

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5635679号
(P5635679)

(45) 発行日 平成26年12月3日(2014.12.3)

(24) 登録日 平成26年10月24日(2014.10.24)

| | | |
|--------------------------------|---------------|---|
| (51) Int. Cl. | F I | |
| C O 7 C 5/13 (2006.01) | C O 7 C 5/13 | |
| C O 7 C 15/08 (2006.01) | C O 7 C 15/08 | |
| B O 1 J 29/40 (2006.01) | B O 1 J 29/40 | Z |
| B O 1 J 29/70 (2006.01) | B O 1 J 29/70 | Z |
| B O 1 J 29/90 (2006.01) | B O 1 J 29/90 | Z |

請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-506168 (P2013-506168) | (73) 特許権者 | 509004675 |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年4月6日(2011.4.6) | | エクソンモービル ケミカル パテンツ |
| (65) 公表番号 | 特表2013-528576 (P2013-528576A) | | インコーポレイテッド |
| (43) 公表日 | 平成25年7月11日(2013.7.11) | | アメリカ合衆国 テキサス州 77520 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2011/031445 | | -2101 ベイタウン ベイウエイ ド |
| (87) 国際公開番号 | W02011/133326 | | ライヴ 5200 |
| (87) 国際公開日 | 平成23年10月27日(2011.10.27) | (74) 代理人 | 100092093 |
| 審査請求日 | 平成24年10月19日(2012.10.19) | | 弁理士 辻居 幸一 |
| (31) 優先権主張番号 | 61/326, 445 | (74) 代理人 | 100082005 |
| (32) 優先日 | 平成22年4月21日(2010.4.21) | | 弁理士 熊倉 禎男 |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | (74) 代理人 | 100084663 |
| | | | 弁理士 箱田 篤 |
| | | (74) 代理人 | 100093300 |
| | | | 弁理士 浅井 賢治 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キシレンの異性化プロセスおよびそのための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

C 8 芳香族炭化水素を含む供給物ストリームであって、キシレン中の平衡状態のパラキシレンの量に比してパラキシレンが乏しいことをさらに特徴とする供給物ストリームを、キシレンの異性化に適している触媒と、反応器中、触媒の存在下および連続的にまたは定期的に 4 ~ 1 0 0 p p m の溶存 H₂ の存在下 2 9 5 未満の温度およびキシレンを液相に維持するのに十分な圧力を含む条件下で接触させるステップと、液相の前記キシレンを異性化して、前記供給物ストリーム中のパラキシレンの濃度に比して増加した濃度のパラキシレンを有する生成物ストリームを得るステップとを含むプロセスであって、

前記触媒が、H - Z S M - 5 を含み、前記 H - Z S M - 5 が、以下の特徴、すなわち、

- - 0 . 1 μ m 未満の平均結晶サイズ；および
- - 2 0 ~ 5 0 のシリカ対アルミナの質量比 (S i O₂ : A l₂O₃ として)

を特徴とする、前記プロセス。

【請求項2】

4 ~ 1 0 0 p p m の範囲の低 p p m レベルの溶存 H₂ を含有する供給物ストリームを用いて、連続モードで動作させることをさらに特徴とする、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記プロセスを、H₂ を含有しない供給物ストリームを用いて、循環モードで動作させることをさらに特徴とし、さらに、前記触媒を、4 ~ 1 0 0 p p m の溶存 H₂ を含有する H₂ 含有供給物ストリームと接触させることを含むステップにより、前記触媒が定期的に

再生される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記反応器の温度が、280 未満である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記反応器が、固定床反応器、流動床反応器、濃厚床反応器および擬似移動床反応器から選択される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 6】

以下の特徴、すなわち、

- - 0.1 μm 未満の平均結晶サイズ；および
 - - 20 ~ 50 のシリカ対アルミナの質量比 ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ として)
 を特徴とする H-ZSM-5、並びにアルミナ、シリカ、粘土およびアルミノシリケートのうち少なくとも 1 つから選択される結合剤を含む キシレンの異性化触媒。

10

【請求項 7】

反応器中、295 未満の温度で、C8 芳香族炭化水素を液相中に含む供給物ストリームおよび 4 ~ 10 ppm のレベルの溶存 H_2 と接触する、請求項 6 に記載の キシレンの異性化触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権の主張

本出願は、その開示全体が参照により本明細書に組み込まれている 2010 年 4 月 21 日出願の米国仮特許出願第 61/326,445 号の利益を主張する。

本発明は、キシレンの異性化プロセスおよびそのための触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

キシレンの平衡混合物は、約 24% のパラ - キシレン (PX)、56% のメタ - キシレン (MX)、および 20% のオルト - キシレン (OX) を含有する。PX は、MX および OX と比較して、比較的高い価値があり、OX および / または MX を PX に異性化する、例として、PX の回収のために、PX が乏しいストリームを平衡状態まで異性化することが望ましい。これは、活発な研究領域である。

30

【0003】

典型的には、化学工場または石油化学工場において見出されるキシレンのストリームはまた、エチルベンゼン (EB) も含有する。気相中、高温 (例えば、400) で動作する従来の異性化技術は、キシレンを異性化し、EB をベンゼンに脱アルキルする。その他の気相における異性化技術は、キシレンの異性化に加えて、EB をキシレンに変換する。また、液相における異性化技術もある。従来の異性化技術は典型的には、顕著な量 (> 0.5 モル%) の副産物、例として、ベンゼン、および A_9+ (9 つ以上の炭素原子を有する芳香族炭化水素) を生成する。したがって、副産物の濃度を低下させるために、トップピング蒸留カラムおよび / またはテーリング蒸留カラムを設置することが必要になる。多くの場合、新しい蒸留カラムを設置することは、経済的および / または物理的な制約に起因して実行可能ではないであろう。また、ほとんどの異性化技術が、触媒活性を維持するために、高い水素分圧も必要とし、このことにより、プロセスの配置が複雑かつ高価なものになる。

