

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5919587号
(P5919587)

(45) 発行日 平成28年5月18日(2016.5.18)

(24) 登録日 平成28年4月22日(2016.4.22)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1J 29/80 (2006.01)	BO1J 29/80	M
C1OG 11/05 (2006.01)	C1OG 11/05	
C1OG 11/18 (2006.01)	C1OG 11/18	
CO7C 4/26 (2006.01)	CO7C 4/26	
CO7C 15/02 (2006.01)	CO7C 15/02	

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-505307 (P2011-505307)	(73) 特許権者	000004444
(86) (22) 出願日	平成23年1月20日 (2011.1.20)		J X エネルギー株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/050995		東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(87) 国際公開番号	W02011/090121	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成23年7月28日 (2011.7.28)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成25年11月14日 (2013.11.14)	(74) 代理人	100175802
(31) 優先権主張番号	特願2010-10262 (P2010-10262)		弁理士 寺本 光生
(32) 優先日	平成22年1月20日 (2010.1.20)	(74) 代理人	100106909
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 棚井 澄雄
前置審査		(74) 代理人	100161506
			弁理士 川淵 健一
		(72) 発明者	柳川 真一朗
			神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 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単環芳香族炭化水素製造用触媒であって、

12員環の骨格構造を有する大細孔ゼオライトと10員環の骨格構造を有する中細孔ゼオライトとの混合物を含む結晶性アルミノシリケートを含有し、前記結晶性アルミノシリケートにおける、前記大細孔ゼオライトと前記中細孔ゼオライトとの質量比率(大細孔ゼオライト/中細孔ゼオライト)が10/90~30/70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。

【請求項2】

前記中細孔ゼオライトが、MFI型ゼオライトである請求項1に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項3】

リンを含有する請求項1または2に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒。

【請求項4】

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1~3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。

【請求項5】

前記原料油として、流動接触分解装置で生成する分解軽油を用いる請求項4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6】

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請求項4または5に記載の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

多環芳香族炭化水素を多く含む油から単環芳香族炭化水素を製造するための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。

10

本願は、2010年1月20日に、日本に出願された特願2010-010262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。

20

【0003】

また、ゼオライト触媒を用いた反応による単環芳香族炭化水素の製造方法として、特許文献4には、12員環の骨格構造を有し、細孔径が大きいベータ型ゼオライトを触媒として用い、炭素数9以上の芳香族化合物から単環芳香族炭化水素を製造する方法が開示されている。

特許文献5には、ベータ型ゼオライトを触媒として用い、炭素数2～12のパラフィン系炭化水素から単環芳香族炭化水素を製造する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0004】

【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

【特許文献3】特開平3-26791号公報

【特許文献4】特表平4-504577号公報

【特許文献5】特開平2-184517号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1～3に記載の方法では、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、特許文献4、5に記載の方法は、10容量%留出温度が140以上かつ90容量%留出温度が380以下である原料油から炭素数6～8の単環芳香族炭化水素および炭素数3～4の脂肪族炭化水素の両方を得る方法ではない。

40

本発明は、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】

【0006】

(1)本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒は、10容量%留出温度が140以上か

50

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単環芳香族炭化水素製造用触媒であって、

12員環の骨格構造を有する大細孔ゼオライトと10員環の骨格構造を有する中細孔ゼオライトとの混合物を含む結晶性アルミノシリケートを含有し、前記結晶性アルミノシリケートにおける、前記大細孔ゼオライトと前記中細孔ゼオライトとの質量比率(大細孔ゼオライト/中細孔ゼオライト)が10/90~30/70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である。

(2)本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒は、前記中細孔ゼオライトが、MFI型ゼオライトである(1)に記載の単環芳香族炭化水素製造用触媒であることが好ましい。

(3)本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒は、リンを含有する(1)または(2)に記載の炭化水素製造用触媒であることが好ましい。

(4)本発明の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の製造方法は、10容量%留出温度が140以上かつ90容量%留出温度が380以下である原料油を、(1)~(3)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である。

(5)本発明の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の製造方法は、前記原料油として、流動接触分解装置で生成する分解軽油を用いる(4)に記載の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の製造方法であることが好ましい。

(6)本発明の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の製造方法は、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(4)または(5)に記載の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の製造方法であることが好ましい。

