

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-518856

(P2007-518856A)

(43) 公表日 平成19年7月12日(2007.7.12)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
C 1 O G 35/095 (2006.01)	C 1 O G 35/095	4 G 1 6 9
B O 1 J 29/48 (2006.01)	B O 1 J 29/48	Z 4 H O 2 9
B O 1 J 29/46 (2006.01)	B O 1 J 29/46	Z 4 H O 3 9
B O 1 J 29/44 (2006.01)	B O 1 J 29/44	Z
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02	1 O 1 C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-549906 (P2006-549906)	(71) 出願人	502198696 ポリメーリ エウローパ ソシエタ ペル アチオニ POLIMERI EUROPA S. P. . A.
(86) (22) 出願日	平成16年12月13日 (2004.12.13)		
(85) 翻訳文提出日	平成18年7月21日 (2006.7.21)		
(86) 國際出願番号	PCT/EP2004/014165		
(87) 國際公開番号	W02005/071045		
(87) 國際公開日	平成17年8月4日 (2005.8.4)		
(31) 優先権主張番号	MI2004A000077		
(32) 優先日	平成16年1月22日 (2004.1.22)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		
		(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
		(74) 代理人	100084009 弁理士 小川 信夫
		(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルキル芳香族炭化水素の触媒水素化脱アルキル化方法

(57) 【要約】

任意にC₄ - C₉脂肪族及び脂環式生成物と混合される、C₈ - C₁₃アルキル芳香族化合物を含む炭化水素の触媒水素化脱アルキル化方法単独の方法であって、前記炭化水素組成物を、連続的且つ水素の存在下で、5 ~ 35のSi/Alモル比を有し、I I B、V I B、V I I I 群に属するものから選択される少なくとも1種の金属で修飾されているZSM-5ゼオライトキャリア媒体からなる触媒で、400 ~ 650 の温度、2 ~ 4MPaの圧力、及び3 ~ 6のH₂ / チャージモル比で処理することを含む、方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

任意にC₄~C₉脂肪族及び脂環式生成物と混合される、C₈~C₁₃アルキル芳香族化合物を含む炭化水素の触媒水素化脱アルキル化方法単独の方法であって、前記炭化水素組成物を、連続的且つ水素の存在下、5~35のSi/Alモル比を有し、IIB、VIB、VIII群に属するものから選択される少なくとも1種の金属で修飾されているZSM-5ゼオライトからなる触媒で、400~650 の温度、2~4MPaの圧力、及び3~6のH₂/チャージモル比で処理することを含む、方法。

【請求項 2】

水素化脱アルキル化反応を、450~580 の温度、2.8~3.6MPaの圧力、3.8~5.2のH₂/チャージモル比、及び、炭化水素流に関して計算すると、3~5時間⁻¹、好ましくは3.5~4.5時間⁻¹であるLHSV(液体1時間当たりの空間速度)を保証するような試薬の流量で行う、請求項1記載の方法。 10

【請求項 3】

水素化脱アルキル化に付される炭化水素チャージが、エチルベンゼン、キシレン、プロピルベンゼン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、ジエチルベンゼン、エチルキシレン、テトラメチルベンゼン、プロピルトルエン、エチルトリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジプロピルトルエンから選択されるC₈~C₁₃アルキル芳香族化合物を含む、請求項1又は2記載の方法。

【請求項 4】

C₈~C₁₃アルキル芳香族炭化水素チャージが、改質装置又は熱分解性方法を行う装置、又は蒸気クラッキングから生じる、請求項3記載の方法。 20

【請求項 5】

水素化脱アルキル化に付される炭化水素チャージが、C₈~C₁₃アルキル芳香族化合物を含み、任意にC₄~C₉脂肪族及び脂環式生成物及びヘテロ原子を含む有機化合物と混合される、請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

触媒が、アルミナ、その中では擬似ボヘマイト及び-Aluminia；クレイ、その中ではカオリナイト、スメクタイト、モンモリロナイト；シリカ；アルミニノ-シリケート；チタン及びジルコニアの酸化物；これらの混合物から選択される結合剤との結合形態であるZSM-5ゼオライトからなり、ゼオライト/結合剤質量比が100/1~1/10である、請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。 30

【請求項 7】

ZSM-5触媒/結合剤が、IIB、VIB及びVIII群に属するものから選択される少なくとも1種の金属で修飾されている、請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

IIB、VIB及びVIII群に属する金属が、モリブデン、亜鉛、ニッケル、コバルト、パラジウム、及びそれらの混合物から選択される、請求項1~7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

金属がモリブデンである、請求項8記載の方法。 40

【請求項 10】

ZSM-5ゼオライトが、15~30のSi/Alモル比である、請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

