

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4334220号  
(P4334220)

(45) 発行日 平成21年9月30日(2009.9.30)

(24) 登録日 平成21年7月3日(2009.7.3)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C07C</b>	<b>7/13</b> (2006.01)	C07C	7/13
<b>B01D</b>	<b>15/00</b> (2006.01)	B01D	15/00 K
<b>B01J</b>	<b>20/18</b> (2006.01)	B01J	20/18 B
<b>C07C</b>	<b>2/66</b> (2006.01)	C07C	2/66
<b>C07C</b>	<b>15/06</b> (2006.01)	C07C	15/06

請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-519340 (P2002-519340)	(73) 特許権者	599134676 エクソンモービル・ケミカル・パテント・ インク アメリカ合衆国、テキサス州 77520 -5200、ベイタウン、ベイウエイ・ド ライブ 5200
(86) (22) 出願日	平成13年7月26日(2001.7.26)	(74) 代理人	100071010 弁理士 山崎 行造
(65) 公表番号	特表2004-506029 (P2004-506029A)	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(43) 公表日	平成16年2月26日(2004.2.26)	(74) 代理人	100121762 弁理士 杉山 直人
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/023528		
(87) 国際公開番号	W02002/014240		
(87) 国際公開日	平成14年2月21日(2002.2.21)		
審査請求日	平成16年4月2日(2004.4.2)		
(31) 優先権主張番号	09/639,555		
(32) 優先日	平成12年8月16日(2000.8.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族供給原料からの極性混入物の除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

極性化合物を含む芳香族供給原料から極性化合物を除去する方法であって、

(a) 吸着ゾーンにおいて前記供給原料を前記極性化合物の吸着に選択的な吸着剤と接触させる工程であって、当該吸着剤は 5.6 オングストロームより大きい断面寸法の表面空孔を有する MCM-22、MCM-49、及び MCM-56 よりなる群から選択される分子篩 を含み、当該吸着ゾーンが 130 以下の温度である当該工程、及び、

(b) 実質的に前記極性化合物を含まない処理後の供給原料を前記吸着ゾーンから取り出す工程、

を含む、当該方法。

【請求項2】

分子篩が 100 未満のアルミナに対するシリカのモル比を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記温度が 20 乃至 125 である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記温度が 25 乃至 110 である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

処理後の供給原料が 0.1 ppm 未満の前記極性化合物を含有する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 6】

芳香族化合物のアルキル化方法であって、

(a) 吸着ゾーンにおいて、極性化合物を含有する芳香族供給原料を前記極性化合物の吸着に選択的な吸着剤と接触させる工程であって、当該吸着剤が 5.6 オングストロームより大きい断面寸法の表面空孔を有する MCM-22、MCM-49、及び MCM-56 よりなる群から選択される分子篩 を含み、当該吸着ゾーンが 130 以下の温度である当該工程、

(b) 実質的に前記極性化合物を含まない処理後の供給原料を前記吸着ゾーンから取り出す工程、及び、

(c) 分子篩を含むアルキル化触媒を収容するアルキル化ゾーンに前記処理後の供給原料を送る工程、及び液相でのアルキル化の条件下で当該アルキル化ゾーンにおいて当該処理後の供給原料をアルキル化剤と接触させて、アルキル化芳香族化合物を生成させる工程

を含む、当該方法。

## 【請求項 7】

アルキル化触媒が、ゼオライトベータ、MCM-22、MCM-49、及び MCM-56 よりなる群から選択される分子篩を含む、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

芳香族供給原料がベンゼンであり、アルキル化剤がエチレン又はプロピレンである、請求項 6 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

技術分野

本発明は、芳香族供給原料から極性混入物を除去する方法、特に、窒素混入物を除去するために芳香族供給原料の前処理を用いる芳香族化合物のアルキル化方法に関する。

## 【0002】

背景技術

典型的な芳香族化合物のアルキル化方法では、芳香族化合物を、酸触媒の存在下でオレフィンなどのアルキル化剤と反応させる。例えば、ベンゼンをエチレン又はプロピレンと反応させ、化学工業における重要な中間体であるエチルベンゼン又はクメンを生成し得る。これまで、商業的な芳香族化合物のアルキル化方法には、通常、酸触媒として  $AlCl_3$  又は  $BF_3$  が用いられてきたが、最近ではこれらの物質に代わって分子篩触媒が用いられている。例えば、米国特許第 4,891,458 号では、 $C_2$  から  $C_4$  のオレフィンによる芳香族化合物のアルキル化においてゼオライトベータ触媒が用いられている。さらに、米国特許第 4,992,606 号では、短鎖の（すなわち、1-5 の炭素原子を有する）アルキル化剤による芳香族化合物のアルキル化において MCM-22 が用いられている。

