

(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2018-30112

(P2018-30112A)

(43) 公開日 平成30年3月1日(2018.3.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B01J 29/40 (2006.01)</b>	B01J 29/40 M	4G073
<b>C01B 39/36 (2006.01)</b>	C01B 39/36	4G169
<b>C07C 15/04 (2006.01)</b>	C07C 15/04	4H006
<b>C07C 15/06 (2006.01)</b>	C07C 15/06	4H039
<b>C07C 15/08 (2006.01)</b>	C07C 15/08	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-165551 (P2016-165551)	(71) 出願人	000004444 J X T G エネルギー株式会社 東京都千代田区大手町一丁目1番2号
(22) 出願日	平成28年8月26日 (2016.8.26)	(71) 出願人	504137912 国立大学法人 東京大学 東京都文京区本郷七丁目3番1号
		(71) 出願人	501241645 学校法人 工学院大学 東京都新宿区西新宿1丁目24番2号
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100175802 弁理士 寺本 光生
		(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物及び炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 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炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物及び炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法の提供。

【解決手段】 炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造の製造に用いられる触媒組成物であって、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケートを含有し、前記組成物に関するGa-K吸収端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)スペクトルから求めた動径分布関数において、Ga-Oに起因するピークの強度IとGa-Gaに起因するピーク強度IIとの比(I/II)が、0.25より大きいことを特徴とする、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造の製造に用いられる触媒組成物であって、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケートを含有し、前記触媒組成物についての、ガリウムの K 吸収端の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) スペクトルから得られる動径分布関数において、 $G_{a-O}$  に起因するピークの強度  $I$  と  $G_{a-Ga}$  に起因するピーク強度  $I_I$  との比 ( $I / I_I$ ) が、0.25 より大きいことを特徴とする、炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物。

## 【請求項 2】

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、請求項 1 に記載の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物。 10

## 【請求項 3】

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、請求項 1 又は 2 に記載の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物。

## 【請求項 4】

触媒組成物中のガリウムの含有量が、0.02 質量部以上 3.0 質量部以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物。

## 【請求項 5】

ガリウムと、アルミニウムのモル比 (原子比、 $G_{a} / Al$ ) が、0.1 以上 2.0 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物。 20

## 【請求項 6】

原料油を、請求項 1 ~ 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製造用触媒組成物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。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物及び炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、オクタン価の高いガソリンや芳香族炭化水素を得る方法として、白金/アルミナ系触媒による直留ナフサの接触改質が商業的に広く採用されている。この接触改質における原料ナフサとしては、自動車用ガソリン製造を目的とする場合には、主に沸点 70 ~ 180 の留分が用いられる。またベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族留分、いわゆる BTX 製造の場合には、60 ~ 150 の留分が用いられている。 40

しかし、原料炭化水素の炭素数の減少とともに芳香族への転化割合が低くなり、生成物のオクタン価も減少してしまうため、炭素数が 7 以下の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素を原料として、従来の接触改質法で、高オクタン価ガソリンや芳香族炭化水素を高収率で製造することは困難であった。このため、こうした軽質炭化水素の用途は石油化学原料や都市ガス製造用原料などに限られていた。

このため、軽質炭化水素から芳香族炭化水素を製造する試みがなされている。例えば特許文献 1 ~ 3 には、ガリウム含有結晶性アルミノシリケート触媒組成物を用いた炭素数 2 ~ 7 の炭化水素を主原料とした芳香族炭化水素製造方法が記載されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

50

## 【 0 0 0 3 】

【特許文献1】特開2008-37803号公報

【特許文献2】特開2008-38032号公報

【特許文献3】特開2009-233601号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 4 】

付加価値の高い炭素数6～8の単環芳香族炭化水素は高い収率で生産できることが好ましい。さらに高い収率で付加価値の高い炭素数6～8の単環芳香族炭化水素するため、特許文献1～3に記載のような単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物には未だ改良の余地があった。

10

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、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炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物を提供することを課題とする。併せて、該炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物を用いた炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究の結果、特定のガリウム原子を含む結晶性アルミノシリケートを触媒組成物として用いることにより炭素数6～8の単環芳香族炭化水素が高い収率で得られることを見出した。

20

本発明の第1の態様は、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造の製造に用いられる触媒組成物であって、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケートを含有し、前記触媒組成物についての、ガリウムのK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルから得られる動径分布関数において、Ga-Oに起因するピークの強度IとGa-Gaに起因するピーク強度IIとの比（I/II）が、0.25より大きいことを特徴とする、炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物である。

本発明の第2の態様は、前記本発明の第1の態様の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物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。

【発明の効果】

30

## 【 0 0 0 6 】

本発明によれば、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炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物を提供することができる。併せて、該炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物を用いた炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 0 7 】

【図1】拡張X線吸収微細構造（EXAFS）の原理を説明する図である。

【図2】EXAFSのスペクトルから求めた動径分布関数を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

## 【 0 0 0 8 】

&lt;炭素数6～8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物&gt;

