

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4939947号
(P4939947)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 29/74 (2006.01)	BO1J 29/74 Z
BO1J 29/80 (2006.01)	BO1J 29/80 Z
BO1J 37/20 (2006.01)	BO1J 37/20
CO7C 5/27 (2006.01)	CO7C 5/27
CO7C 15/08 (2006.01)	CO7C 15/08

請求項の数 8 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-547574 (P2006-547574)	(73) 特許権者	598055242
(86) (22) 出願日	平成16年12月29日 (2004.12.29)		ユーオーピー エルエルシー
(65) 公表番号	特表2007-516837 (P2007-516837A)		アメリカ合衆国 60017 イリノイズ
(43) 公表日	平成19年6月28日 (2007.6.28)		, デス プレインズ, イースト アルゴン
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/043952		クイン ロード 25, ピー. オー. ボックス
(87) 国際公開番号	W02005/065380	(74) 代理人	100080115
(87) 国際公開日	平成17年7月21日 (2005.7.21)		弁理士 五十嵐 和壽
審査請求日	平成19年12月10日 (2007.12.10)	(72) 発明者	レオン-エスカミラ, イー., アーリハン
(31) 優先権主張番号	10/749, 179		ドロウ
(32) 優先日	平成15年12月30日 (2003.12.30)		アメリカ合衆国 60647 イリノイズ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		, シカゴ, ユニット エイ, ノース ケジ
(31) 優先権主張番号	10/749, 156		ー ブルーバード 2113
(32) 優先日	平成15年12月30日 (2003.12.30)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 C8アルキル芳香族化合物異性化のための方法及び触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

キシレンとエチルベンゼンの供給原料混合物の異性化のためのプロセスにおいて、異性化ゾーン内で水素の存在下、上記供給原料混合物を触媒と異性化条件下で接触させてC₈環口スを最低限に抑えつつエチルベンゼンをキシレンに安定的に異性化するステップを含み、上記触媒が元素ベースで計算して0.1 - 2重量%の白金族成分と、シリカ対アルミナ・モル比が4.5以下であり、モルデナイト含有量が最大でも20重量%である1 - 90重量%のMTW型のゼオライト成分と、そして無機酸化物結合材成分とを含んでおり、上記異性化条件が300 - 500 の範囲の温度と、1 - 50気圧の圧力と、0.5 - 10毎時の範囲の液体時間空間速度と、そして水素：炭化水素モル比が0.5：1から25

10

【請求項2】

上記触媒がさらに元素ベースで計算して、0.01 - 5重量%のIVA族 (IUPAC 14) 成分を含んでいることを特徴とする、請求項1記載のプロセス。

【請求項3】

上記IVA族 (IUPAC 14) 成分がスズであることを特徴とする請求項2記載のプロセス。

【請求項4】

20

上記触媒がさらに0.05 - 1.0重量%の硫黄を含んでいることを特徴とする請求項1又は2記載のプロセス。

【請求項5】

上記MTW型ゼオライト成分の量が2 - 20重量%の範囲であることを特徴とする請求項1又は2記載のプロセス。

【請求項6】

上記MTW型ゼオライト成分が20 - 40の範囲のシリカ：アルミナ・モル比を有していることを特徴とする請求項1又は2記載のプロセス。

【請求項7】

上記無機酸化物結合材成分がアルミナ及びシリカのうちの1つ、あるいは両方を含んでいることを特徴とする請求項1又は2記載のプロセス。

10

【請求項8】

上記MTW型ゼオライト成分が10重量%モルデナイトからなることを特徴とする請求項1又は2記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は触媒による炭化水素転化に関連するものであり、より具体的には炭化水素転化プロセスにおいて、基本的にモルデナイトを含まないMTW型のゼオライトを含む触媒系の使用に関するものであり、さらに具体的には、好ましくはプラチナと錫を含む触媒を用いてエチルベンゼンをキシレンに転化するための芳香族化合物異性化方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

パラ - キシレン、メタ - キシレン、及びオルソ - キシレンなどのキシレン類は化学合成で広い範囲で様々な用いられている重要な中間物である。パラ - キシレンは酸化されると、合成繊維及び樹脂の製造において用いられるテレフタル酸を生じる。メタ - キシレンは可塑剤、アゾ染料、そして木材保存剤などの製造で用いられる。オルソ - キシレンはフタル酸無水物生産のための供給原料である。

【0003】

30

触媒性改質あるいはその他の供給源から得られるキシレン異性体は化学中間物としての需要に追いつかず、さらに分離や転化が困難なエチルベンゼンを含んでいる。パラ - キシレンは特に需要が急速に伸びている重要な化学中間物であるが、通常のC₈アルキル芳香族化合物ストリームのわずかに20 - 25%の割合でしかない。需要に対する異性体の比率の調整は、パラ - キシレン回収用の吸着などのキシレン異性体回収と、望ましい異性体の量を増大させるための異性化とを組み合わせで行うことができる。異性化は、望ましいキシレン異性体内においては乏しいキシレン異性体の非均衡混合物を均衡状態の濃度に近づいた混合物に転化させる。