触媒における金属の分散が、含浸、イオン交換、蒸着又は表面吸着から選択される技術によって行うことができる、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 12】

それ自体又は結合形態のZSM-5ゼオライトが：

金属化合物の1種以上の溶液を調製して媒体に運び； 50

ゼオライトを上記溶液に含浸し；
含浸されたゼオライトを乾燥し；
含浸及び乾燥したゼオライトを400～650 の温度で焼成し；
任意に1度以上の前工程を繰り返すこと、
を含む方法によって、IIB、VIB及びVII群の金属で含浸される、請求項1～11のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

触媒における金属の分散が、水溶液又は水-有機溶液に含浸することによって行われ、該有機溶媒がアルコール、ケトン及びニトリル又はそれらの混合物から選択され、触媒における金属の全最終含有率が0.1～10質量%であるような濃度で、該金属の少なくとも1種の水溶解性又は有機溶解性化合物を含む、請求項12記載の方法。10

【請求項14】

触媒中の金属の全含有率が、0.5～8質量%である、請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、アルキル芳香族炭化水素の触媒水素化脱アルキル化(hydrodealkylation)方法に関する。20

さらに具体的には、本発明は、任意にC₄～C₉脂肪族及び脂環式生成物と混合される、C₈～C₁₃アルキル芳香族化合物を含む炭化水素組成物の触媒水素化脱アルキル化方法に関する。20

よりさらに具体的には、本発明は脂肪族生成物と混合される、アルキル芳香族炭化水素の触媒水素化脱アルキル化方法であって、随伴性トランスアルキル化、異性化、不均化及び凝縮反応を、ほぼ定量的に抑制する方法に関する。これは、ベンゼン、トルエン及びエタン(BTE)の高い生産量、及びメタン及び凝縮生成物、本質的にはナフタレン及びビフェニル生成物の減少又は非形成を導く。

【0002】

アルキル芳香族炭化水素の触媒水素化脱アルキル化方法は、文献で知られている。欧洲特許第138,617号明細書は、例えば、本質的にエチルベンゼン及びキシレンからなる炭化水素流を、従来の反応条件下で、モリブデンによって修飾されているゼオライト系触媒で処理することを含む水素化脱アルキル化によって、アルキル芳香族炭化水素を転化するための方法を記載している。しかし、上記の方法では、一般的な反応条件は、同時の異性化、トランスアルキル化、不均化及び凝縮反応をすることなく水素化脱アルキル化反応を行うことができない。選択的触媒水素化脱アルキル化に対する制限は、周知の技術に記載されている種々の他の方法からも明らかである。これらの一部では、前記反応は、実際に異性化、トランスアルキル化、不均化及び凝縮反応に対する二次的反応を形成する。30

【0003】

ここで、本出願人は、周知の技術の方法を常に特徴付けていたる随伴性トランスアルキル化、不均化、異性化及び凝縮反応を用いずに、ベンゼン、トルエン及びエタン(BTE)へのC₈～C₁₃のアルキル芳香族炭化水素の触媒水素化脱アルキル化を、好適な操作条件を選択すること及びゼオライト系触媒の処方により、単独で行うことができることを見出した。40

特に、操作条件下で本発明の触媒の組成物を用いると、驚くべきことに、水素化脱アルキル化反応が、ベンゼン及びトルエンの形成に対して定量的に選択的であるだけでなく、ベンゼン/トルエン比が常にベンゼンに対して明確に有利であることが見出された。従つて、該方法の経済的利点は、両反応流：ベンゼン及びトルエン、特に常にトルエンよりも多い量で製造されるベンゼンの価値に対して有益な液相；任意の熱分解性方法で製造されるエタンをリサイクルする、例えばオープンにリサイクルすることを、このリサイクルが保証するエネルギーのかなりの回収で可能にする気相の内因性価値に関連する。

【0004】

10

20

30

40

50

従って、本発明の目的は、任意にC₄-C₉脂肪族及び脂環式生成物と混合される、C₈-C₁₃アルキル芳香族化合物を含む炭化水素の触媒水素化脱アルキル化方法単独の方法であって、前記炭化水素組成物を、連続的且つ水素の存在下で、5~35のSi/Alモル比を有し、I I B、V I B、V I I I 群に属するものから選択される少なくとも1種の金属で修飾されているZSM-5ゼオライトキャリア媒体からなる触媒で、400~650、好ましくは450~580の温度、2~4MPa、好ましくは2.8~3.6MPaの圧力、及び3~6、好ましくは3.8~5.2のH₂/チャージモル比で処理することを含む方法に関する。

