

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

P6102848

※申請日期：

P6.1.25

※IPC 分類：

B01J 29/44 (2006.01)
 35/10 (2006.01)
 37/10 (2006.01)
 C07C 51/393 (2006.01)
 C10G 35/095 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

芳香烴化合物製造用催化劑

CATALYST FOR PRODUCTION OF AROMATIC HYDROCARBON
 COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 高松 義和
TAKAMATSU, YOSHIKAZU
2. 關口 光弘
SEKIGUCHI, MITSUHIRO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年01月31日；特願2006-022013

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉由催化環化反應由輕質烴原料製造芳香烴化合物之方法以及其中所使用之催化劑。更詳細而言，本發明係關於一種使輕質烴原料與含沸石成型體催化劑催化來製造芳香烴化合物之方法、以及該方法中所使用之含沸石成型體催化劑。

【先前技術】

習知有將沸石作為催化劑而製造芳香烴化合物之方法。使用沸石系催化劑之催化環化反應之芳香烴製造方法中之較大課題，可舉出：第一，所謂填隙劣化，即於反應中碳質於催化劑上析出，導致活性降低；第二，所謂再生(永久)劣化，即於工業化實施之情形時，必須對有碳質析出而劣化之催化劑進行再生處理，但在將劣化催化劑上的碳質燃燒除去以使催化劑再生時，存在有於高溫氣體環境下所產生的水分，因而導致沸石晶格內之鋁產生脫離。近年來，提出有許多解決這二種劣化之提案。

例如，專利文獻1中揭示有為改良沸石催化劑之水熱穩定性，而使沸石中含有1價單原子之第IB族陽離子、較好的是銀陽離子之方法。然而，於專利文獻1中，無催化環化反應之例，又，無關於填隙劣化之記載以及關於沸石粒徑之記載。

於專利文獻2中報告有，若使用顯示有特定的粒徑、表面酸點/全部酸點比、水蒸氣處理前後的吡啶吸附量即酸

點的變化狀態之高矽沸石系催化劑，則可抑制反應中之碳質析出，同時亦可抑制由於催化劑再生時的脫鋁所造成之永久劣化。然而，適於該方法之ZSM5沸石之合成方法，係使用種漿料之方法，因生產性低而且ZSM5沸石的穩定生成區域狹窄，故矽鋁莫耳比受到限制，一次粒徑亦易變得比較地大。於專利文獻2中，可同時抑制填隙劣化及再生劣化，但因沸石的粒徑較大，故就抑制填隙劣化之觀點而言，並不充分。因此，於專利文獻2中揭示有，較理想的是使用一次粒徑較小之沸石，但於反應時所積蓄之碳質的量增多，並且再生(永久)劣化變快。以上事實，於工業製造芳香烴化合物之情形時甚為不利。

其次，作為使用非質子型沸石之例，可列舉專利文獻3中所揭示之方法。於該方法中所使用之催化劑，就難以產生再生劣化之方面而言為有效，但並未解決關於填隙劣化之問題。因此，於使用含有較多烯烴之烴原料時，易產生填隙劣化。又，於專利文獻3中，完全未述及將非質子型沸石用於催化環化反應時沸石粒徑所造成之影響。

[專利文獻1]日本專利特開昭59-117584號公報

[專利文獻2]日本專利特開平10-52646號公報

[專利文獻3]國際公開第1996/13331號案

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

如上所述，於先前技術中，並無以簡便方法來解決填隙劣化抑制及再生劣化抑制這兩個課題之提案。本發明係以

解決該等課題為目的。

[解決問題之技術手段]

於如此狀況下，本發明者們為解決上述課題而積極地不斷進行研究，結果發現，於使輕質烴原料與含沸石成型體催化劑接觸而製造芳香烴化合物之方法中所使用的含沸石成型體催化劑中所含之沸石，係中間細孔徑沸石，其具有特定之一次粒徑、且含有選自由屬於週期表第IB族之金屬所組成之群中的至少1種金屬；且可藉由使含沸石成型體催化劑含有選自由屬於週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之金屬所組成之群中之至少1種金屬，而同時顯著地抑制填隙劣化及再生劣化，從而最終完成本發明。

本發明如下所述，提供一種藉由催化環化由輕質烴原料製造芳香烴化合物之方法及該方法中所使用之催化劑。

於本發明之第一態樣中，提供：

[1]一種含沸石成型體催化劑，其係於藉由催化環化由輕質烴原料製造芳香烴化合物之方法中所使用之含沸石成型體催化劑，

其特徵在於：該含沸石成型體催化劑中所含沸石滿足下述必要條件(1)、(2)、(3)

(1)該沸石係具有 $5\sim 6.5\text{ \AA}$ 之細孔徑之中間細孔徑沸石，

(2)該沸石之一次粒徑為 $0.02\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍，

(3)該沸石含有選自由屬於週期表第IB族之金屬元素所組成之群中之至少1種金屬元素，

進而，該含沸石成型體催化劑含有選自由屬於週期表第

IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素所組成之群中之至少1種元素；

[2]如前項[1]所述之催化劑，其中該沸石含有銀；

[3]如前項[1]或[2]所述之催化劑，其中該沸石為MF I型沸石；

[4]如前項[1]至[3]中任一項所述之催化劑，其中於該含沸石成型體催化劑與該輕質烴原料接觸之前，係先於水蒸氣存在下、以500℃以上之溫度對其進行加熱處理。

又，於本發明之第二態樣中，提供：

[5]一種製造方法，其係芳香烴化合物之製造方法，其包括使輕質烴原料與如前項[1]至[4]中任一項所述之含沸石成型體催化劑接觸之步驟；

[6]如前項[5]所述之製造方法，其中於上述製造方法中所使用之反應器，為絕熱型固定床型反應器。

[發明之效果]

若根據本發明之含沸石成型體催化劑以及芳香烴化合物之製造方法，則可藉由催化環化而以高產率由輕質烴原料穩定地製造芳香烴化合物。於本發明之製造方法中所使用之含沸石成型體催化劑之對填隙劣化之抗性、及對再生劣化之抗性皆較高。該等特徵於工業製造芳香烴化合物之方面極為有利。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

作為本發明之含沸石成型體催化劑中所含之沸石，係使用

具有5~6.5 Å細孔徑之所謂「中間細孔徑沸石」。此處，所謂本發明中所用術語「中間細孔徑沸石」，意指「細孔徑之範圍處於以A型沸石為代表之小細孔徑沸石的細孔徑與以絲光沸石或者X型或Y型沸石為代表之大細孔徑沸石的細孔徑之中間之沸石」，係於其結晶結構中具有所謂氧10員環之沸石。

至於中間細孔徑沸石之例，可列舉：ZSM-5、以及具有類似ZSM-5結構之所謂pentasil型沸石。即，ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-18、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-39等沸石。該等沸石種類中之較好的沸石種類，係依照IUPAC所建議之骨架結構類型且表示為MFI結構之沸石，尤其好的是ZSM-5。

使用含有選自由屬於週期表第IB族之金屬(以下稱為「IB族金屬」)即銅、銀、金所組成之群中之至少1種金屬者，作為沸石。作為較好的IB族金屬，可列舉銅、銀，較好的是銀。再者，於本發明中，所謂「週期表」，表示於CRC Handbook of Chemistry and Physics，第75版，David R. Lide等人著，CRC Press Inc.發行(1994-1995年)，第1-15頁中所記載之週期表。

所謂「沸石含有選自由屬於週期表第IB族之金屬元素所組成之群中之至少1種金屬元素」，意指沸石以相對應的陽離子狀態而含有IB族金屬。

於本發明之含沸石成型體催化劑中，對沸石進行離子交換擔持之IB族金屬陽離子，成為表現分解活性之原因。

作為如上所述使沸石含有IB族金屬元素之方法之例，可列舉：利用公知的離子交換法處理不含有IB族金屬之沸石而使其含有IB族金屬元素之方法；例如，液相離子交換處理法、或藉由於高溫下對浸漬擔持催化劑進行處理而進行固相離子交換處理之方法等。於利用該離子交換法使沸石含有IB族金屬之情形時，必須使用IB族金屬之鹽。至於IB族金屬之鹽，例如可列舉：硝酸銀、醋酸銀、硫酸銀、氯化銅、硫酸銅、硝酸銅、氯化金等。較好的是硝酸銀、硝酸銅，更好的是使用硝酸銀。

