

PCT

世界知的財産権

国際

特許協力条約に基づ



WO 9604225A1

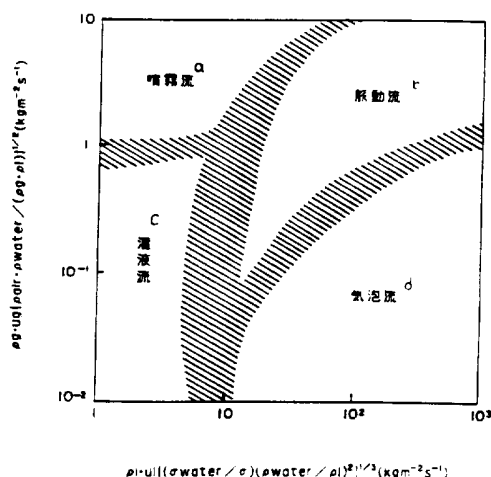
(51) 国際特許分類6 C07C 15/02, 2/66, C07B 61/00, B01J 29/70		A1	(11) 国際公開番号 WO 96/04225
			(43) 国際公開日 1996年2月15日(15.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01434 (22) 国際出願日 1995年7月19日(19.07.95)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) 優先権データ 特願平6/182242 1994年8月3日(03.08.94) JP		添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 石田 浩(ISHIDA, Hiroshi)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市西阿知町1272-15 Okayama, (JP) 高松義和(TAKAMATSU, Yoshikazu)[JP/JP] 〒710-01 岡山県倉敷市串田1-16 Okayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo, (JP)			

(54) Title : METHOD OF LIQUID-PHASE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBON BY USING β -ZEOLITE

(54) 発明の名称 β ゼオライトによる芳香族炭化水素の液相アルキル化方法

(57) Abstract

A method of liquid-phase alkylation of aromatic hydrocarbon by conducting a liquid-phase reaction of an aromatic hydrocarbon with a C_2 - C_4 olefin in a fixed-bed reactor packed with a β -zeolite catalyst at a temperature of 100-300 °C in a vapor-liquid descending parallel-flow system in the following trickle-bed zone:
 $\rho_l \cdot u_l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho_l)^2\}^{1/3} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 20$ and
 $\rho_g \cdot u_g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}}/(\rho_g \cdot \rho_l)\}^{1/2} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 5$ wherein ρ_l , ρ_g , ρ_{air} , and ρ_{water} (kgm^{-3}) represent respectively the liquid density of aromatic hydrocarbon, the gas density of olefin, the gas density of air, and the liquid density of water, σ and σ_{water} (Nm^{-1}) represent respectively the surface tension of aromatic hydrocarbon and that of water, and u_l and u_g (ms^{-1}) represent respectively the superficial velocity of aromatic hydrocarbon and that of olefin.



- a ... Atomized flow
- b ... Pulsating flow
- c ... Trickle flow
- d ... Bubbling flow

(57) 要約

β ゼオライト触媒を充填した固定床反応器中、100～300℃の温度で、気液下降並流方式で以下のトリクルベッド領域：

$$\rho_l \cdot u_l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho_l)^2\}^{1/3} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 2.0 \text{ かつ、}$$

$$\rho_g \cdot u_g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}}/(\rho_g \cdot \rho_l)\}^{1/2} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 5$$

ここで、 ρ_l , ρ_g , ρ_{air} 及び ρ_{water} (kgm^{-3}) はそれぞれ、芳香族炭化水素の液密度、オレフィンのガス密度、空気のガス密度及び水の液密度を表し、 σ , σ_{water} (Nm^{-1}) はそれぞれ、芳香族炭化水素及び水の表面張力を表し、 u_l 及び u_g (ms^{-1}) はそれぞれ、芳香族炭化水素及びオレフィンの空塔基準流速を表す、

において、芳香族炭化水素を $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンと液相で反応させることからなる、芳香族炭化水素の液相アルキル化方法が開示される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		スラヴィア共和国	TD	チャード
BY	ベラルーシ	IE	アイerland	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム

明 細 書

 β ゼオライトによる芳香族炭化水素の液相アルキル化方法

5 [技術分野]

本発明は、各種ポリマーの原料等として有用なアルキルベンゼン類の製造方法に関するものである。

[背景技術]

芳香族炭化水素のアルキル化反応及びトランスアルキル化反応のための工業的
10 方法のほとんどは、塩化アルミニウム、三フッ化珪素、フッ化水素酸、液体及び
固体のリン酸、硫酸等のフリーデル・クラフツ型触媒を用いて行われている。しかし、これらの触媒は反応装置を腐食し易いので、大きな問題をひき起こすことが多い。フリーデル・クラフツ型触媒の代替として、非腐食性固体触媒の研究が多年に亘り進められてきており、種々のゼオライト触媒が提案されている。

15 それらの触媒を用いる液相又は気液混相での反応は、比較的温和な条件下で進行する。

例えば、US-A-4, 169, 111、US-A-4, 185, 040及びUS-A-4, 459, 426には、Y型ゼオライトを触媒として用いる固定床液相反応方式でのベンゼンのエチレンによるアルキル化反応の例が記載されて
20 いる。

JP-A-64 68329には、シリカ／アルミナ比が40以下、 α 値が少なくとも400、及び制御指数が5～9のゼオライトを含有する触媒を用いる固定床液相反応方式での芳香族化合物のトランスアルキル化反応の例が記載されている。

25 JP-A-2 96539には、ゼオライトを触媒として用いる固定床液相反応方式での、炭素数が8～16のオレフィンによるベンゼンのアルキル化反応の例が記載されている。

JP-A-2 174731には、変性モルデナイトを触媒として用いる固定床液相反応方式によるベンゼンのアルキル化反応の例が記載されている。

J P-A-5 4 9 6 5 2 には、ゼオライト成型体を触媒として用いる移動床液相反応方式によるベンゼンのアルキル化反応の例が記載されている。

J P-A-6 1 1 6 1 2 3 0 には、Y型ゼオライトの固定床を内部に設置した反応蒸留塔でのオレフィンによるベンゼンのアルキル化反応の例が記載されて
5 いる。

