

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-238317

(P2004-238317A)

(43) 公開日 平成16年8月26日(2004.8.26)

(51) Int.Cl.⁷

C07C 4/18

C07C 15/08

// C07B 61/00

F I

C07C 4/18

C07C 15/08

C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4H006

4H039

審査請求 有 請求項の数 13 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2003-27996 (P2003-27996)

(22) 出願日 平成15年2月5日(2003.2.5)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 岩山 一由

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC26 BA25 BA26 BA37
BA68 BA71 BC32 BC40 BE20
4H039 CA41 CD90 CE40

(54) 【発明の名称】 重質油からのキシレン類の製造方法

(57) 【要約】

【課題】エチルキシレン及び又はテトラエチルベンゼンを含有してなる重質油からキシレンを経済的に製造する。

【解決手段】エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油を水素存在下で、酸型触媒と接触させて、キシレンを製造する。酸型触媒としては、シリカ/アルミナモル比が10～50で且つ結晶子サイズが0.5ミクロン以下であるモルデナイト型ゼオライト、シリカ/アルミナモル比が15～60で且つ結晶子サイズが主に0.2ミクロン以下であるベータ型ゼオライト、又はシリカ/アルミナモル比が30～120で且つ結晶子サイズが短軸で主に0.2ミクロン以下であるCFI型ゼオライトに、イオン交換処理等により固体酸性を付与し、さらに白金、パラジウム、レニウム等の水素化活性金属を担持したものが好ましく使用できる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油を供給原料油として水素存在下で、酸型触媒と接触させて、キシレンを製造する方法。

【請求項 2】

エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを 5 重量 % 以上含有してなる重質油を供給原料油とすることを特徴とする請求項 1 記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 3】

エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを 10 重量 % 以上含有してなる重質油を供給原料油とすることを特徴とする請求項 1 記載のキシレンを製造する方法。

10

【請求項 4】

酸型触媒が酸型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 5】

酸型ゼオライトがモルデナイト型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、CFI 型ゼオライトから選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 6】

酸型触媒が、白金、パラジウム、レニウムのいずれかの 1 つの成分を含有してなる請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

20

【請求項 7】

酸型触媒がシリカ / アルミナモル比が 10 ~ 50 で、且つ結晶子サイズが主に 0.5 ミクロン以下であるモルデナイト型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 8】

酸型触媒がシリカ / アルミナモル比が 10 ~ 50 で、且つ結晶子サイズが主に 0.2 ミクロン以下であるモルデナイト型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 9】

酸型触媒がシリカ / アルミナモル比が 15 ~ 60 で、且つ結晶子サイズが主に 0.2 ミクロン以下であるベータ型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

30

【請求項 10】

酸型触媒がシリカ / アルミナモル比が 15 ~ 40 で、且つ結晶子サイズが主に 0.2 ミクロン以下であるベータ型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 11】

酸型触媒がシリカ / アルミナモル比が 30 ~ 120 で、且つ結晶子サイズが短軸で主に 0.2 ミクロン以下である CFI 型ゼオライトであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

40

【請求項 12】

エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油 100 重量部にベンゼン及び又はトルエンを 0 から 100 重量部混合した供給原料油を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項記載のキシレンを製造する方法。

【請求項 13】

供給原料油を液相で酸型触媒と接触させることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は、石油精製工程で生成する重質油、特に、芳香族炭化水素を主成分とする重質油からキシレンを製造する方法に関するものである。パラ - キシレンはポリエステル原料として極めて重要な素原料である。

【 0 0 0 2 】

【 従来 の 技 術 】

一般的に、原油は常圧蒸留、減圧蒸留され、その後、高温熱分解、接触分解、接触改質など種々の工程を経て、各種用途へと振り分けられる。芳香族炭化水素化合物類は各留出液から、

(1) 超精密蒸留

(2) 共沸蒸留 (アセトン、メタノール、フルフラール等を用いる)

(3) 抽出蒸留 (フェノール、クレゾール等を用いる)

(4) 吸着 (シリカゲル等を用いる)

(5) 抽出 (スルフォラン、ジエチレングリコール、ジメチルスルホキシド等を用いる) 等の方法により回収される。特に、抽出分離が最も一般的に採用されている。

【 0 0 0 3 】

特に、工業的に利用されるキシレン原料にはナフサを改質し、その後の芳香族抽出及び分留によって得られる改質系のキシレン、或いはナフサの熱分解により副生する分解ガソリンを芳香族抽出及び分留によって得る分解油系キシレンがある。更には、トルエンの不均化反応 (例えば、特許文献 1 参照)、或いは C 9 芳香族炭化水素のトランスアルキル化反応 (例えば、特許文献 2 参照) によりキシレンを得ることも行われている。しかし、増大するパラ - キシレン需要に対応する為のキシレン原料は、益々不足してきているのが現状である。更には、原油の重質化により、ナフサ成分からのキシレン収率が減少しつつある。この結果、石油精製において、重質油成分が増大している。重質油成分は原油の産地、蒸留、熱分解、改質、抽出等の各操作によって成分組成が大きく異なる。芳香族炭化水素に限定しても、キシレンよりも沸点の高い、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、エチルキシレン、テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン等いずれにしても非常に多くの成分からなる混合物である。本発明に関わる原料としては、特に、エチルキシレン、テトラメチルベンゼン、ジエチルベンゼン等を含有する重質油成分である。

【 0 0 0 4 】

このような重質油成分は、溶剤或いは、燃料油に混合して利用されているに過ぎない。しかし、かかる重質油から、キシレンを回収できれば、新たなキシレン供給源となり、重質油の新たな有効活用が図れる。しかし、重質油には、インダン、インデン、ナフタレン、高沸点化合物等、触媒活性を低下させる成分が多く存在し、実用化することが出来なかった。

【 0 0 0 5 】

重質油のハイドロクラッキングとしては、357 ~ 603 の沸点を有する重質油を、白金を担持した酸型モルデナイト触媒を用いるハイドロクラッキングにより、ロウ成分であるノルマルパラフィンを分解することによる脱ロウ方法が開示 (例えば、特許文献 3 参照) されている。更に、重質油中のノルマルパラフィンをより選択的に分解する脱ロウ法については、MFI 型ゼオライトに所属する ZSM - 5 触媒による脱ロウ方法 (例えば、特許文献 4 参照)、TZ - 01 触媒による脱ロウ方法 (例えば、特許文献 5 参照) が知られている。しかし、何れの方法においても、ロウ成分であるパラフィンを分解することを主たる目的としており、キシレンを製造する方法を開示していない。