## 【0003】

分子篩触媒を用いる芳香族化合物のアルキル化方法は、気相又は液相のいずれかにおいて実施され得る。しかしながら、選択性の改良及び液相での実施に関する主要な操作費用の減少を考慮すると、最も商業的なアルキル化方法は、少なくとも部分的に液相の条件下で行われる。あいにく、液相条件下における実施の 1 つの障害は、分子篩触媒が供給原料における不純物（特に、窒素化合物のような極性化合物）の存在により影響を受けやすい傾向があるということである。このような不純物は、触媒の酸活性度を減少させ、それにより必要な触媒の再生と再生との間のサイクル時間を減少させる。

## 【0004】

炭化水素供給原料流れから微量の混入物を除去するための防壁床 (guard bed) の使用は、当該技術分野において周知である。これは、特に、石油化学、及び生成物の純度が重要である特殊化学的操作について当てはまる。一般的に、ベンナイトクレイ、カオリンクレイ、又は特殊な活性アルミナなどの物質が用いられ、触媒を含む反応容器の上流に置かれる。これらのクレイ又はアルミナは、生成物の純度の規格が満たされ、触媒への

10

20

30

40

50

弊害が減少され得るように、供給原料における不純物をトラップする。しかしながら、周知のクレー及びアルミナの防御床は、芳香族供給原料流れ内の塩基性窒素不純物を液相でのアルキル化プロセスにおける使用に要求される程度の低いレベルまで減少させる能力を制限する。さらに、クレーは、一般的に再生され易いわけではなく、それゆえ、吸着可能な最大容量に達すると捨てなければならない。

【0005】

米国特許第5,744,686号及び5,942,650号では、100を超えるシリカ対アルミナのモル比、及び5.5オングストローム未満の平均直径を有する非酸性分子篩を含有する選択的吸着剤に炭化水素流れを接触させることにより、芳香族炭化水素流れから窒素化合物を除去する方法について述べられている。どちらの文献でも、選択的吸着剤は、細孔独立型(pore-closed)ゼオライト4A、ゼオライト4A、シリカライト、F-シリカライト、ZSM-5、およびそれらの混合物よりなる群から選択された分子篩である。

10

【0006】

PCT公開WO98/07673号では、約130より高く約300未満の温度で前処理ゾーンにおいて、予めベンゼン供給原料を固体酸と接触させ、アルキル化ベンゼン又はアルキル化ベンゼンの混合物を製造する方法について開示されている。用いられる固体酸は、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-35、クリノプチロライト、フェリエライト、スティルバイト、EU-1、NU-87、モルデナイト、ゼオライトオメガ、ゼオライトベータ、フォージャサイト、グメリナイト、ZSM-12、カンクリナイト、ゼオライトL、MCM-22、MCM-41、MCM-49、MCM-56、及びMCM-58より選択されたアルミノケイ酸塩であってよい。前処理されたベンゼンは、その後、アルキル化ゾーンにおいてアルキル化剤と、又はトランスアルキル化ゾーンにおいてトランスアルキル化剤と接触され、それは、モルデナイト、ゼオライトベータ、ZSM-5、ZSM-12、ゼオライトY、ゼオライトオメガ、EU-1、NU-87、ゼオライトL、MCM-22、SSZ-25、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-58、及び多孔性結晶質ケイ酸マグネシウムより選択されたアルキル化/アルキル転移触媒の存在下で行われる。

20

【0007】

本発明により、5.6オングストロームより大きい断面寸法の細孔及び/又は表面空孔を有する分子篩のほうが、米国特許第5,744,686号及び5,942,650号に記載されている小さな細孔の物質よりも、芳香族供給原料から窒素混入物を除去するためにより効果的であることがわかった。さらに、PCT公開WO98/07673号において最小値と記載されている130よりも低い温度で除去を行うことが可能であり、それによって、副生成物の炭化水素種の生成、したがって潜在的な収量のロスが減少され、同様に、それは精製システムの建設及び操作の費用も減少させる。