【0005】

本発明では、水素化脱アルキル化に付される炭化水素チャージは、アルキル芳香族化合物、例えばエチルベンゼン、キシレン、ジエチルベンゼン、エチルキシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、プロピルベンゼン、エチルトルエン、プロピルトルエンなどを含む。前記チャージは、例えば改質装置の流出液又は熱分解方法、例えば蒸気クラッキングを形成する装置から誘導することができ、及び任意にC₄-C₉脂肪族及び脂環式生成物の混合物、及びヘテロ原子、例えば硫黄を一般的に改質装置又は熱分解方法から生じるチャージに存在する典型的な量で含む有機化合物を含む。

本方法に用いられる炭化水素チャージはまた、分離処理、例えば蒸留又は抽出に付され、それに続く水素化脱アルキル化に付される生成物を濃縮することもでき、又は芳香族化方法で処理し、アルキル芳香族の濃度を増加させ、且つパラフィンの濃度を減少させることができる。チャージ以前の水素化はまた、脂肪族化合物及び芳香環の同一のアルキル置換基に存在する不飽和を除去する必要もあり得る。同様の水素化は、処理されるチャージに典型的に存在する物質から硫黄、窒素又は酸素を除去することができ、この後者の特徴が触媒水素化脱アルキル化条件下で特に重要でない場合でさえ、本発明では、これらのヘテロ原子が定量的に除去される（例えば、H₂Sとしての硫黄）。

【0006】

本発明の水素化脱アルキル化触媒は、I I B、V I B及びV I I I 群のもの、特にモリブデン、亜鉛、ニッケル、コバルト、パラジウム、又は例えばモリブデン/亜鉛及びモリブデン/コバルトからなるそれらの混合物から選択される少なくとも1種の金属で修飾されているZSM-5ゼオライトからなり、該金属は、水素化脱アルキル化における協同的効果を及ぼす。単独又は対のいずれかで用いられる本発明の金属物体の中では、モリブデンが好ましい金属である。ゼオライト系キャリア媒体の組成物は、二次的な異性化、トランスアルキル化、不均化及び凝縮反応の実質的な不存在下におけるアルキル芳香族化合物の水素化脱アルキル化を行う本発明の実施態様に特に重要である。実際、アルミニウムが豊富なZSM-5ゼオライト、特に5~35、好ましくは15~30のSi/Alモル比を有するZSM-5ゼオライトの使用が、所望の結果を得るのに寄与することが立証されている。

【0007】

ZSM-5ゼオライトは市場で入手可能であり、又は米国特許第3,702,886及び第4,139,600号明細書に記載されている方法によって調製することができる。ZSM-5ゼオライトの構造は、Kokotailoら(Nature, Vol. 272, page 437, 1978)及びKoningsveldら(Acta Cryst. Vol. B43, page 127, 1987; Zeolites, Vol. 10, page 235, 1990)によって記載されている。

本発明の目的である方法では、形及び一貫性、例えば機械的抵抗性を与える結合性物質を用いる結合形態でゼオライト触媒を用い、ゼオライト/結合剤触媒が工業的反応器に便利に用いるのに好適であるのが好ましい。結合剤の例は、アルミナ、その中では擬似ボヘマイト(pseudo-bohemite)及び-Alミナ；クレイ、その中ではカオリナイト、バーミキュライト、アタパルジャイト、スマクタイト、モンモリロナイト；シリカ；アルミノシリケート；チタン及びジルコニウムの酸化物；これらの2種以上の組み合わせを含み、ゼオライト/結合剤質量比が100/1~1/10であるような量で用いる。

【0008】

ゼオライト又はゼオライト/結合剤触媒における金属の分散は、従来技術、例えば含浸、イオン交換、蒸着、又は表面吸着によって行うことができる。初期の含浸技術が、水溶

10

20

30

40

50

液又は水性有機溶液（好ましくはアルコール、ケトン及びニトリル又はそれらの混合物から選択される有機溶媒）で好ましくは用いられ、少なくとも1種の金属の水及び/又は有機溶解性化合物を、0.5~10質量%の触媒における金属の全最終含有率で含む。