本発明は、ベンゼン、トルエン、キシレン等（以下、「BTX」と記載する。）の炭素数6～8の単環芳香族炭化水素の製造に用いられる触媒組成物である。

本発明の触媒組成物は、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケートを含有する触媒組成物であって、前記触媒組成物についての、ガリウムのK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルから求めた動径分布関数において、Ga-Oに起因するピークの強度IとGa-Gaに起因するピーク強度IIとの比（I/II）が、0.25より大きいことを特徴とする。

## 【 0 0 0 9 】

50

・ EXAFS

ここで、「EXAFS」は、Extended X-ray Absorption Fine Structure、「拡張X線吸収微細構造」を意味する。X線のエネルギーを横軸にし、X線の吸収強度を縦軸にしてX線スペクトルを表した場合、特定のエネルギーで急峻な立ち上がり（特性吸収端）が現れるが、EXAFSとは、特性吸収端から50 eV以上高いエネルギー範囲に現れる微細なX線吸収の振動である。

EXAFSは吸収原子から見た周囲数の範囲の構造を反映している（非特許文献：P E T R O T E C H 第30巻第10号（2007）参照）。

【0010】

本発明の触媒組成物について、EXAFS測定を行うにあたり、本発明の触媒組成物が前記ガリウムを含む結晶性アルミノシリケートのみからなる場合には、触媒組成物そのものを測定すればよい。また、本発明の触媒組成物が、前記ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート以外の他の成分を含む場合には、他の成分と混合する前のガリウムを含む結晶性アルミノシリケートについて、EXAFSを測定することが好ましい。

10

【0011】

EXAFSの原理について図1を参照して説明する。

図1は、ガリウムを含有する結晶性アルミノシリケート又はガリウム酸化物を模式的に示している。これにX線1を照射した場合、X線1の有するエネルギーがガリウム原子3の電子の束縛エネルギーを上回ると、X線の吸収が起こり、電子が励起し自由電子（光電子）となる。電子は粒子の性質とともに波の性質も有するため、放出された光電子の電子波（ $w_1$ ）が周囲の原子によって散乱され、散乱された光電子波（ $w_2$ 、 $w_3$ 、 $w_4$ ）と元の光電子波（ $w_1$ ）とが干渉を起こす。この干渉が互いに強め合う場合はX線吸収強度がわずかであるが高くなり、この干渉が互いに弱め合う場合はX線吸収強度が低くなる。干渉の起き方は周囲の原子（図1においてはガリウム原子3の周囲に存在するガリウム原子5、酸素原子2及び4）の数や距離によって変わるため、これを解析することにより吸収する対象原子の周囲の情報を得ることができる。具体的には周囲の原子との距離（原子間距離）、周囲の原子の種類、周囲の原子の数（配位数）がわかる。これがEXAFSの原理である。

20

【0012】

図1に示す一例では、ガリウム原子3の周囲には、酸素原子2及び4とガリウム原子5が存在している。このため、ガリウム原子3にX線1を照射すると、放出された光電子の電子波（ $w_1$ ）が、酸素原子2及び4とガリウム原子5によって散乱し、散乱された光電子波（ $w_2$ 、 $w_3$ 、 $w_4$ ）と元の光電子波（ $w_1$ ）とが干渉を起こす。干渉により生じたEXAFSをフーリエ変換により解析して求めた動径分布関数において、ガリウム原子3と酸素原子2及び4との原子間距離に応じたピークと、ガリウム原子3とガリウム原子5との原子間距離に応じたピークを測定することができる。

30

【0013】

図2に、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケートを含有する触媒組成物（後述する実施例4）およびガリウム酸化物（ $Ga_2O_3$ ）について、ガリウム原子のK吸収端のEXAFSから得られる動径分布関数を示す。ガリウム原子のK吸収端のEXAFSから得られる動径分布関数は、原子間距離1.5付近のGa-Oのピークと原子間距離2.8付近のGa-Gaのピークを有している。

40

【0014】

本発明の触媒組成物は、Ga-Oに起因するピークの強度I（図2に示す原子間距離1.5付近）とGa-Gaに起因するピーク強度II（図2に示す原子間距離2.8付近）との比（ $I/II$ ）が、0.25より大きいことを特徴とする。Ga-Gaに起因するピーク強度IIが小さいことはガリウム同士が近接している割合が少ないことを意味し、ピーク強度IIが大きいことはガリウム同士が近接している割合が多いことを意味する。図2に示すとおり、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート内に存在するガリウムは前者と考えられ、 $Ga_2O_3$ で表される酸化ガリウムのような化合物は後者と考えられる

50

。つまり、本発明の触媒組成物は、結晶性アルミノシリケート内に存在するガリウムの割合が相対的に多いことを意味する。

【0015】

ピークの強度  $I$  とピーク強度  $I_1$  との比 ( $I / I_1$ ) は、0.26 以上が好ましく、0.28 以上がより好ましい。また、上限値は特に限定されないが、上限値の一例としては、2.0 又は 1.0 が挙げられる。

【0016】

本発明者らは、EXAFS の原理に注目し、Ga - Ga に起因するピークの強度が相対的に小さい、換言すると、ガリウムの近傍にガリウムが存在する割合の小さい結晶性アルミノシリケートを触媒組成物に用いた場合に、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ことを見出した。