E P-A-0 4 3 2 8 1 4 には、 β ゼオライトを触媒として用いる芳香族炭化水素のオレフィンによる液相アルキル化反応の例が記載されている。しかしながら、E P-A-0 4 3 2 8 1 4 に記載された実施例は全て、バッチ反応の例である。

10 J P-A-3 1 8 1 4 2 4 は、 $C_2 \sim C_4$ のオレフィンと過剰の芳香族炭化水素（オレフィンの4倍モル以上）とを用いて、少なくとも部分的に液相である条件下で液相アルキル化又はトランスアルキル化反応を行う際に、 β ゼオライトは他のゼオライト触媒よりもはるかに長い時間に亘って高収率でモノアルキル化生成物を与えることができ、又、反応は攪拌槽、固定床又は流動層の方式で種々
15 の反応器を用いて行うことができると記載している。しかしながら、実施例によれば、空間速度は重量基準で約5であり、芳香族炭化水素とオレフィンのモル比は4以上であることから、触媒重量あたりのアルキル化生成物の生産量は極めて低いものである。又、固定床方式を採用した実施例は全て液封上昇流方式で行われている。

20 U S-A-5, 2 2 7, 5 5 8 には、スチーミング処理を施したゼオライト β を用いる気相、液相又は気液混相でのエチルベンゼンの製造法が記載されているが、この引例中には、液相又は気液混相反応での好ましい反応形式は、上昇流であると記載されており、その実施例も上昇流方式を採用している。

J P-A-4 1 8 7 6 4 7 には、アルキル化反応及びアルキル転移反応のい
25 ずれもモレキュラーシーブベースの芳香族アルキル化触媒及びアルキル転移触媒上にて液相で行うことが記載されているが、反応形式は、上向流の流出床

(flooded-bed)であり、液体積基準空間速度(LHSV)は、炭化水素供給量を基準として 6 H r^{-1} 程度である。又、この引例中には、例えば、トランスアルキル化反応をゼオライトYを触媒として、実質的にガス相が存在する下向流滴下床

(trickle)反応器で行った際には、活性の急速な低下がみられるため、好ましくないと記載されている。

芳香族のアルキル化反応において、ゼオライト触媒は、フリーデル・クラフツ触媒に代わる非腐食性の触媒としての有用性を有し、多くのゼオライト触媒が提案されている。しかし、工業的に実施される条件下においては、触媒の活性が低く、同時に触媒活性の劣化が著しいために大量の触媒を要し、また、触媒の高活性化を図る目的で行われる攪拌槽スラリー法では、反応後の触媒の分離が甚だ困難であるが故に、従来のゼオライト触媒は工業的に広く用いられていない。

例外的に、ベンゼンをエチレンで気相アルキル化する際に、ZSM-5を用いることが知られている。この方法によれば必要とする触媒の量は極めて少ないものの、反応温度が430℃と高温であり、また、キシレンの副生が多いために、製品の純度を上げるべく精製工程にかかる負担が大きい、といった問題がある。

本発明者らは、操作性の簡便化を狙い、温和な条件下である液相反応系を選択し、かつ、触媒分離工程を不要とすべく固定床で反応を行うことを指向した。

固定床液相反応に用いるゼオライト触媒としては、Y型、 β 型等が提案されているが、かかる触媒のほとんどは活性が低く、生産性は極めて低く、同時に触媒の活性劣化が著しいために、工業的に使用するには大量の触媒が必要である。

本発明者らの検討によれば、Y型ゼオライト触媒を用いると、反応の進行に伴って、側鎖アルキル化、ジフェニルアルカンの副生等により、ベンゼン核のアルキル化（以下、核アルキル化という）の選択率が著しく低下することが判明した。

近年、固定床液封上昇流方式による芳香族炭化水素のアルキル化反応では、 β ゼオライトが他のゼオライト触媒に比べて高選択性で、しかも活性劣化が極めて少ないことが報告されている。しかしこの方法においても、芳香族とオレフィンのモル比は4以上であり、触媒重量当たりの芳香族炭化水素の処理量である液重量基準空間速度（WHSV）は約 5 hr^{-1} と低い。従って、この触媒ですべてのオレフィンを転化せしめたとしても、そのアルキル化生成物の生成量は極めて低い。また、オレフィンの供給量を増加したとしても、未反応オレフィンが系内に残存するような条件下では、触媒活性の劣化が著しいとの報告もされている。

上述のような不都合は、従来のゼオライト触媒を工業的に実施する上で解決す

べき課題であった。

[発明の開示]

- 前記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、 β ゼオライト触媒が充填され、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ に保持された固定床反応器において、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンをアルキル化剤として用いて、芳香族炭化水素を液相でアルキル化することによって、極めて高い収率と生産性を達成し、かつ高選択的に芳香族炭化水素の核アルキル化反応を行うことができ、しかも触媒活性の低下を抑制できることを見だし、本発明を完成するに至った。
- 10 即ち、本発明は、 β ゼオライト触媒を充填した固定床反応器中、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で、気液下降並流方式でトリクルベッド領域において、芳香族炭化水素を、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィン（アルキル化剤）と反応させることからなる芳香族炭化水素の液相アルキル化方法である。

[図面の簡単な説明]

- 15 図1は気液下降並流充填層での流動領域を示す図である。

[発明を実施するための最良の形態]

- 本発明に使用される触媒は β ゼオライトである。 β ゼオライトはUS-A-3,308,069に最初に記載された既知の合成結晶性アルミノ珪酸塩であり、同特許明細書中に記載されたその特性X線回折像により同定される。 β ゼオライト
- 20 に含まれるX線回折の反射d値を表1に示す。

表1 β ゼオライトの反射d値

5	11.4 ± 0.2 Å
	7.4 ± 0.2
	6.7 ± 0.2
10	4.25 ± 0.1
	3.97 ± 0.1
	3.0 ± 0.1
15	2.2 ± 0.1

本発明に用いられる β ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は5～100の範囲、好ましくは10～60の範囲、より好ましくは15～40の範囲である。

20 本発明に用いられる β ゼオライトはいわゆる酸型の β ゼオライトであり、これはイオン交換法によりナトリウムイオンを水素イオン、及び／または多価カチオンによって置き換えたものである。もし、 β ゼオライトがもともと充分大きな〔有機陽イオン／ナトリウムイオン〕比を持つ場合には、イオン交換を施さずにそのゼオライトをか焼するだけでもよい。