【発明の効果】

【0007】

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、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。

【発明を実施するための形態】

【0008】

(単環芳香族炭化水素製造用触媒)

本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を含有する。

【0009】

(結晶性アルミノシリケート)

本実施形態では、結晶アルミノシリケートは、12員環の骨格構造を有する大細孔ゼオライトと、10員環の骨格構造を有する中細孔ゼオライトとを含有する。

12員環の骨格構造を有する大細孔ゼオライトとしては、例えば、AFI型、ATO型、BEA型、CON型、FAU型、GME型、LTL型、MOR型、MTW型、OFF型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。これらの中でも、工業的に使用できる点では、BEA型、FAU型、MOR型が好ましく、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の収率をより高くできることから、BEA型がより好ましい。

10員環の骨格構造を有する中細孔ゼオライトとしては、例えば、AEL型、EUO型、FER型、HEU型、MEL型、MFI型、NES型、TON型、WEI型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。これらの中でも、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の収率をより高くできることから、MFI型が好ましい。

なお、本実施形態で挙げるゼオライトの結晶構造の型は、いずれもInternational Zeolite Associationの定義に基づく構造コードである。

【0010】

結晶性アルミノシリケートは、大細孔ゼオライト以外に、10員環以下の骨格構造を有

10

20

30

40

50

する小細孔ゼオライト、14員環以上の骨格構造を有する超大細孔ゼオライトを含有してもよい。

ここで、小細孔ゼオライトとしては、例えば、ANA型、CHA型、ERI型、GIS型、KFI型、LTA型、NAT型、PAU型、YUG型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。

超大細孔ゼオライトとしては、例えば、CLO型、VPI型の結晶構造のゼオライトが挙げられる。

【0011】

触媒を固定床用触媒として用いる場合、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60～100質量%が好ましく、70～100質量%がより好ましく、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60質量%以上であれば、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素および炭素数3～4の脂肪族炭化水素の合計の収率を十分に高くできる。

10

触媒を流動床用触媒として用いる場合、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20～60質量%が好ましく、30～60質量%がより好ましく、35～60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20質量%以上であれば、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素および炭素数3～4の脂肪族炭化水素の合計の収率を十分に高くできる。結晶性アルミノシリケートの含有量が60質量%を超えると、触媒に配合できるバインダーの含有量が少なくなり、流動床用として適さないものになることがある。

20

【0012】

結晶性アルミノシリケートにおける大細孔ゼオライトと中細孔ゼオライトとの質量比率（大細孔ゼオライト/中細孔ゼオライト）は2/98～50/50であることが好ましく、5/95～50/50であることがより好ましく、10/90～30/70であることがさらに好ましい。前記質量比率が2/98以上であれば、大細孔ゼオライトを使用する効果が十分に発揮され、単環芳香族炭化水素の収率を十分に高くでき、50/50以下であれば、原料油のコーキングを防止でき、単環芳香族炭化水素の収率を十分に高くできる。

【0013】

（他の成分）

触媒には、必要に応じて、ガリウムおよび/または亜鉛を含有させることができる。ガリウムおよび/または亜鉛を含有させると、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の生成割合が多くなる傾向にある。

30

【0014】

触媒におけるガリウム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が組み込まれたもの（結晶性アルミノガロシリケート）、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）、その両方を含んだものが挙げられる。

触媒における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亜鉛が組み込まれたもの（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。

40

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は、 SiO_4 、 AlO_4 および GaO_4/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、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または亜鉛を挿入する方法、または結晶性ガロシリケートまたは結晶性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。

ガリウム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

50

ム源としては、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、酸化ガリウム等が挙げられる。

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。その際に用いる亜鉛源としては、特に限定されないが、硝酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛塩、酸化亜鉛等が挙げられる。

【0015】

触媒がガリウムおよび/または亜鉛を含有する場合、ガリウムおよび/または亜鉛の含有量は、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、下限は0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましい。一方、上限は5.0質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましい。ガリウムおよび/または亜鉛の含有量が0.01質量%以上であれば、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の生成割合をより多くできる。5.0質量%を上回る場合、コーク生成量が多くなり、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の収率が低下するために好ましくない。