結合剤を用いる又は用いないゼオライトを、IIB、VIB及びVIII群の金属との含浸に付す。特に、結合されている又はされていない触媒は：

金属化合物の1種以上の溶液を調製して媒体に運び、

ゼオライトを上記溶液に含浸し、

含浸されたゼオライトを乾燥し、

含浸及び乾燥したゼオライトを400~650 の温度で焼成すること、

を含む方法によって処理し、必要に応じて任意に1度以上の前工程を繰り返すことができる。

【0009】

用いられる金属化合物の例は：モリブデン(II)アセテート、アンモニウム(VI)モリブデート、ジアンモニウム(III)ジモリブデート、アンモニウム(VI)ヘプタモリブデート、アンモニウム(VI)ホスホモリブデート、及び類似のナトリウム及びカリウム塩、モリブデン(III)プロマイド、モリブデン(III)-(V)クロライド、モリブデン(VI)フルオライド、モリブデン(VI)オキシクロライド、モリブデン(IV)-(VI)スルフィド、モリブデン酸及び対応する酸アンモニウム、ナトリウム及びカリウム塩、及びモリブデン(II-VI)オキシド；コバルト(II)アセテート、コバルト(II)アセチルアセトネート、コバルト(III)アセチルアセトネート、コバルト(II)ベンゾイルアセトネート、コバルト(II)2-エチルヘキサノエート、コバルト(II)クロライド、コバルト(II)プロマイド、コバルト(II)ヨーダイド、コバルトフルオライド、コバルト(II)カルボネート、コバルト(II)ニトレート、コバルト(II)スルフェート；ニッケル(II)アセテート、ニッケル(II)アセチルアセトネート、ニッケル(II)プロマイド、ニッケル(II)カルボネート、ニッケル(II)ニトレート、ニッケル(II)クロライド、ニッケル(II)ヨーダイド、ニッケル(II)モリブデート、ニッケル(II)スルフェート；亜鉛(II)アセテート、亜鉛(II)アセチルアセトネート、亜鉛(II)クロライド、亜鉛(II)プロマイド、亜鉛(II)シトレイト、亜鉛(II)タートレート、亜鉛(II)フルオライド、亜鉛(II)ヨーダイド、亜鉛(II)モリブデート、亜鉛(II)ニトレート、亜鉛(II)スルフェート、亜鉛(II)スルフィド；パラジウム(II)アセテート、パラジウム(II)アセチルアセトネート、パラジウム(II)プロマイド、パラジウム(II)クロライド、パラジウム(II)ヨーダイド、パラジウム(II)ニトレート、パラジウム(II)スルフェート、パラジウム(II)スルフィド、パラジウム(II)トリフルオロアセテートである。

【0010】

含浸終了時に、触媒における単独又は対の金属の全含有率は、0.1~10質量%、好ましくは0.5~8質量%である。

触媒の調製終了時に、これを、炭化水素チャージ及び水素と共に連続的に供給される固定床反応器にチャージする。この点において、絶対的に重要であると上記されている実験パラメータの制御だけでなく、試薬の流速の選択も行い、任意にC₄-C₉脂肪族及び脂環式炭化水素と混合されるC₈-C₁₃芳香族炭化水素の水素化脱アルキル化選択率を得る。炭化水素及び水素混合物の供給流量は、LHSV（液体1時間当たりの空間速度）を保証するようなものでなければならず、炭化水素流に関して計算され、3~5時間⁻¹及び、さらに好ましくは、3.5~4.5時間⁻¹である。この目的のために、供給される水素及びチャージ間のモル比は、3~6モル/モル、さらに好ましくは3.8~5.2モル/モル内になければならない。

【0011】

実験装置は、内部直径20mm及び全体の高さ84.5cmを有するステンレス鋼製の固定床反応器、反応器を囲む電気加熱装置、冷却装置、気液分離器及び高圧液体ポンプを含むものが用いられる。

自動制御によって一定の温度に保持される反応器の等温部に、触媒がチャージされる。反応器の残りの容積は、顆粒状の不活性固体、例えばコランダムがチャージされ、最適な分散及び触媒床前の試薬の気流及び反応に供給される熱の気流の混合を保証する。

10

20

30

40

50

200~400、好ましくは250~320の温度で操作する反応器前に位置する予熱器はまた、触媒と共に気相における試薬（チャージ及び水素）の最適な接触を保証することに寄与する。このシステムは、固定床単独に限定しないが、触媒の操作温度のより簡単且つより正確な制御を可能にする全反応器に沿って、非常に速い時間での等温条件の確立が有利である。反応によって製造された液状及びガス状流出液は、周期的にガスクロマトグラフィーによって分離及び分析される。

【 0 0 1 2 】

以下の例は、本発明の方法のさらなる説明を提供するが、開示されている請求項に示されている範囲を限定するとは決して考えないべきである。

【 0 0 1 3 】

〔触媒調製のための実施例〕

触媒 A (比較)

触媒Aを調製し、ZSM-5ゼオライト及びアルミナを結合剤として混合することによって得て、この2相は質量比60/40であり、及びこの混合物を押出した。

押出された生成物を、空気下、550°C で5時間焼成し、その BET 表面積は $290\text{m}^2/\text{g}$ であった。

いったんこれを室温まで下げ、粉碎及びふるいにかけ、20~40メッシュ(0.84mm~0.42mm)の寸法を有する粉末を製造し、12.4gの触媒粉末は20mlに等しい体積を占めた。