特許文献 3 に記載のガリウム含有結晶性アルミノシリケート触媒組成物は、MASNMR 分析により、ガリウム含有結晶性アルミノシリケート触媒組成物中のアルミニウム原子に着目したものである。本願は、ガリウム原子に着目したものであり、特許文献 3 とは異なる新規の発想に基づく発明である。

【0017】

・ガリウム含有結晶性アルミノシリケート

本発明の触媒組成物に含有されるガリウムを含む結晶性アルミノシリケート（以下、「ガリウム含有結晶性アルミノシリケート」という。）の構造としては特に限定されないが、ペンタシル型ゼオライトが好ましく、中でも MFI タイプ及びノ又は MEL タイプの結晶構造体を有するゼオライトがより好ましい（結晶性アルミノシリケートの中で 3 次元的に連結した構造を持つものをゼオライトという）。MFI タイプ、MEL タイプのゼオライトは、“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)。MFI タイプのゼオライトの例は ZSM - 5 であり、MEL タイプのゼオライトの例は ZSM - 11 である。

【0018】

本発明の触媒組成物が含有するガリウム含有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内にガリウムが存在するものや、結晶性アルミノシリケートにガリウムを担持したもの（以下、「ガリウム担持結晶性アルミノシリケート」という。）や、その双方を含んだものが使用されるが、少なくとも結晶性アルミノシリケート内にガリウムを含むものが好ましい。また、結晶性アルミノシリケート内にガリウムカチオンを含むものがさらに好ましい。

【0019】

本発明の触媒組成物が含有するガリウム含有結晶性アルミノシリケートは、イオン交換法により結晶性アルミノシリケートにガリウムを挿入することにより製造することが好ましい。イオン交換法としては、ガリウム源を溶液とし結晶性アルミノシリケートを浸漬して行う方法（水溶液とする場合が多い）や、結晶性アルミノシリケートとガリウム源とを固体の状態では物理的に混合することによりイオン交換を行う方法が挙げられる。

この場合、ガリウム源としては、硝酸ガリウム、塩化ガリウム等のガリウム塩や、酸化ガリウム等を好ましく用いることができる。塩化ガリウムのような禁水性物質や固体状の酸化ガリウムの場合は、結晶性アルミノシリケートとガリウム源とを固体の状態では物理的に混合することによりイオン交換を行う方法が好ましい。またイオン交換する際には、適宜、還元性ガス、不活性ガス、またはそれらを含む混合ガスの雰囲気下で加熱する方法が好ましい。

【0020】

本発明の触媒組成物が含有するガリウム含有結晶性アルミノシリケートの粒子径は、0

10

20

30

40

50

・ 0.5 ~ 2.0 μm が好ましく、0.1 ~ 1.0 μm がより好ましく、0.5 ~ 5 μm が特に好ましく、1 ~ 3 μm が極めて好ましい。

また上記の粒子径を有する粒子の含有率が、全粒子の質量を基準として80質量%以上であることが好ましい。

#### 【0021】

反応分子の大きさと結晶性アルミノシリケートの細孔の寸法がほぼ同じである場合、結晶性アルミノシリケート細孔中では、分子の拡散速度が遅くなる傾向にある。このため、粒子直径が2.0 μm以下の粒子であると、細孔深部の活性点に反応分子が接近し易く、活性点が反応中に有効に使用されやすくなる。

#### 【0022】

水熱合成によって結晶性アルミノシリケートを得る場合、生成粒子の大きさに影響を与える因子としては、シリカ源の種類、第4級アンモニウム塩等の有機添加物の量、鉱化剤としての無機塩の量・種類、ゲル中の塩基量、ゲルのpH及び結晶化操作時の昇温速度、温度や攪拌速度等が挙げられる。これらの条件を適当に調節することにより、上述した粒径範囲の結晶性アルミノシリケートを得ることができる。

#### 【0023】

本発明の触媒組成物が含有するガリウム含有結晶性アルミノシリケートの芳香族化反応に対する触媒活性は、その組成によって影響される。高い反応活性を得るためには、該結晶性アルミノシリケートの質量を基準として、アルミニウム原子を0.1 ~ 2.5質量%含有することが好ましく、0.1 ~ 2.0質量%含有することがより好ましい。

また、同基準にて、ガリウム原子を0.1 ~ 5.0質量%含有することが好ましく、0.1 ~ 3.0質量%含有することがより好ましい。

また、ガリウムと、アルミニウムのモル比(原子比、Ga/Al)が、0.1以上2.0以下であることが好ましく、0.2以上1.9以下がより好ましく、0.3以上1.8以下が特に好ましい。

#### 【0024】

本発明において、触媒組成物中のガリウムの含有量が、0.02質量部以上3.0質量部以下であることが好ましい。

また、ガリウムと、アルミニウムのモル比(原子比、Ga/Al)が、0.1以上2.0以下であることが好ましく、0.2以上1.9以下がより好ましく、0.3以上1.8以下が特に好ましい。

#### 【0025】

##### ・ 活性化処理

また、本発明の触媒組成物が含有するガリウム含有結晶性アルミノシリケートは、所望に応じ、一般的に結晶性アルミノシリケートを触媒成分として用いる場合に施される種々の活性化処理を施すことができる。すなわち、本発明の触媒組成物が含有するガリウム含有結晶性アルミノシリケートは、前記水熱合成等の方法によって製造されたものの他、その変性処理または活性化処理によって得られるものをも包含するものである。

