

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-139190

(P2005-139190A)

(43) 公開日 平成17年6月2日(2005.6.2)

(51) Int. Cl.⁷

C07C 5/27

B01J 29/40

B01J 35/10

C07C 5/29

C07C 15/08

F I

C07C 5/27

B01J 29/40

B01J 35/10

C07C 5/29

C07C 15/08

テーマコード (参考)

4G069

4H006

4H039

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-323936 (P2004-323936)

(22) 出願日 平成16年11月8日 (2004.11.8)

(31) 優先権主張番号 PA200301648

(32) 優先日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(33) 優先権主張国 デンマーク (DK)

(71) 出願人 590000282

ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ
ベットデンマーク国、2800 リングビー、ニ
マレベエイ、55

(74) 代理人 100069556

弁理士 江崎 光史

(74) 代理人 100092244

弁理士 三原 恒男

(74) 代理人 100093919

弁理士 奥村 義道

(74) 代理人 100111486

弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族化合物の触媒異性化方法

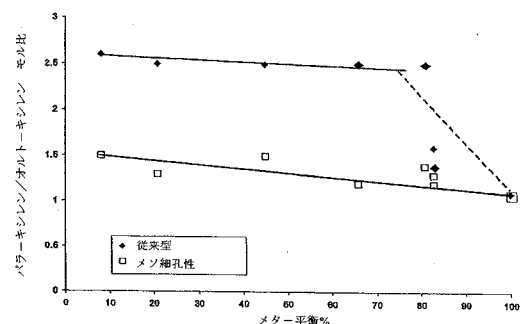
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 炭化水素プロセス流中のアルキル芳香族化合物の触媒異性化方法。

【解決手段】 この方法は、アルキル芳香族化合物含有炭化水素流を、結晶内非結晶学的メソ細孔組織および0.25を超えるゼオライト結晶のメソ細孔容積を有する個々の主結晶からなる結晶性ゼオライト触媒と触媒異性化条件下で接触させることを含む。

【効果】 メターキシレンに富む供給物を、パラ異性体、オルト異性体およびメター異性体からなる平衡混合物に転化する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルキル芳香族化合物含有炭化水素流を、結晶内非結晶学的メソ細孔組織および 0.25 ml/g を超えるゼオライト結晶のメソ細孔容積を有する個々の主結晶からなる結晶性ゼオライト触媒と触媒異性化条件下で接触させることを含む、炭化水素プロセス流中のアルキル芳香族炭化水素の触媒異性化方法。

【請求項 2】

前記炭化水素プロセス流が C_8 芳香族化合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 C_8 芳香族化合物がキシレン異性体の混合物である、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記キシレン異性体がメターキシレンである、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ゼオライト触媒が ZSM-5 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ゼオライト触媒の結晶が、2つの方向に少なくとも $0.5 \mu\text{m}$ の長さ、および少なくとも 0.25 cc/g のメソ細孔容積を有する、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、一般に芳香族炭化水素の転化法、詳細には分子形状選択性ゼオライト触媒を使用するキシレン混合物の異性化法に関する。

【背景技術】

【0002】

メターキシレンに富む供給物を、パラ異性体、オルト異性体およびメター異性体からなる平衡混合物に転化するキシレンの異性化法は、石油化学工業における重要なプロセスである。なお、上記の異性体は、先に挙げたものから化学的重要性が高い。このような異性化は、好ましくは、中間細孔径の分子形状選択性ゼオライト触媒、より具体的には、所望しないトリメチルベンゼン、トルエンおよびベンゼン生成物へのアルキル交換（不均化）反応を制限する、ZSM-5 から誘導されるゼオライト触媒を用いて実施される。