30

【0008】

発明の開示

1つの観点において、本発明は、極性化合物を含む芳香族供給原料から極性化合物を除去する方法であって、

40

(a) 吸着ゾーンにおいて前記供給原料を前記極性化合物の吸着に選択的な吸着剤と接触させる工程であって、当該吸着剤は5.6オングストロームより大きい断面寸法の細孔及び/又は表面空孔を有する分子篩を含み、当該吸着ゾーンが130以下の温度である当該工程、及び、

(b) 実質的に前記極性化合物を含まない処理後の供給原料を前記吸着ゾーンから取り出す工程、

を含む当該方法にある。

【0009】

“実質的に前記極性化合物を含まない”という語は、本明細書では、処理後の供給原料が0.1ppm未満、より好ましくは0.03ppm未満の前記極性化合物の含有量である

50

という意味で用いられる。

【 0 0 1 0 】

好ましくは、分子篩は5 . 6 オングストロームより大きい断面寸法の細孔を有する。より好ましくは、分子篩は、ゼオライトX、ゼオライトY、ウルトラステイブルY ( U S Y )、Z S M - 1 2、モルデナイト、ゼオライトベータ、ゼオライトL、及びゼオライトオメガよりなる群から選択される。

【 0 0 1 1 】

代替的に、分子篩は5 . 6 オングストロームより大きい断面寸法の表面空孔を有する。より好ましくは、分子篩は、M C M - 2 2、M C M - 4 9、及びM C M - 5 6よりなる群から選択される。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、分子篩は1 0 0未満のアルミナに対するシリカのモル比を有する。

【 0 0 1 3 】

好ましくは、前記温度が2 0乃至1 2 5 であり、最も好ましいのは2 5乃至1 1 0 である。

【 0 0 1 4 】

さらなる観点において、本発明は、芳香族化合物のアルキル化方法であって、

( a ) 吸着ゾーンにおいて、極性化合物を含有する芳香族供給原料を前記極性化合物の吸着に選択的な吸着剤と接触させる工程であって、当該吸着剤が5 . 6 オングストロームより大きい断面寸法の細孔及び/又は表面空孔を有する分子篩を含み、当該吸着ゾーンが1 3 0 以下の温度である当該工程、

( b ) 実質的に前記極性化合物を含まない処理後の供給原料を前記吸着ゾーンから取り出す工程、及び、

( c ) 分子篩を含むアルキル化触媒を収容するアルキル化ゾーンに前記処理後の供給原料を送る工程、及び液相でのアルキル化の条件下で当該アルキル化ゾーンにおいて当該処理後の供給原料をアルキル化剤と接触させ、アルキル化芳香族化合物を生成させる工程、を含む当該方法を含む。

【 0 0 1 5 】

好ましくは、アルキル化触媒は、ゼオライトベータ、M C M - 2 2、M C M - 4 9、及びM C M - 5 6よりなる群から選択される分子篩を含む。

【 0 0 1 6 】

発明の詳細な記載

本発明は、芳香族供給原料から極性混入物を除去する方法に関するものである。より詳細には、本発明は、芳香族アルキル化触媒に害を及ぼす極性混入物の選択的除去のための前処理工程を芳香族供給原料に受けさせることを含む、液相での芳香族アルキル化方法に関するものである。このような混入物には、窒素含有化合物、硫黄含有化合物、及び酸素含有化合物が含まれ、特に、ベンゼン、トルエン、又はキシレンと同じ範囲の沸点を有するこれらの化合物が含まれる。特に問題となるのは、ピリジン、キノリン、N - ホルミル - モルホリン、及びN - メチル - ピロリドンなどの塩基性窒素化合物であり、それは、これらの化合物が、最も現代的な芳香族アルキル化触媒を含む固体酸を中性化するからである。本方法は、また、無機カチオン、特に無機塩の除去において有効である。例えば、用いる分子篩吸着剤によっては、本明細書で示す選択的吸着プロセスは、酸触媒において問題となるアルカリ金属カチオン ( N a、K 等 ) 及びアルカリ土類金属 ( C a、M g 等 ) を除去することも可能である。