#### 【0026】

例えば、結晶性アルミノシリケートを塩化アンモニウム、フッ化アンモニウム、硝酸アンモニウム、水酸化アンモニウム等のアンモニウム塩を含む水溶液中でイオン交換してアンモニウム型とした後に、アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の金属イオンを含む水溶液中でイオン交換したり、あるいはその水溶液を含浸させてアルカリ金属やアルカリ土類金属以外の所望金属を導入することができる。

また、前記アンモニウム型のガリウム含有結晶性アルミノシリケートを空気、窒素または水素雰囲気中で200 ~ 800、好ましくは350 ~ 700の温度で3 ~ 24時間加熱することによりアンモニアを除去して酸型の構造に活性化することができる。また、酸型触媒を水素または水素と窒素の混合ガスにて上記の条件で処理してもよい。さらに、酸型触媒を乾燥条件下にアンモニアと接触させるアンモニア変性を施してもよい。本発明の触媒組成物は、一般的には、炭化水素原料と接触する前に、前記の活性化処理を施して

10

20

30

40

50

使用するのが好ましい。

【0027】

本発明の触媒組成物の活性成分は前記ガリウム含有結晶性アルミノシリケートであるが、成形を容易にするため、あるいは触媒の機械的強度を向上させるため等の目的で、触媒組成物は担体あるいは成形助剤等を含んでいてもよい。

担体あるいは成形助剤等を含む場合、触媒組成物の全質量に占める前記ガリウム含有結晶性アルミノシリケートの含有量は特に制限されないが、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートは、触媒組成物の全質量に対し、40～95質量%が好ましく、50～90質量%がより好ましく、60～80質量%がさらに好ましい。

【0028】

ガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含有する組成物は、押出成形、スプレードライ、打錠成形、転動造粒、油中造粒等の方法で粒状、球状、板状、ペレット状等の各種成形体とすることができる。また、成形時には、成形性を良くするために有機化合物の滑剤を使用することが望ましい。

【0029】

一般に、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートの組成物の成形は、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートのアンモニウムイオン等によるイオン交換工程に先立って行なうこともできるし、またガリウム含有結晶性アルミノシリケートをイオン交換した後に行うこともできる。

【0030】

・添加剤

また、本発明の触媒組成物には、前述したガリウム含有結晶性アルミノシリケートの他に、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、特に限定されないが、アルミナボリア、シリカ、シリカアルミナ、リン酸アルミニウム等の無機酸化物、カオリンやモンモリロナイトなどの粘土鉱物、無機リン化合物や有機リン化合物などが挙げられる。その添加量は、特に制限されないが、触媒組成物中に50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下となるよう加えられる。

【0031】

また、本発明の触媒組成物には補助成分として金属成分を担持させて用いることができる。補助成分としての金属成分は、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートに担持させたり、その他の添加剤に担持させたり、その両方でも構わない。

このような補助金属成分としては、例えば、脱水素能を有する金属や炭素析出を抑制する効果のある金属が挙げられる。補助金属成分の具体例としては、触媒活性を向上させるものとして、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、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、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、リン、アンチモン、ビスマス、セレン等が挙げられる。これらの金属は、単独の他、2種以上を組合せて用いることもでき、その担持量は金属換算で0.1～10質量%である。金属担持方法としては、イオン交換法、含浸法、物理混合等の公知の技術を用いることができる。また、ペンタシル型ゼオライトの合成時に、補助成分として前記金属成分を添加することで、補助成分金属を含有させることもできる。また、反応に際してのコークの堆積の抑制効果を持つ補助金属成分として、マグネシウム、カルシウム、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、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ルテニウム、イリジウムの中から選ばれる1種以上の金属を担持させることができ、その担持量は、金属換算で0.01～5質量%である。

【0032】

< 炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素の製造方法 >

本発明の芳香族炭化水素の製造方法においては、上述した本発明の触媒組成物と、炭素数 2 ~ 7 の炭化水素を含有する原料油と、を接触させて芳香族炭化水素を製造する。

ここで、本発明で用いる原料は炭素数 2 ~ 7 の軽質炭化水素を含むものであり、原料中の炭素数 2 ~ 7 の軽質炭化水素の含有量は特に限定されないが、好ましくは 20 質量%以上、より好ましくは 40 質量%以上、特に好ましくは 60 ~ 100 質量%である。