30

【0003】

芳香族の転化を行うのに分子形状選択性ゼオライト触媒を使用することは、文献に詳しく記載されており、多くの場合、ゼオライト ZSM-5 が好まれる触媒である。分子形状選択特性を調整すること、および／または外部の液相もしくは気相とゼオライト結晶内ミクロ細孔との間の反応体および／または生成物の移動のために最適な拡散特性を達成することは、所望の生産性と選択性を達成する上で必要不可欠である。このことについては、N. Y. Chen および W. E. Garwood が Catal. Rev. Sci. Eng.、28 巻（1986 年）、185 頁に、K. Tanabe および W. Hoelderich が Appl. Catal. A: General、181 巻（1999 年）、399 頁に記載している。このような調整的改良には、当技術分野で知られた各種方法による細孔径の制御、および／または触媒調製時における粒子径の制御が含まれるが、ゼオライトの分子形状選択特性に影響を与えることなしにゼオライト細孔への進入を増加させることができるようなその他の方法は含まれていない。

40

【0004】

米国特許出願公開第 2001024635 号には、小さな結晶性 ZSM-5 の製造、ならびに、トルエンの不均化およびキシレンの異性化など、高い反応性および／またはゼオライト細孔からの反応体および／または生成物の迅速な拡散が重要である炭化水素の転化反応におけるその有益な使用が開示されている。このような ZSM-5 結晶は、結晶の大きさが典型的には $0.05 \mu\text{m}$ 未満であり、その凝集体の外表面積は $45 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい。この範囲の粒度分布をもつナノサイズ結晶を充填／凝集させると、メ

50

ソ細孔領域の直径をもつ結晶間多孔性が生じる。

【0005】

W. Zhang、X. Han、X. Liu、X. BaoがMicroporous Mesoporous Materials、50巻(2001年)、13頁で開示しているように、小ゼオライト結晶は、その構造のより急速な崩壊により、炭化水素転化用の触媒として使用している間に、より失活し易いことが当業界で知られている。

【0006】

キシレンの中で、パラ-異性体およびオルト-異性体(特に前者が好まれる)は、最も望まれる化合物であり、そのため、メターキシレン(少量のオルト-キシレンを含む)を、三種全ての異性体を含む平衡混合物に転化する異性化法に対して多くの注目が注がれてきた。この平衡混合物から吸着または結晶化のいずれかによってパラ-異性体を分離できる。

【0007】

吸着法については、米国特許第5495061号にさらに記載されている。Parrex(登録商標)法としても知られているこの方法に関する情報は、次のインターネットウェブサイト<http://www.uop.com/techsheets/parrex.pdf>にも記載されている。

【0008】

結晶化法については、T. C. Tsai、S. B. Liu、I. WangがApplied Catalysis A: General、181巻(1999年)、355頁に記載している。平衡混合物は、ほぼ50%のメターキシレンならびにそれぞれ等量のパラ-キシレン類およびオルト-キシレン類から構成される。しかし、メターキシレン類およびオルト-キシレン類の双方ともパラ-キシレンよりも嵩高く、その結果、これらキシレンがゼオライト触媒のミクロ細孔へ進入するための拡散が制約されることになる。従って、小さなゼオライト結晶からなる触媒が好まれる。

【0009】

国際公開第00/71255号、および01/49607号には、アルキル芳香族化合物の異性化用触媒として知られている他のタイプのメソ細孔性材料が記載されている。これらのメソ細孔性触媒には、真の結晶性材料ではないという不利がある。これらの触媒は、熱安定性が低く、酸強度が低い。加えて、これらの触媒は炭素析出の防止に有効ではない。この種の材料の例がMCM-41材料であり、これについては米国特許第5098684号にさらに記載されている。

【0010】

米国特許第3926782号には、結晶径が0.005~0.1マイクロメートルのZSM-5結晶上で炭化水素の転化を行う方法が開示されており、米国特許出願公開第2001024635号には、キシレンの液相異性化用に改善された有用な触媒として、約0.05マイクロメートル未満の径をもつ小結晶ZSM-5が開示されている。後者の触媒は、結晶内メソ細孔と45m²/gを超える外表面積とを有する小ZSM-5結晶の凝集体であり、メターキシレン及びオルト-キシレンがゼオライトのミクロ細孔に進入するのを容易化し、そしてより低い異性化転化条件(40℃)においてより高い活性を発揮するものである。しかし、W. Zhang、X. Han、X. Liu、X. BaoがMicropor. Mesopor. Mater.、50巻(2001年)、13頁に開示しているように、ゼオライト結晶は小さなもの程、その固有の安定性が低下することが当業界で知られている。