40

【0004】

米国特許第 6,180,550 号は、キシレンの液相における異性化に有用な ZSM-5 を教示する。使用されるゼオライトは、20 未満の $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の比を有する。

米国特許第 6,448,459 号は、擬似移動床吸着分離ユニット中、水素を用いずに、脱着剤として使用するトルエンを用いて希釈した液相中で異性化することを教示する。

50

液相異性化において使用される触媒は、ゼオライト、例えば、ZSM-5であるといわれ、例中、水素がないことが特定されている。

米国特許第6,872,866号は、ゼオライトに基づいた触媒系、好ましくは、ゼオライトベータおよびペンタシル型ゼオライトに基づいた触媒系を使用する、二段階の液相または部分的な液相における異性化プロセスを教示する。また、この特許は、ZSM-5を含めた、先行技術の触媒系の多数の例も記載している。

米国特許第7,244,409号は、異性化反応のために使用することができる小型の結晶子のZSM-5を教示する。

米国特許第7,371,913号は、Gaをさらに含むZSM-5の分子ふるい(mole sieve)を、異性化触媒として使用して、H₂の実質的な非存在下で液相中のPXの量を増加させることを教示する。存在するH₂の量は、0.05モルH₂未満/モル供給物、好ましくは、0.01モルH₂未満/モル供給物であると記述されている。

米国特許第7,495,137号は、二段階の異性化系、すなわち、(上記の特許と同様に)水素の非存在下で、白金を含有しない触媒を使用して動作する第1の帯域、ならびに分子ふるいおよび白金の金属構成成分を含む触媒を使用する第2の帯域を教示する。第1の帯域中の触媒は、好ましくは、Ga-MFI型のゼオライトであり、第1の帯域のための触媒は、約10超のSi:Alの比を有することが好ましい。

【0005】

米国特許第7,592,499号は、キシレンおよびEBを含む炭化水素の供給物からPXとスチレンとを同時生成するための複数段階のプロセスを教示する。第1の段階では、PXを、供給物から、擬似移動床吸着分離カラムにより分離して、EB、OXおよびMXを含むラフィネートを生成する。次に、ラフィネート中のEBを脱水素して、スチレンを得る。最終的には、未変換のEB、MXおよびOXを含有するストリームを得、異性化触媒と、好ましくは、液相中で接触させる。触媒は、ゼオライト、例として、ZSM-5である。

米国特許出願公開第2009-0182182号は、二段階の異性化プロセスを教示し、第1の段階では、液相中、H₂の実質的な非存在下で、中間ストリームを得る。第2の段階では、中間ストリームを、ナフテンに富むストリームと混合し、異性化触媒と接触させる。「H₂の実質的な非存在」により、遊離の水素が、供給混合物に添加されることはなく、事前の処理からの溶存水素がある場合それは実質的に、約0.05モル未満/モル供給物であることを意味する。第1の異性化触媒は、分子ふるい、典型的には、約10超のSi:Al₂の比を有するアルミノシリケートを含む。提示の例では、Ga供給源を使用して、第1および第2の両方の異性化ステップのための触媒を作製する。

米国特許出願公開第2010-0152508号は、少なくとも部分的に液相中で行われ、C8およびC9の芳香族炭化水素を含む供給物ストリームから、C9芳香族炭化水素を除去するステップを含む異性化のためのプロセスを教示する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明者らは、プロセスへの供給物ストリームと比較した場合、PXが濃縮された生成物をもたらすためのキシレンの異性化技術を発見するに至った。実施形態では、本プロセスは、PXが乏しい供給物ストリームを用いて、平衡状態または平衡状態近傍のキシレンを有する生成物を生産する。実施形態では、本プロセスは、非常に低いレベルの副産物(例として、<0.3質量%)をもたらす。したがって、追加の蒸留カラムを必要としない。さらに、本技術は、水素が全く存在しなくても、または低ppmレベルの溶存水素さえあれば動作し得、単純なかつ費用効果があるプロセスをもたらす。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、平衡状態または平衡状態近傍のキシレンを生産するための、液相における異性化を含めた、キシレンの異性化プロセスを対象とし、プロセス条件が、295 未満の

10

20

30

40

50

温度、およびキシレンを液相に維持するのに十分な圧力を含む。

実施形態では、液相における異性化プロセスは、ZSM-5および/またはMCM-49を含む触媒を活用する。

いくつかの実施形態では、本プロセスは、供給物中の低ppmレベルのH₂を用いて、連続モードで動作し得、その他の実施形態では、本プロセスは、供給物中にH₂はないが、定期的な再生を行って、循環モードで動作し得る。

実施形態では、本プロセスを、4~10ppmのH₂を用いて、295 未満の温度およびキシレンを液相に維持するのに十分な全圧で、連続モードで動作させる。

実施形態では、本プロセスを、供給物中にH₂はないが、供給物中の5ppm超のH₂を使用する定期的な再生を行って、循環モードで動作させ、再生には、いくつかの実施形態では、供給物中の少なくとも10ppmのH₂、その他の実施形態では、供給物中の少なくとも20ppmのH₂を使用する。

