留塔からの液体留出物とも呼称される濃縮された塔頂留出物は、未反応C<sub>5</sub>～C<sub>7</sub>パラフィン類と、少量の未反応ベンゼンとを含む。本発明の特別の特徴は、モル換算で過剰のエチレンの使用が、ベンゼンの非常に高い転化率をもたらし、その結果、ベンゼン含有供給材料流れ中に含まれていたベンゼンのごく少量(非常に小さい百分率)が反応されていないだけである。ベンゼンがまったく枯渇しているこの流れは、ガソリン・プールに有利に添加され得る。小さな安定化搭が、なんらかの残留軽質物質を除去するために必要とされ得る。

図2において、接触蒸留塔中において反応が行われる場合には、ベンゼン含有流れ(1)とエチレン含有流れ(2)が、接触蒸留塔に直接供給される。

図2に示されたこのケースにおいては、第一の分離は、触媒(8)が配置されているのと同じ蒸留塔(3)中でおきる。図1に示された場合と類似して、生成物のエチルベンゼンとポリアルキル化ベンゼン類(4)とを含む残油流れが、蒸留塔(5)中で、塔頂に行く生成物エチルベンゼン(6)と残油中のポリアルキル化ベンゼン類とに分離される。これらのポリアルキル化ベンゼン類は、発明の詳細な説明で議論されるように、アルキル交換反応により、更にエチルベンゼンに転化され得る。

第一の搭(3)の塔頂留出物は、留出物の蒸気(10)と液体留出物(9)とを含む。蒸気留出物は、エチレン含有流れからの未反応エチレンを含み、これは、所望により、第二の反応器又は接触蒸留塔中で、純粋なベンゼンとの反応によって回収され得る。その場合におけるように、接触蒸留塔からの液体留出物とも呼称される濃縮された塔頂留出物は、未反応C<sub>5</sub>～C<sub>7</sub>パラフィン類と、少量の未反応ベンゼンとを含み得る。本発明の特別の特徴は、モル換算で過剰のエチレンの使用が、ベンゼンの非常に高い転化率をもたらし、その結果、ベンゼン含有供給材料流れ中に含まれていたベンゼンのごく少量(非常に小さい百分率)が反応されていないだけである。この流れは、ガソリン・プールに有利に添加され得る。小さな安定化搭が、なんらかの残留軽質物質を除去するために必要とされ得る。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、ゼオライトを含む触媒の存在下で、芳香族炭化水素を、化学量論量又は過剰量の少なくとも一つのC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>オレフィンアルキル化剤と接触させることを含む、芳香族炭化水素のアルキル化法である。本発明は、希釈されたエチレンと希釈されたベンゼンとの反応で、エチルベンゼンとジエチルベンゼンとの混合物を製造するのに、特に有用である。軽質の改質ガソリン・ハートカットが、特に好ましいフィードである。好ましい態様では、接触蒸留反応器で反応を実施する。接触蒸留反応器で実施する場合、本発明の方法は、エチレンとベンゼンが化学量論量に近い量で存在する場合には両者の高い転化を、エチレンが過剰に存在する場合にはベンゼンの高い転化をもたらすことが意図されている。

10

20

30

40

50

$C_2$ 流れ（例えば、水素、メタン、エタンなど）中及び $C_6$ 流れ（ヘキサン類）中の不活性希釈剤は、接触蒸留反応器中で、生成物であるエチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びポリエチルベンゼンから、蒸留によって除去される。生成物のエチルベンゼンは、さらなる蒸留によって回収される。ジエチルベンゼン及び他のポリエチルベンゼン類は、従来の方法により、追加のベンゼンを用いるアルキル交換反応により、エチルベンゼンに転換され得る。

先行技術は、（1）芳香族化合物の過度の多段階アルキル化を防ぎ、且つ、（2）固体触媒の急速な汚損及び不活性化を防ぐために、オレフィンに対して過剰の芳香族が存在しなければならないと教示している。本発明者らは、驚くべきことに、ゼオライト触媒が、化学量論量又は過剰量のオレフィンを用いたときに、安定な活性を示し、且つ、ゼオライト触媒が多段階アルキル化の程度をも制限することを見出した。勿論、過剰量のオレフィンを使用すると、ある種の多段階アルキル化は避けられないが、本発明者らは、驚くべきことに、多段階アルキル化が主にジエチルベンゼンに向かうことを見出した。

本発明は、高価値で、高い純度の生成物の生産に向けられているため、アルキル化することが望まれている芳香族種以外の本質的にすべての芳香族種を除去するために、炭化水素供給材料流れを加工処理することが、本質的に重要である。これは、アルキル化された芳香族化合物類の望ましくない混合物の形成を防ぐ。この方法は、例えば二段階での炭化水素供給材料流れの蒸留により、成し遂げられ得る。ここで、一方の蒸留は、より低沸点の成分を除去し、他方はより高沸点の成分を除去する。この方法は、当技術分野において、ハートカットの調製として知られている。

本発明の方法によってアルキル化されるのが望ましい適する芳香族炭化水素供給材料の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン及びナフタレンのような芳香族化合物を含む流れである。個々のケースで、炭化水素供給材料流れは、実質的に芳香族炭化水素の一種のみが存在するようになるように、加工処理される。好ましい芳香族炭化水素供給材料は、ベンゼンを含む。

ベンゼン供給材料流れは、純粋なベンゼンであるか、又は少なくとも10重量%のベンゼンを含む希釈されたベンゼンである。その流れは、好ましくは少なくとも20重量%のベンゼン、より好ましくは少なくとも30重量%のベンゼンを含む。有利なことに、アルキル化反応は、存在するベンゼンを希釈している飽和炭化水素類をも含むベンゼン供給材料流れを使用すると、本発明によって工業的に実施可能である。