【0011】

米国特許第6565826号および米国特許出願公開第20020034471号には、それぞれ、所定のおよび調整可能な、屈曲したまたは真直ぐな結晶内メソ細孔組織を有する大きなゼオライト主結晶の製造法が開示されている。なお、上記米国特許及び公開明細書の内容は、本明細書に掲載されたものとする。開示された方法に従って製造されたZSM-5結晶は、大きさが典型的には2方向に0.5マイクロメートルを超え、メソ細孔

容積は0.25 mL/gより大きい。類似の大きさをもつ従来型ゼオライト結晶と比べ、これらのメソ細孔性ゼオライト結晶は、著しく改善された拡散特性を示す。これについては、C. J. H. Jacobsen、J. Houzviccka、I. Schmidt、A. CarlssonによってJ. Am. Chem. Soc.、122巻(2000年)7116頁にさらに記載されている。この文献の内容は、本明細書に掲載されたものとする。

【非特許文献1】N. Y. ChenおよびW. E. Garwood、Catal. Rev. Sci. Eng.、28巻(1986年)、185頁

【非特許文献2】K. TanabeおよびW. Hoelderich、Appl. Catal. A: General、181巻(1999年)、399頁

【特許文献1】米国特許出願公開第2001024635号

【非特許文献3】W. Zhang、X. Han、X. Liu、X. Bao、Microporous Mesoporous Materials、50巻(2001年)、13頁

【非特許文献4】T. C. Tsai、S. B. Liu、I. Wang、Applied Catalysis A: General、181巻(1999年)、355頁

【特許文献2】米国特許第5495061号

【特許文献3】国際公開第00/71255号

【特許文献4】国際公開第01/49607号

【特許文献5】米国特許第5098684号

【特許文献6】米国特許第3926782号

【非特許文献5】C. J. H. Jacobsen、J. Houzviccka、I. Schmidt、A. Carlsson、J. Am. Chem. Soc.、122巻(2000年)7116頁

【非特許文献6】J. Houzviccka、C. J. H. Jacobsen、I. Schmidt、Stud. Surf. Sci. Catal.、135巻(2001年)、158頁

【特許文献7】米国特許第6565826号

【特許文献8】米国特許出願公開第20020034471号

【非特許文献7】N. Y. Chen、W. E. Garwood、Catal. Rev. - Sci. Eng.、28巻(1986年)、185頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

従って、結晶の構造骨格安定性を維持しながら、その結晶内ミクロ細孔への進入を増加させることを可能にする結晶特性を有するゼオライト結晶を合成し、使用することが必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、芳香族炭化水素の転化方法、詳細には、アルキル交換(不均化)反応を制限する分子形状選択性ゼオライト触媒を使用して、主にメターキシレン異性体を含むキシレン混合物をパラキシレン類およびオルトキシレン類に富むキシレン異性体平衡混合物に異性化する方法に関する。アルキル交換反応は、普通なら、不所望のトリメチルベンゼン類およびトルエンを生成することになる。より具体的には、本発明は、ゼオライト結晶がその骨格ミクロ細孔に加え個々のゼオライト結晶内に構造的メソ細孔を所持するような高性能分子形状選択性ゼオライトに関する。

【0014】

米国特許第6565826号および米国特許出願公開第20020034471号に記載されたような、メソ細孔性構造をもつ結晶性ゼオライトは、アルキル芳香族化合物の転化、より具体的にはメターキシレンの異性化、従って当技術分野で公知のように、トルエ

