



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119654303 A

(43) 申请公布日 2025.03.18

(21) 申请号 202380057721.3

(22) 申请日 2023.07.26

(30) 优先权数据

2022-125754 2022.08.05 JP

2022-125785 2022.08.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/027336 2023.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/029418 JA 2024.02.08

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本

(72) 发明人 福泽章喜 石原聪美 清水贵之

芦田启太 永野泰伸

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

C07C 5/11 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 13/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书47页

(54) 发明名称

环烯烃的制造方法

(57) 摘要

一种环烯烃的制造方法,其为在钌催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法,其中,前述硫酸锌水溶液含有二甲胺,将前述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为0.5~3000mg/L或将前述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 1×10^{-3} ~100mg/L,进行部分氢化反应。

1. 一种环烯烃的制造方法,其为在钨催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法,其中,

所述硫酸锌水溶液含有二甲胺,

所述硫酸锌水溶液中的氮浓度为 $0.5 \sim 3000\text{mg/L}$ 。

2. 根据权利要求1所述的环烯烃的制造方法,其中,通过将所述硫酸锌水溶液的一部分更换为新的硫酸锌水溶液,从而将存在所述钨催化剂的所述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为 $0.5 \sim 3000\text{mg/L}$,进行所述单环芳香族烃的部分氢化反应。

3. 根据权利要求1或2所述的环烯烃的制造方法,其中,所述单环芳香族烃所含的氮浓度为 $0.003 \sim 35\text{mg/L}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的环烯烃的制造方法,其中,所述硫酸锌水溶液中的、氮质量相对于钨催化剂质量的比为 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-2}$ 倍。

5. 根据权利要求1或2所述的环烯烃的制造方法,其中,将所述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为 $0.5 \sim 1500\text{mg/L}$,将所述单环芳香族烃中的氮浓度设为 $0.01 \sim 16\text{mg/L}$,将所述硫酸锌水溶液中的氮质量相对于所述钨催化剂质量的比设为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 倍,进行部分氢化反应。

6. 根据权利要求1或2所述的环烯烃的制造方法,其中,所述硫酸锌水溶液中的二甲胺浓度为 $1.7 \sim 9900\text{mg/L}$,

所述单环芳香族烃中的二甲胺浓度为 $0.01 \sim 115\text{mg/L}$,

所述硫酸锌水溶液中的、二甲胺的质量相对于所述钨催化剂质量的比为 $2 \times 10^{-5} \sim 0.26$ 倍。

7. 根据权利要求1或2所述的环烯烃的制造方法,其具有:

在所述硫酸锌水溶液中,利用氢使所述单环芳香族烃进行部分氢化反应的反应工序;

在所述反应工序后,利用含有含氮化合物的溶剂提取未反应的所述单环芳香族烃的提取工序;

使所提取的所述单环芳香族烃接触 $0.05 \sim 1$ 体积倍的水的水洗工序;以及

将水洗后的单环芳香族烃供于所述反应工序的循环工序,

在所述反应工序中,将所述硫酸锌水溶液中的二甲胺的含量控制为 $40 \sim 1700\text{mg/L}$,且将二甲胺的质量相对于所述钨催化剂的质量的比控制为 $8 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-2}$ 倍。

8. 一种环烯烃的制造方法,其为在钨催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法,其中,

将所述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 $1 \times 10^{-3} \sim 100\text{mg/L}$,进行部分氢化反应。

9. 根据权利要求8所述的环烯烃的制造方法,其中,通过将所述硫酸锌水溶液的一部分更换为新的硫酸锌水溶液,从而将存在所述钨催化剂的所述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 $1 \times 10^{-3} \sim 100\text{mg/L}$,进行单环芳香族烃的部分氢化反应。

10. 根据权利要求8或9所述的环烯烃的制造方法,其中,所述单环芳香族烃所含的乙酸浓度为 $1 \times 10^{-4} \sim 5\text{mg/L}$ 。

11. 权利要求8或9所述的环烯烃的制造方法,其中,所述硫酸锌水溶液中的、乙酸质量相对于所述钨催化剂质量的比为 $3 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ 倍的范围。

12. 根据权利要求8或9所述的环烯烃的制造方法,其具有:

在所述硫酸锌水溶液中,利用氢使所述单环芳香族烃进行部分氢化反应的反应工序;
在所述反应工序后,利用含有含氮化合物的溶剂提取未反应的所述单环芳香族烃的提取工序;

使所提取的所述单环芳香族烃接触0.05~1体积倍的水的水洗工序;以及

将水洗后的单环芳香族烃供于所述反应工序的循环工序,

在所述反应工序中,将所述硫酸锌水溶液中的、乙酸的质量相对于所述钨催化剂的质量的比控制为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 倍。

13. 根据权利要求1或8所述的环烯烃的制造方法,其中,所述钨催化剂为含氧化锆的钨催化剂,

所述制造方法具有将所述含氧化锆的钨催化剂的一部分或全部进行再生的工序,并且再利用所再生的含氧化锆的钨催化剂。

14. 根据权利要求1或8所述的环烯烃的制造方法,其中,所述钨催化剂为含氧化锆的钨催化剂,

所述含氧化锆的钨催化剂中的钨浓度为0.5~3.5质量%。

15. 根据权利要求1或8所述的环烯烃的制造方法,其中,所述单环芳香族烃包含选自由苯、甲苯、以及被碳数1~4的烷基取代的苯组成的组中的任意者。

16. 根据权利要求1所述的环烯烃的制造方法,其中,所述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{mg/L} \sim 100 \text{mg/L}$ 。

环烯烃的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环烯烃的制造方法。

背景技术

[0002] 以往以来,环烯烃类、特别是环己烯类作为有机化学工业制品的中间材料而被广泛利用。作为前述环烯烃类的制造方法,已知有各种方法,其中,通常为以单环芳香族烃为原料,使用钌催化剂进行部分氢化的方法。

[0003] 作为提高环烯烃的收率的方法,提出了大量关于催化剂成分、载体的种类、或者作为向反应体系的添加物的金属盐等的研究技术。其中,使用水和锌共存的反应体系的方法显示出环烯烃的收率较高的结果。

[0004] 例如,(1)提出了以下方法:在水的存在下利用氢对单环芳香族烃进行部分还原时,使用具有20nm以下的平均晶体直径的以金属钌作为主成分的氢化催化剂颗粒,在至少1种固体碱式锌盐(其中,不包括碱式硫酸锌)的共存下,在中性或酸性的条件下进行反应(例如,参照专利文献1)。

[0005] 另外,(2)提出了如下方法:在将单环芳香族烃在水和至少1种锌化合物的共存下、在中性或酸性条件下利用氢进行部分还原时,作为催化剂,使用在载体上担载有具有3~20nm的平均微晶直径的以金属钌为主成分的颗粒的催化剂的方法(例如,参照专利文献2)。

[0006] 进而,(3)作为用于制造环烯烃的催化剂,提出了由一次颗粒的平均粒径为3~50nm的范围、二次颗粒的平均粒径为0.1~30 μ m的范围的颗粒构成的以氧化锆为载体的催化剂(例如,参照专利文献3)。

[0007] 要在工业上实施使用钌催化剂并以单环芳香族烃为原料、利用氢进行部分还原来制造环烯烃的方法时,需要尽可能减少会妨碍高效生产的催化剂更换频率。因此,优选能够使用长期催化剂。

[0008] 然而,已知在使用长期催化剂的情况下,催化剂的活性会降低。作为这样的催化剂的活性降低的原因,报道了原因在于反应环境(温度、反应热)引起的催化剂自身的活性点的物理变化(例如烧结)的情况、原因在于中毒物质(例如硫化合物、异种金属等)的蓄积的情况、进而由氢与钌的相互作用引起的情况等。

[0009] 例如,关于催化剂的中毒,已知有(1)硫化合物引起中毒的例子(例如,参照专利文献4)、(2)反应器的材质引起中毒的例子(例如,参照专利文献5)。进而,公开了(3)将被视为中毒物质的来自反应器的溶出镍从反应体系中去除的方法(例如,参照专利文献6)、(4)抑制反应液中的氯离子浓度的不良影响的方法(例如,参照专利文献7)、(5)在反应体系中使用将催化剂中的氯含量控制在相对于钌1质量份为0.04质量份以下的催化剂的方法(例如,参照专利文献8)。

[0010] 关于因氢与钌催化剂的相互作用而导致活性降低的钌催化剂的再生方法,提出了:使催化剂在液相中与氧接触的方法(例如,参照专利文献9);在比氢化反应中的氢分压低、且在不低于比氢化反应中的温度低50 $^{\circ}$ C的温度的温度下保持催化剂的方法

(例如,参照专利文献10);具有以液相与氧接触的工序及在比氢化反应中的氢分压低的氢分压下、且不低于比氢化反应中的温度低50℃的温度的温度下保持催化剂的工序的方法(例如,参照专利文献11)等。进而,提出了在连续反应中连续或间歇地取出催化剂的一部分进行再生处理并再次返回到进行部分氢化反应的反应器中的方法及其装置(例如,参照专利文献12)。

[0011] 另外,已知在使用长期催化剂的情况下,环烯烃的选择率会经时性地发生变化。为了避免这种情况,提出了边改变水相中的金属硫酸盐浓度边进行反应的方法(例如,参照专利文献13)、在反应体系中添加硫酸的方法(例如,参照专利文献14)等。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特许2115581号公报

[0015] 专利文献2:日本特许2138012号公报

[0016] 专利文献3:日本特许4777891号公报

[0017] 专利文献4:日本特许1849859号公报

[0018] 专利文献5:日本特许2892233号公报

[0019] 专利文献6:日本特许5254338号公报

[0020] 专利文献7:日本特许5147053号公报

[0021] 专利文献8:日本特许3125913号公报

[0022] 专利文献9:日本特许2634828号公报

[0023] 专利文献10:日本特许2886563号公报

[0024] 专利文献11:日本特许3841226号公报

[0025] 专利文献12:日本特许4397468号公报

[0026] 专利文献13:日本特许4033980号公报

[0027] 专利文献14:日本特许4025407号公报

发明内容

[0028] 发明要解决的问题

[0029] 然而,在上述的现有文献中,均没有记载在利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应时,反应器内的硫酸锌水溶液所含的含氮成分会影响催化剂的反应性。

[0030] 含氮成分包含在用于制造环烯烃的原料即单环芳香族烃、氢中而进入反应器。另外,通过经过部分氢化的反应工序并由产物分离、纯化工序而进行再循环的单环芳香族烃进入反应器。

[0031] 源自原料的含氮成分除了包含在制造单环芳香族烃、氢的基础原料中之外,还考虑进行原料分离纯化的过程中使用的化学试剂、来自设备等的润滑剂等的混入等。另外,在环烯烃的制造中,通过再循环的单环芳香族烃而进入反应器的含氮成分是由氢化工序的后工序中使用的提取剂、提取剂分解后的成分混入到再循环的单环芳香族烃中而进入导致的。

[0032] 在单环芳香族烃的部分氢化反应中,作为通常公知的方法,进行调整反应转化率而高选择性地提高目标产物的生产比率的步骤,如果反应转化率低,则进行将未反应的单

环芳香族烃再循环并再次返回进行部分氢化反应的反应器的操作。

[0033] 此时,在部分氢化反应的产物与未反应的单环芳香族烃的分离纯化工艺中,所使用的提取溶剂和提取溶剂的分解物会混入再循环的单环芳香族烃中,再次进入部分氢化反应的反应器。

[0034] 如上所述,若含氮成分进入部分氢化反应应用的反应器,则产生如下问题:在氢化反应场与催化剂接触,进而与硫酸锌水溶液反应,成为使单环芳香族烃的部分氢化活性、环烯烃的选择性降低的主要原因。

[0035] 另一方面,关于该氢化反应场中的含氮成分对氢化反应的影响,以往没有报道,没有提出解决方法。

[0036] 另外,上述的现有文献中也均未记载在利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应时,反应器内的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度会影响部分氢化反应的反应性。

[0037] 单环芳香族烃的部分氢化反应中,为了高选择性地回收作为目标产物的环烯烃、提高生产率,需要适当调整单环芳香族烃的反应转化率。此时,未反应的单环芳香族烃通常使用经过与反应产物的分离回收而再次再循环到部分氢化的反应器中的方法。

[0038] 另一方面,由于基于部分氢化反应的反应产物包含副产物在内,沸点与作为原料的单环芳香族烃近似,因此分离回收中使用规定的提取剂,根据分离回收的状态,有时提取剂、前述提取剂分解后的成分会与再循环的单环芳香族烃一起混入反应器。

[0039] 乙酸作为在原料单环芳香族烃与产物环烯烃及副产物环烷烃的分离纯化中显示优异的有效性的二甲基乙酰胺的分解产物,在部分氢化反应产物的分离回收塔中产生微量。该乙酸混入再循环的单环芳香族烃中,进入之后的部分氢化反应应用的反应器。

[0040] 如上所述,若乙酸进入部分氢化反应应用的反应器,则产生如下问题:在氢化反应场作用于催化剂,成为使环烯烃的选择性降低的主要原因。

[0041] 因此,本发明的目的在于,提供一种在单环芳香族烃的部分氢化反应中抑制环烯烃的选择性降低、稳定地制造环烯烃的方法。

[0042] 用于解决问题的方案

[0043] 本发明人等发现,在使单环芳香族烃进行部分氢化反应时,通过控制硫酸锌水溶液中的氮浓度,能够显著地抑制部分氢化反应中的催化剂的活性降低、选择性的降低,能够解决上述现有技术的课题,从而完成了本发明。

[0044] 另外,本发明人等发现,在使单环芳香族烃进行部分氢化反应时,通过将硫酸锌水溶液中的乙酸浓度控制为特定的数值范围,能够显著地抑制部分氢化反应中的催化剂的选择性的降低,能够解决上述现有技术的课题,从而完成了本发明。

[0045] 即,本发明如下所示。

[0046] (1)

[0047] 一种环烯烃的制造方法,其为在钨催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法,其中,前述硫酸锌水溶液含有二甲基胺,前述硫酸锌水溶液中的氮浓度为0.5~3000mg/L。

[0048] (2)

[0049] 根据前述(1)所述的环烯烃的制造方法,其中,通过将前述硫酸锌水溶液的一部分更换为新的硫酸锌水溶液,从而将存在前述钨催化剂的前述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为

0.5 ~ 3000mg/L,进行前述单环芳香族烃的部分氢化反应。

[0050] (3)

[0051] 根据前述(1)或(2)所述的环烯烃的制造方法,其中,前述单环芳香族所含的氮浓度为0.003 ~ 35mg/L。

[0052] (4)

[0053] 根据前述(1)至(3)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述硫酸锌水溶液中的、氮质量相对于钨催化剂质量的比为 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-2}$ 倍。

