

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6733501号
(P6733501)

(45) 発行日 令和2年8月5日 (2020. 8. 5)

(24) 登録日 令和2年7月13日 (2020. 7. 13)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 29/40 (2006. 01)	B O 1 J 29/40 Z
C O 7 C 15/04 (2006. 01)	C O 7 C 15/04
C O 7 C 15/06 (2006. 01)	C O 7 C 15/06
C O 7 C 15/08 (2006. 01)	C O 7 C 15/08
C O 7 C 2/84 (2006. 01)	C O 7 C 2/84

請求項の数 14 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-214767 (P2016-214767)	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成28年11月2日 (2016. 11. 2)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開2017-127857 (P2017-127857A)		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成29年7月27日 (2017. 7. 27)	(72) 発明者	林 智洋
審査請求日	令和1年10月21日 (2019. 10. 21)		三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株
(31) 優先権主張番号	特願2016-7161 (P2016-7161)		式会社 四日市事業所内
(32) 優先日	平成28年1月18日 (2016. 1. 18)	(72) 発明者	浅川 哲夫
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー
(31) 優先権主張番号	特願2016-7162 (P2016-7162)		株式会社 南陽事業所内
(32) 優先日	平成28年1月18日 (2016. 1. 18)	(72) 発明者	吉田 智
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		山口県周南市開成町4560番地 東ソー
			株式会社 南陽事業所内
		(72) 発明者	高光 泰之
			山口県周南市開成町4560番地 東ソー
			株式会社 南陽事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族化合物製造触媒及び芳香族化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (i) ~ (iv) に示す特性を満足する MFI 型ゼオライトを含むことを特徴とする芳香族化合物製造触媒。

(i) メソ細孔分布曲線がピークを有するものであり、該ピークの半値幅 (hw) が $hw \leq 20 \text{ nm}$ 、該ピークの中心値 (μ) が $10 \text{ nm} \leq \mu \leq 20 \text{ nm}$ であり、該ピークに相当するメソ細孔のメソ細孔容積 (p_v) が $0.05 \text{ ml/g} \leq p_v$ であるメソ細孔群を有する。

(ii) 回折角を 2θ とした粉末 X 線回折測定において $0.1 \sim 3$ 度の範囲にピークを有さない。

(iii) 平均粒子径 (PD) が $PD \leq 100 \text{ nm}$ である。

(iv) 細孔径 0.3 nm から 0.8 nm の範囲の微分細孔容積値 ($dV_p / d(d_p)$) - ミクロ細孔の分布曲線が、極大値を有するものであり、最も微分細孔容積値 ($dV_p / d(d_p)$) の大きい値を示す細孔径 $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ の範囲にある。

【請求項 2】

上記 (i) に示す半値幅が $hw \leq 15 \text{ nm}$ であるメソ細孔群を有する、MFI 型ゼオライトを含む、ことを特徴する請求項 1 に記載の芳香族化合物製造触媒。

【請求項 3】

上記 (i) に示す p_v の全メソ細孔容積の対する細孔容積の割合 ($p_v r$) が $30\% \leq p_v r \leq 100\%$ であるメソ細孔群を有する、MFI 型ゼオライトを含む、ことを特徴とす

る請求項 1 または 2 に記載の芳香族化合物製造触媒。

【請求項 4】

上記 (i) ～ (i i i) に記載の特性を満足する M F I 型ゼオライトをスチーム処理してなる M F I 型ゼオライトを含む、ことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の芳香族化合物製造触媒。

【請求項 5】

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比) が $20 \leq \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 200$ の M F I 型ゼオライトを含む、ことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の芳香族化合物製造触媒。

【請求項 6】

スイング運転用であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の芳香族化合物製造触媒。

【請求項 7】

炭素数 2 ～ 6 の飽和脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素の芳香族化合物の転化用であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の芳香族化合物製造触媒。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の芳香族化合物製造触媒に、炭素数 2 ～ 6 の炭化水素を接触し、芳香族化合物とすることを特徴とする芳香族化合物の製造方法。

【請求項 9】

炭素数 2 ～ 6 の炭化水素が、炭素数 2 ～ 6 のオレフィンからなる群のうち少なくとも 1 つを含む低級オレフィンであることを特徴とする請求項 8 に記載の芳香族化合物の製造方法。