10

20

30

40

50

ンの不均化など、その他関連する芳香族炭化水素の転化反応に対して改善された活性を有することが見出されるに至った。

【0015】

メソ細孔性ゼオライト、特にメソ細孔性ZSM-5の存在下においてメターキシレンおよびオルトキシレン異性体をキシレン異性体平衡混合物に転化する方法など、芳香族炭化水素の選択的転化方法が開示される。このメソ細孔ゼオライトは、合成後に除去できるマトリックスの表面内および表面上でゼオライトを結晶化することによって得られた結晶内メソ細孔をもつ大きなゼオライト主結晶を有する。

【0016】

これらのメソ細孔性ゼオライトは、芳香族化合物を含む炭化水素供給原料の転化、好ましくはキシレンの異性化およびトルエンの不均化、より好ましくはキシレンの異性化に対して優れた特性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

従って、本発明は、アルキル芳香族化合物含有炭化水素流を、結晶内非結晶学的メソ細孔組織および0.25 ml/gを超えるゼオライト結晶のメソ細孔容積を有する個々の主結晶からなる結晶性ゼオライト触媒と異性化条件下で接触させることを含む、炭化水素プロセス流中のアルキル芳香族炭化水素の触媒的異性化方法に関する。

【0018】

本明細書で使用するメソ細孔性およびメソ細孔という用語は、結晶内非結晶学的メソ細孔組織および0.25 ml/gを超えるゼオライト結晶のメソ細孔容積を有し、そしてメソ細孔についてのIUPACの定義による細孔径範囲、すなわち2~50ナノメートルの細孔径を有するメソ細孔を各結晶内に含む、個々の主結晶からなるメソ細孔性ゼオライトを指す。

【0019】

メソ細孔性結晶は、高活性、および／またはゼオライト触媒のミクロ細孔からの反応物および／または生成物の素早い拡散が重要である芳香族炭化水素の転化反応における触媒として有用であることが見出されている。これらの判断基準は、J. H o u z v i c k a、C. J. H. J a c o b s e n、I. S c h m i d tがStud. Surf. Sci. Catal.、135巻(2001年)、158頁に記載しているように、例えば、パラフィン類の水素化異性化においても重要である。

【0020】

これらのメソ細孔性ゼオライト触媒には、アルキル芳香族の異性化において、炭素析出を防止するのに有効で、かつ容易に到達可能な多数の活性部位を有するという利点がある。これらの触媒は、MCM-41型材料よりも改善された熱安定性とより高い酸強度を有するという利点をもっている。

【0021】

メソ細孔性ゼオライト触媒の例がメソ孔性ZSM-5であり、アルキル芳香族化合物の例がキシレンである。

【0022】

メソ細孔性ZSM-5は、通常、アルミノケイ酸塩として合成される。しかし、骨格アルミニウムを、ホウ素、鉄および／またはガリウムなどのその他の三価元素で、および骨格ケイ素を、ゲルマニウムまたはチタンなどのその他の四価元素で、部分的にまたは完全に置換することができる。

【0023】

触媒として本発明に適用できるメソ細孔性ZSM-5結晶の大きさは、透過電子顕微鏡法(TEM)または走査型電子顕微鏡法(SEM)で測定した場合、典型的には2方向に0.5マイクロメートルを超える。

【0024】

酸性で単一機能性のメソ細孔性ZSM-5結晶は、水素添加／脱水素機能、通常は第V

10

20

30

40

50

ⅠⅠⅠ族金属、特に白金を添加することによって、二機能性触媒に転化することができる。

【0025】

触媒として使用する際には、大きなメソ細孔性ゼオライトに、その触媒が使用される工程で採用される温度およびその他の条件に耐える1種または複数のその他材料を組み込むことが望ましい場合がある。このような材料としては、ゼオライト含有量が重量基準で1～約90%の範囲である、活性または不活性の、天然または合成の、多孔性または非多孔性の材料が含まれる。

【0026】

キシレンの異性化は、約200～600℃の温度、約1～100気圧（100～10,000 kPa）の圧力、約0.5～100 h⁻¹の重量基準の空間速度（weight hourly space velocity; WHSV）、および0～10～約10の水素／炭化水素モル比を含む条件下で行うことができる[N. Y. Chen、W. E. Garwood、Catal. Rev. - Sci. Eng.、28巻（1986年）、185頁]。 10

