

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6955925号
(P6955925)

(45) 発行日 令和3年10月27日 (2021. 10. 27)

(24) 登録日 令和3年10月6日 (2021. 10. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 5/27 (2006. 01)	C O 7 C 5/27
B O 1 J 29/74 (2006. 01)	B O 1 J 29/74 Z
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 0 0

請求項の数 15 外国語出願 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-142366 (P2017-142366)	(73) 特許権者	591007826
(22) 出願日	平成29年7月24日 (2017. 7. 24)		イエフベ エネルギ ヌヴェル
(65) 公開番号	特開2018-30833 (P2018-30833A)		I F P E N E R G I E S N O U V E L
(43) 公開日	平成30年3月1日 (2018. 3. 1)		L E S
審査請求日	令和2年7月22日 (2020. 7. 22)		フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ マ
(31) 優先権主張番号	1657146		ルメゾン セデックス アヴニユ ド ボ
(32) 優先日	平成28年7月26日 (2016. 7. 26)		ワーブレオ 1 エ 4
(33) 優先権主張国・地域又は機関	フランス (FR)	(74) 代理人	100106091
			弁理士 松村 直都
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C 8 芳香族化合物留分の異性化のための、最適にされた S i / A l モル比を有する I Z M - 2 ゼオライトを含む触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子当たり 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の芳香族化合物を含有する留分の異性化方法であって、前記芳香族化合物留分を、少なくとも 1 種の I Z M - 2 ゼオライトと、少なくとも 1 種のマトリクスと、元素周期律分類の第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の金属とを含む少なくとも 1 種の触媒と接触させる工程を含み、前記触媒は、I Z M - 2 ゼオライトのケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比が 6 0 ~ 1 5 0 の範囲内であり、前記方法は、

- 温度：3 0 0 ~ 5 0 0 、
- 水素の分圧：0 . 3 ~ 1 . 5 M P a、
- 全圧：0 . 4 5 ~ 1 . 9 M P a、および
- 触媒の重量（キログラム）当たりかつ時間当たりの導入される供給原料の重量（キログラム）表される、供給空間速度：0 . 2 5 ~ 3 0 h⁻¹

の操作条件下に行われることを特徴とする方法。

【請求項 2】

採用される触媒の I Z M - 2 ゼオライトについてのケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比は、6 0 ~ 1 1 0 の範囲内である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

採用される触媒の I Z M - 2 ゼオライトについてのケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比は、6 0 ~ 9 5 の範囲内である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

採用される触媒の I Z M - 2 ゼオライトは、酸型である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

採用される前記触媒マトリクスは、単独でまたは混合物として用いられる、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、粘土、酸化チタン、酸化ホウ素およびジルコニアによって形成される群から、または、アルミン酸塩から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

採用される触媒マトリクスはアルミナである、請求項 5 に記載の方法。

10

【請求項 7】

採用される触媒の第 V I I I 族からの金属は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

採用される触媒の第 V I I I 族からの金属は、第 V I I I 族からの貴金属から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

採用される触媒の第 V I I I 族からの金属は、パラジウムおよび白金から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【請求項 10】

採用される触媒の第 V I I I 族からの金属は、白金である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

採用される触媒は、少なくとも 1 種の追加金属を含み、該追加金属は、元素周期律分類の第 I I I A 族、第 I V A 族および第 V I I B 族からの金属によって形成される群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 12】

前記追加金属は、ガリウム、インジウム、スズおよびレニウムから選択される、請求項 10 に記載の方法。

30

【請求項 13】

採用される触媒は、硫黄をさらに含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 14】

採用される触媒は、

- I Z M - 2 ゼオライト：1 ~ 90 %、
 - 元素周期律分類の第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の金属：0 . 01 ~ 4 %、
 - 場合による、第 I I I A 族、第 I V A 族および第 V I I B 族からの金属によって形成される群から選択される少なくとも 1 種の追加金属：0 . 01 ~ 2 %、
 - 場合による、硫黄：その含有率は、硫黄のモル数対第 V I I I 族からの金属（単数種または複数種）のモル数の比が 0 . 3 ~ 3 の範囲内になるようにされる、
 - 少なくとも 1 種のマトリクス：触媒中の 100 % への補足物を提供する、
- を含む、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

【請求項 15】

分子当たり 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の芳香族化合物を含有する前記芳香族化合物留分は、分子当たり 8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物として、単独のキシレン混合物または単独のエチルベンゼン、またはキシレン（単数種または複数種）およびエチルベンゼンの混合物を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の異性化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、用語 I Z M - 2 によって指定され、ケイ素対アルミニウムの最適にされたモル比 (S i / A l 比、アルミニウムのモル当たりのケイ素のモルで表される) を有するゼオライトを含む触媒に関する。本発明はまた、前記異性化触媒を用いて C₈ 芳香族化合物留分を異性化させる方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物の源は、主として、改質方法 (リフォーマート) および水蒸気分解方法 (熱分解ガソリン) から得られる。これらの留分中の 8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物の分布は変動し得る：一般に、エチルベンゼン 10 ~ 30 % に 3 種のキシレン異性体：パラキシレン、メタキシレンおよびオルトキシレンの補足物が伴う。典型的には、このキシレン補足物における分布は、メタキシレン 50 %、オルトキシレン 25 % およびパラキシレン 25 % である。キシレンのこの補足物の中で、パラキシレンは、特に需要の高い異性体である。実際に、テレフタル酸ジメチルおよびテレフタル酸を介して、このパラキシレンは、ポリエチレンテレフタレート (polyethyleneterephthalate : P E T) の衣類用ポリエステル繊維および樹脂およびフィルムの製造のために用いられ得る。それ故に、8 個の炭素原子を含有する他の芳香族化合物を損ねてパラキシレンの製造を最大にすることが望ましい。これは、接触異性化方法を用いて成し遂げられる。パラキシレンを抽出した後、残留留分は、メタキシレン、オルトキシレンおよびエチルベンゼンを豊富に含み、このものは、接触異性化装置に送られ、この装置は、キシレンの割合が熱力学的平衡に近く、かつ、エチルベンゼンの転化のためにエチルベンゼンの量が低減した 8 個の炭素原子を含有する芳香族化合物の混合物に戻す。この混合物は、もう一度、パラキシレン抽出装置に送られ、残留留分は、異性化装置に送られる。それ故に、「C₈ 芳香族化合物ループ」が生じ、これは、パラキシレンの製造を最大にするために用いられ得る (非特許文献 1)。キシレンをパラキシレンに異性化し、かつ、エチルベンゼン脱アルキル化反応によりエチルベンゼンをベンゼンに転化するために異性化装置を用いることが可能である。この場合、留分の「脱アルキル化する」異性化の用語が用いられる。残留留分は、接触異性化装置に送られて、キシレンをパラキシレンに異性化し、かつ、エチルベンゼン異性化反応によってエチルベンゼンをキシレンに転化してもよい。これは、そこで、留分の「異性化する」異性化であると言われる。これらの工業的方法は、一般的に、固定床態様において採用され、かつ、水素圧下の蒸気相で操作する不均一系触媒を用いる。これらの 2 タイプの方法は、操作条件および用いられる触媒の配合 (それらの性質および / またはそれらの水素化脱水素および / または酸機能基の含有率) によって区別される。本発明は、「異性化する」異性化の分野の範囲に入る。

【 0 0 0 3 】

「異性化する」異性化の場合、触媒は、二機能性のタイプであり、酸機能基 (一般的には少なくとも 1 種のゼオライトによって提供される) と、貴金属 (一般的には白金) によって供給される水素化脱水素機能基との両方を有する。実際に、エチルベンゼンのキシレンへの異性化は、二機能タイプのメカニズムを含むことが実証された。エチルベンゼンは、最初に、金属サイトにおいてエチルシクロヘキセンに水素化され、これらのシクロオレフィン性の中体は、次いで、ブレンステッド酸サイトにおいてジメチルシクロヘキセンに異性化される。最終的に、ジメチルシクロヘキセンは、金属サイトにおいてキシレンに脱水素化される。強い水素化脱水素機能基、例えば、白金の使用により、対応する芳香環の水素化によるナフテン環の生成も誘導される。

【 0 0 0 4 】

所望の異性化反応に加えて、以下のタイプの副反応を制限することが望ましい：

- エチルベンゼンのベンゼンおよびエチレンへの脱アルキル化；
- エチルベンゼンのジエチルベンゼンおよびベンゼンへの不均化またはキシレンのトルエンおよび 9 個の炭素原子を含有する芳香族化合物への不均化；
- エチルベンゼンとキシレンとの間のアルキルの転移；およびキシレン自体の間のアル

キルの転移；

- ナフテン環の開環および分解。

【0005】

この一連の反応は、より品質向上させ難い分子の生成を引き起こし、これは、「C₈芳香族化合物ループ」に再利用されず、方法にとって純損失であると考えられる。8個の炭素原子を含有する環状分子とは別の全ての分子は、したがって、純損失であると考えられる。

【0006】

異性化反応並びに副反応は、主に、酸機能基によって触媒される。酸機能基として役立つゼオライトの特性（酸性のブレンステッドサイトの数および強さ、ミクロ細孔骨格のトポロジー等）は、それ故に、二機能性触媒の特性上、特に、その選択性上に直接的な影響力を有する。