【0004】

キシレンの異性化を行うために、いろいろな触媒と方法が開発されている。適切な技術の選択においては、パラ - キシレンの収率を最大化するようにできるだけ均衡状態に近づけて異性化プロセスを行うことが望ましいが、これに関連して副反応によってC₈環ロスが増大するという問題がある。用いられる均衡状態にアプローチする方法とは、高い転化率（つまり、均衡に非常に近い状態）での高いC₈環ロスと非転化C₈芳香族化合物の高循環率による高い電力コストとの間を最適にバランスさせることである。

40

【0005】

米国特許第4,899,012号明細書はベンゼンも生成する二元金属ペンタシル型ゼオライト性触媒系に基づくアルキル芳香族化合物異性化プロセスを開示している。米国特許第4,962,258号明細書は、米国特許第3,856,871号明細書に示されているように、アルミノシリケートゼオライトであるZSM-5、ZSM-12(MTW型)

50

、及びZSM-21に対する重要な改良であるガリウム含有結晶性シリケート分子ふるい上で液相キシレン異性化に関する方法を開示している。米国特許第4,962,258号明細書は、米国特許第4,268,420号明細書にも具体的に示されているようなポロシリケート加工物及びフォージャサイトやモルデナイトなどの大孔タイプのゼオライトに言及している。

【0006】

米国特許第5,744,673号明細書はベータ-ゼオライトを用いる異性化方法を開示し、水素を含むガス相状態の使用を例示している。米国特許第5,898,090号明細書は結晶性シリカアルミノホスフェート分子ふるいを用いた異性化プロセスを開示している。米国特許第6,465,705号明細書はIPAC族IIIの元素によって行われる芳香族化合物の異性化のためのモルデナイト触媒を開示している。

10

【0007】

C₈芳香族化合物の異性化のための触媒は、通常、キシレン異性体に関連しているエチルベンゼンの処理方法によって分類される。エチルベンゼンはキシレンには容易に異性化されないが、高温分留あるいは吸着によるキシレンからの分離は非常に費用がかかるので、通常は、異性化装置内で転化される。広く用いられる方式はエチルベンゼンを脱アルキル化して、キシレンを近均衡混合物に異性化しつつ基本的にベンゼンを形成することである。別の方式は、エチルベンゼンを反応させて、水素化-脱水素化機能を有する固体酸触媒の存在下でナフテンに転換したり、あるいはナフテンから再転換を介してキシレン混合物を形成することである。前の方式は通常、高い比率でのエチルベンゼン転化をもたらし、従って、パラ-キシレン回収装置への再循環量とそれに付随する処理コストを低下させるが、後者の方式はエチルベンゼンからキシレンを形成することによってキシレン収率を増大させる。後者の方式による転化率を増大させる、つまり高い転化率でキシレンへのエチルベンゼン異性化を達成する触媒複合物及び方法はキシレン生産に関する経済的諸条件を大幅に改善するであろう。

20

【発明の開示】

【発明の概要】

【0008】

本発明の主要な目的は、従って、アルキル芳香族炭化水素の異性化のための方法を提供することである。より具体的には、本発明の方法は、望ましいキシレン異性体の収率を向上させるために、MTW型ゼオライト触媒上でC₈芳香族炭化水素の液相異性化に関係している。

30

【0009】

本発明は、結合材を有し基本的にモルデナイトを含まないMTW型ゼオライト上にプラチナと錫を含む触媒系は、望ましくないベンゼン形成を最小限に抑えつつC₈芳香族化合物異性化における転化率及び選択性を改善する、という発見に基づいている。

【0010】

従って、本発明はエチルベンゼンと均衡状態量以下のキシレンとを含むC₈芳香族化合物を多く含む供給原料ストリームを、MTWゼオライト及び好ましくは白金族元素と錫である周期律表でIVA族の元素とを含む触媒に接触させるステップを含むアルキル芳香族化合物の異性化のための方法に関係している([Cotton and Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons(第五版、1998年)]参照)。好ましくはこの触媒は、基本的にはモルデナイトを含まず、シリカ対アルミナ比が45未満であるMTWゼオライトを含んでおり、供給原料と比較してキシレンの含有量が増大した生成物を得るための異性化条件で用いられる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の芳香族化合物異性化方法で用いられる供給原料は一般式がC₆H_(6-n)R_nで示される異性化可能なアルキル芳香族炭化水素を含んでおり、この式で、nは2-5の範囲の整数、RはCH₃、C₂H₅、C₃H₇、あるいはC₄H₉を示しており、これらはいずれの

50

組み合わせでもよく、それらの異性体も含まれる。適切なアルキル芳香族炭化水素は、例えば、オルソ - キシレン、メタ - キシレン、パラ - キシレン、エチルベンゼン、エチルトルエン、トリ - メチルベンゼン、ジ - エチルベンゼン、トリ - エチル - ベンゼン、メチルプロピルベンゼン、エチルプロピルベンゼン、ジ - イソプロピルベンゼン、及びそれらの混合物などである。

