(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 8 日(08.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/152248 A1

(51) 国際特許分類:
*C10G 45/52* (2006.01) *C10G 69/10* (2006.01)
*C10G 35/095* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/060142

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 31 日(31.03.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-075737 2014 年 4 月 1 日(01.04.2014) JP

(71) 出願人: ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉田 正典(YOSHIDA Masanori); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 伊田 領二(IDA Ryoji); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 柳川 真一朗(YANAGAWA Shinichiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目６番３号 ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

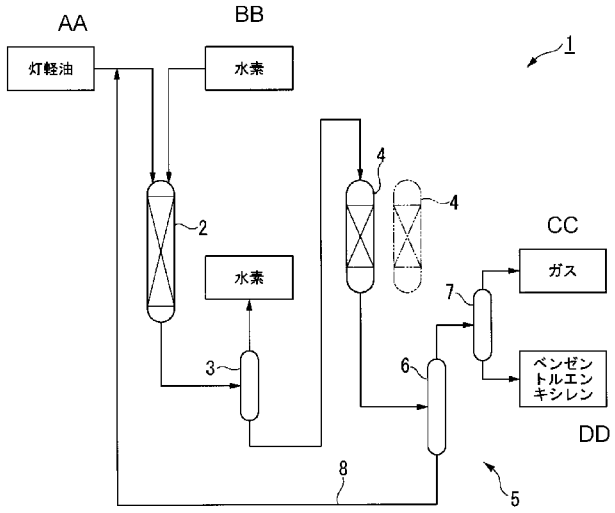
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING HYDROGENATED OIL AND METHOD FOR PRODUCING SINGLE-RING AROMATIC HYDROCARBON

(54) 発明の名称 : 水素化油の製造方法及び単環芳香族炭化水素の製造方法

(57) **Abstract**: A method for producing hydrogenated oil characterized in that a polycyclic aromatic hydrocarbon in a kerosene-gas oil distillate having a sulfur content of 100 mass ppm or higher and containing 30 vol% or more of polycyclic aromatic hydrocarbon is converted into a single-ring aromatic hydrocarbon by a hydrogenation reaction using a catalyst formed by supporting platinum and palladium.

(57) 要約: 白金およびパラジウムを担持してなる触媒を用いて、硫黄分を１００質量ｐｐｍ以上、かつ多環芳香族炭化水素を３０容量%以上含む灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素を水素化反応させて単環芳香族炭化水素に転化することを特徴とする水素化油の製造方法。




AA Kerosene-gas oil
BB Hydrogen
CC Gas
DD Benzene, toluene, xylene

WO 2015/152248 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 水素化油の製造方法及び単環芳香族炭化水素の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、水素化油の製造方法及び炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法に関する。

本願は、２０１４年４月１日に日本に出願された、特願２０１４－０７５７３７号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

[0002] 流動接触分解（以下、「ＦＣＣ」と称する。）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」と称する。）等の多環芳香族炭化水素分を含む油は、これまでは主に軽油や重油向けの燃料基材として用いられていた。近年、これら多環芳香族分を含む原料から、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る、付加価値が高い炭素数６～８の単環芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン、トルエン、粗キシレン。以下、これらをまとめて「ＢＴＸ」と称する。）を効率よく製造する技術が提案されている。

[0003] 多環芳香族分からＢＴＸを製造する方法としては、例えば特許文献１、特許文献２に、多環芳香族分を含む炭化水素を前段で水素化した後、後段で水素化分解する方法が知られている。

ところで、ＬＣＯは硫黄含有量が高く、したがってＬＣＯを水素化して多環芳香族分を単環芳香族に転化しようとした場合、従来ではＮｉ－Ｍｏ触媒やＣｏ－Ｍｏ触媒などの硫化物触媒が用いられている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６１－１４８２９５号公報

特許文献2：特開２００７－１５４１５１号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 石油精製で使用されるニッケル－モリブデン（Ｎｉ－Ｍｏ）触媒やコバルト－モリブデン（Ｃｏ－Ｍｏ）触媒を用いて硫黄含有量が高い原料油中の多環芳香族分を単環芳香族に転化しようとした場合、比較的高い水素分圧（例えば３ＭＰａＧ～４ＭＰａＧ）で、かつ、高い反応温度で水素化反応させる必要がある。

しかしながら、近年では装置コストの低減化やエネルギーコストの低減化が要望されており、したがって水素分圧や反応温度等の運転条件の緩和が望まれている。

[0006] 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、灯軽油留分（kerosene and light oil fraction）から多環芳香族を低減した水素化油を製造する方法として、従来に比べて運転条件を緩和できる水素化油の製造方法と、この方法を用いたＢＴＸの製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 一般に、貴金属触媒は高活性であるものの耐硫黄性が低いとされているため、硫黄含有量が高い原料油中の多環芳香族炭化水素を単環芳香族炭化水素に転化する、水素化油の製造には用いられていない。しかし、本発明者は前記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、このような水素化油の製造において良好な耐硫黄性を発揮し、しかも低圧でも高い活性が得られる貴金属触媒を見いだし、本発明を完成させた。

[0008] 本発明の一の態様（aspect）にかかる水素化油の製造方法は、白金およびパラジウムを担持してなる触媒を用いて、硫黄分を１００質量ｐｐｍ以上、かつ多環芳香族炭化水素を３０容量％以上含む灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素を水素化反応させて単環芳香族炭化水素に転化することを特徴とする。

[0009] また、前記水素化油の製造方法においては、前記水素化反応における水素分圧を１．０ＭＰａＧ以上３．０ＭＰａＧ以下とし、反応温度を２６０℃以

上３４０℃以下としてもよい。

また、前記水素化油の製造方法においては、前記灯軽油留分中の二環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率を５０容量％以上としてもよい。

また、前記水素化油の製造方法においては、前記灯軽油留分が、流動接触分解装置から留出する灯軽油留分であってもよい。

[0010] 本発明の他の態様にかかるＢＴＸの製造方法は、前記の製造方法によって得られた水素化油を、アルミノシリケート触媒からなる単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させ、分解改質反応させて、ＢＴＸを含む生成物を得ることを特徴とする。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、硫黄分を有する灯軽油留分から多環芳香族炭化水素を低減した水素化油を製造するに際して、従来に比べて水素分圧などの運転条件を緩和することができる。

