(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5587761号
(P5587761)

(45)発行日　平成26年9月10日(2014.9.10)　(24)登録日　平成26年8月1日(2014.8.1)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 4/26	(2006.01)	C07C	4/26	
C07C 15/02	(2006.01)	C07C	15/02	
C10G 11/05	(2006.01)	C10G	11/05	
C10G 11/18	(2006.01)	C10G	11/18	
B01J 29/80	(2006.01)	B01J	29/80	Z

請求項の数 7　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2010-294186 (P2010-294186)
(22)出願日　平成22年12月28日 (2010.12.28)
(65)公開番号　特開2012-140371 (P2012-140371A)
(43)公開日　平成24年7月26日 (2012.7.26)
審査請求日　平成25年2月14日 (2013.2.14)

(73)特許権者　000004444
ＪＸ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
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地　ＪＸ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℃以下である原料油を、ガリウムおよび／または亜鉛とリンとを含有する結晶性アルミノシリケートを含む第１触媒と、リンを含有しガリウムおよび亜鉛を含有しない結晶性アルミノシリケートを含む第２触媒との混合物からなる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２】
前記第１触媒において、前記結晶性アルミノシリケートに含まれるガリウムおよび／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０．０５～２．０質量％であることを特徴とする請求項１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３】
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０．０２～１．０質量％であることを特徴とする請求項１または２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４】
前記結晶性アルミノシリケートが、ペンタシル型ゼオライトであることを特徴とする請求項１から３のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
【請求項５】
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４のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
【請求項６】
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１から５のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
【請求項７】
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１から６のいずれか一項に記載の炭素数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】
本発明は、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の製造方法に関する。
【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。
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充分に高いとは言えなかった。
【０００３】
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経時的に反応活性が低下するため、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著しく低いものであった。
【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。
これらのうち、リンの添加は、水熱安定性向上だけでなく、流動接触分解における炭素質析出抑制による選択性向上、バインダーの耐摩耗性向上などの効果も知られ、接触分解反応用の触媒に対してはしばしば適用されている。
ゼオライトにリンを添加した接触分解用の触媒については、例えば、特許文献４～６に開示されている。
すなわち、特許文献４には、リン、ガリウム、ゲルマニウム、スズが添加されたＺＳＭ－５を含む触媒を用いて、ナフサからオレフィンを製造する方法が開示されている。特許文献４では、リンを添加することにより、メタンや芳香族の生成を抑制してオレフィン生成の選択率を高め、しかも短い接触時間でも高い活性を確保して、オレフィンの収率を高めることを目的としている。
特許文献５には、ジルコニウムと希土類を含有するＺＳＭ－５にリンを担持した触媒と

ＵＳＹゼオライト、ＲＥＹゼオライト、カオリン、シリカおよびアルミナを含む触媒を用い、重質炭化水素からオレフィンを高い収率で製造する方法が開示されている。
特許文献６には、リンおよび遷移金属を担持したＺＳＭ－５を含有する触媒を用いて炭化水素を変換して、エチレン、プロピレンを高い収率で製造する方法が開示されている。
【０００５】
上記のように、ゼオライトにリンを添加することについては特許文献４～６に開示されているが、いずれもオレフィン収率の向上が主たる目的であり、炭素数６～８の単環芳香族炭化水素を高い収率で製造することはできなかった。例えば、特許文献６の表２には、オレフィン（エチレン、プロピレン）およびＢＴＸ（ベンゼン、トルエン、キシレン）の収率が記載されているが、オレフィンの収率が４０質量％であるのに対し、ＢＴＸの収率は６質量％程度と低いものであった。
したがって、多環芳香族炭化水素を含む原料油からの炭素数６～８の単環芳香族炭化水素を高い収率で製造し、しかも経時的な単環芳香族炭化水素の収率の低下を防止できる単環芳香族炭化水素製造用触媒は知られていないのが実情であった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【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２００２－５２５３８０号公報
【特許文献５】特開２００７－１９０５２０号公報
【特許文献６】特表２００７－５３０２６６号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
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】
【０００８】
［１］１０容量％留出温度が１４０℃以上かつ９０容量％留出温度が３８０℃以下である原料油を、ガリウムおよび／または亜鉛とリンとを含有する結晶性アルミノシリケートを含む第１触媒と、リンを含有しガリウムおよび亜鉛を含有しない結晶性アルミノシリケートを含む第２触媒との混合物からなる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。
［２］前記第１触媒において、前記結晶性アルミノシリケートに含まれるガリウムおよび／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０．０５～２．０質量％であることを特徴とする［１］に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
［３］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０．０２～１．０質量％であることを特徴とする［１］または［２］に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
［４］前記結晶性アルミノシリケートが、ペンタシル型ゼオライトであることを特徴とする［１］から［３］のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
［５］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［４］のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
［６］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［１］から［５］のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法。
［７］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［１］から［６］のいずれか一項に記載の炭素数６～８の単環芳香族炭