【 0 0 0 6 】

【 特 許 文 献 1 】

米国特許第 4 3 0 0 0 1 2 号明細書 (第 6 欄の E X A M P L E 8)

【 0 0 0 7 】

【 特 許 文 献 2 】

特開平 10 - 7 1 3 3 4 号公報 (第 6 頁の実施例 5)

【 0 0 0 8 】

10

20

30

40

50

【特許文献 3】

英国特許第 1 1 3 4 0 1 4 号明細書 (第 3 - 1 0 頁の E X A M P L E S 2 - 5)

【0 0 0 9】

【特許文献 4】

特公昭 4 9 - 3 4 4 4 4 号公報 (第 1 0 頁の例 2)

【0 0 1 0】

【特許文献 5】

欧州特許第 1 1 9 7 0 9 号明細書 (第 9 頁の E x a m p l e 5)

【0 0 1 1】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有する重質油からキシレンを製造する方法に関するものである。これら重質油からキシレンを製造することが出来れば、経済的に優位なプロセスとなりうる。

【0 0 1 2】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するため、本発明は下記の構成からなる。すなわち、エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油を水素存在下で、酸型触媒と接触させて、キシレンを製造する方法である。

【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】

エチルキシレン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン等に存在している炭素数 2 以上の側鎖アルキルは、主に脱アルキル化反応により、除去し、対応するキシレン、トルエン、ベンゼンにし、一方、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼンは、トルエン、ベンゼン等へのトランスメチル化により、キシレンにすることにより、エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油から、キシレンを製造することが出来る。この時、ベンゼン及び又はトルエンを含有する原料をエチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油と混合して、反応させることにより、キシレン収率を向上させることも一つの実施態様である。

【0 0 1 4】

本発明においては、かかる供給原料を水素の存在下で、酸型触媒と接触させることによって達成できる。

【0 0 1 5】

酸型触媒としては、酸型ゼオライトを挙げることが出来る。酸型ゼオライトとして本発明に利用できるゼオライトとしては 1 2 員酸素環以上の細孔を有するゼオライトが好ましい。1 2 員酸素環の細孔を有するゼオライトとしては、モルデナイト型ゼオライト (例えば、特公平 2 - 3 1 0 0 6 号公報第 4 - 5 頁の実施例 1、特開昭 5 5 - 1 2 6 5 2 9 号公報第 5 頁の例 1 1 参照)、ベータ型ゼオライト (例えば、米国特許第 3 3 0 8 0 6 9 号明細書第 8 欄の E x a m p l e 1 参照) 等を例として挙げることが出来る。1 4 員酸素環の細孔を有するゼオライトとしては、C I T - 5 としばしば呼称される C F I 型ゼオライト (例えば、国際公開第 9 9 / 0 8 9 6 1 号パンフレット第 3 6 欄の E x a m p l e 5 参照) を例として挙げることが出来る。これらゼオライトに 1 0 員酸素環の細孔を有する M F I 型ゼオライト (例えば、特公昭 6 0 - 3 5 2 8 4 号公報第 4 - 5 頁の実施例 1、特公昭 4 6 - 1 0 0 6 4 号第 7 頁の例 1 参照) を一部混合させることにより、キシレン収率向上を図ることもできる。ゼオライトとしては、天然品、合成品何れでも使用できるが、好ましくは、合成ゼオライトである。又、同じゼオライト構造であっても、その組成、特に、シリカ / アルミナモル比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比)、或いは、ゼオライト結晶子の大きさ等によってもその触媒性能は大きく変化する。

【0 0 1 6】

ゼオライトを構成するシリカ / アルミナモル比の好ましい範囲は、ゼオライト構造にも依存している。例えば、合成モルデナイト型ゼオライトでは、好ましいシリカ / アルミナモ

10

20

30

40

50

ル比は10～50、より好ましくは12～35である。ベータ型ゼオライトでは、好ましいシリカ/アルミナモル比は15～60、より好ましくは、15～40である。CFI型ゼオライトでは、好ましいシリカ/アルミナモル比は30～200、より好ましくは、30～120である。これらゼオライトのシリカ/アルミナモル比は、ゼオライト合成時の組成比を制御することによって、達成できる。更には、ゼオライト構造を構成するアルミニウムを塩酸等の酸水溶液、或いは、アルミニウムキレート剤、例えば、エチレンジアミン4酢酸(EDTA)等で除去することにより、ゼオライトのシリカ/アルミナモル比を増加させることが出来る。又、逆に、アルミニウムイオンを含む水溶液、例えば、硝酸アルミニウム水溶液、アルミン酸ソーダ水溶液等で処理することによりゼオライト構造の中にアルミニウムを導入しゼオライトのシリカ/アルミナモル比を増加させ好ましいシリカ/アルミナモル比にすることも可能である。シリカ/アルミナモル比の測定は、原子吸光法、蛍光X線回折法、ICP(誘導結合プラズマ)発光分光法等で容易に知ることが出来る。

10

【0017】

ゼオライトの結晶子の大きさは、ゼオライトの合成条件である反応混合物組成比、結晶化温度、結晶化時間、攪拌速度等を調整することによって、ある程度、変化させることが出来る。或いは、ゼオライト結晶化における反応混合物中に界面活性剤、有機塩基その他添加剤を加えることによって、ある程度、結晶子を変化させることが出来る。例えば、具体的事例として、合成モルデナイトを合成する段階で、有機塩基、例えば、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイドを共存させることにより、結晶子を約0.5ミクロンから約0.1ミクロン前後にまで小さくすることが出来る。ゼオライトの結晶子サイズは、電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)等の装置で知ることが容易に可能である。結晶子サイズが小さくなると、かかるゼオライトから調製した酸型触媒の触媒活性は高くなる。特に、触媒反応に供する原料油中にインダン、インデン、ナフタレン等が存在している系については、結晶子の小さいゼオライトを利用することは、好ましい。モルデナイト型ゼオライトの結晶子サイズは主に0.5ミクロン以下が好ましく、主に0.2ミクロン以下がより好ましい。ベータ型ゼオライトの結晶子サイズは主に0.2ミクロン以下が好ましい。CFI型ゼオライトの結晶子サイズは短軸で主に0.2ミクロン以下であることが好ましい。ここで言う「主に」とは、結晶子サイズを測定するために行ったFE-SEM観察図でゼオライト結晶子の8割以上のことを言う。