【0027】

低圧キシレン異性化は、約300℃～400℃の温度範囲において比較的高酸性度の触媒を用いて行われるが、これを、一般的に、最初にC₈芳香族流をエチルベンゼン転化段階に付す二段階工程の第二段階目として行う、水素が使用されないプロセスの一例である。高温キシレン異性化は、痕跡濃度の白金を含む低酸性度のZSM-5触媒を使用し、エチルベンゼンの水添脱アルキル化を可能にする425℃を超える温度で行われる。 20

【0028】

以下の実施例で本発明および本発明の実施手法をより詳しく例示する。

【実施例】

【0029】

例1（比較例）

従来型ZSM-5の調製

Al₂O₃が1、TPAOが9、Na₂Oが1.25、SiO₂が50、H₂Oが385のモル組成を有するゲルの結晶化によって従来型ZSM-5ゼオライトを調製した。このゲルは、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液（147 g、40 wt %）を水（22 g）に添加し、続いてこの混合物に攪拌しながらアルミン酸ナトリウム（3.00 g、NaAlO₂、54 wt % Al₂O₃、41 wt % Na₂O）を添加して得た。アルミン酸ナトリウムが溶解するまで攪拌を続け、その後、オルトケイ酸テトラエチル（166 g、Si（OCH₂CH₃）₄、99 %）を添加した。 30

【0030】

得られた2相系を3時間激しく攪拌すると、この間にオルトケイ酸テトラエチルが加水分解されて、単一水性相ゲルとなった。このゲルをテフロン^(R)をライニングしたステンレス鋼製オートクレーブに導入し、180℃で72時間加熱した。このオートクレーブを室温まで冷却した後、生成物を水に懸濁し、吸引濾過し、水に再懸濁して再び濾過した。この手順を4回繰り返した。 40

【0031】

最後に、生成物を110℃で10時間乾燥した。この乾燥生成物をマッフル炉中、550℃で4時間か焼した。次いで、ゼオライトg当たり、2MのNH₄NO₃溶液10gを用いてか焼ゼオライトをイオン交換した。懸濁液を攪拌しながら60℃まで2時間加熱し、次いで濾過によってイオン交換溶液からゼオライトを分離し、さらにこのイオン交換を繰り返した。次いで、得られた懸濁液を濾過し、濾過ケーキを蒸留水で洗浄し、110℃で10時間乾燥し、続いてマッフル炉中、550℃で4時間か焼してH⁺型のゼオライトを得た。

【0032】

得られたH-ZSM-5触媒の、シリカ／アルミナ（SiO₂／Al₂O₃）モル比は 50

原子放射分光法 (AES) で測定して 50、BET 表面積は窒素吸着で測定して $370 \text{ m}^2/\text{g}$ 、および平均結晶径は SEM 測定で判断して 0.2 マイクロメートルであった。アンモニア吸着およびアンモニア昇温脱離 (temperature programmed desorption) によって触媒の酸性度を測定し、酸部位の濃度を 0.094 ミリモル/g と見積もった。

例 2

メソ細孔性 ZSM-5 の製造

40 g のカーボンブラック (Carbot Corp. 社が供給する Black Pearl 2000) を 130°C で 12 時間乾燥することによってメソ細孔性 ZSM-5 ゼオライトを製造した。この冷却したカーボンブラックにテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (40 wt %、73.5 g)、アルミン酸ナトリウム (NaAlO_2 、54 wt % Al_2O_3 、41 wt % Na_2O 、0.75 g)、水 (11 g) およびエタノール (65 g) からなる澄明溶液を含浸させた。エタノールを蒸発させた後、このカーボンブラックに、カーボンブラックの初期湿潤状態の含浸 (incipient wetness impregnation) をもたらすに相当する量のオルトケイ酸テトラエチル (99 %、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、83 g) を含浸した。得られた合成ゲルの組成は、 Al_2O_3 が 1、 TPA_2O が 20、 Na_2O が 1、 SiO_2 が 100、 H_2O が 200、 EtOH が 200 であった。

