

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第5156166号  
(P5156166)

(45) 発行日 平成25年3月6日 (2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012.12.14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 2/64 (2006.01)

C O 7 C 2/64

B O 1 J 29/40 (2006.01)

B O 1 J 29/40 Z

C O 7 C 15/073 (2006.01)

C O 7 C 15/073

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 15 (全 13 頁)

|               |                               |           |                         |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2002-521169 (P2002-521169)  | (73) 特許権者 | 599134676               |
| (86) (22) 出願日 | 平成13年8月22日 (2001.8.22)        |           | エクソンモービル・ケミカル・パテント・     |
| (65) 公表番号     | 特表2004-506701 (P2004-506701A) |           | インク                     |
| (43) 公表日      | 平成16年3月4日 (2004.3.4)          |           | アメリカ合衆国、テキサス州 7 7 0 7 9 |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2001/026201             |           | 、ヒューストン、ケーティ・フリーウェイ     |
| (87) 国際公開番号   | W02002/016291                 |           | 1 3 5 0 1               |
| (87) 国際公開日    | 平成14年2月28日 (2002.2.28)        | (74) 代理人  | 100071010               |
| 審査請求日         | 平成20年8月21日 (2008.8.21)        |           | 弁理士 山崎 行造               |
| (31) 優先権主張番号  | 09/644, 999                   | (74) 代理人  | 100119253               |
| (32) 優先日      | 平成12年8月24日 (2000.8.24)        |           | 弁理士 金山 賢教               |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                       | (74) 代理人  | 100121762               |
|               |                               |           | 弁理士 杉山 直人               |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族アルキル化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

芳香族含有供給物を、少なくとも70重量%のゼオライトを含むシリカ結合ZSM-5ゼオライト触媒の存在下、エチレン、プロピレン、ブテン類又はペンテン類を含むアルキル化剤と接触させることを含む芳香族アルキル化法であって、前記ZSM-5は0.05ミクロン以下の結晶径を有し、前記触媒は120℃の温度、60トル(8KPa)の2,2-ジメチルブタン圧で測定する場合、2,2-ジメチルブタンに対し少なくとも500の拡散パラメータ、 $D/(r^2 \times 10^6)$ を有し、前記接触はアルキル化条件下で行われてモノアルキル化芳香族留分及びポリアルキル化芳香族留分を含む生成物を与え、前記ポリアルキル化芳香族留分は少なくとも40重量%のパラージアルキル芳香族種を含有する、該方法。

10

【請求項 2】

前記ゼオライトが40より大きい $SiO_2/Al_2O_3$ モル比及び0.02乃至0.05ミクロンの結晶径を有する、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記芳香族含有供給物がベンゼンを含み、前記アルキル化剤がエチレンを含み、前記パラージアルキル芳香族がパラジエチルベンゼンである、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記アルキル化条件が、650乃至900°F(343℃乃至482℃)の温度、大気圧乃至3000psigの圧力、0.5乃至10hr<sup>-1</sup>のエチレンを基準としたWHSV

20

及び 1 : 1 乃至 3 0 : 1 のベンゼン対エチレンのモル比を含む、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

4 のエチレン W H S V、5 0 の芳香族／エチレン比及び 7 5 0 ° F の入口温度の流れで 4 日間後、少なくとも 9 6 重量％のエチレン転化率のエチレン転化を与え、2 のエチレン W H S V、5 0 の芳香族／エチレン比及び 7 5 0 ° F の入口温度で 4 5 重量％より多いパラージェチルベンゼン／全ジエチルベンゼンを生成する、請求項 3 記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒が、1 2 0 ° C の温度、6 0 トル ( 8 K P a ) の 2 , 2 -ジメチルブタン圧で測定する場合、2 , 2 -ジメチルブタンに対し少なくとも 7 0 0 乃至 2 0 0 0 の拡散パラメータ、 $D / ( r ^ 2 \times 1 0 ^ 6 )$  を有する、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 7】

i ) 芳香族含有供給物を、少なくとも 7 0 重量％のゼオライトを含むシリカ結合 Z S M - 5 ゼオライトアルキル化触媒の存在下でアルキル化剤とアルキル化反応器中で接触させ、前記 Z S M - 5 は 0 . 0 5 ミクロン以下の結晶径を有し、前記触媒は 1 2 0 ° C の温度、6 0 トル ( 8 K P a ) の 2 , 2 -ジメチルブタン圧で測定する場合、2 , 2 -ジメチルブタンに対し少なくとも 5 0 0 の拡散パラメータ、 $D / ( r ^ 2 \times 1 0 ^ 6 )$  を有し、前記接触はアルキル化条件下で行われてモノアルキル化芳香族留分及びポリアルキル化芳香族留分を含む生成物を与え、前記ポリアルキル化芳香族留分は少なくとも 4 0 重量％のパラージアルキル芳香族種を含み、

i i ) 生成物からポリアルキル化芳香族留分を分離し、

20

i i i ) トランスアルキル化条件下で未置換芳香族及びトランスアルキル化触媒存在下、ポリアルキル芳香族留分と接触させ、モノアルキル化芳香族に富んだ流れを供給することを有するモノアルキル化芳香族化合物を調製する方法。

【請求項 8】

該ゼオライトが 6 0 乃至 8 0 の範囲の  $S i O _ 2 / A l _ 2 O _ 3$  モル比及び 0 . 0 2 乃至 0 . 0 5 ミクロンの結晶径を有する、請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】