20

30

【0018】

かかるゼオライトを適宜、選択して触媒として利用する。

【0019】

合成ゼオライトは、一般に粉末であるので、使用に当たっては、成形することが好ましい。成形法には、圧縮成形法、転動法、押出法等が例として挙げられるが、より好ましくは、押出法である。押出法では、合成ゼオライト粉末にアルミナゾル、アルミナゲル、ベントナイト、カオリン等のバインダー及び必要に応じて、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スパン、ツインなどの界面活性剤が成形助剤として添加され、混練りされる。必要によっては、ニーダーなどの機械が使用される。更には、触媒に添加する金属によっては、ゼオライト成形時にアルミナ、チタニア等の金属酸化物を加え、触媒に添加する金属の担持量を増加させたり、分散性を向上させたりする。混練りされた混練り物は、スクリーンから押し出される。工業的には、例えば、エクストルーダーと呼ばれる押出機が使用される。スクリーンから押し出された混練り物はヌードル状物となる。使用するスクリーン径により成形体の大きさが決定される。スクリーン径としては、好ましくは0.2～1.5mmが用いられる。スクリーンから押し出されたヌードル状成形体は、角を丸めるために、マルメライザーにより処理されるのが好ましい。このようにして成形された成形体は、50～250で乾燥される。乾燥後、成形強度を向上させる為、250～600、好ましくは350～600で焼成される。

40

【0020】

このようにして調製された成形体は、固体酸性を付与するためのイオン交換処理が行われ

50

る。固体酸性を付与する方法としては、アンモニウムイオンを含む化合物（例えば、 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等）でイオン交換処理し、ゼオライトのイオン交換サイトに NH_4 イオンを導入し、しかる後、乾燥、焼成により、水素イオンに変換する方法、或いは、直接、酸を含む化合物（例えば、 HCl 、 HNO_3 、 H_3PO_4 等）で、ゼオライトのイオン交換サイトに水素イオンを導入する方法もあるが、後者は、ゼオライト構造を破壊する恐れがあるので、好ましくは前者、即ち、アンモニウムイオンを含む化合物でイオン交換処理される。或いは、2価、3価金属イオンをゼオライトイオン交換サイトに導入することによってもゼオライトに固体酸性を付与することが出来る。2価金属イオンとしては、アルカリ土類金属イオンである Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} を例として挙げることが出来る。3価金属イオンとしては、希土類金属イオンである Ce^{3+} 、 La^{3+} 等を例として挙げることが出来る。2価及び/又は3価金属イオンを導入する方法とアンモニウムイオン或いは直接水素イオンを導入する方法と組み合わせることもできるし、より好ましい時もある。イオン交換処理は通常水溶液で、バッチ法或いは流通法で行われる。処理温度は、室温から100で行われるのが通常である。

10

【0021】

このようにしてイオン交換処理された後、好ましくは、水素化活性金属が担持される。触媒反応系に水素を存在させ、水素化活性金属を担持することにより、触媒の経時劣化を防止することが出来る。水素化活性金属としては、白金、パラジウム、レニウム等が好ましく用いられる。担持する金属により好ましい担持量が異なるのは言うまでもない。例えば、白金の場合は、触媒全体に対して1～1000ppmであり、より好ましくは10～500ppmである。パラジウムの場合は、0.05～0.5重量%が好ましく用いられる。レニウムの場合には好ましい担持量は0.01～1.0重量%であり、より好ましくは0.05～0.5重量%である。水添金属担持量が多くなると、反応条件によっては、芳香環の核水添或いは、核水素化分解が起きるので好ましくない。これら金属の担持法は、白金、パラジウム、レニウムのうちいずれか少なくとも一つを含む溶液、一般には、水溶液に触媒を浸漬し、担持される。白金成分としては、塩化白金酸、塩化白金酸アンモニウム等が、パラジウム成分としては、酢酸パラジウム、アセチルアセトンパラジウム、塩化パラジウム、硝酸パラジウム等が、レニウム成分としては、過レニウム酸、過レニウムアンモニウム等が利用される。

20

30

【0022】

このようにして調製された触媒は、50～250で30分以上乾燥され、使用に先立って、350～600で30分以上焼成される。

【0023】

以上、述べたようにして調製された触媒は、従来知られている種々の反応操作に準じて行うことが出来る。反応方式は、固定床、移動床、流動床何れの方法も用いられるが、操作の容易さから固定床反応方式が、特に、好ましい。これら反応方式で、触媒は、次のような反応条件のもとで使用される。即ち、反応操作温度は200～500、好ましくは、250～450である。反応操作圧力は大気圧から10MPa、好ましくは、1～5MPaである。反応の接触時間を表す液体時間空間速度(LHSV)は0.1～10hr⁻¹、好ましくは0.5～4.0hr⁻¹である。水素対供給原料油の比率は100～1000N・m³/m³、好ましくは200～800N・m³/m³である。供給原料油は、液相或いは気相状態で触媒と接触させるが、液相状態で接触させるのがより好ましい。反応で副生する触媒上に残留している高沸点化合物を液相状態の芳香族炭化水素類が洗い流すことにより、触媒活性を維持できるためと推定される。

40

【0024】

供給原料油としては、エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油が用いられる。エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを5重量%、より好ましくは10重量%以上存在していることが、キシレン収率を高める点から好ましい。かかる重質油100重量部に、ベンゼン及び又はトルエンを0～100重量部まで混合すること

50

も、キシレン収率向上という観点から好ましく用いられる。

【0025】

【実施例】

以下、本発明を実施例をもって説明する。

【0026】

(ベータ型ゼオライトの合成)

テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイド水溶液(以下“TEAOH”と呼称)(TEAOH含量20重量%、H₂O含量80重量%、三洋化成工業株式会社)1924グラム、アルミン酸ソーダ水溶液(Al₂O₃含量18.5重量%、NaOH含量26.1重量%、H₂O含量55.4重量%、住友化学工業株式会社)336グラムを水5082グラムに溶解した。この溶液に含水ケイ酸(SiO₂含量91.6重量%、Al₂O₃含量0.33重量%、NaOH含量0.27重量%、ニップシールVN-3、日本シリカ工業株式会社)1052グラムを加え、攪拌し、水性混合物スラリーを調製した。その組成はモル比で表して、次のとおりであった。

【0027】

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	25
TEA ⁺ / TEA ⁺ + Na ⁺	0.544
OH ⁻ / SiO ₂	0.30
H ₂ O / OH ⁻	80

(TEA⁺:テトラエチルアンモニウムイオン)