對作為IB族金屬陽離子之含沸石成型體催化劑中所含有之IB族金屬的量並無嚴格限定，但因所使用沸石的矽鋁莫耳比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 莫耳比)為60~200，且係經離子交換擔持者，故其交換容量、含沸石成型體催化劑中之沸石含量、及IB族金屬之含量為固定。因此，若以對於沸石交換位置之IB族金屬陽離子之交換率來表示，則交換率低時活性並不充分，而提高交換率時離子交換製程之負荷增大，因此IB族金屬陽離子之交換率通常為5%~95%之範圍，較好的是30%~90%之範圍，更好的是50~85%之範圍。再者，可利用公知方法例如X線螢光分析法等，求出沸石中之IB族金屬之含量。

含沸石成型體催化劑中所含之IB族金屬，除於上述沸石中以陽離子狀態含有以外，亦可如下所述進而以除陽離子以外之狀態而含有，例如可以氧化物狀態而含有。此處，進而含有之IB族金屬，係以如下所述賦予本發明之催化劑

以高脫氫能、且提高芳香烴化合物產率為目的而含有。

*除以本發明之含沸石成型體催化劑中所含沸石的IB族金屬陽離子進行交換以外之離子交換位置，當然是以質子或者金屬陽離子對其進行交換，較好的是以屬於IIB族、IIIB族、VIII族之金屬陽離子或鹼金屬陽離子進行交換。

沸石之氧化矽氧化鋁莫耳比，較好的是60以上200以下之範圍。若氧化矽氧化鋁莫耳比低於60，則存在對高溫水蒸氣的穩定性略有降低之傾向，因而對所謂再生劣化之抗性會降低，於工業製造芳香烴化合物之情形時，隨著重複進行反應/再生，會逐漸地易於引起活性降低，故為不利。

另一方面，若氧化矽氧化鋁莫耳比超過200，則無法獲得充分之IB族金屬擔持量，因而分解活性降低，使得芳香族產率降低。又，為了維持高氧化矽氧化鋁比之含沸石成型體催化劑之催化劑活性，為了製成等量的IB族金屬含量，必須提高沸石之離子交換率，但此時IB族金屬之離子交換效率產生惡化，故而製備催化劑之負荷亦增大，於工業實施時極為不利。沸石之氧化矽氧化鋁莫耳比，更好的是80以上、120以下。可利用公知方法，例如將沸石完全溶解於鹼水溶液或者氫氟酸水溶液中，以電漿發光分光分析法等對所獲得溶液進行分析，且求出沸石之氧化矽氧化鋁莫耳比。

至於沸石，亦可使用構成沸石骨架之鋁原子的一部分被Ga、Fe、B、Cr等元素取代之金屬鋁矽酸鹽、或構成沸石

骨架之鋁原子全部被上述元素取代之金屬矽酸鹽。此時，將金屬鋁矽酸鹽或者金屬矽酸鹽中之上述元素的含量換算成氧化鋁之莫耳數，再算出氧化矽氧化鋁莫耳比。

沸石之一次粒徑為 $0.02\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍。較好的是，一次粒徑為 $0.02\sim 0.2\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍，更好的是 $0.03\sim 0.15\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍。沸石之一次粒子，可單獨存在，亦可進行二次凝聚。大多情形下，一次粒子凝聚形成二次粒子，又一次粒子之形狀有各種形狀，因此作為本發明之一次粒徑之測定方法，可採用以下方法：以根據100,000倍攝影的沸石粉末之掃描型電子顯微鏡照片圖像所測定的定向粒徑(參照Feret diameter，化學工學會編，化學工學便覽修訂第六版第233頁)而求出。又，較好的是，具有上述粒徑之一次粒子至少占全體的50質量%以上，更好的是占80質量%以上。

沸石之粒徑越小，則有效表面積越大，則活性越高且對填隙劣化亦有利此為眾所周知。此處所謂沸石之粒徑，係指一次粒子凝聚成的二次粒子之粒徑並不對其造成影響，而是可藉由掃描型電子顯微鏡100,000倍攝影圖像判別之一次粒子的粒徑大小對其造成影響。因此，沸石，較好的是，根據以100,000倍攝影的沸石粉末的掃描型電子顯微鏡照片圖像所測定的一次粒子之定向粒徑為 $0.02\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍者。

但是，該微粒子型沸石之結晶結構並不穩定，如專利文獻2所記載，因於水蒸氣存在下之高溫處理，而造成晶格

鋁易於脫離，即易於造成水熱穩定性降低從而引起再生(永久)劣化。然而，令人驚異地，於本發明之含沸石成型體催化劑中，即使該微粒子型沸石，其水熱穩定性亦顯著提高，且顯著地抑制再生劣化，亦可抑制積蓄碳質的量。因此，本發明之含沸石成型體催化劑，兼具為先前課題之對填隙劣化之抗性及對再生劣化之抗性。

為了賦予本發明之含沸石成型體催化劑以高脫氫能，於該沸石及/或該含沸石成型體催化劑中含有選自由屬於週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素所組成之群中之至少1種元素。較好的是銅、鋅、鎳、銻、鎳、鈮、鉑之金屬，以及該等之氧化物、複合氧化物；更好的是含有鋅及鋅之化合物而成者。

為了賦予本發明之含沸石成型體催化劑以高脫氫能，而使該沸石及/或該含沸石成型體催化劑含有的屬於週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族元素的金屬以及該等的化合物之含有方法，係採用一般的離子交換法或浸漬擔持法。

為了賦予本發明之含沸石成型體催化劑以高脫氫能，而將該沸石及/或該含沸石成型體催化劑所含有的屬於週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族元素的金屬以及該等之化合物的量，以元素換算計，設為0.1~25質量%，較好的是5~20質量%。

本發明之含沸石成型體催化劑中，通常是將氧化鋁、氧化矽、氧化矽/氧化鋁、氧化鋇、氧化鈦、矽藻土、黏土

等多孔性耐火性無機氧化物作為黏合劑或者成形用稀釋劑(基質)。較好的是使用氧化鋁、氧化矽，更好的是使用氧化鋁。將與上述沸石混合而獲得的混合物加以成形，且將所獲得的成型體用作含沸石成型體催化劑。於使用基質或者黏合劑之情形時，其等之含量，相對於沸石與基質或黏合劑的重量之合計，較好的是5~90質量%，更好的是5~50質量%之範圍。

為了進一步提昇對填隙劣化之抗性，可於本發明之含沸石成型體催化劑與輕質烴原料接觸之前，先如上所述般，於水蒸氣存在下、以500℃以上之溫度對含沸石成型體催化劑進行加熱處理。加熱處理，較好的是以500℃以上、900℃以下之溫度、水蒸氣分壓為0.01氣壓以上之條件進行。

於本發明之含沸石成型體催化劑於本發明之較佳例中含有IB族金屬交換型沸石與鋅及其化合物與氧化鋁的混合物而成之情形時，該高溫水蒸氣處理係亦達成以下目的：將催化劑中的鋅成分製成鋁酸鋅而使鋅穩定化，從而可大幅抑制鋅於反應環境氣體中的飛散損失。該效果，於工業製造芳香烴化合物之情形時極為有利。再者，本申請案說明書中所謂鋁酸鋅，係指具有與JCPDS 5-0669NBS Circ., 539, 第II卷，第38頁(1953)中所示圖案相同之X線繞射圖案者。