【0007】

C₈芳香族化合物留分のキシレンへの異性化の触媒は、種々のゼオライトに関連する多くの特許の焦点となった。ZSM-5は、C₈芳香族化合物留分の異性化のために用いられるゼオライトの中にあり、単独でまたは他のゼオライト、例えば、モルデナイトとの混合物として用いられる。これらの触媒は、特に、特許文献1および2に記載されている。モルデナイトを主にベースとする他の触媒は、例えば、特許文献3に記載されている。構造型EUOを有するゼオライトをベースとする触媒（特許文献4）、または、構造型MTWを有するゼオライトをベースとする触媒（特許文献5～7）、または実際に、UZM-8ゼオライトをベースとする触媒（特許文献8）も提案された。

【0008】

これらの例により、C₈芳香族化合物留分の異性化のための、特に、適切なゼオライトを用いることによって純損失の発生を最小にすることによるいっそうより強力な触媒を開発するために継続された研究が行われたことが例示される。所与のゼオライト構造について、その選択性上およびそれ故に触媒の選択性上に影響力を有する2つの要因が知られている。第1の要因は、ブレンステッド酸サイトの密度である：二分子反応、例えば、エチルベンゼンの不均化のための酸サイト当たりの活性は、酸サイトの密度に比例する（非特許文献2）。この観点から、それ故に、不均化およびトランスアルキル化の副反応を最小にするために、低いサイト密度を有するゼオライトを用いることが望ましいだろう。第2の要因は、酸サイトの強度である；ベンゼンを形成するためのエチルベンゼンのエチルベンゼン脱アルキル化反応は、不安定なエチルカルベニウムイオンの形成を高いエネルギーバリアで伴い（非特許文献3）、強い酸サイトの存在を必要とする。この反応は、したがって、ゼオライトの酸サイトの強度に対して高度に感受性である。この観点から、それ故に、このタイプの副反応を最小にするために強い酸サイトをほとんど有しないゼオライトを用いることが望ましい。しかしながら、所与のゼオライト構造について、酸サイトの強度は、それらの密度次第である：酸サイトがはるかにより強いのは、それらがより多く分離されているからであり、それ故に、それらの密度は低い（非特許文献4）。この観点から、それ故に、脱アルキル化の副反応を最小にするために高いサイト密度を有するゼオライトを用いることが望ましいだろう。種々の副反応を最小にすることは、それ故に、酸サイトの密度に関して相反する要求をなす。さらに、最終的に、酸サイトの密度およびそれらの力はまた、ゼオライトの全体的な活性に影響する。

【0009】

この目的で、所与のゼオライト構造について、活性と選択性との間で最良の妥協を得るために酸サイトの密度の最適な範囲を明らかにすることが必要である。ゼオライトの酸サイトの密度はまた、前記ゼオライト中のケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比次第である。

【0010】

最近、本出願人の研究により、新規なゼオライトであるIZM-2ゼオライトの開発が

10

20

30

40

50

もたらされ（特許文献 9；この文献は、本明細書において本願に参照として組み入れられる）、さらに 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の芳香族化合物を含有する留分の異性化のための触媒におけるその使用の開発がもたらされた（特許文献 10）。特許文献 9 には、1 ~ 500 の範囲内のモル比を有する固体 I Z M - 2 が開示される。特許文献 10 の説明に役立つ例において、53 のモル比 S i / A l を有する固体 I Z M - 2 のみが、8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の芳香族化合物を含有する留分の異性化のために用いられる。

【0011】

さらに、本発明の一つの目的は、純損失の発生を制限するために、最適化された S i / A l モル比を有する I Z M - 2 ゼオライトを含む、C₈ 芳香族化合物留分の異性化のための新規な触媒であって、下記に与えられた X 線回折図を有する、ものを提供することにある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】米国特許第 4467129 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4482773 号明細書

【特許文献 3】仏国特許発明第 2477903 号明細書

【特許文献 4】欧州特許出願公開第 923987 号明細書（特開平 11 - 244704 号公報）

【特許文献 5】国際公開第 2005 / 065380 号

【特許文献 6】国際公開第 2010 / 000652 号

【特許文献 7】米国特許出願公開第 2014 / 0296601 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 7091190 号明細書

【特許文献 9】仏国特許発明第 2918050 号明細書（特開 2010 - 531801 号公報）

【特許文献 10】仏国特許発明第 2934793 号明細書

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献 1】E. Guillon、P. Leflaive 著、「Techniques de l'Ingenieur [Engineering Techniques]」、J 5920、V 3

【非特許文献 2】M. Guisnet 著、「Techniques de l'Ingenieur」、j 1217

【非特許文献 3】P. Moreau 著、論文、「University of Poitiers」、2005 年

【非特許文献 4】C. Marcilly 著、「catalyse acido-basique [Acido-basic catalysis : 酸 - 塩基触媒作用]」、2003 年、第 1 巻、

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

（発明の概要）

本発明は、少なくとも 1 種の I Z M - 2 ゼオライトと、少なくとも 1 種のマトリクスと、元素周期律分類の第 V I I I 族からの少なくとも 1 種の金属とを含む触媒であって、I Z M - 2 ゼオライトのケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比が 60 ~ 150 の範囲内にあることを特徴とする触媒に関する。

【0015】

本発明の状況において、用語「I Z M - 2 ゼオライトのケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比」は、I Z M - 2 ゼオライトのケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算した比を意味する。

【0016】

本発明による触媒は、有利には、分子当たり 8 個の炭素原子を含有する少なくとも 1 種の芳香族化合物を含む芳香族化合物留分の異性化方法であって、以下の操作条件：

- 温度：300～500；
- 水素の分圧：0.3～1.5 MPa；
- 全圧：0.45～1.9 MPa、および
- 触媒の重量（キログラム）当たりかつ時間当たりの導入される供給原料の重量（キログラム）で表される、供給空間速度：0.25～30 h⁻¹

を用いる、方法において用いられる。

【0017】

驚くべきことに、少なくとも1種のマトリクスと、元素周期律分類の第ⅤⅡⅡ族からの少なくとも1種の金属と、本発明による少なくとも1種のIZM-2ゼオライトであって、モル比Si/Alが60～110の範囲内、好ましくは60～100の範囲内、大いに好ましくは60～95範囲内、より好ましくは60～80の範囲内、さらにより好ましくは60～70の範囲内であるものを含む本発明による触媒により、分子当たり8個の炭素原子を含有する少なくとも1種の芳香族化合物を含む少なくとも1種の芳香族化合物留分を含有する芳香族化合物供給原料の異性化の方法の間の選択性に関して改善された触媒性能がもたらされることが発見された。このタイプの触媒は、60未満であるSi/Alモル比を有するIZM-2ゼオライトを含む触媒より大幅に選択的である。これにより、本発明による触媒の存在下に異性化方法が行われる場合にパラキシレンにおける所与の収率を得るために純損失の発生の低減がもたらされる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

（発明の詳細な説明）

本発明は、ケイ素原子およびアルミニウム原子を含有する少なくとも1種のIZM-2ゼオライトと、少なくとも1種のマトリクスと、元素周期律分類の第ⅤⅡⅡ族からの少なくとも1種の金属とを含み、かつ、好ましくはこれらによって構成される触媒であって、IZM-2ゼオライトのケイ素のモル数とアルミニウムのモル数との間の比が60～150の範囲内であることを特徴とする触媒に関する。

【0019】

有利には、本発明による触媒は、IZM-2ゼオライトであって、ゼオライト骨格のケイ素のモル数をアルミニウムのモル数で除算した比が、60～110の範囲内、好ましくは60～100の範囲内、より好ましくは60～95の範囲内、さらにより好ましくは60～80の範囲内、大いに好ましくは60～70の範囲内であるものを含むことを特徴とする。

【0020】

（IZM-2ゼオライト）

本発明によると、触媒は、IZM-2ゼオライトを含む。IZM-2ゼオライトのX線回折図は、表1に記録されるピークを少なくとも含む。IZM-2は、結晶構造を有する。

【0021】

有利には、回折図は、回折計を用いかつ銅のK_{α1}ピーク（ $\lambda = 1.5406$ ）による従来の粉末技術を採用する放射線結晶学的分析によって得られる。角度 2θ によって表される回折ピークの位置から、サンプルの特徴的な面間隔 d_{hkl} は、ブラッグの関係を用いて計算される。 d_{hkl} の測定誤差（ Δd_{hkl} ）は、 2θ の測定における絶対誤差（ $\Delta 2\theta$ ）の関数としてのブラッグの関係によって計算される。 ± 0.02 の絶対誤差（ $\Delta 2\theta$ ）が慣例上許容可能である。 d_{hkl} の各値における相対強度 I_{rel} は、対応する回折線の高さから測定される。本発明のIZM-2ゼオライトのX線回折図は、表1において与えられる d_{hkl} の値にあるピークを少なくとも含む。 d_{hkl} の欄において、面間隔の平均値は、オングストローム（ \AA ）で示される。これらの値のそれぞれは、 $\pm 0.6 \sim \pm 0.01$ の範囲内の測定誤差（ Δd_{hkl} ）で補完されなければならない。