この混合物スラリーを10L容オートクレーブに入れ密封し、250rpm、160℃に昇温し、攪拌しながら11日間反応させた。その後、冷却し、濾過、水洗を5回繰り返し、約120℃で一晩乾燥させた。

【0028】

得られた生成物を、Cu管球、K α 線を用いるX線回折装置で測定した結果を図1に示す。得られたゼオライトはベータ型ゼオライトであることがわかった。

【0029】

このベータ型ゼオライトのシリカ/アルミナモル比は蛍光X線回折分析の結果、19.8であった。

【0030】

結晶子の大きさは調べるため、FE-SEM観察を倍率10万倍で行った結果を図2に示す。結晶子は、約0.06ミクロンを主体としていることがわかった。

【0031】

(モルデナイト型ゼオライト-Iの合成)

固形苛性ソーダ(NaOH含量96.0重量%、H₂O含量4.0重量%、株式会社カーク)48.8グラム、アルミン酸ソーダ溶液(Al₂O₃含量18.5重量%、NaOH含量26.1重量%、H₂O含量55.4重量%、住友化学工業株式会社)835.2グラム、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシサイド水溶液(TEAOH含量20重量%、H₂O含量80重量%、三洋化成工業株式会社)2208グラムを蒸留水958グラムに加え、均一な溶液とした。この混合液に含水ケイ酸(SiO₂含量91.6重量%、Al₂O₃含量0.33重量%、NaOH含量0.27重量%、ニップシールVN-3、日本シリカ工業株式会社)2620グラムを徐々に加え、均一なスラリー状水性反応混合物を調製した。この反応混合物の組成比(モル比)は次のとおりであった。

【0032】

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	25
OH ⁻ / SiO ₂	0.245
TEAOH / SiO ₂	0.075
H ₂ O / SiO ₂	30

反応混合物は、10L容のオートクレーブに入れ密閉し、その後250rpmで攪拌しながら160℃で7日間反応させた。反応終了後、蒸留水で5回水洗、濾過を繰り返し、約

10

20

30

40

50

120 で一晩乾燥した。

【0033】

得られた生成物を、Cu管球、K線を用いるX線回折装置で測定した結果を図3に示す。得られたゼオライトはモルデナイト型ゼオライトであることがわかった。

【0034】

このモルデナイトゼオライトのシリカ/アルミナモル比は蛍光X線回折分析の結果、21.3であった。

【0035】

FE-SEM観察を倍率10万倍で行った結果を図4に示す。結晶子は、約0.1ミクロンを主体としていることがわかった。

10

【0036】

(モルデナイト型ゼオライト-IIの合成)

固形苛性ソーダ(NaOH含量96.0重量%、H₂O含量4.0重量%、株式会社カーク)21.3グラム、酒石酸粉末(酒石酸含量99.7重量%、H₂O含量0.3重量%、株式会社カーク)21.3グラムを蒸留水586.8グラムに溶解した。この溶液にアルミン酸ソーダ溶液(Al₂O₃含量18.5重量%、NaOH含量26.1重量%、H₂O含量55.4重量%、住友化学工業株式会社)29.2グラムを加え、均一な溶液とした。この混合液に含水ケイ酸(SiO₂含量91.6重量%、Al₂O₃含量0.33重量%、NaOH含量0.27重量%、ニップシールVN-3、日本シリカ工業株式会社)111.5グラムを攪拌しながら徐々に加え、均一なスラリー状水性反応混合物を調製した。この反応混合物の組成比(モル比)は次のとおりであった。

20

【0037】

SiO ₂ / Al ₂ O ₃	30	
OH ⁻ / SiO ₂	0.5	
A / Al ₂ O ₃	2.5	(A: 酒石酸塩)
H ₂ O / SiO ₂	20	

反応混合物は、1L容のオートクレーブに入れ密閉し、その後250rpmで攪拌しながら160で72時間反応させた。反応終了後、蒸留水で5回水洗、濾過を繰り返し、約120で一晩乾燥した。

【0038】

得られた生成物を、Cu管球、K線を用いるX線回折装置で測定した結果を図5に示す。得られたゼオライトはモルデナイト型ゼオライトであることがわかった。

30

【0039】

このモルデナイトゼオライトのシリカ/アルミナモル比は蛍光X線回折分析の結果、18.6であった。

【0040】

FE-SEM観察を倍率1万倍で行った結果を図6に示す。結晶子サイズは約0.5ミクロンを主体としていることがわかった。

【0041】

(CFI型ゼオライトの合成)

蒸留水69.8グラムに3重量%水酸化リチウム水溶液(LiOH無水1級試薬:キシダ化学株式会社)69.8グラム、メチルスパルテニウムハイドロオキシサイド(以下“MeSPOH”と呼称する)(MeSPOH溶液濃度1.51mmol/g)水溶液187.42グラムを加え攪拌した後、5重量%硝酸アルミニウム水溶液(Al(NO₃)₃・9H₂O試薬特級:株式会社カーク)とエチレンジアミン4酢酸(以下“EDTA”と呼称する)4.32グラムを加え、15分間よく攪拌した。次いで、含水ケイ酸(SiO₂含量91.6重量%、Al₂O₃含量0.33重量%、NaOH含量0.27重量%、ニップシールVN-3、日本シリカ工業株式会社)18.57グラムを加え、3時間攪拌した。この反応混合物の組成比(モル比)は次のとおりであった。

40

【0042】

50

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	70
$\text{LiOH} / \text{SiO}_2$	0.31
$\text{MeSPA OH} / \text{SiO}_2$	1.0
EDTA / Al	1.83
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	50

反応混合物は、500ml容のオートクレーブに入れ密閉し、その後300rpmで攪拌しながら177で11.5日間反応させた。反応終了後、蒸留水で5回水洗、濾過を繰り返し、約120で一晩乾燥した。

【0043】

得られた生成物を、Cu管球、K線を用いるX線回折装置で測定した結果を図7に示す。得られたゼオライトはCFI型ゼオライトであることがわかった。 10

【0044】

このCFI型ゼオライトのシリカ/アルミナモル比は蛍光X線回折分析の結果、70であった。

【0045】

FE-SEM観察を倍率10万倍で行った結果を図8に示す。結晶子サイズは短軸約0.06ミクロン、長軸約0.3ミクロンを主体とする針状結晶であることがわかった。

【0046】

(MFI型ゼオライトの合成)