【 0 0 1 2 】

本発明における触媒系の特に好ましい適用例はエチルベンゼン及びキシレンを含むC₈芳香族化合物混合物の異性化である。一般的に、この混合物はエチルベンゼンの含有量が1 ~ 50重量%、オルソ - キシレンの含有量が0 ~ 35重量%、メタ - キシレン含有量が20 ~ 95重量%、そしてパラ - キシレン含有量が0 ~ 30重量%である。上に述べたC₈芳香族化合物混合物は非均衡混合物で、少なくとも1つのC₈芳香族化合物異性体が、異性化条件での均衡状態からかなり異なった濃度で存在している。通常、非均衡混合物は、芳香族化合物生成プロセスから得られる新鮮なC₈芳香族化合物混合物からパラ - キシレン、オルソ - キシレン、及び/又はメタ - キシレンを除去することによってつくられる。

【 0 0 1 3 】

上記アルキル芳香族炭化水素は、本発明においては種々の精製石油ストリームから得られる適切な画分で見られるような、例えば、個々の成分として、あるいは選択的分留及び触媒によって分割されたあるいは改質炭化水素の蒸留によって得られるある種の沸騰範囲の画分として用いることができる。異性化可能な芳香族炭化水素の濃度は選択可能で、本発明による方法は触媒による改質物といったアルキル芳香族化合物を含有するストリームの異性化を可能にし、その後特定のキシレン異性体、特にパラ - キシレンを生成するための芳香族化合物抽出を行っても良いし、行わない場合もある。本発明によるC₈芳香族化合物供給原料はナフテン類やパラフィン類などの非芳香族炭化水素を最大30重量%までの範囲で含んでもよい。好ましくは、異性化可能な炭化水素は基本的には、下流での回収プロセスで純粋な生成物を確実に得るようにするために、芳香族化合物を含んでいる。さらに、望ましくないエチルベンゼンを多量に含んでいるC₈芳香族化合物原料を供給して、さらに望ましいキシレン種を濃縮するためにキシレン又は他の非C₈化合物に転化させるようにすることもできる。

【 0 0 1 4 】

本発明のプロセスによれば、好ましくは水素と混合した状態のアルキル芳香族化合物供給原料としての混合物をアルキル芳香族炭化水素異性化ゾーンで後で述べるような触媒と接触させる。接触は触媒を固定床システム、移動床システム、流動床システムで用いて、あるいはバッチタイプの操作で行うことができる。貴重な触媒の摩滅口の危険性と操作の簡単さを考えると、固定床を用いるのが好ましい。この方式では、水素を多量に含んだガスと供給原料混合物を適切な加熱手段で望ましい反応温度まで加熱し、その後、触媒の固定床を含む異性化ゾーンに送り込む。転化ゾーンは1つの反応器でも複数の反応器でもよく、複数の場合は反応器間に各ゾーンへの入り口で望ましい異性化温度が保持されるように適切な手段を設ける。反応物は昇流方式、降流方式、放射状流動方式のいずれで触媒と接触させてもよく、また、反応物は触媒との接触時に液相、液体 - 気体混合相、あるいは気相のいずれであってもよい。

【 0 0 1 5 】

アルキル芳香族供給原料混合物、好ましくはC₈芳香族化合物の非均衡混合物を適切なアルキル芳香族異性化条件で異性化触媒と接触させる。こうした条件とは、0 から600以上の範囲の温度、そして、好ましくは300 から500の範囲の温度を含むものである。圧力は通常は1 ~ 100気圧の範囲であり、好ましくは50気圧未満である。炭化水素供給原料混合物に関する液体時間空間速度を0.1 ~ 30毎時、そして好ましくは0.5 ~ 10毎時とするために、十分な量の触媒を異性化ゾーンに装填する。この炭化水素供給原料混合物は最適には水素 / 炭化水素モル比を0.5 : 1から25 : 1あるいはそれ以上となるように調節して水素との混合状態で反応させる。窒素、アルゴン、あるいは軽量炭化水素などの他の不活性希釈物が存在していてもよい。

【0016】

反応はエチルベンゼンを反応させて、ナフテンへの、あるいはナフテンからの転化を介してキシレン混合物を形成しつつキシレンを異性化する上述のメカニズムを通じて進行する。従って、生成物内のキシレンの収率はエチルベンゼンからキシレンを形成することで増大される。従って、この反応を通じてのC₈芳香族化合物のロスは低く、通常、反応器にC₈芳香族化合物を1回供給するにあたり4重量%未満である、好ましくは3.5重量%以下、最も好ましくは3重量%未満である。

