

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5750434号
(P5750434)

(45) 発行日 平成27年7月22日(2015.7.22)

(24) 登録日 平成27年5月22日(2015.5.22)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 29/40 (2006.01)

C 1 O G 11/05 (2006.01)

C O 7 C 4/06 (2006.01)

C O 7 C 15/04 (2006.01)

C O 7 C 15/06 (2006.01)

B O 1 J 29/40 M

C 1 O G 11/05

C O 7 C 4/06

C O 7 C 15/04

C O 7 C 15/06

請求項の数 14 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-504582 (P2012-504582)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月28日(2011.12.28)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/080468
 (87) 国際公開番号 W02012/091119
 (87) 国際公開日 平成24年7月5日(2012.7.5)
 審査請求日 平成26年1月17日(2014.1.17)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-294184 (P2010-294184)
 (32) 優先日 平成22年12月28日(2010.12.28)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004444
 J X 日鉱日石エネルギー株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100129403
 弁理士 増井 裕士
 (72) 発明者 柳川 真一朗
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 J
 X 日鉱日石エネルギー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

10容量%留出温度が140 以上かつ90容量%留出温度が380 以下である原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造するための芳香族炭化水素製造用触媒であって、

結晶性アルミノシリケートと希土類元素とからなり、希土類元素含有量が元素換算で前記結晶性アルミノシリケートに対して0.1～10質量%であり、

定常状態において炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を20質量%以上の収率で製造することを特徴とする単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項2】

前記結晶性アルミノシリケートがリンを含有し、前記結晶性アルミノシリケートに含まれるリン含有量が、前記結晶性アルミノシリケートに対して0.1～3.5質量%であることを特徴とする請求項1に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項3】

10容量%留出温度が140 以上かつ90容量%留出温度が380 以下である原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造するための芳香族炭化水素製造用触媒であって、

結晶性アルミノシリケートとバインダーと希土類元素とを含有し、希土類元素含有量が元素換算では触媒重量に対して0.1～30質量%であり、

定常状態において炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を20質量%以上の収率で製造す

ることを特徴とする単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 4】

前記単環芳香族炭化水素製造用触媒がリンを含有し、当該リン含有量が、触媒重量に対して 0.1 ~ 10 質量%であることを特徴とする請求項 3 に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 5】

前記単環芳香族炭化水素製造用触媒が、ガリウムおよび/または亜鉛を含むことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 6】

前記単環芳香族炭化水素製造用触媒において、ガリウムおよび/または亜鉛含有量が、前記結晶性アルミノシリケートに対して 0.05 ~ 2 質量%であることを特徴とする請求項 5 に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

10

【請求項 7】

前記単環芳香族炭化水素製造用触媒において、ガリウムおよび/または亜鉛含有量が、触媒重量に対して 0.02 ~ 2 質量%であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 8】

前記希土類元素は、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウムおよびジスプロシウムからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

20

【請求項 9】

前記希土類元素は、ランタンまたはセリウムであることを特徴とする請求項 8 に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 10】

前記結晶性アルミノシリケートが、中細孔ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 11】

前記結晶性アルミノシリケートが、MFI 型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項 12】

10 容量% 留出温度が 140 以上かつ 90 容量% 留出温度が 380 以下である原料油を、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法。

30

【請求項 13】

前記原料油が、流動接触分解装置で生成する分解軽油を含むことを特徴とする請求項 12 に記載の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法。

【請求項 14】

流動床反応装置にて前記原料油を前記単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする請求項 12 または 13 に記載の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法に関する。

本願は、2010 年 12 月 28 日に、日本に出願された特願 2010 - 294184 号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

流動接触分解装置で生成する分解軽油であるライトサイクル油（以下、「LCO」とい

50

う。)は、多環芳香族炭化水素を多く含み、軽油または重油として利用されていた。しかし、近年、ＬＣＯから、高オクタン価ガソリン基材や石油化学原料として利用でき、付加価値の高い炭素数６～８の単環芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）を得ることが検討されている。

例えば、特許文献１～３では、ゼオライト触媒を用いて、ＬＣＯ等に多く含まれる多環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素を製造する方法が提案されている。

しかしながら、特許文献１～３に記載の触媒を用いた炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造では、反応初期での炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の収率が十分に高いとは言えなかった。また、定常状態での炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の収率は低かった。

10

【０００３】

ところで、多環芳香族炭化水素を含む重質の原料油から単環芳香族炭化水素を製造する際には、触媒上に炭素質が多く析出し、活性低下が速いため、炭素質を除去する触媒再生を高頻度で行う必要がある。また、効率的に反応－触媒再生を繰り返すプロセスである循環流動床を採用する場合には、触媒再生温度を反応温度より高温にする必要があり、触媒の温度環境はより厳しくなる。

このような厳しい条件下において、触媒としてゼオライト触媒を用いる場合には、触媒の水熱劣化が進行して定常状態での単環芳香族炭化水素の収率が低くなるため、触媒の水熱安定性の向上が求められる。しかし、特許文献１～３に記載のゼオライト触媒では、水熱安定性を向上させる対策が採られておらず、実用的な利用価値は低いものであった。

20

【０００４】

水熱安定性を向上させる方法としては、Ｓｉ／Ａｌ比が高いゼオライトを用いる方法、ＵＳＹ型ゼオライトのように予め触媒を水熱処理して安定化させる方法、ゼオライトにリンを添加する方法、ゼオライトに希土類金属を添加する方法、ゼオライト合成時の構造規定剤を改良する方法などが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開平３－２１２８号公報

【特許文献２】特開平３－５２９９３号公報

30

【特許文献３】特開平３－２６７９１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、反応初期だけでなく、定常状態においても多環芳香族炭化水素を含む原料油から高い収率で炭素数６～８の単環芳香族炭化水素を製造できる単環芳香族炭化水素製造用触媒および単環芳香族炭化水素の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

[１] １０容量％留出温度が１４０ 以上かつ９０容量％留出温度が３８０ 以下である原料油から炭素数６～８の単環芳香族炭化水素を製造するための芳香族炭化水素製造用触媒であって、

40

結晶性アルミノシリケートと希土類元素とを含有し、希土類元素含有量が元素換算で前記結晶性アルミノシリケートに対して０．１～１０質量％であることを特徴とする単環芳香族炭化水素製造用触媒。

[２] １０容量％留出温度が１４０ 以上かつ９０容量％留出温度が３８０ 以下である原料油から炭素数６～８の単環芳香族炭化水素を製造するための芳香族炭化水素製造用触媒であって、

結晶性アルミノシリケートとバインダーと希土類元素とを含有し、希土類元素含有量が元素換算では触媒重量に対して０．１～３０質量％であることを特徴とする単環芳香族炭

50

化水素製造用触媒。

〔 3 〕前記単環芳香族炭化水素製造用触媒が、ガリウムおよび／または亜鉛を含むことを特徴とする〔 1 〕または〔 2 〕に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