## 図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態に係るＢＴＸの製造方法を実施するのに用いられる製造装置の一例を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本実施形態に係る水素化油の製造方法を有するＢＴＸの製造方法を例にして、本実施形態を詳しく説明する。図１は、本実施形態に係るＢＴＸの製造方法を実施するのに用いられる製造装置の一例を示す図である。

図１に示す製造装置１は、灯軽油を原料油として水素化油を製造し、さらに得られた水素化油からＢＴＸを含む留分の生成を行うものである。

[0014] ［水素化油の製造方法］

本実施形態に係る水素化油の製造方法において使用される原料油は、（原料油の全質量に対し）硫黄分を１００質量ｐｐｍ以上（０．０１質量％以上）、かつ多環芳香族炭化水素を３０容量％以上含む灯軽油留分である。このような灯軽油留分としては、例えば流動接触分解装置で生成する灯軽油留分

、石炭液化油、直留灯油、直留軽油、コーカー灯油、コーカー軽油、エチレン製造装置より留出する熱分解重質油などが挙げられる。中でも、流動接触分解装置で生成する灯軽油留分が好適に用いられる。

[0015] このような灯軽油留分は、芳香族炭化水素を多く含有し、芳香族炭化水素の中でも多環芳香族炭化水素を比較的多く含有する。具体的には、前記したように多環芳香族炭化水素を３０容量％以上含む場合が多い。このように多環芳香族炭化水素を３０容量％以上含む灯軽油留分の場合、これを原料として後述する分解改質反応を行い、ＢＴＸを製造しようとすると、多環芳香族炭化水素がコーク生成の要因となるので、分解改質反応の前段で水素化精製等を行うことが望ましい。

[0016] すなわち、本実施形態に係る水素化油の製造方法は、主に分解改質反応によってＢＴＸを製造するプロセスにおいて、コーク生成の要因となる多環芳香族炭化水素を予め単環芳香族炭化水素に転化し、ＢＴＸの製造効率を高めるために適用される方法である。ただし、本実施形態の水素化油の製造方法は、このような分解改質反応によるＢＴＸ製造プロセスにのみ適用されることなく、得られる水素化油を用いる種々のプロセスに適用されるのはもちろんである。

[0017] ここで、原料油となる灯軽油留分中の硫黄分については、その量が増加するにつれて後述する触媒の活性が低下し、多環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率が低下する傾向にあるため、過度に高濃度であるのは好ましくない。具体的には、灯軽油留分中の硫黄分としてはその上限が、（原料油の全質量に対し）３０００質量ｐｐｍ以下（０．３０質量％以下）であることが好ましく、１５００質量ｐｐｍ以下（０．１５質量％以下）であることがより好ましく、８００質量ｐｐｍ以下（０．０８質量％以下）であることがさらに好ましい。３０００質量ｐｐｍ以下とすることで、触媒の活性低下を抑えることができ、前記の水素化転化率低下を少なくすることができる。

[0018] なお、硫黄分が１００質量ｐｐｍ未満の灯軽油留分を原料油としても、多

環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化を行うことはできる。しかし、このような硫黄分が少ない原料油を低コストで用意するのは難しく、また、このような硫黄分が少ない原料油については燃料油などとしての利用がコスト上有利になるため、本実施形態に適用するのは好ましくない。

[0019] また、原料油となる灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素の含有量については、３０容量％以上含んでいれば特に上限については制限はない。しかしながら、得られた水素化油を分解改質反応によるＢＴＸ製造プロセスに用いる場合には、残留する多環芳香族炭化水素の量が多いと前記したようにコーク生成の要因となるため、好ましくない。したがって、特に得られた水素化油を分解改質反応によるＢＴＸ製造プロセスに用いる場合には、原料油となる灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素の含有量については、その上限が６０容量％以下であることが好ましく、５０容量％以下であることがより好ましい。

[0020] 多環芳香族炭化水素は反応性が低く、後述する分解改質反応では単環芳香族炭化水素に転化されにくい物質ではある。しかし、一方で多環芳香族炭化水素は、本実施形態に係る水素化油の製造方法、すなわち水素化反応にて水素化されるとナフテノベンゼン類に転換され、次いで分解改質反応に供給されることで単環芳香族炭化水素に転化可能である。しかしながら、多環芳香族炭化水素の中でも３環以上の芳香族炭化水素は、前記水素化反応において多くの水素を消費し、かつ水素化反応物であっても分解改質反応における反応性が低いため、多く含むことは好ましくない。したがって、原料油中の３環以上の芳香族炭化水素は２５容量％以下であることが好ましく、１５容量％以下であることがより好ましく、１０容量％以下であることがさらに好ましい。

[0021] 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、あるいはＦＩＤガスクロマトグラフ法または２次元ガスクロマトグラフ法にて分

析される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。以降、多環芳香族炭化水素、２環芳香族炭化水素、３環以上の芳香族炭化水素の含有量が容量％で示されている場合は、ＪＰＩ－５Ｓ－４９に準拠して測定されたものであり、質量％で示されている場合は、ＦＩＤガスクロマトグラフ法または２次元ガスクロマトグラフ法に基づいて測定されたものである。

[0022] 本実施形態に係る水素化油の製造方法では、前記の灯軽油（例えばＬＣＯ）を、水素化反応装置２によって水素化処理する。ここで、この水素化反応においては、原料油（灯軽油留分）を完全に水素化することなく、部分水素化をするに留めるようにする。すなわち、主として原料油中の２環芳香族炭化水素を選択的に水素化し、芳香環を１つのみ水素化した１環芳香族炭化水素（ナフテノベンゼン類等）に転化する。ここで、１環芳香族炭化水素としては、例えばインダン、テトラリン、アルキルベンゼン等が挙げられる。

[0023] このような水素化による２環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素（１環芳香族炭化水素）への転化率、すなわち水素化転化率としては、４５容量％以上とするのが好ましく、５０容量％以上とするのがより好ましい。４５容量％以上とすることで、得られた水素化油を原料油として分解改質反応によるＢＴＸの製造を行った場合に、ＢＴＸを効率良く製造することができる。また、５０容量％以上とすることで、分解改質反応によりＢＴＸをより効率良く製造することができる。