藉由將如上之特定之含沸石成型體催化劑填充於反應器內，使其與輕質烴原料接觸而進行催化環化反應，而獲得

芳香烴化合物類。以公知方法，自所獲得之反應混合物中將芳香烴化合物分離回收。

所謂輕質烴原料，係含有選自烯烴類及烷烴類中的至少一種之輕質烴原料，係碳數2以上、90%餾出溫度為190℃以下之烴。作為如此烷烴類之例，可列舉：乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷。

又，至於如此之烯烴類之例，可列舉：乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯。除上述以外，亦可含有：環戊烷、甲基環戊烷、環己烷等環烷烴，環戊烯、甲基環戊烯、環己烯等環烯烴類，及/或環己二烯、丁二烯、戊二烯、環戊二烯等二烯類。

可將輕質烴之混合物用作原料，又，於該混合物中，亦可含有氮、二氧化碳、一氧化碳等惰性氣體，或氫、甲烷作為稀釋劑。

該等稀釋劑之含量，較好的是20體積%以下，更好的是10體積%以下。進而，作為上述混合物，尤其好的是使用以其重量比1/0.33~1/2.33而含有飽和烴與不飽和烴之混合物。此處所謂飽和烴與不飽和烴之重量比，意指所供給混合物中之重量比。

於輕質烴原料中可使用：上述烴之混合物、或者石腦油等石油系烴之高溫熱分解生成物之C4餾分、或者自該C4餾分中除去丁二烯及異丁烯之餾分、石油系烴之高溫熱分解生成物之C5餾分、或者自該C5餾分中除去二烯類之餾分、熱分解汽油、自熱分解汽油中進行芳香烴萃取之萃餘

物、FCC-LPG、FCC分解汽油、自重組油中進行芳香烴萃取之萃餘物、Coker公司之LPG、直餾石腦油等；該等之中，尤其適於使用石腦油等石油系烴之高溫熱分解生成物之C4、C5餾分，以及自該C4、C5餾分中除去一部分或全部丁二烯、異丁烯、異戊二烯、環戊二烯之餾分，尤其好的是該C4餾分與C5餾分之重量比為3/7~7/3之原料。此處所謂C4餾分與C5餾分之重量比，意指所供給混合物中之重量比。

於該輕質烴原料中，亦可含有第三丁醇、甲基第三丁基醚、甲醇等含氧化合物作為雜質。

催化環化反應之條件，根據輕質烴原料、尤其是原料中之烯烴與石蠟之重量比而變化，較好的是300~650℃之溫度、1大氣壓~30大氣壓之烴分壓、0.1~50 Hr⁻¹之催化劑成型體重量標準重量時間空間速度(WHSV)。更好的反應溫度，為400~600℃之範圍。

於本發明中，用以藉由含沸石成型體催化劑使輕質烴原料進行催化環化反應之反應器，可使用：固定床式、移動床式、流動床式或氣流運送式中之任一反應器，但較好的是使用結構簡單之絕熱型固定床型反應器。

含沸石成型體催化劑，若用於長期轉化反應中則有時會產生填隙劣化，此時，通常可藉由於空氣中或者包含氧及惰性氣體的混合氣體中，於400~700℃溫度下燃燒除去催化劑上的填縫劑，而使產生填隙劣化之催化劑得以再生（以下，將該處理稱為「催化劑再生步驟」）。

本發明之含沸石成型體催化劑，因難以產生填隙之劣化，故即使於芳香烴化合物製造中使用固定床型反應器，亦可長期穩定地製造芳香烴化合物類。又，本發明之含沸石成型體催化劑，因可顯著抑制於高溫水蒸氣存在下之脫鋁，故難以產生催化劑再生步驟中之永久劣化(再生劣化)，因此即使重複進行反應/再生，活性之降低亦極少。因此，可長期穩定地以高產率製造芳香烴化合物。該等特徵，於工業製造芳香烴化合物時極為有利。

實施例

以下，根據實施例及比較例更具體地說明本發明，但本發明並不限定於該等例。

再者，於實施例及比較例中所進行之測定係如下所述。

(1)沸石之氧化矽氧化鋁比之測定

量取0.2 g沸石粉末試料於特夫綸(註冊商標)容器中，添加6 ml硝酸(68%超高純度品)、1 ml氫氟酸(超高純度品)，以Milestone General K. K公司製微波試料前處理裝置ETHOS PLUS進行分解溶解。待完全溶解後，添加純水至總重量為20 g。以離子交換水稀釋所獲得之沸石溶液，以電漿發光分光分析儀(ICP裝置)測定稀釋液中的矽、鋁濃度，根據其結果計算出沸石之矽鋁莫耳比。

ICP裝置以及測定條件

裝置：JOBIN YVON(JY138 ULTRACE)理學電氣公司製

測定條件：

矽測定波長 251.60 nm

鋁測定波長	396.152 nm
電漿功率1	1.0 kw
霧化氣體	0.28 L/min
保護氣體	0.3~0.8 L/min
冷卻氣體	13 L/min

(2)沸石之一次粒徑之測定

為了以碳膠帶將沸石粉末試料保持於試料台(鋁製)上且維持導電性，而使用 Ion-spatter(日立 E-1030 型)來實施 Pt 蒸鍍。

SEM 測定，係使用日立 FE-SEM(S-800)，以加速電壓 (HV)20 KV，進行放大倍率為 500 倍、15,000 倍、100,000 之攝影。

本發明中所使用之沸石，呈微粒狀的一次粒子常凝聚形成二次粒子，測定 20 個以上可根據 100,000 倍掃描型電子顯微鏡攝影圖像判別為作為不含龜裂的團塊之一次粒子的一次粒子定向粒徑，且將其平均值作為一次粒徑。再者，對於以 100,000 倍掃描型電子顯微鏡攝影圖像無法進行評價之程度之一次粒徑較大者，為了比較，而選擇適當的倍率不同的掃描型電子顯微鏡攝圖像，再以同樣方式求出一粒徑。

[實施例 1]

<催化劑製備>

利用掃描型電子顯微鏡，以 100,000 倍，對矽鋁莫耳比為 92 之 H 型 ZSM-5 型沸石粉末進行攝影，測定沸石之一次

粒徑，結果為 $0.06\ \mu\text{m}$ 。

於 2 kg 該沸石粉末中，添加 1.3 kg 硝酸鋅六水合物，且添加氧化鋁凝膠以使沸石/氧化鋁成為 8/2。適當地一面進行水分調整，一面進行混合、混練，將混合物擠出成形為 $1/16\ \text{inch} \times 5 \sim 10\ \text{mm}$ 。將所獲得之擠出成性催化劑，於 120°C 下乾燥 12 小時，於 500°C 下煅燒 6 小時。

其次，將所獲得之鋅擔持含沸石成型體催化劑分散於 1 N 硝酸鈉水溶液 ($10\ \text{cc/g}$ -沸石成型體) 中，於室溫下重複 3 次進行 1 小時之離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥。將其分散於 0.1 N 硝酸銀水溶液 ($10\ \text{cc/g}$ -沸石成型體) 中，於室溫下進行 2 小時離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，而製備催化劑 A。

以螢光 X 線分析所測定之催化劑 A 之 Ag 量，相對於 100 質量 % 之催化劑 A，為 1.80 質量 %。即，推測對於沸石交換位置的銀陽離子之離子交換率為 66%。

<水蒸氣處理>

將 100 g 催化劑 A 填充於內徑 $27.2\ \text{mm}\phi$ 之赫史特合金 (hastelloy) 製反應管中，於大氣壓氮氣流中升溫至 650°C ，然後以蒸氣流量 $218\ \text{g/Hr}$ 、氮流量 $220\ \text{NL/Hr}$ 之條件進行 3 小時蒸氣處理，而獲得催化劑 A-1。又，除將處理時間設為 10 小時以外，其餘進行同樣之水蒸氣處理，而獲得催化劑 A-2。