25 より高い触媒活性を得るためには、イオン交換法により水素イオン型とすることが好ましい。合成された β ゼオライトをか焼して有機物を除いた後、イオン交換が行われる。水素イオン型への変換は通常、希硝酸水溶液中でか焼後の β ゼオライトを攪拌することによって行われる。その後、 β ゼオライトを乾燥し、水分含量が10重量部以下になるまで除く。

反応器に充填する β ゼオライト触媒は、成型体を用いる。成型体は純粋なゼオライトのみからなるものでもよいし、さらにアルミナ、シリカ、シリカ／アルミナ、または天然産粘土のような無機酸化物をバインダーとして含んでいても構わない。成型方法については、当分野でよく知られた打錠成型、押出成型等が挙げられる。触媒の成型体の形状は一般的には円筒状である。球状、板状、中空円筒状成型体等も用いられる。

本発明では一般的に大きな活性を得るために、反応器内の液流れ（滞留時間分布）を理想的なピストンフローに近付けることが好ましい。従って、本発明に用いられる触媒（成型体）の粒径は反応器内直径の0.2倍以下とすることが好ましい。本明細書において、触媒の粒径とは、その触媒粒子の体積に等しい体積を有する球の直径をいう。

本発明に用いられる反応器は固定床反応器であり、通常は円筒形の反応器が用いられる。その内直径は反応熱と除熱との兼ね合いで決まるが、通常は0.5～2インチの範囲である。

本発明の反応は、気液下降並流方式で行われるが、その際に、気体物質は連続相で、液体物質は分散相であるトリクルベッド領域で行わせる。

この様な反応方式では、液は”しずく”の様に固体触媒の外表面を滴下している。また、固体触媒の狭い空隙に付着して停滞している液もある。いずれにしても液体は個々のかたまりとして散在しており、分散相を形成する。一方、気体は固体触媒及び液体のまわりを囲んで相として続いており、連続相を形成している。図1に気液下降並流充填層での流動領域を示す。この図は空気－水系から得られたデータに基づいて作成されたものであり、それ以外の系については物性の違いに基づく補正項を考慮することにより流動領域の図を作成することができる。斜線の部分は境界の存在する範囲を表している（触媒講座第6巻、第2刷 触媒学会編）。

本発明において、トリクルベッド領域とは、気液下降並流方式の中で次の条件を満たす流動領域をいう。

$$\rho l \cdot u l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho l)^2\}^{1/3} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 2.0$$

かつ、

$$\rho_g \cdot u_g \cdot \{ \rho_{air} \cdot \rho_{water} / (\rho_g \cdot \rho_l) \}^{1/2} \quad (\text{kgm}^{-2} \text{s}^{-1}) < 5$$

ここに、 ρ_l 、 ρ_g 、 ρ_{air} 及び ρ_{water} (kgm^{-3}) はそれぞれ、芳香族炭化水素の液密度、オレフィンのガス密度、空気のガス密度及び水の液密度を表し、 σ 及び σ_{water} (Nm^{-1}) はそれぞれ、芳香族炭化水素及び水の表面張力を表し、
 5 u_l 及び u_g (ms^{-1}) はそれぞれ、芳香族炭化水素及びオレフィンの空塔基準流速を表す。

好ましくは、上記に示した条件を満たす流動領域の中でも、図1に記載された灌液流領域及び斜線で示された境界存在範囲内で、より好ましくは明らかに灌液流領域であると認められる領域で反応を行う。

10 従来、この様な気液下降並流方式でゼオライト触媒を用いて芳香族炭化水素のオレフィンによるアルキル化反応を行うことは、触媒とオレフィンとが接触するために著しい活性低下が生じるので好ましくない、とされてきた。しかしながら、驚くべき事に、本発明によれば、 β ゼオライトを触媒として用いて、気液下降並流方式でオレフィンによる芳香族炭化水素のアルキル化反応を行う際に、気体物
 15 質が連続相で、液体物質が分散相であるトリクルベッド領域で反応を行うと高選択的に芳香族炭化水素の核アルキル化が進行し、触媒活性の劣化を長期に亘って抑制することができ、しかも、他の固定床反応方式、例えば液封上昇流方式、に比べて触媒が高活性を保ち、従って生産性が著しく向上するのである。

本発明に用いられる芳香族炭化水素はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、
 20 キシレンを包含する。好ましい芳香族炭化水素はベンゼンである。上記芳香族炭化水素は単独でも混合物でも原料として用いられる。

本発明のアルキル化剤として用いられる $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンは、2～4個の炭素数を持つオレフィンであり、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、トランス-ブテン-2、シス-ブテン-2、を包含する。これらのオレフィンは単
 25 独でも、混合物でも用いることができる。好ましくはエチレン、プロピレン、より好ましくはエチレンが用いられる。

本発明における原料の供給速度は、前述のトリクルベッド領域の範囲であるが、高生産性を達成するために、好ましくは β ゼオライト重量に対する液重量基準空間速度(WHSV)が100以下の範囲、より好ましくは、60以下の範囲であ

る。また、アルキル化剤である $C_2 \sim C_4$ オレフィンは、反応条件によって決まる反応速度、即ちオレフィン消費速度に見合い、かつ、系内圧力が維持されるような供給速度により供給される。例えば、一定圧力での気相張り込み方式を採用し、反応消費分が補充されるように反応を行うこともできる。

- 5 本発明における反応温度は $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $120 \sim 230^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは $150 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。

本発明における反応圧力は原料、及び反応温度によって異なるが、液相を維持するのに十分な圧力でよい。通常は $10 \sim 50$ 気圧の範囲である。

- 以下、例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこ
10 これらの例に限定されるものではない。

例 1

(1) β ゼオライトの合成

- 10%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液 160 g 、水 140 g 、水酸化ナトリウム 4.2 g 及びアルミン酸ナトリウム NaAlO_2 9.5 g を混合、溶
15 解し、これに融合シリカ、ニップシール（日本シリカ工業NV-3） 70.5 g 及び種結晶として β ゼオライト 7 g を添加し、得られた混合物をホモジナイザーにより 5000 rpm で 30 分間攪拌した。次にこの混合物を 500 ml のオートクレーブに入れ、攪拌せずに 155°C で 8 日間放置して置くと、大量の結晶性物質が生成した。この物質を濾過し、残った結晶を水洗し、 120°C で一昼夜乾
20 燥させて、 68 g の結晶性粉末を得た。次に、この結晶性粉末を $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ に徐々に加熱し、最終的には 550°C で 6 時間か焼した。か焼した後の粉末はX線回折により β ゼオライトであると同定された。