[0024] なお、原料油としての灯軽油留分には、前述したように３環以上の芳香族炭化水素が含まれる。しかし、後述する本実施形態の水素化処理条件では、３環以上の芳香族炭化水素の単環芳香族炭化水素への転化はほとんど起こらない。したがって、本実施形態では、２環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率と、多環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率とが、ほぼ同じになる。

[0025] このように原料油を部分的に水素化処理して水素化油を製造すると、水素化反応装置２での水素消費量を抑えると同時に、処理時の発熱量も抑制する

ことができる。例えば、２環芳香族炭化水素の代表例であるナフタレンをデカリンに水素化する際には、ナフタレン１モル当たりの水素消費量は５モルとなるが、テトラリンに水素化する場合には水素消費量が２モルで実現可能となる。また、原料油中にインデン類が含まれる場合は、インダン類にまで水素化を行えばよい。

なお、この水素化反応に用いられる水素については、後述する分解改質反応にて生成される水素を用いる事も可能である。

[0026] （水素化処理用触媒）

水素化反応装置２内に収容され、前記の水素化処理に用いられる水素化処理用触媒としては、本実施形態では白金（Ｐｔ）およびパラジウム（Ｐｄ）を担持してなる触媒が用いられる。白金やパラジウムは、それぞれ単独で用いた場合には原料油（灯軽油留分）中の硫黄分によって活性が大きく低下するものの、これらを併用することにより、硫黄分による活性低下が抑えられる。

[0027] 本実施形態に係る水素化処理用触媒は、白金およびパラジウムが固体酸性質を有する担体に担持されたものであることが好ましい。前記固体酸性質を有する担体の好ましい例としては、アルミナ－シリカ、アルミナ－ボリア、アルミナ－チタニア、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－シリカ－ジルコニア、アルミナ－シリカ－チタニア、あるいは各種ゼオライト、セビオライト、モンモリロナイト等の各種粘土鉱物などの多孔性無機化合物をアルミナに添加した担体などを挙げることができる。

[0028] 前記水素化処理用触媒は、アルミニウム酸化物を含む無機担体に、該無機担体と前記金属（白金およびパラジウム）との合計質量である全触媒質量を基準として、白金およびパラジウムの合計量を好ましくは０．１～２．０質量％、より好ましくは０．３～０．８質量％担持させて得られる触媒とする。金属の合計量が下限未満である場合には、触媒が充分な水素化処理活性を発揮しない傾向にあり、一方、上限を超える場合には、触媒コストが上昇する上に、担持金属の凝集等が起こり易くなり、触媒が充分な水素化処理活性

を発揮しない傾向にある。

[0029] また、白金とパラジウムとの量比については、質量比で、１：９～９：１であるのが好ましい。このような量比にすることで、この水素化処理用触媒は良好な耐硫黄性を発揮し、しかも低圧でも高い活性が得られるものとなる。なお、このような範囲から外れると、水素化処理用触媒の硫黄分による活性低下が顕著になり、好ましくない。

[0030] 前記金属（白金、パラジウム）を前記無機担体に担持する際に用いられる前記金属種の前駆体については、特に限定されないものの、該金属の無機塩、有機金属化合物等が使用され、水溶性の無機塩が好ましく使用される。担持工程においては、これら金属前駆体の溶液、好ましくは水溶液を用いて担持を行う。担持操作としては、例えば、浸漬法、含浸法、共沈法等の公知の方法が好ましく採用される。

[0031] 前記金属前駆体が担持された担体は、乾燥後、好ましくは酸素の存在下にて焼成され、金属種は一旦酸化物とされることが好ましい。さらに、原料油の水素化処理を行う前に、水素気流化で還元処理を行う。

水素還元の条件としては、特に限定されないものの、触媒１Ｌあたり４００～５００ＮＬ／ｈで圧力は水素化処理と同一、処理時間は１５～２０時間の条件にて、前記水素化処理触媒に連続的に接触せしめることが好ましい。

[0032] このような水素化処理用触媒を用いた水素化処理を行う水素化反応装置２としては、公知の水素化反応器で行うことができる。ただし、本実施形態に係る水素化処理（水素化油の製造方法）では、前記した白金およびパラジウムを担持してなる水素化処理用触媒を用いているので、従来のＮｉ－Ｍｏ触媒やＣｏ－Ｍｏ触媒を用いた水素化反応に比較して同等の水素化転化率（２環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率）が得られる条件で運転する場合に、その運転条件を従来に比べて格段に緩和することができる。

[0033] （水素分圧）

すなわち、本実施形態に係る水素化処理（水素化油の製造方法）では、水

素化反応装置２の入口での水素分圧を、１ＭＰａＧ以上３ＭＰａＧ以下、好ましくは１ＭＰａＧ以上２．５ＭＰａＧ以下で行うことができる。これに対して従来のＮｉ－Ｍｏ触媒やＣｏ－Ｍｏ触媒を用いた水素化反応では、３ＭＰａＧを超える水素分圧、通常は４ＭＰａＧ以上の水素分圧で水素化処理を行っている。したがって、本実施形態に係る水素化処理では、水素化反応装置２の耐圧性能を従来に比べ低くすることができ、これによって水素化反応装置２やその周辺機器等の建設費やメンテナンス費用を従来に比べて格段に引き下げることができる。さらに、運転条件が緩和することで安全性を高めることもできる。

なお、水素分圧が１ＭＰａＧ未満の場合には、触媒上のコーク生成が激しくなり、触媒寿命が短くなるため好ましくない。

[0034] また、水素化反応装置２による水素化反応のＬＨＳＶ（Liquid Hourly Space Velocity；液空間速度）は、０．０５～１０$h^{-1}$であることが好ましい。下限としては０．１$h^{-1}$以上がより好ましく、０．２$h^{-1}$以上がさらに好ましい。また、上限としては５$h^{-1}$以下がより好ましく、３$h^{-1}$以下がさらに好ましい。ＬＨＳＶが０．０５$h^{-1}$未満の場合には、反応器の建設費が過大となり経済性が損なわれる懸念がある。一方、ＬＨＳＶが１０$h^{-1}$を超える場合には、原料油の水素化処理が十分に進行せず、目的とする水素化物が得られない可能性がある。