工程 i i i ) が、前記アルキル化反応器とは別のトランスアルキル化反応器中で行われる、請求項 7 記載の方法。

【請求項 1 0】

30

工程 i i i ) が、前記パラージアルキル芳香族に富んだ流れを前記アルキル化反応器に循環することにより行われる、請求項 7 記載の方法。

【請求項 1 1】

前記トランス化触媒が、0 . 0 5 ミクロン以下の結晶径を有するシリカ結合 Z S M - 5 ゼオライト触媒複合材料である、請求項 7 記載の方法。

【請求項 1 2】

前記モノアルキル化芳香族がエチルベンゼンを含み、前記芳香族含有供給物がベンゼンを含み、前記アルキル化剤がエチレンを含み、前記パラージアルキル芳香族がパラージェチルベンゼンである、請求項 7 記載の方法。

【請求項 1 3】

40

前記アルキル化条件が、6 5 0 乃至 9 0 0 ° F ( 3 4 3 ° C 乃至 4 8 2 ° C ) の温度、大気圧乃至 3 0 0 0 p s i g の圧力、0 . 5 乃至 2 . 0 h r <sup>-1</sup> のエチレンを基準とした W H S V 及び 1 : 1 乃至 3 0 : 1 のベンゼン対エチレンのモル比を含む、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 4】

4 のエチレン W H S V、5 0 の芳香族／エチレン比及び 7 5 0 ° F の入口温度の流れで 4 日間後、少なくとも 9 6 重量％のエチレン転化率及び 8 0 0 p p m 未満のキシレン／E B を与え、2 のエチレン W H S V、5 0 の芳香族／エチレン比及び 7 5 0 ° F の入口温度で 4 5 重量％より多いパラージェチルベンゼン／全ジエチルベンゼンを与える、請求項 1 2 記載の方法。

50

## 【請求項 15】

前記エチルベンゼンに富んだ流れが、0.6重量%未満のC<sub>11</sub>+残留物を含む、請求項12記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 技術分野

本発明は、芳香族アルキル化法に関する。

## 【0002】

## 発明の背景

本発明は、芳香族アルキル化及び特に、ベンゼンのエチレンによるアルキル化によりエチルベンゼンを与える方法に関する。エチルベンゼンを生成する既存の方法は、本来、所望のモノアルキル化生成物と同様にポリアルキル化種も生成する。それゆえ、アルキル化反応器にポリアルキル化種を再循環させるか、別のトランスアルキル化反応器にポリアルキル化種を供給することにより、ポリアルキル化種をベンゼンとトランスアルキル化して、更なるエチルベンゼンを生成することは、一般的である。一方、パラジエチルベンゼン（p-DEB）は、オルソ及びメタ異性体よりもトランスアルキル化が容易である。それゆえ、ポリアルキル化副生成物がパラジアルキル成分に富んでいる、芳香族アルキル化法に対する必要性は依然として存在する。このような方法は、アルキル化及びトランスアルキル化の工程が、ジエチルベンゼンの再循環と共に1つの反応器中で行われ得るために、類似の操作条件下でアルキル化及びトランスアルキル化の両方の活性を示す触媒を用いる場合に、特に有用になる。

## 【0003】

Keownらの米国特許第3,751,504号及びBurressの米国特許第3,751,506号は、芳香族炭化水素のオレフィンとの蒸気相アルキル化（例えば、ZSM-5ゼオライトの存在下でのエチレンとベンゼン）を開示する。

## 【0004】

Kaedingらの米国特許第4,086,287号は、ゼオライト含有触媒（例えば、ZSM-5（ZSM-5は、クレー、シリカ、及び／又は金属酸化物等のマトリックス中に取り込まれ得る））上、アルキル化剤としてエチレンを用い、モノアルキルベンゼンを、パラジエチルベンゼン等のパラジアルキル置換ベンゼンに選択的にエチル化する方法を開示する。ゼオライトは、燐、硼素、及び／又はマグネシウムの酸化物等の、還元が困難な酸化物を取り込むことにより修飾され得る。

## 【0005】

Haggらの米国特許第4,117,026号は、モノアルキル置換ベンゼンからパラジアルキル置換ベンゼンを選択的に生成する方法を開示する。例えば、ゼオライト含有触媒（例えばZSM-5（ZSM-5は、クレー、シリカ、及び／又は金属酸化物等のマトリックス中に取り込まれ得る））上で、トルエン及びC<sub>2</sub>-C<sub>15</sub>オレフィンの反応がある。この文献は、更に、小結晶ZSM-5（0.03ミクロン）と比較して大結晶ZSM-5（1ミクロン）を用いてパラキシレン選択性を高めることを教示する。

## 【0006】

Wightの米国特許第4,169,111号は、触媒（例えば、天然酸化物バインダー（例えば、アルミナゲル又はシリカゲル）と結合し得るZSM-5）の存在下、ベンゼンのエチレンによるアルキル化によりエチルベンゼンを生成する方法を教示する。該方法は、エチルベンゼン及びポリエチルベンゼンを生成する。少なくとも一部のジエチルベンゼン留分は、アルキル化ゾーンへ再循環され、一方、より分子量の高いポリエチルベンゼンを加えたそれらの残留分は、ベンゼンとトランスアルキル化され、更なるエチルベンゼンを生成する。