〔 4 〕前記単環芳香族炭化水素製造用触媒において、ガリウムおよび／または亜鉛含有量が、前記結晶性アルミノシリケートに対して 0.05 ～ 2 質量％であることを特徴とする〔 3 〕に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

〔 5 〕前記単環芳香族炭化水素製造用触媒において、ガリウムおよび／または亜鉛含有量が、触媒重量に対して 0.02 ～ 2 質量％であることを特徴とする〔 3 〕または〔 4 〕に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

〔 6 〕前記結晶性アルミノシリケートがリンを含有し、前記結晶性アルミノシリケートに含まれるリン含有量が、前記結晶性アルミノシリケートに対して 0.1 ～ 3.5 質量％であることを特徴とする〔 1 〕から〔 5 〕のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

10

〔 7 〕前記単環芳香族炭化水素製造用触媒がリンを含有し、当該リン含有量が、触媒重量に対して 0.1 ～ 10 質量％であることを特徴とする〔 1 〕から〔 6 〕に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

〔 8 〕前記希土類元素は、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウムおよびジスプロシウムからなる群より選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする〔 1 〕から〔 7 〕のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

〔 9 〕前記結晶性アルミノシリケートが、中細孔ゼオライトであることを特徴とする〔 1 〕から〔 8 〕のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

20

〔 10 〕前記結晶性アルミノシリケートが、MFI 型ゼオライトであることを特徴とする〔 1 〕から〔 9 〕のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

〔 11 〕10 容量％留出温度が 140 以上かつ 90 容量％留出温度が 380 以下である原料油を、〔 1 〕から〔 10 〕のいずれか一項に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法。

〔 12 〕前記原料油が、流動接触分解装置で生成する分解軽油を含むことを特徴とする〔 11 〕に記載の炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法。

〔 13 〕流動床反応装置にて前記原料油を前記単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させることを特徴とする〔 11 〕または〔 12 〕に記載の炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法。

30

【発明の効果】

【0008】

本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒および炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法によれば、多環芳香族炭化水素を含む原料油から高い収率で炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素を製造できる。しかも、定常状態においても炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素の収率は高い。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒および炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法の一実施形態を示す。

40

【0010】

第 1 の実施形態：

(単環芳香族炭化水素製造用触媒)

第 1 の実施形態の単環芳香族炭化水素製造用触媒(以下、「触媒」と略す。)は、多環芳香族炭化水素および飽和炭化水素を含む原料油から炭素数 6 ～ 8 の単環芳香族炭化水素(以下、「単環芳香族炭化水素」と略す。)を製造するためのものであり、結晶性アルミノシリケートと希土類元素とを含有する。

【0011】

〔結晶性アルミノシリケート〕

50

結晶性アルミノシリケートとしては、特に限定されないが、例えば、ペンタシル型ゼオライト、中細孔ゼオライトが好ましい。中細孔ゼオライトとしては、MFI、MEL、TON、MTT、MRE、FER、AEL、EUOタイプの結晶構造のゼオライトがより好ましく、単環芳香族炭化水素の収率がより高くなることから、MFI型および/またはMEL型の結晶構造のゼオライトが特に好ましい。

MFI型、MEL型等のゼオライトは、The Structure Commission of the International Zeolite Associationにより公表された種類の公知ゼオライト構造型に属する(Atlas of Zeolite Structure Types, W.M. Meiyer and D. H. Olson (1978). Distributed by Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, USA)。

10

触媒における結晶性アルミノシリケートの含有量は、触媒全体を100質量%とした際の10~100質量%が好ましく、60~100質量%がより好ましく、70~100質量%がさらに好ましく、90~100質量%が特に好ましい。結晶性アルミノシリケートの含有量が10質量%以上であれば、十分に高い触媒活性が得られる。

結晶性アルミノシリケートは、単環芳香族炭化水素の収率向上の点で、ケイ素とアルミニウムのモル比率(Si/Al比)が10以上、500以下であることが好ましく、上限は300以下がより好ましく、250以下がさらに好ましい。結晶性アルミノシリケートのSi/Al比が500を超えると、単環芳香族炭化水素の収率が低くなるため好ましくない。

20

【0012】

[希土類元素]

本実施形態の触媒における希土類元素の形態としては、結晶性アルミノシリケートの格子骨格内に希土類元素が組み込まれたもの、結晶性アルミノシリケートに希土類元素が含有されたもの、その両方を含んだものが挙げられる。

結晶性アルミノシリケートの格子骨格内に希土類元素が組み込まれたものは、 SiO_4 、 AlO_4 および希土類元素構造が骨格中において四面体配位をとる構造を有する。また、結晶性アルミノシリケートの格子骨格内に希土類元素が組み込まれたものは、例えば、結晶性アルミノシリケートと希土類化合物を含有する水溶液とを混合させることにより、結晶性アルミノシリケートの骨格内の一部を希土類元素と置き換えるイオン交換法、ゼオライト合成時に希土類元素を含有した結晶促進剤を用いる方法等が挙げられる。

30

結晶性アルミノシリケートに希土類元素が含有されたものは、結晶性アルミノシリケートが希土類元素をイオン交換法、含浸法等の公知の方法によって含有したものである。その際に用いる希土類元素源としては、特に限定されないが、希土類元素を含有する硝酸水溶液や希土類元素の金属塩を含有する水溶液などを任意の濃度で水に溶解させて調製したもの等が挙げられる。

【0013】

本実施形態の触媒における結晶性アルミノシリケートに含有された希土類元素の含有量は、結晶性アルミノシリケートの総質量を100質量%とした場合、元素換算で0.1~10質量%である。さらには、上限は9質量%以下であることが好ましく、8質量%以下がより好ましい。結晶性アルミノシリケートに含有された希土類元素の含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、10質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

40

【0014】

本実施形態の触媒における希土類元素は、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ガドリニウム(Gd)およびジスプロシウム(Dy)からなる群より選択される少なくとも1種であり、これらを単独また組み合わせて用いることができる。これら希土類元素のうち、セリウム(Ce)およびランタン(La)がより好ましい。

【0015】

50

〔リン〕

本実施形態の触媒は、結晶性アルミノシリケートにリンが含有されていてもよい。本実施形態の触媒における結晶性アルミノシリケートに含有されたリンの含有量は、結晶性アルミノシリケートの総質量を100質量%とした場合、0.1～3.5質量%であることが好ましい。さらには、下限は0.2質量%以上がより好ましく、上限は3.0質量%以下であることがより好ましく、2.8質量%以下が特に好ましい。結晶性アルミノシリケートに含有されたリンの含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、3.5質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