[0035]（反応温度）

水素化反応装置２による水素化反応における反応温度（水素化温度）は、特に限定されないものの、２４０℃以上３５０℃以下であることが好ましく、２６０℃以上３４０℃以下であることがより好ましい。２４０℃以上３５０℃以下の範囲とすれば、後述する実験結果から明らかなように、水素分圧を２ＭＰａＧとする圧力条件下で水素化転化率を４５容量％以上にすることができる。また、２６０℃以上３４０℃以下の範囲とすれば、後述する実験結果から明らかなように、水素分圧を２ＭＰａＧとする圧力条件下で水素化転化率を５０容量％以上にすることができる。なお、水素分圧を変えた場合

には、この反応温度の好ましい範囲も変化する。すなわち、水素分圧を２ＭＰａＧより高くした場合には、水素分圧が２ＭＰａＧのときと同等の水素化転化率を得るためには、反応温度を前記範囲より低くすることができる。一方、水素分圧を２ＭＰａＧより低くした場合には、水素分圧が２ＭＰａＧのときと同等の水素化転化率を得るためには、反応温度を前記範囲より高くする必要がある。

[0036] 水素化反応装置２による水素化反応における水素／油比は、１００～２０００ＮＬ／Ｌであることが好ましい。下限としては１１０ＮＬ／Ｌ以上がより好ましく、１２０ＮＬ／Ｌ以上がさらに好ましい。また、上限としては１８００Ｎ／Ｌ以下がより好ましく、１５００ＮＬ／Ｌ以下がさらに好ましい。水素／油比が１００ＮＬ／Ｌ未満の場合には、反応器出口での触媒上のコーク生成が進行し、触媒寿命が短くなる傾向にある。一方、水素／油比が２０００ＮＬ／Ｌを超える場合には、リサイクルコンプレッサーの建設費が過大になり、経済性が損なわれる懸念がある。

[0037] 水素化反応装置２の水素化処理における反応形式については、特に限定されないものの、通常は固定床、移動床等の種々のプロセスから選ぶことができ、中でも固定床が、建設コストや運転コストが安価であるため好ましい。また、水素化反応装置２は塔状であることが好ましい。

[0038] 次に、このような水素化処理（水素化油の製造方法）によって得られた水素化油を原料油として、分解改質反応によりＢＴＸを含む生成物を得る方法、すなわち、本実施形態に係るＢＴＸの製造方法について説明する。

[0039] （水素化油）

前記水素化反応装置２（水素化反応）から得られる水素化油（部分水素化物）としては、以下の性状を有することが好ましい。

蒸留性状は、１０容量％留出温度（Ｔ１０）が１４０℃以上２００℃以下、９０容量％留出温度（Ｔ９０）が２００℃以上３９０℃以下、より好ましくはＴ１０が１６０℃以上１９０℃以下、Ｔ９０が２１０℃以上３７０℃以下である。Ｔ１０が１４０℃未満では、この水素化油からなる原料油に、目

的物の一つであるキシレンが含まれる可能性があるため、好ましくない。一方、Ｔ９０が３９０℃を超える（重質になる）と、水素化処理用触媒へのコーク析出等により触媒性能が低下すること、及び後述する単環芳香族炭化水素製造用触媒へのコーク析出が多くなり所定の性能が出なくなること、水素消費量が多くなり経済的でなくなること、といった点から好ましくない。

[0040] 原料油である水素化処理油は、図１に示すように後段の脱水素塔３にて水素が除去された後、分解改質反応装置４に供給され、分解改質反応に供される。また、分解改質反応装置４には、前記水素化油とともに多環芳香族を多く含まず水素化の必要性が低い、炭素数９～１０程度の炭化水素を主とする留分を直接供給する事もできる。

[0041] ［分解改質反応］

分解改質反応装置４は、単環芳香族炭化水素製造用触媒（以下、ＢＴＸ製造用触媒と称する）を充填したもので、この触媒に供給された原料油（水素化油）を接触させ、反応させて、ＢＴＸを含む生成物を得る。

（ＢＴＸ製造用触媒）

ＢＴＸ製造用触媒は、結晶性アルミノシリケートを含む触媒、すなわちアルミノシリケート触媒からなるものである。結晶性アルミノシリケートの含有量は、特に限定されないものの、１０～１００質量％が好ましく、２０～９５質量％がより好ましく、２５～９０質量％がさらに好ましい。

[0042] （結晶性アルミノシリケート）

結晶性アルミノシリケートとしては、ＢＴＸの収率をより高くできることから、中細孔ゼオライト及び／又は大細孔ゼオライトを主成分としたものであることが好ましい。

中細孔ゼオライトは、１０員環の骨格構造を有するゼオライトであり、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、ＢＴＸの収率をより高くできることから、ＭＦＩ型が好ましい。

大細孔ゼオライトは、１２員環の骨格構造を有するゼオライトであり、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、ＢＴＸの収率をより高くできることから、ＢＥＡ型が好ましい。

[0043] 結晶性アルミノシリケートは、中細孔ゼオライトおよび大細孔ゼオライト以外に、１０員環以下の骨格構造を有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。

[0044] また、結晶性アルミノシリケートは、ケイ素とアルミニウムとのモル比率（Ｓｉ／ＡＩ比）が１００以下であり、５０以下であることが好ましい。結晶性アルミノシリケートのＳｉ／ＡＩ比が１００を超えると、ＢＴＸの収率が低くなる。

また、十分なＢＴＸ収率を得るためには、結晶性アルミノシリケートのＳｉ／ＡＩ比は、１０以上であることが好ましい。

[0045] また、ＢＴＸ製造用触媒としては、さらにガリウム及び／又は亜鉛を含んでもよい。ガリウム及び／又は亜鉛を含むことで、より効率的なＢＴＸ製造が期待できる。