## 【0007】

Changらの米国特許第5,243,117号は、有機シリコン化合物（例えばフェニルメチルシリコン）と処理されたシリカ修飾非有機型ZSM-5触媒を用いて、パラジア

10

20

30

40

50

ルキル置換ベンゼンを選択的に生成する方法を開示する。該触媒は、シリカ結合であってもよい。

#### 【0008】

B e c kらの米国特許第5,530,170号は、珪素物質（例えばジメチルシリコン）と共に複合的な処理により選択性を付与されたZ S M-5ゼオライト触媒を用いて、エチルベンゼンのエチレンによるアルキル化により、パラージエチルベンゼンを選択的に生成する方法を開示する。

#### 【0009】

A b i c h a n d a n iらの米国特許第5,689,027号は、選択性を付与されたシリカ結合の中細孔径ゼオライトを用いて、エチルベンゼンを、最小限のキシレン損失で芳香族炭化水素流れから除去され得る化合物に転化する方法を開示する。

10

#### 【0010】

##### 発明の概要

本発明により、シリカ結合、小結晶Z S M-5ゼオライト触媒は、ベンゼンのエチル化において用いられる場合、全D E B中のより高いp-D E B含有量を与え、それによって、生じたD E Bをエチルベンゼン（E B）に転化することを促進することが今回見出された。該新規触媒は、また、従来の触媒と比較して低減されたアルキル化温度及びより低いキシレン生成量を与える。

#### 【0011】

1つの側面において、本発明は、芳香族含有供給物を、シリカ結合Z S M-5ゼオライト触媒の存在下、アルキル化剤と接触させることを含む芳香族アルキル化法に関する。ここで該Z S M-5は、0.05ミクロン以下（例えば0.02乃至0.05）の結晶径を有し、前記接触は、アルキル化条件下で行われ、モノアルキル化芳香族留分及びポリアルキル化芳香族留分を含む生成物を供給する。ここでポリアルキル化芳香族留分は、少なくとも40重量%のパラージアルキル芳香族種を含む。

20

#### 【0012】

別の側面において、本発明は、モノアルキル芳香族化合物を調製する方法に関し、該方法は、

i) 芳香族含有供給物を、シリカ結合Z S M-5ゼオライトアルキル化触媒の存在下でアルキル化剤とアルキル化反応器中で接触させ、該Z S M-5は、0.05ミクロン以下（例えば0.02乃至0.05）の結晶径を有し、前記接触は、アルキル化条件下で行われ、モノアルキル化芳香族留分及びポリアルキル化芳香族留分を含む生成物を供給し、ポリアルキル化芳香族留分は、少なくとも40重量%のパラージアルキル芳香族種を含み、

30

i i) 生成物からポリアルキル化芳香族留分を分離し、

i i i) トランスアルキル化条件下で未置換芳香族及びトランスアルキル化触媒存在下、ポリアルキル芳香族留分と接触させ、モノアルキル化芳香族に富んだ流れ（例えばエチルベンゼンに富んだ流れ）を供給すること

を含む。

#### 【0013】

本明細書で、0.05ミクロン以下の“結晶径”を有するZ S M-5への言及は、任意の方向で結晶最大寸法が0.05ミクロン以下であることを意味するとして用いられている。

40

#### 【0014】

本発明の上記及び他の目的、特徴及び利点は以下の詳細な説明（添付図面と併せて）からよりよく理解されるであろう。それらの全ては、例証としてのみ述べられるものであり、本発明を制限するものではない。

#### 【0015】

##### 発明の詳細な説明

本発明は、シリカ結合Z S M-5ゼオライト触媒の存在下、芳香族供給原料、特にベンゼンを、アルキル化剤、特にエチレンと反応させることにより、モノアルキル化芳香族化合

50

物、特にエチルベンゼンを生成する方法に関する。ここでZSM-5は、0.05ミクロン（例えば、0.02乃至0.05ミクロン）以下の結晶径を有する。好ましくは、触媒は、少なくとも70重量%ゼオライトを含む。その結果得られた生成物は、所望のモノアルキル化芳香族化合物及びパラジアルキル芳香族種に富んだポリアルキル化芳香族化合物の両方を含む。ポリアルキル化芳香族化合物は、アルキル化生成物から分離され、トランスアルキル化触媒の存在下、更に芳香族供給原料と反応し、更なるアルキル化生成物を生成する。

#### 【0016】

##### アルキル化及びトランスアルキル化触媒

本発明で用いるアルキル化触媒は、0.05ミクロン以下（例えば約0.02乃至約0.05ミクロン）の結晶径（任意の方向の最大寸法）を有するゼオライトZSM-5を含む。ZSM-5は、米国特許第3,702,886号及び米国再発行特許第29,948号で開示され、小結晶ZSM-5を生成する方法は、米国特許第4,060,568号、米国特許第5,240,892号及び米国特許第5,369,071号で開示される。ゼオライトは、シリカバインダーと複合され、好ましくはアルキル化触媒は、少なくとも70重量%、更に好ましくは70乃至90重量%、及び最も好ましくは75乃至85重量%（例えば約80重量%）のゼオライトを含む。用いるZSM-5は、好ましくは40、より好ましくは60乃至80、及び最も好ましくは約70より大きいSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比を有する。