固形苛性ソーダ(NaOH含量96.0重量%、 H_2O 含量4.0重量%、株式会社カーク)7.3グラム、酒石酸粉末(酒石酸含量99.7重量%、 H_2O 含量0.3重量%、株式会社カーク)10.2グラム、を水583.8グラムに溶解した。この溶液にアルミン酸ソーダ溶液(Al_2O_3 含量18.5重量%、NaOH含量26.1重量%、 H_2O 含量55.4重量%、住友化学工業株式会社)35.4グラムを加え、均一な溶液とした。この混合液に含水ケイ酸(SiO_2 含量91.6重量%、 Al_2O_3 含量0.33重量%、NaOH含量0.27重量%、ニップシールVN-3、日本シリカ工業株式会社)111.5グラムを攪拌しながら徐々に加え、均一なスラリー状水性反応混合物を調製した。この反応混合物の組成比(モル比)は次のとおりであった。 20

【0047】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	25	
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	0.164	
$\text{A} / \text{Al}_2\text{O}_3$	1.0	(A: 酒石酸塩)
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	20	

反応混合物は、1000ml容のオートクレーブに入れ密閉し、その後250rpmで攪拌しながら160で72時間反応させた。反応終了後、蒸留水で5回水洗、濾過を繰り返し、約120で一晩乾燥した。

【0048】

得られた生成物を、Cu管球、K線を用いるX線回折装置で測定した結果を図9に示す。得られたゼオライトはMFI型ゼオライトであることがわかった。

【0049】

このMFI型ゼオライトのシリカ/アルミナモル比は蛍光X線回折分析の結果、21.9であった。 40

【0050】

FE-SEM観察を倍率10万倍で行った結果を図10に示す。結晶子サイズは約0.05ミクロンを主体としていることがわかった。

【0051】

実施例1

上記のようにして合成されたベータ型ゼオライトを絶対乾燥基準(500、20分間焼成した時の灼熱減量から計算)で20グラム、擬ペーナイト構造を有する含水アルミナ(住友化学工業株式会社製)を絶対乾燥基準で10グラム、アルミナゾル(Al_2O_3 含量 50

10重量%、日産化学工業株式会社製)を45グラム加え、充分混合した。その後、120の乾燥器に入れ、粘土状の水分になるまで、乾燥した。その混練り物を1.2mmの穴を有するスクリーンを通して押出した。押出し成形物を、120で一晩乾燥し、次いで、350から徐々に540に昇温し、540で2時間焼成した。このベータ型ゼオライト成形体20グラムを10重量%の NH_4Cl 水溶液80mlと80、1時間接触させた。その後、純水で洗浄し、再び10重量%の NH_4Cl 水溶液80mlと80、1時間接触させた。この操作を8回繰り返し、純水でバッチ的に6回水洗した。このアンモニウム交換したベータ型ゼオライト成形体を120で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、540、2時間焼成し、触媒Iとした。

【0052】

触媒Iを反応管に7.5グラム充填し、表1に示す組成の供給原料Aを用い、次の反応条件で反応した。

【0053】

【表1】

表1 供給原料A組成

成分	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	濃度 (重量%)
エチルトルエン	161~165	0.38
トリメチルベンゼン	164~176	10.74
インダン	177	0.92
イソプロピルトルエン	183	4.92
ジエチルベンゼン	181~184	2.43
エチルキシレン	183~194	20.84
テトラメチルベンゼン	197~205	29.92
メチルーインダン	182	3.95
ナフタレン	218	8.36
C11+	—	3.95
C12+	—	13.60

【0054】

反応条件

LHSV (hr^{-1}) 2.0

反応温度 ($^{\circ}\text{C}$) 375

反応圧力 (MPa) 3.5

H_2 / Feed ($\text{N} \cdot \text{m}^3 / \text{m}^3$) 500

反応生成液をFID検出器付きガスクロマトグラフで分析し、キシレン生成率を求めた。その結果、キシレン収率16重量%を得た。

【0055】

実施例2

実施例1と同様にして調製したアンモニウム交換したベータ型ゼオライト成形体の乾燥品

10

20

30

40

50

20 グラムを、Pt として 4 ミリグラム含む塩化白金酸水溶液 40 ml 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。30 分毎に攪拌した。その後、液を切り、120 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、540 、2 時間焼成し、触媒 II とした。触媒 II に担持された Pt を ICP 発光分光分析で分析した結果、触媒 II に担持されている白金は Pt として 173 重量 ppm であった。

【0056】

触媒 II を反応管に 7.5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 23 重量% を得た。

【0057】

実施例 3

実施例 1 と同様にして調製したアンモニウム交換したベータ型ゼオライト成形体の乾燥品 20 グラムを、Pd として 40 ミリグラム含む塩化パラジウム水溶液 40 ml 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。30 分毎に攪拌した。その後、液を切り、120 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、540 、2 時間焼成し、触媒 III とした。触媒 III に担持された Pd を ICP 発光分光分析で分析した結果、触媒 III に担持されているパラジウムは Pd として 1480 重量 ppm であった。

【0058】

触媒 III を反応管に 7.5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 21 重量% を得た。

【0059】

実施例 4

実施例 1 と同様にして調製したアンモニウム交換したベータ型ゼオライト成形体の乾燥品 20 グラムを、Re として 80 ミリグラム含む過レニウム酸水溶液 40 ml 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。30 分毎に攪拌した。その後、液を切り、120 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、540 、2 時間焼成し、触媒 IV とした。触媒 IV に担持された Re を ICP 発光分光分析で分析した結果、触媒 IV に担持されているレニウムは Re として 1850 重量 ppm であった。

【0060】

触媒 IV を反応管に 7.5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 25 重量% を得た。

【0061】

実施例 5

上記のようにして合成されたモルデナイト型ゼオライト - I を絶対乾燥基準 (500 、20 分間焼成した時の灼熱減量から計算) で 20 グラム取り、実施例 1 と同様にして成形し、アンモニウムイオン交換した。このアンモニウム交換したモルデナイト型ゼオライト - I 成形体を 120 で一晩乾燥した。アンモニウム交換したモルデナイト型ゼオライト - I 成形体の乾燥品 20 グラムを、Pt として 4 ミリグラム含む塩化白金酸水溶液 40 ml 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。30 分毎に攪拌した。その後、液を切り、120 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、540 、2 時間焼成し、触媒 V とした。触媒 V に担持された Pt を ICP 発光分光分析で分析した結果、触媒 V に担持されている白金は Pt として 169 重量 ppm であった。

【0062】

触媒 V を反応管に 7.5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 24 重量% を得た。

【0063】

実施例 6

実施例 5 と同様にして調製したアンモニウム交換したモルデナイト型ゼオライト - I 成形体の乾燥品 20 グラムを、Re として 80 ミリグラム含む過レニウム酸水溶液 40 ml 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。30 分毎に攪拌した。その後、液を切り、120 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、540 、2 時間焼成し、触媒 VI とした。