有利なことに、飽和炭化水素類中に希釈されたベンゼンを含むベンゼン供給材料流れは、原油の精製に由来する軽質の改質ガソリンである。これらの一般に豊富な軽質の改質ガソリンの使用と、ほとんどすべてのそれらのベンゼン含有量の消失の可能性により、現在の規制を満たすガソリン類が入手可能になる。

アルキル化される芳香族を含む炭化水素流れを処理して、別のやり方でアルキル化反応に関与するかもしれない、且つ、望ましくない副生成物を生成するかもしれないオレフィン類のような反応性化合物類を除去することも、重要である。反応性オレフィン化合物類を除去するための好ましい手段は、それらを水素化してパラフィン類にすることである。本発明を実施するのに有用である、適する水素化触媒は、担体上に沈殿され得るニッケル、ニッケル-モリブデン、コバルト-モリブデン、パラジウム触媒を含む。使用される場合、担体は、好ましくはアルミナ、シリカ又はアルミナ-シリカである。アルミナは、最も好ましい担体である。この目的のために一般的に使用される条件は、当技術分野で知られている。

本発明の一つの実施態様では、軽質の改質ガソリン中に存在する $C_5$ ～ $C_7$ オレフィン類が、水素化触媒の存在下で水素化される。好ましい触媒は、アルミナ上に沈殿されたパラジウム触媒を含む。好ましい水素化反応条件は、以下の通りである。水素/ $C_5$ ～ $C_7$ オレフィン類モル比は、1と4との間に含まれる。反応温度は、一般に、50～150、好ましくは80～120の範囲内である。反応圧力は、典型的には約1MPaである。接触時間は、10秒間～10時間の範囲に亘ることができるが、通常は1分間～1時間である。毎時重量空間速度（WHSV、1時間当たり触媒1g当たりの改質ガソリンの重量

10

20

30

40

50

( g ) に換算して ) は、一般に 1 ~ 5 0 の範囲内である。

本発明のもう一つの実施態様では、熱分解ガソリン中に存在する C<sub>5</sub> ~ C<sub>7</sub> オレフィン類が、水素化触媒の存在下で水素化される。好ましい触媒は、コバルト - モリブデン触媒を含む。好ましい水素化反応条件は、以下の通りである。水素 / C<sub>5</sub> ~ C<sub>7</sub> オレフィン類モル比は、5 と 2 5 との間に含まれる。反応温度は、一般に、1 5 0 ~ 2 5 0 、好ましくは 2 0 0 ~ 2 2 0 の範囲内である。反応圧力は、典型的には約 4 M P a である。接触時間は、1 0 秒間 ~ 1 0 時間の範囲に亘ることができるが、通常は 1 分間 ~ 1 時間である。毎時重量空間速度 ( W H S V 、1 時間当たり触媒 1 g 当たりの改質ガソリンの重量 ( g ) に換算して ) は、一般には 1 ~ 5 0 の範囲内である。

本発明では、水素化工程に、種々のタイプの反応器を使用することができる。例えば、水素化は、上昇流又は下降流様式の固定床反応器で実施することができる。 10

芳香族炭化水素のアルキル化に適するオレフィン類は、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、トランス - 2 - ブテン、及びシス - 2 - ブテン、又はこれらの混合物のような、2 ~ 4 の炭素原子を含むものである。好ましいオレフィン類は、エチレン及びプロピレンである。特に好ましいオレフィンは、エチレンである。これらのオレフィン類は、水素、メタン、C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> パラフィン類との混合物として存在し得るが、急速な触媒の不活化を防ぐために、オレフィン供給材料流れ中に存在する可能性のある、ジエン類、アセチレン類、硫黄化合物類又は塩基性窒素化合物類 ( N H<sub>3</sub> 又はアミン類 ) を除去することが、通常は好ましい。

エチレン供給材料流れは、2 以下の炭素を有する炭化水素類を含む、流動接触分解装置からの又は水蒸気分解装置からの、気体の蒸留留分であり得る。エチレン供給材料流れは、純粋なエチレン、又は、好ましくは少なくとも 1 0 重量 % のエチレンを含む希釈されたエチレンであることができる。その流れは、好ましくは少なくとも 2 0 重量 % のエチレン、そして最も好ましくは少なくとも 3 0 重量 % のエチレンを含む。接触分解装置からの好ましいエチレン源は、時に「ドライ・ガス」とも称される、脱エタン装置の搭頂留出物である。水蒸気分解装置からの好ましいエチレン源は、C<sub>2</sub> スプリッターとも称されるエチレン / エタン分離装置への供給材料流れである。 20

有利なことに、エチレン供給材料流れは、飽和炭化水素類中に希釈されており、一方、エチレン以外の不飽和炭化水素類は除去されている。つまり、例えばプロピレンが存在しないということは、得られるアルキル化物の組成を簡素にし、且つ、特に一以上の蒸留操作による、その構成成分の分離を容易にする。 30

本発明にしたがってアルキル化方法が行われる場合、反応条件は、以下のように説明される。本発明の特別な特徴は、オレフィンのフィードが、アルキル化されることが求められている芳香族化合物よりも、化学量論量的に過剰で存在すべきである。

オレフィン類の芳香族類に対するモル比は、少なくとも化学量論量であるべきである。オレフィン類の芳香族類物に対するモル比が 1 ~ 5 であるのが好ましい。より好ましくは、オレフィン類の芳香族類に対するモル比が 1 . 1 ~ 3 である。反応温度は、3 8 ~ 3 1 5 ( 1 0 0 ° F ~ 6 0 0 ° F ) 、好ましくは 1 2 0 ~ 2 3 5 ( 2 5 0 ° F ~ 4 5 0 ° F ) の範囲に亘ることができる。クメンの製造の場合、1 2 0 ~ 1 9 0 ( 2 5 0 ° F ~ 3 7 5 ° F ) の温度範囲が、生成物の不純物を減らすのに最も好ましい。反応圧力は、触媒の汚損を遅らせるために、少なくとも部分的に液相を維持するのに十分であるべきである。これは、供給材料及び反応温度によるが、典型的には 3 4 5 k P a ~ 6 , 9 0 0 k P a ( 5 0 ~ 1 0 0 0 p s i g ) である。接触時間は、1 0 秒間 ~ 1 0 時間の範囲に亘ることができるが、通常は 5 分間 ~ 1 時間である。毎時重量空間速度 ( W H S V 、1 時間当たり触媒 1 g ( 又は 1 ポンド ) 当たりの芳香族炭化水素及びオレフィンの重量 ( g 又は ポンド ) に換算して ) は、一般に約 0 . 5 ~ 5 0 の範囲内である。 40