【 0 0 1 4 】

触媒B

触媒Bは、1.88gのアンモニウムモリブデート $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を含む水溶液(60mL)に触媒A(50g)を約25℃で16時間含浸することによって得られ、その後窒素流下に12時間置き、オープンにおいて120℃で4時間真空下で乾燥し、及び空気下、550℃で5時間焼成した。触媒中の焼成したモリブデン含有率は、ICP-MS分析によって決定される2.1%の値に対し、2.0質量%であった。

〔 0 0 1 5 〕

触媒 C

触媒Cは、 0.78g のアンモニウムモリブデート $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を含む水溶液(17mL)に触媒A(14g)を含浸することによって得られ、その後触媒Bを調製するのに用いた手順が続く。焼成したモリブデン含有率は、ICP-MSによって得られた 3.05質量\% の値に基づき、 3.0質量\% であった。

[0 0 1 6]

触媒 D

触媒Dは、3.76gのアンモニウムモリブデート[$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]を含む水溶液(60mL)に触媒A(50g)を含浸することによって得られ、その後触媒Aの調製に用いた手順が続く。焼成したモリブデン含有率は、ICP-MSによって得られた4.1質量%の値に基づき、3.9質量%であった。

〔 0 0 1 7 〕

触媒 F

触媒Eは、触媒A(50g)を2種の工程：1.88gのアンモニウムモリブデート $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ を含む水溶液(60ml)による第一の含浸、それに続く2.77gの亜鉛アセテート二水和物 $[\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ を含む水溶液(50ml)による第二の含浸によって含浸することによって得た。第一の金属による含浸手順は、触媒Bで記載したように行ったが、焼成は行わず、続けて同様の操作手順を用いて第二の金属を含浸し、及び最後に空気下、550℃で5時間焼成した。

触媒中の焼成したモリブデン及び亜鉛含有率は、ICP-MSによって決定された2.0質量%及び1.7質量%の値とそれぞれ比較して、2.0質量%及び1.6質量%であった。

〔 0 0 1 8 〕

触媒 F

触媒Fは、触媒A(20g)を2種の工程: 1. 15gのアンモニウムモリブデート $[(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}]$ ・

4H₂O]を含む水溶液(24mI)による第一の含浸、それに続く0.5gのコバルトニトロート六水和物[Co(NO₃)₂ · 6H₂O]を含む水溶液(23mI)による第二の含浸に含浸することによって得た。2種の金属による含浸手順は、触媒Eに記載しているように行った。

触媒中の焼成したモリブデン及びコバルト含有率は、ICP-MSによって決定された3.0質量%及び0.5質量%の値とそれぞれ比較して、3.0質量%及び0.5質量%であった。

【0019】

触媒G

触媒Gは、1.85gのニッケルニトロート[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]を含む水溶液(50.5mI)に触媒A(50g)を含浸することによって得られ、触媒Bを調製するのに用いた手順が続く。

焼成したニッケル含有率は、ICP-MSによって得られた0.77質量%の値に対して、0.74質量%であった。

【0020】

触媒H

触媒Hは、4.0gのニッケルニトロート[Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]を含む水溶液(60mI)に触媒A(50g)を含浸することによって得られ、触媒Bを調製するのに用いた手順が続く。

焼成したニッケル含有率は、ICP-MSによって得られた1.7質量%の値に対して、1.6質量%であった。

【0021】

触媒I

触媒Iは、触媒A(50g)を0.6gのパラジウムアセテート[Pd(OOCCH₃)₂]の水溶液と共に20mIのアセトンに含浸することによって得られ、触媒Bを調製するのに用いた手順が続く。

焼成したパラジウム含有率は、ICP-MSによって得られた2.1質量%の値と比較して、2.0質量%であった。

【0022】

例1-4(比較)

反応器に20cm³(12.4g)の触媒Aをチャージし、残りの容積にコランダムを顆粒で充填して最適な分散を保証し、及び試薬のガス流及び反応に供給される熱を混合する。

組成が以下の表1に示されており、適当に水素と混合され且つ280℃に予熱される2種の異なるチャージは、それとは別に反応器に供給される。両チャージでは、脂肪族部は、C₄-C₉生成物及び飽和C₅インダン環によって行われる。

【0023】

表1 供給するチャージの組成

	チャージ1 質量%	チャージ2 質量%
エチルベンゼン	43	34
o, m, p-キシレン	20	32
インダン	12	9
クメン	1	1
n-プロピルベンゼン	3	3
2-, 3-, 4-エチルトルエン	16	16
Σ(C ₄ -C ₉ 脂肪族+C ₉₊ 芳香族)	5	5
合計	100	100