<催化環化反應實驗>

於圖 1 所示反應裝置中，進行正己烷/1-己烯 = 1/1 重量比

混合原料之催化環化反應。於內徑27.2 mm ϕ 之赫史特合金製反應器7中填充入60 g催化劑A-1。將原料於原料槽1中混合，一面經由蒸發器5將其氣化，一面利用泵3以300 g/Hr之供給速度將其供給至反應器中。藉由控制電爐8，而將反應器催化劑層溫度控制於515°C。以冷卻器9將反應器出口氣體冷卻，再以氣液分離器11分離成氣/液，經由保壓閥12將氣體成分排出系統外。藉由保壓閥12之設定將系統內保持於0.5 MPa/G。又，為了保持氣相而以管線加熱器，對直至設置於反應器出口的在線氣體層析採樣線10之部位進行加溫，使反應器出口成分全部成為氣相而進行採樣、分析。

將自開始供給原料至特定時間後的反應生成物由反應器出口直接導入氣相層析儀(TCD、FID檢測器)中，分析其組成。

再者，以如下條件進行氣相層析儀分析。

裝置：島津製作所公司製GC-17A

管柱：美國SUPELCO公司製通用毛細管柱(custom capillary column)SPB-1(內徑為0.25 mm、長度為60 m、膜厚為3.0 μ m)

樣品氣體量：1 ml(將採樣線保溫於200~300°C)

升溫程式：於40°C下保持12分鐘，繼而以5°C/min升溫至200°C，然後於200°C下保持22分鐘。

分流比(split ratio)：200：1

載氣(氮氣)流量：120 ml/min

FID檢測器：空氣供給壓 50 kPa(約 500 ml/min)、氫氣供給壓 60 kPa(約 50 ml/min)

測定方法：將 TCD 檢測器與 FID 檢測器串聯連結，以 TCD 檢測器檢測氫以及碳數 1 及 2 之烴，以 FID 檢測器檢測碳數 3 以上之烴。於分析開始 10 分鐘後，將檢測輸出自 TCD 切換成 FID。

適當地一面實施反應生成物之分析，一面進行 48 小時連續反應。以同樣之方式，亦以催化劑 A-2 進行反應。

以根據表示隨著蒸發處理時間延長而活性降低之下式(1)而獲得的數值，來評價催化劑之耐再生劣化性。即，以反應初期活性，代替上述專利文獻 2 中所揭示之根據吡啶吸附量變化進行評價之方法。

結果示於表 1、圖 2 中。

$$\text{再生劣化指數 } C = (1/B^2 - 1/A^2) \times 1000 \quad \cdot \cdot \cdot (1)$$

此處，

B = 以水蒸氣處理 10 小時時之初期反應速度常數 K(2)

A = 以水蒸氣處理 3 小時時之初期反應速度常數 K(2)

K(2)：2 小時時之反應速度常數(初期活性)

$K(\text{己烷標準一次反應速度常數}) = \text{WHSV} \times \ln(1/(1 - \text{conv}/100))$ 。

又，根據由下式(2)所定義之填隙劣化速度常數 D，評價催化劑之耐填隙劣化性。

$$K(48)/K(2) = \text{EXP}(-D * t) \quad \cdot \cdot \cdot (2)$$

此處，

D：填隙劣化速度常數

K(48)：48小時時之反應速度常數

K(2)：2小時時之反應速度常數(初期活性)

t：反應時間(Hr)。

由本實施例以及下述比較例1、2可明瞭，本發明之含沸石成型體催化劑，雖然係先前之結晶結構不穩定且水熱穩定性低之微粒型沸石，但是具有極高的水熱穩定性，因此可判明其耐再生劣化性優異。又，可判明，本發明之含沸石成型體催化劑，儘管氧化矽氧化鋁比略高，但催化環化反應活性較高。即，勿庸置疑，此係起因於即使實施有對抑制填隙劣化所必須的前處理水蒸氣處理但活性降低亦較少之優異特徵。

[比較例1]

以專利文獻2說明書之實施例1中所揭示方法，合成H型ZSM-5沸石。所獲得沸石之矽鋁莫耳比為42。利用掃描型電子顯微鏡，以15,000倍對該沸石的沸石粉末進行攝影，測定沸石之一次粒徑，結果為1.54 μm 。

以與實施例1相同之方法，獲得含有10質量%鋅之H-ZSM-5含沸石成型體催化劑即催化劑B。

以與實施例1相同之方法，對催化劑B實施水蒸氣處理，製備3小時處理催化劑(B-1)、10小時處理催化劑(B-2)。

除使用催化劑B-1、2以外，其餘以與實施例1之催化環化反應實驗同樣之方式，進行反應。

結果示於表1、圖2中。

由比較例1可判明，於先前H型沸石系中，即便使用具有專利文獻2之發明中所規定物性之沸石(以下僅稱為「專利文獻2之沸石」)，但與本發明之催化劑相比水熱穩定性亦很差。即，於使用專利文獻2之沸石之情形時，可見於工業實施之情形時之經年性永久劣化(再生劣化)更為加深。又，可判明，專利文獻2之沸石的粒徑大於本發明之含沸石成型體催化劑中所使用沸石的一次粒徑，因此由於反應期間的碳質析出所造成之劣化(填隙劣化)之速度，相對於本發明之含沸石成型體催化劑而言，較為顯著。

[比較例2]

以與實施例1之離子交換法同樣之方式，實施催化劑B之Na離子交換、Ag離子交換製備，而獲得催化劑C。催化劑C之Ag含量，相對於100質量%之催化劑C，為1.87質量%。

以與實施例1相同之方法，對催化劑C實施水蒸氣處理，製備3小時處理催化劑(C-1)、10小時處理催化劑(C-2)。

除使用催化劑C-1、C-2以外，其餘以與實施例1之催化環化反應實驗同樣之方式，進行反應。結果示於表1、圖2中。

由比較例2可判明，因將銀進行離子交換擔持後再用於專利文獻2之沸石中，故相對於H型而言，水熱穩定性有顯著提昇。然而，可判明，填隙劣化與本發明之催化劑相比，較為顯著。

[實施例2]

<催化劑製備>

於 3 kg 實施例 1 中所使用之矽鋁莫耳比為 92 之 H 型 ZSM-5 型沸石粉末中，添加 1.25 kg 硝酸鋅六水合物，且添加氧化鋁凝膠以使沸石/氧化鋁成為 9/1 (相對於含沸石成型體催化劑，鋅為 7.5 質量%)。適當地一面進行水分調整，一面進行混合、混練，將混合物擠出成形為 1/16 inch×5~10 mm。將所獲得擠出成形催化劑於 120℃ 下乾燥 12 小時，於 500℃ 下煅燒 6 小時，而獲得鋅擔持型含沸石成型體催化劑。

其次，將 1 kg 所獲得之鋅擔持型含沸石成型體催化劑，浸漬於將 30 g 硝酸銀溶解於 500 g 離子交換水中之硝酸銀水溶液中，然後利用旋轉蒸發器，以浴溫 60℃、壓力 55 torr 之條件餾去水分。將乾燥成型體催化劑加以回收，將其於 120℃ 下乾燥 5 小時，然後於 500℃ 下煅燒 15 小時，獲得催化劑 D。

於 3 kg 實施例 1 中所使用之矽鋁莫耳比為 92 之 H 型 ZSM-5 型沸石粉末中，添加 1.25 kg 硝酸鋅六水合物、120 g 硝酸銀，且添加氧化鋁凝膠以使沸石/氧化鋁成為 9/1。適當地一面進行水分調整，一面進行混合、混練，將混合物擠出成形為 1/16 inch×5~10 mm。將所獲得之擠出成形催化劑於 120℃ 下乾燥 12 小時，然後於 500℃ 下煅燒 15 小時，獲得催化劑 E。

以螢光 X 線分析所測定之催化劑 D、E 中之 Ag 量，相對於 100 質量%之催化劑 D、E，分別為 1.85、1.96 質量%，鋅量分別為 7.32、7.22 質量%。另一方面，將催化劑 D、E 粉碎

使其粉末化，再添加於1 mol/L硝酸鈉中，於60℃下攪拌3小時。過濾除去固形分，利用ICP裝置測定溶液中之Ag量，根據其求出催化劑D、E之催化劑中的Ag濃度，結果分別為1.75、1.88質量%。即，由此可明瞭，根據本實施例之製備方法，亦於沸石交換部位以陽離子狀態含有銀。