【0033】

また、炭素数 2 ~ 7 の軽質炭化水素としては特に限定されないが、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、また、パラフィン、オレフィンのいずれでも構わない。さらにはこれらの混合物でも構わない。このような炭化水素の具体例としては、炭素数 2 から 7 の直鎖状脂肪族飽和炭化水素（エタン、プロパン、ノルマルブタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン）、分岐状脂肪族飽和炭化水素（イソブタン、2 - メチルブタン、2, 2 - ジメチルブタン、2 - メチルペンタン、3 - メチルペンタン、2, 3 - ジメチルブタン、2 - メチルヘキサン、3 - メチルヘキサン、2, 2 - ジメチルペンタン、2, 3 - ジメチルペンタン、2, 4 - ジメチルペンタン、2, 2, 3 - トリメチルブタン）、環状脂肪族飽和炭化水素（シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、1 - メチルシクロペンタン、1, 1 - ジメチルシクロペンタン、1, 2 - ジメチルシクロペンタン、1, 3 - ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等）、直鎖状脂肪族不飽和炭化水素（エチレン、プロピレン、ノルマルブテン、ノルマルペンテン、ノルマルヘキセン、ノルマルヘプテン等）、分岐状脂肪族不飽和炭化水素（イソブテン、2 - メチルブテン、2 - メチルペンテン、3 - メチルペンテン、2 - メチルヘキセン、3 - メチルヘキセン等）、環状脂肪族不飽和炭化水素（シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン等）、プロパンやブタンを主成分とする液化石油ガス、炭素数 5 ~ 7 のパラフィンを主成分とするナフサ留分中の沸点 100

以下の軽質留分（ライトナフサ）、流動接触分解装置（FCC）からの C4 留分、エチレンクラッカーのラフィネート等が挙げられる。

【0034】

次に、本発明の単環芳香族炭化水素の製造方法の工程は特に限定されないが、主に以下の 5 つの工程を有することが好ましい。

- (a) 転化反応工程
- (b) 反応層流出物の気液分離工程
- (c) 分離ガスからの水素分離工程
- (d) 分離液からの芳香族炭化水素の分離工程
- (e) 原料軽質炭化水素とリサイクルガスとの混合工程

【0035】

(転化反応工程)

この工程には、少なくとも前述した触媒組成物を保持する反応層が直列に n 個配列され、さらに当該反応層間に、反応層からの流出物の加熱手段として、加熱炉などが設けられている。原料の軽質炭化水素と、後述するリサイクルガスとの混合物を反応層に通過せしめて、その混合物を芳香族炭化水素へ転化させる工程である。この工程における好ましい反応条件は、反応層入口温度として 350 ~ 650、水素分圧 0.5 MPa 以下、原料のガス空間速度 100 ~ 2000 hr<sup>-1</sup> である。

【0036】

本発明に係る転化反応工程における反応層入口温度は、一般的には 350 ~ 650 が好ましい範囲であるが、原料の軽質炭化水素がノルマルパラフィンを主成分とする場合には 450 ~ 650、イソパラフィンを主成分とする場合には 400 ~ 600、オレフィンを主成分とする場合には 350 ~ 550 がさらに好ましい温度範囲となる。

【0037】

転化反応工程で用いられる反応器としては特に限定されないが、例えば、固定床型反応器、CCR型反応器、流動床型反応器などが挙げられる。固定床やCCR型反応器を用い



る場合は、前述した触媒組成物を保持する反応層が少なくとも直列に  $n$  個 ( $n$  は 2 以上の整数) 配置され、さらに該反応層間に、または該反応層に、前段反応層からの流出物への加熱手段として、加熱炉などの加熱装置が設けることが好ましい。また、この直列に配置された  $n$  個の反応層の内、1 段目反応層の触媒量が全体の触媒量の 30 容量%以下、好ましくは 1 ~ 30 容量%、より好ましくは 2 ~ 30 容量%、さらに好ましくは 2 ~ 28 容量%になるように配置することが好ましい。直列に配置された反応層の数  $n$  が 3 以上の場合には、1 段目反応層の触媒量が全体の触媒量の  $60/n$  容量%以下になるようにするのが好ましい。これにより、最終的に得られる芳香族収率が向上する。さらに反応層の数  $n$  は 2 以上であれば特に限定されないが、多過ぎても効果は変わらず、経済性が悪くなる。従って、 $n$  としては 2 以上 8 以下が好ましく、より好ましくは 3 以上 6 以下が望ましい。

10

## 【0038】

また、本発明に係る転化反応工程においては、一定の反応層入口温度で運転することもできるし、所定の芳香族収率が得られるように、反応層入口温度を連続的又は段階的に上昇させて運転することもできる。芳香族収率が所定範囲を下回ったり、反応層入口温度が所定温度範囲を超えるようになると、反応器を新しい触媒が充填された反応器又は再生された触媒が充填された反応器に切り替えて反応を継続する。触媒の再生は空気、窒素、水素又は窒素/水素混合ガス等の気流中で 200 ~ 800 好ましくは 350 ~ 700 で加熱処理することにより行うことができる。本発明の芳香族炭化水素の製造方法は、好ましくは、前記触媒組成物を保持した反応層を含む、2 系列の固定床反応装置を用いて行われる。この場合、各系列の反応装置は直列に並んだ複数の反応層から成り立っている。軽質炭化水素を含有する原料を一方の系列の反応器に導入して反応を進めながら、他方の系列の反応器中の触媒を再生処理に付する。これらの 2 系列の反応器で交互に 1 ~ 10 日間隔で反応/再生を行うことにより、例えば 1 年間の連続運転を行うことができる。また、サイクリック運転のように、反応に使用されている系列の反応器の一部又は全部を他系列と切り替えて反応を継続して行なうことも可能である。そして各 1 ~ 10 日の反応の 1 サイクルごとに反応温度を 5 ~ 20 程度連続又は段階的に上昇させて芳香族収率を 40 ~ 75 重量%の所定範囲に保持することが好ましい。