【0017】

上記異性化ゾーンの反応器からの流出液から異性化された生成物を回収するために用いられる具体的な方式は本発明においては特に重要な意味はもたず、先行技術で知られているいずれの有効な回収技術を設けてもよい。通常、液体生成物は分留されて、軽量及び/又は重量副産物を取り除いて、異性化生成物を得る。重量副産物とはジメチルエチルベンゼンなどのようなA₁₀化合物などである。一部の例では、選択的分留によって、異性化生成物からオルソ-キシレンやジメチルエチルベンゼンなどのようなある種の生成物種が回収されることもある。C₈芳香族化合物の異性化からの生成物は通常、オプションとしては結晶化によって、パラ-キシレンを選択的に回収するように処理される。選択的吸着には、好ましくは、米国特許第3,201,491号明細書に開示されている結晶性アルミノシリケートが用いられる。好ましい吸着回収プロセスにおける改良点や代替方式は米国特許第3,626,020、米国特許第3,696,107、米国特許第4,039,599、米国特許第4,184,943、米国特許第4,381,419、及び米国特許第4,402,832各号明細書に開示されており、これらの資料は参照により本明細書に組み入れられる。

【0018】

本発明による触媒の基本的な成分は少なくとも1つのタイプのMTW型ゼオライト分子ふるいで、これは「低シリカZSM-12」と呼ばれることもあり、本発明においては、シリカ対アルミナモル比が45未満、好ましくは20~40の範囲の分子ふるいを含むと定義される。好ましくは、このMTW型ゼオライトはほとんどモルデナイトを含んでおらず、本発明においてはモルデナイト不純物の含有量が20重量%未満、好ましくは10重量%未満、そして最も好ましくはX線回折結晶学などの当業者に知られているほとんどの特徴づけ方法を用いて検出可能な能力の下限程度である5重量%未満と定義されている。出願者等は好ましくはシリカ対アルミナ比を低くするとMTW型ゼオライトの独特で新しい特性が現れること、そして、シリカの含量を低くした状態で汚染性モルデナイト相を避けると、ベンゼンが最小限の常態化でエチルベンゼンをパラ-キシレンに転化する際、芳香環のロスを少なくする優れた特性を有する触媒複合物がもたらされるという驚くべき事実を発見した。

【0019】

アルミナ供給源、シリカ供給源、そしてテンプレート剤を含む混合物を結晶化してMTW型のゼオライトを調製するには、どの公知の方法を用いてもよい。米国特許第3,832,449号明細書はテトラアルキルアンモニウムの陽イオンを用いたMTW型のゼオライトをより具体的に開示している。米国特許第4,452,769号明細書及び米国特許第4,537,758号明細書は、珪酸含有量の高いMTW型のゼオライトを調製するためにメチルトリエチル陽イオンを用いることを開示している。米国特許第6,652,832号明細書はMFI不純物を含まないシリカ対アルミナのモル比が低いMTW型のゼオライトを調製するために、N,N-ジメチルヘキサメチレンイミン陽イオンを用いることを開示している。好ましくは、以下の処理で用いるための供給原料として高純度結晶物を用いる。

【0020】

MTW型ゼオライトは、好ましくは触媒粒子を簡便に形成するために結合材と複合化される。触媒中のゼオライトの割合は1~90重量%、好ましくは2~20重量%であり、金属及び上に述べた成分以外の残りの成分は結合材成分である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

上にも述べたように、ゼオライトは通常、耐火性無機酸化物結合材との組み合わせで用いられる。この結合材は多孔性、吸着性の基材で、表面積は $25 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ である。炭化水素転化触媒に従来用いられている以下のような結合材も本発明の範囲に含まれる。(1) アルミナ、チタニア、ジルコニア、クロミア、酸化亜鉛、マグネシア、トリア、ボリア、シリカ - アルミナ、シリカ - マグネシア、クロミア - アルミナ、アルミナ - ボリア、シリカ - ジルコニア、燐酸アルミナなどの耐火性無機酸化物；(2) セラミックス、磁器、ポウキサイトなど；(3) シリカあるいはシリカゲル、シリコンカーバイド、合成あるいは天然の粘土あるいはシリケートであり、前記粘土あるいはシリケートは酸処理されているもの、あるいは酸処理されていないもので、例えば、アタプルガイト粘土、珪藻類土、フラー土、カオリン、キーゼル石などがある；(4) FAU、MEL、MEI、MOR、MTW(ゼオライトと命名、IUPAC委員会)などの天然あるいは合成の結晶性ゼオライト性アルミノシリケートで水素形態あるいは金属陽イオンとイオン交換された形態のもの；(5) MgAl_2O_4 、 FeAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CaAl_2O_4 などのスピネル類、及びMを2価以上の金属として MOAl_2O_3 の化学式で示されるその他の化合物；及び(6) 上記のグループのうちの1つ以上からの物質の組み合わせ。

10

【 0 0 2 2 】

本発明での使用に適した好ましい耐火性無機酸化物はアルミナである。適切なアルミナ物質はガンマ - 、エータ - 、あるいはテータ - アルミナとして知られている結晶性アルミナ類で、ガンマ - 及びエータ - アルミナが最もよい結果をもたらす。