【0008】

本発明の目的は、液相における異性化プロセスを含めた、キシレンの異性化プロセスを提供することであり、本プロセスは、従来のキシレンの異性化プロセスと比較して、低い投資、低い動作コスト、低い副産物の収率、および低いキシレンの喪失から選択される利点のうちの少なくとも1つをもたらす。

本発明の別の目的は、最大限でもわずかに低ppmレベルの水素を使用し、実施形態では、非常に単純な*in situ*の手順により多数倍に再生することができる、液相におけるキシレンの異性化プロセスを提供することである。

これらおよびその他の目的、特徴および利点が、以下の詳細な説明、好ましい実施形態、例、および添付の特許請求の範囲を参照することにより明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1A】本発明による液相におけるキシレンの異性化プロセスの実施形態についての、ZSM-5ゼオライトおよびMCM-49ゼオライトの触媒活性を示すグラフである。

【図1B】本発明による液相におけるキシレンの異性化プロセスの実施形態についての、ZSM-5ゼオライトおよびMCM-49ゼオライトの触媒活性を示すグラフである。

【図2】本発明による液相におけるキシレンの異性化プロセスのある実施形態についての、ZSM-5ゼオライトの結晶サイズおよびシリカ/アルミナの比の影響を示すグラフである。

【図3】本発明による液相におけるキシレンの異性化プロセスのある実施形態についての、押出成形品のゼオライト含有量の影響を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明に従って、295 未満の温度およびキシレンを液相に維持するのに十分な圧力下でのキシレンの液相における異性化を含めた、キシレンの異性化のためのプロセスを提供する。

実施形態では、本プロセスは、ゼオライト、好ましくは、ZSM-5およびMCM-49からなる群から選択される少なくとも1つを含む触媒を活用する。

実施形態では、本プロセスは、ZSM-5を、結合剤と併せて含む触媒を活用するか、またはZSM-5は、自己結合性(*self-bound*)であってもよい。

好ましい実施形態では、触媒は、以下の特徴、すなわち、

- - ZSM-5が、プロトンの形態をとる(HZSM-5)；
 - - ZSM-5が、0.1μm未満の結晶サイズを有する；
 - - ZSM-5が、45m²/g超のメソポーラスな表面積(MSA)を有する；
 - - ZSM-5が、9未満のゼオライト表面積(ZSA)対メソポーラスな表面積(MSA)の比を有する；
 - - 20~50の範囲のシリカ対アルミナの質量比
- のうちの1つまたは複数を特徴とする。

10

20

30

40

50

【0011】

本明細書で使用する場合、「結晶サイズ」は、平均結晶サイズを意味し、電子顕微鏡法により好都合に決定される。電子顕微鏡法自体は、当技術分野で周知である。また、表面積も、当技術分野で周知の方法により決定することができる。

触媒を、種々の技法、例として、押出成形、ペレット化、油への滴下(oil dropping)、噴霧乾燥等の技法を使用して製剤化することができる。それらの技法自体は、当技術分野で周知である。場合により、結合剤材料、例として、アルミナ、シリカ、粘土、アルミノシリケートを、製剤中で使用してもよい。好ましい実施形態では、触媒は、結合剤に関する以下の特性、すなわち、

- - ゼオライト：結合剤の質量比が、1：9～9：1である；
 - - 結合剤は、好ましくは、シリカ、アルミナおよびアルミノシリケートを含む；
 - - 触媒は、好ましくは、酢酸を押出助剤として使用して、押出成形される
- のうちの1つまたは複数の特徴とする。

好ましい反応器は、固定床であり、流動は、上または下であり得る。

【0012】

いくつかの実施形態では、本プロセスは、供給物中に溶存している低ppmレベルのH₂を用いて、連続モードで動作し得、その他の実施形態では、本プロセスは、供給物中にH₂はないが、定期的な再生を行って、循環モードで動作し得る。

「低いppm」により、当業者が「ppm」と表現するであろうレベル、一般に、100ppm未満を意味する。表現「ppm」は、別段の記載がない限り、質量ppm(wppm)である。

実施形態では、非芳香族化合物、ベンゼン、およびA9+（9つ以上の炭素原子を有する芳香族炭化水素）、ならびにそれらの混合物から選択される、非常に低いレベルの副産物、例として、1質量%未満、または好ましくは、0.5質量%未満の副産物が生成される。

【0013】

本プロセスは、C8芳香族炭化水素を含む供給物ストリームを、異性化に適している触媒、好ましくは、MCM-49および/またはZSM-5を含む触媒、好ましくは、ZSM-5を含む触媒、より好ましくは、上記の特性のうちの1つまたは複数をも有する触媒、最も好ましくは、上記の特性の全てをも有する触媒と、295 未満、好ましくは、280

未満の温度で、かつ反応物を液相に保つのに十分な圧力で接触させるステップを含む。本開示を所有する当業者であれば、その範囲内で本発明を実行することができるその他の動作の特徴、例として、より低い温度を決定することができるであろう。下限値は、例えば、180 超もしくは190 超もしくは200 超、または210 超等であり得る。本開示を所有する当業者であれば、流量を選択することができるが、流量は、1～100 WHSV、好ましくは、1～20 WHSV、より好ましくは、1～10 WHSVの範囲内で好都合に選択され得る。