10

【0016】

また、触媒には、必要に応じて、リンおよび/またはホウ素を含有させることができる。リンおよび/またはホウ素を含有させると、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素および炭素数3~4の脂肪族炭化水素の合計の収率の経時的な低下を防止でき、また、触媒表面のコーク生成を抑制できる。

【0017】

20

触媒にリンを含有させる方法としては、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または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。

触媒にホウ素を含有させる方法としては、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または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ホウ素を担持する方法、ゼオライト合成時にホウ素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ホウ素と置き換える方法、ゼオライト合成時にホウ素を含有した結晶促進剤を用いる方法、などが挙げられる。

30

【0018】

触媒がリンおよび/またはホウ素を含有する場合、リンおよび/またはホウ素の含有量は、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、下限は0.1質量%以上であることが好ましく、0.2質量%以上であることがより好ましい。一方、上限は5.0質量%以下であることが好ましく、3.0質量%以下であることがより好ましい。リンおよび/またはホウ素の含有量が0.1質量%以上であれば、経時的な収率低下をより防止できる。5.0質量%を上回る場合、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の収率が低下するために好ましくない。

40

【0019】

(形状)

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。

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、バインダーとして触媒に不活性な酸化物を配合した後、各種成形機を用いて成形すればよい。

【0020】

本実施形態の触媒がバインダー等を含有する場合、バインダー等としてリンおよび/またはホウ素を含むものを用いても構わない。このとき、触媒において結晶性アルミノシリ

50

ケートに含まれるリンおよび/またはホウ素の含有量(結晶性アルミノシリケートの総質量を100質量%とした際のリンおよび/またはホウ素の質量%)が、0.1質量%~5.0質量%であるとよい。結晶性アルミノシリケートに含まれるリンおよび/またはホウ素の量とは、結晶性アルミノシリケートに作用するリンおよび/またはホウ素の量を示す。

また、触媒がバインダー等を含有する場合、バインダー等とガリウムおよび/または亜鉛担持結晶性アルミノシリケート、あるい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とを混合した後にリンおよび/またはホウ素を添加して触媒を製造してもよい。このとき、触媒において結晶性アルミノシリケートに含まれるリンおよび/またはホウ素の含有量(結晶性アルミノシリケートの総質量を100質量%とした際のリンおよび/またはホウ素の質量%)が、0.1質量%~5.0質量%であるとよい。

10

触媒に配合するバインダー等としては無機酸化物を用いることができ、更にバインダー等としてリンおよび/またはホウ素を含有する物質を用いることもできる。リンおよび/またはホウ素を含有しているバインダー等を用いる場合における結晶性アルミノシリケートに作用するリンおよび/またはホウ素の量も考慮して、触媒全重量に対するリンおよび/またはホウ素の含有量が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および/またはホウ素の含有量が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。

20

【0021】

(単環芳香族炭化水素の製造方法)

本実施形態の単環芳香族炭化水素の製造方法は、原料油を上記触媒に接触させて、反応させる方法である。

本実施形態の反応は、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により、多環芳香族炭化水素を開環させて炭素数6~8の単環芳香族炭化水素に転換する方法である。

ここで、酸点(Acid Point)とは、触媒担体上でプロトンを放出することの出来る点、又は電子を受容することの出来る点であり、酸性を示す活性点をいう。

30

【0022】

(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(Benzene, Toluene, Xylene)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。また、90容量%留出温度が380を超える油を用いた場合には、単環芳香族炭化水素の収率が低い上に、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。

原料油の10容量%留出温度は150以上であることが好ましく、原料油の90容量%留出温度が380以下であることが好ましい。

40

なお、ここでいう10容量%留出温度、90容量%留出温度とは、JIS K 2254「石油製品-蒸留試験方法」に準拠して測定される値を意味する。

10容量%留出温度が140以上かつ90容量%留出温度が380以下である原料油としては、例えば、流動接触分解装置で生成する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る。

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

50

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。

【 0 0 2 3 】

(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。

10

【 0 0 2 4 】

(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。

【 0 0 2 5 】

(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、1.0 MPa G 以下とすることが好ましい。反応圧力が 1.0 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。

20

【 0 0 2 6 】

(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 60 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。

30

【 0 0 2 7 】

本反応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炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素を得る。