化水素の製造方法。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法によれば、単環芳香族炭化水素製造用触媒において、触媒全重量に対するガリウムおよび／または亜鉛含有量を従来よりも減らすことができるので、触媒の製造コストを大幅に削減することができる。また、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。さらに、流動床で本発明に係る触媒を用いる場合、原料油の性状や触媒の活性劣化に応じて、第１触媒、第２触媒をそれぞれ任意の比率で追加することが容易となり触媒活性の維持向上が可能となる。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
（単環芳香族炭化水素製造用触媒）
本発明で用いられる単環芳香族炭化水素製造用触媒は、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、ガリウムおよび／または亜鉛とリンとを含有する結晶性アルミノシリケートを含む第１触媒と、リンを含有する結晶性アルミノシリケートを含む第２触媒との混合物であり、以下「混合触媒」と略すこともある。
【００１１】
［結晶性アルミノシリケート］
本発明で用いられる第１触媒または第２触媒に含まれる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）。
第１触媒または第２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％以上かつ９５質量％以下であれば、充分に高い触媒活性が得られる。
【００１２】
［ガリウム、亜鉛］
本発明で用いられる第１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を有し、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。
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。

【００１３】

本発明で用いられる第１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％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。第１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。

【００１４】

また、本発明で用いられる単環芳香族炭化水素製造用触媒におけるガリウムおよび／または亜鉛の含有量は、混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して０．０２～１．０質量％であることが好ましい。さらには、下限は０．０５質量％以上がより好ましく、上限は０．９質量％であることがより好ましく、０．８質量％以下が特に好ましい。混合触媒全重量に対するガリウムおよび／または亜鉛の含有量が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、１．０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。

【００１５】

本発明で用いられる第１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。

一方、本発明で用いられる第２触媒は、ガリウムおよび亜鉛を含有しない触媒である。

【００１６】

［リン］

本発明で用いられる第１触媒または第２触媒における結晶性アルミノシリケートに含まれるリンの含有量は、第１触媒または第２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、０．１～３．５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％であることがより好ましく、２．５質量％以下が特に好ましい。第１触媒または第２触媒における結晶性アルミノシリケートに含まれるリンの含有量が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、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。なお、第１触媒または第２触媒における結晶性アルミノシリケートに含まれるリンの含有量は、上記特定の範囲内でそれぞれ個々の値をとる。

【００１７】

本発明で用いられる第１触媒または第２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。

【００１８】

本発明で用いられる第１触媒は、上記のようにリンを含む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、ガリウム／亜鉛およびリンを担持した結

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。
本発明で用いられる第２触媒は、上記のようにリンを含む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。

【００１９】

［形状］

本発明で用いられる第１触媒または第２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型すればよい。
本発明で用いられる単環芳香族炭化水素製造用触媒の成形方法は特に限定されないが、第１触媒と第２触媒を各々、個別に成形したものを混合しても、第１触媒と第２触媒との混合物を成形しても構わない。

【００２０】

本発明で用いられる第１触媒または第２触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、バインダー等としてリンを含むものを用いても構わない。
また、第１触媒または第２触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、バインダー等と結晶性アルミノシリケートを混合した後に、ガリウムおよび／または亜鉛、リンを添加して第１触媒または第２触媒を製造しても、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とを混合した後、または、バインダー等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リンを添加して第１触媒または第２触媒を製造してもよい。さらに、第１触媒と第２触媒とを混合した混合触媒にバインダー等の無機酸化物を含有させてもよい。
第１触媒または第２触媒がバインダー等の無機酸化物を含有する場合、リン含有量は混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）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０．２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。

【００２１】

本発明で用いられる単環芳香族炭化水素製造用触媒における第１触媒の含有量は、混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して２．０～９８質量％であることが好ましい。さらには、下限は４質量％以上がより好ましく、上限は９５質量％であることがより好ましく、８０質量％以下がさらに好ましく、６５質量％以下が特に好ましい。混合触媒全重量に対する第１触媒の含有量が２．０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、９８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。

【００２２】

（単環芳香族炭化水素の製造方法）

本発明の単環芳香族炭化水素の製造方法は、原料油を上記単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させて、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に転換する方法である。