[0054] (5)

[0055] 根据前述(1)至(4)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,将前述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为0.5 ~ 1500mg/L,将前述单环芳香族烃中的氮浓度设为0.01 ~ 16mg/L,将前述硫酸锌水溶液中的氮质量相对于前述钨催化剂质量的比设为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 倍,进行部分氢化反应。

[0056] (6)

[0057] 根据前述(1)至(5)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述硫酸锌水溶液中的二甲胺浓度为1.7 ~ 9900mg/L,前述单环芳香族烃中的二甲胺浓度为0.01 ~ 115mg/L,前述硫酸锌水溶液中的、二甲胺的质量相对于前述钨催化剂质量的比为 $2 \times 10^{-5} \sim 0.26$ 倍。

[0058] (7)

[0059] 根据前述(1)至(6)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其具有:

[0060] 在所述硫酸锌水溶液中,利用氢使前述单环芳香族烃进行部分氢化反应的反应工序;

[0061] 在所述反应工序后,利用含有含氮化合物的溶剂提取未反应的前述单环芳香族烃的提取工序;

[0062] 使所提取的前述单环芳香族烃接触0.05 ~ 1体积倍的水的水洗工序;以及

[0063] 将水洗后的单环芳香族烃供于前述反应工序的循环工序,

[0064] 在所述反应工序中,将前述硫酸锌水溶液中的二甲胺的含量控制为40 ~ 1700mg/L,且将二甲胺的质量相对于前述钨催化剂的质量的比控制为 $8 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-2}$ 倍。

[0065] (8)

[0066] 一种环烯烃的制造方法,其为在钨催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法,其中,将前述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 $1 \times 10^{-3} \sim 100$ mg/L,进行部分氢化反应。

[0067] (9)

[0068] 根据前述(8)所述的环烯烃的制造方法,其中,通过将前述硫酸锌水溶液的一部分更换为新的硫酸锌水溶液,从而将存在前述钨催化剂的前述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 $1 \times 10^{-3} \sim 100$ mg/L,进行单环芳香族烃的部分氢化反应。

[0069] (10)

[0070] 根据前述(8)或(9)所述的环烯烃的制造方法,其中,前述单环芳香族烃所含的乙酸浓度为 $1 \times 10^{-4} \sim 5$ mg/L。

[0071] (11)

[0072] 根据前述(8)至(10)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述硫酸锌水溶液

中的、乙酸质量相对于前述钨催化剂质量的比为 $3 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ 倍的范围。

[0073] (12)

[0074] 根据前述(8)至(11)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其具有:

[0075] 在前述硫酸锌水溶液中,利用氢使前述单环芳香族烃进行部分氢化反应的反应工序;

[0076] 在前述反应工序后,利用含有含氮化合物的溶剂提取未反应的前述单环芳香族烃的提取工序;

[0077] 使所提取的前述单环芳香族烃接触0.05~1体积倍的水的水洗工序;以及

[0078] 将水洗后的单环芳香族烃供于前述反应工序的循环工序,

[0079] 在前述反应工序中,将前述硫酸锌水溶液中的、乙酸的质量相对于前述钨催化剂的质量的比控制为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 倍。

[0080] (13)

[0081] 根据前述(1)至(12)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述钨催化剂为含氧化锆的钨催化剂,所述制造方法具有将前述含氧化锆的钨催化剂的一部分或全部进行再生的工序,并再利用所再生的含氧化锆的钨催化剂。

[0082] (14)

[0083] 根据前述(1)至(13)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述钨催化剂为含氧化锆的钨催化剂,前述含氧化锆的钨催化剂中的锌浓度为0.5~3.5质量%。

[0084] (15)

[0085] 根据前述(1)至(14)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述单环芳香族烃包含选自自由苯、甲苯、以及被碳数1~4的烷基取代的苯组成的组中的任意者。

[0086] (16)

[0087] 根据前述(1)至(7)中任一项所述的环烯烃的制造方法,其中,前述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度为 1×10^{-3} mg/L~100mg/L。

[0088] 发明的效果

[0089] 根据本发明,能够有效地抑制环烯烃的选择性降低,从而稳定且高效地长时间制造环烯烃。

具体实施方式

[0090] 以下,对用于实施本发明的方式(以下称为“本实施方式”)详细地进行说明。

[0091] 需要说明的是,以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,本发明不限于以下的实施方式。本发明在其主旨范围内可以适当地变形而实施。

[0092] (环烯烃的制造方法)

[0093] 本实施方式的环烯烃的制造方法(以下有时简记为本实施方式)涉及在钨催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法。

[0094] 第一实施方式中,前述硫酸锌水溶液含有二甲胺,且将前述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为规定的数值范围。

[0095] 第二实施方式中,将前述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为规定的数值范围。

[0096] 以下对第一、第二实施方式的环烯烃的制造方法进行说明。

[0097] (第一实施方式的环烯烃的制造方法)

[0098] 第一实施方式中,前述硫酸锌水溶液含有二甲胺,且前述硫酸锌水溶液中的氮浓度为0.5~3000mg/L。

[0099] 根据第一实施方式,能够维持部分氢化反应的催化剂活性、环烯烃的选择性高,且催化剂再生后也维持催化剂活性、环烯烃选择性高。通过使催化剂活性、选择性稳定化,在长时间地制造环烯烃时能够减少进行更换催化剂、追加未使用的催化剂等繁杂的操作的次数,能够有效地抑制环烯烃的选择性降低,能够高效且稳定地长时间制造环烯烃。

[0100] (单环芳香族烃)

[0101] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,使用单环芳香族烃作为原料。

[0102] 作为单环芳香族烃,不限于以下,例如可列举出苯、甲苯、以及二甲苯等被碳数1~4的烷基取代的苯。

[0103] (氢压力)

[0104] 第一实施方式中,利用氢进行部分氢化反应时的氢压力通常为1~20MPa、优选为2~7MPa。

[0105] 通过使氢压力为1MPa以上,能够充分确保环烯烃的选择性,另外,通过将氢压力设为20MPa以下,能够将对反应器供给的氢、单环芳香族烃的压力抑制在实用上优选的程度,能够进行抑制与压力增加相伴的设备上的负荷,供给与氢消耗相符的氢和单环芳香族烃等高效的操作。

[0106] (反应时的温度)

[0107] 部分氢化反应时的温度通常为50~250℃、优选为100~200℃。

[0108] 通过使反应温度为50℃以上,能够确保更充分的反应速度。通过使反应温度为250℃以下,能够抑制钨催化剂中的钨的平均微晶直径的生长(烧结),减少催化剂活性的降低。

[0109] (钨催化剂)

[0110] 第一实施方式中,在钨催化剂的存在下进行单环芳香族烃的部分氢化反应。

[0111] 钨催化剂优选为包含预先将各种钨化合物还原而得到的金属钨的催化剂。

[0112] 作为前述钨化合物,不限于以下,例如可列举出氯化物、溴化物、碘化物等卤化物、或硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、或各种包含钨的络合物例如钨羰基络合物、钨乙酰丙酮络合物、二茂钨络合物、钨胺络合物、钨氢化物络合物、以及由所述络合物衍生的化合物。

[0113] 这些钨化合物可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。

[0114] 作为这些钨化合物的还原法,例如可列举出基于氢、一氧化碳等的催化还原法、或基于福尔马林、硼氢化钠、硼氢化钾、胼等的化学还原法。

[0115] 这些还原法之中,优选的方法为基于氢的催化还原和基于硼氢化钠的化学还原法。

[0116] 基于氢的催化还原的情况下,通常在50~450℃、优选100~400℃、更优选100~250℃的条件下进行还原活化。

[0117] 通过使还原温度为50℃以上,能够以实用上充分的速度进行还原,另外,通过为450℃以下,能够抑制钨的聚集,能够防止对活性、选择性的不良影响。需要说明的是,该还原可以在气相下进行,也可以在液相下进行,优选为液相还原。另外,基于硼氢化钠的化学

还原的情况下,还原温度优选为100℃以下的温度,通常优选为10℃~80℃。

[0118] 另外,作为部分氢化反应时投入的钌催化剂的状态,也可以是不含金属钌的钌化合物的状态。作为此时的钌化合物,优选为不含氯离子的氢氧化物等化合物。

[0119] 在部分氢化反应时投入不含金属钌的钌催化剂的情况下,优选使用使上述钌化合物负载于载体、并将其利用氢氧化钠等碱进行了处理的氢氧化钌负载体,或使用通过向存在分散剂和上述钌化合物的混合物中添加氢氧化钠等碱而得到的氢氧化钌与分散剂的混合物。

[0120] 另外,作为前述钌化合物,也可以使用通过在钌化合物的还原前或还原后添加其它金属、金属化合物、例如锌、铬、钼、钨、锰、钴、镍、铁、铜、金、铂、硼、镧、铈等、这些金属的化合物而得到的以钌为主体的物质。

[0121] 使用所述其它金属、金属化合物时,以相对于钌原子的原子比计,通常在0.001~20的范围内选择。前述其它金属、金属化合物中,优选为锌、钌化合物。锌、钌化合物优选在钌化合物的还原前、或还原时添加,作为其添加量,优选相对于钌,将锌设为0.001~2质量倍。进而,从催化剂活性和环烯烃的选择性的观点出发,更优选相对于钌,将锌设为0.005~1质量倍而使用。

[0122] 作为这种含有其它金属、金属化合物的以钌为主体的催化剂的制备方法,例如可以使用:(1)使载体负载钌化合物和其它金属或金属化合物后进行还原处理的方法;(2)通过向含有钌化合物和其它金属或金属化合物的溶液中添加氢氧化钠等碱而使钌化合物与其它金属等一同以不溶性盐的形式沉淀,并对其进行还原的方法;(3)使不溶性的钌化合物根据需要负载于载体,将该钌化合物在包含其它金属化合物等的液相中进行还原的方法;(4)在钌化合物和其它金属化合物均溶解于液相中的状态下进行还原处理的方法等。

[0123] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,催化剂可以使用负载于载体的催化剂。

[0124] 作为载体,没有特别限定,例如可列举出镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、钴、铁、镍、铜、锌、锆、钨、钼等金属的氧化物、复合氧化物、氢氧化物、难水溶性金属盐、或者将它们中的2种以上进行化学或物理组合而成的化合物、混合物等。

[0125] 这些中,作为载体,优选为氧化锆(二氧化锆)和氢氧化锆,特别是氧化锆(二氧化锆)在反应条件下的比表面积等物理稳定性优异,是优选的。氧化锆的平均粒径优选为0.05~30 μm 、更优选为0.05~10 μm 。另外,比表面积优选为20~200 m^2/g 、平均孔径优选为1~50nm之间。

[0126] 前述钌向载体的负载方法没有特别限制,例如可列举出吸附法、离子交换法、浸渍法、共沉淀法、干固法等。

[0127] 载体的使用量没有特别限制,通常相对于钌为1~1000质量倍。特别是载体使用氧化锆(二氧化锆)时,优选使用相对于钌为1~100质量倍的氧化锆。进一步优选为2~20质量倍。

[0128] 需要说明的是,第一实施方式的环烯烃的制造方法中,在单环芳香族烃的部分氢化反应中优选使用含氧化锆的钌催化剂。使用含氧化锆的钌催化剂时,载体为氧化锆,或者,另外在后述那样地不使用载体时,使用锆作为分散剂,使其氧化而成为氧化锆,与钌一同形成催化剂。

[0129] 另外,在未将钌负载于载体地直接使用时,优选使用镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、

[0144] 关于第一实施方式的环烯烃的制造方法中使用的硫酸锌水溶液的水相中的pH,从提高催化剂活性、环烯烃的选择性的观点出发,优选为7.0以下的酸性或中性。

[0145] <氯离子浓度>

[0146] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,溶解在反应体系的水中的氯离子如上所述,有对催化剂的长期性能造成不良影响的担心。因此,氯离子的浓度优选为300mg/L以下。更优选为200mg/L以下、进一步优选为100mg/L以下。

[0147] 需要说明的是,氯离子浓度是指,保持氯 Cl_2 、次氯酸 HClO 、次氯酸根离子 ClO^- 的平衡状态而存在的游离残留氯与水中存在的氯离子反应而以氯胺的形式存在的结合残留氯、以及以 Cl^- 的形式存在的氯化物离子全部加合得到的、以氯原子和离子的形式存在的所有氯的浓度的总和。

[0148] 通过使氯离子浓度为300mg/L以下,在第一实施方式中,能够有效地抑制长时间使用钌催化剂时的活性降低和环烯烃选择性的降低。

[0149] 因水中溶解的氯离子而导致钌催化剂的反应活性和环烯烃选择性降低的原因未必明确,但可认为如下。

[0150] 若存在氯离子,则钌溶解到水中并引起再还原。由此,钌的烧结得到促进,引起催化剂的活性降低。与此同时,钌与共存的金属或金属化合物的相互作用发生变化。由于该金属或金属化合物对环烯烃选择性有重要的作用,因此推测环烯烃选择性也降低。

[0151] 在第一实施方式中,关于溶解于存在钌催化剂的水相中的氯离子浓度,通过控制存在于该水相中的各构成物的氯离子浓度,能够控制为300mg/L以下。

[0152] 具体而言,通过将向反应体系供给的水、催化剂、分散剂、金属硫酸盐、金属盐、单环芳香族烃、氢的各自中所含的氯离子浓度控制为一定值以下,能够将水中溶解的氯离子浓度控制为300mg/L以下。

[0153] 第一实施方式中,除了向反应场供给单环芳香族烃和氢以外,重新供给相当于与反应液一同从反应场流出的水分的量的水是有效的。作为该重新供给的前述水的氯离子含量,优选为20mg/L以下。更优选为10mg/L以下、进一步优选为5mg/L以下。

[0154] 作为将重新供给的水中的氯离子含量控制为上述范围的方法,例如可列举出用离子交换树脂进行处理、蒸馏纯化等方法。

[0155] <向反应场供给的水的电导率>

[0156] 另外,前述向反应场供给的水的电导率用通常使用的电导率表示的情况下,从维持催化剂活性和环烯烃的选择性高的观点出发,优选为 $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、更优选为 $0.3\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下。

[0157] <硫酸锌水溶液中的氮浓度>

[0158] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,将硫酸锌水溶液中的氮浓度设为 $0.5\sim 3000\text{mg}/\text{L}$ 的范围。

[0159] 需要说明的是,硫酸锌水溶液中的氮浓度是指,将含氮成分的含量以氮原子含量的形式求出的浓度。硫酸锌水溶液中的氮浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0160] 作为混入到硫酸锌水溶液中的含氮成分,可列举出:作为用于制造环烯烃的原料的单环芳香族烃、氢的杂质;在对原料进行分离纯化的过程中生成的成分、使用的化学试