【 0 0 1 7 】

本発明の吸着プロセスによって処理され得る供給原料に関する“芳香族”という語は、本明細書において、アルキル基で置換された及び無置換の単環及び多環化合物を含む技術常識の範囲と一致して使用される。

【 0 0 1 8 】

本発明においてアルキル化され得る置換された芳香族化合物は、芳香核に直接結合した水

10

20

30

40

50

素原子を少なくとも1つ有していなければならない。芳香環は、1以上の、アルキル、アリール、アルカリル、アルコキシ、アリールオキシ、シクロアルキル、ハライド、及び/又はアルキル化反応を阻害しないその他の置換基によって置換され得る。適切な無置換の芳香族炭化水素には、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、なかでもベンゼンが好ましい。

【0019】

一般に、芳香族化合物に置換基として存在するアルキル基は、1乃至約22個の炭素原子を含み、通常は約1乃至8個の炭素原子、最も一般的には約1乃至4個の炭素原子を含む。

【0020】

適切なアルキル基で置換された芳香族には、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、アルファ-メチルナフタレン、エチルベンゼン、クメン、メシチレン、ジュレン、p-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が含まれる。より高分子量のアルキル芳香族炭化水素もまた、出発物質として用いることができ、それらにはオレフィンオリゴマーによる芳香族炭化水素のアルキル化によって生成されるような芳香族炭化水素が含まれる。このような生成物は、当該技術分野においてしばしばアルキレートと呼ばれ、それらには、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、及びペンタデシルトルエンが含まれる。アルキレートは、芳香核に結合したアルキル基が約C<sub>6</sub>乃至約C<sub>12</sub>で変化する高沸点留分として頻繁に得られる。

【0021】

実質的量のベンゼン、トルエン、及び/又はキシレンを含む改質ガソリンは、本発明のアルキル化方法において特に有用な供給原料である。

【0022】

本発明の方法における使用のための典型的な供給原料には、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びそれらの混合物が含まれ、なかでもベンゼンが特に好ましい。商業的なアルキル化プロセスにおいて使用される場合、芳香族供給原料は、一般的に約0.1乃至約10ppm、より一般的には約0.5乃至約3ppmの極性不純物を含有する。さらに、供給原料は、飽和条件までの水を含んでいる場合がある。

【0023】

本発明の選択的吸着プロセスは、極性化合物を含む芳香族供給原料を前記極性化合物の吸着に選択的な吸着剤を含む吸着ゾーンに送る工程であって、当該吸着剤が5.6オングストロームより大きい断面寸法の細孔及び/又は表面空孔を有する分子篩を含み、当該吸着ゾーンが130以下に保たれる当該工程、及び、その後実質的に前記極性化合物を含まない処理後の供給原料を前記吸着ゾーンから取り出す工程、を含む。

【0024】

1つの実施態様では、吸着剤として用いられる分子篩は、5.6オングストロームより大きい平均断面寸法の細孔を有する分子篩である。大きな細孔を有する適切な分子篩の例には、ゼオライトX、ゼオライトY、脱アルミ化ゼオライトY、ウルTRASテイブルY (USY)、ZSM-12、モルデナイト、ゼオライトベータ、ゼオライトL、及びゼオライトオメガが含まれる。脱アルミ化ゼオライトY (Deal Y) は、米国特許第3,442,795号に示されている方法によって作製することができる。低ナトリウムのウルト

10

20

30

40

50

ラストイブルY (USY) については、米国特許第3,293,192号及び米国特許第3,449,070号に記載されている。ZSM-12は、米国特許第3,832,449号に記載されている。ゼオライトベータは、米国特許第3,308,069号に記載されている。好ましい吸着剤は、ゼオライトXのナトリウム形態であるゼオライト13Xである。

【0025】

もう1つの実施態様では、吸着剤として用いられる分子篩は、5.6オングストロームより大きい断面寸法の表面空孔を有する分子篩である。この場合、分子篩の細孔は、5.6オングストロームよりも大きい、小さい、又は等しい断面寸法を有してもよい。そのような表面空孔を有する分子篩の例は、MCM-22 (米国特許第4,954,325号に記載)、PSH-3 (米国特許第4,439,409号に記載)、SSZ-25 (米国特許第4,826,667号に記載)、MCM-49 (米国特許第5,236,575号に記載)、及びMCM-56 (米国特許第5,362,697号に記載)である。