【００２３】

［原料油］
本発明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、本発明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。
【００２４】
［反応形式］
原料油を単環芳香族炭化水素製造用触媒と接触、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。本発明においては、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。
【００２５】
［反応温度］
原料油を単環芳香族炭化水素製造用触媒と接触、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、充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。
【００２６】
［反応圧力］
原料油を単環芳香族炭化水素製造用触媒と接触、反応させる際の反応圧力は、１．０ＭＰａＧ以下とすることが好ましい。反応圧力が１．０ＭＰａＧ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。
【００２７】
［接触時間］
原料油と単環芳香族炭化水素製造用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。

【００２８】
本発明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。
本発明では、単環芳香族炭化水素の収率が１５質量％以上であることが好ましく、２０質量％以上であることがより好ましく、２５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１５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。
【００２９】
以上説明した本発明の製造方法では、上述した単環芳香族炭化水素製造用触媒を用いるため、混合触媒全重量に対するガリウムおよび／または亜鉛含有量を従来よりも減らすことができるので、触媒の製造コストを大幅に削減することができる。また、高い収率で単環芳香族炭化水素を製造できる。さらに、流動床で本発明に係る触媒を用いる場合、原料油の性状や触媒の活性劣化に応じて、第１触媒、第２触媒をそれぞれ任意の比率で追加することが容易となり触媒活性の維持向上が可能となる。
ところで、結晶性アルミノシリケートにガリウムおよび／または亜鉛を担持させると、触媒における酸点が減少し、酸触媒としての能力が低下するため、触媒の分解能が抑制される。一方、結晶性アルミノシリケートにガリウムを担持させることにより、ＬＰＧ（液化石油ガス）や軽質ナフサ等を脱水素・環化させて、ＢＴＸ（ベンゼン、トルエン、キシレン）を増産することができる。
そこで、ガリウムおよび／または亜鉛は触媒中に一定量存在すれば効果が得られるため、酸点の減少を抑えるためには、本発明の製造方法では、ガリウムおよび／または亜鉛をある程度含有する第１触媒と、ガリウムおよび／または亜鉛を含有しない第２触媒とを共存させることによって、ＢＴＸの収率を向上することができる。
【実施例】
【００３０】
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。
【００３１】
（実施例１）
[第１触媒－１の調製]
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）の１７０６．１ｇおよび水の２２２７．５ｇからなる溶液（Ａ）と、$Al_2(SO_4)_3$・１４～１８H_2O（試薬特級、和光純薬工業（株）製）の６４．２ｇ、テトラプロピルアンモニウムブロマイドの３６９．２ｇ、H_2SO_4（９７質量％）の１５２．１ｇ、ＮａＣｌの３２６．６ｇおよび水の２９７５．７ｇからなる溶液（Ｂ）をそれぞれ調製した。
【００３２】
次いで、溶液（Ａ）を室温で撹拌しながら、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分間激しく撹拌し、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、撹拌速度：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。
【００３３】
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、SiO_2／Al_2O_3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、撹拌した後、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、アンモニウム型結晶性アルミノシリケートを得た。その後、７８０℃で３時間焼成を行い、プロトン型結晶性アルミノシリケートを得た。
【００３４】
次いで、得られたプロトン型結晶性アルミノシリケート１２０ｇに、０．１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）のガリウムが担持されるように硝酸ガリウム水溶液１２０ｇ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。
次いで、得られたガリウム担持結晶性アルミノシリケート３０ｇに、０．７質量％のリン（結晶性アルミノシリケート総質量を１００質量％とした値）が担持されるようにリン酸水素二アンモニウム水溶液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、結晶性アルミノシリケートとガリウムとリンとを含有する第１触媒－１を得た。
【００３５】
[第２触媒の調製]
上記プロトン型結晶性アルミノシリケート３０ｇに、０．７質量％のリン（触媒全重量を１００質量％とした値）が担持されるようにリン酸水素二アンモニウム水溶液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、結晶性アルミノシリケートとリンとを含有する第２触媒を得た。
【００３６】
[触媒１の調製]
得られた第１触媒－１と第２触媒を、各々、３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒にした後、第１触媒－１の含有量が混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して５０．０質量％となるように混合し、粒状体の触媒１を得た。
触媒１の全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．０５質量％であった。
【００３７】
（実施例２）
[第１触媒－２の調製]
プロトン型結晶性アルミノシリケートに、０．２質量％のガリウムが担持されたガリウム担持結晶性アルミノシリケートを得た後、そのガリウム担持結晶性アルミノシリケートに、０．７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の濃度を調製し、該水溶液３０ｇを含浸させたこと以外は実施例１と同様にして、第１触媒－２を得た。
【００３８】
[触媒２の調製]
得られた第１触媒－２と上記第２触媒を、第１触媒－２の含有量が混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して２５．０質量％となるように混合したこと以外は、実施例１と同様にして粒状体の触媒２を得た。
触媒２の全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．０５質量％であった。
【００３９】
（実施例３）
[第１触媒－３の調製]
プロトン型結晶性アルミノシリケートに、０．８質量％のガリウムが担持されたガリウム担持結晶性アルミノシリケートを得た後、そのガリウム担持結晶性アルミノシリケート