【請求項 10】

炭素数 2 ～ 6 の炭化水素が、炭素数 4 及び／又は炭素数 6 の炭化水素混合物であることを特徴とする請求項 8 に記載の芳香族化合物の製造方法。

【請求項 11】

炭素数 4 及び／又は炭素数 6 の炭化水素混合物が、ナフサ熱分解による生成留分であることを特徴とする請求項 10 に記載の芳香族化合物の製造方法。

【請求項 12】

炭素数 2 ～ 6 の炭化水素が、炭素数 2 ～ 6 の飽和脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素であることを特徴とする請求項 8 に記載の芳香族化合物の製造方法。

【請求項 13】

芳香族化合物がベンゼン、トルエン、キシレンからなる群のうち少なくとも 1 つ含むものである、ことを特徴とする請求項 8 ～ 12 のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の芳香族化合物製造触媒を有する反応場を複数とし、少なくとも 1 つの反応場では芳香族化合物製造触媒の再生を行うスイング運転にて芳香族化合物とすることを特徴とする請求項 8 ～ 13 のいずれかに記載の芳香族化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の M F I 型ゼオライトを含む芳香族化合物製造触媒及びそれを用いてなる芳香族化合物の製造方法に関するものであり、特に比較的均一なメソ細孔群を有する M F I 型ゼオライトを含む生産性・安定性・スイング運転性・長寿命に優れる芳香族化合物製造触媒、それを用いた芳香族化合物の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ゼオライトは、ゼオライト構造由来の均一な細孔を利用した吸着剤、分子篩、高選択性触媒等として用いられている。そして、ゼオライトは、骨格構造内にミクロ細孔と呼ばれ

10

20

30

40

50

る細孔径が2 nm以下の細孔を有することを特徴とする。分子径が2 nmより小さい分子を反応基質とし、ゼオライトを触媒に用いた反応の場合、反応基質はマイクロ細孔内へ拡散し、マイクロ細孔内部で反応が進行する。

【0003】

ゼオライト触媒を用いた反応では、マイクロ細孔の分子篩能による形状選択性が働く。すなわち、マイクロ細孔の細孔径よりも大きな分子はマイクロ細孔内に拡散できない（基質選択性）、マイクロ細孔内部空間のサイズより大きなサイズの間体を形成することができない（中間体選択性）、マイクロ細孔内部空間のサイズより大きなサイズの生成物を生成することができない、または、マイクロ細孔外部に拡散できない（生成物選択性）。従って、ゼオライトを触媒として用い、目的の生成物を選択的に生成するために、マイクロ細孔の細孔径を制御することは重要な要素である。

10

【0004】

ゼオライトを触媒として用いた例として、トルエンの不均化（例えば、特許文献1参照。）、キシレンの異性化（例えば、特許文献2参照。）などが挙げられる。

【0005】

これら先行技術文献に記載の反応は、主にMFI型ゼオライトのマイクロ細孔の細孔径に由来する形状選択性を利用したものである。つまり、MFI型ゼオライトのマイクロ細孔は、入口径の理論値が約0.5 nmであり、この細孔径に近接した分子径を持つ分子を生成するために、有効な反応場となると考えられる。また、マイクロ細孔内での分子の拡散性も同様に、マイクロ細孔のサイズ、すなわち、マイクロ細孔の入口径や、マイクロ細孔チャンネルの交差部位（インターセクション）の大きさに大きく依存する。そのため、ゼオライトの骨格構造の違いによって、マイクロ細孔内での分子の拡散性は異なり、反応性を決定する重要な要因となる。

20

【0006】

マイクロ細孔の細孔径は、例えばLTA型ゼオライトのマイクロ細孔入口径の理論値は約0.4 nm、FAU型ゼオライトのマイクロ細孔入口径の理論値は約0.7 nmであるといったように、ゼオライトの骨格構造によって概ね決定される。

【0007】

ゼオライトのマイクロ細孔のサイズを改良する手段の一つとして、カチオン交換が挙げられる。例えば、LTA型ゼオライトのマイクロ細孔入口径は、ナトリウム型で約0.4 nm、カリウム型で約0.3 nm、カルシウム型で約0.5 nmであり、対カチオンの種類の違いにより、マイクロ細孔入口径が変化する。これにより、分子の形状選択性が異なる。