20

【 0 0 2 3 】

触媒複合物の形状は押し出し成形物である。よく知られた押し出し成形方法では、最初、分子ふるいをオプションとしては結合材及び適切な素練促進剤と混合して適切な水分を含んだ均一の生地あるいは濃いペーストを形成して、直接焼成処理に耐えられるだけの一体性を有する押し出し成形物を形成できるようにするステップを含んでいる。押し出し加工性は生地の水分含量の分析に基づいて判断され、 $30 \sim 50$ 重量%の水分含量が好ましいとされる。この生地を次に多数の孔を設けた金型を通じて押し出し加工し、スパゲッティ型の押し出し成形物を公知の技術を用いて切断して、粒子を形成する。成形加工物は円筒型、四葉型、ダンベル型、対称あるいは非対称の金平糖型など、異なったいろいろの形状をしてよい。これら押し出し成形物を先行技術で知られているいずれかの手段で球状などにさらに形状加工することも本発明の範囲内である。

30

【 0 0 2 4 】

上記複合物の別の形状としては公知の油滴法によって連続的に製造される球がある。アルミナが結合した球状複合物の作成は、通常、分子ふるい、アルミナ・ゾル、及びゲル化剤の混合物を昇温状態で維持された油槽に滴下するステップを含んでいる。あるいは、油滴法を用いてシリカヒドロゾルをゲル化させてもよい。こうした混合物をゲル化するひとつの方法はゲル化剤をその混合物と組み合わせ、得られた混合物を昇温状態の油槽あるいは塔に分散させてゲル化を行い、球状の粒子を形成するステップを含んでいる。本発明で使用可能なゲル化剤はヘキサメチレンテトラアミン、尿素あるいはその混合物などである。ゲル化剤は昇温状態でアンモニアを放出し、ヒドロゾル球体をヒドロゲル球体に転化させる。それからこれらの球体は連続的に上記油槽から引き出されて、通常はオイルがアンモニア溶液内で特定の熟成処理を行い、それらの物理的特性をさらに改善する。

40

【 0 0 2 5 】

好ましくは、得られた複合物を洗浄して、 $50 \sim 200$ の比較的低温で乾燥してから、 $450 \sim 700$ の範囲の温度で、 $1 \sim 20$ 時間、焼成処理する。

【 0 0 2 6 】

本発明による触媒はプラチナ、パラジウム、ロディウム、ルテニウム、オスミウム、及びイリジウムのうちの1種以上の白金族金属を含んでいる。好ましい白金族金属はプラチナである。白金族金属成分は、酸化物、硫化物、ハロゲン化物、酸硫化物などの化合物として、あるいはその触媒複合物の1つ以上の他の成分と結合した金属元素として最終触媒

50

複合物中に存在してよい。ほとんどすべての白金族金属が還元状態で存在している場合に最良の結果が得られると考えられる。この成分は触媒として有効であれば最終的な触媒複合物中にいずれの量で存在していてもよく、上記白金族金属は、通常、最終的な触媒複合物中に、元素ベースで計算して、0.01~2重量%の割合で存在している。触媒が0.05~1重量%のプラチナを含んでいる場合に最良の結果が得られる。

【0027】

白金族金属成分はいずれの適切な方法を用いても触媒複合物に組み込むことができる。触媒を調製する1つの方法は白金族金属の水溶性で分解可能な化合物を用いて焼成されたふるい/結合材複合物に含浸させることである。あるいは、白金族金属化合物をそのふるい成分及び結合材をつくる時点で添加してもよい。含浸溶液で用いられ、ふるい及び結合材と共押し出し成形され、あるいはその他の公知の方法で添加される白金族金属の複合体は塩化白金酸、塩化パラジウム酸、塩化白金酸アンモニウム、臭化白金酸、三塩化白金、四塩化白金水和物、白金ジクロロカルボニル二塩化物、テトラアミン白金塩化物、ジニトロジアミノプラチナ、テトラニトロ白金酸ナトリウム(II)、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、ジアミンパラジウム(II)水酸化物、テトラミンパラジウム(II)塩化物などである。

10

【0028】

IVA族(IUPAC14)金属成分は本発明による触媒のもうひとつの基本的な成分である。IVA族(IUPAC14)金属のうちで、ゲルマニウム及び錫が好ましく、錫が特に好ましい。この成分は、元素金属として、酸化物、硫化物、ハロゲン化物、酸塩化物などの化合物として、あるいは、多孔製基材及び/又は触媒のその他の成分と物理的あるいは化学的に結合した状態で存在することができる。好ましくは、IVA族(IUPAC14)金属はその元素金属が酸化された状態で存在している。IVA族(IUPAC14)金属成分は、最適な状態としては、最終触媒中に元素ベースで計算して0.01~5重量%の割合となるような量で用いられ、0.1~2重量%の割合で存在している場合に最良の結果が得られる。