本発明のアルキル化方法では、種々のタイプの反応器を使用することができる。例えば、触媒及び芳香族供給材料を、攪拌されたオートクレーブに添加し、反応温度まで加熱し、次にオレフィンがモル換算で過剰になるまでオレフィン供給材料を徐々に添加することにより、バッチ様式でその方法を実施することができる。反応熱を除去し、一定の温度を維 50

持するために、熱媒液がオートクレープのジャケットを通って循環され得、あるいはコンデンサーが提供され得る。大規模での連続式の工業的方法は、上昇流又は下降流様式で運転される固定床反応器、又は並流又は向流の触媒及び炭化水素の流れで運転される移動床反応器を使用することができる。これらの反応器は、一つの触媒床又は多数の触媒床を含むことができ、且つ、オレフィン類又はオレフィン含有流れの工程内での添加及び工程内での冷却のための装置が、備えつけられていてもよい。工程内でのオレフィンの添加及びより等温に近い運転は、生成物の性質及び触媒の寿命を高める。移動床反応器は、再生のための使用された触媒の連続的な除去と、新鮮な又は再生された触媒による置換を可能にする。

接触蒸留塔は、本発明のアルキル化方法を実施するのに、特に適する装置である。希釀されたオレフィン及び希釀された芳香族供給材料流れを使用する場合、特に好ましい。 10

接触蒸留構造物は、触媒部分及び蒸留部分の両方を備え付けている。アルキル化されたベンゼン生成物は、触媒床よりも低いところで蒸留塔反応器から抜き取られ、且つ、未反応の芳香族供給材料流れ化合物は、搭頂留出物として取り除かれ得る。

より具体的には、触媒は、充填床を通って蒸気を流れさせるような方法である性質の充填床に含まれ、しかし未だに、触媒の接触のための十分な表面積を提供する。このタイプの充填物の数多くの例が、当技術分野で知られている。その数例は、米国特許第4,443,559号、同第4,215,011号、同第4,302,356号、同第5,496,446号及び同第5,275,790号である。触媒充填物は、好ましくは蒸留塔反応器の上方部分に配置される。それは、塔の約3分の1~2分の1を占めることができ、且つ、実質的にその上方の末端まで広がっている。 20

反応に供されるオレフィン（例えば、エチレン）フィードは、好ましくは触媒床の下方へ導入され、それにより、触媒床と接触する前に反応体同士が混合される。他の実施態様では、反応に供されるオレフィン・フィードは、好ましくは固定床の底部とその上方4分の1の部分（好ましくは固定床の中間の2分の1の部分）との間で、触媒床に導入される。希釀されたベンゼンもまた、床の下方へ導入される。ベンゼンは、塔の上部又は還流流れへは添加されない。

アルキル化された生成物は、最も高い沸点を有する物質であり、それは、塔の下方部分で、通常は残油として分離される。ベンゼンとオレフィン・フィード中の未反応の成分とを含む流れ中に存在する非芳香族化合物類は、搭頂から離れる。 30

接触蒸留装置の使用は、本発明の実施にいくつかの利点を提供する。第一に、反応が蒸留と同時に生じるので、反応生成物は、生成されたままで反応帯から除去される。アルキル化生成物の除去は、アルキル化生成物のポリアルキル化を最小限にするのに役立つ。第二に、芳香族化合物は沸騰しているので、反応温度は、システムの圧力でのその成分の沸点によって制御される。反応熱は、単純により多くの蒸気を生じさせるが、温度の上昇はない。

本発明を実施するのに好ましい触媒は、ゼオライトである。ゼオライトは、米国特許第3,308,069号及び再発行特許第28,341号（これらの文献は、ゼオライトのさらなる詳細と、その製造方法及び特性に役立つ）に元々は記載されている、既知の合成結晶性アルミノケイ酸塩である。ゼオライトは、その特徴的なX線回折パターンにより同定され、それは、米国特許第3,308,069号及び再発行特許第28,341号の表4に発表されている。このパターンを、重要なd値（、照射：銅のK二重線、ガイガーメーター計数分光計）に換算して、以下の表1に再現する： 40

表 1

ゼオライト $\beta$ の屈折d値

11.4 ± 0.2	
7.4 ± 0.2	
6.7 ± 0.2	
4.25 ± 0.1	
3.97 ± 0.1	10
3.0 ± 0.1	
2.2 ± 0.1	

米国特許第3,308,069号及び再発行特許第28,341号は、その合成された形におけるゼオライトの組成を、以下のようにあると記載している：



(式中、脱水の条件及び存在する金属カチオンによって、Xは1未満、好ましくは0.75未満であり、TEAはテトラエチルアンモニウムイオンを意味し、Yは5超且つ100未満であり、Wは約4までである。)これらの特許は、イオン交換技術を使用して、ナトリウムが他の金属イオンで置換され得ることも教示している。