【0022】

【表 1】

表 1: 焼成済み I Z M-2 ゼオライトの X 線回折図で測定される d_{hkl} の平均値および相対強度

$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I_{rel}	$2\theta (^{\circ})$	$d_{hkl} (\text{\AA})$	I_{rel}
5.07	17.43	Vw	19.01	4.66	Vw
7.36	12.01	Vs	19.52	4.54	Vw
7.67	11.52	Vs	21.29	4.17	M
8.78	10.07	S	22.44	3.96	W
10.02	8.82	Vw	23.10	3.85	Mw
12.13	7.29	Vw	23.57	3.77	W
14.76	6.00	Vw	24.65	3.61	Vw
15.31	5.78	Vw	26.78	3.33	W
15.62	5.67	Vw	29.33	3.04	Vw
16.03	5.52	Vw	33.06	2.71	Vw
17.60	5.03	Vw	36.82	2.44	Vw
18.22	4.87	Vw	44.54	2.03	Vw

表中: V s = 非常に強い; S = 強い; M = 中程度; Mw = 中程度に弱い; W = 弱い;
V w = 非常に弱い

【0023】

相対強度 I_{rel} は、100 の値が X 線回折図中の最も強いピークに帰せられる相対強度スケールに対する比として与えられる: Vw < 15; 15 W < 30; 30 Mw < 50; 50 M < 65; 65 S < 85; Vs 85。

【0024】

I Z M - 2 は、無水物ベースで表され、かつ、酸化物のモルに関する化学組成を有し、以下の一般式によって定義される: $SiO_2 : a Al_2O_3 : b M_{2/n}O$ (式中、M は、n 価を有する少なくとも 1 種のアルカリ金属および / またはアルカリ土類金属である)。上記に与えられる前記式において、a は、 Al_2O_3 のモル数を示し、b は、 $M_{2/n}O$ のモル数を示す)。

【0025】

本発明によると、I Z M - 2 ゼオライトの重量 (グラム) 当たりの骨格のアルミニウムのモル数は、ゼオライトのアルミニウムの重量百分率 (重量%) およびゼオライト中に存在する 4 配位および 5 配位のアルミニウムの百分率から、以下の式により決定される:

$$n_{Al} = [(Al \text{ 重量} \%) * (\% NMR Al^{IV} + \% NMR Al^V)] / [MM(Al) * 10000]$$

式中、

n_{Al} : ゼオライトの重量 (グラム) 当たり骨格中のアルミニウムのモル (モル / グラム)、

Al 重量%: ゼオライト (乾燥質量) 中のアルミニウムの重量百分率; SPECTRO からの SPECTRO ARCOS ICP-OES 器具による誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma: ICP) によって ASTM 法 D 7260 にしたがって測定される、

MM (Al): アルミニウムのモル質量 (グラム / モル)、

% NMR Al^{IV}: ゼオライト中の 4 配位アルミニウムの重量百分率; ²⁷Al 核磁気共鳴によって測定される、

% NMR Al^V: ゼオライト中の 5 配位アルミニウムの重量百分率; ²⁷Al 核磁気共鳴によって測定される。

【0026】

I Z M - 2 ゼオライト中に存在する 4 配位および 5 配位のアルミニウム原子の重量百分率は、固体 ²⁷Al 核磁気共鳴によって決定される。アルミニウムの NMR は、実際に、この核の種々の配位状態を特徴付けしかつ定量する際のその使用のために知られている (

「Analyse physico-chimiques des catalysts industriels」[Physico-chemical analyses of industrial catalysts: 工業触媒の物理化学分析]、J Lynch, Technip (2001), Chapter 13, pages 290 and 291)。I Z M - 2 ゼオライトのアルミニウム N M R のスペクトルは、3つのシグナルを呈し、第1は、4配位アルミニウム原子の共鳴の特徴であり、第2は、5配位アルミニウム原子の特徴であり、第3は、4配位アルミニウム原子の共鳴の特徴である。4配位アルミニウム原子 (Al^{IV} で示される) は、典型的には + 50 ppm ~ + 70 ppm の範囲内である化学変位において共鳴し、5配位アルミニウム原子 (Al^V で示される) は、典型的には + 20 ppm ~ + 40 ppm の範囲内である化学変位において共鳴し、6配位アルミニウム原子 (Al^{VI} で示される) は、典型的には、- 20 ppm ~ + 10 ppm の範囲内の化学組成において共鳴する。種々のアルミニウム種の重量百分率は、これらの種のそれぞれに対応するシグナルを積算することによって定量される。より正確には、本発明の触媒中に存在する I Z M - 2 ゼオライトは、 ^{27}Al のために最適にされた 4 mm のプローブを用いる Avance タイプの Bruker 分光器 (400 MHz) による固体 ^{27}Al M A S - N M R によって分析された。サンプルの回転速度は、14 kHz に近かった。アルミニウム原子は、5/2 のスピンを有する四極核である。「選択的」分析条件下に、すなわち、30 kHz の低ラジオ周波数場、 $\pi/2$ のパルス角下、水飽和サンプルの存在下に、マジックアングルスピニング (magic angle spinning: M A S) N M R 技術 (M A S - N M R で示される) は、定量技術である。各 M A S - N M R スペクトルの分解により、種々のアルミニウム種、すなわち、4配位アルミニウム原子 Al^{IV} 、5配位 Al^V および 6配位アルミニウム原子 Al^{VI} の量への直接的なアクセスが提供される。それぞれのスペクトルは、ゼロ ppm にアルミニウムシグナルを有する硝酸アルミニウム溶液のモル濃度 (molar aluminium nitrate solution) に対する化学変位によって特徴付けられる。4配位アルミニウム原子 Al^{IV} を特徴付けるシグナルは、典型的には、+ 50 ppm と + 70 ppm との間で積算され、これは、エリア1に相当し、5配位アルミニウム原子 Al^V を特徴付けるシグナルは、典型的には、+ 20 ppm と + 40 ppm との間で積算され、これは、エリア2に相当し、6配位アルミニウム原子 Al^{VI} を特徴付けるシグナルは、典型的には、- 20 ppm と + 10 ppm との間で積算され、これは、エリア3に対応する。各アルミニウム種の重量百分率は、エリアと全エリアとの間の比から計算される。例として、6配位アルミニウム原子 Al^{VI} の重量百分率 (% N M R Al^{VI} で示される) は、以下の通りに計算される：

$$\% N M R Al^{VI} = (エリア3) * 100 / (エリア1 + エリア2 + エリア3)。$$

【0027】

有利には、本発明による I Z M - 2 ゼオライトの 6配位アルミニウム原子 Al^{VI} の重量百分率 (% N M R Al^{VI} で示される) は、50%未満、好ましくは40%未満、より好ましくは30%未満である。

【0028】

I Z M - 2 ゼオライトの重量 (グラム) 当たりのケイ素のモル数は、ゼオライトのケイ素の重量百分率 (重量%) から以下の式により決定される：

$$n_{Si} = [(Si \text{ 重量} \%) / [MM(Si) * 100]]$$

式中、

n_{Si} : ゼオライトの重量 (グラム) 当たりのケイ素のモル (モル/グラム)、

$Si \text{ 重量} \%$: ゼオライト (乾燥質量) 中のアルミニウムの重量百分率；125 mA および 32 kV で操作する PANalytical からの AXIOS 器具上の融着ガラスサンプルディスクによる蛍光 X 線によって測定される、

$MM(Si)$: ケイ素のモル質量 (グラム/モル)。

【0029】

ケイ素のモル数を I Z M - 2 ゼオライト骨格のアルミニウムのモル数で除算した比 (Si / Al) は、以下の式に従って計算される：

$$Si / Al = n_{Si} / n_{Al}$$

式中、

n_{Si} / n_{Al} : ケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算した比 (モル / モル)、

n_{Si} : ゼオライトの重量 (グラム) 当たりのケイ素のモル (モル / グラム)、

n_{Al} : ゼオライトの重量 (グラム) 当たりの骨格のアルミニウムのモル (モル / グラム)。

【0030】

本発明による触媒中に含まれる I Z M - 2 ゼオライトのモル比 Si / Al は、60 ~ 110 の範囲内、好ましくは 60 ~ 100 の範囲内、より好ましくは 60 ~ 95 の範囲内、さらにより好ましくは 60 ~ 80 の範囲内、大いに好ましくは 60 ~ 70 の範囲内である。

10

【0031】

本発明によると、I Z M - 2 ゼオライトに望まれるモル比 Si / Al は、ゼオライトの合成のための工程の間に、合成条件、特に、合成ゲルの組成を調節することによって、例えば、合成ゲルに関わるケイ素およびアルミニウムの相対量を制御することによって直接的に得られてよい。

【0032】

I Z M - 2 ゼオライトの調製方法は、特許FR2918050Bに開示され、これは、本明細書において参照として組み入れられる。

【0033】

有利には、少なくとも 1 種の酸化物 SiO_2 の少なくとも 1 種の源、場合による、少なくとも 1 種の酸化物 Al_2O_3 の少なくとも 1 種の源、場合による、価数 n を有する少なくとも 1 種のアルカリ金属および / またはアルカリ土類金属の少なくとも 1 種の源、および好ましくは、2 個の第 4 級窒素原子を含む少なくとも 1 種の有機種 R を含む水性混合物が反応させられ、この混合物は、好ましくは、以下のモル組成を有する：

20

SiO_2 / Al_2O_3 : 少なくとも 2、好ましくは少なくとも 20、さらにより好ましくは 60 ~ 600、

H_2O / SiO_2 : 1 ~ 100、好ましくは 10 ~ 70、

R / SiO_2 : 0.02 ~ 2、好ましくは 0.05 ~ 0.5、

$M_2 / nO / SiO_2$: 0 ~ 1、好ましくは 0.005 ~ 0.5、

式中、M は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよびこれらの金属の少なくとも 2 種の混合から選択される 1 種以上のアルカリおよび / アルカリ土類金属である；好ましくは、M はナトリウムである。有利には、要素 R は、1, 6 - ビス (メチルピペリジニウム) ヘキサンである。