10

【0033】

室温で 12 時間熟成した後、含浸済みカーボンブラックを飽和蒸気を生成するに十分な量の水を入れたステンレス鋼製オートクレーブに導入し、 180°C で 72 時間加熱した。オートクレーブを室温まで冷却した後、生成物を水に懸濁し、吸引濾過し、水に再懸濁し、そして再び濾過した。この手順を 4 回繰り返した。

20

【0034】

次いで、この生成物を 110°C で 10 時間乾燥した。マッフル炉中、 550°C で 8 時間燃焼させることによって、そのカーボンブラックマトリックスを除去した。次いで、か焼ゼオライト g 当たり 2 M の NH_4NO_3 溶液 10 g を用いてか焼ゼオライトをイオン交換した。懸濁液を攪拌しながら 60°C まで 2 時間加熱し、濾過によってイオン交換溶液からゼオライトを分離し、さらにこのイオン交換を繰り返した。次いで、懸濁液を濾過し、濾過ケーキを蒸留水で洗浄し、 110°C で 10 時間乾燥し、その後、マッフル炉中、 550°C で 4 時間か焼して H^+ 型のゼオライトを得た。

30

【0035】

得られたメソ細孔性 H-ZSM-5 触媒の、シリカ/アルミナ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) モル比は原子放射分光法 (AES) で測定して 110、BET 表面積は窒素吸着で測定して $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ細孔容積も窒素吸着で測定して $0.4 \text{ cc}/\text{g}$ 、および平均結晶径は SEM 測定から判断して 1.0 マイクロメートルであった。アンモニア吸着およびアンモニア昇温脱離によって触媒の酸性度を測定し、酸部位の濃度を 0.119 ミリモル/g と見積もった。このように、実施例 1 および実施例 2 のゼオライト触媒は、その結晶径およびメソ細孔容積が大きく異なるが、酸性度は実験誤差の範囲内でほぼ同様であった。

40

例 3

メターキシレンの異性化

実施例 1 および実施例 2 の H-ZSM-5 触媒をペレットにして、粉碎し、150~300 マイクロメートルの範囲の大きさの粒子を分別し、そしてこれを使用してメターキシレンの異性化を実施した。

【0036】

どの場合も、触媒床の高さが約 25 mm となる 0.17 g の触媒を詰めたガラスライニング U 字管反応器を備えた触媒マイクロ反応器装置を使用して試験を行った。温度は 175°C ~ 450°C の間で、圧力は 1.0 ~ 12.7 気圧の間で変動させた。液体メターキシレンを、メターキシレン/ヘリウムのモル比を低圧では 1/20、高圧では 1/5 として

50

、反応器を通して流れる予熱されたH e キャリヤーガスに添加した。メターキシレンのW H S Vは、それぞれ3 h⁻¹および6 h⁻¹であった。生成物は、次の応答係数を仮定したガスクロマトグラフィー（フレイムイオン化検出）によってオンラインで分析した。ベンゼン=1.12、トルエン=1.07、キシレン=1.04、1,2,4-トリメチルベンゼン=1.02。

【0037】

詳細な結果を表1にまとめる。種々の実験について反応器から出てくる流出キシレン混合物の組成を表2に示す。転化率の関数としての平衡への接近度を図1に示す。結果は、250～450℃の温度範囲でのみ報告する。この温度範囲でのキシレン異性体の平衡混合物は、約53%のメターキシレン、25%のオルトキシレンおよび22%のパラーキシレンから構成される。

10

【0038】

【表1】

実験条件			従来型 H-ZSM-5			メソ細孔性 H-ZSM-5		
圧力 (atm)	T (°C)	WHS V (h ⁻¹)	meta Con. %	meta Eq. %	Para/ Ortho ratio	meta Con. %	meta Eq. %	para/ Ortho ratio
2.4～2.5	300	3	21	45	2.5	29	62	1.5
	350	3	39	83	1.6	43	91	1.3
	400	3	47	～100	1.1	47	～100	1.1
5.9～6.8	300	6	10	21	2.5	21	45	1.3
	350	6	39	83	1.4	43	92	1.2
8.9～9.9	275	6	4	8	2.6	8	17	1.5
	300	6	19	81	2.5	31	66	1.4
12.6～12.8	250	6	4	9	4.6	29	62	1.2
	300	6	31	66	2.5	43	91	1.2