次の刊行物、すなわち、欧州特許出願第95,304号、同第159,846号、同第159,847号及び同第164,939号は、水酸化テトラエチルアンモニウム以外のテンプレーティング剤を使用して調製された物質、及び100より大きいSi/A1原子比を有する物質を含むように、ゼオライトの定義を広げている。また、欧州特許出願第55,046号(“Nu-2”)及び同第64,328号、及び英国特許出願第2,024,790号(“Boralite B”)に記載されているゼオライト類は、ゼオライトに非常に似た構造及びX線回折パターンを有し、本明細書中で使用されている「ゼオライト」という用語の定義の範囲内に含まれる。

本発明で最も有用なゼオライトの形は、以下の実験で得た式を有する結晶性アルミニノケイ酸塩類である：



(式中、Xは1未満、好ましくは0.75未満であり、Yは5超且つ100未満であり、Wは約4までであり、Mは金属イオンであり、nはMの原子価であり、Qは水素イオン、アンモニウムイオン又は有機カチオン、又はこれらの混合物である。)本発明の目的のために、Yは、好ましくは5超且つ約50未満である。結果として、上記式中のケイ素のアルミニウムに対する原子比は、5:1超且つ100:1未満、好ましくは5:1超且つ約50:1未満である。

ガリウム、ホウ素及び鉄のような他の元素が、上記式中のアルミニウムを不定に置換することができることも予想される。同様に、ゲルマニウム及びリンのような元素も、ケイ素を不定に置換することができる。

適する有機カチオンは、水溶液中における、臭化又は水酸化テトラエチルアンモニウム、塩化ジベンジル-1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、塩化ジメチルジベンジルアンモニウム、二臭化又は二水酸化1,4-ジ(1-アゾニウム)ビシクロ[2.2.2]オクタン)ブタンなどに由来するカチオンである。これらの有機カチオンは、当技術分野で知られており、且つ、例えば、欧州特許出願第159,846号及び同第159,847号、及び米国特許第4,508,837号に記載されている。好ましい有機カチオンは、テトラエチルアンモニウムイオンである。

Mは、典型的には、元々の合成に由来するナトリウムイオンであるが、イオン交換技術によって添加された金属イオンであってもよい。適する金属イオンは、周期律表の第IA族

10

20

30

40

50

、第IIA族又は第IIIA族、又は遷移金属に由来するものを含む。このようなイオンの例は、リチウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ランタン、セリウム、ニッケル、白金、パラジウムなどのイオンを含む。

高い触媒活性のために、ゼオライト は、主に、その水素イオン型であるべきである。一般に、ゼオライトは、アンモニウム交換及びそれに続くか焼により、水素型へ変換される。ゼオライトが、高くて十分な、ナトリウムイオンに対する有機窒素カチオンの比を有して合成されているならば、か焼のみで十分であるかもしれない。か焼の後、カチオン部分の大部分が水素イオン及び／又は希土類イオンで占領されるのが好ましい。カチオン部分の少なくとも 80 % が、水素イオン及び／又は希土類イオンで占領されることが特に好ましい。

純粋なゼオライトは、触媒として使用され得るが、しかし、一般には、ゼオライト粉末をアルミナ、シリカ、シリカ／アルミナ又は天然に産するクレイのような無機酸化物バインダーと混合し、その混合物をタブレット又は押出物に形成することが好ましい。最終的な触媒は、1～99重量%のゼオライト を含み得る。通常、ゼオライト の含有量は、10～90重量%、より典型的には60～80重量%の範囲に亘るであろう。好ましい無機バインダーは、アルミナである。混合物を、当技術分野で周知の方法により、所望の形を有するタブレット又は押出物に形作ることができる。押出物又はタブレットは、通常は円筒状の形態である。フルート状、又は突出部の多い筒状のような、高い表面対体積比を有する他の形も、物質移動速度を高め、従って触媒活性を高めるために使用できる。

ゼオライト は、 $5.5 \times 5.5$  及び  $7.6 \times 6.4$  の孔径を有する 12 環構造を有する。ゼオライト は、3つの区別され、配列されたポリタイプの内部成長したものである (Higginsら、Zeolites、8巻、446頁(1988年)；Treacyら、Nature、332巻、249頁(1988年))。純粋なポリタイプは、本明細書で使用されている「ゼオライト 」という用語の範囲内に含まれる。

固定床又は移動床反応器又は接触蒸留反応器内の触媒床のいずれで反応が生じる場合でも、生成物であるアルキルベンゼンの回収のために、追加の蒸留が要求される。固定又は移動床反応器が使用され、且つ、反応体がエチレン及びベンゼンである場合、未反応のエチレン、水素、メタン、エタン、未反応のベンゼン及び  $C_6 \sim C_7$  パラフィン類は、第一の蒸留塔の搭頂留出物中で除去される。この塔の残油は、生成物であるエチルベンゼン及びポリアルキル化されたベンゼン類を含む。反応が接触蒸留塔中で行われる場合、上記の分離は、触媒が配置されているものと同じ蒸留塔内で生じる。いずれの場合も、それに続く分離は、当技術分野で公知の技術を使用して、従来の蒸留カラムを使用して行われる。それに続く蒸留塔のいくつかの異なる配置が可能であり、これは、当業者の知識の範囲内である。

好ましい態様では、生成物であるエチルベンゼンとポリアルキル化されたベンゼン類を含む残油流れが、蒸留により、搭頂へ行く生成物であるエチルベンゼンと、残油中のポリアルキル化されたベンゼン類とに分離される。

蒸気の搭頂留出物は、未反応のエチレン及び軽質パラフィン類を含む。エチレン含有流れからの未反応エチレンは、所望により、第二の反応器又は接触蒸留塔での純粋なベンゼンとの反応により、回収され得る。場合により、第一の蒸留塔又は接触蒸留塔からの液体留出物として通常は知られている、濃縮された搭頂生成物は、未反応の  $C_5 \sim C_7$  パラフィン類及び少量の未反応ベンゼンを含む。本発明の特別の特徴は、モル換算で過剰のエチレンを使用すると、ベンゼンの高い割合での転化が生じ、その結果、ベンゼン含有供給材料流れに含まれているベンゼンの高い割合が反応することである。このベンゼンが枯渇した流れは、ガソリン・プールへ送られ得る。それは、最終のガソリン生成物に対して意味のない量のベンゼンを添加するのみである。小さい安定化塔は、なんらかの残留している軽質物質の除去のために、必要とされ得る。