30

【0034】

本発明によると、I Z M - 2 ゼオライトの Si / Al モル比は、合成後に得られた I Z M - 2 ゼオライトの後処理の方法によって所望の値に調節されてもよい。このような方法は、当業者に知られており、ゼオライトの脱アルミニウム化または脱シリカ化を行うために用いられ得る。好ましくは、本発明による触媒の組成物の一部を形成する I Z M - 2 ゼオライトの Si / Al モル比は、前記ゼオライトを合成するための条件の適切な選択によって調節される。

40

【0035】

本発明による触媒中に存在する I Z M - 2 ゼオライトは、大いに有利には、その酸型にあり、すなわち、プロトン型 H^+ にある。このような場合、I Z M - 2 ゼオライトの重量 (グラム) 当たりのプロトン以外のカチオンのモル数を I Z M - 2 ゼオライトの重量 (グラム) 当たりの骨格のアルミニウムのモル数で除算した比は、0.9 未満、好ましくは 0.6 未満、大いに好ましくは 0.3 未満であることが有利である。この目的で、本発明による触媒の組成の一部を形成する I Z M - 2 ゼオライトは、例えば、少なくとも 1 種のアンモニウム塩の溶液を用いる少なくとも 1 回の処理によって交換されて、I Z M - 2 ゼオライトのアンモニウム型を得るようにしてもよく、このものは、一旦焼成されたところで、前記 I Z M - 2 ゼオライトの酸型を生じさせる。この交換工程は、触媒の調製のあらゆる

50

る段階で、すなわち、I Z M - 2 ゼオライトの調製の工程の後、マトリクスにより I Z M - 2 ゼオライトを形付けする工程の後、あるいは、水素化脱水素金属を導入する工程の後に行われてよい。好ましくは、交換工程は、I Z M - 2 ゼオライトを形付けする工程の後に行われる。

【 0 0 3 6 】

(マトリクス)

本発明によると、触媒は、少なくとも1種のマトリクスを含む。前記マトリクスは、有利には、無定形または結晶質であってよい。

【 0 0 3 7 】

好ましくは、前記マトリクスは、有利には、単独でまたは混合物として用いられる、アルミナ、シリカ、シリカ - アルミナ、粘土、酸化チタン、酸化ホウ素およびジルコニアによって形成される群から選択されるか、または、それは、アルミン酸塩から選択されてもよい。好ましくは、アルミナがマトリクスとして用いられる。好ましくは、前記マトリクスは、アルミナを、当業者に知られているその形態のいずれかで含有し、例えば、アルファ、ガンマ、エータまたはデルタタイプのアルミナである。前記アルミナは、それらの比表面積およびそれらの細孔容積において異なっている。マトリクスおよび形付けされた I Z M - 2 ゼオライトの混合物は、触媒担体を構成する。

【 0 0 3 8 】

(金属相)

本発明によると、触媒は、第 V I I I 族からの少なくとも1種の金属、好ましくは、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金から選択される金属、好ましくは、第 V I I I 族からの貴金属から選択される金属、より好ましくはパラジウムおよび白金から選択される金属を含み、大いに好ましくは、白金が選択される。

【 0 0 3 9 】

第 V I I I 族からの金属(単数種または複数種)の分散は、化学吸着、例えば、 H_2/O_2 滴定または一酸化炭素化学吸着によって決定され、これは、10 ~ 100 % の範囲内、好ましくは20 ~ 100 % の範囲内、大いに好ましくは30 ~ 100 % の範囲内である。第 V I I I 族からの金属(単数種または複数種)の巨視的分布係数は、キャストン(Castaing)のマイクロプローブを用いて決定されるその(それらの)プロファイルから得られ、粒子の縁部の濃度に対する、当該粒子のコア中の第 V I I I 族からの金属(単数種または複数種)の濃度の比として定義されるものであり、これは、0.7 ~ 1.3 の範囲内、好ましくは、0.8 ~ 1.2 の範囲内である。1に近い、この比についての値は、触媒中の第 V I I I 族からの金属(単数種または複数種)の分布の均質性の証拠である。

【 0 0 4 0 】

前記触媒は、有利には、元素周期律分類の第 I I I A 族、第 I V A 族および第 V I I B 族からの金属によって形成される群から選択される少なくとも1種の追加金属、好ましくは、ガリウム、インジウム、スズおよびレニウムから選択される金属を含んでよい。前記追加金属は、好ましくは、インジウム、スズおよびレニウムから選択される。

【 0 0 4 1 】

(触媒の調製)

本発明による触媒は、有利には、当業者に周知である方法のいずれかにより調製されてよい。

【 0 0 4 2 】

(形付け)

有利には、担体または触媒の種々の成分は、ペーストを形成するように粉状にする工程、次いで、得られたペーストの押出工程によって、または、実際に、粉体を混合し、次いで、ペレット化することによって、または実際に、アルミナを含有する粉体を塊状にする任意の他の既知の方法を用いることによって形付けされてよい。この方法で得られた担体は、種々の形状および寸法を有してよい。好ましくは、形付けは、粉状にすることおよび

押出することによって行われる。

【 0 0 4 3 】

粉状にし、次いで押出することによる担体の形付けの間に、前記 I Z M - 2 ゼオライトは、アルミナの化合物またはアルミナ前駆体、例えばペーマイトを溶解させるかまたは懸濁させながら導入されてよい。これは制限するものではないが、前記 I Z M - 2 ゼオライトは、例えば、粉体、すり砕かれた粉体、懸濁液、または脱凝集を経た懸濁液の形態であってよい。それ故に、例えば、前記ゼオライトは、有利には、本発明による触媒のために想定される I Z M - 2 の最終含有率に調節された濃度にある酸性化懸濁液またはそれ以外の中に置かれてよい。この懸濁液は、一般的にはスリップとして知られるものであり、このものは、アルミナ化合物またはアルミナ前駆体と混合される。

10

【 0 0 4 4 】

さらに、添加物が、有利には、形付けを促進するためおよび/または担体の最終的な機械特性を改善するために採用されてよく、当業者に周知である。特に挙げられてよい添加物の例は、セルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、トール油、キサンタンガム、界面活性剤、凝集剤、例えば、ポリアクリルアミド、カーボンブラック、デンプン、ステアリン酸、ポリアクリル酸性アルコール、ポリビニルアルコール、バイオポリマー、グルコース、ポリエチレングリコール等である。

【 0 0 4 5 】

有利には、押し出されるべきペーストの粘度を調節するために水が加えられるかまたは除去されてよい。この工程は、有利には、粉状化工程のあらゆる段階で行われてよい。

20

【 0 0 4 6 】

押し出されるべきペーストの固体物質含有率を調節して、押し出すことを可能にするために、主として固体であり、好ましくは酸化物または水和物である化合物を加えることも可能である。好ましくは、水和物が用いられ、より好ましくはアルミニウム水和物である。この水和物の強熱減量は、有利には、15%超である。

【 0 0 4 7 】

粉状化工程から得られたペーストの押出は、有利には、市販されているあらゆる従来のツールを用いて行われてよい。粉状化から得られたペーストは、有利には、ダイを通じて、例えば、ピストンまたは一軸または二軸の押出スクリュを活用して押し出される。押出は、有利には、当業者に知られるあらゆる方法を用いて行われてよい。

30

【 0 0 4 8 】

本発明による触媒のための担体は、一般的に、円柱または多葉の押出物の形態にあり、例えば、二葉、三葉、多葉状であり、直線または捻じれた形状を有するが、場合によっては、粉碎された粉体、タブレット、リング、ビーズおよび/または車輪の形態で製造されかつ用いられてよい。好ましくは、本発明による触媒担体は、球体または押出物の形状にある。有利には、担体は、0.5 ~ 5 mm の範囲内、より特定的には 0.7 ~ 2.5 mm の範囲内の径を有する押出物の形態にある。形状は、円柱状（中空であってもなかってもよい）および/または捻じれ円柱状および/または多葉状（例えば、2、3、4または5葉状）、および/またはリング状であってよい。多葉状の形状が使用のために好ましくかつ有利である。

40

【 0 0 4 9 】

（乾燥処理）

このようにして得られた担体は、その後、乾燥処理工程を経てよい。前記乾燥処理工程は、有利には、当業者に知られているあらゆる技術を用いて行われる。

【 0 0 5 0 】

好ましくは、乾燥処理は、空気の流れ中で行われる。前記乾燥処理は、任意の酸化、還元または不活性なガスの流れ中で行われてもよい。好ましくは、乾燥処理は、有利には 50 ~ 180 の範囲内、好ましくは 60 ~ 150 の範囲内、より好ましくは 80 ~ 130 の範囲内の温度で行われる。

【 0 0 5 1 】

50

(焼成処理)

場合によっては乾燥させられた前記担体は、次いで、好ましくは、焼成処理工程を経る。

【 0 0 5 2 】

前記焼成処理工程は、有利には、分子酸素の存在下に、例えば、空気をフラッシュ式に流すことにより行われ、その際の温度は、有利には、200 超かつ1100 以下である。前記焼成処理工程は、有利には、フラッシュベッド、トリクルベッドまたは静止雰囲気において行われてよい。例として、用いられる炉は、回転炉または放射状フラッシュベッドを有する垂直炉であってよい。好ましくは、前記焼成処理工程は、200 で1時間超と1100 で1時間未満との間で行われる。焼成処理は、有利には、水蒸気の存在下および/または酸性または塩基性の蒸気の存在下に行われてよい。例として、焼成処理は、アンモニアの分圧下に行われてよい。