触媒 V I に担持された R e を I C P 発光分光分析で分析した結果、触媒 V I に担持されているレニウムは R e として 2 0 1 0 重量 p p m であった。

【 0 0 6 4 】

触媒 V I を反応管に 7 . 5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 2 7 重量 % を得た。

【 0 0 6 5 】

実施例 7

上記のようにして合成されたモルデナイト型ゼオライト - I I を絶対乾燥基準 (5 0 0 、 2 0 分間焼成した時の灼熱減量から計算) で 2 0 グラム取り、実施例 1 と同様にして成形し、アンモニウムイオン交換した。このアンモニウム交換したモルデナイト型ゼオライト - I I 成形体を 1 2 0 で一晩乾燥した。アンモニウム交換したモルデナイト型ゼオライト - I I 成形体の乾燥品 2 0 グラムを、R e として 8 0 ミリグラム含む過レニウム酸水溶液 4 0 m l 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。3 0 分毎に攪拌した。その後、液を切り、1 2 0 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、5 4 0 、2 時間焼成し、触媒 V I I とした。触媒 V I I に担持された R e を I C P 発光分光分析で分析した結果、触媒 V I I に担持されているレニウムは R e として 2 1 0 0 重量 p p m であった。

10

【 0 0 6 6 】

触媒 V I I を反応管に 7 . 5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 1 2 重量 % を得た。触媒 V I に比較して、触媒 V I I では、キシレン収率が低かった。その原因は、モルデナイト型ゼオライト - I I の結晶子が、モルデナイト型ゼオライト - I の結晶子に比べて大きいためと考えられる。

20

【 0 0 6 7 】

実施例 8

上記のようにして合成された C F I 型ゼオライトを絶対乾燥基準 (5 0 0 、 2 0 分間焼成した時の灼熱減量から計算) で 1 5 グラム取り、実施例 1 と同様にして成形し、アンモニウムイオン交換した。このアンモニウム交換した C F I 型ゼオライト成形体を 1 2 0 で一晩乾燥した。アンモニウム交換した C F I 型ゼオライト成形体の乾燥品 1 5 グラムを、R e として 6 0 ミリグラム含む過レニウム酸水溶液 3 0 m l 中に室温で浸漬し、2 時間放置した。3 0 分毎に攪拌した。その後、液を切り、1 2 0 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、5 4 0 、2 時間焼成し、触媒 V I I I とした。触媒 V I I I に担持された R e を I C P 発光分光分析で分析した結果、触媒 V I I I に担持されているレニウムは R e として 1 9 5 0 重量 p p m であった。

30

【 0 0 6 8 】

触媒 V I I I を反応管に 7 . 5 グラム充填し、供給原料 A を用い、反応温度を 4 2 0 にした以外は実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率 2 4 重量 % を得た。

【 0 0 6 9 】

比較例 1

上記のようにして合成された M F I 型ゼオライトを絶対乾燥基準 (5 0 0 、 2 0 分間焼成した時の灼熱減量から計算) で 2 0 グラム、擬ペーナイト構造を有する含水アルミナ (住友化学製) を絶対乾燥基準で 1 0 グラム、アルミナゾル (Al_2O_3 含量 1 0 重量 % 、日産化学工業株式会社製) を 4 5 グラム加え、充分混合した。その後、1 2 0 の乾燥器に入れ、粘土状の水分になるまで、乾燥した。その混練り物を 1 . 2 m m の穴を有するスクリーンを通して押出した。押出し成形物を、1 2 0 で一晩乾燥し、次いで、3 5 0 から徐々に 5 4 0 に昇温し、5 4 0 で 2 時間焼成した。この M F I 型ゼオライト成形体 2 0 グラムを 1 0 重量 % の NH_4Cl 水溶液 8 0 m l と 8 0 、1 時間接触させた。その後、純水で洗浄し、再び 1 0 重量 % の NH_4Cl 水溶液 8 0 m l と 8 0 、1 時間接触させた。この操作を 8 回繰り返し、純水でバッチ的に 6 回水洗した。このアンモニウム交換した M F I 型ゼオライト成形体を 1 2 0 で一晩乾燥した。触媒反応の使用に先立って、5 4 0 、2 時間焼成し、触媒 I X とした。

40

50

【 0 0 7 0 】

触媒 I X を反応管に 7 . 5 グラム充填し、供給原料 A を用い、実施例 1 と同様にして反応させた。その結果、キシレン収率は僅か 2 重量 % であった。

【 0 0 7 1 】

実施例 9

表 1 に示した供給原料 A 1 0 0 重量部にベンゼン 2 5 重量部を混合したものを供給原料 B とし、実施例 4 で調製した触媒 I V を用い、実施例 1 と同様に反応させた。その結果、キシレン収率 3 0 重量 % を得た。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 0

表 1 に示した供給原料 A 1 0 0 重量部にトルエン 2 5 重量部を混合したものを供給原料 C とし、実施例 4 で調製した触媒 I V を用い、実施例 1 と同様に反応させた。その結果、キシレン収率 3 4 重量 % を得た。

【 0 0 7 3 】

実施例 1 0

表 1 に示した供給原料 A 1 0 0 重量部にベンゼン 5 0 重量部を混合したものを供給原料 D とし、実施例 5 で調製した触媒 V を用い、実施例 1 と同様に反応させた。その結果、キシレン収率 2 7 重量 % を得た。

【 0 0 7 4 】

【 発明の効果 】

エチルキシレン及び又はテトラメチルベンゼンを含有してなる重質油を水素存在下で、酸型触媒と接触させて、キシレンを製造する方法によりキシレンを経済的に製造することが出来る。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 ベータ型ゼオライトの X 線回折図を示す。