ガリウムおよび／または亜鉛を含む結晶性アルミノシリケートとしては、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ガリウムを担持したもの（Ｇａ担持結晶性アルミノシリケ

ート）、結晶性アルミノシリケートに亜鉛を担持したもの（Ｚｎ担持結晶性アルミノシリケート）、それらを少なくとも１種以上含んだものが挙げられる。

[0046] Ｇａ担持結晶性アルミノシリケート及び／又はＺｎ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及び／又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。この際に用いるガリウム源および亜鉛源は、特に限定されないものの、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、硝酸亜鉛、塩化亜鉛等の亜鉛塩、酸化亜鉛等が挙げられる。

[0047] 触媒におけるガリウム及び／又は亜鉛の含有量の上限は、触媒全量を１００質量％とした場合、５質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましく、２質量％以下であることがさらに好ましく、１質量％以下であることがさらに好ましい。

ガリウム及び／又は亜鉛の含有量が５質量％を超えると、ＢＴＸ収率が低くなるため好ましくない。

また、ガリウム及び／又は亜鉛の含有量の下限は、触媒全量を１００質量％とした場合、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．１質量％以上であることがより好ましい。ガリウム及び／又は亜鉛の含有量が０．０１質量％未満であると、ＢＴＸの収率が低くなることがあり好ましくない。

[0048] 結晶性アルミノガロシリケート及び／又は結晶性アルミノジンコシリケートは、$SiO_4$、$AlO_4$及び$GaO_4$／$ZnO_4$構造が骨格中において四面体配位をとる構造のもので、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及び／又は亜鉛を挿入する方法、または結晶性ガロシリケート及び／又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で得ることができる。

[0049] また、ＢＴＸ製造用触媒としては、リンを含有するものが好ましい。触媒におけるリンの含有量は、触媒全量を１００質量％とした場合、０．１～１０．０質量％であることが好ましい。リンの含有量の下限は、経時的なＢＴ

Ｘ収率低下を防止できるため、０．１質量％以上が好ましく、０．２質量％以上であることがより好ましい。一方、リンの含有量の上限は、ＢＴＸ収率を高くできることから、１０．０質量％以下が好ましく、６．０質量％以下がより好ましく、３．０質量％以下がさらに好ましい。

[0050] ＢＴＸ製造用触媒にリンを含有させる方法としては、特に限定されないものの、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、結晶性アルミノジンコシリケートにリンを担持させる方法、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に置き換える方法、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としては、特に限定されないものの、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及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、好ましく使用することができる。

[0051] このようなＢＴＸ製造用触媒は、前記のように、結晶性アルミノシリケート、リンを担持した結晶性アルミノシリケート、リンを担持し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、又は、ガリウム／亜鉛及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、形成することができる。

[0052] また、ＢＴＸ製造用触媒は、分解改質反応装置の反応形式に応じて、粉末状、粒状、ペレット状等に形成される。通常、固定床の反応器では、粒状またはペレット状に形成されたものが用いられる。

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。このような固定床反応器で用いる触媒としては、バインダーとしてシリカ、アルミナなどの無機物質が好ましく用いられる。

[0053] ＢＴＸ製造用触媒がバインダー等を含有する場合、前述のリン含有量の好ましい範囲を満たしさえすれば、バインダーとしてリンを含むものを用いて

も構わない。

また、ＢＴＸ製造用触媒がバインダーを含有する場合、バインダーと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リンを担持した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及び／又は結晶性アルミノジンコシリケートとを混合した後に、リンを添加して触媒を製造してもよい。

[0054]（反応形式）

分解改質反応装置４の反応形式、すなわち分解改質反応装置４によって前記原料油をＢＴＸ製造用触媒と接触させ、分解改質反応させる際の反応形式としては、固定床、流動床、移動床のいずれも採用可能である。固定床は流動床や移動床に比べて建設コストや運転コストが格段に安価である。一方、流動床は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。したがって、本実施形態では、分解改質反応装置４の反応形式として、前述したように固定床、流動床、移動床のいずれも採用可能である。

[0055] 例えば、分解改質反応装置４として固定床を採用した場合、図１に示すように分解改質反応装置４（固定床反応器）を複数基用いるのが好ましい。固定床の反応器１基で反応と再生を繰り返す事も可能であるが、反応を連続して行うためには２基以上の反応器を設置し、これら反応器間で反応と再生とを交互に繰り返すのが好ましい。

[0056] なお、図１では分解改質反応装置４（固定床反応器）を２基記載しているが、これに限定されることなく、３基以上設置してもよい。すなわち、固定床の分解改質反応装置では、分解改質反応の進行に連れて、特に前記触媒表面にコークが付着し、触媒の活性が低下する。このように活性が低下すると、この分解改質反応では、ＢＴＸ留分の収率が低下する。そのため、触媒の再生処理が必要となる。

[0057] したがって、固定床の分解改質反応装置４（固定床反応器）では、予め設定された所定時間運転した後、コークの付着によって活性が低下した触媒の

再生処理を行う。すなわち、２基以上の分解改質反応装置４（固定床反応器）を用い、これらを定期的に切り替えながら分解改質反応とＢＴＸ製造用触媒の再生とを繰り返す。１基の分解改質反応装置４で連続的に運転する運転時間としては、装置の大きさや各種運転条件（反応条件）によっても異なるものの、数時間～１０日程度とされる。分解改質反応装置４（固定床反応器）の反応器数を多くすれば、１反応器あたりの連続運転時間を短くすることができ、触媒の活性低下を抑えることができるため、再生に要する時間も短縮することができる。

[0058] また、分解改質反応装置４として流動床を採用した場合、図示しないものの、この分解改質反応装置４を、反応器と再生器とを備える構成とする。そして、反応器と再生器との間で触媒を循環させ、連続的に反応－再生を繰り返すようにする。反応器にて触媒に接触させる際の原料油としては、気相状態であることが好ましい。また、原料油は、必要に応じてガスによって希釈してもよい。このような流動床の分解改質反応装置４を用いれば、原料油中に重質分が多く含まれていても、触媒に付着したコーク分を連続的に除去することができ、安定的に分解改質反応を行うことができる。