#### 【0017】

ゼオライト触媒は、コークス及び有機珪素化合物等の選択性付与剤（selectivity agents）で処理することにより選択性を付与され得ることは公知であるが、本発明で用いるアルキル化触媒はそのように処理されないことが望ましい。特に、本発明のアルキル化工程で用いるZSM-5触媒は、120℃の温度及び60トル（8kPa）の2,2-ジメチルブタン圧で測定した場合、少なくとも500、及びより好ましくは700乃至2000である、2,2-ジメチルブタンに対する拡散パラメータ（ $D/(r^2 \times 10^6)$ ）を有する。ここで、Dは拡散係数（cm<sup>2</sup>/秒）及びrは結晶半径（cm）である。要求される拡散パラメータは、平面シートモデル（plane sheet model）が拡散プロセスを説明するという仮定をした場合、収着測定から導かれ得る。そのため、一定の収着充填量Qに対して、 $Q/Q_\infty$ 値（ $Q_\infty$ は平衡収着充填量）は、 $(Dt/r^2)^{1/2}$ に数学的に関係づけられ、式中、tは収着充填量Qに達するために必要な時間（秒）である。平面シートモデルに対する図的解法は、J. Crankの“Mathematics of Diffusion”、Oxford University Press、Ely House、London、1957により与えられる。

#### 【0018】

本発明の方法で用いられるトランスアルキル化は、好ましくはZSM-5、及び最も好ましくはアルキル化触媒として用いられる同一のシリカ結合小結晶ZSM-5である。他のトランスアルキル化触媒は、2乃至12の拘束指数（Constraint Index）、米国特許第4,016,218号で定義されている）を有する他の中細孔径ゼオライト（ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35及びZSM-48等）を含む。ZSM-11は、米国特許第3,709,979号に詳述されている。ZSM-12は、米国特許第3,832,449号に記載されている。ZSM-22は、米国特許第4,556,477号に記載されている。ZSM-23は、米国特許第4,076,842号に記載されている。ZSM-35は、米国特許第4,016,245号に記載されている。ZSM-48は、米国特許第4,234,231号により詳細に記載されている。

#### 【0019】

更に、大細孔ゼオライト（拘束指数2以下を有するそれらゼオライトを含む）は、本発明の方法でトランスアルキル化触媒として用いるために適している。適切な大細孔ゼオライトは、ゼオライトベータ、ゼオライトY、超安定Y（USY）、脱アルミナY（Deal

10

20

30

40

50

Y)、モルデナイト、ZSM-3、ZSM-4、ZSM-18、及びZSM-20を含む。ゼオライトZSM-14は、米国特許第3,923,636号に開示されている。ゼオライトZSM-20は、米国特許第3,972,983号に開示されている。ゼオライトベータは、米国特許第3,308,069号及び再発行特許第28,341号に開示されている。低ナトリウム超安定Yの分子篩(USY)は、米国特許第3,293,192号及び米国特許第3,449,070号に開示されている。脱アルミナYゼオライト(Deal Y)は、米国特許第3,442,795号で見出された方法により調製され得る。ゼオライトUHP-Yは、米国特許第4,401,556号に開示されている。

#### 【0020】

他の酸性固体酸化物は、本発明のトランスアルキル化反応を触媒化するために用いられ得、MCM-22、PSH-3、SSZ-25、MCM-36、MCM-49及びMCM-56を含む。MCM-22及びエチルベンゼンを含むアルキル化芳香族の合成を触媒化するためのその使用は、米国特許第4,992,606号、米国特許第5,077,445号、及び米国特許第5,334,795号に開示されている。PSH-3は、米国特許第4,439,409号に開示されている。SSZ-25及び芳香族アルキル化におけるその使用は、米国特許第5,149,894号に開示されている。MCM-36は、米国特許第5,250,277号及び米国特許第5,292,698号に開示されている。米国特許第5,258,565号は、MCM-36を含む触媒を用いる、アルキル芳香族(エチルベンゼンを含む)の合成を開示する。アルキル芳香族(エチルベンゼンを含む)の合成を触媒化するためのMCM-49の使用は、米国特許第5,493,065号及び米国特許第5,371,310号に開示されている。MCM-56は、米国特許第5,362,697号に開示されている。エチルベンゼンを含むアルキル芳香族の合成を触媒化するためのMCM-56の使用は、米国特許第5,557,024号及び米国特許第5,453,554号に開示されている。

#### 【0021】

##### 反応剤

本発明の方法で用いる反応剤は、アルキル化可能な芳香族化合物及びアルキル化剤を含む。

#### 【0022】

本明細書において有用なアルキル化可能な化合物についての言及において“芳香族”という用語は、アルキル置換及び未置換の単核及び多核の化合物を含む、当該技術分野で認識されている範囲に従って理解されなければならない。ヘテロ原子を有する芳香性の化合物も、選択された反応条件下で触媒毒として作用しない限りは有用である。

#### 【0023】

本発明においてアルキル化し得る置換芳香族化合物は、芳香族核に直接、結合した少なくとも1つの水素原子を有していなければならない。芳香族環は、1つ以上のアルキル、アリール、アルカリール、アルコキシ、アリールオキシ、シクロアルキル、ハリド、及び／又はアルキル化反応を妨げないその他の基で置換し得る。

#### 【0024】

適切な芳香族炭化水素は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ペリレン、コロネン及びフェナントレンを含み、ベンゼンが好ましい。