【0016】

10

本実施形態の触媒にリンを含有させる方法としては特に限定されないが、例えば、イオン交換法、含浸法等により、結晶性アルミノシリケート、結晶性アルミノガロシリケート、または結晶性アルミノジンコシリケートにリン化合物を含有させて結晶性アルミノシリケートにリンを担持する方法、ゼオライト合成時にリン化合物を含有させて結晶性アルミノシリケートの骨格内の一部をリンと置き換える方法、ゼオライト合成時にリンを含有した結晶促進剤を用いる方法、などが挙げられる。その際に用いるリン酸イオン含有水溶液は特に限定されないが、リン酸、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウムおよびその他の水溶性リン酸塩などを任意の濃度で水に溶解させて調製したものを好ましく使用できる。

【0017】

20

〔ガリウム、亜鉛〕

本実施形態の触媒は、ガリウムおよび/または亜鉛を含有してもよい。本実施形態の触媒におけるガリウムおよび/または亜鉛含有の形態としては、結晶性アルミノシリケートの格子骨格内にガリウムまたは亜鉛が組み込まれたもの（結晶性アルミノガロシリケートおよび/または結晶性アルミノジンコシリケート）、結晶性アルミノシリケートにガリウムが担持されたもの（ガリウム担持結晶性アルミノシリケート）および/または結晶性アルミノシリケートに亜鉛が担持されたもの（亜鉛担持結晶性アルミノシリケート）、その両方を含んだものが挙げられる。

結晶性アルミノガロシリケートは、 SiO_4 、 AlO_4 および GaO_4 構造が骨格中において四面体配位をとる構造有し、結晶性アルミノジンコシリケートは、 SiO_4 、 AlO_4 および ZnO_4 構造が骨格中において四面体配位をとる構造を有する。また、結晶性アルミノガロシリケートおよび/または結晶性アルミノジンコシリケートは、例えば、水熱合成によるゲル結晶化、結晶性アルミノシリケートの格子骨格中にガリウムおよび/または亜鉛を挿入する方法、または結晶性アルミノガロシリケートおよび/または結晶性アルミノジンコシリケートの格子骨格中にアルミニウムを挿入する方法により得られる。

30

ガリウム担持結晶性アルミノシリケートおよび/または亜鉛担持結晶性アルミノシリケートは、結晶性アルミノシリケートにガリウムおよび/または亜鉛をイオン交換法、含浸法等の公知の方法によって担持したものである。その際に用いるガリウム源または亜鉛源としては、特に限定されないが、硝酸ガリウム、塩化ガリウム等のガリウム塩、酸化ガリウム等、または硝酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛塩、酸化亜鉛等が挙げられる。

40

【0018】

本実施形態の触媒におけるガリウムおよび/または亜鉛の含有量は、触媒における結晶性アルミノシリケートの総質量を100質量%とした場合、0.05～2.0質量%であることが好ましい。さらには、下限は0.1質量%以上がより好ましく、上限は1.6質量%以下であることがより好ましく、1.0質量%以下が特に好ましい。触媒における結晶性アルミノシリケートに担持されたガリウムおよび/または亜鉛の含有量が0.05質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、2.0質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

本実施形態の触媒におけるガリウムおよび/または亜鉛の含有量は、触媒の総質量を100質量%とした場合、0.02～2質量%であることが好ましい。さらには、下限は0

50

、0.5質量%以上がより好ましい。また、上限は1.6質量%以下であることがより好ましく、1.2質量%以下が特に好ましい。触媒に含まれるガリウムおよび/または亜鉛の含有量が、触媒の総質量を100質量%とした場合に0.02質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、2質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

【0019】

本実施形態の触媒は、ガリウム、亜鉛をおのおの単独で含有する触媒であっても、両方含有する触媒であっても構わない。また、ガリウムおよび/または亜鉛に加え、さらにその他の金属を含有しても構わない。

【0020】

本実施形態の触媒は、上記のように希土類元素やリンを含有する結晶性アルミノシリケート、結晶性アルミノガロシリケート、結晶性アルミノジンコシリケート、または、希土類元素と、ガリウム/亜鉛およびリンとを含有する結晶性アルミノシリケートを焼成（焼成温度300～900）することにより得られる。

【0021】

第2の実施形態：

（単環芳香族炭化水素製造用触媒）

第2の実施形態の単環芳香族炭化水素製造用触媒（以下、「触媒」と略す。）は、多環芳香族炭化水素および飽和炭化水素を含む原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素（以下、「単環芳香族炭化水素」と略す。）を製造するためのものであり、結晶性アルミ

【0022】

〔結晶性アルミノシリケート〕

本実施形態の結晶性アルミノシリケートとしては、第1の実施形態と同様の結晶性アルミノシリケートを用いることができる。

触媒における結晶性アルミノシリケートの含有量は、触媒全体を100質量%とした際の10～95質量%が好ましく、20～80質量%がより好ましく、25～70質量%がさらに好ましく、35～60質量%がさらにより好ましい。結晶性アルミノシリケートの含有量が10質量%以上かつ95質量%以下であれば、十分に高い触媒活性が得られる。

結晶性アルミノシリケートにおける、ケイ素とアルミニウムのモル比率（Si/Al比）は、第1の実施形態と同様であるとよい。

【0023】

〔希土類元素〕

本実施形態の希土類元素としては、第1の実施形態と同様の希土類元素を用いることができる。

希土類元素の形態としては、第1の実施形態と同様に結晶性アルミノシリケートの格子骨格内に希土類元素が組み込まれたもの、結晶性アルミノシリケートに希土類元素が含有されたもの、その両方を含んだものが挙げられる。

【0024】

バインダー（無機酸化物等）を含有する本実施形態の触媒における希土類元素含有量は、元素換算で触媒重量に対して0.1～30質量%である。さらには、上限は25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。触媒全重量に対する希土類元素含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、30質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

【0025】

〔バインダー〕

本実施形態のバインダーとしては無機酸化物を挙げることができ、具体的にはシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、あるいは、それらの混合物などを挙げることができる。中でも、シリカ、アルミナが特に好ましい。触媒はバインダーを含有することにより、成形性の向上や強度の向上が達成され、長期間の使用に耐えうることが可能となる。また

10

20

30

40

50

流動床で用いる場合は、流動性の向上などのために不可欠である。

触媒に含有されるバインダー量は、触媒の総質量を100質量%とした場合、5～90質量%であることが好ましく、10～80質量%であることがより好ましく、25～75質量%であることがさらに好ましい。

バインダーは必要に応じて、希土類元素、リンを含むものを用いることができる。

【0026】

[リン]