(2) β ゼオライトの水素イオン交換

- か焼した β ゼオライト 50 g を 3°C に冷却した 0.15 N -硝酸水溶液 450
25 g に添加し、得られた混合物を 3°C の氷冷下で 2 時間攪拌して、イオン交換を行った。イオン交換後、生成物を濾過・水洗した後 120°C で乾燥した。得られた水素イオン型 β ゼオライトの組成分析をX線マイクロアナライザー（EPMA）で行った。シリカ／アルミナ比は 21 であった。

(3) 反応評価

- 上記の水素イオン型 β ゼオライトを錠剤成型器により圧縮成型し、粉碎・分級することにより、8～12 meshの成型触媒2.5 gを得た。内径10.5 mm、長さ500 mmの熱媒ジャケット付きステンレス製反応管に、成型触媒を6倍体積量の20～30 meshの石英砂で均一に希釈しながら充填した。触媒層
- 5 上部には予熱層として3 mm ϕ のステンレス製ディクソンパッキングを充填した。反応管の出口には、反応管と均圧となっている受液槽を設けた。室温下、圧力調整弁により系内に18.5 Kg/cm² Gの一定圧力となるまでエチレンガスを張り込んだ。この方式では、反応により消費された量に相当するエチレンが補充される。反応管上部より、ベンゼンを130 ml/Hrの供給速度で供給した。液重量基
- 10 準空間速度 (WHSV) は、45.8 g-BZ/g-cat/Hrである。又、下記に記すように本例に於ける流動領域はトリクルベッド領域であることは明らかである。

$$\rho_l \cdot u_l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho_l)^2\}^{1/3} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 0.75$$

15 $\rho_g \cdot u_g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}}/(\rho_g \cdot \rho_l)\}^{1/2} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 0.06$

- しかる後、熱媒を反応管ジャケットに循環させた。触媒層内の温度が190℃となるように徐々に熱媒の温度を上げていき、反応開始40時間以降は熱媒温度170℃、触媒層内最高到達温度192℃で一定となった。そのまま300時間
- 20 反応を継続させた。経時サンプリング生成液の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。その際の反応成績を表2に示す。

表2 β ゼオライト触媒によるベンゼンのエチル化反応結果
(固定床トリクルベッド方式)

5	反応時間 (H r)		5	5 0	1 0 0	3 0 0
	生	ベンゼン	5 4. 2 2	7 0. 9 4	7 5. 5 3	7 5. 5 7
10	成	エチルベンゼン	3 5. 2 0	2 4. 6 6	2 1. 2 6	2 1. 3 0
	液	ジエチルベンゼン	8. 8 5	3. 9 9	2. 9 2	2. 8 6
15	組	トリエチルベンゼン	1. 2 4	0. 3 6	0. 2 3	0. 2 2
	成	テトラエチルベンゼン	0. 0 7	0. 0 2	0. 0 1	0. 0 1
20	wt%	s-ブチルベンゼン	0. 4 0	0. 0 4	0. 0 4	0. 0 3
		ジフェニルエチン類	0. 0 1 3	0. 0 0 4	0. 0 0 3	0. 0 0 2
		その他	0. 0 0	0. 0 0	0. 0 0	0. 0 0
	エチル基/ベンゼン環モル比		0. 4 4 8	0. 2 5 5	0. 2 0 9	0. 2 0 8
	EB～E4B選択率※1)		9 9. 2 4	9 9. 8 6	9 9. 8 6	9 9. 8 6

※1) : 核エチル化生成物の選択率 (転化ベンゼン基準) mol %

反応開始から55時間までは徐々に触媒の活性が低下したが、60時間以降では定常活性値が保たれ、以降、反応終了時(300時間)まで反応成績の低下は観られなかった。定常活性における反応速度は、 $0.123 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ であった。エチルベンゼン換算では、 $13.0 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$ の生産性を示した(ポリエチルベンゼンは全てトランスアルキル化によってエチルベンゼンに転化可能である)。しかも、転化ベンゼン基準の核エ

チル化生成物の選択率は99.86%と極めて高選択性を示し、しかも、その反応成績は300時間に亘って維持された。

- 本例、及び後述の比較例1、2より、 β ゼオライトを触媒に用いた芳香族化合物の固定床液相アルキル化反応において、反応方式を固定床の気液下降並流とし、
- 5 その流動領域をトリクルベッド領域とすることによって、極めて高い活性（生産性）と選択性を達成でき、しかも、活性の低下を長期に亘って抑制できることがわかる。

例2

- PQコーポレーション製 β ゼオライト（C-806 β ：テトラエチルアンモニウム型）を550℃でか焼した後、例1と同様の条件で水素イオン型に変換し、
- 10 成型した。得られた水素イオン型 β ゼオライトの組成分析をX線マイクロアナライザー（EPMA）で行った。シリカ／アルミナ比は3.8であった。

- 得られた水素イオン型 β ゼオライトを触媒として用い、例1と同様の反応を行った。反応は100時間行い、定常活性となるのに40時間を要したが、その後
- 15 は反応成績の低下は観られなかった。その際の反応成績を表3に示す。

表3 β ゼオライト触媒によるベンゼンのエチル化反応結果
(固定床トリクルベッド方式)

5	反 応 時 間 (H r)		5 0	1 0 0
	生 成 液 組 成	ベンゼン	7 7 . 0 2	7 7 . 0 0
		エチルベンゼン	2 0 . 1 5	2 0 . 1 6
10		ジエチルベンゼン	2 . 6 0	2 . 6 0
		トリエチルベンゼン	0 . 1 9	0 . 1 9
		テトラエチルベンゼン	0 . 0 1	0 . 0 1
15		s-ブチルベンゼン	0 . 0 4	0 . 0 4
	wt%	ジフェニルエタン類	0 . 0 0 3	0 . 0 0 2
		その他	0 . 0 0	0 . 0 0
20	エチル基 / ベンゼン環モル比		0 . 1 9 4	0 . 1 9 5
	EB～E4B選択率		9 9 . 8 6	9 9 . 8 5