20

【0029】

(IUPAC14)金属成分は、多孔性基質材料との共沈、基質材料とのイオン交換、あるいは調製のいずれかの段階での基質材料の含浸など、均一な分散を実現するためのいずれかの方法で、触媒中に組み込むことができる。(IUPAC14)金属成分を触媒複合物に組み込むための1つの方法は、可溶性で分解可能な(IUPAC14)金属成分の化合物を用いて、上記多孔性基質材料全体にその金属を含浸、分散させるステップを含んでいる。(IUPAC14)金属成分の含浸は、他の成分をその基質材料に添加する前、添加中、あるいは添加後のいずれに行ってもよい。従って、(IUPAC14)金属成分は、基質材料を臭化第一スズ、塩化第一スズ、塩化第二スズ、塩化第二スズ四水和物などの適切な金属塩あるいは可溶性化合物；酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、四塩化ゲルマニウム；あるいは、硝酸鉛、酢酸鉛、塩化鉛などの化合物と混合することによって、その基質材料に加えることができる。塩化第一スズ、四塩化ゲルマニウム、あるいは塩化鉛などの(IUPAC14)金属成分塩化化合物を用いることが好ましいが、それはそれらの化合物が上記金属成分と少なくとも好ましいハロゲン成分の一部の両方を単一のステップで組み込みやすくしてくれるからである。上に述べた特に好ましくはアルミナのペプチゼーションステップ中に塩化水素と組み合わせると、本発明によるIVA族(IUPAC14)金属成分の均一な分散液が得られる。別の方法では、トリメチルスズ塩化物、ジメチルスズ二塩化物などの有機金属化合物が無機酸化物結合材のペプチゼーション中に、そして最も好ましくは塩化水素あるいは硝酸を用いてアルミナをペプチゼーションする際に触媒に組み込まれる。

30

40

【0030】

本発明の範囲においては、上記触媒複合物はさらに別の金属成分を含んでもよい。こうした金属調整剤にはレニウム、コバルト、ニッケル、インジウム、ガリウム、亜鉛、ウラニウム、ディスボジウム、タリウム、及びそれらの混合物などが含まれていてもよい。触媒的に有効な量のそうした金属調整剤は、先行技術で知られているいずれの手段でも触媒に組み込んで、均一な、あるいは飽和分散液を提供することもできる。

50

【0031】

本発明による触媒は、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素あるいはその混合物などのハロゲン成分を含むことができ、そのうちでは塩素が好ましい。しかしながら、触媒は他の触媒成分と結合したものの以外のハロゲン元素は含んでいないのが好ましい。

【0032】

触媒複合物は100 から320 の温度で、2～24時間以上乾燥され、通常は、大気中で400 から650 の温度で、0.1～10時間、存在している金属性化合物が酸化形態にほぼ転化されるまで焼成される。望ましい場合、そのハロゲン成分は、大気中でハロゲンあるいはハロゲン含有化合物を含めることで調節することができる。

【0033】

得られた焼成複合物は、最適には、ほぼ水分を含まない還元ステップで処理して、上記任意の金属成分が均一で微細に分割された分散を確実に得られるようにする。上記還元ステップは、オプションとしては、本発明のプロセス装置内で行われる。このステップの還元剤として、基本的には純粋で乾燥した水素（例えば、20体積ppm未満の H_2O ）を用いるのが好ましい。この還元剤は、200 から650 の範囲の温度と、0.5～10時間を含むVIII族金属成分のほとんどすべてを金属状態に還元するのに有効な条件下で、触媒と接触する。一部の例では、得られる還元触媒複合物は、最適には、例えば室温できれいな硫化水素などを用いるなど、公知の方法で予備的に硫化して、触媒複合物に元素ベースで計算して0.05～1.0重量%の硫黄を組み込む。

【0034】

以下の実施例は本発明の一定の具体的な実施態様を示すためにだけ示されるもので、請求項に述べる本発明の範囲を限定すると解釈されてはならない。本発明の精神の範囲内で、当業者なら認識できる他の実施例も多数存在する。

【実施例1】

【0035】

ゼオライトを含む触媒のサンプルを比較のためのパイロットプラントのテスト用に作成した。最初に、ベンゼン形成を最低限に抑えつつエチルベンゼンをパラ-キシレンに異性化するプロセスで使用するための先行技術に基づく触媒をしめすために触媒Aを作成した。

【0036】

触媒Aは米国特許第4,943,424号明細書の教示に基づいて作成されたSM-3シリコアルミノホスフェートを含んでおり、上記特許に開示されるような特性を有していた。米国特許第5,898,090号明細書の教示に基づいて、触媒Aは、アルミナと、元素ベースで計算して0.4重量%のプラチナレベルのテトラミン白金酸塩化物とで構成した、この複合物は60重量%のSM-3と40重量%のアルミナを含んでおり、次に、その触媒を焼成、還元して、触媒Aと表示される生成物を得た。