本実施形態では、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、40 質量% 以上であることがさらに好ましい。単環芳香族炭化水素の収率が 25 質量% 未満であると生成物中の目的物濃度が低く、回収効率が低下するので好ましくない。

【 実施例 】

【 0 0 2 8 】

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

40

【 0 0 2 9 】

(プロトン型 M F I ゼオライトの調製)

珪酸ナトリウム (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) の 1706.1 g および水の 2227.5 g からなる溶液 (A) と、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \sim 18 \text{H}_2\text{O}$ (試薬特級、和光純薬工業 (株) 製) の 64.2 g、テトラプロピルアンモニウムプロマイドの 369.2 g、 H_2SO_4 (97 質量%) の 152.1 g、 NaCl の 326.6 g および水の 2975.7 g からなる溶液 (B) をそれぞれ調製した。

50

【0030】

ついで、溶液(A)を室温で攪拌しながら、溶液(A)に溶液(B)を徐々に加えた。得られた混合物をミキサーで15分間激しく攪拌し、ゲルを解砕して乳状の均質微細な状態にした。

ついで、この混合物をステンレス製のオートクレーブに入れ、温度：165、時間：72時間、攪拌速度：100rpmの条件で、自己圧力下に結晶化操作を行った。結晶化操作の終了後、生成物を濾過して固体生成物を回収し、約5リットルの脱イオン水を用いて洗浄と濾過を5回繰り返した。濾別して得られた固形物を120で乾燥し、さらに空気流通下、550で3時間焼成した。

【0031】

得られた焼成物は、X線回析分析(機種名：Rigaku RINT-2500V)の結果、MFI構造を有するものであることが確認された。また、蛍光X線分析(機種名：Rigaku ZSX101e)による、SiO₂/Al₂O₃比(モル比)は、64.8であった。また、この結果から計算された格子骨格中に含まれるアルミニウム元素は1.32質量%であった。

得られた焼成物の1g当り5mLの割合で30質量%硝酸アンモニウム水溶液を加え、100で2時間加熱、攪拌した後、濾過、水洗した。この操作を4回繰り返した後、120で3時間乾燥して、アンモニウム型MFIゼオライトを得た。その後、780で3時間焼成を行い、プロトン型MFIゼオライトを得た。

【0032】

(BEA型ゼオライトの調製)

BEA型ゼオライトは、従来の水熱合成法によって以下のように調製した。

59.1gのケイ酸(SiO₂：89質量%)に四エチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(40質量%)を202gに溶解することにより、第一の溶液を調製した。これを、0.74gのAl-ペレット及び2.69gの水酸化ナトリウムを17.7gの水に溶解して調製した第二の溶液に加えた。

二つの溶液を混合して、組成(酸化物のモル比換算)が、2.4Na₂O-20.0(TEA)₂-Al₂O₃-64.0SiO₂-612H₂Oの反応混合物を得た。この反応混合物を0.3Lオートクレーブに入れ、150で6日間加熱した。得られた生成物を母液から分離し、蒸留水で洗った。生成物のX線回析分析(機種名：Rigaku RINT-2500V)の結果、XRDパターンよりBEA型ゼオライトであることを確認した。

その後、硝酸アンモニウム水溶液(30質量%)でイオン交換した後、BEA型ゼオライトを550で3時間焼成を行い、プロトン型BEAゼオライトを得た。

【0033】

(FAU型ゼオライトの調製)

FAU型ゼオライトは、従来の水熱合成法によって以下のように調製した。

Na₂O：30.0質量%、Al₂O₃：44.1質量%、H₂O：25.9質量%を含むアルミン酸ナトリウム3gと、Na₂O：77.5質量%を含む水酸化ナトリウム16.4gとをイオン交換水131mlに溶解した。シリカ：29.5質量%を含む水性コロイダルシリカゾル74.5gにこの溶液を加えて、二つの溶液を混合して、組成(酸化物のモル比換算)が、16.9Na₂O-Al₂O₃-28.2SiO₂-808H₂Oの反応混合物を得た。この混合物が均質になるまで、かきまぜ、この反応混合物を0.3Lオートクレーブに入れ、120で3h加熱した。得られた生成物を母液から分離し、蒸留水で洗った。生成物のX線回析分析(機種名：Rigaku RINT-2500V)の結果、XRDパターンよりFAU型ゼオライト(Y型ゼオライト)であることを確認した。