本実施形態の触媒は、第1の実施形態と同様に、結晶性アルミノシリケートにリンが含有されていてもよい。

【0027】

触媒がバインダー含有する本実施形態では、リン含有量は触媒全重量に対して0.1～10質量%であることが好ましく、さらには、下限は0.5質量%以上がより好ましく、上限は9質量%以下であることがより好ましく、8質量%以下が特に好ましい。触媒全重量に対するリンの含有量が0.1質量%以上であることで、経時的な単環芳香族炭化水素の収率低下を防止でき、10質量%以下であることで、単環芳香族炭化水素の収率を高くできる。

【0028】

[ガリウム、亜鉛]

本実施形態の触媒は、第1の実施形態と同様の形態の、ガリウムおよび/または亜鉛を含有してもよい。

本実施形態の触媒は、ガリウム、亜鉛をおのおの単独で含有する触媒であっても、両方含有する触媒であっても構わない。また、ガリウムおよび/または亜鉛に加え、さらにその他の金属を含有しても構わない。

本実施形態の触媒における、ガリウムおよび/または亜鉛の含有量は、第1の実施形態と同様であるとよい。

【0029】

触媒がバインダー含有する本実施形態では、バインダーと結晶性アルミノシリケートを混合した後に、必要に応じて、ガリウムおよび/または亜鉛、希土類元素、リンを添加して製造してもよい。また、触媒がバインダー含有する本実施形態では、バインダーとガリウムおよび/または亜鉛担持結晶性アルミノシリケートとを混合した後、またはバインダーと結晶性アルミノガロシリケートおよび/または結晶性アルミノジンコシリケートとを混合した後に希土類元素、リンを添加して製造してもよい。

【0030】

本実施形態の触媒は、上記のように希土類元素やリンを含有する結晶性アルミノシリケート、結晶性アルミノガロシリケート、結晶性アルミノジンコシリケート、または、希土類元素と、ガリウム/亜鉛およびリンとを含有する結晶性アルミノシリケートを含有するゼオライトスラリーとバインダーとの混合物を焼成(焼成温度300～900)することにより得られる。

【0031】

[形状]

第1の実施形態及び第2の実施形態に関わる触媒は、反応形式に応じて、例えば、粉末状、粒状、ペレット状等にされる。

例えば、流動床の場合には粉末状にされ、固定床の場合には粒状またはペレット状にされる。流動床で用いる触媒の平均粒子径は30～180μmが好ましく、50～100μmがより好ましい。また、流動床で用いる触媒のかさ密度は0.4～1.8g/ccが好ましく、0.5～1.0g/ccがより好ましい。

なお、平均粒子径はふるいによる分級によって得た粒径分布において50質量%となる粒径を表し、かさ密度はJIS規格R9301-2-3の方法により測定した値である。

粒状またはペレット状の触媒を得る場合には、必要に応じて、結晶性アルミノシリケートまたは触媒にバインダー等として不活性な酸化物を配合した後、各種成型機を用いて成

10

20

30

40

50

型すればよい。

なお、第2の実施形態に関わる触媒は、反応形式を特に限定するものではないが、流動床で用いられることが好ましい。

【0032】

(単環芳香族炭化水素の製造方法)

第1の実施形態及び第2の実施形態に関わる単環芳香族炭化水素の製造方法は、原料油を上記各実施形態で得られた触媒それぞれに接触させて、反応させる方法である。

本反応は、原料油と触媒の酸点とを接触させることにより、分解、脱水素、環化、水素移行等の様々な反応を起こさせ、多環芳香族炭化水素を開環させて、単環芳香族炭化水素に転換する方法である。

【0033】

[原料油]

本実施形態で使用される原料油は、10容量%留出温度が140 以上かつ90容量%留出温度が380 以下の油である。10容量%留出温度が140 未満の油では、軽質のものからBTXを製造することになり、本実施形態の主旨にそぐわなくなるため、140 以上が好ましく、150 以上がより好ましい。また、原料油の90容量%留出温度が380 を超える原料油を用いた場合も、触媒上へのコーク堆積量が増大して、触媒活性の急激な低下を引き起こす傾向にあるため、原料油の90容量%留出温度は380 以下が好ましく、360 以下がより好ましい。

なお、ここでいう10容量%留出温度、90容量%留出温度、終点は、JIS K2254「石油製品 - 蒸留試験方法」に準拠して測定される値である。

10容量%留出温度が140 以上かつ90容量%留出温度が380 以下の原料油としては、例えば、流動接触分解装置で生成する分解軽油(LCO)、石炭液化油、重質油水素化分解精製油、直留灯油、直留軽油、コーカー灯油、コーカー軽油およびオイルサンド水素化分解精製油などが挙げられ、流動接触分解装置で生成する分解軽油(LCO)を含むことがより好ましい。

また、原料油中に多環芳香族炭化水素が多く含まれると炭素数6~8の単環芳香族炭化水素収率が低下するため、原料油中の多環芳香族炭化水素の含有量(多環芳香族分)は50容量%以下が好ましく、30容量%以下であることがより好ましい。

なお、ここでいう多環芳香族分とは、JPI-5S-49「石油製品 - 炭化水素タイプ試験方法 - 高速液体クロマトグラフ法」に準拠して測定される2環芳香族炭化水素含有量(2環芳香族分)および、3環以上の芳香族炭化水素含有量(3環以上の芳香族分)の合計値を意味する。

【0034】

[反応形式]

原料油を触媒と接触、反応させる際の反応形式としては、固定床、移動床、流動床等が挙げられる。本実施形態においては、重質分を原料とするため、触媒に付着したコーク分を連続的に除去可能で、かつ、安定的に反応を行うことができる流動床が好ましく、反応器と再生器との間を触媒が循環し、連続的に反応 - 再生を繰り返すことができる、連続再生式流動床が特に好ましい。触媒と接触する際の原料油は、気相状態であることが好ましい。

また、原料は、必要に応じてガスによって希釈してもよい。また、未反応原料が生じた場合は必要に応じてリサイクルしてもよい。

【0035】

[反応温度]

原料油を触媒と接触、反応させる際の反応温度は、特に制限されないが、350~700 が好ましい。下限は、十分な反応活性が得られることから、450 以上がより好ましい。一方、上限は、エネルギー的に有利である上に、容易に触媒を再生できるため、650 以下がより好ましい。

【0036】

〔反応圧力〕

原料油を触媒と接触、反応させる際の反応圧力は、1.5 MPa G以下とすることが好ましく、1.0 MPa G以下とすることがより好ましい。反応圧力が1.5 MPa G以下であれば、軽質ガスの副生を防止できる上に、反応装置の耐圧性を低くできる。反応圧力の下限値は特に限定されないが、コストなどの観点から常圧以上が好ましい。