【0024】

反応は、3MPaの圧力下、LHSVが3.9-4.1時間⁻¹、及びH₂/チャージのモル比が4.2-4.4を有するような試薬チャージ流量で行った。結果を以下の表2に示す。

10

30

40

50

【0025】

表2

	例1	例2	例3	例4
触媒	A	A	A	A
金属	-	-	-	-
反応温度	450°C	510°C	510°C	550°C
チャージ	チャージ1	チャージ1	チャージ2	チャージ2
チャージ転化(%)	80.0	80.2	78.6	81.3
液体流出液組成	質量%	質量%	質量%	質量%
メタン	3.2	6.9	10.3	13.8
ΣC2	7.0	10.8	11.2	11.4
ΣC3	7.9	3.0	3.1	1.3
ΣC4-C5	0.1	0.1	-	-
エチルベンゼン	2.6	1.5	0.9	0.8
o, m, p-キシレン	15.1	14.8	15.9	14.5
インダン	-	-	-	-
クメン	-	-	-	-
ΣC9-C9+芳香族	6.9	5.6	5.5	5.0
ベンゼン	27.4	26.6	24.0	26.3
トルエン	29.6	31.1	28.4	26.9
合計	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ(Bz+Tol)	57.0	57.7	52.4	53.3
(Bz+Tol)(質量%)に対する選択率	71.3	71.9	66.7	65.6
R(Bz+Tol)	0.93	0.86	0.76	0.98

【0026】

例5-20

同様の手順を、前例1-4に用いるが、触媒Aを上記の触媒B-Iに置き換える実質的な違いを有する。結果を、開示されている表3、4及び5に示す。

【 0 0 2 7 】

表3

	例1	例5	例6	例7	例8	例9
触媒	A	B	D	G	H	I
金属	—	Mo 2% w	Mo 4% w	Ni 0.8% w	Ni 1.7% w	Pd 2% w
反応温度	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C	450°C
チャージ	チャージ1	チャージ1	チャージ1	チャージ1	チャージ1	チャージ2
チャージ転化(%)	80.0	81.8	80.7	81.2	83.2	81.4
液体流出液組成	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
メタン	3.2	0.6	0.4	1.7	1.7	0.4
$\Sigma C2$	7.0	19.0	18.0	11.4	14.5	18.0
$\Sigma C3$	7.9	2.7	2.1	5.9	5.5	3.1
$\Sigma C4-C5$	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1
エチルベンゼン	2.6	0.7	0.5	2.3	1.1	0.2
σ, m, p -キシレン	15.1	15.9	14.6	14.3	13.7	15.6
インダン	—	—	—	—	—	—
クメン	—	—	—	—	—	—
$\Sigma C9-C9+芳香族$	6.9	3.2	4.3	5.7	4.4	3.8
ベンゼン	27.4	37.1	37.5	30.6	31.5	29.5
トルエン	29.6	20.7	22.6	28.0	27.5	29.3
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$\Sigma (Bz+Tol)$	57.0	57.8	60.1	58.6	59.0	58.8
$(Bz+Tol)$ (質量%) に対する選択率	71.3	70.7	74.5	72.2	70.9	72.2
$R(Bz+Tol)$	0.93	1.79	1.66	1.09	1.15	1.01

【 0 0 2 8 】

表4

	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
触媒	B	B	B	C	C	G	H	I	I
金属	Mo 2% w	Mo 2% w	Mo 2% w	Mo 3% w	Mo 3% w	Ni 0.8% w	Ni 1.7% w	Pd 2% w	Pd 2% w
反応温度	510°C	510°C	550°C	510°C	550°C	510°C	510°C	510°C	525°C
チャージ	チャージ1	チャージ2	チャージ2	チャージ2	チャージ2	チャージ1	チャージ1	チャージ2	チャージ2
チャージ 転化(%)	85.8	84.5	88.7	86.0	86.5	83.6	85.2	86.2	87.0
液体流出 液組成	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
メタン	1.3	3.2	7.0	1.0	3.5	3.5	5.8	2.8	2.9
ΣC2	17.3	20.6	19.2	18.1	17.7	12.3	14.1	16.5	16.8
ΣC3	2.0	3.8	2.2	1.4	1.4	5.0	2.6	1.9	0.9
ΣC4-C5	0.1	0.1	0.1	—	—	0.1	—	—	—
エチルベンゼン	0.3	0.2	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1	0.1	0.1
o, m, p-キシレン	10.4	13.1	10.0	9.9	12.4	13.7	12.4	11.4	10.9
インダン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クメン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ΣC9-C9+ 芳香族	3.9	3.0	1.9	4.0	1.8	4.6	3.0	3.1	4.0
ベンゼン	35.4	27.2	29.6	36.0	29.9	32.8	30.3	32.9	34.4
トルエン	29.3	28.8	29.9	29.5	32.8	27.4	30.8	31.3	30.0
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Σ(Bz+ Tol)	64.7	56.0	59.5	65.5	62.7	60.2	61.1	64.2	64.4
(Bz+Tol) (質量%) に対する 選択率	75.4	66.3	67.1	76.2	72.5	72.0	71.7	74.5	74.0
R(Bz+ Tol)	1.21	0.94	0.99	1.22	0.91	1.20	0.98	1.05	1.15