10

【 0 0 5 3 】

(焼成後処理)

焼成後処理は、場合によっては、担体の特性、特に表面組織特性 (textural property) を改善するように行われてよい。

【 0 0 5 4 】

それ故に、本発明による方法において用いられる触媒担体は、密閉雰囲気において水熱処理を経てよい。用語「密閉雰囲気における水熱処理」は、水の存在下に周囲温度超、好ましくは25 超、より好ましくは30 超の温度でオートクレーブ中に通過させることによる処理を意味する。

20

【 0 0 5 5 】

この水熱処理の間、担体は、有利には、オートクレーブ中の通過に先行して(オートクレーブ処理は、蒸気相中または液相中のいずれかで行われ、オートクレーブのこの蒸気相または液相は場合によっては酸性またはそれ以外である)、含浸させられてよい。オートクレーブ処理に先行するこの含浸は、有利には、酸性であってもなくてもよい。オートクレーブ処理に先行するこの含浸は、有利には、乾式でまたは酸性水溶液中に担体を漬けることによって行われてよい。用語「乾式含浸」は、担体を、担体の全細孔容積以下の容積の溶液に接触させることを意味する。好ましくは、含浸は、乾式で行われる。オートクレーブは、好ましくは、回転バスケット式オートクレーブであり、例えば、特許出願EP 0 3 87 109 Aにおいて定義されるものである。オートクレーブ処理の間の温度は、30分~3時間の範囲内の期間にわたって100~250 の範囲内であってよい。

30

【 0 0 5 6 】

(金属相の沈着)

元素周期律分類の第V I I I族からの金属を沈着させるために、当業者に知られている沈着させるための技術のいずれかおよびこのような金属のあらゆる前駆体が適切であってよい。競争剤の存在下または非存在下に、金属の前駆体を含有する溶液の乾式含浸または過剰含浸 (excess impregnation) による沈着のための技術を用いることが可能である。金属は、触媒の調製のあらゆる工程で導入されてよい: I Z M - 2 ゼオライト上および/またはマトリクス上には、特に、形付け工程の前に、触媒担体上には、形付け工程の最中に、または、形付け工程の後に行われる。好ましくは、金属は、形付け工程の後に沈着させられる。

40

【 0 0 5 7 】

沈着の間に採用される所定のパラメータ、特に、用いられる第V I I I族からの金属(単数種または複数種)の前駆体の性質を制御することは、前記金属(単数種または複数種)の沈着が、主として、マトリクス上またはゼオライト上に向かわせられ得ることを意味する。

【 0 0 5 8 】

それ故に、第V I I I族からの金属(単数種または複数種)、好ましくは、白金および/またはパラジウムを、主として、マトリクス上に導入するために、競争剤、例えば、塩

50

酸の存在下での、ヘキサクロロ白金酸および／またはヘキサクロロパラジウム酸とのアニオン交換を用いることが可能であり、沈着の後には、一般的には、例えば350～550の範囲内の温度で1～4時間の範囲内の期間にわたって焼成処理が行われる。このタイプの前駆体を用いると、主として、マトリクス上に沈着させられ、前記金属（単数種または複数種）は、触媒粒子を通じて良好な分散および良好な巨視的分布を有する。

【0059】

カチオン交換によって第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属（単数種または複数種）、好ましくは白金および／またはパラジウムを沈着させ、その結果、前記金属（単数種）が、主としてゼオライト上に沈着させられることを想定することも可能である。それ故に、白金の場合、前駆体は、例えば、以下から選択されてよい：

- アンモニア性化合物、例えば、式 $Pt(NH_3)_4X_2$ を有するテトラミン白金（ⅠⅠ）の塩；式 $Pt(NH_3)_6X_4$ を有するヘキサミン白金（ⅠⅣ）の塩；式 $(PtX(NH_3)_5)X_3$ を有するハロゲノペンタミン白金（ⅠⅤ）の塩；式 $PtX_4(NH_3)_2$ を有するN-テトラハロゲノジアミン白金の塩；および
- 式 $H(Pt(acac)_2X)$ を有するハロゲン化合物；

Xは、塩素、フッ素、臭素およびヨウ素によって形成される群から選択されるハロゲンであり、Xは、好ましくは塩素であり、「acac」は、アセチルアセトンから誘導されるアセチルアセトナート基（実験式 $C_5H_7O_2$ を有する）を示す。このタイプの前駆体により、第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属（単数種または複数種）は、主として、ゼオライト上に沈着させられ、前記金属（単数種または複数種）は、触媒粒子を通じて良好な分散および良好な巨視的分布を有する。

【0060】

本発明の触媒が、第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの金属から選択される少なくとも1種の金属も含有する場合、当業者に知られているこのタイプの金属を沈着させるための技術のいずれかおよびこのような金属の前駆体のいずれかが適切であり得る。

【0061】

第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属（単数種または複数種）および第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの金属（単数種または複数種）を別々にまたは少なくとも1回の単一工程において同時にかのいずれかで加えることが可能である。第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの少なくとも1種の金属が別々に加えられる場合、それは、好ましくは、第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属の後に加えられる。

【0062】

第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの金属から選択される追加金属が、化合物、例えば、第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの金属の塩化物、臭化物および硝酸塩を介して導入されてよい。例として、インジウムの場合、硝酸塩または塩化物が用いられ、レニウムの場合、過レニウム酸が有利には用いられる。第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの金属から選択される追加金属は、前記金属の錯体、特に、金属のポリケトン錯体およびヒドロカルビル金属、例えば、金属のアルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリールおよびアリールアルキルによって構成される群から選択される少なくとも1種の有機化合物の形態で導入されてもよい。この後者の場合、金属は、有利には、前記金属の有機金属化合物の有機溶媒中の溶液を活用して導入される。金属の有機ハロゲン化合物を採用することも可能である。挙げられてよい金属の有機化合物の特定の例は、スズの場合のテトラブチルスズ、およびインジウムの場合のトリフェニルインジウムである。

【0063】

第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA族および第ⅤⅠⅠB族からの金属から選択される追加金属が第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属の前に導入されるならば、用いられる金属第ⅠⅠⅠA族、第ⅠⅤA

10

20

30

40

50

族および／または第ⅤⅠⅠⅠ族の化合物は、一般的に、金属のハロゲン化物、硝酸塩、酢酸塩、酒石酸塩、炭酸塩およびシュウ酸塩によって構成される群から選択される。それ故に、導入のために水溶液が有利には用いられる。しかしながら、それは、金属の有機金属化合物、例えばテトラブチルスズの溶液を活用して導入されてよい。この場合、第ⅤⅠⅠⅠ族からの少なくとも１種の金属を導入する前に、空気中の焼成処理が行われる。

【００６４】

さらに、中間処理、例えば、焼成処理および／または還元が、種々の金属の連続的な沈着の間に行われてよい。

【００６５】

本発明による方法においてそれを用いる前に、触媒は、好ましくは、還元される。この還元工程は、有利には、１５０～６５０の範囲内の温度および０．１～２５ＭＰａの範囲内の全圧での水素中の処理によって行われる。例として、還元は、２時間にわたる１５０での一定の温度段階、次いで、１／分の速度での４５０への昇温、次いで、２時間にわたる４５０での一定の温度段階からなる；この還元工程の全体の中に、水素の流量は、触媒の重量（トン）当たり水素１０００ノルマル m^3 であり、全圧は、０．２ＭＰａに一定に維持される。あらゆる現場外（*ex situ*）還元方法が、有利には、想定されてよい。水素の流れ中の最終触媒の事前の現場外還元は、例えば、４５０～６００の温度で、０．５～４時間の期間にわたって行われてよい。

【００６６】

前記触媒はまた、有利には、硫黄を含む。本発明の触媒が硫黄を含有する場合、これは、触媒調製のあらゆる工程：形付け工程、および／または乾燥処理および／または焼成処理の前または後、上記の単数種または複数種の金属を導入する前および／または後において、あるいは触媒反応の前の現場内または現場外の硫化によって導入されてよい。現場内（*in situ*）硫化の場合、還元は、触媒がまだ還元されていないならば、硫化の前に行われる。現場外硫化の場合、硫化によって続けられる還元も行われる。硫化は、好ましくは、水素の存在下に、当業者に周知であるあらゆる硫化剤を用いて、例えば、ジメチルスルフィドまたは硫化水素により行われる。

【００６７】

本発明による触媒は、種々の形状および寸法にある。それらは、一般的に、円柱状または多葉押出物、例えば、二葉、三葉、多葉の形態で用いられ、これらは、真っすぐなまたは捻じれた形状を有するが、場合によっては、粉碎粉体、タブレット、リング、ビーズおよび／または車輪状の形態で生じさせられかつ用いられてよい。好ましくは、本発明による触媒担体は、球体または押出物の形状にある。有利には、触媒担体は、０．５～５ｍｍの範囲内、より特定のには０．７～２．５ｍｍの範囲内の径を有する押出物の形態にある。形状は、円柱状（中空であってもなくてもよい）および／または捻じれた円柱状および／または多葉状（例えば、２、３、４または５葉）、および／またはリング状であってよい。多葉状形状が使用のために好ましくかつ有利である。金属の沈着は、担体の形状を変えない。