20

## 【0039】

なお、前記芳香族収率  $R$  は、次の式 (1) で表わされる。

$$R = A / B \times 100 (\%) \quad (1)$$

30

A : 転化反応生成物中の炭素数 6 ~ 8 の芳香族炭化水素の質量

B : 転化した全反応生成物と未反応の炭化水素原料の質量

## 【0040】

脂肪族及び/又は脂環族炭化水素が芳香族炭化水素へ転化する際には、脱水素を伴う反応が進行するので、反応条件下では水素を添加しなくても反応に見合う水素分圧を有することとなる。意図的な水素の添加は、コークの堆積を抑制し、再生頻度を減らす利点があるが、芳香族の収率は、水素分圧の増加により急激に低下するため必ずしも有利ではない。それ故、水素分圧は 0.5 MPa 以下に抑えることが好ましい。

本発明に係る転化反応工程には、後続の分離工程からリサイクルガスとして循環されるメタン及び/又はエタンを含む軽質ガスを存在させることが望ましい。このメタン及び/又はエタンを含む軽質ガスの存在下に転化反応を行うことで、触媒上へのコーク析出を抑制し、長時間にわたって芳香族収率を高く維持することができる。反応系へ循環される全軽質ガス(リサイクルガス)の循環量は、炭化水素供給原料 1 質量部当り、0.1 ~ 1.0 質量部、好ましくは 0.5 ~ 3 質量部にすることが望ましい。

40

## 【0041】

(反応層流出物の気液分離工程)

この工程は、前記転化反応工程からの流出物を、1 個又は 2 個以上の気液分離器からなる気液分離帯域に導入し、比較的高圧下で気液分離し、芳香族炭化水素を主成分として含む液体成分(高圧分離液)と、水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の軽質ガス(高圧分離ガス)とに分離する工程である。分離条件としては、温度は通常 10 ~ 50 、

50

好ましくは20～40 であり、圧力は通常0.5～8MPa、好ましくは1～3MPa である。反応層流出物は、この気液分離工程に導入される以前に、低温の原料炭化水素と間接熱交換させて冷却し、また必要に応じ、気液分離工程及び軽質ガスからの水素を分離する工程の負荷を軽減するために、軽質ガスの一部を分離することができる。

#### 【0042】

(分離ガスからの水素分離工程)

この工程は、前記気液分離工程で分離された高圧分離ガスから水素を選択的に分離し、メタン及び/又はエタンを含むリサイクルガスを得る工程である。この場合の水素分離方法としては、従来公知の方法、例えば、膜分離方法や深冷分離方法等が用いられる。水素の選択的分離効率の点からは膜分離方法の使用が好ましいが、リサイクルガスとして深冷分離方法からのオフガスを利用する場合は、膜分離方法からのオフガスと比べて未反応プロパンを最大限に反応させることができるので、芳香族炭化水素収率で1～3質量%高くできる利点がある。どちらの方法を採用するかは、経済的見地から判断される。膜分離装置としては、例えば、分離膜として、ポリイミドや、ポリスルホン、ポリスルホンとポリジメチルシロキサンとのブレンド体を用いたもの等が市販されている。この工程で得られたリサイクルガスの一部は、全循環ガス量を一定範囲に保持するために、系外へ排出される。高純度の水素を回収するために、好ましくは回収系として膜分離装置又はPSA(吸・脱着分離装置)を膜分離装置の後段に設置する。後段の装置の選択は、経済的見地から決められる。

10

#### 【0043】

20

(分離液からの芳香族炭化水素の分離工程)

この工程は、前記気液分離工程で得られた高圧分離液から芳香族炭化水素と低沸点炭化水素ガスを分離する工程であり、その装置としてはスタビライザー(蒸留塔)が用いられる。塔頂留分として分離された低沸点炭化水素ガスは、C3～C4の炭化水素からなるもので、リサイクルガスとして用いられる。

#### 【0044】

(原料軽質炭化水素とリサイクルガスとの混合工程)

この工程は、原料軽質炭化水素に対して、前記水素ガス分離工程で得られたメタン及び/又はエタンを含むリサイクルガスおよび前記芳香族炭化水素分離工程で分離された低沸点炭化水素ガスを混合する工程であり、この混合は配管内で行うことができる。この混合物は前記転化反応工程に導入される。原料軽質炭化水素1質量部当りの前記リサイクルガスおよび低沸点炭化水素ガスの混合割合は、0.1～10質量部、好ましくは0.5～3質量部である。このように、メタン及び/又はエタンをリサイクルガスとして使用することにより、次のような効果が得られる。すなわち、脱水素環化による芳香族化反応は吸熱反応であり、その為に触媒層温度は低下し芳香族化反応に不利となる。メタン及び/又はエタンは、この反応条件下では芳香族化しないので不活性ガスと見なせる。メタン及び/又はエタンを加熱することにより、これが熱供給媒体として働き、触媒層の温度低下を抑制し、芳香族化反応を有利に進め、芳香族炭化水素収率を向上できる。また、リサイクルリングにより原料の転化反応で生成する水素の分圧を低下させ、芳香族化反応を有利に進めることができ、その結果、芳香族炭化水素収率を向上できる。更に、反応層でのガス速度が増大するので(GHSVが大きくなる)、反応基質と触媒活性点との接触時間が短くなり、コーク状物質を与える過剰反応が抑制できる。その結果、反応経過時間と共に起こる活性低下を抑制でき、芳香族炭化水素収率を高い水準で維持できる。商業装置においては、リサイクルガス比は経済的見地から決められなければならない。