[0059]（反応温度）

原料油（水素化油）を触媒と接触、反応させる際の反応温度は、特に制限されないものの、３５０℃～７００℃が好ましく、４００℃～６５０℃がより好ましい。反応温度が３５０℃未満では、反応活性が十分でない。反応温度が７００℃を超えると、エネルギー的に不利になると同時に、コーク生成が著しく増大し目的物の製造効率が低下する。

[0060]（反応圧力）

原料油（水素化油）を触媒と接触、反応させる際の反応圧力は、０．１ＭＰａＧ～２．０ＭＰａＧである。すなわち、原料油とＢＴＸ製造用触媒との接触を、０．１ＭＰａＧ～２．０ＭＰａＧの圧力下で行う。

本実施形態では、水素化分解による従来の方法とは反応思想が全く異なるため、水素化分解では優位とされる高圧条件を全く必要としない。むしろ、

必要以上の高圧は、分解を促進し、目的としない軽質ガスを副生するため好ましくない。また、高圧条件を必要としないことは、反応装置設計上においても優位である。すなわち、反応圧力が０．１ＭＰａＧ～２．０ＭＰａＧであれば、水素移行反応を効率的に行うことが可能である。

[0061] （接触時間）

原料油（水素化油）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されないものの、例えば、触媒上のガス通過時間で２～１５０秒が好ましく、３～１００秒がより好ましく、５～８０秒がさらに好ましい。接触時間が２秒未満では、実質的な反応が困難である。接触時間が１５０秒を超えると、コーキング等による触媒への炭素質の蓄積が多くなる、または分解による軽質ガスの発生量が多くなり、さらには装置も巨大となり好ましくない。

[0062] （再生処理）

分解改質反応装置４として固定床を用いた場合には、この固定床反応器によって分解改質反応処理を所定時間行ったら、分解改質反応処理の運転は別の分解改質反応装置４に切り替え、分解改質反応処理の運転を停止した分解改質反応装置４については、活性が低下したＢＴＸ製造用触媒の再生を行う。

[0063] 触媒の活性低下は、主に触媒表面へのコークの付着が原因であるため、再生処理としては、触媒表面からコークを除去する処理を行う。具体的には、分解改質反応装置４に空気を流通させ、触媒表面に付着したコークを燃焼させる。分解改質反応装置４は充分に高温に維持されているため、単に空気を流通させるだけで、触媒表面に付着したコークは容易に燃焼する。ただし、通常の空気を分解改質反応装置４に供給し流通させると、急激な燃焼を生じるおそれがある。そこで、予め窒素を混入して酸素濃度を下げた空気を、分解改質反応装置４に供給し流通させるのが好ましい。すなわち、再生処理に用いる空気としては、例えば酸素濃度を数％～１０％程度に下げたものを用いるのが好ましい。また、必ずしも反応温度と再生温度を同一にする必要は

なく、適宜好ましい温度を設定する事ができる。

[0064] 一方、分解改質反応装置４として流動床を用いた場合には、流動床反応器と再生器との間で触媒を連続的に循環させ、反応－再生を繰り返す。したがって、触媒の再生を連続的に行うことができる。

[0065] （ＢＴＸ留分の精製回収）

分解改質反応装置４から導出された分解改質反応生成物には、炭素数２～４のオレフィンを含有するガス、ＢＴＸ留分、Ｃ９以上の芳香族炭化水素が含まれる。そこで、分解改質反応装置４の後段に設けられた精製回収装置５により、この分解改質反応生成物を各成分に分離し、精製回収する。

[0066] 精製回収装置５は、ＢＴＸ留分回収塔６と、ガス分離塔７とを有している。

ＢＴＸ留分回収塔６は、前記の分解改質反応生成物を蒸留し、炭素数８以下の軽質留分と炭素数９以上の重質留分とに分離する。ガス分離塔７は、ＢＴＸ留分回収塔６で分離された炭素数８以下の軽質留分を蒸留し、ベンゼン、トルエン、キシレンを含むＢＴＸ留分と、これらより低沸点のガス留分とに分離する。これにより、ＢＴＸ留分を高効率で製造することができる。

[0067] （リサイクル処理）

また、ＢＴＸ留分回収塔６で分離された炭素数９以上の重質留分（ボトム留分）については、リサイクル路８によって水素化反応装置２に戻し、原料油としての灯軽油とともに再度水素化反応工程に供する。すなわち、この重質留分（ボトム留分）は、水素化反応装置２を経て分解改質反応装置４に戻され、分解改質反応に供されるようになる。

[0068] 本実施形態の水素化油の製造方法によれば、硫黄分を１００質量ｐｐｍ以上、かつ多環芳香族炭化水素を３０容量％以上含む灯軽油留分から水素化油を製造するに際して、良好な耐硫黄性を発揮し、しかも低圧でも高い活性が得られる白金およびパラジウムを担持してなる触媒を用いて、前記灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素を水素化反応させて単環芳香族炭化水素に転化するようにしたので、多環芳香族炭化水素を効率良く単環芳香族炭化水素に転

化して水素化油を製造することができ、さらに、従来に比べて水素分圧などの運転条件を緩和することができる。

[0069] したがって、特に水素分圧を低くすることができるため、水素化反応装置２の耐圧性能を従来に比べ低くすることができ、これによって水素化反応装置２やその周辺機器等の建設費やメンテナンス費用を従来に比べて格段に引き下げることができる。さらに、運転条件が緩和することで安全性を高めることもできる。

また、従来に比べて水素分圧を同等にし、しかも水素化転化率が同等となるように運転する場合には、従来に比べて反応温度を低くすることができ、したがってエネルギーコストを低減することができる。

[0070] また、前記水素化反応装置２による水素化反応の水素分圧を１．０ＭＰａＧ以上３．０ＭＰａＧ以下とし、反応温度を２６０℃以上３４０℃以下とすれば、後述する実験結果から明らかなように、二環芳香族炭化水素（多環芳香族炭化水素）から単環芳香族炭化水素への水素化転化率を５０容量％以上にすることができる。

[0071] また、灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率を５０容量％以上にすれば、得られた水素化油を原料油として分解改質反応によるＢＴＸの製造を行った場合に、ＢＴＸをより効率良く製造することができる。