10

【0026】

本発明の方法における吸着剤として用いられる分子篩は、好ましくはアルミナに対するシリカのモル比が100未満、より好ましくは10より大きい、例えば20乃至50である骨格を有する酸性分子篩に基づく。シリカを多く含むゼオライトは、水が存在する場合により効果的であることがわかっている。しかしながら、シリカを多く含む物質は、吸着のための部位も少なく、それゆえ供給原料が完全に水を含まない場合には効果が少ない。

【0027】

本発明の方法の吸着ゾーンにおいて用いられる分子篩は、典型的には粒子形状、例えば、押出物状 (extrudate)、球状、又はペレット状であり、それらには物理的結合性を向上させるための結合剤系 (binder system) を伴う分子篩を含む。結合剤系は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、及びチタニアを含むアモルファス金属酸化物のいずれでもよく、なかでもアルミナが好ましい。

20

【0028】

高温における操作は、副生成物の炭化水素種の生成を増大させ、それにより潜在的な収量のロスを増大させるので、吸着ゾーンの温度を130以下に保つことが重要である。さらに、高温において吸着システムを操作することは、システムの建設及び操作の費用を増大させる。好ましくは、吸着ゾーンの温度は20乃至125であり、最も好ましくは25乃至110である。吸着ゾーンにおけるその他の条件はそれほど重要でないが、一般に、大気圧から1000psigまでの圧力、及び0.5乃至400WHSVのWHSVを含む。吸着ゾーンから取り出される芳香族流出物は、実質的に極性不純物を含まず、典型的には0.1ppm未満、好ましくは0.03ppm未満の極性不純物の含有量である。

30

【0029】

吸着ゾーンは、通常、芳香族供給原料流れが吸着床を順流又は逆流のいずれかで通過する固定床の形態である。

【0030】

操作において、分子篩吸着剤は、吸着可能な最大容量に達するまで、芳香族供給原料から極性不純物を除去する。この段階において、吸着剤は、水蒸気又は窒素などの脱着剤を用いたストリップング、もしくは、空気中で吸着剤を加熱し吸着物質を燃焼除去することのいずれかによって再生されなければならない。芳香族供給原料の継続的な処理を行うために、吸着ゾーンは、一方の吸着床が再生中であっても他方の吸着床が使用可能であるように複数の分子篩吸着剤の吸着床を含むことができる。

40

【0031】

本発明の吸着工程が、芳香族アルキル化方法に使用される芳香族供給原料の前処理として用いられる場合、吸着ゾーンは、芳香族アルキル化反応器の上流に位置し、供給原料内の極性不純物による害からアルキル化触媒を効果的に保護する。芳香族供給原料は、オレフィンの非存在下で処理される。芳香族供給原料内に微量の混入物として存在し得る微量の

50

オレフィン以外の、アルキル化反応器に供給されるオレフィン、芳香族供給原料との間で反応が起きないように吸着ゾーンの下流側に導入される。いずれの場合でも、吸着ゾーンにおける反応によって生成するアルキル化された芳香族化合物の量は、芳香族供給原料流れの1重量%未満であり、より典型的には芳香族供給原料流れの0.1重量%未満である。

【0032】

吸着ゾーンを通過した後、処理後の芳香族供給原料は、芳香族アルキル化の触媒を含む芳香族アルキル化反応器に供給され、そこで供給原料は液相条件下でアルキル化剤と接触される。

【0033】

本発明の方法において有用なアルキル化剤には、一般に、芳香族化合物と反応できアルキル化剤として利用可能な1以上の脂肪族基を有するいずれの脂肪族又は芳香族の有機化合物が含まれ、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。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、及びペンテン類などのオレフィン、さらに、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などのアルコール(モノアルコール、ジアルコール、トリアルコールを含む)、さらに、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-バレアルデヒドなどのアルデヒド、及び、塩化メチル、塩化エチル、塩化プロピル、塩化ブチル、及び塩化ペンチルなどのハロゲン化アルキルである。