20

a. meta Con%: メターキシレンの転化率(%)

b. meta Eq. %: メタキシレン最大転化率を基準とした平衡転化率への接近度

30

c. para/ortho ratio: 生成物のパラーキシレン/オルトキシレン比

【0039】

表1に示した結果は、メソ細孔性H-ZSM-5により、全ての場合にメターキシレンの高い転化率が可能になり、かつ、それに伴って低温で平衡に到達できることを実証している。特に、メソ細孔性H-ZSM-5触媒は、5.9～9.9気圧の圧力範囲で従来型触媒よりもほぼ20℃以上活性である。このことは、メソ細孔性ゼオライトをベースにした触媒では、対照に比べ20℃低い温度（T=20℃）で同様の転化率が得られることを意味している。約12.7気圧の圧力では、メソ細孔性H-ZSM-5触媒は、ほぼ60℃以上活性である。また、これらの結果は、触媒としてメソ細孔性ZSM-5を使用した場合には、オルトキシレンに対するパラーキシレンのモル比が常にその平衡値、すなわちほぼ単一値に近い（縦欄6及び9）ことも示している。メソ細孔性H-ZSM-5触媒の改善された性能は、高圧および低温、すなわち拡散上の制約がより重要であると予想される場合に特に著しい。

40

【0040】

表2に、種々の操作条件で反応器から出てくる流出キシレン混合物の組成を示す。

【0041】

【表 2】

実験条件			従来型 H-ZSM-5			メソ細孔性 H-ZSM-5		
圧力 (atm)	T (°C)	WHSV (h ⁻¹)	meta (%)	ortho (%)	para (%)	meta (%)	ortho (%)	para (%)
2.4~2.5	300	3	79	6	15	69	12	19
	350	3	61	15	24	57	19	24
	400	3	53	23	24	53	23	24
5.9~6.8	300	6	90	3	7	79	9	12
	350	6	61	16	23	57	20	23
8.9~9.9	275	6	96	1	3	92	3	5
	300	6	81	5	14	69	13	18
12.6~12.8	250	6	96	1	3	71	13	16
	300	6	69	9	22	57	20	23

meta(%): メターキシレンの比率

ortho(%): オルトーキシレンの比率

para(%): パラーキシレンの比率

【0042】

表 2 に示した結果は、実験を行った全ての温度および圧力でメターキシレン量がより少ないことからわかるように、メソ細孔性 H-ZSM-5 触媒が、メターキシレンからキシレン平衡混合物への異性化に対し改善された活性を有していることを実証している。

【0043】

平衡に接近する性質は、 $m-X \rightarrow E q \%$ (完全平衡が達成された場合に転化されるメターキシレンの最大可能量に対する転化メターキシレン量) で表される平衡への接近度の関数としてパラキシレン/オルトキシレンの比率をプロットした、図 1 でさらに実証される。

【0044】

約 80% 未満の転化率においては、従来型 H-ZSM-5 触媒は、平衡転化から予想されるほぼ 1:1 のパラキシレン対オルトキシレン比率をはるかに超える選択性でパラキシレンを生成する例外的な特性を有している。H-ZSM-5 の大きな主結晶中にメソ細孔を導入することによる平均マイクロ細孔長さの短縮により、パラキシレンに対する選択性が低下し、異性体の平衡分布を平衡組成に向かってシフトさせることが可能になる。

【0045】

メソ細孔性 H-ZSM-5 は、メターキシレンの、特にユーティリティ消費を低減できる低温での異性化で、従来型 H-ZSM-5 に比較して改善された特性を有している。