【0014】

以下の例は、本発明の典型例を示すことを意図し、本発明を限定することを意図しない。

ある実施形態では、PXが乏しいキシレンの供給物ストリームを、少なくとも1つの反応器に供給する。「PXが乏しい」は、本発明の目的では、平衡状態未満の量のパラキシレン、すなわち、100モル%のキシレンの供給物ストリームに対して、24モル%未満のPXを意味する。好ましい実施形態では、供給物ストリームは、100モル%のキシレンの供給物ストリームに対して、2～18モル%のPXを含む。

好ましい実施形態では、キシレンの供給物ストリーム中に、H₂がない。キシレンの供給物ストリーム中のH₂を、低ppmレベルの何らかの精度で測定するのは困難であり（こうした測定は、一般に公知のGC技法等の方法により試みることはできる）、したがって、表現「H₂がない」は、本明細書で使用する場合、必然的な不純物を上回るH₂がないことを意味し、また、そのような供給物ストリーム中にH₂を意図的には添加しないこと

10

20

30

40

50

も意味する。また、所望されるならば、供給物ストリームを、不活性ガス、例として、 N_2 を用いてパージして、「必然的な不純物」に由来する H_2 のレベルを低下させることもできる。また、表現「 H_2 を含有しない」も、本明細書において使用するが、この表現は、「 H_2 がない」と同じことを意味することを意図する。実施形態では、「 H_2 を含有しない」供給物ストリームが含有する H_2 が、4 ppm以下であれば、本発明の目的に十分かなう。連続モードで使用する低いppmの量の H_2 は、好ましくは、4 ppm超～約10 ppm(1モルのキシレン当たり0.00001モルの H_2 に相当する)である。しかし、 H_2 の量は、50または100 ppm等、より高くてもよい。

【0015】

実際面では、低ppmレベルの H_2 を達成する1つの方法は、「 H_2 を含有しないストリーム」に添加する H_2 の分量を制御することによって行う。例えば、ストリームが、どんな上流の処理を経てきたか、例として、ストリームから H_2 を容易に除くであろう蒸留を経てきたことが我々には分かるので、ストリームが H_2 を含有しないことを我々は知ることができる。次いで、どれだけ H_2 を添加するかを注意深く制御することによって、我々は、最終的な H_2 の分量を知るであろう。

【0016】

反応器は、任意のタイプの反応器、例として、固定床反応器、流動床反応器、濃厚床反応器(dense bed reactor)等であり得る。例えば、反応器は、C8芳香族炭化水素の異性化に適している触媒、より好ましくは、HZSM-5またはMCM-49を含む触媒を充填した、管状の固定床反応器であり得るであろう。供給物ストリームは、上向流モードまたは下向流モードのいずれかで、反応器を通して流動することができる。そのような反応器を、295未満の温度、0.1～100 WHSV(毎時質量空間速度(Weight Hourly Space Velocity))の範囲内の流量、および反応器内の液相に供給物ストリームを保つのに十分に高い圧力で動作させ、低い副産物の収率を達成するように好都合に維持することができる。本開示を所有する当業者であれば、日常的な実験を行うだけで、そのような条件を達成することができる。当業者は、温度を設定したら、キシレンのVLE(気液平衡)データに基づいて、どんな圧力を使用して、供給物ストリームを液相に保てるかを決定することができる。限定する意図はないが、例示のために、実施形態では、圧力は、100 psia超、または好ましくは、150 psia超であり得る。

【0017】

動作条件に応じて、触媒が、緩慢な失活を示す場合がある。また、本発明者らは予想外に、キシレン供給物中の、低ppmレベルの溶存水素が、そのような失活を完全に緩和することができることも発見するに至った。したがって、 H_2 を含有しないキシレン供給物を有する反応器を一定期間運転することができ、運転期間の長さは、オペレーターの動作パラメータの選択によって異なり、運転の終わりに、同じ動作条件で、 H_2 を含有しないキシレン供給物を、 H_2 を含有するキシレン供給物で置き換えることができる。したがって、この実施形態では、 H_2 が、この時点では、供給物に意図的に添加される。わずかに低ppmのレベルが必要となるに過ぎない。上記で言及したように、GC技法は、C8芳香族炭化水素供給物ストリーム中の低ppmレベルの H_2 レベルを正確に測定するのに特に優れているわけではないが、そのようなレベルの H_2 の存在を、 H_2 -キシレンのVLEに基づいて推定することができる。本発明の目的では、「 H_2 を含有しない」供給物ストリームを、0.00005モル以下の H_2 /1モルのキシレン、または0.00001モル以下の H_2 /1モルのキシレンを含有すると定義する場合、それぞれ、 H_2 を含有するキシレン供給物は、0.00005モル超の H_2 /1モルのキシレン、または0.00001モル超の H_2 /1モルのキシレンを有するはずである。

【0018】

驚くべきことに、 H_2 を含有するキシレン供給物は、触媒を再生して、喪失した活性を回復させることを見出すに至った。再生期間は、1日～数週間等、変化し得る。再生の終わりに、オペレーターは、 H_2 を含有する供給物を、 H_2 を含有しない供給物で置き換え、