付加的な、モノアルキル化された生成物は、ポリアルキル化された物質から、当技術分野で公知のアルキル交換方法によって製造され得る。ポリアルキル化された生成物は、別の反応器中で追加の芳香族フィードと反応させられ得る。この態様においては、モノアルキ

ル化された生成物の蒸留に由来する残油を、化学量論的に過剰の好ましい芳香族フィードとブレンドし、その混合物を、別の反応器で適するアルキル交換触媒上で反応させることが好ましい。適するアルキル交換触媒は、蒸気安定化されたYゼオライト及びゼオライト

を含む。アルキル交換反応器からの流出物は、アルキル化反応器の流出物とブレンドされ、その組み合わされた流れが蒸留される。ループから未反応の重質物を除去するために、ポリアルキル化生成物流れから抜き取りがなされ得るか、あるいは、アルキル交換反応の前に重質物を除去するために、ポリアルキル化された生成物流れが蒸留され得る。

クメンは、エチルベンゼンと類似して、すなわち、ベンゼンとプロピレンとのフリーデル・クラフツアルキル化により、製造される。本発明は、ベンゼンに対してモル換算で過剰のモル数のプロピレンを、両者ともに希釈された流れ中で使用できる。これらの希釈された流れは、ゼオライト触媒を使用して反応させられ、そこで、クメン、ジ及びトリイソプロピルベンゼンの混合物が製造されるであろう。次に、ジイソプロピルベンゼン及びトリイソプロピルベンゼンは、追加のベンゼンを用いて、クメンへとアルキル交換され得る。ベンゼンを含む流れは、好ましくはエチルベンゼンの製造のために言及されたものと同じ流れの中から、選択されるであろう。プロピレンを含む流れは、好ましくは製油所及び化学プラントで入手可能な希釈されたプロピレン流れから選択され得る。その例は、接触分解装置及び水蒸気分解装置からの希釈されたプロピレンを含む。他の態様は、これらの源からのC<sub>3</sub>マイナス・カット（プロパン及びプロピレンの沸点以下で沸騰する全ての分子）の使用を含むであろう。

以下の実施例は、記載される原理にしたがって、本発明をさらに説明するために提供され、請求の範囲によって示されているものを除き、決して本発明を制限するためのものとは解釈されない。

### 実施例 1

この実施例は、ゼオライト触媒上での連続反応における、化学量論量のエチレンを用いるベンゼンのアルキル化を示す。先行技術のゼオライト触媒（実施例2を参照のこと）と比較して、良好な触媒活性の維持が見出される。また、テトラエチルベンゼン及びより高次のアルキル化化合物を殆ど有さず、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリエチルベンゼンに対する良好な選択性が見出される。

乾燥したベンゼン（54.6 g / 時、0.70モル / 時）及びエチレン（0.24標準1 / 分、0.64モル / 時）を、200に維持された300 cm<sup>3</sup>の攪拌された（750 rpm）オートクレーブに入れた。固体触媒（15.6 g）を、スチールメッシュの2つの同心円状のシリンダーで形成された固定されたバスケット（ロビンソン・マーオネイ（Robinson-Mahoney）反応器）中に保持した。オートクレーブの攪拌機は、触媒バスケットを通じて液体及び気体の両方が循環するように設計されている。これは、触媒粒子への良好な物質移動を伴う等熱反応条件をもたらす。反応器中の液体量は、触媒バスケットより上の点まで延長された給水用パイプにより、一定に保たれた。この給水用パイプを通り、次に反応器中の総圧力を965 kPaゲージ（140 psig）又は1066 kPaに維持している背圧調節器を通じて、液体及び気体の両者が反応器から出ていった。これらの液体と気体の流れは、138 kPaゲージ（20 psig）又は239 kPaの圧力で小さい容器中に分離された。気体の流れ（ほとんど全てがエチレン）は、ガスクロマトグラフにより定期的に分析された。液体生成物流れの試料を定期的に集め、これもガスクロマトグラフで分析した。気体の体積は、湿ったテスト・メーターで測定した。液体生成物の蓄積された重量が記録された。

本実施例に使用された触媒はゼオライトであり、UOPから1.6 mm（1/16インチ）の押出物の形で入手したものであった。押出物の含有量は、70%のゼオライト及び30%の無機バインダーであった。触媒は、水素型で回収され、X線回折により、ゼオライトであることを確認した。使用する前に、それを200で真空下で一晩乾燥した。触媒を反応器内に配置するとき、反応温度まで上昇する間に触媒を湿った状態に維持するために、最初に投入されたエチルベンゼンで、触媒を覆った。反応器が反応温度に達した後、ベンゼン及びエチレンの流れを開始した。

10

20

30

40

50

結果を表Ⅰに示す。重量%での液体生成物の組成は、運転の進行にしたがって示されている。触媒は、100時間の運転の間、良好な活性を維持し、且つ、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリエチルベンゼンの混合物に選択的であったことに注目されたい。費消された触媒粒子は、均一な薄い茶色であった。新鮮な触媒は褐色である。

表 I

## 液体生成物組成(重量%)

オンスト リーム時 間(時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
6	32.0	33.6	22.8	9.4	1.6	0.60
14	39.9	30.1	19.8	8.3	1.4	0.50
22	40.7	29.7	19.4	8.1	1.3	0.50
30.25	40.9	29.3	19.4	8.3	1.4	0.50
38.5	40.8	29.7	19.4	8.3	1.4	0.50
46.25	42.2	29.3	18.8	8.0	1.3	0.50
55	45.5	28.3	17.2	7.0	1.1	0.40
63	44.0	28.3	18.1	7.8	1.3	0.50
70.5	47.8	28.0	15.9	6.2	0.9	0.30
78	40.3	30.2	19.3	8.3	1.4	0.50
86	44.6	28.7	17.7	7.4	1.2	0.40
94	46.5	27.3	17.0	7.4	1.2	0.50
100	48.0	27.4	16.1	6.5	1.0	0.40