剂、装置等的润滑油；以及经过部分氢化的反应工序，在将产物分离纯化的工序中使用的提取剂、提取剂的分解成分混入到再循环的单环芳香族烃中而成的成分。

[0161] 对于伴随作为原料的单环芳香族烃、氢而混入到硫酸锌水溶液中的含氮成分，可列举出单乙醇胺、氨、吡咯、吡啶、喹啉等含氮成分。另外，作为通过再循环的单环芳香族烃而进入反应器的提取剂、提取剂的分解成分，可列举出二甲基乙酰胺、二甲胺。

[0162] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中使用的硫酸锌水溶液含有二甲胺。进而，可列举出单乙醇胺、氨、二甲基乙酰胺作为溶解在硫酸锌水溶液中的含氮成分。

[0163] 第一实施方式中，深入研究了使单环芳香族烃进行部分氢化的反应体系的氮浓度对进行单环芳香族烃的部分氢化反应的反应性造成的影响，结果发现，含氮成分与硫酸锌水溶液反应，进而使催化剂物性发生变化，对前述反应性造成影响。因此，控制硫酸锌水溶液中的氮浓度、单环芳香族烃中的氮浓度、氮质量相对于催化剂质量的比。

[0164] 第一实施方式中，考虑到含氮成分对单环芳香族烃的部分氢化反应带来的影响，硫酸锌水溶液中的氮浓度的总和设为0.5~3000mg/L的范围。

[0165] 硫酸锌水溶液中的氮浓度为3000mg/L以下时，能够抑制钌催化剂的反应活性的降低，能够防止选择性的降低。

[0166] 关于溶解在硫酸锌水溶液中的氮的浓度对钌催化剂的反应活性、选择性的降低造成影响的原因，可认为如下所述。

[0167] 进入反应场的含氮成分大多显示碱性，成为在硫酸锌水溶液中引起锌的盐析的原因。由于盐析的锌作用于钌催化剂，修饰钌催化剂的反应点而导致使反应活性降低。另外，也认为含氮成分作为钌催化剂的中毒物质而对选择性的降低有作用。进而，在稳定生产环烯烃的方面，需要抑制钌催化剂的反应活性降低的操作，采用将成为降低催化剂活性的原因的盐析的锌去除的方法。具体而言，可以实施如下方法：向硫酸锌水溶液的反应场中添加硫酸而将盐析的锌溶解，从而抑制反应活性的降低。其中，所添加的硫酸作用于钌催化剂，降低的活性逐渐恢复，但另一方面，原本的钌催化剂自身发生变质等，逐渐影响到选择性的降低。

[0168] 根据上述，将硫酸锌水溶液中的氮浓度抑制为3000mg/L以下，优选抑制为1500mg/L以下，更优选抑制为1000mg/L以下，进一步优选抑制为650mg/L以下。

[0169] 作为将溶解在硫酸锌水溶液中的氮浓度抑制为3000mg/L以下的方法，将包括再循环的单环芳香族烃在内的、环烯烃的制造时使用的原料中的含氮成分的浓度抑制得较低的方法是有效的。

[0170] 对于经过单环芳香族烃、氢的原料而进入反应器的含氮成分，优选在原料纯化工序中充分使氮成分的浓度降低。另外，对于通过再循环的单环芳香族烃而进入反应器的含氮成分，也优选在单环芳香族烃与被用作含氮成分的提取剂的分离回收中通过蒸馏纯化而使单环芳香族烃中的含氮成分的浓度降低、和/或增加含氮成分去除工序。

[0171] 但是，硫酸锌水溶液中的氮浓度的降低也存在界限，考虑到含氮成分的去设备的规模变大、去设备的运转中的能量负荷变大、进而经济负担也变大，现实中优选将硫酸锌水溶液中的氮浓度管理为0.5mg/L以上，通过设为15mg/L以上，可进一步抑制去设备的运转中的能量负荷、经济负担。

[0172] (硫酸锌水溶液的一部分更换)

[0173] 硫酸锌水溶液中的氮浓度起因于包括再循环的单环芳香族烃在内而从原料进入的含氮成分,另一方面,该进入的含氮成分并非全部蓄积在硫酸锌水溶液中,而是一部分与反应产物一同被取出到反应器体系外。即,通过抑制进入反应场的含氮成分,能够使硫酸锌水溶液中的氮浓度减少。

[0174] 另一方面,为了减少包括再循环的单环芳香族烃在内而从原料进入的含氮成分的量,需要提高各原料的纯化工序的负荷、增加含氮成分去除工序等应对。进而,若反应场的硫酸锌水溶液中的氮浓度变高,则即使含氮成分与反应产物一同缓慢排除到反应器体系外,为了降低硫酸锌水溶液中的氮浓度也需要较多的时间。因此,对降低反应场的硫酸锌水溶液中的氮浓度的方法进行了研究,发现将硫酸锌水溶液的一部分与新的氮浓度低的硫酸锌水溶液进行一部分更换是有效的。

[0175] 通过新的硫酸锌水溶液的更换操作而降低在硫酸锌水溶液中暂时上升的氮浓度,由此,因氮浓度的影响而降低的反应性逐渐恢复。即,即使硫酸锌水溶液中的氮浓度暂时偏离0.5~3000mg/L的适当范围,通过如上所述地将硫酸锌水溶液的一部分更换为新的硫酸锌水溶液,也能够使氮浓度恢复到上述适当范围。

[0176] (单环芳香族烃中的氮浓度)

[0177] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,单环芳香族烃所含的氮浓度优选为0.003~35mg/L的范围。

[0178] 需要说明的是,该情况下的单环芳香族烃是指在制造工序的最初作为原料而使用的单环芳香族烃和再循环的单环芳香族烃均包括在内。

[0179] 对于由作为原料的单环芳香族烃进入反应场的含氮成分,有源自基础原料的成分、在分离纯化过程中生成的含氮成分、通过源自使用的化学试剂、设备等的润滑油而混入的含氮成分。

[0180] 另外,作为通过经过部分氢化的反应工序并由产物分离、纯化工序而进行再循环的单环芳香族烃进入反应器的成分,有在氢化工序的后工序中使用的提取剂、提取剂分解而得到的成分。

[0181] 含氮成分是单环芳香族烃的杂质,因此,为了去除杂质或降低杂质的量,需要对用于分离纯化的设备、运转条件进行调整。为了通过蒸馏纯化来去除存在沸点差的含氮成分,要求应用实现目标单环芳香族烃中的氮浓度的基础上的蒸馏塔设计和运转条件。

[0182] 另外,作为除蒸馏纯化以外的杂质的降低去除方法,需要能够使用吸附剂降低去除含氮成分、从单环芳香族烃中提取去除含氮成分的设备。

[0183] 作为使用吸附剂降低去除含氮成分的方法,可列举出使用填充有活性氧化铝、二氧化硅/氧化铝、蒙脱石、沸石等作为吸附剂的吸附塔的方法。

[0184] 另外,进行溶解在水中的含氮成分的降低去除时,应用使单环芳香族烃浸渍在水中的方法等使用水洗塔的方法是有效的。

[0185] 进而,在原料纯化、再循环处理的过程中产生含氮成分的情况下,需要进行抑制成为产生原因的要素,从而将含氮成分向单环芳香族烃的混入抑制为最小限度等的研究。例如,含氮成分为热分解物质时进行降低含氮成分的产生部位的温度的方法、含氮成分为水解产物时进行抑制水的混入的方法等对应是有效的。

[0186] 通过使进入硫酸锌水溶液的反应场的全部单环芳香族烃中的氮浓度为35mg/L以

下,将硫酸锌水溶液中的氮浓度控制为3000mg/L以下变得容易,能够防止部分氢化反应的反应性降低。

[0187] 即,全部单环芳香族烃中的氮浓度优选设为35mg/L以下、更优选设为16mg/L以下、进一步优选设为10mg/L以下。

[0188] 另外,使全部单环芳香族烃中的氮浓度低于0.003mg/L时,用于降低去除含氮成分的设备费用增加、对微少含氮成分进行低浓度管理的运转负荷、分析管理负荷变大,因此全部单环芳香族烃中的氮浓度的下限值优选设为0.003mg/L以上,从管理负荷降低的观点来看,更优选设为0.01mg/L以上。

[0189] 单环芳香族烃中的氮浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0190] 单环芳香族烃中所含的氮浓度可以通过实施成为原料的单环芳香族烃的纯化、再循环的单环芳香族烃的蒸馏纯化等脱氮成分工序而控制在上述数值范围内。

[0191] (含氮成分的氮质量相对于钨催化剂质量的比)

[0192] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,硫酸锌水溶液中的、含氮成分以氮质量计相对于钨催化剂质量的比优选设为 $5 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-2}$ 倍的范围。更优选为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 倍、进一步优选为 $1.5 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-2}$ 倍。

[0193] 硫酸锌水溶液中的氮质量相对于钨催化剂质量的比可以通过如下方法算出:从氢化反应场中以完全混合状态取出包含钨催化剂的硫酸锌水溶液,进行过滤、水洗、干燥,测量固体的钨催化剂,并且利用后述实施例中记载的方法测定滤液中的氮浓度,求出两成分的质量,从而算出。

[0194] 另外,氮质量相对于钨催化剂质量的比可以通过降低硫酸锌水溶液中的氮浓度的处置、调整钨催化剂的投入量而控制在上述数值范围。

[0195] 第一实施方式中,作为通过单环芳香族烃的部分氢化反应来制造环烯烃的催化剂,使用钨催化剂。钨在硫酸锌水溶液中承担吸附单环芳香族烃和氢并以环烯烃的形式使其脱附的作用。在这样的作用中,含氮成分进入硫酸锌水溶液中时,硫酸锌水溶液中的钨以氢氧化钨、硫酸钨与氢氧化钨的复盐的形式固体化。该氢氧化钨、硫酸钨与氢氧化钨的复盐以覆盖钨的反应点的形态抑制部分氢化反应,造成降低反应活性的影响。

[0196] 另一方面,为了稳定地生产环烯烃,需要进行向硫酸锌水溶液中添加硫酸而减少成为活性降低的原因的钨等应对。通过向反应场添加硫酸,降低的活性逐渐恢复,另一方面,在原本的催化剂的设计阶段,除了单环芳香族烃、氢向钨的吸附之外,对环烯烃的脱离作用发挥效果的催化剂中的钨也会因硫酸添加而溶解,使对环烯烃的选择性降低。因此,在对钨催化剂的反应抑制不产生影响的范围内,需要使氮质量相对于钨催化剂质量的比降低。

[0197] 从上述观点出发,在硫酸锌水溶液中,优选调整含氮成分量而使得含氮成分以氮质量计相对于钨催化剂质量的比为 8×10^{-2} 倍以下、更优选为 5×10^{-2} 倍以下、进一步优选为 3×10^{-2} 倍以下。

[0198] 需要说明的是,保持硫酸锌水溶液中的、含氮成分以氮质量计相对于钨催化剂质量的比少于 5×10^{-6} 倍时,在包括再循环在内的原料纯化分离的方面,用于降低去除含氮成分的设备增加、对微少含氮成分进行低浓度管理的运转负荷、分析管理的负荷大。

[0199] 进而,认为由于通过在没有钨催化剂的活性降低的影响、也无需管理硫酸添加的

范围内在硫酸锌水溶液中略微存在含氮成分而微量盐析的锌效果,也有可能有助于环烯烃的选择性的稳定化,因此,作为硫酸锌水溶液中的、氮质量相对于钌催化剂质量的比,优选不少于 5×10^{-6} 倍、更优选不少于 1×10^{-5} 倍、进一步优选不少于 1.5×10^{-5} 倍。

[0200] 如上所述,在第一实施方式中,优选将前述硫酸锌水溶液中的氮浓度设为 $0.5 \sim 1500\text{mg/L}$,将前述单环芳香族烃中的氮浓度设为 $0.01 \sim 16\text{mg/L}$,将硫酸锌水溶液中的氮质量相对于前述钌催化剂质量的比设为 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 倍,进行单环芳香族烃的部分氢化反应,来制造环烯烃。

[0201] 由此,能够维持单环芳香族烃的部分氢化反应的催化剂活性、环烯烃的选择性高,能够使钌催化剂性能稳定化,在长时间制造环烯烃时,能够减少更换钌催化剂、追加钌催化剂等繁杂的操作,能够有效地抑制环烯烃的选择性降低,能够稳定且高效地长时间制造环烯烃。

[0202] (含氮成分)

[0203] 本实施方式的硫酸锌水溶液中的显示氮浓度的含氮成分除了包含在用于制造环烯烃的原料即单环芳香族烃、氢中而进入反应体系内的物质以外,为通过再循环的单环芳香族烃而进入反应体系内的物质。

[0204] 作为该物质,可列举出二甲胺、二甲基乙酰胺、单乙醇胺、氨、吡咯、吡啶、喹啉等成分。

[0205] 根据本发明人等的调查、研究,可知这些含氮成分中,作为硫酸锌水溶液所含的物质,二甲胺较多。

[0206] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,在硫酸锌水溶液中含有二甲胺。

[0207] 前述二甲胺为经过部分氢化的反应工序并在产物分离、纯化工序中使用的、被用作提取溶剂的二甲基乙酰胺的分解产物。

[0208] 由于在产物分离、纯化工序中被带入的微少的水造成的水解、热分解等而成为二甲胺,混入再循环单环芳香族烃并进入氢化反应体系的硫酸锌水溶液中。

[0209] 另外,二甲基乙酰胺水解时,除了二甲胺以外还生成乙酸。该乙酸成为促进二甲基乙酰胺分解的催化剂,对二甲胺的增加造成影响。进而,作为二甲基乙酰胺而进入氢化反应体系中的物质也有时在硫酸锌水溶液中水解而成为二甲胺。有这样的影响,作为硫酸锌水溶液所含的含氮成分,二甲胺占据了较多的比例。

[0210] 根据上述,第一实施方式中,管理硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度是重要的。

[0211] (硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度)

[0212] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,添加钌催化剂的硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度优选设为 $1.7 \sim 9900\text{mg/L}$ 的范围、更优选设为 $1.7 \sim 4950\text{mg/L}$ 的范围、更优选设为 $1.7 \sim 3300\text{mg/L}$ 的范围、更优选设为 $40 \sim 1700\text{mg/L}$ 的范围、进一步优选设为 $80 \sim 1000\text{mg/L}$ 的范围。

[0213] 通过将硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度设为 1.7mg/L 以上,除了装置、运转上的负荷降低效果以外,还可得到保持钌催化剂性能稳定的效果,通过设为 9900mg/L 以下,可得到抑制钌催化剂活性、环烯烃选择性降低的效果。