その後、硝酸アンモニウム水溶液(30質量%)でイオン交換した後、FAU型ゼオライトを550で3時間焼成を行い、プロトン型FAUゼオライトを得た。その後、FAU型ゼオライトを安定化させるために、温度650で水蒸気の存在下で処理することに

10

20

30

40

50

よって安定化プロトン型FAUゼオライト(USYゼオライト)を調製した。

【0034】

(MOR型ゼオライトの調製)

MOR型ゼオライトは、従来の水熱合成法によって以下のように調製した。

Na₂O: 30.0質量%、Al₂O₃: 44.1質量%、H₂O: 25.9質量%を含むアルミン酸ナトリウム2.7gと、水酸化ナトリウム6.3gとをイオン交換水200mlに溶解した。シリカ: 27.8質量%を含む水性コロイダルシリカゾル241ccにこの溶液を加えて、組成(酸化物のモル比換算)が、1.9Na₂O-Al₂O₃-13SiO₂の反応混合物を得た。この混合物が均質になるまで、かきまぜ、この反応混合物を0.3Lオートクレーブに入れ、150で8日加熱した。得られた生成物を母液から分離し、蒸留水で洗った。生成物のX線回析分析(機種名: Rigaku RINT-2500V)の結果、XRDパターンよりMOR型ゼオライトであることを確認した。

その後、硝酸アンモニウム水溶液(30質量%)でイオン交換した後、MOR型ゼオライトを550で3時間焼成を行い、プロトン型MORゼオライトを得た。その後、MOR型ゼオライトを安定化させるために、温度650で水蒸気の下で処理することによって安定化プロトン型MORゼオライトを調製した。

【0035】

(参考例1)

プロトン型MFIゼオライト49gと、プロトン型BEAゼオライト1gとを混合した混合物を、39.2MPa(400kgf)の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20~28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒1を得た。

10mlの触媒1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: 0MPaGの条件で、表1の性状を有する原料油を触媒と接触、反応させた。その際、原料油と触媒との接触時間が6.4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て、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、42質量%となった。測定結果を表2に示す。

【0036】

【表1】

原料性状			分析法	
密度	(@15°C)	g/cm ³	0.906	JIS K 2249
動粘度	(@30°C)	mm ² /s	3.640	JIS K 2283
蒸留性状	初留点	°C	175.5	JIS K2254
	10 容量%留出温度	°C	224.5	
	50 容量%留出温度	°C	274.0	
	90 容量%留出温度	°C	349.5	
	終点	°C	376.0	
組成分析	飽和分	容量%	35	JPI-5S-49
	オレフィン分	容量%	8	
	全芳香族分	容量%	57	
	1環芳香族分	容量%	23	
	2環芳香族分	容量%	25	
	3環以上の芳香族分	容量%	9	

【0037】

(実施例2)

プロトン型MFIゼオライト45gと、プロトン型BEAゼオライト5gとを混合した混合物を、39.2MPa(400kgf)の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20~28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒2を得た。

そして、参考例 1において触媒 1 の代わりに触媒 2 を用いて、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、45 質量%となった。測定結果を表 2 に示す。

【0038】

(実施例 3)

プロトン型 MFI ゼオライト 35 g と、プロトン型 BEA ゼオライト 15 g とを混合した混合物を、39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒 3 を得た。

そして、参考例 1において触媒 1 の代わりに触媒 3 を用いて、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、43 質量%となった。測定結果を表 2 に示す。

【0039】

(参考例 4)

プロトン型 MFI ゼオライト 25 g と、プロトン型 BEA ゼオライト 25 g とを混合した混合物を、39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒 4 を得た。

そして、参考例 1において触媒 1 の代わりに触媒 4 を用いて、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、36 質量%となった。測定結果を表 2 に示す。

【0040】

(実施例 5, 6 及び参考例 7)

実施例 2, 3 及び参考例 4 において反応温度を 500 に変更したこと以外は実施例 2, 3 及び参考例 4 と同様にして、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、実施例 5 では 45 質量%、実施例 6 では 43 質量%、参考例 7 では 37 質量%となった。測定結果を表 2 に示す。

【0041】

(比較例 1)