## 比較例 2

この例は、使用した触媒が蒸気安定化Yゼオライトであったこと以外は、厳密に実施例1と同様の方法で実施された。これは、エチレンとベンゼンを反応させてエチルベンゼンを形成するための、少なくとも2つの市場で入手可能な技術において、現在使用されている触媒である。しかし、これらの技術は、反応器へのフィードにおいて、エチレンに対してモル換算で大過剰のベンゼンを使用する。この比較例は、この先行技術の触媒が、ベンゼンと、モル換算で化学量論量又は過剰量のエチレンとの反応に適しないことを示す。

蒸気安定化Yゼオライト触媒は、UOPから受け取り、LY-48と命名されている(以前はLY-82と命名されていた)。LY-48は、1/16インチの押出物の形であり、これは、20%の無機バインダーを含む。ベースのゼオライトは、5.3のアルミナに対するシリカのモル比を有する。ゼオライトは、水素型で受け取り、使用する前に、200で真空下で一晩乾燥させた。前記の実施例におけると同様に、965kPaゲージ(140psig)の決められた総圧力で、200までの初期加熱の間、触媒が湿ったままであるのを維持するために、反応器中に触媒を入れる時に、触媒(17.9g)をエチルベンゼンで覆った。

結果を表IIに示す。重量%での液体生成物の組成は、運転の進行にしたがって示されている。エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリエチルベンゼンの生成に関する触媒活性は、迅速に減少し、運転は、わずか28時間後に終った。費消された触媒粒子は、非常に濃い色で、紫又はほとんど黒のいずれかであった。新鮮な触媒は褐色である。

10

20

30

40

表 II

## 液体生成物組成 (重量%)

オンスト リーム時 間(時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
4.4	51.2	27.8	13.0	4.5	1.7	1.90
6.7	60.6	22.4	9.4	3.5	1.8	2.20
10.7	68.2	20.1	6.7	2.3	1.0	1.70
14.7	81.5	12.2	3.6	1.2	0.4	1.20
18.7	80.5	12.0	3.8	1.5	0.7	1.60
22.3	86.5	6.9	2.4	1.4	0.7	1.60
28.4	88.0	4.6	0.7	0.8	3.9	2.00

## 実施例 3

この実施例は、ゼオライト触媒が異なる起源に由来するものであったこと以外は、実施例 1 と同じ方法で行われた。ベンゼン供給速度は、54.6 g / 時 (0.70 モル / 時) であり、エチレン供給速度は、0.26 標準 L / 分 (0.70 モル / 時) であった。反応温度は 200 であり、総圧力は 140 psig であった。ゼオライト (12.9 g) は、PQ Corporation から、1.6 mm (1/16 インチ) の押出物の形で入手し、これは、80% がゼオライトで 20% がアルミナバインダーであった。ゼオライトのアルミナに対するシリカの比率は、50:1 であった。ゼオライトは、水素型で受け取り、X 線回折によりゼオライトであることを確認した。使用する前に、200 で真空下で一晩乾燥させた。

結果を表 III に示す。再度、100 時間にわたる運転で、良好な活性が維持されることが見出された。エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリエチルベンゼンに対する良好な選択性もまた見出された。

表 III

オンスト リーム時 間(時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
5.67	39.9	27.2	19.9	10.4	2.2	0.30
13.67	40.1	27.2	19.9	10.3	2.2	0.30
21.25	41.2	26.8	19.3	10.0	2.2	0.30
28.25	40.7	26.7	19.5	10.2	2.2	0.30
36.25	41.5	26.8	19.3	10.0	2.1	0.30
48.5	41.2	26.9	19.4	10.1	2.2	0.30
52.5	40.7	26.7	19.6	10.4	2.3	0.30
60.5	42.4	26.3	18.9	10.0	2.2	0.30
68.5	43.4	26.0	18.4	9.7	2.1	0.30
77	40.9	26.9	19.4	10.3	2.3	0.30
85	43.3	25.9	18.6	9.8	2.1	0.30
93	43.1	25.6	18.6	10.1	2.2	0.30
100	46.6	25.2	17.0	8.9	1.9	0.20

## 実施例 4

この実施例は、実施例 3 で使用したゼオライト触媒を同じ充填量で使用し、180 で

10

20

30

40

50

の、化学量論量のエチレンとベンゼンとの反応を示す。ベンゼン供給速度は 28.3 g / 時 (0.36 モル / 時) であり、エチレン供給速度は 0.14 標準 l / 分 (0.38 モル / 時) であった。総圧力は 689 kPa ゲージ (100 psig) 又は 790 kPa であった。結果を表IVに示す。100 時間にわたる運転で、良好な活性が維持されることが見出された。エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリエチルベンゼンに対する良好な選択性もまた見出された。費消された触媒は、新鮮な触媒よりも濃い褐色であった。

表 IV

## 液体生成物組成 (重量%)

10

オンスト リーム時 間(時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
9.5	35.9	29.0	21.9	10.8	2.2	0.20
17.5	36.2	28.1	21.8	11.2	2.4	0.20
24.5	37.5	27.6	21.1	10.9	2.4	0.20
29	37.0	27.6	21.2	11.2	2.5	0.20
37.5	37.5	27.4	21.1	11.2	2.5	0.20
45.5	37.1	26.8	21.3	11.7	2.7	0.20
53.5	36.2	26.8	21.7	12.0	2.7	0.20
62	35.9	27.9	22.1	11.5	2.5	0.20
69.7	39.2	27.1	20.4	10.7	2.3	0.20
77.5	37.9	26.7	21.0	11.4	2.6	0.20
85.7	39.9	26.9	19.9	10.5	2.4	0.20
93.7	40.1	27.5	20.0	10.0	2.1	0.20
100	42.1	26.6	19.2	9.7	2.0	0.10