[0214] 硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0215] 硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度可以通过如下方式而控制为上述数值范围:调整

通过再循环的单环芳香族烃而进入反应器的二甲胺的蒸馏分离性能;调整将进入反应器前的单环芳香族烃中的氮成分去除的设备的条件;调整成为二甲胺的产生源的提取分离工序的条件;以及将包含二甲胺的硫酸锌水溶液取出到反应体系外并向反应器中补充新的硫酸锌水溶液等。

[0216] (单环芳香族烃中的二甲胺浓度)

[0217] 另外,作为包含再循环的单环芳香族烃在内而进入硫酸锌水溶液的反应场的全部单环芳香族烃中的二甲胺的浓度,优选为0.01~115mg/L的范围、更优选为0.04~52mg/L的范围、进一步优选为0.04~33mg/L的范围。

[0218] 通过将单环芳香族烃中的二甲胺的浓度设为0.01mg/L以上,除了装置、运转上的负荷降低效果以外,还可得到保持钨催化剂性能稳定的效果,通过设为115mg/L以下,可得到抑制硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度上升的效果。

[0219] 单环芳香族烃中的二甲胺的浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0220] 单环芳香族烃中的二甲胺的浓度可以通过调整单环芳香族烃的分离纯化条件、调整二甲胺的去除设备的条件、调整成为二甲胺的产生源的提取分离工序的条件而控制为上述数值范围。

[0221] (二甲胺的质量相对于钨催化剂质量的比)

[0222] 进而,硫酸锌水溶液中的二甲胺的质量相对于钨催化剂质量的比优选为 2×10^{-5} ~0.26倍的范围、更优选为 4×10^{-5} ~0.16倍的范围、更优选为 5×10^{-5} ~0.1倍的范围、更优选为 8×10^{-4} ~ 6×10^{-2} 倍的范围、进一步优选为 1×10^{-3} ~ 4×10^{-2} 倍的范围。

[0223] 通过将二甲胺的质量相对于钨催化剂质量的比设为 2×10^{-5} 倍以上,除了装置、运转上的负荷降低效果以外,还可得到保持钨催化剂性能稳定的效果,通过设为0.26倍以下,可得到钨催化剂活性和环烯烃选择性的稳定化的效果。

[0224] 二甲胺的质量相对于钨催化剂质量的比可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0225] 二甲胺的质量相对于钨催化剂质量的比可以通过降低硫酸锌水溶液中的二甲胺的处置、调整钨催化剂的投入量而控制为上述数值范围。

[0226] (硫酸锌水溶液中的乙酸浓度)

[0227] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,优选使硫酸锌水溶液中的乙酸浓度为 1×10^{-3} ~100mg/L的范围。

[0228] 乙酸通过经过部分氢化的反应工序并由产物分离、其后的再循环用的单环芳香族烃的纯化工序而进行了再循环的单环芳香族烃进入反应器。

[0229] 进行了部分氢化反应的反应液中包含部分氢化的环烯烃、完全氢化的环烷烃、以及未反应的单环芳香族烃。为了对该反应液进行分离,使用作为公知的提取剂的二甲基乙酰胺。使用该二甲基乙酰胺作为提取剂时,作为分解产物,产生乙酸并在再循环的单环芳香族烃的纯化工序中无法充分分离的情况下,乙酸与前述再循环的单环芳香族烃一同混入部分氢化的反应场中。

[0230] 通过将作为反应场的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为100mg/L以下,能够抑制催化剂的反应选择性的降低。硫酸锌水溶液中的乙酸浓度优选为75mg/L以下、更优选为50mg/L以下。

[0231] 关于乙酸对催化剂的反应选择性造成的影响,认为对作为原料的单环芳香族烃、环烯烃在催化剂上吸附脱附的作用造成不良影响。反应场中,在硫酸锌水溶液这一水相中溶解的单环芳香族烃在催化剂上进行部分氢化而变为环烯烃,从催化剂脱离。认为由于存在乙酸而有如下的影响:前述乙酸修饰催化剂表面而促进单环芳香族烃的油相中的反应推进、导致环烷烃的增加,以及在水相中,直至从环烯烃变为环烷烃为止,反应产物也难以从催化剂表面脱离等。

[0232] 硫酸锌水溶液中的乙酸浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0233] 硫酸锌水溶液中的乙酸浓度可以利用离子色谱(IC)进行测定。

[0234] 作为将硫酸锌水溶液中的乙酸浓度控制为100mg/L以下的方法,可列举出将再循环的单环芳香族烃所含的乙酸浓度抑制得较低的方法。

[0235] 在再循环的单环芳香族烃与提取剂的分离中,通过适当设定蒸馏纯化条件来降低再循环的单环芳香族烃中的乙酸浓度是有效的。另外,由于乙酸是作为提取剂使用的二甲基乙酰胺的分解产物,因此使促进分解的水不进入存在二甲基乙酰胺的提取分离工序、或使分离工序中的温度不过度上升是有效的。

[0236] 但是,硫酸锌水溶液中的乙酸浓度降低有实用上的界限,若根据纯化分离的设备负荷、运转条件的负荷,则硫酸锌水溶液中的乙酸浓度优选管理为 1×10^{-3} mg/L以上,进而,若为 1×10^{-2} mg/L以上,则管理变得容易。

[0237] 第一实施方式中,硫酸锌水溶液中的乙酸由包括再循环的单环芳香族烃在内的原料进入,另一方面,该进入的乙酸并非全部蓄积在硫酸锌水溶液中,一部分与反应产物一同被取出到反应器体系外。即,通过减少进入反应场的乙酸量,能够使硫酸锌水溶液中的乙酸浓度减少。

[0238] 另一方面,为了减少由包括再循环的单环芳香族烃在内的原料进入的乙酸,需要提高再循环的单环芳香族烃的分离纯化工序的负荷、抑制作为提取剂的二甲基乙酰胺的分解的应对。进而,为了使暂时进入硫酸锌水溶液中的乙酸与反应产物一同缓慢排出而减少乙酸量,需要时间。因此,作为降低反应场的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度的方法,将硫酸锌水溶液的一部分更换为新的不含乙酸的硫酸锌水溶液的方法是有效的。

[0239] 通过新的硫酸锌水溶液的更换操作而降低在硫酸锌水溶液中暂时上升的乙酸浓度,由此,因乙酸的影响而降低的反应性恢复。即,即使硫酸锌水溶液中的乙酸浓度暂时偏离 $1 \times 10^{-3} \sim 100$ mg/L的适当范围,通过前述更换操作,也能够使乙酸浓度回到上述适当范围。

[0240] (单环芳香族烃所含的乙酸浓度)

[0241] 第一实施方式的环烯烃的制造方法中,优选使单环芳香族烃所含的乙酸浓度为 $1 \times 10^{-4} \sim 5$ mg/L的范围。

[0242] 需要说明的是,该情况下的单环芳香族烃是指在制造工序的最初使用的单环芳香族烃和再循环的单环芳香族烃均包括在内。

[0243] 单环芳香族烃中的乙酸能够通过抑制提取分离工序中的产生、将已产生的物质作为单环芳香族烃的杂质而进行去除或使其降低的分离纯化、以及使用吸附材料的降低去除、单环芳香族烃的水洗处理等来减少,能够控制为上述数值范围。

[0244] 通过将单环芳香族烃中的乙酸浓度限定为5mg/L以下,能够抑制硫酸锌水溶液中

的乙酸浓度逐渐缓慢提高的速度,防止部分氢化反应的性能降低。

[0245] 即,单环芳香族烃中的乙酸浓度优选设为5mg/L以下、更优选设为3mg/L以下、进一步优选设为1.5mg/L以下。

[0246] 另一方面,使单环芳香族烃中的乙酸浓度低于 1×10^{-4} mg/L时,用于乙酸的降低去除、低浓度管理的运转负荷、分析管理的负荷变大,因此优选将下限值设为 1×10^{-4} mg/L以上,通过设为 1×10^{-3} mg/L以上,可降低分离纯化的运转负荷、分析负荷。

[0247] 单环芳香族烃所含的乙酸浓度通过向所测定的芳香族烃试样中加入水并浓缩提取、将该提取水用离子色谱分析进行测定而求出,此外,1mg/L以上的浓度的样品可以使用气相色谱(GC)进行分析。

[0248] (乙酸的质量相对于钨催化剂质量的比)

[0249] 第一实施方式中环烯烃的制造方法中,在硫酸锌水溶液中,优选将乙酸的质量相对于钨催化剂质量的比设为 $3 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ 倍的范围。更优选为 $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ 倍、进一步优选为 $1 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ 倍、进一步优选为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 倍、更进一步优选为 $3 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 倍。硫酸锌水溶液中的乙酸质量相对于钨催化剂质量的比可以以硫酸锌水溶液中的乙酸量(mg/L)相对于反应液中的全部固体成分催化剂浓度(mg/L)的比的形式算出。

[0250] 第一实施方式中,作为通过单环芳香族烃的部分氢化反应来制造环烯烃的催化剂,使用钨催化剂。

[0251] 钨在硫酸锌水溶液中承担吸附单环芳香族烃和氢并以环烯烃的形式使其脱附的作用。在这样的作用中,若乙酸进入硫酸锌水溶液中,则会抑制钨催化剂的反应性。因此,乙酸量优选为对钨催化剂的反应抑制不产生影响的范围,优选对作为反应场中存在的乙酸的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、再循环的单环芳香族烃所含的乙酸浓度、以及相对于催化剂的乙酸浓度进行管理。需要说明的是,硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、相对于催化剂的乙酸浓度上升到优选范围以上的情况下,若通过反应场的硫酸锌水溶液的更换而回到优选范围,则能够使钨催化剂的反应性恢复。

[0252] (第一实施方式中的环烯烃的制造方法的优选方式)

[0253] 第一实施方式中的环烯烃的制造方法中,具有:

[0254] 在前述硫酸锌水溶液中,利用氢使前述单环芳香族烃进行部分氢化反应的反应工序;

[0255] 在前述反应工序后,利用含有含氮化合物的溶剂提取未反应的前述单环芳香族烃的提取工序;

[0256] 使所提取的前述单环芳香族烃接触0.05~1体积倍的水的水洗工序;以及

[0257] 将水洗后的单环芳香族烃供于前述反应工序的循环工序,

[0258] 前述反应工序中,优选将前述硫酸锌水溶液中的二甲胺的含量控制为40~1700mg/L,且将二甲胺的质量相对于前述钨催化剂的质量的比控制为 $8 \times 10^{-4} \sim 6 \times 10^{-2}$ 倍。

[0259] 由此,能够维持部分氢化反应的催化剂活性、环烯烃的选择性高,且催化剂再生后也维持催化剂活性、环烯烃选择性高。通过使催化剂活性稳定化,在长时间地制造环烯烃时能够减少进行更换催化剂、追加未使用的催化剂等繁杂的操作的次数,能够有效地抑制环烯烃的选择性降低,能够高效且稳定地长时间制造环烯烃。

[0260] 硫酸锌水溶液中的二甲胺的含量可以通过如下方式而控制为上述数值范围:调整

通过再循环的单环芳香族烃而进入反应器的二甲胺的蒸馏分离性能;调整将进入反应器前的单环芳香族烃中的氮成分去除的设备的条件;调整成为二甲胺的产生源的提取分离工序的条件;以及将包含二甲胺的硫酸锌水溶液取出到反应体系外并向反应器中补充新的硫酸锌水溶液等。

[0261] 前述水洗工序中接触的水相对于前述单环芳香族烃优选为0.05~0.8体积倍、更优选为0.08~0.6体积倍。

[0262] 二甲胺的质量相对于钨催化剂质量的比可以通过降低硫酸锌水溶液中的二甲胺的处置、调整钨催化剂的投入量而控制为上述数值范围。

[0263] (第二实施方式的环烯烃的制造方法)

[0264] 第二实施方式的环烯烃的制造方法(以下有时简记为本实施方式)涉及在钨催化剂的存在下、在硫酸锌水溶液中利用氢使单环芳香族烃进行部分氢化反应来制造环烯烃的方法。

[0265] 第二实施方式中,将前述硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 $1 \times 10^{-3} \sim 100\text{mg/L}$,进行部分氢化反应。

[0266] 根据第二实施方式,能够维持部分氢化反应的催化剂活性、环烯烃的选择性高,且催化剂再生后也维持催化剂活性、环烯烃选择性高。通过使催化剂性能稳定化,在长时间地制造环烯烃时能够减少进行更换催化剂、追加未使用的催化剂等繁杂的操作的次数,能够有效地抑制环烯烃的选择性降低,能够高效且稳定地长时间制造环烯烃。

[0267] (单环芳香族烃)

[0268] 第二实施方式的环烯烃的制造方法中,使用单环芳香族烃作为原料。

[0269] 作为单环芳香族烃,不限于以下,例如可列举出苯、甲苯、以及二甲苯等被碳数1~4的烷基取代的苯,可以使用与上述第一实施方式相同的物质。

[0270] (氢压力)

[0271] 第二实施方式中,从与上述第一实施方式相同的观点出发,利用氢进行部分氢化反应时的氢压力通常为1~20MPa、优选为2~7MPa。

[0272] (反应时的温度)

[0273] 部分氢化反应时的温度从与上述第一实施方式相同的观点出发,通常为50~250℃、优选为100~200℃。

[0274] (钨催化剂)

[0275] 第二实施方式中,在钨催化剂的存在下进行单环芳香族烃的部分氢化反应。

[0276] 钨催化剂优选为包含预先将各种钨化合物还原而得到的金属钨的催化剂,可以使用与上述第一实施方式使用的钨催化剂相同的物质。

[0277] (硫酸锌水溶液)

[0278] 第二实施方式的环烯烃的制造方法中的单环芳香族烃的部分氢化反应在硫酸锌水溶液中进行。作为硫酸锌水溶液,可以使用与上述第一实施方式中使用的硫酸锌水溶液相同的材料。需要说明的是,第二实施方式中,将硫酸锌水溶液中的乙酸浓度限定为规定的数值范围。关于所述乙酸浓度,在后进行说明。

[0279] <硫酸锌水溶液中的乙酸浓度>

[0280] 第二实施方式的环烯烃的制造方法中,将硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 1×10^{-3}

~ 100mg/L的范围。

[0281] 乙酸通过作为原料的单环芳香族烃而进入反应器。特别是通过经过部分氢化反应工序并由产物分离、其后的再循环用的单环芳香族烃的纯化工序而进行了再循环的单环芳香族烃进入反应器。

[0282] 进行了部分氢化反应的反应液中包含部分氢化的环烯烃、完全氢化的环烷烃、以及未反应的单环芳香族烃。为了对该反应液进行分离,使用作为公知的提取剂的二甲基乙酰胺。使用该二甲基乙酰胺作为提取剂时,作为分解产物,产生乙酸并在再循环的单环芳香族烃的纯化工序中无法充分分离的情况下,乙酸与再循环的单环芳香族烃一同混入部分氢化的反应场中。