25

本例に於ける定常時の反応速度は、 $0.114 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ であった。エチルベンゼン換算では、 $12.1 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$ の生産性を示した。しかも、転化ベンゼン基準の核エチル化生成物の選択率は99.86%と極めて高い選択性を示した。

例 3

PQコーポレーション製 β ゼオライト(C-806 β :テトラエチルアンモニウム型)を550℃でか焼した後、例1と同様の条件で水素イオン型に変換し、水素イオン型 β ゼオライトを得た。得られた水素イオン型 β ゼオライトの組成分析をX線マイクロアナライザー(E PMA)で行った。シリカ/アルミナ比は38であった。

得られた水素イオン型 β ゼオライトを、打錠成型機によって3mm ϕ ×2mm Lペレットに成型した。

内径22.1mm、長さ1000mmの熱媒ジャケット付きステンレス製反応管に上記打錠成型触媒90gを希釈することなく充填した。触媒層上部には予熱層として3mm ϕ のステンレス製ディクソンパッキングを充填した。室温下、反応管上部よりベンゼンを3170ml/Hrの供給速度で、又、エチレンはマスフローメータによって4.5NL/minの供給速度で供給した。系内の圧力は反応器出口に設けられた気液分離器の気相出口に圧力制御弁を設けて18.5Kg/cm²Gの一定圧力となるように調整した。充填 β ゼオライトに対する液重量基準空間速度(WHSV)は、31g-BZ/g-cat/Hrである。又、下記に記すように本例に於ける流動領域は明らかにトリクルベッド領域である。

$$\rho l \cdot u l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho l)^2\}^{1/3} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 4.1$$

$$\rho g \cdot u g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}}/(\rho g \cdot \rho l)\}^{1/2} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 0.5$$

しかる後、熱媒を反応管ジャケット内で循環させた。徐々に熱媒の温度を上げていき、20時間経過以降は熱媒温度は120℃、触媒層内温度は触媒層下部において最高到達温度196℃となり、一定となった。反応は60時間行った。15時間以降は反応成績の低下は殆ど観られなかった。その際の反応成績を表4に示す。

表4 β ゼオライト触媒によるベンゼンのエチル化反応結果
(固定床トリクルベッド方式)

5	反 応 時 間 (H r)		1 0	3 0	6 0
	生	ベンゼン	6 3 . 6 8	6 6 . 6 4	6 6 . 6 1
10	成	エチルベンゼン	2 9 . 5 7	2 7 . 6 0	2 7 . 5 6
	液	ジ・エチルベンゼン	5 . 9 3	5 . 0 9	5 . 1 6
15	組	トリエチルベンゼン	0 . 6 9	0 . 5 6	0 . 5 7
	成	テトラエチルベンゼン	0 . 0 4	0 . 0 3	0 . 0 3
20	wt%	s-7°チルベンゼン	0 . 0 6	0 . 0 6	0 . 0 5
		ジ・フェニルエタン類	0 . 0 1	0 . 0 1	0 . 0 1
		その他	0 . 0 2	0 . 0 1	0 . 0 0
25	エチル基/ベンゼン環モル比		0 . 3 3 4	0 . 3 0 1	0 . 3 0 2
	EB～E4B選択率		9 9 . 8 2	9 9 . 8 2	9 9 . 8 3

本例における定常時の反応速度は、 $0.12 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ であった。エチルベンゼン換算では、 $12.7 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$ の生産性を示した。しかも、転化ベンゼン基準の核エチル化生成物の選択率は99.83%と極めて高い選択性を示した。

本例、後述する例4及び比較例3及び4より、 β ゼオライトを触媒に用いた芳香族化合物の固定床液相アルキル化反応において、反応方式を気液下降並流とし、その流動領域を淹液流領域で行うことによって、極めて高い活性（生産性）と選

択性を達成でき、しかも活性の低下を抑制できることがわかる。

例 4

- 反応管として内径 4 1. 2 mm、長さ 5 0 0 0 mm の熱媒ジャケット付きステンレス製反応管を用い、打錠成型触媒 5 0 0 g を充填し、ベンゼンを 2 0 L / Hr の供給速度で、又、エチレンを 3 0 NL / min の供給速度で供給した以外は、例 3 と同様に反応を行った。充填 β ゼオライトに対する液重量基準空間速度 (WHSV) は、3 5 g - BZ / g - cat / Hr である。又、下記に記すように本例における流動領域は明らかにトリクルベッド領域である。

$$\rho l \cdot u l \cdot \{(\sigma_{\text{water}} / \sigma)(\rho_{\text{water}} / \rho l)^2\}^{1/3} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 7.5$$

10

$$\rho g \cdot u g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}} / (\rho g \cdot \rho l)\}^{1/2} (\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 1.0$$

反応開始 1 0 時間経過以降は熱媒温度は 1 0 4 °C、触媒層内温度は触媒層下部において最高到達温度 2 0 0 °C となり、一定となった。反応は 3 0 時間行った。

- 15 1 5 時間以降は反応成績の低下は観られなかった。その際の反応成績を表 5 に示す。

表5 β ゼオライト触媒によるベンゼンのエチル化反応結果
(固定床トリクルベッド方式)

5	反応時間 (Hr)		10	20	30
	生	ベンゼン	64.91	69.00	68.92
10	成	エチルベンゼン	28.79	25.91	26.01
	液	ジエチルベンゼン	5.56	4.53	4.51
15	組	トリエチルベンゼン	0.63	0.47	0.46
	成	テトラエチルベンゼン	0.03	0.02	0.02
20		s-7°チルベンゼン	0.06	0.05	0.05
	wt%	ジフェニルエタン類	0.02	0.01	0.01
		その他	0.02	0.01	0.00
	エチル基/ベンゼン環モル比		0.320	0.276	0.277
	EB~E4B選択率		99.82	99.83	99.83

本例における反応速度は、 $0.124 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ であった。エチルベンゼン換算では、 $13.1 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$ の生産性を示した。しかも、転化ベンゼン基準の核エチル化生成物の選択率は99.83%と極めて高い選択性を示した。