【実施例2】

【0037】

米国特許第4,452,769号明細書の教示に従って調製されたMTW型のゼオライトを含んでいるが、モルデナイト不純物を種々の量で含む触媒を作成した。0.4グラムの水酸化ナトリウムを9グラムの蒸留水に溶かした溶液に、0.078グラムの水酸化アルミニウム水和物を加えて、溶解するまで攪拌した。1.96グラムのメチルトリエチルアンモニウムハライド(MTEA-C1、ここでは臭素形体の代わりに塩素形体を用いている)を9グラムの蒸留水に溶かした第2の溶液を調製して、溶解するまで攪拌した。その後、両方の溶液を均一化するまで一緒に攪拌した。次に、3グラムの沈殿したシリカを加えて、室温で一時間攪拌し、テフロン(登録商標)被覆オートクレーブ内に8日間150で密封保存した。冷却、ろ過、蒸留水で洗浄後、ゼオライトMTW型を回収した。乾燥後、 $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O : MTEA-C1$ の比率が5 : 1.25 : 50 : 1000 : 10であり、BETが454 m^2/g である生成物を得た。X回折による分析を行ったところ、この生成物は100重量%のMTW型ゼオライトであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

触媒 B を形成するために、乾燥した 1 0 0 重量 % M T W のうちの 1 0 重量 % を 9 0 重量 % アルミナと組み合わせて、押し出し成形加工で触媒粒子を形成した。その後、塩化白金酸溶液を用いて金属含浸させた。含浸終了後、触媒を乾燥、酸化、還元して、その後硫化して、0 . 3 重量 % の白金と 0 . 1 重量 % 硫黄を含む触媒を得た。この触媒を触媒 B とした。

【 実施例 3 】

【 0 0 3 9 】

重量 % で以下の概略組成を有する非均衡 C₈ 芳香族供給原料を処理するパイロットプラントフロー反応器を用いて、エチルベンゼンのパラ - キシレンへの異性化に関して、触媒 A 及び触媒 B について評価した。

トルエン	0 . 2
C ₈ 非芳香族化合物	8 . 3
エチルベンゼン	2 6 . 8
パラ - キシレン	0 . 9
メタ - キシレン	4 2 . 4
オルソ - キシレン	2 1 . 0
C ₉ ⁺ 非芳香族化合物	0 . 4

【 0 0 4 0 】

この供給原料を 6 2 0 k Pa の圧力、液体時間空間速度が 3、そして、水素 / 炭化水素モル比が 4 の条件下で、触媒と接触させた。望ましい転化レベルを実現するように反応器温度を調節した。転化はエチルベンゼンを 1 回通過させた場合のその消失で示し、C₈ 芳香族環口スは主にベンゼンとトルエンへの転化によるものであり、少量の軽量ガスも生成された。結果は以下の通りであった。

触媒	A	B
温度	3 8 6	3 7 1
パラ - キシレン / キシレン	2 2 . 5	2 2 . 3
E B 転化、重量 %	3 1	3 8
ベンゼン収率、重量 %	0 . 2 5	0 . 1 0
C ₈ 環口ス	2 . 5	2 . 5

【 0 0 4 1 】

従って、触媒 B は先行技術に基づく触媒 A と比較して、望ましくないベンゼンの収率を最小限化しつつ、エチルベンゼンのよりよい転化率を示した。なお、「C₈ 環口ス」とは「1 - (生成物中の C₈ ナフテン及び芳香族化合物) / (供給原料中の C₈ ナフテン及び芳香族化合物) × 1 0 0」で示したモル % として定義され、これは芳香族化合物複合体内で別の装置に循環されねばならない物質を示している。こうした循環は広範に行われているものであり、C₈ 環口スの低さは本発明の触媒の好ましい特徴である。

【 実施例 4 】

【 0 0 4 2 】

同様に、別の分量の M T W 型ゼオライトを実施例 2 で概説した手順に基づいて調製した。しかしながら、攪拌条件や種結晶及び用いられた容器間のその他の不均一な効果から、得られたものはシリカ対アルミナのモル比が 3 4 といろいろな量の不純物を有していることが認められた。これらの不純物は、X 線回折方法を用いて、モルデナイト型のゼオライトであると判定された。これらの不純物の影響について調べるために種々のサンプルを得て、触媒に加工した。

【 0 0 4 3 】

触媒 C は触媒 B と同じ素材、1 0 0 重量 % M T W を用いて調製した。触媒 D は 9 0 重量 % M T W 及び 1 0 重量 % モルデナイトを含むゼオライト複合材を用いて調製した。触媒 E

10

20

30

40

50

は 80 重量%の M T W と 20 重量%のモルデナイトを含むゼオライト複合材を用いて調製した。最後に、かなりの量のモルデナイト不純物を含んでおり、従って本発明の範囲の触媒とは考えられない触媒について示すために、触媒 F を 50 重量%の M T W と 50 重量%のモルデナイトを含むゼオライト複合材を用いて調製した。

【0044】

上に述べたゼオライト複合材を 5 重量%、アルミナ結合材を 95 重量%として触媒 C ~ F を押し出し成形粒子に形成した。次にこれらの粒子を塩化白金酸溶液を用いて金属含浸させた。含浸終了後、触媒を乾燥、酸化、還元、硫化して、0.3 重量%の白金と 0.1 重量%の硫黄を含む触媒を作成した。得られた触媒を触媒 C ~ F とした。