10

20

30

40

50

通常の動作を再開することができる。

この再生の技法は、少なくともいくつかの利点を有する。この技法は、実行するのが容易であり、費用効果がある。水素は、キシレン中に必要なレベルで容易に溶存させることができる。例として、160 psiaでは、71 ppmのH₂が、室温でキシレン中に溶存する。この技法は、分離器および従来の気相異性化技術における、高いH₂分圧のために必要である再圧縮機等の高価かつ複雑なプロセス機器を必要としない。再生は、H₂を含有するキシレン供給物を用いて、通常の動作のための条件と同じ条件で行う。このことは、再生の間でさえ依然として、反応器は、平衡状態または平衡状態近傍のキシレンを生産しており、したがって、生産性の喪失はないであろうことを意味する。実施形態では、オペレーターは、再生の間は、H₂濃度を増加させて、H₂を100%まで高め、キシレンを0%とし、依然として、目標を達成することができる。

10

【0019】

別の実施形態では、低ppmレベルのH₂、例として、4~100 ppm、好ましくは、4~10 ppm（現在の測定技法により生じ得る標準的な試料採取誤差の範囲内）を、キシレン供給物中に溶存させ、動作全体を通して、反応器に連続的に供給する。そのようなレベルのH₂は、触媒失活を完全に阻止する。結果として、この実施形態では、長期の連続的な動作を可能にし、再生のために止める必要は全くないプロセスを提供する。上記に列挙した利点に加えて、この実施形態では、一貫して高いPXの収率が、常時可能でもある。

本発明をより良好に理解するために、ここでは、特定の例を参照する。これらの例は、代表的な本発明であることを意図するに過ぎず、本発明を限定するものであると理解してはならない。

20

【0020】

(例1)

30のシリカ/アルミナの比を有する、1/16"の押出成形したH-ZSM-5触媒の試料を、PQ Corporationから得、30/60メッシュまで粉碎し、0.180"のID×0.625"の長さの管状の反応器中に、0.13グラムのレベルまで充填した。次いで、触媒を、流動窒素ガス下、200で10時間乾燥して、水分を除去した。その後、最初は、H₂を溶存させずに（本発明によれば、H₂を含有しない）、次いで、供給物中にH₂を130質量ppmのレベルまで溶存させて、触媒をキシレン供給物と接触させた。異性化の条件を、280 psia、232および3 WHSVに設定した。これらの条件下で、キシレン供給物を異性化し、触媒の失活または再生の速度を、生成物の分析に基づいて計算した。

30

結果は、表1に示すように、溶存水素の存在により、触媒失活が停止したのみならず、また、触媒活性が回復され、維持されたことを実証している。

【0021】

表1

【表1】

| キシレン供給物 | 溶存H ₂ なし | 溶存H ₂ あり |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| PXの収率の変化 (質量%) | - 1.0 | + 0.7 |
| 供給物の累積床質量 (g 供給物 / g 触媒) | 0~1996 | 1996~3910 |
| 失活の速度 (ΔPX質量% / 床質量) | - 5.0 x 10 ⁻⁴ | |
| 回復の速度 (ΔPX質量% / 床質量) | | + 4.0 x 10 ⁻⁴ |

40

本発明の範囲を特定するために、追加の実験を実施した。PXが乏しい供給物ストリームを異性化して、平衡状態を得、かつ副産物の形成を最低限に留めるのが、本発明の範囲である。

50

予備的な実験を、表 2 に列挙する各種の特性を有する Z S M - 5 ゼオライト、および M C M - 4 9 ゼオライトに対して実施した。

【 0 0 2 2 】

表 2

【表 2】

| 結晶 | 結晶タイプ | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ の比 | 結晶サイズ、 μ m |
|-----|--------|---|----------------|
| I | ZSM-5 | 25 | 0.5 |
| II | ZSM-5 | 60 | < 0.1 |
| III | ZSM-5 | 25 | < 0.1 |
| IV | MCM-49 | | |

10

【 0 0 2 3 】

(例 2)

この例は、本発明のプロセスに関する予想外の知見を、触媒により達成することができることを示す。

M C M 4 9 ゼオライトおよび Z S M 5 ゼオライト (表 3 に示す) を、本発明による液相におけるキシレンの異性化について試験した。使用した供給物を、表 4 に示し、結果を、図 1 に示す。両方のゼオライトが、236、3 毎時質量空間速度 (1 グラムの触媒を使用した)、および 265 p s i g で、キシレンをパラ - キシレンに異性化した。M C M 4 9 は、図 1 にもまた示すように、より高いパラ - キシレンの収率をもたらしたが、また、生成物の C 9 + 含有量によって示されるように、より多い副産物ももたらした。したがって、液相におけるキシレンの異性化のためには、いずれかのゼオライトを臨機応変に選ぶことができるであろう。

20

【 0 0 2 4 】

表 3

【表 3】

| 触媒 | 結晶 | 試験した形態 | 仕上げ |
|----|-----|---|-------------------|
| A | III | 粉末 | 交換し、1000Fで6時間焼成した |
| B | IV | 自己結合性、1/16”の四つ葉形 (Quadrulobe) (PVAを用いて押出成形した) | 交換し、1000Fで8時間焼成した |

30

【 0 0 2 5 】

表 4

【表 4】

| 供給物の構成成分 | 触媒Aについての供給物の質量% | 触媒Bについての供給物の質量% |
|-------------|-----------------|-----------------|
| メチルシクロヘキサン | 0.84 | 0.01 |
| ジメチルシクロヘキサン | 1.93 | 4.10 |
| ベンゼン | 0.00 | 0.005 |
| トルエン | 1.32 | 1.00 |
| エチルベンゼン | 2.86 | 3.06 |
| パラキシレン | 13.36 | 12.80 |
| メタキシレン | 62.90 | 62.26 |
| オルトキシレン | 16.77 | 16.75 |
| クメン | 0.02 | 0.02 |
| その他のC9+ | 0.01 | 0.01 |