30

40

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0046】

合成例

50

## (実施例 1)

東ソー製の ZSM-5 (アンモニウム型、 $\text{Si}/\text{Al} = 35 \text{ mol/mol}$ ) 5 g を用いて、空気流通下、500 で 5 時間焼成して、ZSM-5 (プロトン型) を得た。続いて、0.5 質量% (ZSM-5 の総質量を 100 質量%とした値) のガリウムがイオン交換 (または含浸担持) されるように、乾燥窒素雰囲気下にて塩化ガリウム 0.06 g と前記 ZSM-5 (プロトン型) 4.8 g をめのう乳鉢で 10 分間混合し、その後、乾燥窒素雰囲気下にて 150 で 12 時間乾燥させ、さらに 500 で 12 時間熱処理を行うことでガリウム含有 ZSM-5 を得た。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、粒状体とし、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート 1 を得た。この結晶性アルミノシリケート 1 を、実施例 1 の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

10

## 【0047】

## (実施例 2)

1.0 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) のガリウムがイオン交換 (または含浸担持) されるように塩化ガリウム 0.12 g と前記 ZSM-5 (プロトン型) 4.8 g としたほかは実施例 1 と同様に調製し、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート 2 を得た。この結晶性アルミノシリケート 2 を、実施例 2 の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

## 【0048】

## (実施例 3)

東ソー製の ZSM-5 (アンモニウム型、 $\text{Si}/\text{Al} = 35 \text{ mol/mol}$ ) の代わりに東ソー製のアンモニウム型結晶性アルミノシリケート ( $\text{Si}/\text{Al} = 100 \text{ mol/mol}$ ) を用いたほかは実施例 1 と同様に調製し、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート 3 を得た。この結晶性アルミノシリケート 3 を、実施例 3 の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

20

## 【0049】

## (実施例 4)

東ソー製の ZSM-5 (アンモニウム型、 $\text{Si}/\text{Al} = 35 \text{ mol/mol}$ ) の代わりに東ソー製のアンモニウム型結晶性アルミノシリケート ( $\text{Si}/\text{Al} = 100 \text{ mol/mol}$ ) を用いたほかは実施例 2 と同様に調製し、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート 4 を得た。この結晶性アルミノシリケート 4 を、実施例 4 の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

30

## 【0050】

## (実施例 5)

2.0 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) のガリウムがイオン交換 (または含浸担持) されるように塩化ガリウム 0.25 g と前記 ZSM-5 (プロトン型) 4.8 g としたほかは実施例 3 と同様に調製し、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート 5 を得た。この結晶性アルミノシリケート 5 を、実施例 5 の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

## 【0051】

## (実施例 6)

東ソー製の ZSM-5 (アンモニウム型、 $\text{Si}/\text{Al} = 35 \text{ mol/mol}$ ) の代わりに東ソー製のアンモニウム型結晶性アルミノシリケート ( $\text{Si}/\text{Al} = 200 \text{ mol/mol}$ ) を用いたほかは実施例 1 と同様に調製し、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート 6 を得た。この結晶性アルミノシリケート 6 を、実施例 6 の炭素数 6 ~ 8 の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

40

## 【0052】

## (実施例 7)

東ソー製の ZSM-5 (アンモニウム型、 $\text{Si}/\text{Al} = 35 \text{ mol/mol}$ ) の代わりに東ソー製のアンモニウム型結晶性アルミノシリケート ( $\text{Si}/\text{Al} = 200 \text{ mol}$

50

/mol)を用いたほかは実施例2と同様に調製し、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート7を得た。この結晶性アルミノシリケート7を、実施例7の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

【0053】

(比較例1)

アンモニウム型結晶性アルミノシリケート(Si/Al=35 mol/mol)5gを、2.0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)のガリウムがイオン交換(または含浸担持)されるように、蒸留水70mlに硝酸ガリウム0.57gを溶解した水溶液中で懸濁し、80℃で24時間攪拌した。その後、空気流通下にて、500℃で3時間焼成を行うことでガリウム含有結晶性アルミノシリケートを得た。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、粒状体とし、ガリウムを含む結晶性アルミノシリケート8を得た。この結晶性アルミノシリケート8を、比較例1の炭素数6~8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物として用いた。

10

【0054】

EXAFS測定

上記実施例1~7、比較例1のそれぞれの炭素数6~8の単環芳香族炭化水素製造用触媒組成物について、下記の測定条件でガリウムのK吸収端を測定した。

得られたEXAFSスペクトルを下記のデータ解析(フーリエ変換)プログラムを用いてフーリエ変換し、動径分布関数を得た。

20

実施例4、比較例1およびGa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の動径分布関数を図2に示す。

この動径分布関数より、Ga-O結合に帰属されるピーク(1.5±0.02の範囲にあるピーク)のピーク強度Iを求め、Ga-Ga結合に帰属されるピーク(2.8±0.02の範囲にあるピーク)のピーク強度IIを求めた。この結果を表2に示す。