プロトン型 BEA ゼオライト 50 g を、39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒 5 を得た。

そして、参考例 1において触媒 1 の代わりに触媒 5 を用いて、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、21 質量%となった。測定結果を表 2 に示す。

【0042】

【表 2】

	参考例 1	実施例 2	実施例 3	参考例 4	実施例 5	実施例 6	参考例 7	比較例 1
触媒	触媒 1	触媒 2	触媒 3	触媒 4	触媒 2	触媒 3	触媒 4	触媒 5
BEA ゼオライト / MFI ゼオライト (質量比率)	2/98	10/90	30/70	50/50	10/90	30/70	50/50	100/0
反応温度 (°C)	550				500			550
単環芳香族炭化水素の収率 (質量%)	42	45	43	36	45	43	37	21

【0043】

(結果)

BEA 型ゼオライトおよび MFI 型ゼオライトの両方を含有する触媒 1 ~ 4 を用いた実施例 2, 3, 5, 6 及び参考例 1, 4, 7 では、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素を高い収率で得ることができた。

これに対し、BEA 型ゼオライトのみの触媒 5 を用いた比較例 1 では、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の収率が低かった。

【0044】

(実施例 8)

10

20

30

40

50

プロトン型MFIゼオライト35gと、プロトン型BEAゼオライト15gとを混合した混合物30gに、0.4質量%（プロトン型MFIゼオライトとプロトン型BEAゼオライトの混合物の総質量を100質量%とした値）のガリウムが担持されるように硝酸ガリウム水溶液30g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、ガリウム担持結晶性アルミノシリケートを得た。このガリウム担持結晶性アルミノシリケートに39.2MPa（400kgf）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20～28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒6を得た。

そして、参考例1において触媒1の代わりに触媒6を用いて、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、44質量%となった。測定結果を表3に示す。

【0045】

（実施例9）

プロトン型MFIゼオライト35gと、プロトン型BEAゼオライト15gとを混合した混合物30gに、0.4質量%（プロトン型MFIゼオライトとプロトン型BEAゼオライトの混合物の総質量を100質量%とした値）の亜鉛が担持されるように硝酸亜鉛水溶液30g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、亜鉛担持結晶性アルミノシリケートを得た。この亜鉛担持結晶性アルミノシリケートに39.2MPa（400kgf）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20～28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒7を得た。

そして、参考例1において触媒1の代わりに触媒7を用いて、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の収率を測定したところ、44質量%となった。測定結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

	実施例8	実施例9
触媒	触媒6	触媒7
BEAゼオライト／ MFIゼオライト (質量比率)	30/70	30/70
担持金属種	ガリウム	亜鉛
ガリウム、または 亜鉛含有量 (質量%)	0.4	0.4
単環芳香族炭化 水素の収率 (質量%)	44	44

【0047】

（結果）

BEA型ゼオライトおよびMFI型ゼオライトを混合したゼオライトにガリウムまたは亜鉛を担持した触媒6、7を用いた実施例8、9においても、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素を高い収率で得ることができた。

【0048】

（実施例10）

10

20

30

40

50

触媒 3 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触媒 3 を得た。

触媒 1 の代わりに擬似劣化触媒 3 を用いたこと以外は参考例 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水熱劣化後の触媒活性を評価した。擬似劣化触媒 3 を用いた場合、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素は 18 質量%となった。評価結果を表 4 に示す。

【0049】

(実施例 11)

プロトン型 MFI ゼオライト 35 g と、プロトン型 BEA ゼオライト 15 g とを混合した混合物 30 g に、2.0 質量% (プロトン型 MFI ゼオライトとプロトン型 BEA ゼオライトの混合物の総質量を 100 質量%とした値) のリンが担持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、リン担持結晶性アルミノシリケートを得た。このリン担持結晶性アルミノシリケートに 39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒 8 を得た。

そして、触媒 8 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触媒 8 を得た。

触媒 1 の代わりに擬似劣化触媒 8 を用いたこと以外は参考例 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水熱劣化後の触媒活性を評価した。擬似劣化触媒 8 を用いた場合、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素は 32 質量%となった。評価結果を表 4 に示す。

【0050】

(実施例 12)