[0283] 通过将作为反应场的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为100mg/L以下,能够抑制催化剂的反应选择性的降低。硫酸锌水溶液中的乙酸浓度优选为75mg/L以下、更优选为50mg/L以下。

[0284] 关于乙酸对催化剂的反应选择性造成的影响,认为对作为原料的单环芳香族烃、环烯烃在催化剂上吸附脱附的作用造成不良影响。氢化反应场中,在硫酸锌水溶液这一水相中溶解的单环芳香族烃在催化剂上进行部分氢化而变为环烯烃,从催化剂脱离。认为由于存在乙酸而有如下的影响:前述乙酸修饰催化剂表面而促进单环芳香族烃的油相中的反应推进、导致环烷烃的增加,以及在水相中,直至从环烯烃变为环烷烃为止,反应产物也难以从催化剂表面脱离等。

[0285] 硫酸锌水溶液中的乙酸浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0286] 硫酸锌水溶液中的乙酸浓度可以利用离子色谱(IC)进行测定。

[0287] 作为将硫酸锌水溶液中的乙酸浓度抑制为100mg/L以下的方法,可列举出将再循环的单环芳香族烃所含的乙酸浓度抑制得较低的方法。

[0288] 在再循环的单环芳香族烃与提取剂的分离工序中,通过适当设定蒸馏纯化条件来降低再循环的单环芳香族烃中的乙酸浓度是有效的。另外,为了减少蒸馏纯化中产生的乙酸,应用如下方法也是有效的:使用提取剂的二甲基乙酰胺的纯化塔,并使乙酸与其它杂质一同从提取分离工序中排出到体系外的方法;使用水洗塔来减少再循环的单环芳香族烃中的乙酸的方法。进而,由于乙酸是作为提取剂使用的二甲基乙酰胺的分解产物,因此使促进分解的水不进入存在二甲基乙酰胺的提取分离工序、研究使得分离工序中的温度不过度上升也是有效的。

[0289] 但是,硫酸锌水溶液中的乙酸浓度降低有实用上的界限,若根据纯化分离的设备负荷、运转条件的负荷,则硫酸锌水溶液中的乙酸浓度优选管理为 1×10^{-3} mg/L以上,进而,若为 1×10^{-2} mg/L以上,则管理变得容易。

[0290] (硫酸锌水溶液的一部分更换)

[0291] 第一实施方式中,硫酸锌水溶液中的乙酸由包括再循环的单环芳香族烃在内的原料进入,另一方面,该进入的乙酸并非全部蓄积在硫酸锌水溶液中,而是一部分与反应产物一同被取出到反应器体系外。即,通过减少进入反应场的乙酸量,能够使硫酸锌水溶液中的乙酸浓度减少。

[0292] 另一方面,为了减少由包括再循环的单环芳香族烃在内的原料进入的乙酸,需要提高再循环的单环芳香族烃的分离纯化工序的负荷、抑制作为提取剂的二甲基乙酰胺的分

解的应对。进而,为了使暂时进入硫酸锌水溶液中的乙酸与反应产物一同缓慢减少,需要时间。因此,作为降低反应场的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度的方法,将硫酸锌水溶液的一部分更换为新的硫酸锌水溶液、即不含乙酸的硫酸锌水溶液的方法是有效的。

[0293] 通过新的硫酸锌水溶液的更换操作而降低在硫酸锌水溶液中暂时上升的乙酸浓度,由此,因乙酸的影响而降低的反应性恢复。即,即使硫酸锌水溶液中的乙酸浓度暂时偏离 $1 \times 10^{-3} \sim 100\text{mg/L}$ 的适当范围,通过前述更换操作,也能够使乙酸浓度回到上述适当范围。

[0294] (单环芳香族烃所含的乙酸浓度)

[0295] 第二实施方式的环烯烃的制造方法中,优选使单环芳香族烃所含的乙酸浓度为 $1 \times 10^{-4} \sim 5\text{mg/L}$ 的范围。

[0296] 需要说明的是,该情况下的单环芳香族烃是指在制造工序的最初使用的单环芳香族烃和再循环的单环芳香族烃均包括在内。

[0297] 单环芳香族烃中的乙酸能够通过抑制再循环的单环芳香族烃的提取分离工序中的产生、将已产生的乙酸作为单环芳香族烃的杂质而进行去除或使其降低的分离纯化、以及使用吸附材料的降低去除、单环芳香族烃的水洗处理等来减少,能够控制为上述数值范围。

[0298] 通过将单环芳香族烃中的乙酸浓度限定为 5mg/L 以下,能够防止存在钨催化剂的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度逐渐缓慢提高,能够将硫酸锌水溶液中的乙酸浓度设为 100mg/L 以下,能够防止部分氢化反应的性能降低。

[0299] 即,单环芳香族烃中的乙酸浓度优选设为 5mg/L 以下、更优选设为 3mg/L 以下、进一步优选设为 1.5mg/L 以下。

[0300] 另一方面,使单环芳香族烃中的乙酸浓度低于 $1 \times 10^{-4}\text{mg/L}$ 时,用于乙酸的降低去除、低浓度管理的运转负荷、分析管理的负荷变大,因此优选将下限值设为 $1 \times 10^{-4}\text{mg/L}$ 以上,通过设为 $1 \times 10^{-3}\text{mg/L}$ 以上,可进一步降低分离纯化的运转负荷、分析负荷。

[0301] 单环芳香族烃中的乙酸浓度可以通过后述实施例中进行记载的方法进行测定。

[0302] (乙酸质量相对于钨催化剂质量的比)

[0303] 第二实施方式的环烯烃的制造方法中,作为通过单环芳香族烃的部分氢化反应来制造环烯烃的催化剂,使用钨催化剂。

[0304] 第二实施方式中,优选将硫酸锌水溶液中的、乙酸质量相对于钨催化剂质量的比设为 $3 \times 10^{-9} \sim 2.5 \times 10^{-3}$ 倍的范围。更优选为 $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ 倍、进一步优选为 $1 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ 倍、进一步更优选为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 倍。

[0305] 乙酸质量相对于钨催化剂质量的比可以通过后述实施例中进行记载的方法算出。

[0306] 单环芳香族烃的部分氢化反应通过钨催化剂在硫酸锌水溶液中吸附单环芳香族烃和氢并形成环烯烃、前述环烯烃从催化剂脱离而进行。在这样的反应中,若乙酸进入硫酸锌水溶液中,则会抑制钨催化剂的吸附脱附特性,反应性逐渐降低。

[0307] 因此,硫酸锌水溶液中的乙酸浓度优选处于对钨催化剂的反应抑制不产生影响的范围,需要对作为反应场的硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、再循环的单环芳香族烃所含的乙酸浓度、以及乙酸质量相对于钨催化剂质量的比进行管理。

[0308] 需要说明的是,硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、乙酸质量相对于钨催化剂质量的比

成为优选范围以上的情况下,若通过进行反应场的硫酸锌水溶液的更换而回到优选范围,则能够使钌催化剂的反应性恢复。

[0309] (第二实施方式中的环烯烃的制造方法的优选方式)

[0310] 第二实施方式中的环烯烃的制造方法中,具有:

[0311] 在前述硫酸锌水溶液中,利用氢使前述单环芳香族烃进行部分氢化反应的反应工序;

[0312] 在前述反应工序后,利用含有含氮化合物的溶剂提取未反应的前述单环芳香族烃的提取工序;

[0313] 使所提取的前述单环芳香族烃接触0.05~1体积倍的水的水洗工序;以及

[0314] 将水洗后的单环芳香族烃供于前述反应工序的循环工序,

[0315] 前述反应工序中,优选将前述硫酸锌水溶液中的、乙酸的质量相对于前述钌催化剂的质量的比控制为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ 倍。

[0316] 由此,能够维持部分氢化反应的催化剂活性、环烯烃的选择性高,且催化剂再生后也维持催化剂活性、环烯烃选择性高。通过使催化剂活性稳定化,在长时间地制造环烯烃时能够减少进行更换催化剂、追加未使用的催化剂等繁杂的操作的次数,能够有效地抑制环烯烃的选择性降低,能够高效且稳定地长时间制造环烯烃。

[0317] 前述水洗工序中接触的水相对于前述单环芳香族烃优选为0.05~0.8体积倍、更优选为0.08~0.6体积倍。

[0318] 硫酸锌水溶液中的、乙酸的质量相对于钌催化剂的质量的比可以通过进行反应场的硫酸锌水溶液的更换而控制为上述数值范围。

[0319] (钌催化剂的再生)

[0320] 第一和第二实施方式的环烯烃的制造方法中,可以将钌催化剂的一部分或全部进行再生并再利用。

[0321] 通过将钌催化剂的一部分或全部进行再生并再利用,能够抑制催化剂的活性和环烯烃选择性的降低。

[0322] 通过将钌催化剂的一部分或全部进行再生,可得到去除催化剂反应表面的成为中毒成分的物质,可得到将使用后发生变化的催化剂的活性再生的效果。

[0323] 需要说明的是,从提高再生效率、延长催化剂寿命的观点出发,所再生的钌催化剂特别优选为含氧化锆的钌催化剂。

[0324] 在第一和第二实施方式的环烯烃的制造方法中,作为需要控制硫酸锌水溶液中的存在量的物质,可列举出含氮成分、特别是二甲胺,以及乙酸。认为它们与降低反应性能的物质产生相关、会使催化反应表面中毒、变质。

[0325] 特别是连续进行单环芳香族烃的部分氢化反应时,使硫酸锌水溶液中存在的钌催化剂中毒或变质的物质有随着时间的经过而与钌催化剂的表面牢固地结合并难以脱离、去除的倾向。另外,钌催化剂成分的聚集化也逐渐推进,如果在其中存在使其中毒或变质的物质,则有被吸收至钌催化剂成分的聚集化而从催化剂表面的脱离、去除变得越来越困难的倾向。

[0326] 通过催化剂的再生处理,能够使如上述那样的与催化剂表面牢固地结合的、使催化剂中毒或变质的物质脱离、去除,能够抑制催化剂的聚集化,能够使聚集化的催化剂成分

再分散,将使催化剂中毒或变质的物质从催化剂表面分离,从而抑制催化剂的活性、环烯烃的选择性的降低。

[0327] 所再生的钌催化剂的量可以是全部,也可以是一部分,可以根据生产线来适当选择。另外,催化剂的再生方法可以间歇地实施,也可以连续地实施。

[0328] 将催化剂全部进行再生具有以下优点。

[0329] 即,在以间歇式进行反应的情况下,通过对总量进行再生处理,通过在基础实验中预先掌握再生条件与再生后的催化剂的活性和环烯烃选择性的关系,从而容易控制再生后的催化剂的活性和前述选择性,从该观点出发是优选的。

[0330] 另一方面,将催化剂的一部分进行再生具有以下优点。

[0331] 将催化剂的一部分进行再生时,将经再生处理的催化剂和未进行再生处理的催化剂混合并再利用。关于催化剂的活性和环烯烃选择性,优选在钌上吸附有最适量的氢和金属离子的状态,通过混合进行了再生处理这样的与钌上的急剧变化相伴的处理的催化剂和未进行再生处理的催化剂,能够形成比较温和地在钌上吸附有氢和金属离子的状态,从在长期的催化剂使用中能够平衡良好地保持活性和环烯烃选择性的观点出发是优选的。

[0332] 需要说明的是,前述一部分是指,在通过间歇式反应制造环烯烃的情况下,优选为反应中使用的催化剂的5质量%~80质量%。更优选为10质量%~60质量%。另外,作为在连续反应中将催化剂进行再生的量,实际上会根据每单位时间的催化剂性能的降低程度而变化。例如,优选在24小时内对催化剂整体的5质量%~80质量%进行再生处理。更优选为10质量%~60质量%。

[0333] 从连续反应中取出一部分或全部催化剂进行再生处理并再次返回到进行部分氢化反应的反应器中的方法没有特别限定。例如,在连续反应的情况下,有暂时停止连续反应并去除油相,将包含催化剂的液相全部再生处理后,再次开始部分氢化反应的方法,也可以不停止连续反应,一边将包含催化剂的液相部分地取出而进行再生处理,一边再填充到部分氢化反应的反应器中。

[0334] 作为连续地取出包含催化剂的液相并进行再生处理、再填充的装置和操作方法,可列举出日本专利第4397468号公报所示的方法、以及包含部分氢化反应器、带夹套的冷却器、带夹套的活性活化处理器的装置。

[0335] 作为钌催化剂的再生方法,可以使用公知的方法。

[0336] 例如可列举出:(1)使催化剂在液相中与氧接触的方法;以及(2)在比氢化反应中的氢分压低的氢分压下、且在不低于比部分氢化反应时的温度低50℃的温度的温度下保持催化剂的方法。

[0337] 上述第一种方法即(1)使催化剂在液相中与氧接触的方法中,液相的状态只要是使钌催化剂在适当的液体中以浆料状分散的状态即可,液体可以为少量,但需要至少催化剂的表面被液体覆盖。所使用的液体只要不会对钌催化剂或其载体造成不良影响即可,优选为水。

[0338] 作为使催化剂在液相中与氧接触时的氧源,可以使用氧气、空气等含有分子态氧的气体,或者使用过氧化氢这样的产生新生态氧的化合物。氧气可以直接使用,但用适当的惰性气体稀释而使用在操作上简便,是优选的。

[0339] 液相的氧浓度换算成标准状态的氧气通常为 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{NmL/mL}$ 、优选为 $1 \times 10^{-5} \sim$

0.1NmL/mL。若氧浓度为该范围,则处理时间较短即可,且能够防止催化剂表面的钨产生由急剧的氧化引起的不可逆变化。

[0340] 氧直接供给至浆料状态的液相即可。氧的最优选的供给方法是使钨催化剂分散于水中,向该分散液供给含有氧的气体。该方法的操作简便,因而优选。

[0341] 使钨催化剂的活性恢复的操作在减压下、常压下或加压下的任一条件下均可实施。

[0342] 也可以为了提高液相的氧浓度而进行加压。

[0343] 使催化剂与氧接触的操作温度可以设为0~300℃的范围,优选为30~200℃,更优选为50~150℃。

[0344] 另外,操作时间根据想要处理的催化剂的活性降低程度、作为目标的活性恢复程度来适当确定即可,通常为几分钟~几天。

[0345] 前述第二种方法即(2)通过在比氢化反应中的氢分压低、且在不低于比部分氢化反应时的温度低50℃的温度的温度下保持催化剂的再生方法在气相或液相中均可实施。