10

20

30

40

【0029】

表5

50

	例19	例20
触媒	E	F
金属	Zn 1.7% w + Mo 2% w	Co 0.5% w + Mo 3% w
反応温度	510°C	450°C
チャージ	チャージ2	チャージ2
チャージ転化(%)	84.3	80.3
液体流出液組成	質量%	質量%
メタン	3.8	1.0
ΣC2	16.5	19.7
ΣC3	5.7	2.8
ΣC4-C5	0.1	0.1
エチルベンゼン	0.8	0.3
o, m, p-キシレン	13.1	17.0
インダン	-	-
クメン	-	-
ΣC9-C9+芳香族	3.3	3.6
ベンゼン	29.6	32.6
トルエン	27.1	22.9
合計	100.0	100.0
Σ(Bz+Tol)	56.7	55.5
(Bz+Tol)(質量%)に対する選択率	67.3	69.1
R(Bz+Tol)	1.09	1.42

10

20

30

40

【0030】

チャージ1による450 の温度で行われる水素化脱アルキル化反応(表3参照)は、本発明の1種の金属及びZSM-5の存在が、そのような触媒(例1)で行われる反応に関して、メタンの副生成を阻害し、エタンにおける正味の増加を支持することによって、芳香族の選択的脱アルキル化を明確に有利にすることを示している。さらに、ベンゼン及びトルエンの生産を増加させるだけでなく、それらの質量比(ベンゼン/トルエン)が、ベンゼンに対して予想外且つ明確に有利となる(例5-8)。チャージ2で行われる反応の場合(例9)、チャージ1で示されている肯定的な結果に加え、キシレンの量がより多い場合でさえ(チャージ1に対して約1.5倍の質量%)、流出液におけるそれらの濃度が増加せず、チャージ1で行われる反応から誘導される流出液に関する典型的な値を保持することが観察される。このさらなる証拠は、“より重質な”チャージの場合でも、キシレンの含有率増加によって、随伴性異性化、トランスアルキル化、不均化及び凝縮反応を伴わない選択的脱アルキル化を保証する本発明の目的である該方法の能力を示している。

【0031】

450 よりも高い温度(表4)及び常に金属を含浸した触媒の存在下では、チャージ(1及び2)の転化率、及びトルエンを加えたベンゼンの選択率におけるさらに有意な増加が同時に得られ、製造されたベンゼン及びトルエン間の比がベンゼンに対してさらに有利である。液相で得られた生成物に関して観察される増加した選択率は気相でも観察され、エタンの製造における増加も記録され、その一方でメタンの濃度の増加は、キシレン及び選択的に脱アルキル化されるC₉-C₉+芳香族の含有率におけるさらなる減少に直接的に関係する(例10-18)。

【0032】

この結果は、一回の通過当たりに、本発明の目的である方法によって転化されるキシレン及びより高級な芳香族の量を、例えば流出液に残っているもののリサイクルを維持する

50

ものにするために特に重要である。

450 及び510 の両方において、対の金属が含浸されている触媒で行われる水素化脱アルキル化反応（例19-20、表5）は、単一の金属に対して、ベンゼン/トルエン比をさらに改善する、すなわち、ベンゼン、全脱アルキル化生成物に対して反応をさらに選択的にする。

【0033】

例2bis、5bis、10bis

表6は、前例で行われた水素化脱アルキル化反応に関する例を示しているが、硫黄がジメチルジスルフィド（DMDS）の形態でチャージ1に加えられるという実質的な違いを有する。

10

【0034】

表6

	例2	例2 bis	例5	例5 bis	例10	例10 bis
触媒	A	A	B	B	B	B
金属	-	-	Mo 2% w	Mo 2% w	Mo 2% w	Mo 2% w
反応温度	510°C	510°C	450°C	450°C	510°C	510°C
チャージ	チャージ 1	チャージ 1	チャージ 1	チャージ 1	チャージ 1	チャージ 1
DMDSの存在(ppm/ w)※	-	200	-	200	-	200
チャージ転化(%)	80.2	82.8	81.8	82.0	85.8	85.1
ベンゼン	26.6	24.7	37.1	36.0	35.4	33.7
トルエン	31.1	29.8	20.7	21.4	29.3	30.3
Σ (Bz+Tol)	57.7	54.5	57.8	57.4	64.7	64.0
(Bz+Tol) (質量%) に対する選択率	71.9	65.8	70.7	70.0	75.4	75.2
R(Bz+Tol)	0.86	0.83	1.79	1.68	1.21	1.11