10

【0026】

(例3)

また、本発明者らは、HZSM-5ゼオライトのシリカ/アルミナの比および結晶サイズが、触媒の性能にとって、重要な因子であることも発見するに至った。したがって、本発明による液相におけるキシレンの異性化のためには、30以下のシリカ/アルミナの比および0.1 μ m未満の結晶サイズを有するHZSM-5ゼオライトに基づく触媒が、さらにより好都合な液相におけるキシレンの異性化の性能をもたらす、この性能は、特定した範囲外のシリカ/アルミナの比および結晶サイズを有するZSM-5ゼオライトを用いた触媒の性能よりも優れている。

20

3つのZSM-5押出成形品を、3つの異なるZSM5結晶を使用して調製し、表5に示す。結晶をイオン交換して、プロトンの形態を得、アルミナ結合剤および押出助剤としての1%の酢酸と共に押出成形して、1/20"の四つ葉形(quadulobe)の押出成形品となした。結晶対結合剤の質量比は4であった。押出成形品を、1000°Fで焼成した。

30

【0027】

表5

【表 5】

| 触媒 | 結晶 | 触媒の充填量、g | 反応器の温度、 $^{\circ}$ C | 反応器の圧力、psig | 流量、毎時質量空間速度 |
|----|-----|----------|----------------------|-------------|-------------|
| C | I | 0.4550 | 246 | 265 | 3.69 |
| D | II | 0.4545 | 246 | 265 | 3.69 |
| E | III | 0.4610 | 246 | 265 | 3.74 |

押出成形品を、13.28%のパラ-キシレン、63.72%のメタ-キシレン、17.94%のオルト-キシレン、1.52%のエチルベンゼン、1.28%のトルエン、ならびに2.25%の非芳香族化合物、ならびに低いレベルのベンゼンおよび9炭素の芳香族化合物の供給物を使用して評価した。1/4"のステンレス鋼製反応器中で、触媒床を通して上方に流れる供給物を用いて、試験を実施した。試験条件を、表4に列挙する。

40

【0028】

試験結果を、図2に示す。3つの触媒は全て、メタ-およびオルト-キシレンをパラ-キシレンに異性化することができたことが分かる。しかし、PXの収率は、E>C>Dの順に減少し、結晶IIIを用いた触媒は、平衡状態近傍のパラ-キシレンの収率(97~98%平衡状態)をもたらした。触媒Eと触媒Dとの間の比較は、シリカ/アルミナの比を60から25に低下させると、パラ-キシレンの収率が約20.2%から約22.2%

50

に上昇したことを示しており、触媒 E と触媒 C との間の比較は、結晶サイズを $0.5 \mu\text{m}$ から $< 0.1 \mu\text{m}$ に低下させると、パラ - キシレンの収率が平均して 21.6% から 22.2% に上昇したことを示している。

【0029】

(例 4 ~ 6)

押出成形品を形成して調製する場合、ゼオライト対結合剤のより高い比は、キシレンをパラ - キシレンにより効率的に異性化することが証明された。

3つの ZSM - 5 押出成形品を、全て結晶 III (表 2 に記載) を使用して調製し、表 6 に示す。結晶をイオン交換して、プロトンの形態を得、アルミナ結合剤と共に押出成形して、 $1/20''$ の四葉形 (quadulobe) の押出成形品をなした。また、触媒 H は、破碎強度を改善するために、押出助剤としての 1% の酢酸も使用して押出成形した。全ての押出成形品を、 1000°F (約 538°C) で焼成した。

【0030】

表 6

【表 6】

| 触媒 | 結晶 | ゼオライト : 結合剤 |
|----|-----|-------------|
| F | III | 65:35 |
| G | III | 75:25 |
| H | III | 80:20 |

押出成形品を、表 7 に示す供給物を使用して評価した。各触媒の 1 グラムを、試験では使用した。圧力は、全ての運転について 265 psig であり、供給物は、 H_2 を含有しない、PX が乏しいキシレンであった。

【0031】

表 7

【表 7】

| 供給物の構成成分 | 質量% |
|-----------|-------|
| C8非芳香族化合物 | 4.31 |
| ベンゼン | 0.004 |
| トルエン | 0.99 |
| エチルベンゼン | 3.07 |
| パラキシレン | 12.79 |
| メタキシレン | 62.1 |
| オルトキシレン | 16.71 |
| C9 | 0.01 |
| C10+ | 0.02 |

試験結果を、図 3 および表 8 に示す。例 3 については、触媒 F および触媒 H の両方を、 246 、および 4.6 の、ゼオライトのみに関しての WHSV で試験した。全体的な WHSV は、触媒 F については 3.0 であり、触媒 H については 3.7 であった。より高い全体的な WHSV にもかかわらず、触媒 H は、生成物中に、より高いパラ - キシレン濃度をもたらした。また、この傾向は、例 5 および 6 でも観察された。したがって、形成した押出成形品中のゼオライト濃度を増加させることによって、ゼオライトがより有効になる。

【0032】

表 8

【表 8】

| | 触媒 | 温度、 C | 全体的な WHSV、1/ hr | ゼオライトの WHSV、1/h | 累積供給物 ／触媒 (g/g) | p-キシレン 生成物の濃度(wt%) |
|-----|----|----------|-----------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|
| 例 3 | F | 246 | 3.0 | 4.6 | 500 | 20.9 |
| | H | 246 | 3.7 | 4.6 | 500 | 21.2 |
| 例 4 | F | 250 | 3.0 | 4.6 | 1000 | 21.0 |
| | G | 250 | 3.5 | 4.67 | 1000 | 21.3 |
| 例 5 | F | 254 | 3.0 | 4.6 | 1700 | 21.2 |
| | H | 255 | 3.7 | 4.6 | 1700 | 21.6 |