30

【0008】

以上のことから、ゼオライトのマイクロ細孔のサイズを改良することで、ゼオライト触媒の形状選択性や分子の拡散性が改良され、有益な結果が得られることが期待される。このため、マイクロ細孔のサイズが改良されたゼオライトを開発することは有益なことである。

【0009】

さらに、マイクロ細孔（2 nm未満）よりも大きなメソ細孔（2～50 nm）を有するMFI型ゼオライトの研究が行われている（例えば、非特許文献1参照。）。なお、従来は主に10 nm未満のメソ細孔の形成が試みられており、10 nm以上のメソ細孔形成に関わる報告は僅かであった。そして、メソ細孔を有するMFI型ゼオライトの製造にはいくつかの方法が提案されており、例えば、アルカリ処理によってシリカ成分を溶出させ、メソ細孔を形成する方法（例えば、非特許文献2参照。）、ゼオライトの結晶化時に炭素微粒子を混在させ、それを焼成除去してメソ細孔を形成する方法（例えば、特許文献3参照。）、界面活性剤を用いてメソ細孔を形成する方法も開示されている（例えば、特許文献4参照。）、界面活性剤を用いて規則的なメソ細孔を形成する方法が開示されている（例えば、特許文献5参照。）、微細な結晶を集合させ、集合した結晶間にメソ細孔を形成する方法（例えば、非特許文献1、特許文献6～8参照。）等、が提案されている。

40

【0010】

そして、メソ細孔を有したゼオライトを触媒として利用した例として、超安定Y型ゼオ

50

ライト（U S Y）を用いた、減圧軽油の流動接触分解（F C C）が提案されている（例えば、特許文献 9、10 参照。）。

【0011】

ベンゼン、トルエン、キシレン（以下、総称して芳香族化合物と表記する）は、多くの場合、石油精製により得られた原料油（例えば、ナフサなど）を、熱分解反応装置にて分解し、得られた熱分解生成物から芳香族化合物を蒸留または抽出によって分離精製することで得られる。これら製造法による芳香族化合物の製造では、芳香族化合物以外の熱分解生成物として、脂肪族および脂環式炭化水素が含まれる。そのため、芳香族化合物の製造に伴って、脂肪族および脂環式炭化水素が同時に製造されるため、芳香族化合物の生産量は脂肪族および脂環式炭化水素の生産量を見合って調整がなされ、おのずと生産量に限度があるものであった。また、脂肪族または脂環式炭化水素原料を、中細孔径ゼオライトを主に含んだ触媒と約 400℃～約 800℃程度の温度で接触させることにより、芳香族化合物を製造することができる（例えば、非特許文献 3～6 参照。）。該製造法は、熱分解による芳香族化合物の製造法と比較して、付加価値が低く、余剰な炭化水素原料から芳香族化合物が製造できるといった利点がある。また、これらの芳香族化合物製造に用いられる触媒の開発も行われている。例えば、パラフィン、オレフィン、ナフテンを含有する炭化水素を原料とした芳香族化合物製造用触媒として、亜鉛飛散量の抑制された亜鉛担持中間細孔径ゼオライト系触媒（例えば、特許文献 11 参照。）、パラフィン、オレフィン、アセチレン系炭化水素、環状パラフィン及び環状オレフィンを原料として用いた芳香族化合物製造に用いられる触媒として、L 型ゼオライトに白金及びハロゲン成分を同時に担持させてなる触媒（例えば、特許文献 12 参照。）、構造体の大きさが 0.1～100mm であって、構造体表層部に結晶性多孔質アルミノシリケートが存在し、構造体表層部を除く内部の層に無機支持体が存在する構造体に亜鉛および／またはガリウムが担持したことを特徴とする芳香族化反応用触媒（例えば、特許文献 13 参照。）、その他、炭化水素を原料とした芳香族化合物製造用触媒（例えば、特許文献 14～15 参照。）等が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】特許第 4014279 号公報