に、０．７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の濃度を調製し、該水溶液３０ｇを含浸させたこと以外は実施例１と同様にして、第１触媒－３を得た。

【００４０】

[触媒３の調製]

得られた第１触媒－３と上記第２触媒を、第１触媒－３の含有量が混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して２０．０質量％となるように混合したこと以外は、実施例１と同様にして粒状体の触媒３を得た。

触媒３の全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．１６質量％であった。

【００４１】

（実施例４）

[第１触媒－４の調製]

プロトン型結晶性アルミノシリケートに、１．５質量％のガリウムが担持されたガリウム担持結晶性アルミノシリケートを得た後、そのガリウム担持結晶性アルミノシリケートに、０．７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の濃度を調製し、該水溶液３０ｇを含浸させたこと以外は実施例１と同様にして、第１触媒－４を得た。

【００４２】

[触媒４の調製]

得られた第１触媒と上記第２触媒を、第１触媒－４の含有量が混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して１０．０質量％となるように混合したこと以外は、実施例１と同様にして粒状体の触媒４を得た。

触媒４の全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．１５質量％であった。

【００４３】

（実施例５）

[触媒５の調製]

上記第１触媒－４と上記第２触媒を、第１触媒－４の含有量が混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して５０．０質量％となるように混合したこと以外は、実施例１と同様にして粒状体の触媒５を得た。

触媒５の全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．７５質量％であった。

【００４４】

（実施例６）

[第１触媒－５の調製]

プロトン型結晶性アルミノシリケート１２０ｇに、０．２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）の亜鉛が担持されるように硝酸亜鉛・６水和物水溶液１２０ｇ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。

次いで、得られた亜鉛担持結晶性アルミノシリケート３０ｇに、０．７質量％のリン（結晶性アルミノシリケート総質量を１００質量％とした値）が担持されるようにリン酸水素二アンモニウム水溶液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、結晶性アルミノシリケートと亜鉛とリンとを含有する第１触媒－５を得た。

【００４５】

[触媒６の調製]

得られた第１触媒－５と上記第２触媒を、第１触媒－５の含有量が混合触媒全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対して２５質量％となるように混合したこと以外は、実施例１と同様にして粒状体の触媒６を得た。

触媒６の全重量（第１触媒と第２触媒の総質量）に対する亜鉛の含有量（平均亜鉛含有量）は、０．０５質量％であった。

【００４６】

（参考例１）

[触媒７の調製]

上記第２触媒に３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒７を得た。

触媒７の全重量に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．０質量％であった。

【００４７】

（参考例２）

[触媒８の調製]

上記第１触媒－１に３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒８を得た。

触媒８の全重量に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．１質量％であった。

【００４８】

（参考例３）

[触媒９の調製]

上記第１触媒－２に３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒９を得た。

触媒９の全重量に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．２質量％であった。

【００４９】

（参考例４）

[触媒１０の調製]

上記第１触媒－３に３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒１０を得た。

触媒１０の全重量に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、０．８質量％であった。

【００５０】

（参考例５）

[触媒１１の調製]

上記第１触媒－４に３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒１１を得た。

触媒１１の全重量に対するガリウムの含有量（平均ガリウム含有量）は、１．５質量％であった。

【００５１】

（参考例６）

[触媒１２の調製]

上記第１触媒－５に３９．２ＭＰａ（４００ｋｇｆ）の圧力をかけて打錠成型し、粗粉砕して２０～２８メッシュのサイズに揃えて、粒状体の触媒１２を得た。

触媒１２の全重量に対する亜鉛の含有量（平均亜鉛含有量）は、０．２質量％であった。

【００５２】

得られた触媒１～１２の反応初期の触媒活性および水熱劣化後の触媒活性を、以下のように評価した。

【００５３】

［生成物の収率の測定］

触媒１～１２（１０ｍｌ）を反応器に充填した流通式反応装置を用い、反応温度：５５

０℃、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て、生成物の収率を測定した。測定結果を表２、３に示す。