【0034】

軽質オレフィンの混合物もまた、本発明のアルキル化方法におけるアルキル化剤として有用である。したがって、例えば、燃料ガス、エチレン、プロピレンなどを含むガス工場の排ガス、軽質オレフィンを含むナフサ分解装置の排ガス、精油所FCCプロパン/プロピレン流れ、などの様々な製油所流れの主構成物であるエチレン、プロピレン、ブテン類、及び/又はペンテン類の混合物が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。

【0035】

	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	22.1	18.32
ペンタン	0.7	0.4

【0036】

本発明のアルキル化方法において有用なアルキル化剤は、好ましくは2乃至5個の炭素原子を有するオレフィンであり、最も好ましいのはエチレン又はプロピレンである。本発明の方法により得ることができる反応生成物には、ベンゼンとエチレンとの反応から得られるエチルベンゼン、ベンゼンとプロピレンとの反応から得られるクメン、トルエンとエチレンとの反応から得られるエチルトルエン、トルエンとプロピレンとの反応から得られるシメン、及びベンゼンとn-ブテンとの反応から得られるsec-ブチルベンゼンが含まれる。好ましい反応生成物はエチルベンゼン及びクメンである。

【0037】

芳香族アルキル化の触媒は分子篩であり、好ましくは、ゼオライトベータ、MCM-22、MCM-49、及びMCM-56から選択された分子篩である。吸着ゾーンで用いられるのと同様の分子篩が、アルキル化反応器においても用いられ得る。

【0038】

本発明のアルキル化工程は便宜上、0乃至500、好ましくは50乃至250の温度、0.2乃至250気圧、好ましくは5乃至100気圧の圧力、0.1:1乃至50:1、好ましくは0.5:1乃至10:1のアルキル化可能な芳香族化合物対アルキル化剤のモル比、0.1乃至500hr<sup>-1</sup>、好ましくは0.5乃至100hr<sup>-1</sup>の供給原料の毎時重量空間速度(weight hourly space velocity、WHSV)を含む条件下で行われる。

【0039】

エチルベンゼンを生成するためにベンゼンをエチレンでアルキル化する場合、好ましくは、アルキル化反応は、300乃至600°F(150乃至316)、好ましくは400乃至500°F(205乃至260)の温度、3000psig(20875kPa)以下の、好ましくは400乃至800psig(2860乃至5600kPa)の圧力、0.1乃至20WHSV、好ましくは1乃至6WHSVのエチレン供給原料に基づく空間速度、及び、1:1乃至30:1モル、好ましくは1:1乃至10:1モルの、ベンゼン対エチレンのモル比を含む条件下で行われる。

10

【0040】

クメンを生成するためにベンゼンをプロピレンでアルキル化する場合、好ましくは、反応は、250以下の、例えば150以下の、例えば10乃至125の温度、250気圧以下、例えば1乃至30気圧の圧力、5hr<sup>-1</sup>乃至250hr<sup>-1</sup>、好ましくは5hr<sup>-1</sup>乃至50hr<sup>-1</sup>の芳香族炭化水素の毎時重量空間速度(WHSV)を含む条件下で行われる。

20

【0041】

芳香族化合物は、アルキル化反応器においてアルキル化剤と反応し、所望のモノアルキル化された芳香族生成物、例えばエチルベンゼン又はクメンが生成する。しかしながら、アルキル化生成物流れは、トランスアルキル化触媒の存在下で、ベンゼンのような更なるアルキル化可能な芳香族化合物との反応のために、分離されトランスアルキル化ゾーンに供給されるのが好ましいポリアルキル化種を必然的に含む。トランスアルキル化触媒は、好ましくは、ゼオライトベータ、TEA-モルデナイト、MCM-22、MCM-49、及びMCM-56より選択される。トランスアルキル化反応も、好ましくは、液相条件下で行われる。

30

【0042】

本発明は、以下の実施例を参照してより詳細に説明されるであろう。

【0043】

実施例1(比較)