【特許文献 2】特許第 2598127 号公報

【特許文献 3】特開 2008-19161 公報

【特許文献 4】特開 2009-184888 公報

【特許文献 5】米国特許第 6669924 号公報

【特許文献 6】特公昭 61-21985 号公報

【特許文献 7】特許第 3417944 号公報

【特許文献 8】特許第 4707800 号公報

【特許文献 9】特許 5339845 号公報

【特許文献 10】特許 4773420 号公報

【特許文献 11】特開 1998-33987 公報

【特許文献 12】特許第 3264447 号公報

【特許文献 13】特許第 5447468 号公報

【特許文献 14】特許第 3966429 号公報

【特許文献 15】特許第 5564769 号公報

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献 1】Microporous and Mesoporous Materials 第 137 巻、92 頁（2011 年）

【非特許文献 2】Microporous and Mesoporous Materials 第 43 巻、83 頁（2001 年）

【非特許文献3】Industrial & Engineering Chemistry Research 第31巻、995頁(1992年)

【非特許文献4】Industrial & Engineering Chemistry Research 第26巻、647頁(1987年)

【非特許文献5】Applied Catalysis 第78巻、15頁(1991年)

【非特許文献6】Microporous and Mesoporous Materials 第47巻、253頁(2001年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0014】

特許文献11～15に提案の触媒反応を用いた芳香族化合物の製造法では、製造コストの観点から、触媒寿命(反応開始後の触媒が活性な状態から触媒が失活するまでの時間)に課題を有する。そこで、比較的小さな分子(特に炭素数が10以下)である炭化水素原料から芳香族化合物を選択的に、かつ、長時間にわたって安定的に製造する方法は、非常に有意義なものである。

【0015】

本発明の目的は、比較的小さな分子(特に炭素数が10以下)である炭化水素原料から芳香族化合物を選択的に、かつ、長時間にわたって安定的に製造することが可能となる新規な芳香族化合物製造触媒及びそれを用いた芳香族化合物の製造方法を提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定のMFI型ゼオライトを含む芳香族化合物製造触媒が、選択的に、かつ、長時間にわたって安定的に芳香族化合物を製造することが可能となる触媒となりうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

即ち、本発明は、下記(i)～(iv)に示す特性を満足するMFI型ゼオライトを含むことを特徴とする芳香族化合物製造触媒、及び、それに、炭素数2～6のオレフィンからなる群のうち少なくとも1つを含む低級オレフィンを接触し、芳香族化合物とすることを特徴とする芳香族化合物の製造方法に関するものである。

30

(i) メソ細孔分布曲線がピークを有するものであり、該ピークの半値幅(hw)が $hw \leq 20 \text{ nm}$ 、該ピークの中心値(μ)が $10 \text{ nm} \leq \mu \leq 20 \text{ nm}$ であり、該ピークに相当するメソ細孔のメソ細孔容積(pv)が $0.05 \text{ ml/g} \leq pv$ であるメソ細孔群を有する。

(ii) 回折角を 2θ とした粉末X線回折測定において $0.1 \sim 3$ 度の範囲にピークを有さない。

(iii) 平均粒子径(PD)が $PD \leq 100 \text{ nm}$ である。

(iv) 細孔径 0.3 nm から 0.8 nm の範囲の微分細孔容積値($dV_p/d(d_p)$)—ミクロ細孔の分布曲線が、極大値を有するものであり、最も微分細孔容積値($dV_p/d(d_p)$)の大きい値を示す細孔径 $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ の範囲にある。

40

【0018】

以下に、本発明について詳細に説明する。

【0019】

本発明の芳香族化合物製造触媒は、特定のMFI型ゼオライトを含んでなるものであり、特定のMFI型ゼオライトを含んでなることにより、芳香族化合物を選択的に、かつ、長時間にわたって安定的に製造することが可能な触媒となるものである。

【0020】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、上記(i)～(iv)

50

）に示す特性を満足するものであり、MFI型ゼオライトとしては、国際ゼオライト学会で定義される構造コードMFIに属するアルミノシリケート化合物を示すものである。

【0021】

本発明におけるマイクロ細孔とは、IUPACで定義されたマイクロ細孔であり、これは細孔直径が2 nm以下の細孔を示す。また、メソ細孔とは、IUPACで定義されたメソ細孔であり、これは細孔直径が2～50 nmの細孔を示すものである。そして、マイクロ細孔およびメソ細孔は、液体窒素温度における一般的な窒素吸着法により測定することができる。また、窒素吸着法で得られた測定結果を解析することにより、マイクロ細孔およびメソ細孔の細孔容積の値、および細孔分布曲線を得ることができる。その解析には、例えば以下の方法を使用することができる。