【 図 2 】 ベータ型ゼオライトの F E - S E M 観察図（倍率 1 0 万倍）を示す。

【 図 3 】 モルデナイト型ゼオライト - I の X 線回折図を示す。

【 図 4 】 モルデナイト型ゼオライト - I の F E - S E M 観察図（倍率 1 0 万倍）を示す。

【 図 5 】 モルデナイト型ゼオライト - I I の X 線回折図を示す。

【 図 6 】 モルデナイト型ゼオライト - I I の F E - S E M 観察図（倍率 1 万倍）を示す。

【 図 7 】 C F I 型ゼオライトの X 線回折図を示す。

【 図 8 】 C F I 型ゼオライトの F E - S E M 観察図（倍率 1 0 万倍）を示す。

【 図 9 】 M F I 型ゼオライトの X 線回折図を示す。

【 図 1 0 】 M F I 型ゼオライトの F E - S E M 観察図（倍率 1 0 万倍）を示す。

10

20

30

【 図 1 】

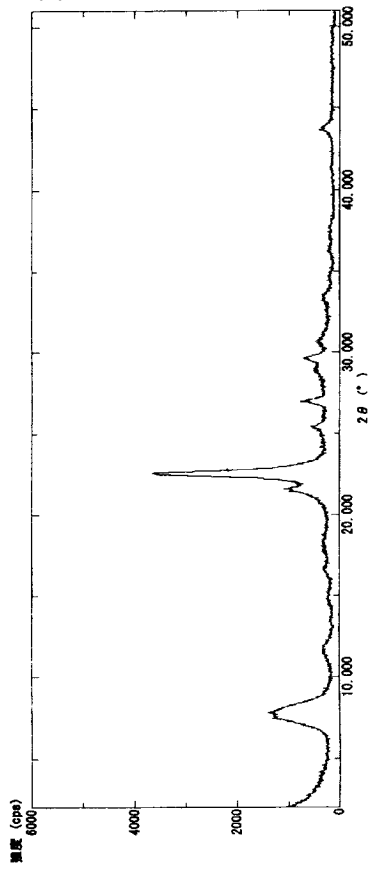


図1 ベータ型ゼオライトのX線回折図

【 図 2 】

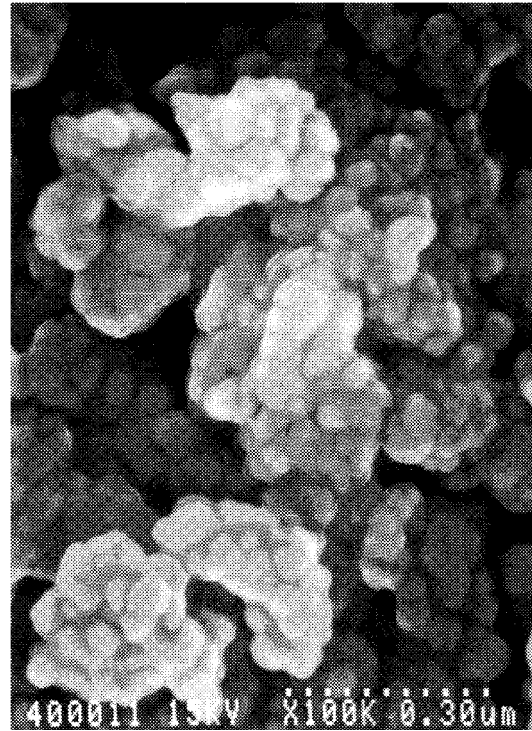


図2 ベータ型ゼオライトのFE-SEM観察図

【 図 3 】