<水蒸氣處理>

以與實施例1相同之方法，對催化劑D、E進行650℃×3小時之水蒸氣處理，而獲得催化劑D-1、E-1。

<催化環化反應實驗>

除了將催化劑填充量設為10 g、將原料供給速度設為150 g/Hr、將反應時間設為36小時以外，其餘以與實施例1同樣之方式，進行催化環化反應實驗。使用催化劑A-1、催化劑D-1、催化劑E-1進行反應實驗之結果示於表2。

[實施例3]

使用催化劑A-1(填充60 g)、使用與實施例1相同之裝置，進行催化環化反應實驗。

分別自原料槽1、2中，以泵3、泵4供給表3所示之C4餾分及C5餾分，混合後用作原料輕質烴原料。C4餾分與C5餾分之重量比為4：6。該混合輕質烴原料之不飽和烴/飽和烴重量比為47.8/52.2。將原料供給速度設為168 g/Hr(WHSV=2.8)。

將反應溫度設為515℃，將反應壓力設為0.5 MPa/G，進行72小時反應。

反應結束後，依以下順序進行催化劑再生，作為催化劑

再生步驟。一面以氮氣進行置換，一面用2小時降溫至420℃，然後轉換為以氮氣稀釋成氧濃度1%之氣體，開始再生步驟。一面監視出口氣體中之CO、CO₂濃度，一面使溫度、氧氣濃度緩慢上升，最終於氧氣濃度5%、溫度550℃下出口CO₂濃度達到檢測界限以下時，轉換成氮氣，以結束催化劑再生步驟。催化劑再生步驟所需時間為20~24小時。將該72小時反應/20~24小時再生之循環重複10次後，繼續運轉。

結果示於圖3。

可判明：若使用本發明之含沸石成型體催化劑，則對劣化不造成不良影響，可無障礙地繼續實施3日之運轉；於反應期間所積蓄之碳質的量，可以1日之催化劑再生步驟而除去；又，完全無由於重複10次反應所造成之初期活性降低。

[實施例4]

利用掃描型電子顯微鏡，以100,000倍對矽鋁莫耳比為83之H型ZSM-5型沸石粉末進行攝影，測定沸石之一次粒徑，結果為0.13 μm。

於2 kg該沸石粉末中，添加1.3 kg硝酸鋅六水合物，且添加氧化鋁凝膠以使沸石/氧化鋁成為8/2。適當地一面進行水分調整，一面進行混合、混練，將混合物擠出成形為1/16 inch×5~10 mm。將所獲得之擠出成形催化劑，於120℃下乾燥12小時，於500℃下煅燒6小時。

其次，將所獲得之鋅擔持含沸石成型體催化劑分散於1

N硝酸鈉水溶液(10 cc/g-沸石成型體)中，於室溫下重複3次1小時之離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥。將其分散於0.1 N硝酸銀水溶液(10 cc/g-沸石成型體)中，於室溫下進行2小時離子交換處理。繼而，進行過濾、水洗、乾燥，而製備催化劑F。

以螢光X線分析所測定之催化劑F中之Ag量，相對於100質量%之催化劑D，為1.77質量%。

<水蒸氣處理>

將100 g催化劑F填充於內徑27.2 mm ϕ 之赫史特合金(hastelloy)製反應管中，於大氣壓氮氣流中升溫至650℃，然後以蒸氣流量218 g/Hr、氮氣流量220 NL/Hr之條件，進行3小時蒸氣處理，而獲得催化劑F-1。

<催化環化反應實驗>

除將F-1作為催化劑以外，其餘以與實施例2同樣之方式，進行催化環化反應實驗。重複進行5個循環之72小時反應。結果示於圖4。

[比較例3]

除將B-1作為催化劑以外，其餘以與實施例2同樣之方式，進行僅1個循環之催化環化反應實驗。結果與實施例2之結果一併示於圖5，可判明：產率略低，填隙劣化明顯。

根據實施例2、3以及本比較例，相對於先前提出之H型沸石系催化劑而言，本發明之方法中的含沸石成型體催化劑，可顯著提昇微粒子沸石之水熱穩定性。因此，可同時

大幅抑制係先前課題之再生劣化及填隙劣化，可以高產率
長期穩定地製造芳香烴化合物。

[表 1]

催化環化反應實驗結果

	水蒸氣處理時間	C6P轉化率(wt%)		C69芳香烴產率(wt%)		初期活性 (Hr ⁻¹)	填隙劣化速度常數 D(*10 ⁻³)	再生劣化指數 C
		2 Hr	48 Hr	2 Hr	48 Hr			
催化劑A-1	3 Hr	96.4	93.3	45.2	44.3	16.62	4.33	2.98
催化劑A-2	10 Hr	91.5	87.5	44.2	42.9	12.31	3.50	
催化劑B-1	3 Hr	83.4	70.3	34.6	32.5	8.98	8.14	5.97
催化劑B-2	10 Hr	77.1	60.0	31.2	28.2	7.38	9.94	
催化劑C-1	3 Hr	97.0	82.8	45.3	39.4	17.60	14.41	2.61
催化劑C-2	10 Hr	92.7	83.1	42.5	39.7	13.09	8.05	

C6P轉化率

以重量%表示原料中之己烷轉化率。

C69Aroma產率

以反應產品中之C6~C9芳香烴化合物類之重量%表示。

己烷標準一次反應速度常數

$$K = \text{WHSV} * \text{Ln}(1/(1 - \text{conv}/100))$$

再生劣化指數C

$$C = (1/B^2 - 1/A^2) * 1000$$

B = 水蒸氣處理10小時時之初期反應速度常數K(2)

填隙劣化速度常數D

$$K(48)/K(2) = \text{EXP}(-D * t)$$

A = 水蒸氣處理3小時時之初期反應速度常數K(2)

K(2) : 2小時時之反應速度常數(初期活性)

t : 反應時間(Hr)

[表2]
催化環化反應實驗結果

	C6P 轉化率 (wt%)		C69 芳香烴產率 (wt%)		填隙劣化 速度常數 D
	2 Hr	48 Hr	2 Hr	48 Hr	
催化劑 A-1	75.6	50.2	37.6	28.9	0.020
催化劑 D-1	77.5	52.8	38.7	30.9	0.019
催化劑 E-1	76.8	51.2	37.9	29.7	0.020

[表3]
實施例3原料輕質烴 組成

成分	C4 餾分 烴組成 [重量%]	C5 餾分烴 組成 [重量%]
C ₃ H ₈	0.1	0.0
C ₃ H ₆	0.1	0.0
C ₄ H ₁₀	17.2	0.0
C ₄ H ₈	81.6	0.5
C ₅ H ₁₂	0.4	74.4
C ₅ H ₁₀	0.1	24.6

[產業上之可利用性]

本發明係關於一種於藉由催化環化由輕質烴原料製造芳香烴化合物之方法中所使用之含沸石成型體催化劑；若於使輕質烴原料於反應器內與含沸石成型體催化劑相接觸而製造芳香烴化合物之方法中，使用本發明之含沸石成型體催化劑，則可以高產率長期穩定地製造芳香烴化合物。其原因在於，於本發明之方法中所使用之含沸石成型體催化劑，因對填隙劣化之抗性及其對再生劣化之抗性極高，故可以簡便方法長期以高產率且穩定地製造之。該等特徵，於工業製造芳香烴化合物方面極為有用。

【圖式簡單說明】

圖1係本發明之實施例中所使用之催化環化反應實驗裝置概略圖。

圖2係表示本發明之實施例1、比較例1、2中之反應經時變化之圖表。

圖3係表示本發明之實施例3中之反應經時變化之圖表。

圖4係表示本發明之實施例4中之反應經時變化之圖表。

圖5係表示本發明之實施例3、比較例3中之反應經時變化之圖表。

【主要元件符號說明】

- | | | | |
|-----|---------|-----|-------|
| 1、2 | 原料槽 | 3、4 | 泵 |
| 5 | 蒸發器 | 6、8 | 電爐 |
| 7 | 反應管 | 9 | 冷卻器 |
| 10 | 氣體層析採樣線 | 11 | 氣液分離器 |
| 12 | 保壓閥 | | |