#### 【0025】

一般的に、芳香族化合物上に置換基として存在し得るアルキル基は、約1乃至22個、通常は約1乃至8個、そして最も通常は約1乃至4個の炭素原子を含む。

#### 【0026】

適切なアルキル置換芳香族化合物は、トルエン、キシレン、イソプロピルベンゼン、ノルマルプロピルベンゼン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、エチルベンゼン、メシチレン、ズレン、シメン、ブチルベンゼン、プソイドクメン、*o*-ジエチルベンゼン、*m*-ジエチルベンゼン、*p*-ジエチルベンゼン、イソアミルベンゼン、イソヘキシルベンゼン、ペンタエチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン；1, 2, 3, 4-テトラエチルベンゼン；1, 2, 3

、5-テトラメチルベンゼン；1，2，4-トリエチルベンゼン；1，2，3-トリメチルベンゼン、m-ブチルトルエン；p-ブチルトルエン；3，5-ジエチルトルエン；o-エチルトルエン；p-エチルトルエン；m-プロピルトルエン；4-エチル-m-キシレン；ジメチルナフタレン；エチルナフタレン；2，3-ジメチルアントラセン；9-エチルアントラセン；2-メチルアントラセン；o-メチルアントラセン；9，10-ジメチルフェナントレン；及び3-メチル-フェナントレンを含む。より高分子量のアルキル芳香族炭化水素も出発原料として用いることができ、芳香族炭化水素のオレフィンオリゴマーとのアルキル化によって生成されるもののような芳香族炭化水素を含む。そのような生成物は本技術分野においてしばしばアルキレートと呼ばれ、ヘキシルベンゼン、ノニルベンゼン、ドデシルベンゼン、ペンタデシルベンゼン、ヘキシルトルエン、ノニルトルエン、ドデシルトルエン、ペンタデシルトルエン、その他を含む。頻繁に、アルキレートは、芳香族核に結合したアルキル基の大きさが約C<sub>6</sub>乃至約C<sub>12</sub>まで変化する高沸点留分として得られる。クメン又はエチルベンゼンが所望の生成物である場合、本発明の方法は、許容可能な少量のキシレンのような副生成物しか生成しない。そのような例におけるキシレン生成量は約500ppm未満であり得る。

10

#### 【0027】

かなりの量のベンゼン、トルエン、及び／又はキシレンを含む改質油は、本発明のアルキル化法に特に有用な供給物を構成する。

#### 【0028】

本発明の方法において有用なアルキル化剤は、一般に、アルキル化可能な芳香族化合物と反応することができる1つ以上の利用可能なアルキル化脂肪族基を有する脂肪族又は芳香族の有機化合物を含み、好ましくはアルキル化基は1乃至5個の炭素原子を有するアルキル化基を有する。適切なアルキル化剤の例は、エチレン、プロピレン、ブテン類、及びペンテン類のようなオレフィン類；メタノール、エタノール、プロパノール類、ブタノール類、及びペンタノール類のようなアルコール類（モノアルコール、ジアルコール、トリアルコール、その他を含む）；ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、及びn-バレルアルデヒドのようなアルデヒド；及び塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル類、塩化ブチル類、及び塩化ペンチル類のようなハロゲン化アルキル類等である。

20

#### 【0029】

軽質オレフィンの混合物は本発明のアルキル化法におけるアルキル化剤として特に有用である。従って、エチレン、プロピレン、ブテン類、及び／又はペンテン類の混合物（様々な精油所流れ、例えば、燃料ガス、エチレン、プロピレン、その他を含むガスプラント排ガス、軽質オレフィンを含むナフサ分解器排ガス、精油所FCCプロパン／プロピレン流れ等の主成分）は、本発明における有用なアルキル化剤である。例えば、典型的なFCC軽質オレフィン流れは、以下の組成を有する：

30

#### 【0030】

#### 【表1】

|       | 重量%  | モル%   |
|-------|------|-------|
| エタン   | 3.3  | 5.1   |
| エチレン  | 0.7  | 1.2   |
| プロパン  | 4.5  | 15.3  |
| プロピレン | 42.5 | 46.8  |
| イソブタン | 12.9 | 10.3  |
| n-ブタン | 3.3  | 2.6   |
| ブテン類  | 22.1 | 18.32 |
| ペンタン類 | 0.7  | 0.4   |

40

50

## 【0031】

好ましくは、本発明のプロセスにおける反応剤は、ベンゼン及びエチレンであり所望の反応生成物はエチルベンゼンである。

## 【0032】

反応条件

アルキル化及びトランスアルキル化は、液相条件又は気相条件又は液相／気相混合条件下で起こり得る。例えば、これらの反応の一方は、液相又は気相／液相混合条件下で起こり得、他方の反応は、気相条件下で起こる。しかしながら、両反応は、望ましくは、気相条件下で起こる。

## 【0033】

ベンゼンのエチレンによる気相アルキル化を行う特定の条件は、約650乃至900°F（343乃至482℃）、例えば約700乃至850°F（371乃至454℃）の温度、およそ大気圧乃至約3000psig、例えば約25psig乃至約450psigの圧力、約0.5乃至約10.0hr<sup>-1</sup>、例えば約0.5乃至2.0hr<sup>-1</sup>のエチレンを基準としたWHSV及び1：1乃至30：1のベンゼン対エチレンのモル比を含み得る。