【００６８】

本発明による前記触媒は、より特定のには、以下の内容を含み、かつ、好ましくはこれらによって構成される：

- 本発明によるⅠＺⅢ-２ゼオライト：１～９０重量％、好ましくは３～８０重量％、より好ましくは４～６０重量％；
- 元素周期律分類の第ⅤⅠⅠⅠ族からの少なくとも１種の金属、好ましくは白金：０．０１～４重量％、好ましくは０．０５～２重量％；
- 場合による、第ⅠⅠⅠⅠ族、第ⅠⅤⅠ族および第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属によって形成される群から選択される少なくとも１種の追加金属：０．０１～２重量％、好ましくは０．０５～１重量％；
- 場合による、硫黄：その含有率は、好ましくは、硫黄のモル数対第ⅤⅠⅠⅠ族からの金属（単数種または複数種）のモル数の比が０．３～３の範囲内になるようにされる；

10

20

30

40

50

- 少なくとも1種のマトリクス、好ましくはアルミナ；触媒における100%までの補足物を提供する。

【0069】

(異性化方法)

本発明はまた、分子当たり8個の炭素原子を含有する少なくとも1種の芳香族化合物を含有する留分の異性化方法であって、触媒反応器において前記芳香族化合物留分を少なくとも、本発明による前記触媒と接触させる工程を含む、方法に関する。

【0070】

分子当たり8個の炭素原子を含有する少なくとも1種の芳香族化合物を含有する前記芳香族化合物留分は、特に、分子当たり8個の炭素原子を含有する芳香族化合物として、キシレンのみまたはエチルベンゼンのみ、または、キシレン（単数種または複数種）およびエチルベンゼンの混合物のいずれかを含む。

【0071】

前記異性化方法は、一般的に、以下の操作条件下に行われる：

- 温度：300～500、好ましくは320～450、大いに好ましくは340～430；
- 水素分圧：0.3～1.5 MPa、好ましくは0.4～1.2 MPa、一層より好ましくは0.7～1.2 MPa；
- 全圧：0.45～1.9 MPa、好ましくは0.6～1.5 MPa；および
- 供給空間速度（触媒の重量（キログラム）当たりかつ時間当たりの導入される供給原料の重量（キログラム）で表される）：0.25～30 h⁻¹、好ましくは1～10 h⁻¹、より好ましくは2～6 h⁻¹。

【0072】

以下の実施例は、本発明を例証するが、本発明の範囲を制限することはない。

【0073】

(実施例)

(実施例1（本発明に合致しない）：異性化触媒Aの調製）

触媒Aは、IZM-2ゼオライトと、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒であった。このIZM-2ゼオライトは、特許FR 2 918 050 Bの開示に従って合成された。Aldrichにより販売されている商品名Ludox HS-40によって知られているシリカのコロイド懸濁液が、水酸化ナトリウム（Prolabo）と、1,6-ビス（メチルピペリジニウム）ヘキサンニ臭化物テンプレートと、水酸化アルミニウム（Aldrich）と、脱イオン水とからなる溶液に組み込まれた。混合物のモル組成は、以下の通りであった：1 SiO₂；0.0033 Al₂O₃；0.1666 Na₂O；0.1666 1,6-ビス（メチルピペリジニウム）ヘキサン；33.3333 H₂O。混合物は、半時間にわたって激しく攪拌された。混合物は、次いで、均質化の後に、PARRタイプのオートクレーブに移された。オートクレーブは、5日にわたって170℃に、回転軸攪拌（30 rpm）を伴って加熱された。得られた生成物は、ろ過され、中性pHを得るように脱イオン水により洗浄され、次いで、100℃で終夜オープン乾燥させられた。固体は、次いで、マッフル炉に導入され、そこで焼成処理を行ってテンプレートが除去された。焼成サイクルは、200℃への昇温と、この温度での2時間にわたる一定の温度段階と、550℃への昇温と、この温度での8時間の一定の温度段階と、最終の周囲温度への回帰とを含んでいた。昇温は、2℃/分の速度で行われた。このようにして得られた固体は、次いで、硝酸アンモニウム水溶液（固体の重量（グラム）当たり溶液10 mL、硝酸アンモニウムの濃度3 M）中、2時間にわたって還流下に置かれて、アルカリナトリウム原子をアンモニウムイオンと交換した。この還流工程は、硝酸アンモニウムの新鮮な溶液により4回行われ、次いで、固体は、ろ過され、脱イオン水により洗浄され、100℃で終夜オープン乾燥させられた。最後に、ゼオライトを、その酸型（プロトン型、H⁺）で得るために、焼成工程が、550℃で10時間にわたって（温度上昇2℃/分）、フラッシュベッド様式で、乾燥空気（時間当たりかつ固体の重量（グラム）当たり2ノルマルリットル）中で行われた。こ

10

20

30

40

50

のようにして得られた固体は、X線回折によって分析され、I Z M - 2 ゼオライトによって構成されているとして確認された。このゼオライトは、I Z M - 2 Aと表記され、このものは、触媒を調製するために用いられた。²⁷ A l N M R、蛍光X線およびI C P法を用いた特徴付けにより、I Z M - 2 Aについての以下の結果へのアクセスが提供された：

- 6配位アルミニウム原子A l ^Ⅲ の重量百分率：9 %、
- ケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したS i / A l比（モル／モル）：1 1 3、
- ナトリウムのモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したN a / A l比（モル／モル）：0 . 2 2 .

10

白金は、過剰含浸法を用いてガンマアルミナマトリクス上に沈着させられた。Axensによって提供されるガンマアルミナ（GOD200）は、ビーズの形態にあった。最初に、ビーズの飽和は、細孔容積を蒸留水で充填し（滴下付与）、次いで、典型的には30分にわたって湿らせることによって行われた。次に、アルミナは、乾燥アルミナの質量に対して塩素5重量%の量にある酸の水溶液（固体の重量（グラム）当たり溶液4 m L）により酸性にされ、攪拌は、1時間にわたって、攪拌テーブルで継続され、次いで、溶液が除去された。次に、乾燥アルミナの質量に対して2重量%の量の白金を有するヘキサクロロ白金酸の水溶液（固体の重量（グラム）当たり溶液4 m L）により過剰含浸が行われ、次いで、攪拌は、24時間にわたって攪拌テーブルで継続され、次いで、溶液は除去され、固体は、2回の交換容積の蒸留水によりリンスされた。固体は、次いで、110℃で終夜オープン乾燥させられ、乾燥空気の流れ中、フラッシュベッド様式（時間当たりかつ固体の重量（グラム）当たり1ノルマルリットル）において、以下の条件下に焼成された：

20

- 周囲温度から150℃への5℃/分での温度上昇、
- 1時間にわたる150℃での一定の温度段階、
- 150℃から250℃への5℃/分での温度上昇、
- 1時間にわたる250℃での一定の温度段階、
- 250℃から350℃への5℃/分での温度上昇、
- 1時間にわたる350℃での一定の温度段階、
- 350℃から520℃への5℃/分での温度上昇、
- 2時間にわたる520℃での一定の温度段階、
- 周囲温度への温度降下。

30

【0074】

蛍光X線、キャストマイクロブローブおよびH₂/O₂滴定による特徴付けにより、固体についての以下の結果へのアクセスが提供された：

- 白金（乾燥質量）の割合（%）：1 . 7 %、
- 白金の分散：8 2 %、
- 白金の分布係数：0 . 9 9。

【0075】

触媒Aは、次いで、以下のように、I Z M - 2 ゼオライトAと、白金を含浸させられたアルミナとを合わせることによって調製された。最初に、出発粉体のグラニュロメトリの制御は、I Z M - 2 Aを篩い分けし、かつ、白金を含浸させられたアルミナビーズをすり潰し - 篩い分けすることにより行われ、2種の固体について有利には63ミクロン未満であるグラニュロメトリが得られた。固体の所望の質量を計量した後、2種の粉体の機械的混合物（2グラムの乾燥質量）は、ボールおよび周波数30 H zを用いて、2分にわたりバケツミルを活用して混合された。混合物は、次いで、Carverの液圧プレスにより4メートルトンでペレットにされ、次いで、250～500ミクロンの好ましいグラニュロメトリにすり潰しおよび篩い分けがなされた。触媒Aは、以下の組成を有していた：

40

- I Z M - 2 ゼオライトA：10重量%、
- 白金：1 . 5重量%、
- 含浸済みアルミナ：88 . 5重量%。

50

【 0 0 7 6 】

(実施例 2 (本発明に合致する) : 異性化触媒 B の調製)