【0037】

〔接触時間〕

原料油と触媒との接触時間は、実質的に所望する反応が進行すれば特に制限はされないが、例えば、触媒上のガス通過時間で1～300秒が好ましく、さらに下限は5秒以上、上限は150秒以下がより好ましい。接触時間が1秒以上であれば、確実に反応させることができ、接触時間が300秒以下であれば、コーキング等による触媒への炭素質の蓄積を抑制できる。または分解による軽質ガスの発生量を抑制できる。

10

【0038】

本実施形態の単環芳香族炭化水素の製造方法では、原料油と触媒の酸点とを接触させることにより、分解、脱水素、環化、水素移行等の様々な反応により、多環芳香族炭化水素を開環させて単環芳香族炭化水素を得る。

本実施形態では、反応初期での単環芳香族炭化水素の収率が25質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、35質量%以上であることがさらに好ましい。

また、定常状態での単環芳香族炭化水素の収率が20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましい。

20

反応初期での単環芳香族炭化水素の収率が25質量%未満、定常状態での単環芳香族炭化水素の収率が20質量%未満であると、生成物中の単環芳香族炭化水素濃度が低く、回収効率が低下するので好ましくない。

【0039】

以上説明した本実施形態の製造方法では、上述した触媒を用いるため、反応初期および定常状態のいずれにおいても高い収率で単環芳香族炭化水素を製造できる。

【実施例】

【0040】

30

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0041】

<触媒の調製>

(実施例1)

MFI構造でケイ素/アルミニウムのモル比率(Si/Al比)が35のプロトン型結晶性アルミノシリケート30gに、2.5質量%(結晶性アルミノシリケート総質量を100質量%とした値)のセリウムが含有されるように硝酸セリウム(III)水溶液を浸漬し、80℃に加熱して攪拌することで、セリウムイオンとアルミニウムのプロトンとをイオン交換させた後、120℃で乾燥させた。その後、空気流通下、780℃で3時間焼成して、セリウム含有結晶性アルミノシリケートからなる触媒を得た。

40

得られた触媒に39.2 MPa(400 kgf)の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20～28メッシュ(平均粒子径0.65～0.85 mm)のサイズに揃えて、粒状体の触媒1(以下、「粒状化触媒1」という。)を得た。粒状化触媒1のSi/Al比は35、セリウム含有量(触媒全量基準)は2.5質量%であった。

【0042】

(実施例2)

MFI構造でケイ素/アルミニウムのモル比率(Si/Al比)が35のプロトン型結晶性アルミノシリケート30gに、5質量%(結晶性アルミノシリケート総質量を100質量%とした値)のセリウムが含有されるようにした以外は実施例1と同様にして、セリ

50

ウム含有結晶性アルミノシリケートからなる粒状体の触媒 2 (以下、「粒状化触媒 2」という。)を得た。粒状化触媒 2 の Si / Al 比は 3.5、セリウム含有量 (触媒全量基準) は 5 質量%であった。

【0043】

(実施例 3)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 3.5 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、2.4 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のランタンが含有されるように、硝酸ランタン (III) 水溶液を浸漬し、80℃ に加熱して攪拌することで、ランタニオンとアルミニウムのプロトンとをイオン交換させた後、120℃ で乾燥させた。その後、空気流通下、780℃ で 3 時間焼成して、ランタン含有結晶性アルミノシリケートからなる触媒を得た。その後、実施例 1 と同様に打錠成型し、粒状体の触媒 3 (以下、「粒状化触媒 3」という。)を得た。粒状化触媒 3 の Si / Al 比は 3.5、ランタン含有量 (触媒全量基準) は 2.4 質量%であった。

【0044】

(実施例 4)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 3.5 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、4.8 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のランタンが含有されるようにした以外は実施例 3 と同様にして、ランタン含有結晶性アルミノシリケートからなる粒状体の触媒 4 (以下、「粒状化触媒 4」という。)を得た。粒状化触媒 4 の Si / Al 比は 3.5、ランタン含有量 (触媒全量基準) は 4.8 質量%であった。

【0045】

(実施例 5)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 3.5 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、1 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のセリウムが含有されるようにし、120℃ で乾燥させた。その後、空気流通下、780℃ で 3 時間焼成して、セリウム含有結晶性アルミノシリケートを得た。

得られたセリウム含有結晶性アルミノシリケート 31 g に、0.7 質量% のリン (触媒全重量を 100 質量%とした値) が含有されるようにリン酸水素二アンモニウム水溶液 30 g を含浸させ、120℃ で乾燥させた。その後、空気流通下、780℃ で 3 時間焼成して、結晶性アルミノシリケートとセリウムとリンとを含有する触媒を得た。

得られた触媒に 39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュ (平均粒子径 0.65 ~ 0.85 mm) のサイズに揃えて、粒状体の触媒 5 (以下、「粒状化触媒 5」という。)を得た。粒状化触媒 5 の Si / Al 比は 3.5、セリウム含有量 (触媒全量基準) は 1 質量%、リン含有量は (触媒全量基準) は 0.7 質量%であった。

【0046】

(実施例 6)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 1.5 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、5.8 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のセリウムが含有されるようにした以外は実施例 1 と同様にして、セリウム含有結晶性アルミノシリケートからなる粒状体の触媒 6 (以下、「粒状化触媒 6」という。)を得た。粒状化触媒 6 の Si / Al 比は 1.5、セリウム含有量 (触媒全量基準) は 5.8 質量%であった。

【0047】

(実施例 7)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 1.5 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、5.6 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のランタンが含有されるようにした以外は実施例 3 と同様にして、

ランタン含有結晶性アルミノシリケートからなる粒状体の触媒 7 (以下、「粒状化触媒 7」という。)を得た。粒状化触媒 7 の Si / Al 比は 15、ランタン含有量 (触媒全量基準) は 5.6 質量%であった。

【0048】

(実施例 8)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 200 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、0.43 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のセリウムが含有されるようにした以外は実施例 1 と同様にして、セリウム含有結晶性アルミノシリケートからなる粒状体の触媒 8 (以下、「粒状化触媒 8」という。)を得た。粒状化触媒 8 の Si / Al 比は 200、セリウム含有量 (触媒全量基準) は 0.43 質量%であった。

10

【0049】

(実施例 9)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 35 のプロトン型結晶性アルミノシリケート 30 g に、2.5 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のセリウムが含有されるようにし、120 で乾燥させた。その後、空気流通下、780 で 3 時間焼成して、セリウム含有結晶性アルミノシリケートを得た。

得られたセリウム含有結晶性アルミノシリケート 32.5 g に、0.2 質量%のガリウム (触媒全重量を 100 質量%とした値) が含有されるように硝酸ガリウム水溶液 31 g を含浸させ、120 で乾燥させた。その後、空気流通下、780 で 3 時間焼成して、結晶性アルミノシリケートとセリウムとガリウムとを含有する触媒を得た。