## 【0034】

ベンゼンのエチレンによる液相アルキル化は、300及び650°F（150乃至340℃）、通常は400乃至520°F（205乃至270℃）の範囲の温度で行われ得る。ベンゼンのエチレンによる液相アルキル化の間の圧力は、一般には1000psig（7000kPa）を超えないが、約3000psig（20875kPa）にもなり得る。反応は、水素のない状態で行われ得るので、支配的な圧力は、生成物種のものとなる。空間速度は、エチレン供給量を基準として約0.1乃至20WHSVになり得る。ベンゼンのエチレンによる液相アルキル化における望ましい空間速度は、例えば、約0.5乃至約3のWHSV（例えば約0.75乃至2.0のWHSV（エチレン））の範囲を含む。アルキル化反応器中のベンゼン対エチレン比は、1：1乃至30：1モル比、通常は約5：1乃至20：1モル比、及びたいていの場合には約5：1乃至10：1モル比であり得る。

## 【0035】

ベンゼンのポリエチルベンゼンとの気相トランスアルキル化を行う特定の条件は、約260℃乃至約482℃、例えば370乃至450℃の温度、およそ大気圧乃至約3000psig、例えば50乃至500psigの圧力、約1乃至50hr<sup>-1</sup>の反応ゾーンに対する全気体供給物の重量を基準としたWHSV及び約1乃至約50のベンゼン対ポリエチルベンゼンのモル比を含み得る。

## 【0036】

ベンゼンのポリエチルベンゼンとの液相トランス化を行うための特定の条件は、約150℃乃至約260℃の温度、7000kPa以下の圧力、約0.5乃至約2.0hr<sup>-1</sup>の反応ゾーンに対する全液体供給物を基準としたWHSV及び1：1乃至30：1のベンゼン対ポリエチルベンゼンのモル比を含み得る。

## 【0037】

本発明の方法は、アルキル化触媒として、0.05ミクロン（例えば0.02乃至0.05ミクロン）以下のゼオライト触媒の大きさのシリカ結合ZSM-5ゼオライト触媒複合材料を用いて、先行技術の方法に対して特定の有利な点を与える。特に、アルキル化生成物のポリアルキル化留分は、少なくとも40重量%のパラージアルキル芳香族種を含む。更に、アルキル化生成物のパラジエチルベンゼン含有量は、生成物中の全ジエチルベンゼンの45重量%、好ましくは50重量%より大きい。パラジエチルベンゼンの高い含有量は、引き続き起こるトランスアルキル化を促進する。

## 【0038】

本発明の方法のアルキル化工程は、比較のアルミナ結合触媒複合材料と比べる場合、シリカ結合触媒の耐コークス性を高めることが可能なために、従来の気相EB法より20乃至30°F低い循環開始温度（例えば750°Fよりかなり低い）で達成され得る。循環開

10

20

30

40

50

始温度が低いほど、循環の長さは、より長くなる。

#### 【0039】

更に、本発明の方法において、アルキル化触媒として用いるシリカ結合ZSM-5は、低いキシレン生成量（アルキル化生成物のキシレン含有量は一般に900ppmw、好ましくは800ppmw以下である）を与える。特に、本発明の方法は、4のエチレンWHSV、50の芳香族／エチレン比及び750°Fの入口温度の流れで4日間後、少なくとも96重量%、好ましくは少なくとも96.5重量%のエチレン転化率及び800ppmw、好ましくは750ppm未満のキシレン／EBを与え得る。更に、残留物の生成は、0.4重量%、好ましくは0.3重量%以下の $C_{11+}$ 残留物を含むエチルベンゼンに富んだ生成物流れを与え得る、本発明の方法を用いることにより制限され得る。

10

#### 【0040】

本発明の一の態様において、ポリアルキル化及びトランスアルキル化工程は、ポリアルキル化芳香族生成物（例えば、パラジエチルベンゼンに富んだ流れ）をアルキル化反応器に戻して再循環させることにより、好ましくは同一触媒床を用いて1の反応器中で行われ得る。用いられるZSM-5触媒複合材料が、アルキル化及びトランスアルキル化の両方の活性を示すときに、このような方法は特に有用である。若しくは、トランスアルキル化工程は、アルキル化反応器とは別のトランスアルキル化反応器中で行われ得る。このような場合には、各反応器は、各触媒床中で同一又は異なる触媒複合材料を用い得る。特に好ましい態様は、4乃至6の触媒床を有するアルキル化及び／又はトランスアルキル化反応器を用いる。

20

#### 【0041】

下記の実施例は、本発明の方法及び幾分かの利点を更に説明する役割を果たす。

#### 【0042】

##### 実施例1 ZSM-5触媒の調製

##### シリカ結合ZSM-5触媒

本発明のシリカ結合触媒を、以下の手順により調製した。178部の小結晶ZSM-5（0.02乃至0.05ミクロンの大きさ）のドライケーキ（dry cake）を、22部の沈降シリカと共にマラーミキサーに加えた。該粉末を混合し、50部のLudox HS-40コロイドシリカを、12部の50%苛性アルカリ水溶液及び76部の水と共に加えた。混合は、マラーミキサーによる混合の均一性を確かめて終え、試料を、1/16"円筒ダイプレートに通して押出した。試料を乾燥し、ナトリウム濃度を低減するために交換する硝酸アンモニウムを苛性ソーダと共に加え、500ppm未満とした。交換後、触媒を、3時間、900°Fで窒素予備焼成し、その後、空気をゆっくり加え、触媒を、6時間、1000°Fで炭素なしに燃焼した。その後、蒸気を4時間、1000°Fで加えた。