[0346] 氢分压比部分氢化反应中的氢分压低即可,但若两个氢分压之差小,则有时为了活性恢复而需要长时间,因此优选设为部分氢化反应中的氢分压的1/2以下的压力,更优选设为零或接近于零的压力。

[0347] 保持催化剂的操作温度设为不低于比部分氢化反应时的温度低50℃的温度的温度,优选为不低于低40℃的温度的温度,更优选为不低于低30℃的温度的温度。操作温度可以高于部分氢化反应时的温度,但过高时有可能在催化剂的活性位点产生不可逆的变化,因此优选选择适合于催化剂的特性的操作温度的上限。

[0348] 关于第一和第二实施方式中使用的钨催化剂的微粒,从防止催化剂的物理变性的观点出发,优选将催化剂保持在不超过250℃的温度、更优选不超过200℃的温度。另一方面,在温度低于比氢化反应时的温度低50℃的温度的情况下,为了恢复活性,有时需要显著长时间的处理。保持时间根据想要处理的催化剂的活性降低程度、作为目标的活性恢复程度来适当选择即可,通常为几分钟~几天。

[0349] 在组合上述(1)和(2)这两种钨催化剂的再生方法的情况下,可以先实施任一方法。优选先进行前述(1)的使催化剂在液相中与氧接触的方法。为了进行该活性恢复的操作,优选预先从钨催化剂中分离去除源自部分氢化反应的与催化剂共存的有机物。此处,与催化剂共存的有机物是指原料的单环芳香族烃、反应产物、副产物或杂质等。

[0350] 恢复了活性的钨催化剂适当地实施清洗、干燥操作,制成优选的形态后,在单环芳香族烃的部分氢化反应中再利用。

[0351] 通过取出钨催化剂的一部分或全部并仅实施再生处理,能够使观察到性能降低的催化剂的环烯烃活性、选择性在某种程度上恢复,但有时未必充分。通过在钨催化剂的再生处理的基础上将溶解于硫酸锌水溶液中的含氮成分、特别是二甲胺的浓度、乙酸浓度维持在适当范围,能够有效地抑制钨催化剂的活性和环烯烃选择性的降低。此外,由于能够提高钨催化剂的再生性能,因此在再生处理后也能够维持高的催化活性和环烯烃的选择性。

[0352] 关于在钨催化剂的再生处理的基础上将含氮成分、特别是二甲胺的浓度、乙酸浓度维持在适当范围从而抑制催化剂劣化的机理,认为若各成分的浓度超过适当范围而变

高,则在催化剂的再生处理中,难以进行含氮成分、乙酸从催化剂表面的脱离、去除。另外,也可认为,通过催化剂的再生处理而从催化剂表面暂时脱离的中毒物质会再次吸附在催化剂表面,反应性能再次降低。

[0353] 即,在取出钌催化剂的一部分或全部进行再生处理的方面,溶解于硫酸锌水溶液中的含氮成分也优选为0.5~3000mg/L的范围,作为二甲胺,优选为1.7~9900mg/L的范围,作为乙酸浓度,优选为 1×10^{-3} ~100mg/L的范围。

[0354] 通过使各成分的浓度维持适当范围,吸附在钌催化剂上的中毒物质、使其变质的物质容易从前述催化剂表面脱离、去除,可得到不仅短期、还能够抑制长期的催化剂的活性降低、选择性降低的效果。

[0355] (含氧化锆的钌催化剂中的锌浓度)

[0356] 在第一和第二实施方式中,优选将钌催化剂中的锌的浓度维持为0.5~3.5质量%的范围。更优选为0.5~2.5质量%、进一步优选为0.5~1.8质量%。

[0357] 钌催化剂中的锌浓度可以通过后述实施例中记载的方法进行测定。

[0358] 需要说明的是,将锌的浓度设为上述数值范围内时,从提高反应时的锌浓度的稳定性、催化剂的反应性稳定化的观点出发,特别优选为含氧化锆的钌催化剂。

[0359] 进入硫酸锌水溶液的反应场的含氮成分、二甲基乙酰胺和二甲胺显示碱性,它们进入硫酸锌水溶液中时,会成为引起锌的盐析的原因。盐析的锌会覆盖钌催化剂的反应点,降低反应活性。

[0360] 作为去除成为使催化活性降低的原因的锌的方法,可列举出在硫酸锌水溶液中添加硫酸,将盐析的锌溶解,从而抑制活性降低的方法。另外,通过催化剂的再生处理,也能够减少吸附在钌表面的锌,得到抑制催化活性降低的效果。

[0361] 另一方面,将硫酸添加到硫酸锌水溶液中、催化剂的再生处理也起到使具有提高选择性的效果的催化剂中的锌减少的作用。

[0362] 从上述观点出发,在第一和第二实施方式中,优选将钌催化剂固体成分中的锌的浓度设为上述范围。

[0363] 若使该锌的浓度低于0.5质量%,则环烯烃的选择性降低。另外,若超过3.5质量%,则活性降低,表现出因锌浓度过高而造成的反应抑制影响等的影响,由此有环烯烃的选择性降低的倾向。

[0364] 即,从稳定地保持催化剂的活性和环烯烃的选择性的观点出发,在含氮成分、二甲基乙酰胺和二甲胺进入硫酸锌水溶液中的反应场中,优选在进行硫酸添加、催化剂的再生处理时适当管理钌催化剂中所含的锌浓度。

[0365] 实施例

[0366] 以下列举出具体的实施例和比较例对本实施方式进一步进行详细说明,但本发明不受以下实施例和比较例的任何限定。

[0367] 各种物性的评价方法如下述所示。

[0368] (第1实施例)

[0369] (硫酸锌水溶液中的氮浓度、单环芳香族烃中的氮浓度、氮质量相对于含氧化锆的钌催化剂质量的比)

[0370] 硫酸锌水溶液和单环芳香族烃中的氮浓度利用日东精工分析科技株式会社制(旧

三菱化学分析科技株式会社) TS-2100V总氮自动分析装置,通过化学发光法进行测定。

[0371] 关于氮质量相对于含氧化锆的钨催化剂质量的比,以硫酸锌水溶液中的总氮质量浓度相对于总固体催化剂的质量浓度的比(硫酸锌水溶液中的总氮浓度/硫酸锌水溶液中的总固体成分催化剂的质量浓度)的形式求出。具体而言,从反应体系内以完全混合状态取出反应液与硫酸锌水溶液和含氧化锆的钨催化剂,静置分离并使用上述分析装置测定硫酸锌水溶液中的总氮浓度,含氧化锆的钨催化剂的质量浓度利用过滤干燥处理并以硫酸锌水溶液中的固体成分浓度的形式求出,由此算出氮质量相对于含氧化锆的钨催化剂质量的比。

[0372] (硫酸锌水溶液中的二甲胺浓度、单环芳香族烃中的二甲胺浓度、二甲胺的质量相对于含氧化锆的钨催化剂质量的比)

[0373] 使用Tosoh Techno-System的IC-2010离子色谱装置测定硫酸锌水溶液中的二甲胺的浓度。

[0374] 单环芳香族烃中的二甲胺的浓度使用岛津制作所制GC-2014带FID检测器的气相色谱进行测定。

[0375] 另外,二甲胺的质量相对于含氧化锆的钨催化剂质量的比与相对于催化剂的氮浓度的算出方法同样地,根据从反应体系取出的硫酸锌水溶液中的二甲胺的测定浓度与含氧化锆的钨催化剂的固体成分浓度算出。

[0376] (含氧化锆的钨催化剂中的锌浓度)

[0377] 含氧化锆的钨催化剂中的锌浓度利用理学公司制ZSX Primus II荧光分析装置进行测定。

[0378] 在少量样品的分析中,使用有害金属测定用的盐酸将含氧化锆的钨催化剂溶解,使用日立高新技术制SPS3520UV-DD的ICP装置测定溶液中溶解的锌浓度。

[0379] (钨的平均微晶直径)

[0380] 钨的平均微晶直径根据由岛津制作所制XRD-6100X射线衍射装置得到的钨金属的衍射角(2θ) 44° 的衍射峰的扩展,通过谢乐公式求出。

[0381] (苯的转化率和环己烯的选择率)

[0382] 向1L的高压釜反应器中投入催化剂和氢,设定温度和氢压力,然后一次性投入规定量的作为单环芳香族烃的苯。在规定的反应温度、氢气压力下进行基于间歇方式的反应评价。

[0383] 基于间歇方式的反应也称为分批式反应,是将含有催化剂的硫酸锌水溶液投入高压釜中,在经过规定的温度、压力、时间的设定的基础上,在反应开始时投入一次原料苯,反应结束后回收全部量的方式。

[0384] 苯投入后,将反应液取出一部分,通过使用了带FID检测器的气相色谱仪(岛津制作所制GC-2014)的分析,基于实验的浓度分析值,通过以下所示的计算式(1)、(2)采取经时的反应转化率和选择率,进而通过分析数据标绘,求出转化率50%的选择率。

[0385] 另外,另一方面,进行基于在4L的连续槽型反应器(CSTR)中投入催化剂、连续投入苯和氢并观察反应经过的连续流通方式的反应评价。基于连续流通方式的反应是将原料苯连续地投入反应器中并将反应的产物连续地从反应器取出的方式,能够长期地在一定条件下连续地进行反应。除了温度、压力、催化剂量以外,还可以通过控制苯流量来调整苯转化

率,求出此时的环己烯的选择率。

[0386] 在本实施例中,将苯转化率设定为大致50%,与间歇式同样地,通过使用了带FID检测器的气相色谱仪(岛津制作所制GC-2014)的分析,基于实验的浓度分析值,通过下述所示的计算式(1)、(2)求出苯转化率和环己烯的选择率。

[0387] 需要说明的是,连续槽型反应器中的反应性能理论上低于用间歇式反应器求得的反应选择率,但由于生产效率高,因此工业生产以该连续槽型反应形式进行。由于各自的评价价值不同,因此将间歇式评价的实施例汇总于表1,将基于连续流通方式的实施例汇总于表2。

$$\text{苯的转化率(\%)} = \frac{\text{通过反应消耗的苯的摩尔数}}{\text{对反应供给的苯的摩尔数}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{环己烯的选择率(\%)} = \frac{\text{通过反应生成的环己烯的摩尔数}}{\text{通过反应生成的环己烯的摩尔数} + \text{通过反应生成的环己烷的摩尔数}} \times 100 \quad (2)$$

[0389] (实施例1-1)

[0390] (催化剂的制备)

[0391] 在加温至80℃的蒸馏水500mL中,一边搅拌一边加入氯化钨水合物(含有钨40质量%)20g和氯化锌8g并溶解。向其中添加5N的氢氧化钠水溶液100mL,进一步在80℃下继续搅拌2小时,得到黑色沉淀的固体物。将含有前述固体物的液体冷却、过滤,将回收的固体物投入到1N的氢氧化钠水溶液500mL中,反复进行3次碱清洗和过滤操作,其后,进一步使用蒸馏水500mL反复进行水洗、过滤5次。接着,将前述固体物加入预先准备的放有硫酸锌水溶液的量筒中,制成调整为0.62mol/L的硫酸锌浓度的液体500mL,投入1L的高压釜中。进一步添加氧化锆粉末45g,设置1L的高压釜,一边搅拌一边升温、升压,以温度150℃的氢5MPa实施5小时的还原处理。

[0392] 然后,将1L高压釜冷却,将包含经还原的含有氧化锆的钨催化剂的液体取出到烧杯中,静置后,进行通过倾析去除上清液的操作。进一步加入蒸馏水并搅拌、静置,将倾析、上清液交换的操作重复5次,采取以干燥质量换算计为52.8g的、湿的含有氧化锆的钨催化剂。

[0393] 含氧化锆的钨催化剂的钨的平均微晶直径为4.6nm。

[0394] (苯的部分氢化)

[0395] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述含氧化锆的钨催化剂、且调整为二甲胺浓度45mg/L、硫酸锌浓度0.62mol/L的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0396] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0397] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0398] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0399] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、氮质量相对于投入的含氧化锆的钨催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0400] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0401] (实施例1-2)

[0402] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述实施例1-1中制备的含氧化锆的钨催化剂和40质量%二甲胺1.15g、且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0403] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0404] 接着,将高压釜降温、脱压、开放,加入96质量%硫酸0.52g,再次压入氢,在145℃、总压5MPa下搅拌1小时后,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0405] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0406] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、氮质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0407] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0408] (实施例1-3)

[0409] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述实施例1-1中制备的含氧化锆的钨催化剂和40质量%二甲胺3.03g、且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0410] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0411] 接着,将高压釜降温、脱压、开放,加入96质量%硫酸1.5g,再次压入氢,在145℃、总压5MPa下搅拌1小时后,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0412] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0413] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、氮质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0414] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0415] (实施例1-4)

[0416] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述实施例1-1中制备的含氧化锆的钨催化剂和40质量%二甲胺6.08g、且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0417] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0418] 接着,将高压釜降温、脱压、开放,加入96质量%硫酸2.81g,再次压入氢,在145℃、总压5MPa下搅拌1小时后,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0419] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相

的组成而得的结果求出。

[0420] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、氮质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0421] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0422] (比较例1-1)

[0423] 回收以干燥质量换算计为53.1g的、与前述实施例1-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂。

[0424] 将包含前述含氧化锆的钨催化剂12g和40质量%二甲胺19.56g、且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体280mL投入1L的高压釜。

[0425] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0426] 接着,将高压釜降温、脱压、开放,加入96质量%硫酸8.73g,再次压入氢,在145℃、总压5MPa下搅拌1小时后,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0427] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0428] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、氮质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0429] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0430] (比较例1-2)

[0431] 从高压釜中取出前述实施例1-4中反应的含氧化锆的钨催化剂和反应液,去除反应液中的芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0432] 在完全混合状态下采取前述催化剂浆料240mL,加入40质量%二甲胺10.67g,投入1L的高压釜。

[0433] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0434] 接着,将高压釜降温、脱压、开放,加入96质量%硫酸4.71g,再次压入氢,在145℃、总压5MPa下搅拌1小时后,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯120mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0435] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0436] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0437] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0438] (比较例1-3)

[0439] 从高压釜中取出前述比较例1-2中反应的含氧化锆的钨催化剂和反应液,去除反应液中的芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0440] 在完全混合状态下采取前述催化剂浆料220mL,加入96质量%硫酸0.061g,投入至1L的高压釜。

[0441] 再次压入氢,在145℃、总压5MPa下搅拌1小时后,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯110mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0442] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0443] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0444] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0445] (实施例1-5)

[0446] 从高压釜中取出前述比较例1-1中反应的含氧化锆的钨催化剂和反应液,去除反应液中的芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0447] 在完全混合状态下采取前述催化剂浆料240mL,静置而使催化剂固体成分沉降后,去除上清液140mL,重新加入0.62mol/L的硫酸锌水溶液,定容至280mL。