触媒 B は、I Z M - 2 ゼオライトと、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒であった。この I Z M - 2 ゼオライトは、特許FR 2 918 050 Bの開示に従って合成された。Aldrichにより販売される商品名Ludox HS-40によって知られているシリカのコロイド懸濁液が、水酸化ナトリウム (Prolabo) と、1, 6 - ビス (メチルピペリジニウム) ヘキサンニ臭化物テンプレートと、水酸化アルミニウム (Aldrich) と、脱イオン水とからなる溶液に組み入れられた。混合物のモル組成は以下の通りであった：1 SiO₂ ; 0.0045 Al₂O₃ ; 0.1666 Na₂O ; 0.1666 1, 6 - ビス (メチルピペリジニウム) ヘキサン ; 33.3333 H₂O。混合物は、半時間にわたって激しく攪拌された。混合物は、次いで、均質化の後に、P A R R タイプのオートクレーブに移された。オートクレーブは、回転軸攪拌 (30 rpm) を伴って5日にわたって170 °Cに加熱された。得られた生成物は、ろ過され、中性pHを得るように脱イオン水により洗浄され、次いで、100 °Cで終夜オープン乾燥させられた。固体は、次いで、マッフル炉に導入され、そこで焼成処理を行って、テンプレートが除去された。焼成サイクルは、200 °Cへの昇温、この温度での2時間にわたる一定の温度段階、550 °Cへの昇温、その後の、この温度での8時間の一定の温度段階、および最終的な周囲温度への回帰を含んでいた。昇温は、2 °C/分の速度で行われた。このようにして得られた固体は、次いで、硝酸アンモニウムの水溶液 (固体の重量 (グラム) 当たり溶液10 mL、硝酸アンモニウムの濃度3 M) において2時間にわたって還流下に置かれ、アルカリナトリウム原子がアンモニウムイオンと交換された。この還流工程は、硝酸アンモニウムの新鮮な溶液により4回行われ、次いで、固体は、ろ過され、脱イオン水により洗浄され、100 °Cで終夜オープン乾燥させられた。最終的に、ゼオライトをその酸型 (プロトン型H⁺) で得るために、焼成工程が550 °Cで10時間にわたって (温度上昇：2 °C/分)、フラッシュベッド様式で乾燥空気 (時間当たりかつ固体の重量 (グラム) 当たり2 ノルマルリットル) 中で行われた。このようにして得られた固体は、X線回折により分析され、I Z M - 2 ゼオライトによって構成されているとして確認された。このゼオライトは、I Z M - 2 Bと表示され、このものは、触媒を調製するために用いられた。²⁷Al NMR、蛍光X線およびICP法を用いた特徴付けにより、I Z M - 2 Bについての以下の結果へのアクセスが提供された：

- 6 配位アルミニウム原子 Al^{VI} の重量百分率：13 %、
- ケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算した Si / Al 比 (モル / モル)：91、
- ナトリウムのモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算した Na / Al 比 (モル / モル)：0.28。

【 0 0 7 7 】

触媒 B を調製するために、実施例 1 において記載されたように調製された白金を含浸せられたアルミナのサンプルが用いられた。触媒 B は、実施例 1 において触媒 A に与えられた調製手順に従うことによって調製された。触媒 B は、以下の組成を有していた：

- I Z M - 2 ゼオライト B：10 重量 %、
- 白金：1.5 重量 %、
- 含浸済みアルミナ：88.5 重量 %。

【 0 0 7 8 】

(実施例 3 (本発明に合致する) : 異性化触媒 C の調製)

触媒 C は、I Z M - 2 ゼオライトと、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒であった。この I Z M - 2 ゼオライトは、特許FR 2 918 050 Bの開示に従って合成された。Aldrichにより販売される商品名Ludox HS-40によって知られているシリカのコロイド懸濁液が、水酸化ナトリウム (Prolabo) と、1, 6 - ビス (メチルピペリジニウム) ヘキサンニ臭化物テンプレートと、水酸化アルミニウム (Aldrich) と、脱イオン水とからなる溶液に組み入れられた。混合物のモル組成は以下の通りであった：1 SiO₂ ; 0.005

5 Al_2O_3 ; 0.1666 Na_2O ; 0.1666 1, 6 - ビス(メチルピペリジニウム)ヘキサン; 33.3333 H_2O 。混合物は、半時間にわたって激しく攪拌された。混合物は、次いで、均質化の後に、PARRタイプのオートクレーブに移された。オートクレーブは、回転軸攪拌(30rpm)を伴って5日にわたって170℃に加熱された。得られた生成物は、ろ過され、中性pHを得るように脱イオン水により洗浄され、次いで、100℃で終夜オープン乾燥させられた。固体は、次いで、マッフル炉に導入され、そこで焼成処理を行って、テンプレートが除去された。焼成サイクルは、200℃への昇温、この温度での2時間にわたる一定の温度段階、550℃への昇温、この温度での8時間の一定の温度段階、および最終的な周囲温度への回帰を含んでいた。昇温は、20℃/分の速度で行われた。このようにして得られた固体は、次いで、硝酸アンモニウムの水溶液(固体の重量(グラム)当たり溶液10mL、硝酸アンモニウムの濃度3M)において2時間にわたって還流下に置かれ、アルカリナトリウム原子がアンモニウムイオンと交換された。この還流工程は、新鮮な硝酸アンモニウム溶液により4回行われ、次いで、固体は、ろ過され、脱イオン水により洗浄され、100℃で終夜オープン乾燥させられた。最終的に、ゼオライトをその酸型(プロトン型 H^+)で得るために、焼成工程は、550℃で10時間にわたって(温度上昇20℃/分)、フラッシュベッド様式で、乾燥空気(時間当たりかつ固体の重量(グラム)当たり2ノルマルリットル)において行われた。このようにして得られた固体は、X線回折によって分析され、IZM-2ゼオライトによって構成されているとして確認された。このゼオライトは、IZM-2Cと表記され、このものは、触媒を調製するために用いられた。²⁷Al NMR、蛍光X線およびICP法を用いた特徴付けにより、IZM-2Cについての以下の結果へのアクセスが提供された:

- 6配位アルミニウム原子 Al^{VI} の重量百分率: 11%、
- ケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したSi/Al比(モル/モル): 78、
- ナトリウムのモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したNa/Al比(モル/モル): 0.18。

【0079】

触媒Cを調製するために、実施例1において記載されたように調製された白金を含浸させられたアルミナのサンプルが用いられた。触媒Cは、実施例1において触媒Aに与えられた調製手順に従うことによって調製された。触媒Cは、以下の組成を有していた:

- IZM-2ゼオライトC: 10重量%、
- 白金: 1.5重量%、
- 含浸済みアルミナ: 88.5重量%。

【0080】

(実施例4(本発明に合致する):異性化触媒Dの調製)

触媒Dは、IZM-2ゼオライトと、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒であった。このIZM-2ゼオライトは、特許FR 2 918 050 Bの開示に従って合成された。Aldrichにより販売される商品名Ludox HS-40によって知られているシリカのコロイド懸濁液が、水酸化ナトリウム(Prolabo)と、1, 6 - ビス(メチルピペリジニウム)ヘキサンニ臭化物テンプレートと、水酸化アルミニウム(Aldrich)と、脱イオン水とからなる溶液に組み入れられた。混合物のモル組成は以下の通りであった: 1 SiO_2 ; 0.0072 Al_2O_3 ; 0.1666 Na_2O ; 0.1666 1, 6 - ビス(メチルピペリジニウム)ヘキサン; 33.3333 H_2O 。混合物は、半時間にわたって激しく攪拌された。混合物は、次いで、均質化の後に、PARRタイプのオートクレーブに移された。オートクレーブは、回転軸攪拌(30rpm)を伴って5日にわたって170℃に加熱された。得られた生成物は、ろ過され、中性pHを得るように脱イオン水により洗浄され、次いで、100℃で終夜オープン乾燥させられた。固体は、次いで、マッフル炉に導入され、そこで焼成処理を行い、テンプレートが除去された。焼成サイクルは、200℃への昇温、2時間にわたるこの温度での一定の温度段階、550℃への昇温、この温度での

10

20

30

40

50

8時間の一定の温度段階、および最終の周囲温度への回帰を含んでいた。昇温は、2 /分の速度で行われた。このようにして得られた固体は、次いで、硝酸アンモニウムの水溶液（固体の重量（グラム）当たり溶液10 mL、硝酸アンモニウムの濃度3 M）において2時間にわたって還流下に置かれ、アルカリナトリウム原子をアンモニウムイオンと交換した。この還流工程は、新鮮な硝酸アンモニウム溶液により4回行われ、次いで、固体は、ろ過され、脱イオン水により洗浄され、100 で終夜オープン乾燥させられた。最終的に、ゼオライトをその酸型（プロトン型H⁺）で得るために、550 で10時間にわたって（温度上昇2 /分）、フラッシュベッド様式で乾燥空気（時間当たりかつ固体の重量（グラム）当たり2 ノルマルリットル）において焼成工程が行われた。このようにして得られた固体は、X線回折によって分析され、IZM-2ゼオライトによって構成されているとして確認された。このゼオライトは、IZM-2 Dと表記され、このものは、触媒を調製するために用いられた。²⁷Al NMR、蛍光X線およびICP法を用いた特徴付けにより、IZM-2 Dについての以下の結果へのアクセスが提供された：

- 6配位アルミニウムアルミニウム原子Al^{VI}の重量百分率：12%、
- ケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したSi / Al比（モル / モル）：63、
- ナトリウムのモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したNa / Al比（モル / モル）：0.19。

【0081】

触媒Dを調製するために、実施例1において記載されたようにして調製された白金を含む浸させられたアルミナのサンプルが用いられた。触媒Dは、実施例1において触媒Aに与えられた調製手順に従うことによって調製された。触媒Dは、以下の組成を有していた：