10

【0022】

マイクロ細孔については、Saito-Foley法(AIChE Journal、1991年、37巻、頁429～436)で吸着過程を解析する。例えば、細孔直径が2 nm以下に相当する範囲の窒素ガス脱着量を積算するとマイクロ細孔の全細孔容積の値を得ることができる。また、最初に、縦軸が単位質量当りの窒素脱着量 V_p (mL/g)、横軸がマイクロ細孔直径 d_p (nm)とする累積曲線を得てから、縦軸をマイクロ細孔からの窒素ガス脱着量のマイクロ細孔直径値での微分値($dV_p/d(d_p)$)とする微分細孔容積値($dV_p/d(d_p)$)—マイクロ細孔の分布曲線とすることにより、マイクロ細孔直径における単位質量当りの窒素脱着量の増加分のピークを得ることができる。

20

【0023】

メソ細孔については、Barrett-Joyner-Halenda法(Journal of the American Chemical Society、1951年、頁373～380)で脱着過程を解析する。例えば、細孔直径が2 nm以上50 nm以下に相当する範囲の窒素ガス脱着量を積算するとメソ細孔の全細孔容積の値を得ることができる。

【0024】

また、最初に、縦軸が単位質量当りの窒素脱着量 V_p (mL/g)、横軸がメソ細孔直径 D_p (nm)とする累積曲線を得てから、縦軸をメソ細孔からの窒素ガス脱着量のメソ細孔直径値での微分値($d(V_p)/d(D_p)$)とすると、メソ細孔直径における単位質量当りの窒素脱着量の増加分のピークを得ることができる。

30

【0025】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、細孔直径がほぼ均一なメソ細孔群を有するものであり、本発明においては、細孔直径がほぼ均一であるメソ細孔群を均一メソ細孔と称する場合もある。そして、具体的には、均一メソ細孔とは、細孔分布曲線におけるメソ細孔に係るピークの内、最大のピークをガウス関数で近似し、そのガウス関数の中心値(μ)から標準偏差の2倍(2σ)の範囲($\mu \pm 2\sigma$)内の細孔直径を有するメソ細孔をいう。また、均一メソ細孔の細孔容積は、 $\mu \pm 2\sigma$ の範囲の窒素ガス脱着量を積算することにより求めることができる。

【0026】

そして、本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、ほぼ均一なメソ細孔群を有するMFI型ゼオライトの中でも、(i)メソ細孔分布曲線がピークを有するものであり、該ピークの半値幅(hw)が $hw \leq 20$ nm、該ピークの中心値(μ)が 10 nm $\leq \mu \leq 20$ nmであり、該ピークに相当するメソ細孔のメソ細孔容積(p_v)が $p_v \geq 0.05$ mL/gである、より均一なメソ細孔群を有するものである。

40

【0027】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、メソ細孔の細孔分布曲線がピークを有し、該ピークが $hw \leq 20$ nm以下という細孔直径の大きさのバラツきの小さなほぼ均一なメソ細孔群を有することにより、反応選択性に優れる芳香族化合物製造触媒を構成することが可能となり、その効果は $hw \leq 15$ nmであることにより、より顕著なものとなる。そして、 hw の下限としては特に設定するものではないが、より反応

50

選択性に優れる芳香族化合物製造触媒を構成することから1 nm以上のものであることが好ましい。また、該ピークをガウス関数近似した際の中心値(μ)が $10 \text{ nm} \leq \mu \leq 20 \text{ nm}$ であることにより、より大きいサイズの分子をも選択的に反応することが可能となるものである。さらに、 $p_v \geq 0.05 \text{ ml/g}$ であることにより、長寿命の芳香族化合物製造触媒を構成するものであり、 $0.05 \text{ ml/g} \leq p_v \leq 0.7 \text{ ml/g}$ であることが好ましく、特に $0.1 \text{ ml/g} \leq p_v \leq 0.7 \text{ ml/g}$ であることが好ましく、更に $0.2 \text{ ml/g} \leq p_v \leq 0.5 \text{ ml/g}$ であることが好ましい。