プロトン型 MFI ゼオライト 35 g と、安定化プロトン型 FAU ゼオライト 15 g とを混合した混合物を、39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒 9 を得た。

そして、触媒 9 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触媒 9 を得た。

触媒 1 の代わりに擬似劣化触媒 9 を用いたこと以外は参考例 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水熱劣化後の触媒活性を評価した。擬似劣化触媒 9 を用いた場合、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素は 15 質量%となった。評価結果を表 4 に示す。

【0051】

(実施例 13)

プロトン型 MFI ゼオライト 35 g と、安定化プロトン型 FAU ゼオライト 15 g とを混合した混合物 30 g に、2.0 質量% (プロトン型 MFI ゼオライトと安定化プロトン型 FAU ゼオライトの混合物の総質量を 100 質量%とした値) のリンが担持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、リン担持結晶性アルミノシリケートを得た。このリン担持結晶性アルミノシリケートに 39.2 MPa (400 kgf) の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して 20 ~ 28 メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒 10 を得た。

そして、触媒 10 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触媒 10 を得た。

触媒 1 の代わりに擬似劣化触媒 10 を用いたこと以外は参考例 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水熱劣化後の触媒活性を評価した。擬似劣化触媒 10 を用いた場合、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素は 32 質量%となった。評価結果を表 4 に示す。

【0052】

(実施例 14)

10

20

30

40

50

プロトン型MFIゼオライト35gと、安定化プロトン型MORゼオライト15gとを混合した混合物を、39.2MPa(400kgf)の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20~28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒11を得た。

そして、触媒11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触媒11を得た。

触媒1の代わり擬似劣化触媒11を用いたこと以外は参考例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水熱劣化後の触媒活性を評価した。擬似劣化触媒11を用いた場合、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素は16質量%となった。評価結果を表4に示す。

【0053】

(実施例15)

プロトン型MFIゼオライト35gと、安定化プロトン型MORゼオライト15gとを混合した混合物30gに、2.0質量%(プロトン型MFIゼオライトと安定化プロトン型MORゼオライトの混合物の総質量を100質量%とした値)のリンが担持されるようにリン酸水溶液30g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、リン担持結晶性アルミノシリケートを得た。このリン担持結晶性アルミノシリケートに39.2MPa(400kgf)の圧力をかけて打錠成型し、粗粉碎して20~28メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒12を得た。

そして、触媒12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触媒12を得た。

触媒1の代わり擬似劣化触媒12を用いたこと以外は参考例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水熱劣化後の触媒活性を評価した。擬似劣化触媒12を用いた場合、炭素数6~8の単環芳香族炭化水素は32質量%となった。評価結果を表4に示す。

【0054】

(結果)

大細孔ゼオライトとしてFAU型ゼオライトあるいはMOR型ゼオライトを用いた場合も、BEA型ゼオライトを用いた場合と同等の効果が得られた。

さらに触媒にリンを含有させることにより、擬似劣化後においても炭素数6~8の単環芳香族炭化水素を収率良く得ることができた。

【0055】

10

20

30

【表 4】

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
触媒	擬似劣化触媒3	擬似劣化触媒8	擬似劣化触媒9	擬似劣化触媒10	擬似劣化触媒11	擬似劣化触媒12
大細孔ゼオライト種	BEA	BEA	FAU	FAU	MOR	MOR
中細孔ゼオライト種	MFI	MFI	MFI	MFI	MFI	MFI
大細孔ゼオライト／ 中細孔ゼオライト (質量比率)	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70	30/70
結晶性アルミノシリケート の総質量を100質量% とした場合の リン含有量(質量%)	0	2	0	2	0	2
単環芳香族炭化水素の 収率 (質量%)	18	32	15	32	16	32

10

20

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の単環芳香族炭化水素製造用触媒によれば、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効率良く得ることができる。

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 小林 正英
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

(72)発明者 早坂 和章
神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開 2 0 1 0 - 0 0 1 4 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 7 3 9 1 9 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 0 8 0 8 4 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 2 0 4 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 9 7 4 5 2 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 1 8 7 7 8 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 3 8 1 8 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 0 7 C 4 / 2 6
C 0 7 C 1 5 / 0 2
C 1 0 G 1 1 / 0 5
C 1 0 G 1 1 / 1 8
C 0 7 B 6 1 / 0 0