20

得られた触媒に 39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュ (平均粒子径 0.65 ~ 0.85 mm) のサイズに揃えて、粒状体の触媒 9 (以下、「粒状化触媒 9」という。)を得た。粒状化触媒 9 の Si / Al 比は 35、ガリウム含有量 (触媒全量基準) は 0.2 質量%、セリウム含有量 (触媒全量基準) は 2.5 質量%であった。

【0050】

(実施例 10)

希硫酸に硅酸ナトリウム (J ケイ酸ソーダ 3 号、 SiO_2 : 28 ~ 30 質量%、Na : 9 ~ 10 質量%、残部水、日本化学工業 (株) 製) 104 g と純水の混合溶液を滴下し、バインダーとしてシリカゾル水溶液 (SiO_2 濃度 10.2%) を調製した。一方、実施例 1 で調製した結晶性アルミノシリケートとセリウムとを含有する触媒 20.0 g に蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液 292 g を混合し、さらに硝酸セリウム (III) 水溶液を 4 質量%のセリウム (触媒全重量を 100 質量%とした値) が含有されるように、硝酸セリウム (III) 水溶液 200 g を添加し、調製したスラリーを 250 で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、600 で 3 時間焼成し、平均粒子径が 85 μm 、かさ密度が 0.76 g/cc であるシリカバインダーを含有する粉末状の触媒 1 (以下、「粉末状触媒 1」という。)を得た。

30

また、粉末状触媒 1 のセリウム含有量 (触媒全量基準) は 5 質量%であった。

40

【0051】

(実施例 11)

希硫酸に硅酸ナトリウム (J ケイ酸ソーダ 3 号、 SiO_2 : 28 ~ 30 質量%、Na : 9 ~ 10 質量%、残部水、日本化学工業 (株) 製) 105 g と純水の混合溶液を滴下し、バインダーとしてシリカゾル水溶液 (SiO_2 濃度 10.2%) を調製した。一方、実施例 3 で調製した結晶性アルミノシリケートとランタンとを含有する触媒 19.8 g に蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液 298 g を混合し、さらに硝酸ランタン (III) 水溶液を 4 質量%のランタン (触媒全重量を 100 質量%とした値) が含有されるように、硝酸ランタン (III) 水溶液 19.8 g を添加し、調製したスラリーを 250 で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、

50

600 で3時間焼成し、平均粒子径が $84\mu\text{m}$ 、かさ密度が 0.75g/cc であるシリカバインダーを含有する粉末状の触媒2（以下、「粉末状触媒2」という。）を得た。

また、粉末状触媒2のランタン含有量（触媒全量基準）は5質量%であった。

【0052】

（実施例12）

希硫酸に硅酸ナトリウム（Jケイ酸ソーダ3号、 SiO_2 ：28～30質量%、Na：9～10質量%、残部水、日本化学工業（株）製）105gと純水の混合溶液を滴下し、バインダーとしてシリカゾル水溶液（ SiO_2 濃度10.2%）を調製した。一方、実施例1で調製した結晶性アルミノシリケートとセリウムとを含有する触媒20.2gに蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液296gを混合し、さらに硝酸セリウム（III）水溶液を24質量%のセリウム（触媒全重量を100質量%とした値）が含有されるように、硝酸セリウム（III）水溶液200gを添加し、調製したスラリーを250で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、600で3時間焼成し、平均粒子径が $85\mu\text{m}$ 、かさ密度が 0.76g/cc であるシリカバインダーを含有する粉末状の触媒3（以下、「粉末状触媒3」という。）を得た。

10

また、粉末状触媒3のセリウム含有量（触媒全量基準）は25質量%であった。

【0053】

（実施例13）

希硫酸に硅酸ナトリウム（Jケイ酸ソーダ3号、 SiO_2 ：28～30質量%、Na：9～10質量%、残部水、日本化学工業（株）製）108gと純水の混合溶液を滴下し、バインダーとしてシリカゾル水溶液（ SiO_2 濃度10.2%）を調製した。一方、実施例3で調製した結晶性アルミノシリケートとランタンとを含有する触媒20.7gに蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液294gを混合し、さらに硝酸ランタン（III）水溶液を24質量%のランタン（触媒全重量を100質量%とした値）が含有されるように、硝酸ランタン（III）水溶液200gを添加し、調製したスラリーを250で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、600で3時間焼成し、平均粒子径が $84\mu\text{m}$ 、かさ密度が 0.75g/cc であるシリカバインダーを含有する粉末状の触媒4（以下、「粉末状触媒4」という。）を得た。

20

30

また、粉末状触媒4のランタン含有量（触媒全量基準）は25質量%であった。

【0054】

（実施例14）

希硫酸に硅酸ナトリウム（Jケイ酸ソーダ3号、 SiO_2 ：28～30質量%、Na：9～10質量%、残部水、日本化学工業（株）製）106gと純水の混合溶液を滴下し、バインダーとしてシリカゾル水溶液（ SiO_2 濃度10.2%）を調製した。一方、実施例5で調製した結晶性アルミノシリケート、セリウムとリンとを含有する触媒20.2gに蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液300gを混合し、さらに硝酸セリウム（III）水溶液を19.6質量%のセリウム（触媒全重量を100質量%とした値）が含有されるように、硝酸セリウム（III）水溶液200gを添加するとともに、0.42質量%のリン（触媒全重量を100質量%とした値）が含有されるように、リン酸二水素アンモニウム水溶液30gを添加し、調製したスラリーを250で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、600で3時間焼成し、平均粒子径が $85\mu\text{m}$ 、かさ密度が 0.75g/cc であるシリカバインダーを含有する粉末状の触媒5（以下、「粉末状触媒5」という。）を得た。

40

また、粉末状触媒5のセリウム含有量（触媒全量基準）は20質量%、リン含有量（触媒全量基準）は0.7質量%であった。

【0055】

（比較例1）

MFI構造でケイ素／アルミニウムのモル比率（Si／Al比）が35のプロトン型結

50

晶性アルミノシリケート 30 g に、12 質量% (結晶性アルミノシリケート総質量を 100 質量%とした値) のセリウムが含有されるようにした以外は実施例 1 と同様に、セリウム担持結晶性アルミノシリケートからなる粒状体の触媒 10 (以下、「粒状化触媒 10」という。)を得た。粒状化触媒 10 の Si / Al 比は 35、セリウム含有量 (触媒全量基準) は 12 質量%であった。また、結晶性アルミノシリケートに対するセリウム含有量 (元素換算) も 12 質量%であった。

【0056】

(比較例 2)

MFI 構造でケイ素 / アルミニウムのモル比率 (Si / Al 比) が 35 のプロトン型結晶性アルミノシリケートを、粒状体の触媒 11 (以下、「粒状化触媒 11」という。)とした。