【実施例 5】

【0045】

重量%で以下の概略組成を有する非均衡 C₈芳香族化合物供給原料を処理するパイロットプラント・フロー反応器を用いて C₈芳香族化合物環ロスに関して触媒 C ~ F についての評価を行った。

C ₈ 非芳香族化合物	7
エチルベンゼン	16
パラ - キシレン	< 1
メタ - キシレン	52
オルソ - キシレン	25

【0046】

620 k P a、液体時間空間速度 4、そして水素 / 炭化水素モル比が 4 の条件下で、この供給原料を触媒と接触させた。好ましいエチルベンゼン転化レベルを実現するために反応器の温度は 370 ~ 375 の範囲に調節した。

【0047】

結果は以下の通りであった。

触媒	C	D	E	F
パラ - キシレン / キシレン	22.3	22.3	22.3	22.3
C ₈ 環ロス	2.6	3.3	3.6	5.4

従って、触媒 C は環ロスが最低で、触媒 D ~ F はモルデナイト不純物レベルと共にモル%環ロスの増大を示した。そうした循環はコストが高つくので、C₈環ロスの低さはモルデナイト不純物をほとんど含まない M T W を用いた本発明の触媒の好ましい特徴である。

【実施例 6】

【0048】

本発明の二金属触媒を例示するために触媒 G を調製した。触媒 G は、100 重量% M T W 型ゼオライトである触媒 B で作成し、そのゼオライト物質を 5 重量%、そしてアルミナ結合材を 95 重量%として押し出し成形で粒子形状にした。これらの粒子を冷延蒸発性含浸容器内で塩化スズの第一番目の水溶液を用いて 1 時間金属含浸させてから、蒸気処理し、さらに乾燥させた。スズを含浸させたものを 550 の温度で大気中で 2 時間焼成させた。

【0049】

次に、塩化白金酸を用いて、第二番目の水性プラチナ含浸を行い、冷延処理を 1 時間行ってから、蒸気処理し、乾燥させた。そして、この触媒を酸化、還元して、プラチナを 0.3 重量%、スズを 0.1 重量%含有する最終触媒を作成し、この触媒を触媒 G とした。

【実施例 7】

【0050】

上に説明した実施例 3 の場合とほぼ同様の概略構成を有する非均衡 C₈芳香族化合物供

10

20

30

40

50

給原料を処理するパイロットプラントフロー反応器を用いて、エチルベンゼンのパラ - キシレンへの異性化における安定性について、触媒 B と G の評価を行った。この供給原料を 690 kPa、液体時間空間速度 9.5、そして水素 / 炭化水素モル比 4 の条件下で触媒と接触させた。反応器温度を 385 として、転化は時間と共に低下するにまかせた。

【 0 0 5 1 】

その結果、触媒 G は触媒 B と比較して当初のエチルベンゼンの転化は 5 重量%低かったが、触媒 G の非活性化率は触媒 B のその 3 分の 2 であった。非活性化率は上に示したテスト条件下でのエチルベンゼン転化の低下速度に基づいて判定した。

【 0 0 5 2 】

時間空間速度を 3 だけ加重させたことを除いて、上に述べたのと同じ条件で、二番目の比較テストを行ったところ、触媒 G のエチルベンゼン転化性能は 130 時間操作した後、触媒 B の性能を上回った。従って、触媒 G は非活性化率が低下するという意味で、優れた安定性を示し、エチルベンゼンのキシレンへの異性化においてはより長期間有用であり、そして転化性能を長時間で平均した場合には収率を向上させることが示された。さらに、C₈環ロスという意味での触媒性能は触媒 B と触媒 G との間では同等であった。

フロントページの続き

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

- (72)発明者 ボーグダーン, ポーラ, エル.
アメリカ合衆国 6 0 0 1 7 - 5 0 1 7 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5 0 1 7, イースト アルゴンクイン ロード 2 5, ユーオーピー エルエルシー内
- (72)発明者 バウア, ジョン, イー.
アメリカ合衆国 6 0 0 1 7 - 5 0 1 7 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5 0 1 7, イースト アルゴンクイン ロード 2 5, ユーオーピー エルエルシー内
- (72)発明者 マー, グレゴリィ, エフ.
アメリカ合衆国 6 0 0 1 7 - 5 0 1 7 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5 0 1 7, イースト アルゴンクイン ロード 2 5, ユーオーピー エルエルシー内
- (72)発明者 ラースン, ロバート, ビー.
アメリカ合衆国 6 0 0 1 7 - 5 0 1 7 イリノイズ, デス プレインズ, ピー.オー.ボックス
5 0 1 7, イースト アルゴンクイン ロード 2 5, ユーオーピー エルエルシー内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 米国特許第5 0 8 1 0 8 4 (U S , A)
米国特許第4 9 6 2 2 5 9 (U S , A)
特開昭5 5 - 1 2 9 2 3 2 (J P , A)
特公昭6 3 - 0 3 1 4 0 6 (J P , B 2)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
B01J 21/00 - 38/74
C07C 5/27
C07C 15/08
C07B 61/00