10

【 0 0 3 3 】

本発明の例示的な実施形態を入念に説明してきたが、種々のその他の改変形態が当業者には明らかになり、それらの改変形態を、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、当業者であれば容易に作製することができることを理解されたい。

本明細書において使用する商品名を、(商標)記号または(登録商標)記号により示す。このことは、それらの名前は、特定の商標権により保護され得、例えば、種々の管轄区域において登録されている登録商標であり得ることを示している。本明細書に引用する特許および特許出願、試験手順(例として、ASTMの方法、ULの方法等)、ならびにその他の文献は全て、そのような開示が、本発明とも、そのような組込みが許可されている全ての管轄区域にとっても、一貫性がある範囲で、参照により完全に組み込まれている。数値の下限および数値の上限を、本明細書に列挙する場合、任意の下限値から任意の上限値までの範囲を企図する。

20

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1 C 8 芳香族炭化水素を含む供給物ストリームであって、低 ppm レベル以下の溶存 H₂ を有することを特徴とし、キシレン中の平衡状態の PX の量に比して PX が乏しいことをさらに特徴とする供給物ストリームを、キシレンの異性化に適している触媒と、反応器中、295 未満の温度およびキシレンを液相に維持するのに十分な圧力を含む条件下で接触させるステップと、液相の前記キシレンを異性化して、前記供給物ストリーム中の PX の濃度に比して増加した濃度の PX を有する生成物ストリームを得るステップとを含むプロセス。

30

2 約 4 ~ 100 ppm の範囲の低 ppm レベルの溶存 H₂ を含有する供給物ストリームを用いて、連続モードで動作させることをさらに特徴とする、上記 1 に記載のプロセス。

3 約 4 ~ 10 ppm の範囲の低 ppm レベルの溶存 H₂ を含有する供給物ストリームを用いて、連続モードで動作させることをさらに特徴とする、上記 1 に記載のプロセス。

4 前記プロセスを、H₂ を含有しない供給物ストリームを用いて、循環モードで動作させることをさらに特徴とし、さらに、前記触媒を、H₂ を含有する供給物ストリームと接触させることを含むステップにより、前記触媒が定期的に再生される、上記 1 に記載のプロセス。

40

5 前記 H₂ を含有しない供給物ストリームが、4 ppm 未満の溶存 H₂ を含有することを特徴とし、前記 H₂ を含有する供給物ストリームが、約 4 ppm 以上の溶存 H₂ を含有することを特徴とする、上記 4 に記載のプロセス。

6 前記触媒が、HZSM-5 および MCM-49 のうちの少なくとも 1 つを含む、上記 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のプロセス。

7 前記触媒が、20 ~ 50 のシリカ対アルミナの質量比 (SiO₂ : Al₂O₃ として) を有する HZSM-5 を含み、前記触媒が、結合剤を含んでいてもよい、上記 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のプロセス。

8 結合剤が存在する場合または不在の場合の前記 HZSM-5 の結晶サイズが、0.1 μm 以下である、上記 7 に記載のプロセス。

50

9 前記反応器の温度が、280 未満である、上記1から8までのいずれか1項に記載のプロセス。

10 前記反応器が、固定床反応器、流動床反応器、濃厚床反応器および擬似移動床反応器から選択される、上記1から9までのいずれか1項に記載のプロセス。

11 前記供給物ストリームが、前記触媒と1~10 WHSVの流量で接触する、上記1から10までのいずれか1項に記載のプロセス。

12 前記接触が、上向流モードの動作により実施される、上記1から12までのいずれか1項に記載のプロセス。

13 前記接触が、下向流モードの動作により実施される、上記1から13までのいずれか1項に記載のプロセス。

14 前記触媒が、10質量%~90質量%のHZSM-5ゼオライトを含む、上記1から13までのいずれか1項に記載のプロセス。

15 前記触媒が、アルミナ、シリカ、粘土およびアルミノシリケートのうちの少なくとも1つから選択される結合剤を含み、かつ/または、好ましくは、前記結合剤の量が、前記触媒の質量に対して、10~90質量%である、上記1から14までのいずれか1項に記載のプロセス。

16 前記触媒が、酢酸から選択される少なくとも1つの押出助剤を使用する押出成形、ペレット化、油への滴下または噴霧乾燥から選択される方法により形成されたHZSM-5を含む、上記1から15までのいずれか1項に記載のプロセス。

17 前記触媒が、以下の特徴、すなわち、

- - 0.1 μm未満の平均結晶サイズ；

- - 45 m²/g超のメソポーラスな表面積(MSA)；

- - 9未満のゼオライト表面積(ZSA)対メソポーラスな表面積(MSA)の比；

- - 質量で、20~50、好ましくは、20~30のシリカ/アルミナの比

の少なくとも1つ、好ましくは全てを特徴とするHZSM-5を含む、上記1から16までのいずれか1項に記載のプロセス。

18 以下の特徴、すなわち、

- - 0.1 μm未満の平均結晶サイズ；

- - 45 m²/g超のメソポーラスな表面積(MSA)；

- - 9未満のゼオライト表面積(ZSA)対メソポーラスな表面積(MSA)の比

の少なくとも1つ、好ましくは全てをさらに特徴とする、H-ZSM-5を含み、

結合剤を含んでいてもよい

触媒。

19 アルミナ、シリカ、粘土およびアルミノシリケートのうちの少なくとも1つから選択される結合剤をさらに含む、上記18に記載の触媒。

20 反応器中、295 未満の温度で、C8芳香族炭化水素を含む供給物ストリームおよび4~10 ppmのレベルのH₂と接触する、上記18および19のいずれか1項に記載の触媒。