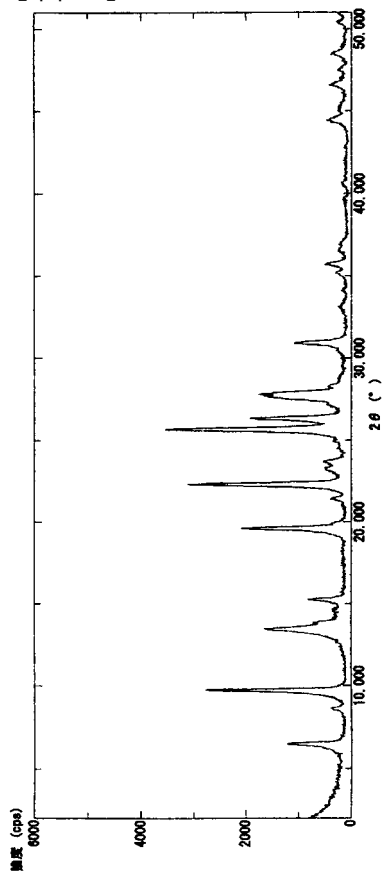


図3 モルデナイト型ゼオライト-IのX線回折図

【 図 4 】

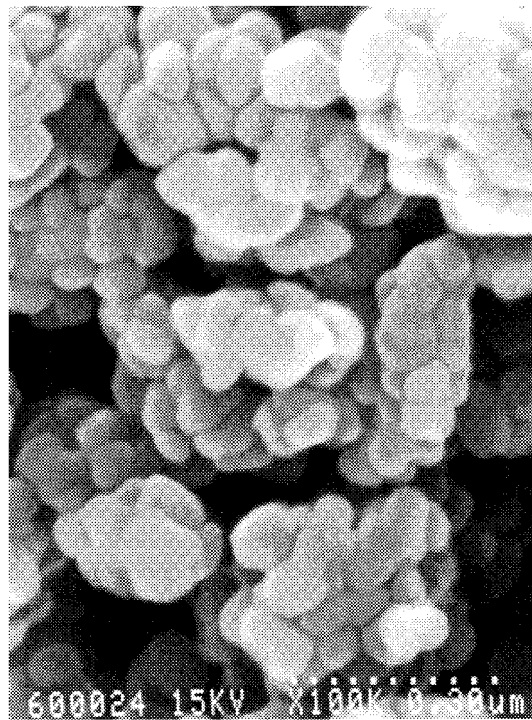


図4 モルデナイト型ゼオライト-IのFE-SEM観察図

【 図 5 】

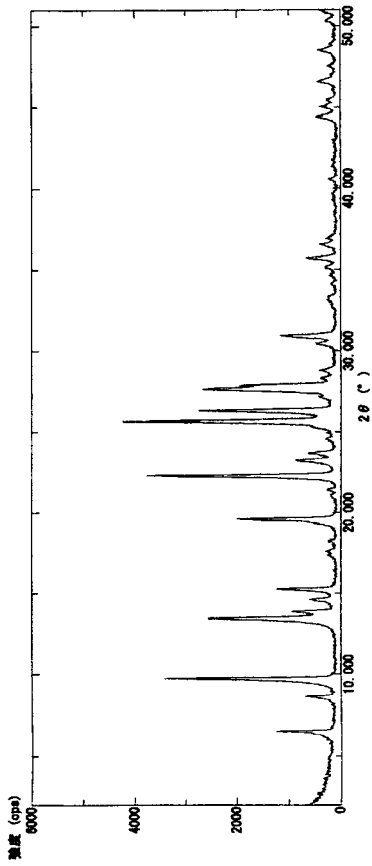


図5 モルデナイト型ゼオライトーIIのX線回折図

【 図 6 】

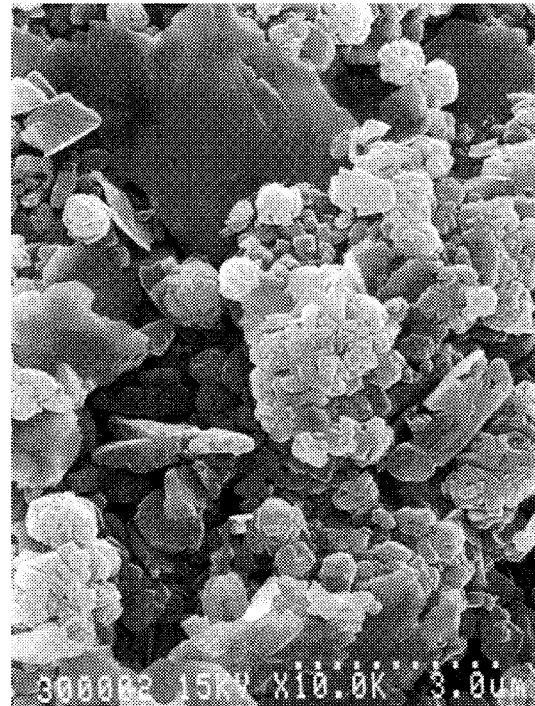


図6 モルデナイト型ゼオライトーIIのFE-SEM観察図

【 図 7 】

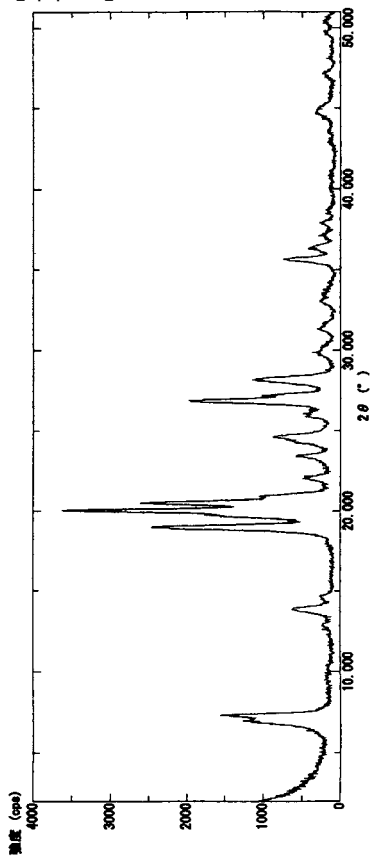


図7 CF I 型ゼオライトのX線回折図

【 図 8 】

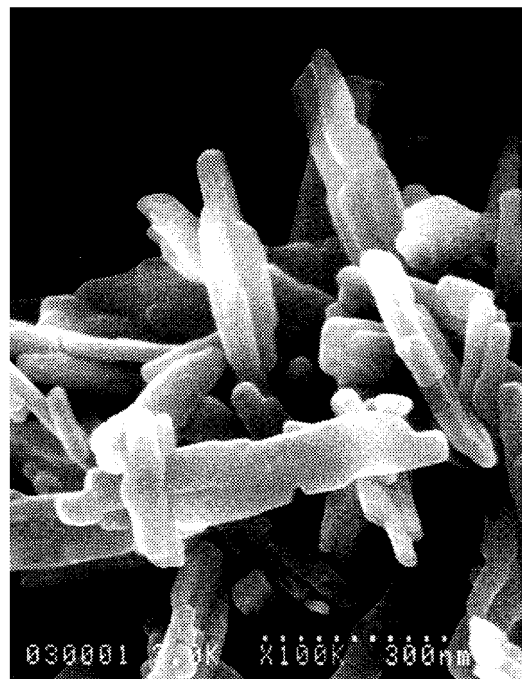


図8 CF I 型ゼオライトのFE-SEM観察図

【 図 9 】

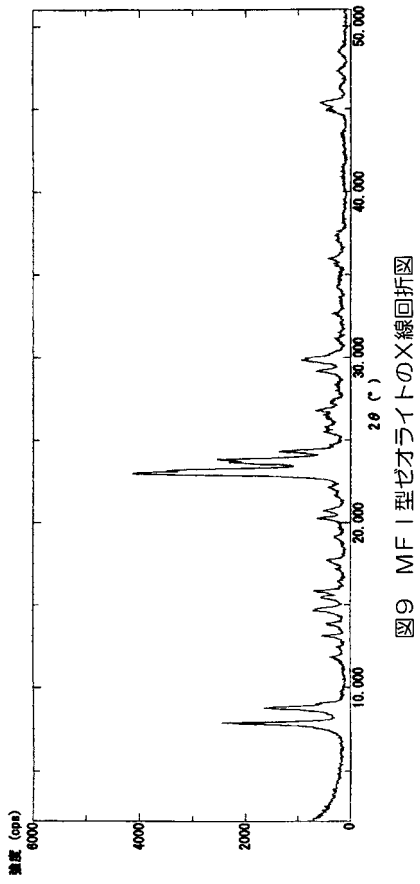


図9 MF I 型ゼオライトのX線回折図

【 図 10 】

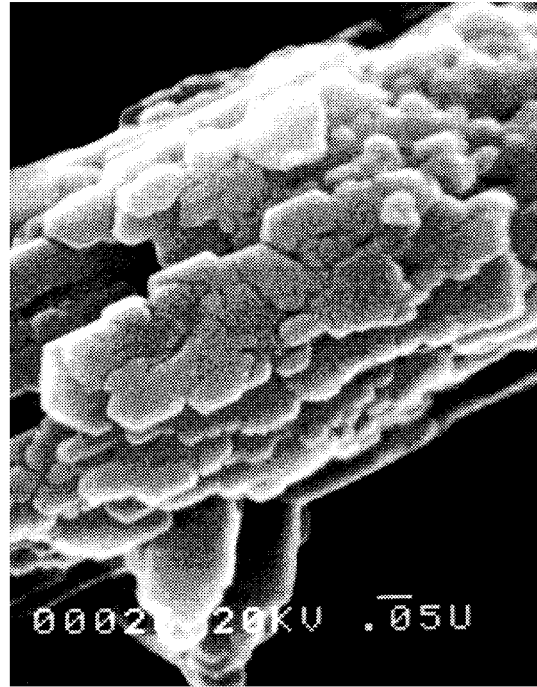


図10 MF I 型ゼオライトのFE-SEM観察図