【0057】

(比較例 3)

希硫酸に硅酸ナトリウム (J ケイ酸ソーダ 3 号、 SiO_2 : 28 ~ 30 質量%、Na : 9 ~ 10 質量%、残部水、日本化学工業 (株) 製) 110 g と純水の混合溶液を滴下し、バインダーとしてシリカゾル水溶液 (SiO_2 濃度 10.2 %) を調製した。一方、実施例 1 で調製した結晶性アルミノシリケートとセリウムとを含有する触媒 20.7 g に蒸留水を加え、ゼオライトスラリーを調製した。上記のゼオライトスラリーとシリカゾル水溶液 302 g を混合し、さらに硝酸セリウム (III) 水溶液を 39 質量%のセリウム (触媒全重量を 100 質量%とした値) が含有されるように、硝酸セリウム (III) 水溶液 300 g を添加し、調製したスラリーを 250 で噴霧乾燥し、球形触媒を得た。その後、600 で 3 時間焼成し、平均粒子径が 88 μm 、かさ密度が 0.77 g / cc であるシリカバインダーを含有する粉末状の触媒 6 (以下、「粉末状触媒 6」という。)を得た。

また、粉末状触媒 6 のセリウム含有量 (触媒全量基準) は 40 質量%であった。

【0058】

< 評価 >

[反応初期の単環芳香族炭化水素収率の測定 : 評価 1]

得られた粒状化触媒 1 ~ 11 を用いて反応初期の触媒活性を、以下のように評価した。

粒状化触媒 (10 ml) を反応器に充填した流通式反応装置を用い、反応温度 : 550、反応圧力 : 0 MPa G の条件で、表 1 の性状を有する原料油を粒状化触媒と接触、反応させた。その際、原料油と粒状化触媒との接触時間が 7 秒となるように希釈剤として窒素を導入した。

この条件にて 30 分反応させて、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素を製造し、反応装置に直結された FID ガスクロマトグラフにより生成物の組成分析を行った。液体生成物は FID ガスクロマトグラフにより生成物の組成分析を行って、反応初期の単環芳香族炭化水素の収率を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【0059】

[擬似定常状態の単環芳香族炭化水素収率の測定 : 評価 2]

得られた粒状化触媒 1 ~ 11 を、各々、処理温度 650、処理時間 6 時間、水蒸気 100 質量%の環境下で水熱処理することにより、擬似的に水熱劣化させて、擬似定常状態の擬似劣化粒状化触媒 1 ~ 11 を得た。この水熱劣化させた触媒を用いることにより、擬似的な定常状態での単環芳香族炭化水素の収率を評価することができる。

上記擬似劣化粒状化触媒を粒状化触媒の代わりに各々用いた以外は評価 1 と同様に、原料油を反応させ、得られた生成物の組成分析を行って、単環芳香族炭化水素収率を測定した。測定結果を表 4 に示す。

【0060】

[反応初期の単環芳香族炭化水素収率の測定 : 評価 3]

得られた粉末状触媒 1 ~ 6 を用いて反応初期の触媒活性を、以下のように評価した。

粉末状触媒 (400 g) を反応器に充填した流通式反応装置を用い、反応温度 : 550

10

20

30

40

50

、反応圧力：0.1 MPa Gの条件で、表1の性状を有する原料油を粉末状触媒と接触、反応させた。その際、直径60 mmである反応管に粉末状触媒を充填した。原料油と粉末状触媒との接触時間が10秒となるように希釈剤として窒素を導入した。

この条件にて10分反応させて、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を製造し、反応装置に直結されたFIDガスクロマトグラフにより生成物の組成分析を行って、反応初期の単環芳香族炭化水素収率を測定した。測定結果を表3に示す。

【0061】

[擬似定常状態の単環芳香族炭化水素収率の測定：評価4]

粉末状触媒1～6を、処理温度650、処理時間6時間、水蒸気100質量%の環境下で水熱処理することにより、擬似的に水熱劣化させた擬似劣化粉末状触媒1～6を得た。

粉末状触媒1～6の代わりに擬似劣化粉末状触媒1～6を用いた以外は評価3と同様に、原料油と反応させ、得られた生成物の組成分析を行って水熱劣化後の単環芳香族炭化水素収率を測定した。測定結果を表5に示す。

【0062】

【表1】

原料性状				分析法
密度（測定温度15℃）		g/cm ³	0.908	JIS K 2249
動粘度（測定温度30℃）		mm ² /s	3.645	JIS K 2283
蒸留性状	初留点	℃	177.5	JIS K2254
	10 容量%留出温度	℃	226.5	
	50 容量%留出温度	℃	276.0	
	90 容量%留出温度	℃	350.0	
	終点	℃	377.0	
組成分析	飽和分	容量%	34	JPI-5S-49
	オレフィン分	容量%	8	
	全芳香族分	容量%	58	
	1環芳香族分	容量%	23	
	2環芳香族分	容量%	26	
	3環以上の芳香族分	容量%	9	

【0063】

【 0 0 6 4 】

	触媒	結晶性アルミ ノシリケートの Si/Al比	希土類 元素種	結晶性アルミノシリケー トに対する希土類元素 含有量※(質量%)	触媒重量に対する希 土類元素含有量※ (質量%)	触媒重量に対す るリン含有量 (質量%)	単環芳香族 炭化水素の収率 (質量%)
実施例1	粒状化触媒1	35	Ce	2.5	2.5	0	37
実施例2	粒状化触媒2	35	Ce	5	5	0	31
実施例3	粒状化触媒3	35	La	2.4	2.4	0	36
実施例4	粒状化触媒4	35	La	4.8	4.8	0	32
実施例5	粒状化触媒5	35	Ce	1	1	0.7	39
実施例6	粒状化触媒6	15	Ce	5.8	5.8	0	36
実施例7	粒状化触媒7	15	La	5.6	5.6	0	37
実施例8	粒状化触媒8	200	Ce	0.43	0.43	0	29
実施例9	粒状化触媒9	35	Ce	2.5	2.5	0	39
比較例1	粒状化触媒10	35	Ce	12	12	0	9
比較例2	粒状化触媒11	35	—	0	0	0	23

※希土類元素換算

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

【表 3】

	触媒	結晶性アルミ ノシリケートの Si/Al比	希土類 元素種	触媒重量に対する希 土類元素含有量※ (質量%)	触媒重量に対する リン含有量 (質量%)	単環芳香族 炭化水素の収率 (質量%)
実施例10	粉末状触媒1	35	Ce	5	0	36
実施例11	粉末状触媒2	35	La	5	0	35
実施例12	粉末状触媒3	35	Ce	25	0	33
実施例13	粉末状触媒4	35	La	25	0	32
実施例14	粉末状触媒5	35	Ce	20	0.7	34
比較例3	粉末状触媒6	35	Ce	40	0	25