[0072] 本実施形態のＢＴＸの製造方法によれば、前記の製造方法によって得られた水素化油を、アルミノシリケート触媒からなる単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させ、分解改質反応させて、ＢＴＸを含む生成物を得るので、ＢＴＸを効率良く製造することができる。

[0073] なお、本発明は前記実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

例えば、前記実施形態では本発明に係る水素化油の製造方法で得られた水素化油を、分解改質反応によるＢＴＸ製造プロセスの原料油として用いる場合について説明したが、前述したように本発明はこれに限定されることなく

、本発明は得られる水素化油を用いる種々のプロセスに適用可能である。

## 実施例

[0074] 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。

（水素化処理用触媒の調製）

ケイ酸ナトリウム水溶液を（濃度２９質量%、２３５０ｇ）をｐＨ１４でゲル化せしめた後、ｐＨ７で２時間熟成せしめて得たスラリーに、硫酸ジルコニウム（四水和物、３５０ｇ）を含む水溶液を加え、さらにそのスラリーをｐＨ７に調整してシリカ－ジルコニア複合水酸化物を生成せしめた。これを３０分熟成せしめた後、硫酸アルミニウム（１４水和物、４２０ｇ）を含む水溶液を加えてｐＨ７に調整し、シリカ－ジルコニア－アルミナ複合水酸化物を生成せしめた。このスラリーからシリカ－ジルコニア－アルミナ複合酸化物をろ過し、洗浄した後、加熱濃縮によって水分を調整し、押し出し成型、乾燥、焼成を行い触媒担体（多孔質担体）を得た。得られた担体中の各構成成分の比率は、酸化物として、アルミナ２０質量%、シリカ５７質量%、ジルコニア２３質量%であった。

この担体に、担体の吸水率に見合う容量になるように濃度を調製したテトラアンミン白金（ＩＩ）クロライドとテトラアンミンパラジウム（ＩＩ）クロライドの混合水溶液を用いて金属を含浸せしめ、乾燥、焼成を行い、水素化精製触媒（触媒１）を得た。触媒１における白金、パラジウムの担持量はそれぞれ触媒全体に対して０．３質量%、０．５質量%であった。

[0075] （灯軽油［原料油］）

水素化油の製造に供する原料油として、ＬＣＯを用意した。このＬＣＯの性状を表１に示す。なお、表１中の硫黄分、単環芳香族、２環芳香族、３環以上芳香族は、いずれも灯軽油留分中に含まれる硫黄分（質量ｐｐｍ）、各芳香族の量（容量%）を示している。

[0076]

[表1]

(LCOの灯軽油留分の性状)

| | |
|---|---|
| 硫黄分[質量ppm] | 760 |
| 蒸留性状:T10[℃] | 198.5 |
| 蒸留性状:T90[℃] | 277 |
| 単環芳香族[容量%] | 36.5 |
| 2環芳香族[容量%] | 42.4 |
| 3環以上芳香族[容量%] | 0.6 |

[0077] (灯軽油の水素化処理反応)

表１に示す灯軽油留分を原料油として用い、反応温度２４０℃～３５０℃、ＬＨＳＶ＝３．３$h^{-1}$、水素油比２７０ＮＬ／Ｌ、圧力２ＭＰａＧ、３ＭＰａＧにて水素化処理を行った。運転条件、および得られた水素化油における二環芳香族炭化水素から多環芳香族炭化水素への水素化転化率を表２に示す。

また、比較のため、ＮｉＭｏ触媒を用いて同様の水素化を行った。得られた結果を表２に併記する。

[0078] [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 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 触媒 | Pt-Pd | Pt-Pd | Pt-Pd | Pt-Pd | Pt-Pd | Pt-Pd | Ni-Mo | Ni-Mo | Ni-Mo |
| 水素分圧[MPa] | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 3.0 |
| LHSV[h-1] | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| 反応温度[℃] | 240 | 260 | 320 | 340 | 350 | 320 | 320 | 260 | 270 |
| 水素化転化率[%] | 48.5 | 54.9 | 65.1 | 51.0 | 45.3 | 76.1 | 44.0 | 27.7 | 51.8 |

[0079] 表２に示した結果より、同じ水素分圧下、かつ同じ反応温度では、Ｐｔ－Ｐｄ触媒を用いた実施例３の方が、Ｎｉ－Ｍｏを用いた比較例１より高い水素化転化率が得られることが確認された。同様に、同じ水素分圧下、かつ同じ反応温度では、Ｐｔ－Ｐｄ触媒を用いた実施例２の方が、Ｎｉ－Ｍｏを用いた比較例２より高い水素化転化率が得られることが確認された。また、同

等の水素化転化率を得るための運転条件（水素分圧、反応温度）としては、例えば比較例１に比べて実施例１の方が、また、比較例３に比べて実施例２の方が、穏やかな条件で行えることも確認された。

[0080] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例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。

## 符号の説明

[0081] １…炭素数６～８の単環芳香族炭化水素の製造方法、２…水素化反応装置、３…脱水素塔、４…分解改質反応装置、５…精製回収装置、６…ＢＴＸ留分回収塔、７…ガス分離塔、８…リサイクル路

# 請求の範囲

[請求項1] 白金およびパラジウムを担持してなる触媒を用いて、硫黄分を１００質量ｐｐｍ以上、かつ多環芳香族炭化水素を３０容量％以上含む灯軽油留分中の多環芳香族炭化水素を水素化反応させて単環芳香族炭化水素に転化することを特徴とする水素化油の製造方法。