30

#### 【0043】

##### アルミナ結合ZSM-5触媒

比較のアルミナ結合触媒を、以下の手順により調製した。250部の小結晶ZSM-5（0.02乃至0.05ミクロンの大きさ）のドライケーキを、164部の擬似ベーマイトアルミナと共にマラーミキサーに加えた。該粉末を混合し、238部の水を加えた。混合は、マラーミキサーによる混合の均一性を確かめて終え、試料を、1/16"円筒ダイプレートに通して押出した。試料を乾燥し、3時間、900°Fで窒素予備焼成し、その後、空気をゆっくり加え、触媒を、6時間、1000°Fで炭素なしに燃焼した。その後、蒸気を4時間、1000°Fで加えた。

40

#### 【0044】

##### 結晶径の決定

ZSM-5の結晶径は、透過電子顕微鏡（TEM）の使用により小結晶（0.02乃至0.05ミクロン）であることを解析した。

#### 【0045】

##### 拡散障壁 $D/(r^2 \times 10^6)$ の決定

50

公知の分子寸法（～4乃至10のオングストロームの範囲で）で適切なプローブ分子を選択することにより、分子篩中の細孔の形状及び大きさを調べ得る。置換ベンゼンと同様に、線状、分岐、及び環状パラフィンのうちから、分子を選択し、小、中、及び大細孔ゼオライトを明らかにする。データは、T A 2 9 5 0 T G Aを用いて収集される。約30mgを、T G A中に充填する。500℃でヘリウム中に予備処理した後、試料を収着温度まで冷やし（例えば、2, 2-ジメチルブタンに対しては120℃）、炭化水素を導入する。得られた生データは、重量対時間である。全炭化水素収着容積に加え、収着率も、初期の収着量対時間の2乗のプロットの直線部分から得られる。平面プレート形状の大きさ（flat plate geometry）に対するCrank式[Crank, “The mathematics of Diffusion” Oxford University Press, Ely House, London, 1957]を用いて、以下の式をZ S M-5に対し導いた。

【0046】

$$D/r^2 [\times 10^{-6}] = 40834.5 \times (S/Q)^2$$

式中、Sは傾き、Qはn-C<sub>6</sub>に対する容積である。定数は、2, 2-ジメチルブタンに対する平衡容積を純物質に対する2, 2-ジメチルブタン対n-C<sub>6</sub>の容積比で置換することにより算出される。

【0047】

#### 実施例2 パイロットプラント試験

実施例1の触媒を、2乃至4 h r<sup>-1</sup>のエチレンW H S V、50のベンゼン対エチレン比、250 p s i gの圧力、及び730°乃至780°Fの温度を有する条件下、ベンゼンのエチレンによるアルキル化に用いた。触媒を4乃至6床式反応器中、最上層の触媒床のシミュレーションで試験した。

【0048】

図1に示されるように、シリカ結合触媒に対する触媒安定性は、4のエチレンW H S V、約50の芳香族／エチレン重量比にて流れ上で幾日間に渡るエチレン転化により測定される場合、750°Fの入口温度で比較のアルミナ結合触媒の安定性よりも大きかった。

【0049】

2つの触媒に対するキシレンの生成量は、安定な操作を与える操作条件で比較された（即ち、シリカ結合触媒に対しては750°F及びアルミナ結合触媒に対しては780°F）。図2は、新規触媒のキシレン生成量に対する大幅な低減を示す。

【0050】

アルキル化反応器からのジエチルベンゼン（D E B）生成量は、エチルベンゼン生成の副生成物が主である。D E Bをベンゼンと反応させ、トランスアルキル化反応器中でエチルベンゼンに転化する。図3は、アルミナ結合触媒と比較する場合、本発明において種々の入口温度にてパラージエチルベンゼン／全D E Bの大幅な増加を表す。パラージエチルベンゼンは、トランスアルキル化によりエチルベンゼンへより容易に転化される。触媒を、比較の条件下（2のエチレンW H S V、約50のベンゼン／エチレン重量比及びシリカ結合に対しては730°乃至780°F、アルミナ結合に対しては750°乃至780°Fの入口温度）で、試験をする。2. 4のW H S Vでのシリカ結合触媒に対するデータも与えられる。

【0051】

両触媒に対するD E B転化は、比較条件下（2のエチレンW H S V、約50のベンゼン／エチレン重量比及びシリカ結合触媒に対しては750°F、アルミナ結合触媒に対しては780°Fの入口温度）で、図4に示されるようにD B E転化に対して類似の活性度を示した。このようにして、シリカ結合触媒は、ポリアルキル化及びトランスアルキル化反応の両方に有用となり得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明のシリカ結合触媒及び従来のアルミナ結合触媒に対するエチルベンゼン生成（流れ上での幾日間に渡るエチレン転化率）の間の、触媒老化を比較してい