例5

アルキル化剤であるオレフィンとしてプロピレンを用い、系内圧力を10Kg/

cm² Gとし、反応温度は熱媒温度を150℃、触媒層内温度を170℃とした以外は例1と同様に反応を行った。反応は24時間行い、その間、反応成績の低下は観られなかった。その際の反応成績を表6に示す。

5 表6 β ゼオライト触媒によるベンゼンのイソプロピル化反応結果
(固定床トリクルベッド方式)

反応時間 (Hr)		5	24
生成液組成	ベンゼン	62.43	62.44
	n-プロピルベンゼン	0.00	0.00
	クメン	34.94	34.97
	ジイソプロピルベンゼン	2.23	2.20
	wt% その他	0.40	0.39
イソプロピル基/ベンゼン環モル比		0.29	0.29

本例における反応速度は、0.17mol-イソプロピル基/g-cat/Hrであった。クメン換算では、20.4g-クメン/g-cat/Hrの生産性を示した。しかも、転化ベンゼン基準の核プロピル化生成物の選択率は98.

25 8%と極めて高い選択性を示した。

比較例1

例1と同様の方法により、水素イオン型 β ゼオライトの8~12meshの成型触媒2.5gを得た。この触媒を例1と同様に固定床反応器(内径10.5mm×500mmL:熱媒ジャケット付きステンレス反応管)に充填し、液封上昇

流反応方式で液相アルキル化反応を行った。反応器上部出口に保圧弁を設け、反応器下部よりベンゼンを 13.1 ml/Hr の供給速度で供給した。液重量基準空間速度 (WHSV) は、 $4.6 \text{ g-BZ/g-cat/Hr}$ である。流出液は保圧弁を介して排出され、保圧弁の設定により系内圧力を $2.0 \text{ Kg/cm}^2 \text{ G}$ とした。

- 5 反応管ジャケットに 170°C の熱媒を循環させた。反応管内が完全にベンゼンで置換されたことを確認した後、 0.473 NL/Hr の速度でエチレンガスを反応管下部より供給した。ベンゼン/エチレンモル比は7である。同条件で30時間反応を行った後、ベンゼン供給速度を 130 ml/Hr (WHSV = $45.8 \text{ g-BZ/g-cat/Hr}$)、エチレン供給速度を 13.14 NL/H (ベン
- 10 ゼン/エチレンモル比 = 2.5) とした。即ち、例1と同じWHSVで反応を行った。条件変更後、反応は6 Hr 継続した。その際の反応成績を表7に示す。

表7 β ゼオライト触媒によるベンゼンのエチル化反応結果
(固定床液封上昇流方式)

5	反応時間 (Hr)		10	28	32	37
	W H S V (Hr ⁻¹)		4. 6		4 5. 8	
	ベンゼン/エチレン 比		7		2. 5	
10	生成液組成wt%	ベンゼン	82.42	82.49	94.92	96.64
		エチルベンゼン	16.01	15.98	4.82	3.28
		ジエチルベンゼン	1.39	1.37	0.12	0.06
		トリエチルベンゼン	0.05	0.05	0.01	0.00
15		テトラエチルベンゼン	0.00	0.00	0.00	0.00
		5-フェニルベンゼン	0.09	0.08	0.13	0.01
		ジフェニルエタン類	0.00	0.00	0.00	0.00
20		その他	0.04	0.03	0.01	0.01
		エチル基/ベンゼン環モル比		0.143	0.142	0.0374
	EB〜E4B選択率		99.01	99.45	97.84	99.34

本比較例に示すように、 β ゼオライトを用いた液封上昇流反応方式の液相アルキル化法においては、 $\text{WHSV} = 4.6$ 、ベンゼン/エチレン=7の時には、活性の低下は観られなかったが、反応速度は、 $0.0085 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ 、エチルベンゼン換算では、 $0.9 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$

に過ぎず、例1に於ける定常値と比較しても7%弱と極めて生産性が低いことがわかる。

また、 $WHSV = 45.8$ 、ベンゼン/エチレン = 2.5、即ち、例1と同処理量条件下で比較しても、反応速度は、 $0.022 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ 、エチルベンゼン換算では、 $2.3 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$ に過ぎず、例1に於ける定常値と比較しても2割弱と極めて生産性が低いことがわかる。しかも、条件変更後、僅か5～6時間の反応時間で、活性低下が認められた。

比較例2

水蒸気安定化Y型ゼオライト（リンデLZ-Y82）を450℃で6Hrか焼
10 し、圧縮成型し、8～12 meshに分級して得られた触媒を用いた以外は、例1と同様の反応を行った。但し、熱媒循環温度は同じ170℃であるが、触媒層内最高到達温度は、177℃であった。反応を12時間行った。その際の反応成績を表8に示す。

表8 Yゼオライト触媒によるベンゼンのエチル化反応結果
(固定床トリクルベッド方式)

反応時間 (H r)		6	1 0
生 成 液 組 成 w t %	ベンゼン	9 2 . 4 9	9 4 . 5 3
	エチルベンゼン	5 . 8 7	4 . 2 6
	ジエチルベンゼン	0 . 5 9	0 . 2 8
	トリエチルベンゼン	0 . 1 0	0 . 0 6
	テトラエチルベンゼン	0 . 0 2	0 . 0 1
	s-フチルベンゼン	0 . 3 0	0 . 2 8
	ジフェニルエタン類	0 . 0 5	0 . 0 4
	その他	0 . 5 7	0 . 5 4
エチル基 / ベンゼン環モル比		0 . 0 6 4	0 . 0 4 6
EB ~ E5B 選択率		8 9 . 5 7	8 6 . 6 9

本比較例に示すように、Yゼオライトを用いた固定床トリクルベッド反応方式の液相アルキル化法においては、反応速度は、 $0.037 \text{ mol-エチル基/g-cat/Hr}$ 、エチルベンゼン換算では、 $4.0 \text{ g-EB/g-cat/Hr}$ に過ぎず、例1の β ゼオライトを用いた例における定常値と比べると30%と極