20

硫黄当量として136ppm/wに等しい

【0035】

本発明の目的である方法の条件下では、チャージは、対応するH₂Sが液体流出液に0.5ppm/wよりも低く残ることで、定量的に水素化脱硫化される。

30

表6の例は、水素化脱アルキル化反応が、触媒が金属で含浸されているときは、触媒活性における全ての交替を用いずに進行することを説明している。特に、すでに450 では、ベンゼン及びトルエンの収率及びベンゼン/トルエン比で得られた結果が、未処理の触媒を用いて510 で得られたものよりも明確に高く、2種の温度におけるチャージの転化が同一であることが明らかである。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/EP2004/014165
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10G47/18 C10G47/20 C07C4/18		
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) IPC 7 C10G C07C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category ¹	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 138 617 A (STANDARD OIL CO) 24 April 1985 (1985-04-24) cited in the application page 2, last paragraph; claims 1,6,10,12; example 1 page 4, paragraph 1 page 5, paragraph 1 page 8, paragraph 4	1-14
X	US 5 689 027 A (OLSON DAVID H ET AL) 18 November 1997 (1997-11-18) column 4, last paragraph; claims 1-4,9,10,20 column 8, last paragraph	1-14
A	EP 0 109 962 A (TORAY INDUSTRIES) 13 June 1984 (1984-06-13) claims 1-12; examples 1-3	1
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 10 June 2005		Date of mailing of the International search report 17/06/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gilliquet, J-N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014165

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 877 374 A (NACAMULI GERALD J ET AL) 2 March 1999 (1999-03-02) column 13, paragraph 2-4; claims 1,5; examples 1-6; table 1 _____	1
A	US 4 351 979 A (CHU YUNG F ET AL) 28 September 1982 (1982-09-28) claims 1,3,9,12; example 1; table 1 _____	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014165

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0138617	A	24-04-1985	AT BR CA CN DE EP JP JP JP	40348 T 8405224 A 1227809 A1 85101896 A ,B 3476379 D1 0138617 A2 1860842 C 5076453 B 60105636 A	15-02-1989 27-08-1985 06-10-1987 17-01-1987 02-03-1989 24-04-1985 27-07-1994 22-10-1993 11-06-1985
US 5689027	A	18-11-1997	US US CA DE DE EP ES JP WO US US	5516956 A 5625104 A 2203365 A1 69520592 D1 69520592 T2 0792251 A1 2155538 T3 10509720 T 9616005 A1 5705726 A 5849968 A	14-05-1996 29-04-1997 30-05-1996 10-05-2001 12-07-2001 03-09-1997 16-05-2001 22-09-1998 30-05-1996 06-01-1998 15-12-1998
EP 0109962	A	13-06-1984	EP DE	0109962 A1 3272042 D1	13-06-1984 21-08-1986
US 5877374	A	02-03-1999	AU CA DE DE EP TW WO	6771298 A 2283724 A1 69803531 D1 69803531 T2 0909266 A1 412518 B 9843932 A1	22-10-1998 08-10-1998 14-03-2002 19-09-2002 21-04-1999 21-11-2000 08-10-1998
US 4351979	A	28-09-1982	US	4283584 A	11-08-1981

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 37/30 (2006.01)	B 0 1 J 37/30	
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/02	3 0 1 P
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	B 0 1 J 37/08	
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 アルカ ヴィットリオ

イタリア イ-30015 ヴェネツィア キオッジア ヴィア ピ.エ. ヴェンテュリーニ
152

(72)発明者 ボスコロ ボスコレット アンジェロ

イタリア イ-30019 ヴェネツィア ソットマリナ ヴィアーレ ヴェネト 35

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA01B BA01C BA02C BA04C BA05C BA07A BA07B BA10C

BA15C BC34A BC35A BC35B BC57A BC59A BC59B BC65A BC67A BC67B

BC68A BC68B BC69A BC72A BC72B CB35 CB36 CB37 DA06 EA01Y

FA01 FA02 FB02 FB14 FB19 FB26 FB30 FC05 FC08 FC10

ZA11A ZA11B ZC04 ZD01 ZD06 ZF02A

4H029 CA00 DA00

4H039 CA41 CG50