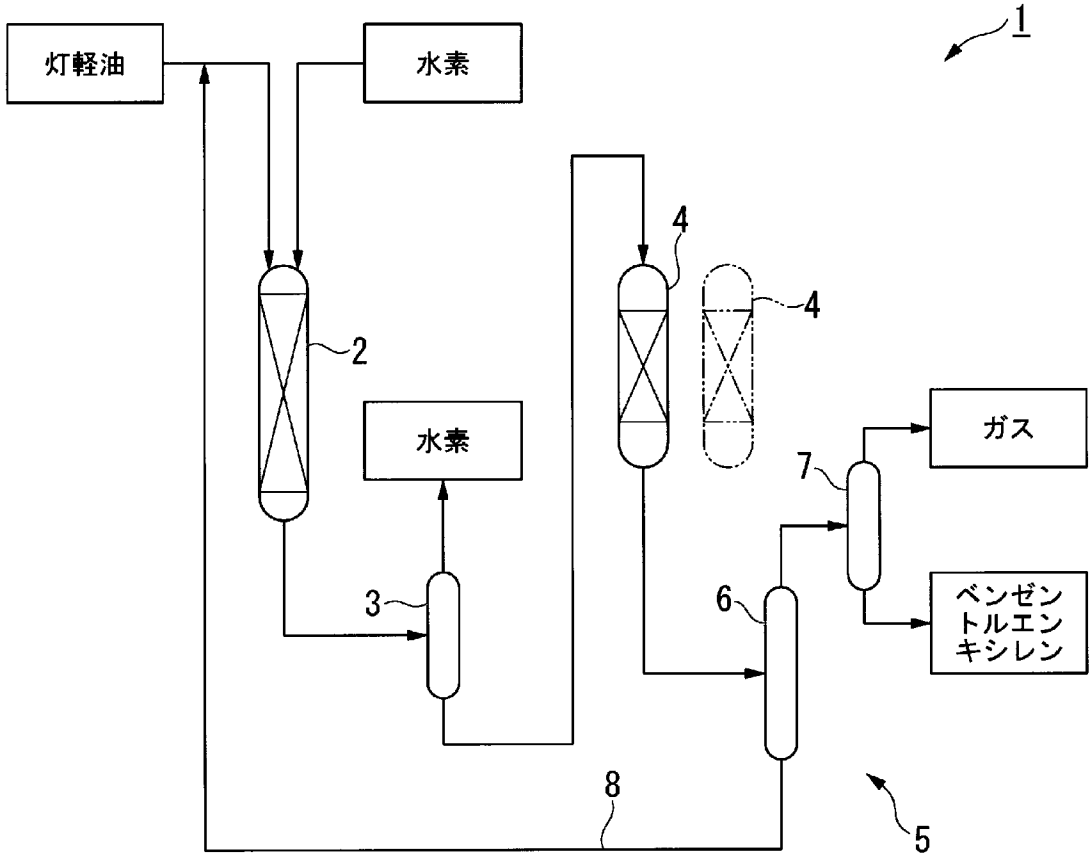
[請求項2] 前記水素化反応における水素分圧を１．０ＭＰａＧ以上３．０ＭＰａＧ以下とし、反応温度を２６０℃以上３４０℃以下とすることを特徴とする請求項１記載の水素化油の製造方法。

[請求項3] 前記灯軽油留分中の二環芳香族炭化水素から単環芳香族炭化水素への水素化転化率を５０容量％以上とすることを特徴とする請求項２記載の水素化油の製造方法。

[請求項4] 前記灯軽油留分が、流動接触分解装置から留出する灯軽油留分であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載の水素化油の製造方法。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか一項の製造方法によって得られた水素化油を、アルミノシリケート触媒からなる単環芳香族炭化水素製造用触媒に接触させ、分解改質反応させて、炭素数６～８の単環芳香族炭化水素を含む生成物を得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。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/060142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C10G45/52*(2006.01)i, *C10G35/095*(2006.01)i, *C10G69/10*(2006.01)i

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)
C10G45/52, C10G35/095, C10G69/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---|---|---|---|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2002-20766 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 January 2002 (23.01.2002), paragraphs [0003], [0010], [0017], [0023] (Family: none) | 1-4<br>5 |
| X<br>A | JP 2001-246253 A (Director General of National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 September 2001 (11.09.2001), claim 4; paragraphs [0011], [0033], [0034] (Family: none) | 1-4<br>5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family 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 application or patent 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 01 July 2015 (01.07.15) | 14 July 2015 (14.07.15) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2015/060142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2009-541035 A (Shell International Research Maatschappij N.V.),<br>26 November 2009 (26.11.2009),<br>claim 5; paragraphs [0003], [0034], [0043], [0045], [0051]<br>& US 2008/0027253 A1 & WO 2007/149799 A1<br>& EP 2029273 A1 | 1,4<br>2,3,5 |
| A | JP 2006-255497 A (Petroleum Energy Center),<br>28 September 2006 (28.09.2006),<br>paragraphs [0001], [0003], [0006], [0007], [0016]<br>(Family: none) | 1-5 |
| A | JP 2008-266438 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha),<br>06 November 2008 (06.11.2008),<br>paragraphs [0037], [0043], [0044], [0073], [0074]<br>& US 2010/0087692 A1 & WO 2008/133219 A2<br>& EP 2139974 A2 | 1-5 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６０１４２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G45/52(2006.01)i, C10G35/095(2006.01)i, C10G69/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C10G45/52, C10G35/095, C10G69/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１５年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１５年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１５年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2002-20766 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2002.01.23,<br>【０００３】、【００１０】、【００１７】、【００２３】（ファミリーなし） | 1-4<br>5 |
| X<br>A | JP 2001-246253 A（経済産業省産業技術総合研究所長）2001.09.11,<br>【請求項４】、【００１１】、【００３３】、【００３４】（ファミリーなし） | 1-4<br>5 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０１．０７．２０１５ | １４．０７．２０１５ |


国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｖ　４１６９
村松　宏紀
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X<br>A | JP 2009-541035 A（シエル・インターナシヨナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー）2009.11.26,【請求項５】、【０００３】、【００３４】、【００４３】、【００４５】、【００５１】 & US 2008/0027253 A1 & WO 2007/149799 A1 & EP 2029273 A1 | 1，4<br>2，3，5 |
| A | JP 2006-255497 A（財団法人石油産業活性化センター）2006.09.28,【０００１】、【０００３】、【０００６】、【０００７】、【００１６】（ファミリーなし） | 1-5 |
| A | JP 2008-266438 A（昭和電工株式会社）2008.11.06,【００３７】、【００４３】、【００４４】、【００７３】、【００７４】 & US 2010/0087692 A1 & WO 2008/133219 A2 & EP 2139974 A2 | 1-5 |