めて生産性が低いことがわかる。しかも、転化ベンゼン基準の核エチル化生成物の選択率は 89.6%と極めて低い。

比較例 3

エチレンの供給速度を 55 NL/min とした以外は、例 3 と同様にして反応を行なった。充填 β ゼオライトに対する液重量基準空間速度 (WHSV) は、例 3 と同じく 31 g-BZ/g-cat/Hr である。しかし、下記に記すように本比較例における流動領域は本発明でいうトリクルベッド領域を明らかに逸脱しており、ガスの流れが速いために液が液滴となる噴霧流領域である。

$$\rho_l \cdot u_l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho_l)^2\}^{1/3} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 4.1$$

10

$$\rho_g \cdot u_g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}}/(\rho_g \cdot \rho_l)\}^{1/2} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 6.2$$

反応開始から徐々に熱媒の温度を上げたところ、触媒層中間部において異常な発熱 (昇温) が観られ、内温は 350°C にまで上昇してしまい、反応の制御が不能となったため、反応を停止した。

反応終了後、回収された触媒はコーク付着が観られたため、触媒は完全に失活していたものと判断される。

本比較例より、 β ゼオライトを触媒に用いた芳香族化合物の固定床液相アルキル化反応において、反応方式を気液下降並流とする場合、本発明でいうトリクルベッド領域を逸脱した流動領域である噴霧流領域で反応を行うと、反応の暴走により液相反応を維持できず、触媒は瞬時に失活してしまうことがわかる。

比較例 4

β ゼオライト触媒成型体の充填量を 2130 g とし、ベンゼンの供給速度を 85 L/Hr とした以外は、例 4 と同様にして反応を行なった。充填 β ゼオライトに対する液重量基準空間速度 (WHSV) は、例 4 と同じく 35 g-BZ/g-cat/Hr である。しかし、下記に記すように本比較例における流動領域は本発明でいうトリクルベッド領域を明らかに逸脱しており、液相が連続相であり、気泡が分散して流れる気泡流領域である。

$$\rho_l \cdot u_l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho_l)^2\}^{1/3} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 31.7$$

$$\rho g \cdot u g \cdot \{ \rho_{air} \cdot \rho_{water} / (\rho g \cdot \rho l) \}^{1/2} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 1.0$$

反応開始から徐々に熱媒の温度を上げ、例 4 と同様に触媒層内最高温度が、200℃となるように熱媒温度を設定した。3 時間経過時の生成液組成は以下の通りであった。

液組成：	ベンゼン	94.65	wt %
	エチルベンゼン	5.13	
	ジエチルベンゼン	0.19	
	ブチルベンゼン	0.02	
10	その他	0.01	

エチル基／ベンゼン環モル比：0.041

本比較例における反応速度は、0.018 mol－エチル基／g－cat／Hr である。エチルベンゼン換算では、1.96 g－EB／g－cat／Hr の生産性を示したに過ぎず、その活性は例 4 と比較して極めて低いものであった。

- 15 本比較例から、βゼオライトを触媒に用いた芳香族化合物の固定床液相アルキル化反応において、反応方式を気液下降並流とする場合、本発明でいうトリクルベッド領域を逸脱した流動領域である気泡流領域で反応を行うと、触媒活性が著しく低いことがわかる。

比較例 5

- 20 反応管として内径 22.1 mm、長さ 5000 mm の熱媒ジャケット付きステンレス製反応管を用いた以外は、例 4 と同様にして反応を行った。充填 βゼオライトに対する液重量基準空間速度 (WHSV) は、例 4 と同じく 35 g－BZ／g－cat／Hr である。しかし、下記に記すように本比較例における流動領域は本発明でいうトリクルベッド領域を明らかに逸脱しており、ガスと液の流れが
- 25 交互に起こる脈動流領域である。

$$\rho l \cdot u l \cdot \{ (\sigma_{water} / \sigma) (\rho_{water} / \rho l)^2 \}^{1/3} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 25.9$$

$$\rho g \cdot u g \cdot \{ \rho_{air} \cdot \rho_{water} / (\rho g \cdot \rho l) \}^{1/2} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) = 3.4$$

反応開始から徐々に熱媒の温度を上げ、例 4 と同様に触媒層内最高温度が、200℃となるように熱媒温度を設定した。3 時間経過時の生成液組成は以下の通りであった。

5	液組成：	ベンゼン	93.68 wt %
		エチルベンゼン	6.05
		ジエチルベンゼン	0.23
		ブチルベンゼン	0.02
		その他	0.02

エチル基／ベンゼン環モル比：0.048

- 10 本比較例における反応速度は、0.022 mol-エチル基／g-cat／Hr である。エチルベンゼン換算では、2.30 g-EB／g-cat／Hr の生産性を示したに過ぎず、その活性は例 4 と比較して極めて低いものであった。

本比較例より、 β ゼオライトを触媒に用いた芳香族化合物の固定床液相アルキル化反応において、反応方式を気液下降並流とする場合、本発明でいうトリクル
15 ベッド領域を逸脱した流動領域である脈動流領域で反応を行うと、触媒活性が著しく低いことがわかる。

[産業上の利用可能性]

本発明によれば、芳香族炭化水素の液相アルキル化反応を、 β ゼオライト触媒を用いる固定床反応器において、トリクルベッド領域での気液下降並流方式で行
20 うことにより、触媒の高活性（高生産性）を維持しながら、高選択的に芳香族炭化水素の核アルキル化を行うことができる。しかも、長期に亘って触媒活性の低下を抑制できる。これらの効果は、本発明を産業上利用する上で極めて有利である。

請 求 の 範 囲

1. β ゼオライト触媒を充填した固定床反応器中、100～300℃の温度で、
気液下降並流方式で以下のトリクルベッド領域：

$$5 \quad \rho_l \cdot u_l \cdot \{(\sigma_{\text{water}}/\sigma)(\rho_{\text{water}}/\rho_l)^2\}^{-1/3} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 20 \text{ かつ、}$$

$$\rho_g \cdot u_g \cdot \{\rho_{\text{air}} \cdot \rho_{\text{water}}/(\rho_g \cdot \rho_l)\}^{-1/2} \text{ (kgm}^{-2}\text{s}^{-1}) < 5$$

ここで、 ρ_l 、 ρ_g 、 ρ_{air} 及び ρ_{water} (kgm^{-3}) はそれぞれ、芳香族炭化
10 水素の液密度、オレフィンのガス密度、空気のガス密度及び水の液密度を表し、
 σ 、 σ_{water} (Nm^{-1}) はそれぞれ、芳香族炭化水素及び水の表面張力を表し、
 u_l 及び u_g (ms^{-1}) はそれぞれ、芳香族炭化水素及びオレフィンの空塔基準流
速を表わす、