【0028】

また、本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、特に選択的な反応を可能とするものとなることから、上記(i)に示される p_v の全細孔容積に占める割合($p_v r$)が、 $30\% \leq p_v r \leq 100\%$ であることが好ましく、更に $40\% \leq p_v r \leq 100\%$ であることが好ましい。

10

【0029】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、(ii)回折角を 2θ とした粉末X線回折測定において $0.1 \sim 3$ 度の範囲にピークを有さないものである。このことは、メソ細孔間の配置には規則性がないこと、メソ細孔間を区切る壁も存在しないことを示すものであり、触媒とした際にはメソ細孔間の物質移動が容易になることから反応効率に優れるものとなる。

【0030】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、(iii) $PD \leq 100 \text{ nm}$ のものであり、特に耐熱性にも優れるものとなることから、 $3 \text{ nm} \leq PD$ であることが好ましく、更に $5 \text{ nm} \leq PD$ であることが好ましい。ここで、 $PD > 100 \text{ nm}$ のゼオライトである場合、ほぼ均一なメソ細孔群が形成されなく、反応選択性におとる触媒となる。なお、 PD は、例えば外表面積から以下の式(1)を用いて算出して求めることができる。

20

$$PD = 6 / S (1 / 2.29 \times 10^{-6} + 0.18 \times 10^{-6}) \quad (1)$$

(ここで、 S は外表面積(m^2/g)を示すものである。)

また、式(1)における外表面積($S (\text{m}^2/\text{g})$)は、液体窒素温度における一般的な窒素吸着法を用い、 $t-p$ lot法から求めることができる。例えば、 t を吸着量の厚みとするときに、 t について $0.6 \sim 1 \text{ nm}$ の範囲の測定点を直線近似し、得られた回帰直線の傾きから外表面積を求める方法である。

30

【0031】

なお、MFI型ゼオライトの粒子径を測定する別の方法としては、例えば走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)の写真から任意の粒子を10個以上選んで、その表面積平均直径を求める方法を挙げることができる。

【0032】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、(iv)細孔径 0.3 nm から 0.8 nm の範囲の微分細孔容積値($dV_p/d(d_p)$)—ミクロ細孔の分布曲線が、極大値を有するものであり、最も微分細孔容積値($dV_p/d(d_p)$)の大きい値を示す細孔径 $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ の範囲にあるものである。該細孔径が $0.4 \sim 0.5 \text{ nm}$ の範囲にあることにより、高い活性を示す芳香族化合物製造触媒となるものである。

40

【0033】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトは、その $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)は制限されるものではなく、その中でも耐熱性、反応選択性、生産性に優れる触媒となることから、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル比)が20以上200以下であることが好ましい。また、反応選択性、生産性に優れる触媒となることから、細孔内にテトラプロピルアンモニウム塩の様な構造指向剤を含まないものであることが好ましい。

【0034】

本発明の芳香族化合物製造触媒を構成するMFI型ゼオライトの製造方法としては、例

50

えば上記 (i) ~ (iii) の特性を満足する原料である MFI 型ゼオライトの骨格中のアルミニウムをスチーム等によって脱アルミニウム化することにより製造することが可能である。その際のスチーム処理の温度は、例えば 400 ~ 900 °C であることが好ましく、特に 450 ~ 800 °C、更に 500 ~ 700 °C であることが好ましい。また、スチームの分圧としては、0.001 ~ 5 MPa であることが好ましく、特に 0.01 ~ 0.5 MPa、更に 0.05 ~ 0.2 MPa であることが好ましい。スチームの濃度としては、例えば 0.01 ~ 100 vol % 水蒸気 / 希釈ガスであることが好ましい。希釈ガスは、窒素等の不活性ガス、空気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、またはその混合ガス等を用いることができる。スチーム処理時間については任意に選択可能である。

【0035】

また、上記 (i) ~ (iii) の特性を満足する原料である MFI 型ゼオライトの製造方法としては、例えば以下の方法を挙げることができる。

【0036】

テトラプロピルアンモニウム（以降、「TPA」とする場合もある。）水酸化物と水酸化ナトリウムの水溶液に不定形アルミノシリケートゲルを添加して懸濁させ、得られた懸濁液に MFI 型ゼオライトを種晶として加え原料組成物とし、得られた原料組成物を結晶化させ、焼成することにより MFI 型ゼオライトを得ることができる。