五、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種催化劑，其係用於藉由催化環化由輕質烴原料製造芳香烴化合物之含沸石成型體催化劑，其可同時抑制由於反應中之碳質析出所造成之劣化、及由於與催化劑再生步驟中的高溫水蒸氣接觸所造成之永久劣化，可長期以高產率、且穩定地製造。根據本發明，用於藉由催化環化由輕質烴原料製造芳香烴化合物之含沸石成型體催化劑中所含的沸石，滿足下述必要條件(1)、(2)、(3)：

(1)該沸石係具有 $5\sim 6.5\text{ \AA}$ 細孔徑之中間細孔徑沸石，

(2)該沸石之一次粒徑為 $0.02\sim 0.25\text{ }\mu\text{m}$ 之範圍，

(3)該沸石含有選自由屬於週期表第IB族之金屬元素所組成群中之至少1種金屬元素；

且本發明提供一種含沸石成型體催化劑，其中該沸石及/或該含沸石成型體催化劑係含有選自由屬於週期表第IB族、IIB族、IIIB族、VIII族之元素所組成之群中之至少1種元素。

六、英文發明摘要：

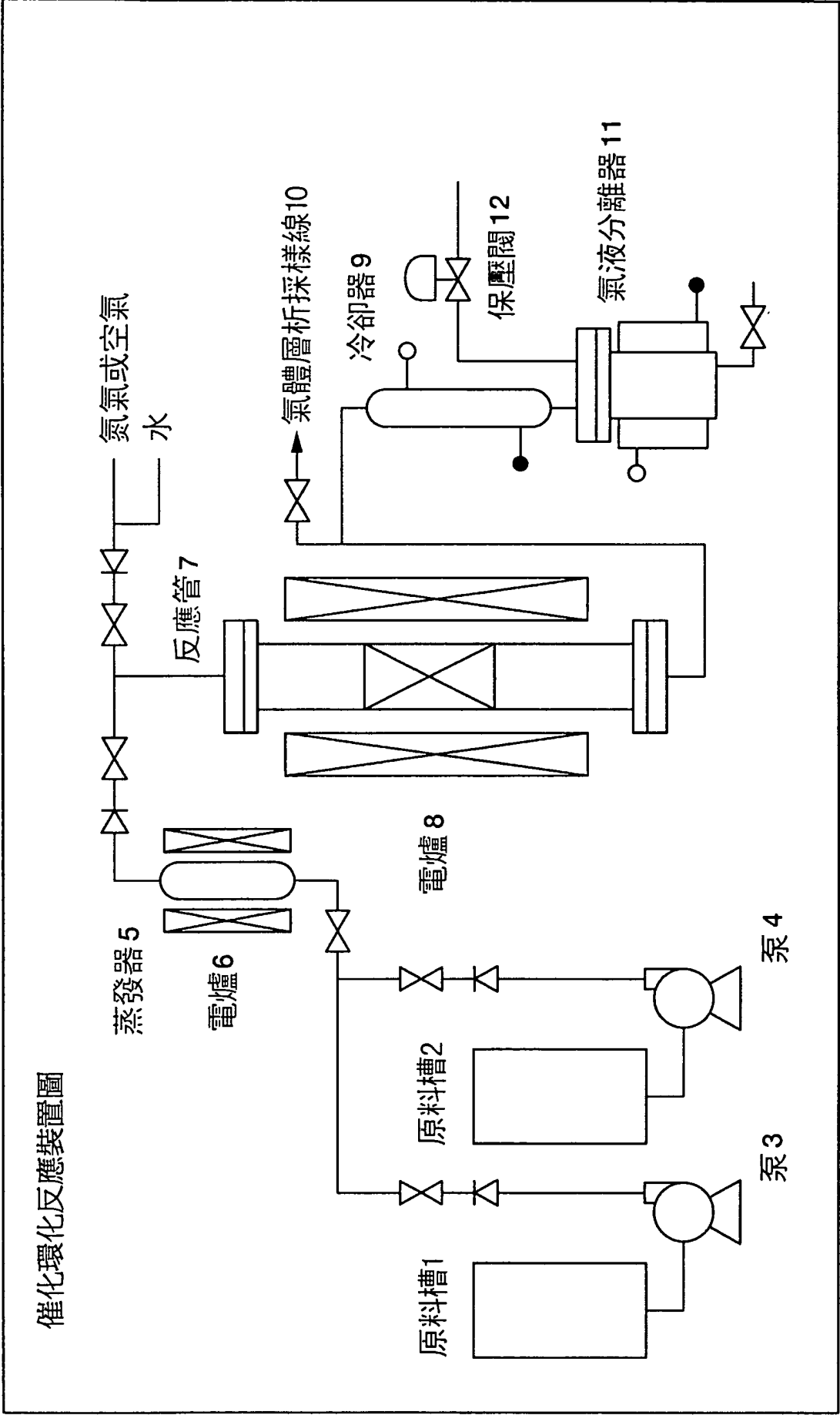
It is an object of the present invention to provide a zeolite-containing molded catalyst for producing aromatic hydrocarbon compounds through catalytic cyclization from a light hydrocarbon raw material, being a catalyst for which both deterioration due to deposition of carbonaceous matter during the reaction and permanent deterioration due to contact with high-temperature steam in a catalyst regeneration process can both be suppressed, and hence the aromatic hydrocarbon compounds can be produced with a high yield stably for a prolonged period of time. According to the present invention, there is provided A zeolite-containing molded catalyst for use in a process for producing an aromatic hydrocarbon compound through catalytic cyclization from a light hydrocarbon raw material, wherein a zeolite contained in said zeolite-containing molded catalyst satisfies following conditions (1), (2), and (3);

(1) said zeolite is a mesoporous zeolite having a pore diameter in a range of from 5 to 6.5 Å;

(2) said zeolite has a primary particle diameter in a range of from 0.02 to 0.25 μm ;

(3) said zeolite contains at least one metallic element selected from the group consisting of metallic elements belonging to group IB of the periodic table, and further wherein said zeolite-containing molded catalyst contains at least one element selected from the group consisting of elements belonging to groups IB, IIB, IIIB, and VIII of the periodic table.