## 実施例 5

この実施例は、実施例 1 と同様の方法で行われた。ゼオライト触媒 (15.1 g) は、同じ起源に由来するものであった。ベンゼン供給速度は 54.6 g / 時 (0.70 モル / 時) であり、エチレン供給速度は 0.355 標準 l / 分 (0.95 モル / 時) であった。反応温度は 200 であり、総圧力は 1172 kPa ゲージ (170 psig) 又は 1273 kPa であった。この実施例では、触媒はすでに異なる条件設定の下で運転されており、加熱の間、湿った状態に維持されたままであったので、(実施例 1 ~ 4 のように) 触媒を、初めに投入されたエチルベンゼンで覆わなかった。

結果を表Vに示す。45 時間にわたる運転で、良好な活性の維持が見出された。エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリメチルベンゼンに対する良好な選択性が見出された。

表 V

## 液体生成物組成 (重量%)

40

時間 (時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
13.1	46.3	24.0	15.3	10.5	3.0	0.9
21.1	50.0	23.6	13.9	9.0	2.3	0.7
29.1	48.6	23.4	14.4	9.9	2.8	0.9
37.1	49.8	22.8	14.0	9.7	2.8	0.8
45.1	52.1	22.6	13.1	8.8	2.5	0.7

## 実施例 6

この実施例は、ベンゼンの希釈された流れ (ヘキサン類中 5 % ベンゼン) とエチレンの希

50

釀された流れ（水素中のエチレン）の両者の使用を示す。触媒が、初めに投入されたエチルベンゼンで覆われなかつたこと以外は、実施例1と同様の方法で実施した。ゼオライト

触媒（15.5 g）は、同じ起源に由来するものであった。含有されていたベンゼンの供給速度は、初めは6.14 g/時（0.079モル/時）で、後に6.25 g/時（0.080モル/時）に高められ、一方、含有されていたヘキサン類の供給速度は、112 g/時であった。エチレン供給速度は、30.0標準cc/分（0.080モル/時）であり、一方、水素供給速度は、70標準cc/分であった。反応速度は180であり、総圧力は1724 kPaゲージ（250 psig）又は1825 kPaであった。

結果を表VIに示す。71時間にわたる運転で、良好な活性の維持が見出された。エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリメチルベンゼンに対する良好な選択性が見出された。

10

表 VI

## 液体生成物組成（重量%）

時間 (時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
10.8	3.1	1.5	1.0	0.6	0.2	0.3
18.3	3.1	1.4	0.9	0.5	0.2	0.2
24.5	3.1	1.7	1.0	0.6	0.2	0.3
28	3.4	1.5	1.0	0.5	0.2	0.2
34	3.4	1.6	1.1	0.6	0.2	0.2
42	3.3	1.5	1.1	0.6	0.2	0.3
45	3.4	1.5	1.0	0.6	0.2	0.2
49	3.4	1.5	1.0	0.6	0.2	0.2
55	3.5	1.6	1.1	0.6	0.2	0.2
63	3.5	1.6	1.0	0.6	0.2	0.2
71	3.5	1.6	1.1	0.6	0.2	0.2

20

実施例7

この実施例は、実施例3と同じ起源に由来するゼオライト触媒（16.1 g）を使用すること以外は、実施例6と同一である。含有されていたベンゼンの供給速度は、初めは6.61 g/時（0.085モル/時）で、後に6.64 g/時（0.085モル/時）に高められ、一方、含有されていたヘキサン類の供給速度は、111 g/時であった。エチレン供給速度は、31.5標準cc/分（0.084モル/時）であり、一方、水素供給速度は、70標準cc/分であった。反応温度は180であり、総圧力は1724 kPaゲージ（250 psig）又は1825 kPaであった。

30

結果を表VIIに示す。104時間にわたる運転で、良好な活性の維持が見出された。エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリメチルベンゼンに対する良好な選択性が見出された。

40

表 VII

## 液体生成物組成 (重量%)

時間 (時間)	ベンゼン	エチル ベンゼン	ジエチル ベンゼン	トリエチル ベンゼン	テトラ、ペンタ、及び ヘキサエチルベンゼン	他のアル キル化体
6.33	3.5	1.6	1.1	0.7	0.2	0.2
14.33	3.5	1.5	1.0	0.7	0.2	0.2
22.33	3.5	1.6	1.0	0.7	0.2	0.0
29.75	3.7	1.7	1.1	0.7	0.2	0.2
38.75	3.6	1.6	1.0	0.7	0.2	0.2
46.22	3.4	1.6	1.0	0.7	0.3	0.2
51.33	3.4	1.6	1.1	0.8	0.3	0.2
66.33	3.1	1.4	1.2	1.1	0.6	0.3
74	3.4	1.6	1.1	0.9	0.3	0.2
82	3.4	1.5	1.0	0.7	0.2	0.2
90	3.5	1.5	0.9	0.6	0.2	0.2
98	3.4	1.5	1.0	0.7	0.2	0.2
104	3.4	1.5	1.0	0.7	0.2	0.2