重量比で1:99のアセトニトリル:トルエン混合物を、試薬用のトルエン及びアセトニトリルを用いて調製した。一連のバッチ実験は、アルミナに対するシリカのモル比が26であるZSM-5ゼオライトを吸着剤として用いて行った。アセトニトリル:トルエン混合物と接触させる前に、ZSM-5を500でか焼(calcination)することにより、活性化した。いずれの実験でも、25及び大気圧において、固定容量のトルエン:アセトニトリル溶液を、ガラス容器中で種々の量の乾燥吸着剤と接触させた。12時間後、内部標準として2重量%の2,3-ジメチルブタンを溶液に添加し、溶液のガスクロマトグラフィー分析を行った。実験結果を表1に示す。

40

【0044】

【表1】

表 1

ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=26:1$ )によるアセトニトリルの吸着

溶液量(ml)	吸着剤の量(g)	平衡アセトニトリル濃度(重量%)	吸着剤 1g 当りのアセトニトリル吸着量(mg)
10	3.6	0.029	22.7
10	3.15	0.033	25.8
10	1.84	0.146	39.0
10	1.60	0.201	41.9
10	1.20	0.336	46.2
10	0.54	0.645	54.4

10

## 【 0 0 4 5 】

平衡状態において、ZSM-5 吸着剤によるアセトニトリルの吸着量は、吸着剤 1 g 当りほぼ 55 mg であった。

## 【 0 0 4 6 】

## 実施例 2 (比較)

重量比で 1 : 99 のアセトニトリル : トルエン混合物を、試薬用のトルエン及びアセトニトリルを用いて調製した。一連のバッチ実験は、アルミナに対するシリカのモル比が 700 である別の試料の ZSM-5 ゼオライトを吸着剤として用いて行った。アセトニトリル : トルエン混合物と接触させる前に、ZSM-5 を 500 °C で焼することにより、活性化した。実施例 1 と同様に、25 °C 及び大気圧において、固定容量のトルエン : アセトニトリル溶液を、ガラス容器中で種々の量の乾燥吸着剤と接触させた。12 時間後、内部標準として 2 重量% の 2, 3 - ジメチルブタンを溶液に添加し、溶液のガスクロマトグラフィー分析を行った。実験結果を表 2 に示す。

20

## 【 0 0 4 7 】

## 【表 2】

表 2

ZSM-5( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=700:1$ )によるアセトニトリルの吸着

溶液量(ml)	吸着剤の量(g)	平衡アセトニトリル濃度(重量%)	吸着剤 1g 当りのアセトニトリル吸着量(mg)
10	4.20	0.092	18.2
10	3.88	0.072	20.1
10	2.05	0.235	31.1
10	1.65	0.271	36.8
10	1.43	0.325	39.3
10	0.71	0.577	48.9

30

40

## 【 0 0 4 8 】

平衡状態において、ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700 : 1$ ) 吸着剤によるアセトニトリルの吸着量は、吸着剤 1 g 当りほぼ 49 mg であり、この値は実施例 1 で得られた値よりもわずかに小さいものであった。

## 【 0 0 4 9 】

## 実施例 3

重量比で 1 : 99 のアセトニトリル : トルエン混合物を、試薬用のトルエン及びアセトニトリルを用いて調製した。一連のバッチ実験は、シリカ対アルミナのモル比が 26 : 1 である MCM-22 ゼオライトの試料を用いて行った。アセトニトリル : トルエン混合物と

50

接触させる前に、MCM-22を500 でか焼することにより、活性化した。実施例1と同様に、25 及び大気圧において、固定量のトルエン：アセトニトリル溶液を、ガラス容器中で種々の量の乾燥吸着剤と接触させた。12時間後、内部標準として2重量%の2,3-ジメチルブタンを溶液に添加し、溶液のガスクロマトグラフィー分析を行った。実験結果を表3に示す。

【0050】

【表3】

表3

MCM-22(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=26:1)によるアセトニトリルの吸着

溶液量(ml)	吸着剤の量(g)	平衡アセトニトリル濃度(重量%)	吸着剤1g当りのアセトニトリル吸着量(mg)
10	4.48	0.000	18.7
10	3.90	0.000	21.6
10	2.80	0.012	29.6
10	2.14	0.048	37.6
10	1.32	0.203	50.6
10	0.76	0.454	59.4
10	0.71	0.484	60.0

10

20

【0051】

平衡状態において、MCM-22(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=26:1)吸着剤によるアセトニトリルの吸着量は、吸着剤1g当りほぼ60mgであり、この値は実施例1又は2で得られたいずれの値よりも大きいものであった。さらに、溶液からのアセトニトリルの除去において、MCM-22吸着剤は、アセトニトリルの添加量が多い場合ほどより効果的であった。アセトニトリルの完全な除去が達成された。