[0448] 接着,将前述催化剂浆料搅拌5分钟,静置而使催化剂固体成分沉降后,去除上清液180mL,重新加入0.62mol/L的硫酸锌水溶液并定容至280mL,将该操作重复2次。

[0449] 然后,将该处理后的催化剂浆料280mL投入1L高压釜中,边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂的前处理。

[0450] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0451] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0452] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0453] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表1。

[0454] [表1]

[0455]

		总氮浓度		二甲胺 (DMA) 浓度		环己烯 选择率 (%)	催化剂中的Zn浓度 (质量%)
		硫酸锌水溶液中的 浓度 (mg/L)	氮质量相对于催化剂 质量的比 (倍)	硫酸锌水溶液中的浓度 (mg/L)	二甲胺质量相对于 催化剂质量的比 (倍)		
实施例 1-1	在反应前催化剂浆料中添加DMA	14	3.3×10^{-4}	45	1.1×10^{-3}	84.8	1.60
实施例 1-2	在反应前催化剂浆料中添加DMA	502	1.2×10^{-2}	1649	3.8×10^{-2}	84.5	1.50
实施例 1-3	在反应前催化剂浆料中添加DMA	1303	3.0×10^{-2}	4325	0.10	84.5	0.69
实施例 1-4	在反应前催化剂浆料中添加DMA	2657	6.2×10^{-2}	8685	0.20	83.7	0.73
比较例 1-1	在反应前催化剂浆料中添加DMA	8504	0.20	27938	0.65	78.3	1.05
比较例 1-2	将实施例1-4的反应液中的油分去除, 追加投入DMA	7796	0.19	25560	0.63	78.0	0.86
比较例 1-3	在比较例1-2的催化剂浆料中添加 硫酸	7768	0.24	25468	0.79	76.1	0.42
实施例 1-5	将比较例1-1的反应液中的油分去除, 更换一部分硫酸锌水溶液	387	1.1×10^{-2}	1269	3.5×10^{-2}	84.6	1.01

[0456] (实施例1-6)

[0457] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例1-1同样的方法制备的含氧

化锆的钨催化剂且硫酸锌浓度为0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0458] 该连续槽型反应器具有油水分离槽作为附属槽,在内面施加有特氟龙(注册商标)涂层。

[0459] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给含有0.1mg/L的二甲胺的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0460] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。

[0461] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。

[0462] 从反应开始起22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0463] 另外,从设置于槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0464] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0465] (实施例1-7)

[0466] 继续实施例1-6的反应,从反应开始起116hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。其结果,反应成绩为苯转化率45.7%、环己烯选择率78.8%。

[0467] 相对于反应时间22hr的反应成绩,苯转化率降低,因此以50%的苯转化率为基准降低苯的供给速度,确保2小时稳定时间后,再次采取反应液,求出反应成绩。

[0468] 另外,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0469] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0470] (实施例1-8)

[0471] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例1-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0472] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给含有10mg/L的二甲胺的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0473] 从反应开始起20hr后,通过反应体系内的补充水的供给管线向反应器中投入96质量%的硫酸0.3g,在22hr后采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0474] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0475] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0476] (实施例1-9)

[0477] 继续前述实施例1-8的反应,从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例1-8中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。

[0478] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0479] 接着,在70℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。

[0480] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0481] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0482] 需要说明的是,在进行了活性恢复操作的催化剂浆料中加入96质量%的硫酸0.41g,返回反应器中。

[0483] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0484] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0485] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0486] (实施例1-10)

[0487] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例1-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0488] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给含有50mg/L的二甲胺的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0489] 从反应开始起20hr后,通过反应体系内的补充水的供给管线向反应器中投入96质量%的硫酸1.5g,22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0490] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0491] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0492] (实施例1-11)

[0493] 继续前述实施例1-10的反应,从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例1-10中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到槽型流通反应器中。

[0494] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0495] 接着,在70℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。

[0496] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0497] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使

进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0498] 需要说明的是,在进行了活性恢复操作的催化剂浆料中加入96质量%硫酸2.1g,返回反应器中。

[0499] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率反应选择性。

[0500] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0501] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0502] (实施例1-12)

[0503] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例1-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0504] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给含有100mg/L的二甲胺的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0505] 从反应开始起20hr后,通过反应体系内的补充水的供给管线向反应器中投入96质量%的硫酸3g,22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0506] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0507] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0508] (实施例1-13)

[0509] 继续实施例1-12的反应,从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例1-10中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。

[0510] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0511] 接着,在50℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。

[0512] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0513] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0514] 需要说明的是,在进行了活性恢复操作的催化剂浆料中加入96质量%硫酸4g,返回反应器中。

[0515] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0516] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化

锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0517] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0518] (比较例1-4)

[0519] 继续前述实施例1-13的反应,取出包含反应液的催化剂浆料400mL,使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料400mL返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0520] 需要说明的是,在进行了活性恢复操作的催化剂浆料中加入96质量%硫酸3.26g,返回反应器中。

[0521] 从反应开始起310hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0522] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0523] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0524] (比较例1-5)

[0525] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例1-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂且调整为硫酸锌浓度0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0526] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给含有200mg/L的二甲胺的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0527] 从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与实施例1-1中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。

[0528] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0529] 接着,在50℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。

[0530] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0531] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0532] 需要说明的是,实施共计3次在进行了活性恢复操作的催化剂浆料中加入96质量%硫酸8.1g并返回反应器中的操作。

[0533] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0534] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0535] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0536] (实施例1-14)

[0537] 继续比较例1-5的反应,反应开始120hr以后切换为二甲胺为0.1mg/L的苯。进而,

取出包含反应液的催化剂浆料400mL,使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料400mL返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0538] 需要说明的是,反应开始120hr以后返回反应器的催化剂浆料使用进行了处理直至检测不到从反应器取出的液体中混入的氮浓度的浆料。具体而言,与比较例1-5同样地处理至感觉不到芳香族烃成分的异味的程度,进行包含氧的氮处理。接着,在室温下反复进行倾析、上清液去除并加入新制作的0.62mol/L的硫酸锌水溶液的操作,降低氮浓度。然后,将经处理的催化剂浆料400mL升温至140℃,将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa并进行4小时搅拌,确保进行了恢复操作的催化剂浆料,在催化剂投入时使用。

[0539] 从反应开始起310hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0540] 另外,从设置于槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的氮浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0541] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表2。

[0542] [表2]

[0543]

		总氮浓度			二甲胺 (DMA) 浓度			反应时间 (Hr)	苯转化率 (%)	环己烯选择率 (%)	催化剂中的Zn浓度 (质量%)
		硫酸锌水溶液中的浓度 (mg/L)	原料苯中的浓度 (mg/L)	氮质量相对于催化剂质量的比 (倍)	硫酸锌水溶液中的浓度 (mg/L)	原料苯中的浓度 (mg/L)	二甲胺质量相对于催化剂质量的比 (倍)				
实施例1-6	在原料苯中添加DMA	0.64	0.03	1.5×10^{-5}	2.06	0.1	4.9×10^{-5}	22	51.2	75.3	1.55
实施例1-7	实施例1-6的反应时间延长	3.4	0.03	8.2×10^{-5}	10.9	0.1	2.6×10^{-4}	118	50.6	75.8	1.42
实施例1-8	在原料苯中添加DMA	64	3.0	1.5×10^{-3}	206	10	4.9×10^{-3}	22	52.5	74.6	1.37
实施例1-9	实施例1-8的反应时间延长	270	3.0	4.9×10^{-3}	869	10	1.6×10^{-2}	118	52.0	75.3	1.23
实施例1-10	在原料苯中添加DMA	321	15	7.7×10^{-3}	1033	50	2.5×10^{-2}	22	51.7	74.4	1.28
实施例1-11	实施例1-10的反应时间延长	1350	15	2.4×10^{-2}	4346	50	7.8×10^{-2}	118	52.6	74.9	0.70
实施例1-12	在原料苯中添加DMA	642	30	1.5×10^{-2}	2067	100	5.0×10^{-2}	22	52.4	74.1	1.31
实施例1-13	实施例1-12的反应时间延长	2701	30	4.9×10^{-2}	8696	100	0.16	118	50.8	73.7	1.10
比较例1-4	实施例1-13的反应时间延长	6904	30	0.12	22228	100	0.40	310	51.3	68.7	0.84
比较例1-5	在原料苯中添加DMA	5402	61	9.7×10^{-2}	17392	200	0.31	118	51.5	69.2	0.88
实施例1-14	更换一部分比较例1-4的硫酸锌水溶液	217	0.03	0.4	699	0.1	1.3×10^{-2}	310	50.9	74.2	0.82

[0544] (第2实施例)

[0545] (乙酸浓度)

[0546] <硫酸锌水溶液中的乙酸浓度>

[0547] 硫酸锌水溶液中的乙酸浓度利用Tosoh Techno-System的IC-2010离子色谱装置进行测定。

[0548] 其中,在乙酸浓度为1mg/L以下时,通过用投入硫酸锌水溶液中的乙酸量减去因溶解于单环芳香族烃和反应液中而未保持在硫酸锌水溶液中的乙酸量来求出。

[0549] 具体而言,通过下述式求出。

[0550] (硫酸锌水溶液中的乙酸量) = (进入硫酸锌水溶液中的乙酸量) - (从硫酸锌水溶液中取出的乙酸量)

[0551] 前述式中,(进入硫酸锌水溶液中的乙酸量)是指作为原料的苯等单环芳香族烃中的乙酸量。

[0552] 另外,(从硫酸锌水溶液中取出的乙酸量)是指反应后的油相(单环芳香族烃反应液)中的乙酸量。

[0553] <单环芳香族烃、单环芳香族烃的反应液(反应后的油相)中的乙酸浓度>

[0554] 另外,单环芳香族烃(苯)、和单环芳香族烃的反应液中的乙酸浓度的分析利用岛津制作所制GC-2014气相色谱装置进行测定。

[0555] 单环芳香族烃和反应液的乙酸浓度为0.5ppm以下时,向测定试样中加水并进行提取浓缩,根据基于分配比的标准曲线实施测定试样的分析。

[0556] (乙酸质量相对于含氧化锆的钨催化剂质量的比)

[0557] 乙酸质量相对于含氧化锆的钨催化剂质量的比以硫酸锌水溶液中的乙酸浓度(mg/L)相对于反应液中的全部固体成分催化剂浓度(mg/L)的比率的形式求出。

[0558] 具体而言,从反应体系内以完全混合状态取出反应液和硫酸锌水溶液、以及催化剂,静置分离并使用上述分析装置测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度,关于催化剂,通过过滤干燥处理以硫酸锌水溶液中的固体成分浓度的形式求出,由此算出乙酸质量相对于催化剂质量的比。

[0559] (催化剂固体成分中的锌浓度)

[0560] 催化剂固体成分中的锌浓度利用理学公司制ZSX Primus II荧光分析装置进行测定。

[0561] 在少量样品的分析时,使用有害金属测定用的盐酸将催化剂固体成分溶解,使用日立高新技术制SPS3520UV-DD的ICP装置测定溶液中溶解的锌浓度。

[0562] (钨的平均微晶直径)

[0563] 钨的平均微晶直径根据由岛津制作所制XRD-6100X射线衍射装置得到的钨金属的衍射角(2 θ)44°的衍射峰的扩展,通过谢乐公式求出。

[0564] (苯的转化率和环己烯的选择率)

[0565] 向1L的高压釜反应器中投入催化剂和氢,设定温度和氢压力,然后一次性投入规定量的作为单环芳香族烃的苯。在规定的反应温度、氢气压力下进行基于间歇方式的反应评价。

[0566] 基于间歇方式的反应也称为分批式反应,是将含有催化剂的硫酸锌水溶液投入高压釜中,在经过规定的温度、压力、时间的设定的基础上,在反应开始时投入一次原料苯,反应结束后回收全部量的方式。苯投入后,将反应液取出一部分,通过使用了带FID检测器的

气相色谱仪(岛津制作所制GC-2014)的分析,基于实验的浓度分析值,通过下述所示的计算式(1)、(2)采取经时的反应转化率和选择率,进而通过分析数据标绘,求出转化率50%的选择率。

[0567] 另外,进行基于在4L的槽型反应器中投入催化剂、连续投入苯和氢并观察反应经过的流通方式的反应评价。基于流通方式的反应是将原料苯连续地投入反应器中并将反应的产物连续地从反应器取出的方式,能够长期地在一定条件下连续地进行反应。除了温度、压力、催化剂量以外,还可以通过控制苯流量来调整苯转化率,求出此时的环己烯的选择率。

[0568] 在本实施例中,将苯转化率设定为大致50%,与间歇式同样地,通过使用了带FID检测器的气相色谱仪(岛津制作所制GC-2014)的分析,基于实验的浓度分析值,通过下述所示的计算式(3)、(4)求出苯转化率和环己烯的选择率。

[0569] 需要说明的是,连续槽型反应器中的反应性能理论上低于用间歇式反应器求得的反应选择率,但由于生产效率高,因此工业生产以该连续槽型反应形式进行。由于各自的评价价值不同,因此将间歇式评价的实施例汇总于表3,将基于连续流通方式的实施例汇总于表4。

$$\text{苯的转化率(\%)} = \frac{\text{通过反应消耗的苯的摩尔数}}{\text{对反应供给的苯的摩尔数}} \times 100 \quad (3)$$

[0570]

$$\text{环己烯的选择率(\%)} = \frac{\text{通过反应生成的环己烯的摩尔数}}{\text{通过反应生成的环己烯的摩尔数} + \text{通过反应生成的环己烷的摩尔数}} \times 100 \quad (4)$$

[0571] (实施例2-1)

[0572] (催化剂的制备)

[0573] 在加温至80℃的蒸馏水500mL中,一边搅拌一边加入氯化钨水合物(含有质量分数40%的钨)20g和氯化锌8g并溶解。向其中添加5N的氢氧化钠水溶液100mL,进一步在80℃下继续搅拌2小时,得到黑色沉淀的固体物。将含有前述固体物的液体冷却、过滤,将回收的固体物投入到1N的氢氧化钠水溶液500mL中,反复进行3次碱清洗和过滤操作,其后,进一步使用蒸馏水500mL进行水洗、过滤5次。接着,将前述固体物加入预先准备的放有硫酸锌水溶液的量筒中,制成调整为0.62mol/L的硫酸锌浓度的液体500mL,投入1L的高压釜中。进一步添加氧化锆粉末45g,设置1L的高压釜,一边搅拌一边升温、升压,以温度150℃的氢5Mpa实施5小时的还原处理。