十一、圖式：



催化環化反應裝置圖

圖1

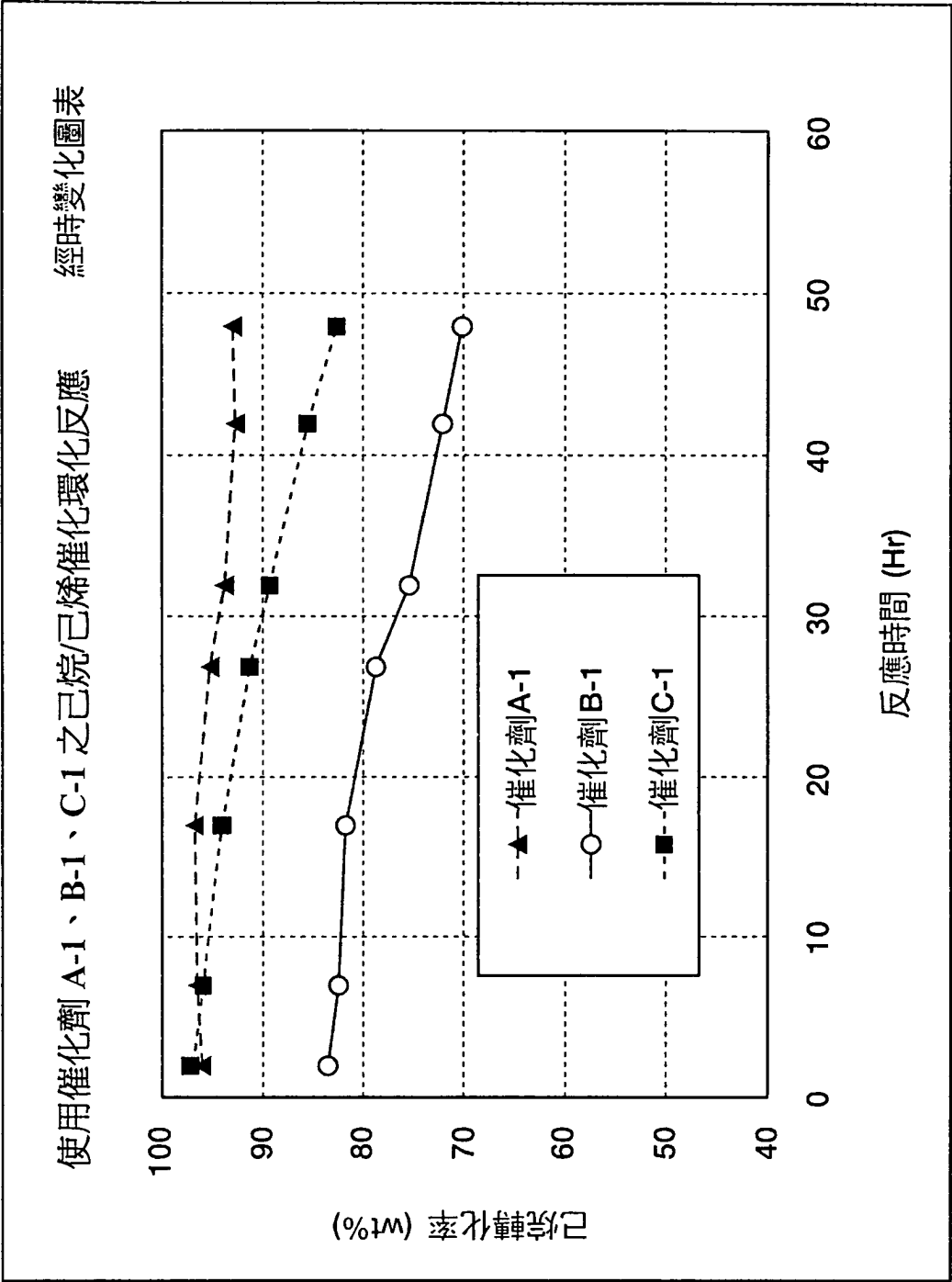


圖2

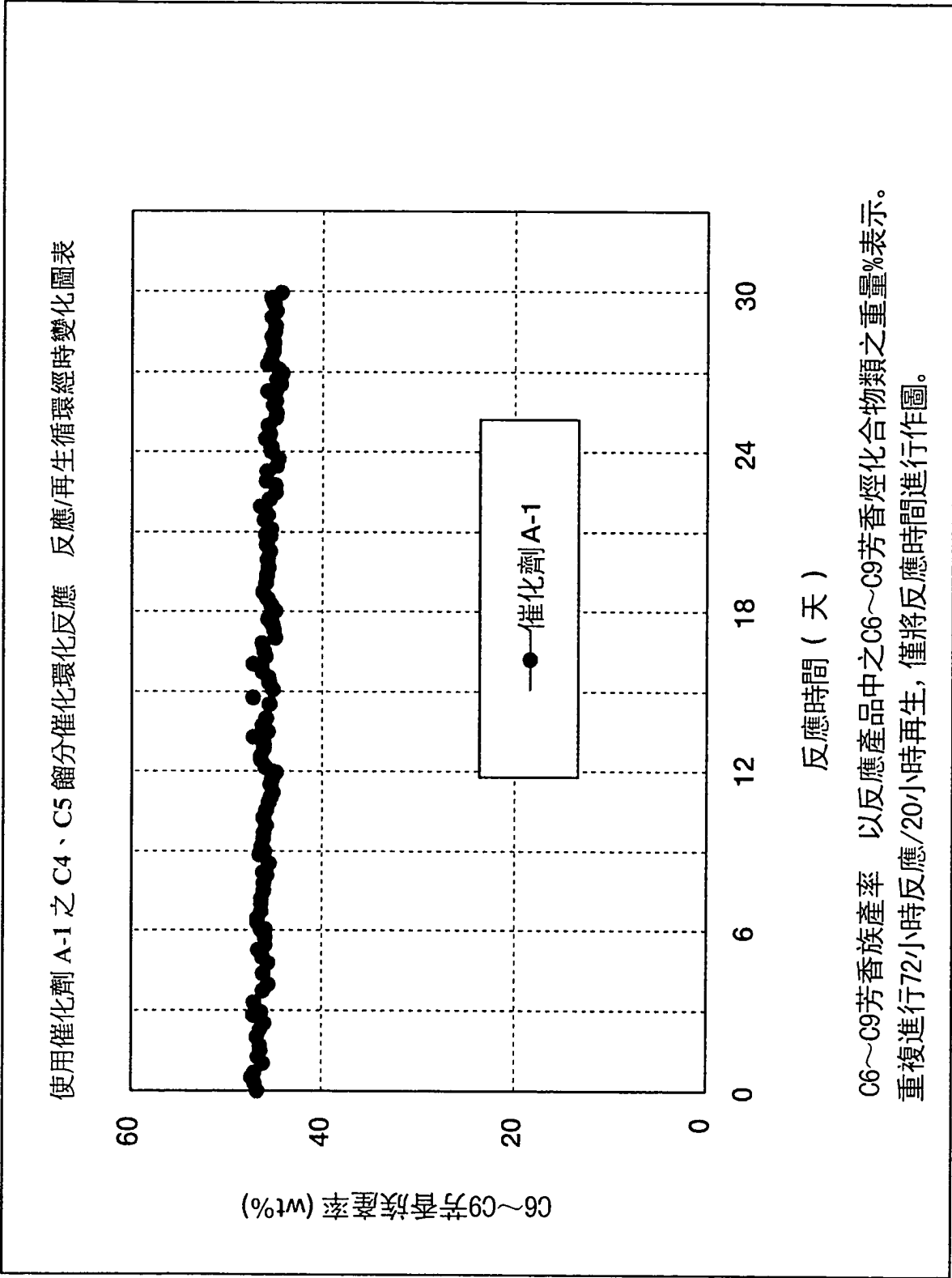


圖3

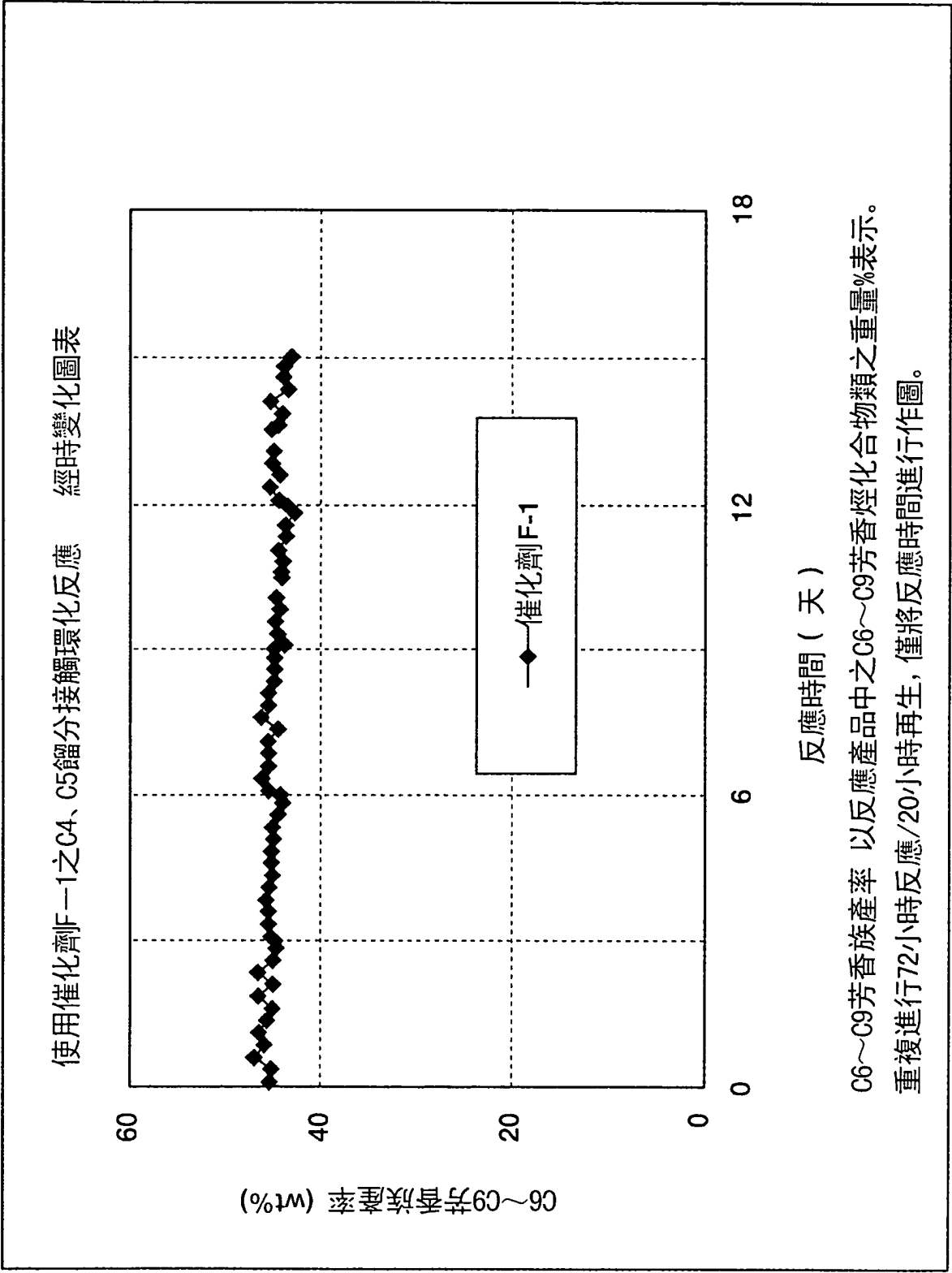


圖4

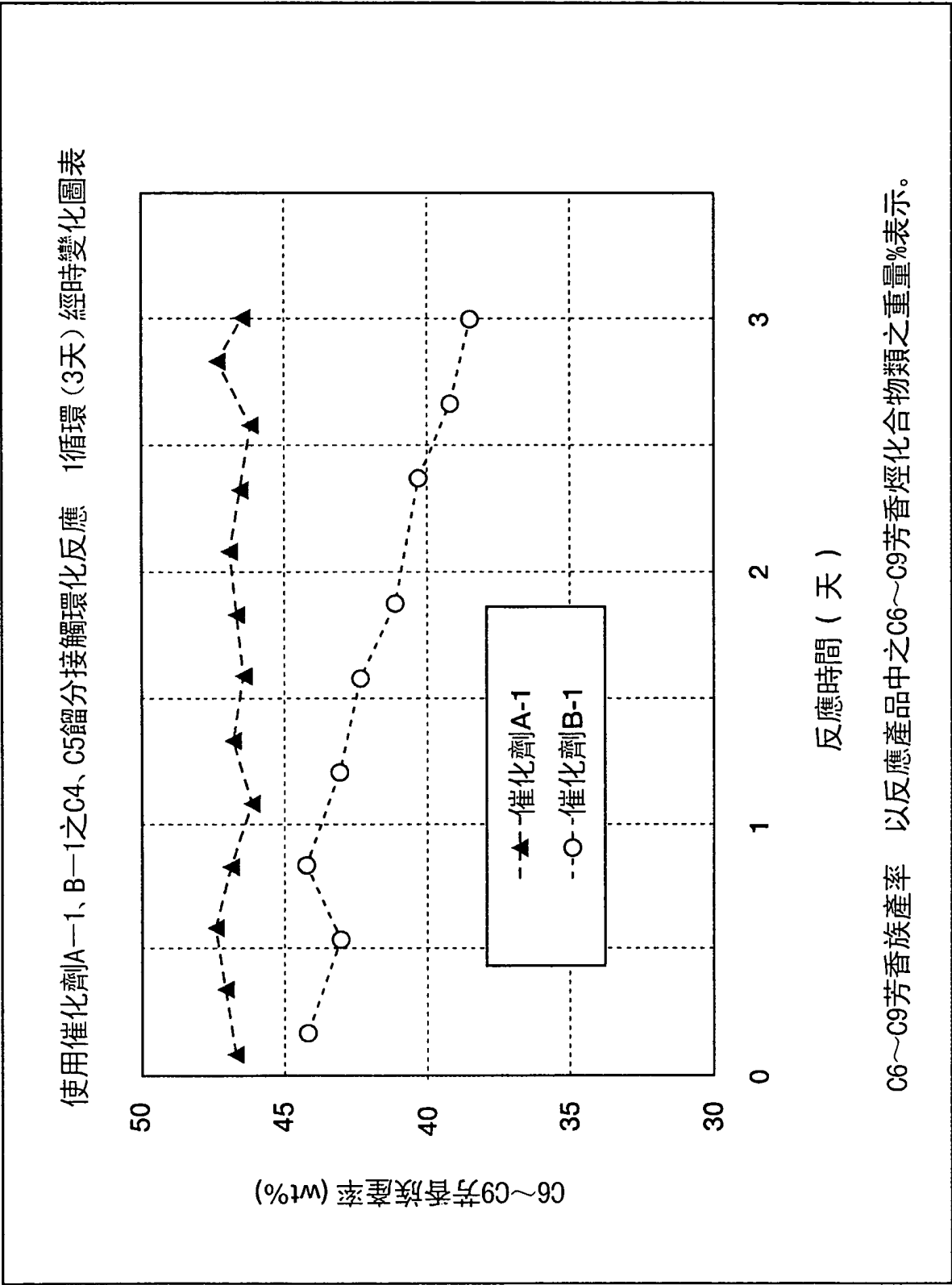


圖5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1、2	原料槽
3、4	泵
5	蒸發器
6、8	電爐
7	反應管
9	冷卻器
10	氣體層析採樣線
11	氣液分離器
12	保壓閥

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

十、申請專利範圍：

1. 一種含沸石成型體催化劑，其特徵在於：其係於藉由催化環化由輕質烴原料製造芳香烴化合物之方法中所使用之含沸石成型體催化劑；

該含沸石成型體催化劑中所含之沸石，滿足下述必要條件(1)、(2)、(3)及、(4)：