例 4

実施例 1 および実施例 2 の H-ZSM-5 触媒をペレット化し、粉碎し、そして 150~300 マイクロメートルの範囲の大きさの粒子を分別し、これを使用してメターキシレンの異性化ならびに供給物中に存在するエチルベンゼンの転化を実施した。

【0046】

どの場合も、触媒床の高さが約 25 mm となる 0.17 g の触媒を詰めたガラスライニング U 字管反応器を備えた触媒マイクロ反応器装置を使用して試験を行った。6 気圧の圧力で、温度を 350 °C~450 °C の間で変動させた。15 体積%のエチルベンゼンおよび 85 体積%のメターキシレンを含む液体を、芳香族化合物/ヘリウムのモル比を 1/5 にして、反応器を通して流れる予熱された He キャリヤーガスに添加した。芳香族化合物は、エチルベンゼンとメターキシレンであった。WHSV は、6 h⁻¹ であった。

【0047】

生成物は、次の応答係数を仮定したガスクロマトグラフィー (フレイムイオン化検出) によってオンラインで分析した。ベンゼン = 1.12、トルエン = 1.07、キシレン =

10

20

30

40

50

1.04、1, 2, 4-トリメチルベンゼン = 1.02、エチルベンゼン = 1.08)。

【0048】

従来型H-ZSM-5およびメソ細孔性ZSM-5を使用した詳細な結果を、キシレン異性化の操作条件でのエチルベンゼンの転化率を示す表3にまとめた。

【表3】

温度 (°C)	従来型 H-ZSM-5	メソ細孔性 H-ZSM-5
	エチルベンゼン転化率 (%)	エチルベンゼン転化率 (%)
350	22.4	44.7
400	51.3	68.4
450	80.1	83.8

10

【0049】

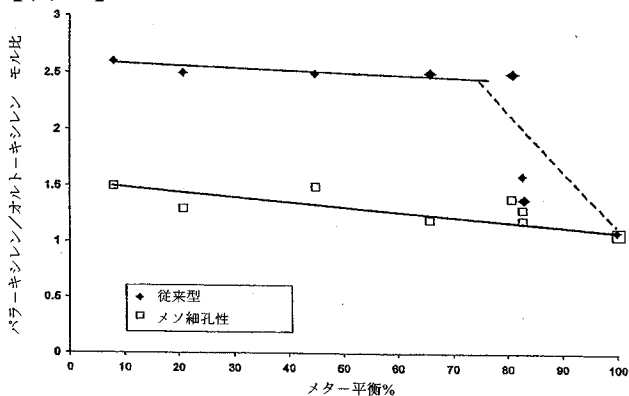
表3の結果は、メソ細孔性H-ZSM-5が、キシレンの異性化条件でエチルベンゼンを転化し、かつ、それによって分離、異性化ループにおけるエチルベンゼンの蓄積を回避する能力が高いことを実証している。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 図1は、近平衡度の関数としてパラ-キシレン/オルト-キシレンの比率をプロットした図である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
// C 0 7 B 61/00 C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 イヴァル・シュミット
デンマーク王国、コペンハーゲン・オエ、ペテルスボルクヴェイ、3 ベー、4 ・テホ

(72)発明者 クリスティナ・ホビッド・クリステンゼン
デンマーク王国、リング、ヴィルドローゼパルケン、3 9

(72)発明者 ミヒャエル・ブロールゾン
デンマーク王国、ホルテ、アッテモゼヴェイ、2 8

(72)発明者 エリク・ジェ・デローヌ
ポルトガル共和国、ルスーエリジェエスィ、2、ファ・パルメラ・アルマデナ

(72)発明者 クラウス・ホビッド・クリステンゼン
デンマーク王国、リング、ヴィルドローゼパルケン、3 9

F ターム(参考) 4G069 AA02 AA08 BA07A BA07B CC14 ZA11A ZA11B ZB08 ZB09 ZC04
ZC05 ZC07 ZC08
4H006 AA02 AC26 AC27 BA62 BA71 BA85
4H039 CA11 CE90 CJ10