[0574] 然后,将1L高压釜冷却,将包含经还原的含有氧化锆的钨催化剂的液体取出到烧杯中,静置后,进行通过倾析去除上清液的操作。进一步加入蒸馏水并搅拌、静置,将倾析、上清液交换的操作重复5次,以干燥质量换算计采取53.1g湿的含有氧化锆的钨催化剂。

[0575] 含氧化锆的钨催化剂的钨的平均微晶直径为5.1nm。

[0576] (苯的部分氢化)

[0577] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述含氧化锆的钨催化剂、且调整为乙酸浓度

5mg/L、硫酸锌浓度0.62mol/L的含有催化剂浆料的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0578] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0579] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0580] 在反应过程中,经时地从高压釜中取出反应液,利用气相色谱分析液相的组成,求出苯的转化率和环己烯的选择率。另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、乙酸质量相对于投入的含氧化锆的钨催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0581] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表3。

[0582] (实施例2-2)

[0583] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述实施例2-1中制备的含氧化锆的钨催化剂并调整为乙酸浓度80mg/L、且硫酸锌浓度0.62mol/L的含有催化剂浆料的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0584] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0585] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0586] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0587] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、乙酸质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0588] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表3。

[0589] (比较例2-1)

[0590] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述实施例2-1中制备的含氧化锆的钨催化剂、调整为乙酸浓度120mg/L且硫酸锌浓度的含有催化剂浆料的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0591] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0592] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0593] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0594] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、乙酸质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0595] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表3。

[0596] (比较例2-2)

[0597] 将包含以干燥质量换算计为12g的前述实施例2-1中制备的含氧化锆的钨催化剂并调整为乙酸浓度230mg/L、且硫酸锌浓度0.62mol/L的含有催化剂浆料的液体280mL投入1L的高压釜中。

[0598] 边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0599] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0600] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0601] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、乙酸质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钌催化剂中所含的锌的浓度。

[0602] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表3。

[0603] (比较例2-3)

[0604] 从高压釜中取出前述实施例2-2中反应的含氧化锆的钌催化剂和反应液,去除反应液中的芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0605] 在完全混合状态下采取前述催化剂浆料240mL,加入另行制备的、调整为乙酸浓度2.01g/L且硫酸锌浓度0.62mol/L而得的水溶液10mL,投入1L的高压釜。边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂浆料的反应前处理。

[0606] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0607] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0608] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、乙酸质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钌催化剂中所含的锌的浓度。

[0609] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表3。

[0610] (实施例2-3)

[0611] 从高压釜中取出前述比较例2-2中反应的含氧化锆的钌催化剂和反应液,去除反应液中的芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0612] 在完全混合状态下采取前述催化剂浆料240mL,静置而使催化剂固体成分沉降后,去除上清液140mL,重新加入0.62mol/L的硫酸锌水溶液,定容至280mL。

[0613] 接着,将前述催化剂浆料搅拌5分钟,静置而使催化剂固体成分沉降后,去除上清液180mL,重新加入0.62mol/L的硫酸锌水溶液并定容至280mL,将该操作重复2次。

[0614] 然后,将该处理后的催化剂浆料280mL投入1L高压釜中,边搅拌边将高压釜内部用氢置换,升温至145℃后,进一步压入氢,在总压5MPa下保持22小时,进行催化剂的前处理。

[0615] 接着,将高压釜的压力暂时降低至3MPa后,将苯140mL与氢一起压入,在总压5MPa下一边高速搅拌一边使其进行反应。

[0616] 苯的转化率和环己烯的选择率根据经时地取出反应液并通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出。

[0617] 另外,从高压釜中取出反应后的反应物、催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸

浓度、乙酸质量相对于投入的催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0618] 将各分析值和苯的转化率为50%时的环己烯的选择率示于下述表3。

[0619] [表3]

[0620]

	硫酸锌水溶液中的乙酸浓度 (mg/L)	乙酸相对于催化剂的质量比 (倍)	环己烯选择率 (%)	催化剂中的 Zn 浓度 (质量%)
实施例2-1	5	1.2×10^{-4}	84.8	1.5
实施例2-2	80	1.9×10^{-3}	84.3	1.4
比较例2-1	120	2.8×10^{-3}	81.7	1.3
比较例2-2	230	5.4×10^{-3}	78.6	1.1
比较例2-3	157	3.8×10^{-3}	81.9	1.2
实施例2-3	10	2.7×10^{-4}	84.9	1.1

[0621] (实施例2-4)

[0622] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例2-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂、且硫酸锌浓度为0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0623] 该连续槽型反应器具有油水分离槽作为附属槽,在内面施加有特氟龙(注册商标)涂层。

[0624] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给预先将乙酸调整为0.01mg/L的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0625] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。

- [0626] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。
- [0627] 从反应开始起22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。
- [0628] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。
- [0629] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。
- [0630] (实施例2-5)
- [0631] 继续前述实施例2-4的反应,从反应开始起24hr后,从槽型流通反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例2-4中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。
- [0632] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。
- [0633] 接着,在70℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。
- [0634] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。
- [0635] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。
- [0636] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。
- [0637] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。
- [0638] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。
- [0639] (实施例2-6)
- [0640] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例2-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂、且硫酸锌浓度为0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。
- [0641] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给预先将乙酸调整为0.5mg/L的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。
- [0642] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。
- [0643] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。
- [0644] 从反应开始起22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果求出反应选择性。
- [0645] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。
- [0646] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0647] (实施例2-7)

[0648] 继续前述实施例2-6的反应,从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例2-4中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。

[0649] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0650] 接着,在70℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。

[0651] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0652] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0653] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0654] 另外,从设置于槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0655] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0656] (实施例2-8)

[0657] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例2-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂、且硫酸锌浓度为0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0658] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给预先将乙酸调整为1mg/L的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0659] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。

[0660] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。

[0661] 从反应开始起22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0662] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0663] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0664] (实施例2-9)

[0665] 继续前述实施例2-8的反应,从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例2-8中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。

[0666] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0667] 接着,在50℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢

气置换。

[0668] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0669] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0670] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0671] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0672] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0673] (实施例2-10)

[0674] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例2-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂、且硫酸锌浓度为0.62mol/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0675] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给预先将乙酸调整为4mg/L的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0676] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。

[0677] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。

[0678] 从反应开始起20hr后,通过反应体系内的补充水的供给管线向反应器中投入96质量%的硫酸0.55g,22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0679] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0680] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0681] (比较例2-4)

[0682] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例2-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂、且硫酸锌浓度为0.62mg/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0683] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给预先将乙酸调整为6mg/L的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0684] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。

[0685] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。

[0686] 从反应开始起22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0687] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0688] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0689] (比较例2-5)

[0690] 继续前述比较例2-4的反应,从反应开始起24hr后,从连续槽型反应器取出包含反应液的催化剂浆料600mL,另一方面,将与前述实施例2-8中初始投入的物质相同的包含硫酸锌的催化剂浆料400mL投入到连续槽型反应器中。

[0691] 所取出的包含反应液的催化剂浆料去除芳香族烃成分,进而,对催化剂浆料通入氮气,处理至感觉不到芳香族烃的异味的程度。

[0692] 接着,在50℃下与含有7体积%氧气的氮气接触1小时后,用氮气置换,进一步用氢气置换。

[0693] 然后,升温至140℃,一边将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa,一边进行4小时搅拌,使用全部量的催化剂浆料进行催化剂活性的恢复操作。

[0694] 这样,一边继续反应,一边如前所述地从反应器中取出400mL作为催化剂浆料并使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0695] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0696] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0697] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0698] (比较例2-6)

[0699] 将包含以干燥质量换算计为50g的通过与前述实施例2-1同样的方法制备的含氧化锆的钨催化剂、且硫酸锌浓度为0.62mg/L的液体1200mL投入连续槽型反应器中。

[0700] 接着,在145℃、氢加压下,在5MPa下以1.2L/hr向连续槽型反应器供给预先将乙酸调整为10mg/L的苯,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0701] 此时,以反应体系内的包含含氧化锆的钨催化剂的水相的组成一直为恒定组成的方式供给水,从油水分离槽连续地取出包含苯、环己烯、环己烷的反应产物。

[0702] 反应器中的水相与油相的体积比率为水相:油相=2:1,使其保持恒定。

[0703] 从反应开始起22hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0704] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的乙酸质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0705] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0706] (实施例2-11)

[0707] 继续比较例2-6的反应,反应开始24hr以后切换为乙酸浓度0.01mg/L的苯。进而,取出包含反应液的催化剂浆料400mL,使进行了催化剂活性的恢复操作的浆料400mL返回反应器中,以1次/天的频率持续进行该操作。

[0708] 需要说明的是,反应开始24hr以后返回反应器的催化剂浆料使用进行了处理直至检测不到从反应器取出的液体中混入的乙酸浓度的浆料。具体而言,与比较例5同样地处理

至感觉不到芳香族烃成分的异味的程度,然后,进行在50℃下与包含7体积%氧气的氮气接触1小时的操作。接着,在室温下反复进行倾析、去除上清液并加入新制备的0.62mol/L的硫酸锌水溶液的操作,降低乙酸浓度。

[0709] 然后,将进行了氮和氢的置换处理的催化剂浆料400mL升温至140℃,将体系内压力保持为氢气氛下0.5MPa并进行4小时搅拌,确保进行了恢复操作的催化剂浆料,在催化剂投入时使用。

[0710] 从反应开始起118hr后,采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,求出苯的转化率和环己烯的选择率。

[0711] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,测定硫酸锌水溶液中的乙酸浓度、反应器内的氮质量相对于催化剂质量的比、含氧化锆的钨催化剂中所含的锌的浓度。

[0712] 将各分析值、以及苯的转化率和环己烯的选择率示于下述表4。

[0713] [表4]

[0714]

		硫酸锌水溶液 中的乙酸浓度 (mg/L)	原料苯中的 乙酸浓度 (mg/L)	乙酸相对于催 化剂的质量比 (倍)	反应时间 (Hr)	苯转化率 (%)	环己烯 选择率 (%)	催化剂中的 Zn浓度 (质量%)
实施例2-4	在原料苯中添加乙酸	0.20	0.01	4.8×10^{-6}	22	50.9	75.3	1.5
实施例2-5	实施例2-4的反应时间延长	0.85	0.01	1.5×10^{-5}	118	51.4	75.8	1.3
实施例2-6	在原料苯中添加乙酸	10	0.5	2.4×10^{-4}	22	51.2	74.8	1.4
实施例2-7	实施例2-6的反应时间延长	43	0.5	7.7×10^{-4}	118	51.8	75.5	1.1
实施例2-8	在原料苯中添加乙酸	20	1	4.8×10^{-4}	22	50.5	75.0	1.2
实施例2-9	实施例2-8的反应时间延长	86	1	1.6×10^{-3}	118	51.1	75.1	1.1
实施例2-10	在原料苯中添加乙酸	82	4.0	2.0×10^{-3}	22	52.7	74.2	0.7
比较例2-4	在原料苯中添加乙酸	123	6.0	3.0×10^{-3}	22	52.3	71.3	0.9
比较例2-5	比较例2-4的反应时间延长	521	6.0	9.4×10^{-3}	118	52.8	68.6	0.8
比较例2-6	在原料苯中添加乙酸	206	10.0	4.9×10^{-3}	22	51.6	69.3	0.9
实施例2-11	去除比较例2-6的反应液中的 油分,并更换一部分硫酸锌 水溶液	45	0.01	8.1×10^{-4}	118	52.1	74.9	0.8

[0715] (实施例3-1)

[0716] 本实施例中,在进行苯的部分氢化反应后,实施了使用二甲基乙酰胺作为提取剂,将反应中得到的环己烯及环己烷与未反应苯提取分离的提取工序。进而,在从前述提取剂与未反应苯的混合液中回收苯并将水洗后的苯再次返回反应器的工序中,进行如下操作:

通过如上所述地对苯进行水洗而减少前述提取工序中产生的作为二甲基乙酰胺的分解物的二甲胺和乙酸,使其循环并在部分氢化反应中再利用。

[0717] 为了加速再现回收二甲基乙酰胺和未反应苯的苯回收塔的塔底的状态,在1L高压釜中投入包含水5.027g和乙酸1.795g的二甲基乙酰胺600g,在200℃下进行42小时的过热处理。

[0718] 采取该处理液400g,加入苯1kg,在80℃、80kpa的条件下实施减压蒸馏。进行3小时减压蒸馏后,回收初馏取出量170g,向回收液中加入苯并设为35kg,制作相当于苯回收塔中的塔顶的苯调整液。

[0719] 分析前述苯调整液的成分,结果为二甲胺46.9mg/L、乙酸8.31mg/L。

[0720] 使用在配管外径150mm、高度1000mm的装置中央部设置有外径5/8英寸的鲍尔环的填充层500mm的水洗实验装置,一边将前述苯调整液控制为液温40℃恒定,一边进行苯调整液的水洗处理。

[0721] 从设置于前述水洗实验装置上部的4个喷嘴以合计11.0L/hr向下投入水。另一方面,也从设置于装置下部的4个喷嘴朝上地以20.7L/hr投入前述苯调整液,使相对于苯为0.53体积倍的水与苯接触后,从前述水洗实验装置下部取出水洗水,并且从前述水洗实验装置上部回收经水洗的苯32.0kg。

[0722] 对水洗后的苯的成分进行分析,结果为二甲胺6.45mg/L、乙酸0.82mg/L。

[0723] 接着,使用如上所述地进行了水洗的苯,其它条件用与前述实施例1-6同样的方法,连续地进行苯的部分氢化反应。

[0724] 从反应开始起20hr后,通过反应体系内的补充水的供给管线向反应器中投入96质量%的硫酸0.2g,在22hr后采取从油水分离槽排出的反应液,根据通过气相色谱分析液相的组成而得的结果,苯转化率为50.6%,环己烯选择率为75.4%。

[0725] 另外,从设置于连续槽型反应器的催化剂取样管线继续反应液的取样,采取催化剂浆料,确认到硫酸锌水溶液中的二甲胺浓度为137mg/L、氮浓度为51mg/L、乙酸浓度为17mg/L、反应器内的二甲胺相对于催化剂质量的质量比为 3.2×10^{-3} 倍、氮质量比为 1.2×10^{-3} 倍、乙酸质量比为 4.2×10^{-4} 倍,除此之外,测定催化剂中所含的锌浓度,结果为1.26质量%。

[0726] 本申请基于在2022年8月5日向日本专利厅申请的日本专利申请(日本特愿2022-125754)以及日本专利申请(日本特愿2022-125785),其内容作为参照而并入本说明书。

[0727] 产业上的可利用性

[0728] 本发明作为抑制环烯烃的选择率降低、并且高效且以高选择率来长时间制造环烯烃的环烯烃的制造方法,具有产业上的利用性。