各触媒のＢＴＸ収率，ＬＰＧ収率の測定値は、それぞれ、触媒１では３１質量%，５質量%、触媒２では３４質量%、４質量%、触媒３では３２質量%、４質量%、触媒４では３１質量%、４質量%、触媒５では２７質量%、３質量%、触媒６では３３質量%、６質量%、触媒７では２９質量%、７質量%、触媒８では３１質量%，５質量%、触媒９では３３質量%、４質量%、触媒１０では２８質量%、２質量%、触媒１１では２３質量%、２質量%、触媒１２では３３質量%、５質量%である。

表２の計算値は、実施例の触媒１～６の調製に使用した第１触媒と第２触媒のそれぞれのＢＴＸ収率・ＬＰＧ収率と、第１触媒と第２触媒の混合比より算出した値である。

増加率は、実施例の触媒１～６を用いた場合のＢＴＸ収率・ＬＰＧ収率の測定値を対応する計算値で各々除して得られた割合の１００分率である。

【００５４】

【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	

【００５５】

【表２】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
触媒		触媒1	触媒2	触媒3	触媒4	触媒5	触媒6
第1触媒		第1触媒－1	第1触媒－2	第1触媒－3	第1触媒－4	第1触媒－4	第1触媒－5
第2触媒		第2触媒	第2触媒	第2触媒	第2触媒	第2触媒	第2触媒
第1触媒中のリン含有量（結晶性アルミノシリケート基準）（質量%）		0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
第1触媒中のガリウムまたは亜鉛含有量（結晶性アルミノシリケート基準）（質量%）		0.10	0.20	0.80	1.50	1.50	0.20
第2触媒中のリン含有量（結晶性アルミノシリケート基準）（質量%）		0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
混合触媒全重量に対する第1触媒の含有量（質量%）		50.0	25.0	20.0	10.0	50.0	25.0
平均ガリウムまたは平均亜鉛含有量（混合触媒全量基準）（質量%）		0.05	0.05	0.16	0.15	0.75	0.05
測定値	BTX収率（質量%）	31	34	32	31	27	33
	LPG収率（質量%）	5	4	4	4	3	6
計算値	BTX収率（質量%）	30.0	30.0	28.8	28.4	26.0	30.2
	LPG収率（質量%）	6.0	6.3	6.0	6.5	4.5	6.4
増加率	BTX収率（質量%）	103	113	111	109	104	109
	LPG収率（質量%）	83	64	67	62	67	94

【００５６】

【表３】

	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6
触媒	触媒7	触媒8	触媒9	触媒10	触媒11	触媒12
第1触媒	-	第1触媒-1	第1触媒-2	第1触媒-3	第1触媒-4	第1触媒-5
第2触媒	第2触媒	-	-	-	-	-
第1触媒中のリン含有量（結晶性アルミノシリケート基準）（質量%）	-	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
第1触媒中のガリウムまたは亜鉛含有量（結晶性アルミノシリケート基準）（質量%）	-	0.10	0.20	0.80	1.50	0.20
第2触媒中のリン含有量（結晶性アルミノシリケート基準）（質量%）	0.70	-	-	-	-	-
混合触媒全重量に対する第1触媒の含有量（質量%）	0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
平均ガリウム含有量（混合触媒全量基準）（質量%）	0	0.10	0.20	0.80	1.50	0.10
測定値 BTX収率（質量%）	29	31	33	28	23	33
測定値 LPG収率（質量%）	7	5	4	2	2	5

【００５７】

［結果］

触媒１～６を用いた実施例１～６のＢＴＸ収率は、参考例１～６のＢＴＸ収率から予測されるＢＴＸ収率よりも高収率（実施例１では１０３質量％、実施例２では１１３質量％、実施例３では１１１質量％、実施例４では１０９質量％、実施例５では１０４質量％、実施例６では１０９質量％）となる一方、ＬＰＧ収率は予測される値より低収率（実施例

１では８３質量％、実施例２では６４質量％、実施例３では６７質量％、実施例４では６２質量％、実施例５では６７質量％、実施例６では９４質量％）となっている。
この結果は、同じＢＴＸ収率を得ることを前提にした場合、本発明の方法を用いれば、使用する触媒中のガリウムまたは亜鉛含有量を従来よりも削減できることを示唆している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
Ｃ０７Ｂ 61/00 (2006.01) Ｃ０７Ｂ 61/00 ３００

(72)発明者 小林 正英
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内
(72)発明者 岩佐 泰之
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内
(72)発明者 伊田 領二
神奈川県横浜市中区千鳥町８番地 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内

審査官 福山 則明

(56)参考文献 国際公開第２０１０／１０９８９７（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ １５／０２－１５／１１３
Ｃ１０Ｇ １／００－９９／００
Ｂ０１Ｊ ２１／００－３８／７４