## 実施例 8

10

20

この実施例は、ゼオライト触媒を使用する、希釈された流れに含まれていたモル換算で過剰のエチレンとの反応により、希釈された流れからの、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン及びトリメチルベンゼンの混合物としてのベンゼンの回収を説明するための、コンピューター・シミュレーションである。表VIIIは、この実施例のためのフィード及び生成物組成を提供する。ベンゼンを含む流れ (9,000 kg / 時、合計) は、少量のオレフィン類を除去するために水素化される改質ガソリン・ハートカットの代表例である。これは 35.6 重量% のベンゼンと、残部は主に C<sub>6</sub> アルカン類であり、本質的にトルエンを含まない。エチレンを含む流れ (9,100 kg / 時、合計) は、流動接触分解装置から得られ得るもの代表例であり、付加的に、エタン、メタン、水素、窒素、及びエタン及びエチレンよりも軽質の他の種を含む。その流れは、硫化水素、二酸化炭素及びアンモニアのような種を除去するために、精製される。流れは、37.8 重量% のエチレンを含み、本質的にプロピレン及びエタンよりも重質の他の種を含まない。

30

充填構造中に組込まれたゼオライト触媒を 17,600 kg 含む蒸留塔中で、反応が進行する。触媒部分は、シミュレーション中、11 の理論蒸留段数を達成する。二つの供給材料流れが、触媒部分の底部で塔に入る。二つの供給材料流れ中に含まれるエチレンのベンゼンに対するモル比は、3.0 である。反応性蒸留塔の決められた総圧力は、17.9 kg / cm<sup>2</sup> である。ゼオライト触媒上でのベンゼンのエチレンとの反応のために実験的に導かれた速度定数が、シミュレーションで使用される。塔中のゼオライト充填物の底部での計算された温度は、182 であり、頭部では 185 である。塔中において、ゼオライト充填物の上方に、3 つの理論上のトレーが存在し、0.6 のモル還流比が使用される (還流 / 総留出物として定義される)。ベンゼン流れからの不活性な C<sub>6</sub> アルカン類は、部分的に枯渇されたエチレン含有流れとして、塔の頭部から除去される。塔の底部で除去された、エチルベンゼン (40.4 重量%)、ジエチルベンゼン (52.6 重量%)、トリエチルベンゼン (5.3 重量%) 及びテトラエチルベンゼン (1.7 重量%) の混合物としてのベンゼン転化率は、95.9 % である。残油生成物からベンゼン及び他の C<sub>6</sub> 類を除去するために、追加の蒸留トレーが触媒部分の下方に要求される。エチレン含有流れ中の残りのエチレンは、所望により、第二の接触蒸留塔で純粋なベンゼンと反応させることにより、回収することができる。エチルベンゼン生成物は、蒸留により回収することが出来、エチルベンゼン、トリエチルベンゼン及びテトラエチルベンゼンは、当技術分野で周知の方法を使用して、過剰のベンゼンでアルキル交換することにより、追加のエチ

40

50

ルベンゼンへ転化することができる。

表 VIII

## 実施例8のフィード及び生成物組成

組成 重量%	ベンゼン含有 フィード	エチレン含有 フィード	塔頂蒸気 留出物	塔頂液体 留出物	残油アルキル 化体生成物
水素		3.7	4.7		
メタン		36.6	47.1		
エチレン		37.8	20.2		
エタン		21.9	28.0		
C <sub>6</sub> —C <sub>7</sub> 非芳香族類	64.4			98.7	
ベンゼン	35.6			1.3	
エチルベンゼン					40.4
ジエチルベンゼン					52.6
トリエチルベンゼン					5.3
テトラエチルベンゼン					1.7

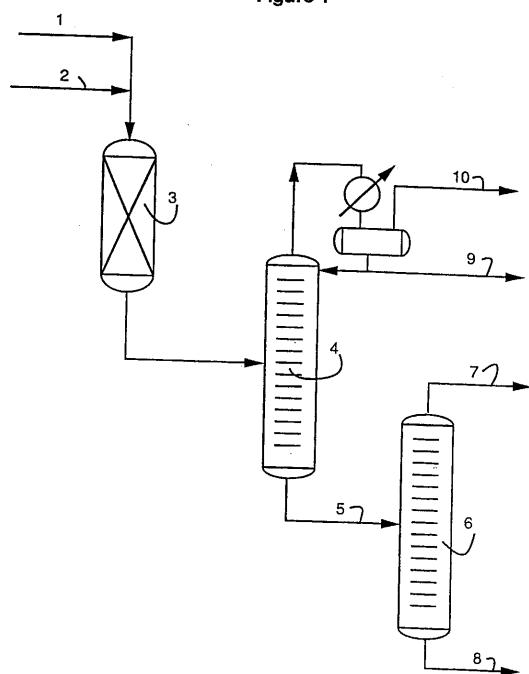
総流量(kg/時) 9,000 9,100 8,285 5,942 5,023

10

20

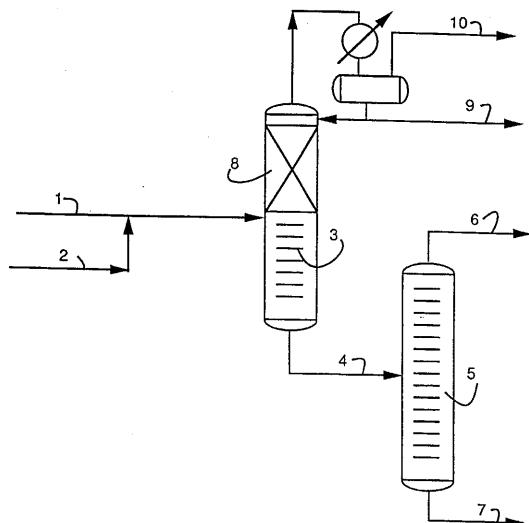
【図1】

Figure 1



【図2】

Figure 2



---

フロントページの続き

(72)発明者 ヤンセン、メヒリウム・ジェイ・ジー  
ベルギー国、バー 3010 ルーベン、ブルークストラート 102

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特表平07-501557 (JP, A)  
特開平08-103658 (JP, A)  
特開平03-181424 (JP, A)  
特開平06-170227 (JP, A)  
特開平06-001805 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/66  
C07C 15/02  
C07C 15/072  
C07C 15/085