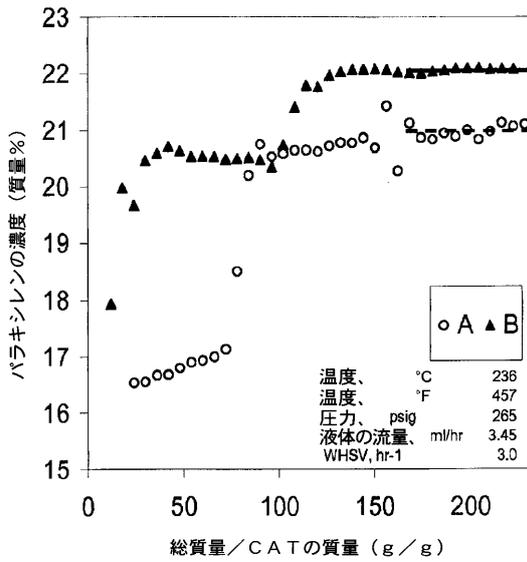
10

20

30

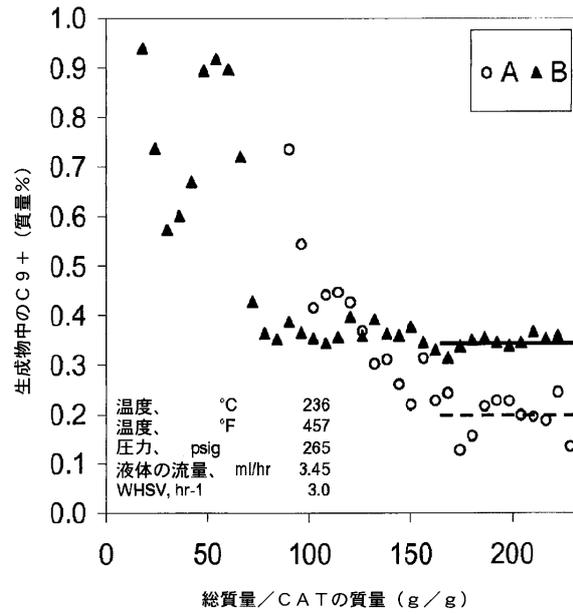
【 図 1 A 】

Figure 1A



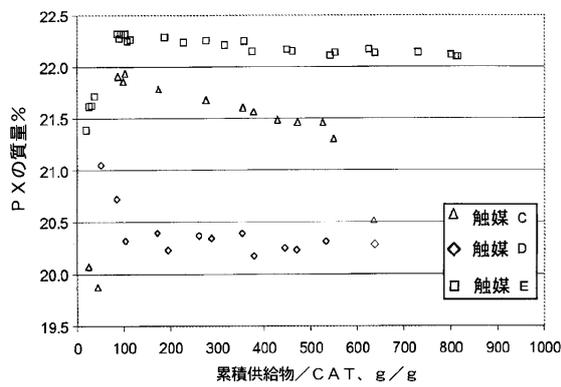
【 図 1 B 】

Figure 1B



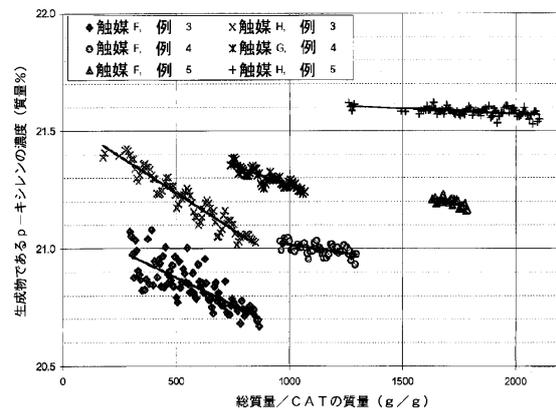
【 図 2 】

Figure 2



【 図 3 】

Figure 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 38/10 (2006.01) B 0 1 J 38/10 B
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(72)発明者 オウ ジョン ディー イー

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 0 5 9 ヒューストン ベイ グリーン コート 1 5 4 1 5

(72)発明者 ロス エイプリル ディー

アメリカ合衆国 テキサス州 7 7 7 0 6 ポーモント ウェスト サーキット ドライブ 1 9
5

(72)発明者 レヴィン ドロン

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 9 0 4 ハイランド パーク ノース フォース ア
ヴェニュー 3 5 0

(72)発明者 カルヤナーラマン モハン

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 1 9 0 6 3 メディア アイリス レーン 7 3 2

(72)発明者 ライ ウェンイー エフ

アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0 8 8 0 7 ブリッジウォーター ベルリーヴ コート
6 5 6

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 特表2009-500324(JP,A)

米国特許第06015932(US,A)

特表2003-523984(JP,A)

特表2002-535222(JP,A)

特開昭56-130233(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 5 / 1 3

C 0 7 C 1 5 / 0 8

B 0 1 J 2 9 / 4 0

B 0 1 J 3 8 / 1 0