【0055】

[測定条件]

X線源：連続X線

分光結晶：Si(111)

ビームサイズ：1mm×5mm

検出器：電離箱

30

測定雰囲気：大気

測定時間：5分

Dwell time：1sec

測定範囲：Ga K吸収端(10000~10500eV)

【0056】

[データ解析]

データ解析(フーリエ変換)プログラム：REX2000(リガク製)

【0057】

BTX収率

実施例1~7、比較例1の触媒組成物をそれぞれ5mL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：0.1MPaGの条件で、下記表1の性状を有する原料油を触媒組成物と接触、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。

40

この条件にて30分間反応させて、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。測定結果を表2に示す。

【0058】

【表 1】

名称	軽質炭化水素	分析法
密度[g/cm <sup>3</sup> ], 15°C	0.6522 g/cm <sup>3</sup>	JIS K2249
蒸留性状, °C		
蒸留初留点 (IBP)	34°C	JIS K2254
10 容量%留出温度 (T10)	43°C	
90 容量%留出温度 (T90)	64°C	
蒸留終点 (EP)	69°C	
組成, vol%		
ノルマルパラフィン(C4~C7)	47.91 vol%	JIS K2536-2 全成分分析 (ガスクロマトグラフィー法)
イソパラフィン(C4~C7)	45.33 vol%	
オレフィン類	0.01 vol%	
ナフテン類	5.49 vol%	
1 環芳香族類	1.27 vol%	

10

20

【 0 0 5 9 】

【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	実施例7	比較例1
ガリウム, mass%	0.5	1	0.5	1	2	0.5	1	2
アルミニウム, mass%	1.24	1.24	0.44	0.44	0.43	0.22	0.22	1.22
ZSM-5, Si/Al	35	35	100	100	100	200	200	35
Ga/Al, mol/mol	0.16	0.31	0.44	0.88	1.79	0.87	1.75	0.64
Ga-Oに起因するピーク強度 I	11.4	10.0	10.6	10.1	9.1	12.4	11.8	7.3
Ga-Gaに起因するピーク強度 II	20.0	23.0	19.8	23.4	30.7	27.1	30.8	29.2
ピーク強度比 I / II	0.57	0.44	0.54	0.43	0.30	0.46	0.38	0.25
BTX収率, %	51	56	47	57	56	45	53	37

30

【 0 0 6 0 】

上記表 2 に示したとおり、本発明を適用した触媒組成物を用いた実施例 1 ~ 7 は、本発明を適用しない比較例 1 の触媒組成物を用いた場合に比べて B T X 収率が高かった。

【 図 1 】

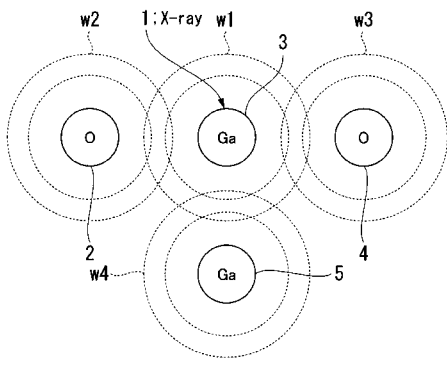


図 1

【 図 2 】

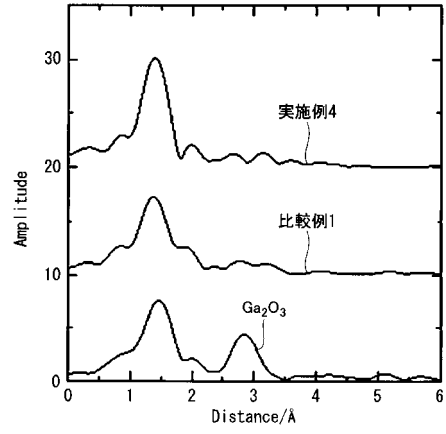


図 2

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 7 C	2/84	(2006.01)	C 0 7 C	2/84	
C 0 7 C	2/76	(2006.01)	C 0 7 C	2/76	
C 0 7 C	5/41	(2006.01)	C 0 7 C	5/41	
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(74)代理人 100161506

弁理士 川淵 健一

(72)発明者 岩佐 泰之

東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J Xエネルギー株式会社内

(72)発明者 小林 正英

東京都千代田区大手町一丁目1番2号 J Xエネルギー株式会社内

(72)発明者 小倉 賢

東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

(72)発明者 奥村 和

東京都新宿区西新宿一丁目2 4番2号 学校法人工学院大学内

Fターム(参考) 4G073 BA57 BA58 BA63 BD20 CZ12 CZ13 CZ49 DZ02 FD08 GA02  
 GB03 UA01 UB38  
 4G169 AA02 AA03 AA14 BA07A BA07B BC17A BC17B CB66 CC09 DA05  
 EA02Y EB18Y EC27 FA01 FA02 FC08 ZA11A ZA11B ZA12A ZA12B  
 ZA16A ZA16B ZA33A ZA33B ZC04 ZC10 ZD06 ZF05A ZF05B  
 4H006 AA02 AC28 BA09 BA71 BC32 DA12  
 4H039 CA41 CH20 CH40