において、芳香族炭化水素を $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンと液相で反応させることから
15 なる、芳香族炭化水素の液相アルキル化方法。

2. 芳香族炭化水素が、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン及びキシレンか
らなる群より選ばれた少なくとも一つである請求項1に記載の方法。

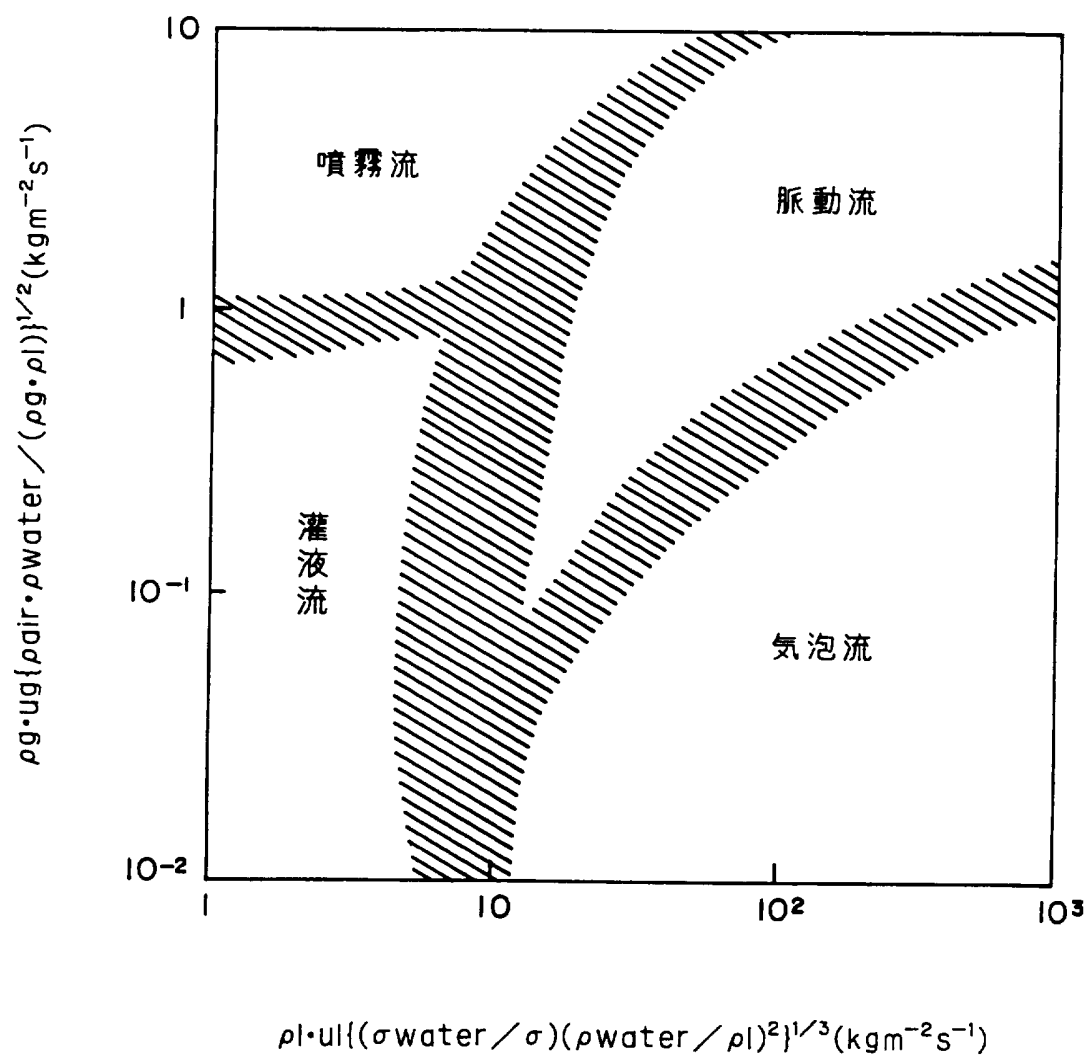
3. $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンが、エチレン、プロピレン、ブテン-1、トランス
-ブテン-2 及びシス-ブテン-2 からなる群より選ばれた少なくとも一つであ
20 る請求項1に記載の方法。

4. 芳香族炭化水素が、ベンゼンであり、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オレフィンがエチレンで
ある請求項1に記載の方法。

5. β -ゼオライトが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が5～100の範囲にあり、
ナトリウムイオンが水素イオン又は多価カチオンで置き換えられている酸型の β
25 -ゼオライトである請求項1に記載の方法。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C07C15/02, C07C2/66, C07B61/00, B01J29/70

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C07C15/02, C07C2/66, C07B61/00, B01J29/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-181424, A (Shebron Research Co.), August 7, 1991 (07. 08. 91), Claim & US, 4891458, A & EP, 439632, A1 & CA, 2004509, A	1 - 5
A	US, 5227558, A (Fina Technology, Inc., Dallas, Tex.), July 13, 1993 (13. 07. 93), ABSTRACT (Family: none)	1 - 5
A	EP, 432814, A1 (ENIRICERCHE S.p.A.), June 19, 1991 (19. 06. 91), Claims & CA, 2030067, A	1 - 5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
October 3, 1995 (03. 10. 95)

Date of mailing of the international search report
October 24, 1995 (24. 10. 95)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C15/02, C07C2/66, C07B61/00,
B01J29/70

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C07C15/02, C07C2/66, C07B61/00,
B01J29/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-181424, A (シェブロン リサーチ カンパニー), 7. 8月. 1991 (07. 08. 91), 特許請求の範囲 & US, 4891458, A & EP, 439632, A1 & CA, 2004509, A	1-5
A	US, 5227558, A (Fina Technology, Inc., Dallas, Tex.), 13. 7月. 1993 (13. 07. 93), ABSTRACT (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 10. 95

国際調査報告の発送日

24.10.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟

4 H 9 1 6 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 432814, A1 (ENIRICERCHE S.p.A.), 19. 6月. 1991 (19. 06. 91), Claims & CA, 2030067, A	1-5