(1)該沸石係具有5~6.5 Å細孔徑之中間細孔徑沸石，

(2)該沸石之一次粒徑為0.02~0.25 μm之範圍，

(3)該沸石含有選自由屬於週期表第IB族之金屬元素所組成之群中之至少1種金屬元素，

(4)該沸石之氧化矽/氧化鋁之莫耳比為60以上且200以下；

進而，該含沸石成型體催化劑含有選自由屬於週期表第IB族、IIB族、IIIB族及VIII族之元素所組成之群中之至少1種元素。

2. 如請求項1之催化劑，其中該沸石含有銀。
3. 如請求項1或2之催化劑，其中該沸石為MFI型沸石。
4. 如請求項1或2之催化劑，其中於該含沸石成型體催化劑與該輕質烴原料接觸之前，係先於水蒸氣存在下、於500°C以上溫度下對催化劑進行加熱處理。
5. 如請求項3之催化劑，其中於該含沸石成型體催化劑與該輕質烴原料接觸之前，係先於水蒸氣存在下、於500°C以上溫度下對催化劑進行加熱處理。
6. 一種芳香烴化合物之製造方法，

99.12.22

其包括使輕質烴原料在絕熱型固定床型反應器與如請求項1至5中任一項之含沸石成型體催化劑接觸，藉由催化轉化以生成芳香烴化合物之步驟。