※希土類元素換算

【 表 4 】

	触媒	結晶性アルミ ノシリケートの Si/Al比	希土類 元素種	結晶性アルミノシリケー トに対する希土類元素 含有量※(質量%)	触媒重量に対する希 土類元素含有量※ (質量%)	触媒重量に対す るリン含有量 (質量%)	単環芳香族 炭化水素の収率 (質量%)
実施例1	擬似劣化粒 状化触媒1	35	Ce	2.5	2.5	0	30
実施例2	擬似劣化粒 状化触媒2	35	Ce	5	5	0	26
実施例3	擬似劣化粒 状化触媒3	35	La	2.4	2.4	0	30
実施例4	擬似劣化粒 状化触媒4	35	La	4.8	4.8	0	26
実施例5	擬似劣化粒 状化触媒5	35	Ce	1	1	0.7	31
実施例6	擬似劣化粒 状化触媒6	15	Ce	5.8	5.8	0	32
実施例7	擬似劣化粒 状化触媒7	15	La	5.6	5.6	0	37
実施例8	擬似劣化粒 状化触媒8	200	Ce	0.43	0.43	0	25
実施例9	擬似劣化粒 状化触媒9	35	Ce	2.5	2.5	0	31
比較例1	擬似劣化粒 状化触媒10	35	Ce	12	12	0	5
比較例2	擬似劣化粒 状化触媒11	35	—	0	0	0	8

※希土類元素換算

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 5】

	触媒	結晶性アルミ ノシリケートの Si/Al比	希土類 元素種	触媒重量に対する希 土類元素含有量※ (質量%)	触媒重量に対す るリン含有量 (質量%)	単環芳香族 炭化水素の収率 (質量%)
実施例10	擬似劣化粉 末状触媒1	35	Ce	5	0	24
実施例11	擬似劣化粉 末状触媒2	35	La	5	0	24
実施例12	擬似劣化粉 末状触媒3	35	Ce	25	0	25
実施例13	擬似劣化粉 末状触媒4	35	La	25	0	26
実施例14	擬似劣化粉 末状触媒5	35	Ce	20	0.7	26
比較例3	擬似劣化粉 末状触媒6	35	Ce	40	0	7

※希土類元素換算

< 結果 >

セリウムまたはランタンの含有量が元素換算で結晶性アルミノシリケートに対して 0.43 ~ 5.8 質量%である、セリウムまたはランタンを含有する粒状化触媒 1 ~ 9 を用いた実施例 1 ~ 9 の単環芳香族炭化水素の収率 (質量%) は、それぞれ、37、31、36、32、39、36、37、29、39 であり、セリウムの含有量が元素換算で結晶性アルミノシリケートに対して 12 質量%である粒状化触媒 10 を用いた比較例 1、および、セリウムまたはランタンを含有しない結晶性アルミノシリケートである粒状化触媒 11 を用いた比較例 2 の単環芳香族炭化水素の収率 (質量%) は、それぞれ、9、23 であった。したがって実施例 1 ~ 9 は比較例 1、2 よりも単環芳香族炭化水素の収率が優れることが分かった。

10

【0068】

セリウムまたはランタンの含有量が元素換算で触媒全重量に対して 5 ~ 25 質量%である粉末状触媒 1 ~ 4 を用いた実施例 10 ~ 13 の単環芳香族炭化水素の収率は 36、35、33、32 質量%であり、セリウムおよびリンを含有する粉末状触媒 5 を用いた実施例 14 の単環芳香族炭化水素の収率は 34 質量%であった。一方、セリウムの含有量が元素換算で触媒全重量に対して 40 質量%である粉末状触媒 6 を用いた比較例 3 の単環芳香族炭化水素の収率は 25 質量%であった。したがって実施例 10 ~ 14 は比較例 3 よりも単環芳香族炭化水素の収率が優れることが分かった。

【0069】

さらに、セリウムまたはランタンの含有量が元素換算で結晶性アルミノシリケートに対して 0.43 ~ 5.8 質量%である擬似劣化粒状化触媒 1 ~ 9 を用いた実施例 1 ~ 9 の単環芳香族炭化水素の収率 (質量%) は、それぞれ、30、26、30、26、31、32、37、25、31 となり、擬似定常状態における触媒活性が良好で、目的とする単環芳香族炭化水素を収率良く得られた。

20

一方、セリウムの含有量が元素換算で結晶性アルミノシリケートに対して 12 質量%と多量のセリウムを含有した擬似劣化粒状化触媒 10 を用いた比較例 1 の単環芳香族炭化水素の収率は 5 質量%と擬似定常状態においても単環芳香族炭化水素の収率が低く、セリウムまたはランタンを含有しない結晶性アルミノシリケートである擬似劣化粒状化触媒 11 を用いた比較例 2 の単環芳香族炭化水素の収率は 8 質量%であり、擬似定常状態における単環芳香族炭化水素の収率が著しく低下し、触媒劣化が著しく実用的でないことが分かった。

30

【0070】

また、セリウムまたはランタンの含有量が元素換算で触媒重量に対して 5 ~ 25 質量%である擬似劣化粉末状触媒 1 ~ 4 を用いた実施例 10 ~ 13 の単環芳香族炭化水素の収率は 24、24、25、26 質量%となり、さらに、セリウムおよびリンを含有する擬似劣化粉末状触媒 5 を用いた実施例 14 の単環芳香族炭化水素の収率は 26 質量%となり、擬似定常状態における触媒活性が良好で、目的とする単環芳香族炭化水素を収率良く得られた。

一方、セリウムの含有量が元素換算で触媒重量に対して 40 質量%と多量のセリウムを含有する擬似劣化粉末状触媒 6 を用いた比較例 3 の単環芳香族炭化水素の収率は 7 質量%と単環芳香族炭化水素の収率が著しく低下し、触媒劣化が著しく実用的でないことが分かった。

40

【0071】

以上、本発明の好ましい実施形態を説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 7 C 15/067 (2006.01) C 0 7 C 15/067
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 小林 正英
 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内
 (72)発明者 岩佐 泰之
 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内
 (72)発明者 伊田 領二
 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特表 2 0 0 7 - 5 3 0 2 6 6 (J P , A)
 特表 2 0 0 8 - 5 1 8 7 6 0 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 7 9 3 7 (J P , A)
 特開平 0 3 - 0 2 6 7 9 1 (J P , A)
 特開平 0 3 - 0 5 2 9 9 3 (J P , A)
 特開平 0 3 - 0 0 2 1 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
 C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0
 C 0 7 C 1 / 0 0 - 4 0 9 / 4 4
 C 0 7 B 6 1 / 0 0
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)
 J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)