- IZM-2ゼオライトD：10重量%；
- 白金：1.5重量%、
- 含浸済みアルミナ：88.5重量%。

【0082】

（実施例5（本発明に合致しない）：異性化触媒Eの調製）

触媒Eは、IZM-2ゼオライトと、白金と、アルミナマトリクスとを含む触媒であった。このIZM-2ゼオライトは、特許FR 2 918 050 Bの開示に従って合成された。Aldrichにより販売される商品名Ludox HS-40によって知られているシリカのコロイド懸濁液が、水酸化ナトリウム（Prolabo）と、1,6-ビス（メチルピペリジニウム）ヘキサンニ臭化物テンプレートと、水酸化アルミニウム（Aldrich）と、脱イオン水とからなる溶液に組み入れられた。混合物のモル組成は以下の通りであった：1 SiO₂；0.0100 Al₂O₃；0.1666 Na₂O；0.1666 1,6-ビス（メチルピペリジニウム）ヘキサン；33.3333 H₂O。混合物は、半時間にわたって激しく攪拌された。混合物は、次いで、均質化の後に、PARRタイプのオートクレーブに移された。オートクレーブは、回転軸攪拌（30 rpm）を伴って5日にわたって170 に加熱された。得られた生成物は、ろ過され、中性pHを得るように脱イオン水により洗浄され、次いで、100 で終夜オープン乾燥させられた。固体は、次いで、マッフル炉に導入され、そこで焼成処理を行い、テンプレートが除去された。焼成サイクルは、200 への昇温、この温度での2時間にわたる一定の温度段階、550 への昇温、この温度での8時間の一定の温度段階、および最終の周囲温度への回帰を含んでいた。昇温は、2 /分の速度で行われた。このようにして得られた固体は、次いで、硝酸アンモニウムの水溶液（固体の重量（グラム）当たり溶液10 mL、硝酸アンモニウムの濃度3 M）において2時間にわたって還流下に置かれ、アルカリナトリウム原子がアンモニウムイオンと交換された。この還流工程は、新鮮な硝酸アンモニウム溶液により4回行われ、次いで、固体は、ろ過され、脱イオン水により洗浄され、100 で終夜オープン乾燥させられた。最後に、ゼオライトをその酸型（プロトン型H⁺）で得るために、焼成工程は、550 で10時間にわたって（温度上昇2 /分）、フラッシュベッド様式において乾燥空気（時間当たりかつ重固体の量（グラム）当たり2 ノルマルリットル）で行われた。このように

して得られた固体は、X線回折によって分析され、IZM-2ゼオライトによって構成されているとして確認された。このゼオライトは、IZM-2 Eで表記され、このものは、触媒を調製するために用いられた。²⁷Al NMR、蛍光X線およびICP法を用いた特徴付けにより、IZM-2 Eについての以下の結果へのアクセスが提供された：

- 6配位アルミニウム原子Al^{VI}の重量百分率：6%、
- ケイ素のモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したSi/Al比（モル/モル）：4.6、
- ナトリウムのモル数を骨格アルミニウムのモル数で除算したNa/Al比（モル/モル）：0.08。

【0083】

触媒Eを調製するために、実施例1において記載されたように調製された白金を含浸せられたアルミナのサンプルが用いられた。触媒Eは、実施例1において触媒Aに与えられた調製手順に従うことによって調製された。触媒Eは、以下の組成を有していた：

- IZM-2ゼオライトE：10重量%、
- 白金：1.5重量%、
- 含浸済みアルミナ：88.5重量%。

【0084】

（実施例6：C₈芳香族化合物留分の異性化における、触媒A、B、C、D、Eの触媒特性の評価）

触媒は、エチルベンゼン（19重量%）、オルトキシレン（16重量%）、メタキシレン（58重量%）およびエチルシクロヘキサン（7重量%）からなるC₈芳香族化合物留分の異性化において試験された。試験は、再循環を伴わない下降流様式で操作する固定床反応器を用いるマイクロユニットにおいて行われた。炭化水素流出物は、気相クロマトグラフィーによってオンライン分析された。ユニットに充填される前に、触媒は、最初に、110℃で少なくとも終夜で、オープン乾燥させられた。一旦ユニットに充填されたところで、触媒は、窒素下に、以下の条件下に第1の乾燥工程を経た：

- 窒素の流量：時間当たりかつ触媒の重量（グラム）当たり5ノルマルリットル、
- 全圧：1.3MPa、
- 周囲温度から150℃への温度上昇：10℃/分、
- 150℃での30分にわたる一定の温度段階。

【0085】

乾燥処理の後に、窒素は、水素と置き換えられ、高純度水素の流れの中の還元のための工程が、次いで、以下の条件下に行われた：

- 水素の流量：時間当たりかつ触媒の重量（グラム）当たり4ノルマルリットル、
- 全圧：1.3MPa、
- 150℃から480℃への温度上昇：5℃/分、
- 2時間にわたる480℃での一定の温度段階。

【0086】

温度は、次いで、425℃に降下させられ、触媒は、24時間にわたって、水素および炭化水素（エチルベンゼン20重量%およびオルトキシレン80重量%の混合物）の流れ中で、以下の操作条件下に安定にされた：

- 供給空間速度：時間当たりかつ触媒の重量（グラム）当たり炭化水素5グラム、
- 水素対炭化水素のモル比：4、
- 全圧：1.3MPa。

【0087】

安定化工程の後、温度は、次いで、385℃に降下させられ、触媒は、上記のC₈芳香族化合物留分と以下の条件下に接触させられた：

- 供給空間速度：時間当たりかつ触媒の重量（グラム）当たりC₈芳香族化合物留分3.5グラム、
- 水素対炭化水素のモル比：4、

10

20

30

40

50

- 全圧：0.86 MPa。

【0088】

触媒は、これらの操作条件下に7時間にわたって維持され、次いで、下記の表2に記録される種々の操作条件を採用して、触媒性能が評価された。供給空間速度における変動は、エチルベンゼンへの転化度およびキシレンの異性化度、それ故に、パラキシレンの生成が変動され得ることを意味していた。各操作条件について、クロマトグラフィーによる2つの分析が触媒の性能を測定するために行われた。

【0089】

【表2】

表2：触媒の評価のために採用された操作条件

条件	1	2	3	4	5	6
各条件の継続期間 (h)	2.8	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
温度 (°C)	385	385	385	385	385	385
供給空間速度 (h ⁻¹)	3.5	4.5	6.0	9.0	12.0	20.0
H ₂ /炭化水素 (モル/モル)	4	4	4	4	4	4
全圧 (MPa)	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86

【0090】

供給空間速度20 h⁻¹で得られた炭化水素流出物中のパラキシレン(PX)の収率が、パラキシレンの生成についての触媒の活性を評価するために用いられた：

PX = 炭化水素流出物中のパラキシレンの重量%、

式中、PXは、重量%としてのパラキシレンの収率である。

【0091】

パラキシレンの収率に応じた純損失収率(PN)における変化は、それ自体で、触媒の選択性を評価するために用いられ得た。8個の炭素原子を含有する環状分子とは別の全ての炭化水素分子は、純損失であるとして考慮される：

$$PN = 100 - PX - EB - OX - MX - N8$$

式中：

PN：炭化水素流出物における純損失収率(重量%)、

PX：炭化水素流出物におけるパラキシレンの重量%、

EB：炭化水素流出物におけるエチルベンゼンの重量%、

OX：炭化水素流出物におけるオルトキシレンの重量%、

MX：炭化水素流出物におけるメタキシレンの重量%、

N8：炭化水素流出物における8個の炭素原子を含有するナフテンの重量%。

【0092】

表3には、それ故に、空間速度20 h⁻¹における触媒A、B、C、DおよびEについてのパラキシレンの収率並びに触媒についてのパラキシレンの収率18%に対して推定される純損失が報告される。パラキシレン収率18%における純損失(PN)は、パラキシレン収率に応じた純損失収率における変化についての実験データの線形の外挿法または内挿法によって推定された。触媒A、B、C、DおよびEは、それらの組成の一部を形成するIZM-2ゼオライトの性質によってのみ区別される。

【0093】

触媒Eは、Si/Al比が46であるIZM-2 Eを採用しており、このものは、一連の触媒の中で最も活性な触媒であるが、対照的に、それは、他の触媒よりはるかに選択性に乏しい。触媒Aは、Si/Al比が113であるIZM-2 Aを採用したものであ

り、このものは、一連の触媒の中で最も低活性な固体であったが、その選択性は、触媒 B、C、D の選択性と匹敵するままであった。要約すると、ゼオライト I Z M - 2 B (S i / A l : 9 1)、C (S i / A l : 7 8) および D (S i / A l : 6 3) を用いることは、I Z M - 2 ゼオライト A (S i / A l : 1 1 3) を有するものより良好な活性および I Z M - 2 ゼオライト E (S i / A l : 4 6) を有するものより良好な選択性が得られたことを意味していた。

【 0 0 9 4 】

【表 3】

表 3：触媒 A、B、C、D および E の触媒性能

10

触媒	A	B	C	D	E
モル比 S i / A l (I Z M - 2)	113	91	78	63	46
空間速度 20 h^{-1} のパラキシレン収率	7.6	12.6	14.7	16.6	17.7
パラキシレン収率 18 % での純損失収率	2.5	2.8	2.6	2.8	3.8

20

フロントページの続き

(72)発明者 クリストフ ブッシー
フランス国 リヨン リュ カミーユ ロイ 0014

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0190562(US, A1)
米国特許第08629073(US, B1)
国際公開第2010/015733(WO, A1)
仏国特許出願公開第02934793(FR, A1)
特表2014-501219(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 5/27
B01J 29/74
C07C 15/08
C07B 61/00
JSTPlus(JDreamIII)
JMEDPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)