10

20

30

40

50

る。

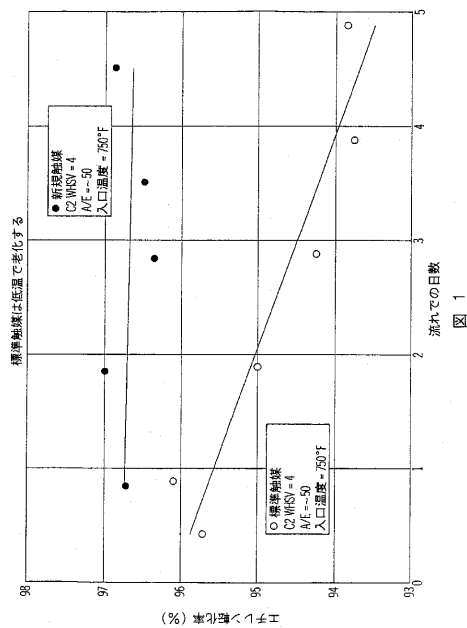
【図 2】 図 2 は、本発明のシリカ結合触媒及び従来のアルミナ結合触媒に対するエチルベンゼン生成（流れ上での幾日間に渡るエチレン転化率）の間の、エチレン生成を比較している。

【図 3】 図 3 は、本発明のシリカ結合触媒及び従来のアルミナ結合触媒における入口温度（°F）に対するパラジエチルベンゼン／全ジエチルベンゼンを比較している。

【図 4】 図 4 は、本発明のシリカ結合触媒及び従来のアルミナ結合触媒について、流れ上での日数に対する類似ジエチレン転化率を比較している。

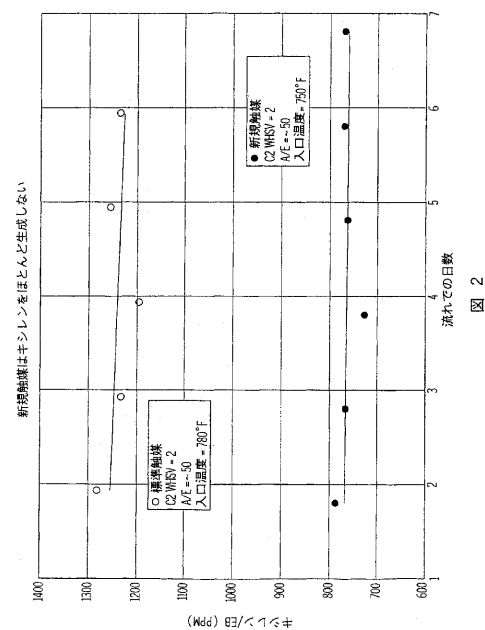
【図 1】

1/4



【図 2】

2/4



【図 3】

3/4

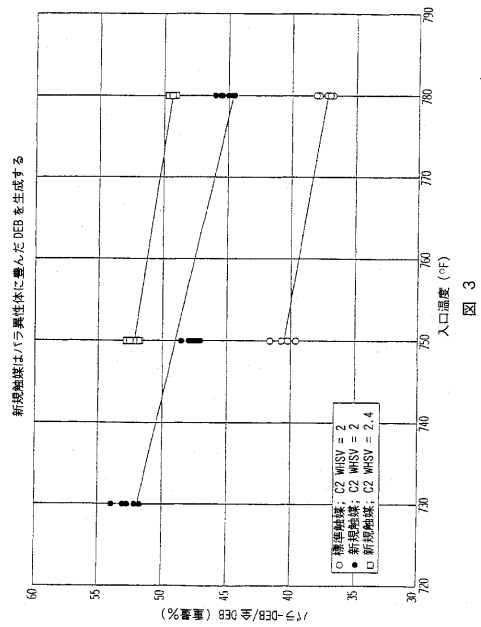


図 3

【図 4】

4/4

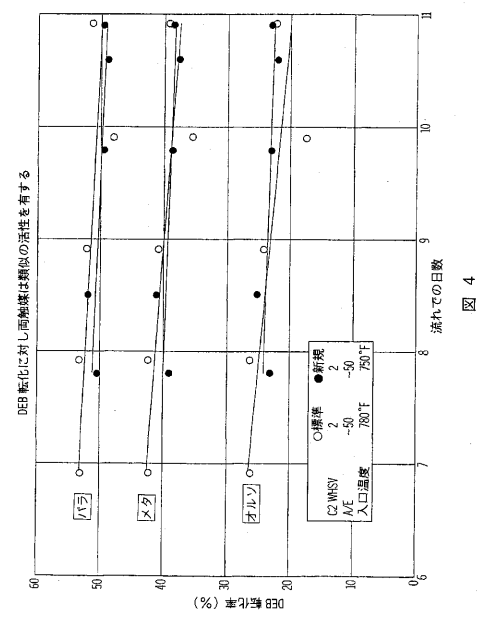


図 4

---

フロントページの続き

- (72)発明者 アビチャンダニ、ジェエバン・サヒブ  
アメリカ合衆国、テキサス州 77059、ヒューストン、エメラルド・フォールズ・コート 3  
530
- (72)発明者 ベンカット、チャヤ・アール  
アメリカ合衆国、アリゾナ州 86336、セドナ、ボウストリング・ドライブ 204
- (72)発明者 マットソウニ、ドミニク・エヌ  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 08090、ウェノナー、ノース・マンロー・アヴェニュー  
10

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 米国特許第05157185 (US, A)  
特開平05-317719 (JP, A)  
国際公開第95/001318 (WO, A1)  
米国特許第04169111 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |        |
|------|--------|
| C07C | 2/64   |
| B01J | 29/40  |
| C07C | 15/073 |
| C07B | 61/00  |