【0052】

#### 実施例4

重量比で1:99のアセトニトリル：トルエン混合物を、試薬用のトルエン及びアセトニトリルを用いて調製した。一連の実験は、シリカ対アルミナのモル比が2.5:1である13Xゼオライトの試料を用いて行った。13Xゼオライトを500 でか焼することにより、活性化した。実施例1と同様に、25 及び大気圧において、固定量のトルエン：アセトニトリル溶液を、ガラス容器中で種々の量の乾燥吸着剤と接触させた。12時間後、内部標準として2重量%の2,3-ジメチルブタンを溶液に添加し、溶液のガスクロマトグラフィー分析を行った。実験結果を表4に示す。

【0053】

【表4】

表4

13X(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2.5:1)によるアセトニトリルの吸着

溶液量(ml)	吸着剤の量(g)	平衡アセトニトリル濃度(重量%)	吸着剤1g当りのアセトニトリル吸着量(mg)
10	5.83	0.004	14.4
10	3.72	0.007	22.5
10	2.23	0.014	37.2
10	1.68	0.030	48.5
10	0.74	0.085	103.7

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

平衡状態において、13X吸着剤によるアセトニトリルの吸着量は、吸着剤1g当りで少なくとも103mgであり、この値は実施例1、2又は3で得られたいずれの値よりも大きいものであった。

## 【 0 0 5 5 】

## 実施例5

25ppmのN-ホルミル-モルホリン及び200ppmの水を含有する溶液を調製し、窒素雰囲気下及び約110の還流条件下において種々の分子篩吸着剤と接触させた。24時間後、溶液に残存する窒素の量及び吸着剤によって吸着された窒素の量を化学発光分析により測定した。結果を表5に示す。

## 【 0 0 5 6 】

## 【表5】

表5

吸着剤	吸着剤の質量	溶液中の“N”	吸着剤中の“N”
USY			
250mL 溶液	0.02	2	9750
50mL 溶液	0.1	1.3	5500
50mL 溶液	1	1	859
50mL 溶液	5	1	331
13X			
250mL 溶液	0.02	24	9500
50mL 溶液	0.1	7.6	6200
50mL 溶液	1	1	215
50mL 溶液	5	1	180
使用済み MCM-22			
250mL 溶液	0.02	28	3500
50mL 溶液	0.1	20	1800
50mL 溶液	1	1	1200
50mL 溶液	5	1	148

## 【 0 0 5 7 】

使用済みMCM-22は、商業的なクメン製造装置で使用され、その使用寿命を終え製造装置から取り出された後再生された触媒である。

## 【 0 0 5 8 】

実験で用いたいずれの分子篩もN-ホルミル-モルホリンの除去に対して活性を示したが、USY及び13Xは、使用済みMCM-22よりも高い吸着容量を示した。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	15/073	(2006.01)	C 0 7 C 15/073
C 0 7 C	15/085	(2006.01)	C 0 7 C 15/085
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (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 8 6 3 3 6、セドナ、ボウストリング・ドライブ 2 0 4
- (72)発明者 ファン、ユン - ヤン  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 0 4 3、ブーアリース、ウィリアム・フェザー・ドライブ 9 8
- (72)発明者 デグナン、トーマス・ピー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 0 5 7 - 2 1 0 9、ムーアズタウン、パドック・パス 7 3 6
- (72)発明者 マックウィリアムズ、ジョン・ピー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 0 8 5、ウールウィッチ・タウンシップ、エリカ・コート 1 1 5
- (72)発明者 ウェイス、ロナルド・エー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 0 8 8 2 2、フレミントン、レッド・ロビン・ウェイ 6

審査官 品川 陽子

- (56)参考文献 特表平05 - 508175 ( J P , A )  
特表2000 - 516248 ( J P , A )  
特開昭63 - 221808 ( J P , A )  
米国特許第05942650 ( U S , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C07C 7/13  
B01D 15/00  
B01J 20/18  
C07C 15/04  
C07C 15/16  
C07C 15/073  
C07C 15/085  
C07B 61/00  
C07B 63/00