【0037】

該 MFI 型ゼオライトを本発明の芳香族化合物製造触媒として用いる際の形態としては、制限されるものではなく、例えば合成された MFI 型ゼオライト粉末をそのまま触媒として用いること、圧縮成型を行い特定の形状物として用いること、バインダー等と混合し成型を行い特定の形状物として用いること、等のいずれの形態として用いることも可能である。

【0038】

本発明の芳香族化合物製造触媒は、該 MFI 型ゼオライトを含んでなることにより、反応選択性、生産性等の効率に優れる芳香族化合物製造触媒となるものであり、例えば炭素数 2 ~ 6 の炭化水素と接触することにより、効率よく芳香族化合物を製造することを可能とするものである。その際の炭素数 2 ~ 6 の炭化水素としてはその範疇に属するものであれば如何なるものを挙げることができ、例えば飽和炭化水素、不飽和炭化水素、脂環式炭化水素、それらの混合物等を挙げることができ、より具体的には、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、シクロプロパン、n-ブタン、イソブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ブタジエン、シクロブテン、シクロブタン、n-ペンタン、1-ペンタン、2-ペンタン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-ペンテン、n-ヘキサン、1-ヘキサン、2-ヘキサン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、ヘキサジエン、シクロヘキサン及びそれらの混合物等を挙げることができる。

【0039】

そして、本発明の芳香族化合物製造触媒は、該 MFI 型ゼオライトを含んでなることにより、反応選択性、生産性等の効率に優れる芳香族化合物製造触媒となるものであり、例えば炭素数 2 ~ 6 のオレフィンからなる群のうち少なくとも 1 つの低級オレフィンと接触することにより、効率よく芳香族化合物を製造することを可能とするものである。その際のオレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、2-ペンテン、3-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン及びそれらの混合物等を挙げることができる。

【0040】

また、炭素数 4 の炭化水素混合物と該 MFI 型ゼオライトを含んでなる触媒とを接触することにより、反応選択性、生産性等の効率に優れる芳香族化合物の製造方法となるものであり、炭素数 4 の炭化水素混合物としては、例えばナフサ等の石油類の分解留分の内、C4 留分等として称されるものを挙げることができ、より具体的には、n-ブタン、イソブタン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、ブタジエン、シクロブテン、シクロブタン等からなる混合物等を挙げることができる。

【0041】

炭素数6の炭化水素混合物と該MFI型ゼオライトを含んでなる触媒とを接触することにより、反応選択性、生産性等の効率に優れる芳香族化合物の製造方法となるものであり、炭素数6の炭化水素混合物としては、例えばナフサ等の石油類の分解留分の内、C6留分等として称されるものを挙げることができ、より具体的には、n-ヘキサン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、ヘキサジエン、シクロヘキサン等からなる混合物等を挙げることができる。

【0042】

さらに、本発明の芳香族化合物製造触媒は、該MFI型ゼオライトを含んでなることにより、反応選択性、生産性等の効率に優れる転化触媒となるものであり、例えば炭素数2～6の飽和脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素と接触することにより、効率よく芳香族化合物を製造することを可能とするものである。その際の飽和脂肪族炭化水素又は脂環式炭化水素としては、例えばエタン、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロプロパン、シクロブタン、シクロヘキサン及びそれらの混合物等を挙げることができる。

10

【0043】

そして、その際の実施形態である反応において、反応温度は特に限定されるものではなく、芳香族化合物の製造が可能であればよく、中でも、オレフィン又はアルカンの生成を抑制し、必要以上の耐熱反応装置を要しない芳香族化合物の効率的な反応となることから400～800℃の範囲が望ましい。また、反応圧力にも制限はなく、例えば0.05 MPa～5 MPa程度の圧力範囲で運転が可能である。そして、本発明の芳香族化合物製造触媒に対する反応原料であるオレフィン、炭化水素の供給は、触媒体積に対し原料ガスの体積の比として特に制限されるものではなく、例えば 1 h^{-1} ～ 50000 h^{-1} 程度の空間速度を挙げることができる。オレフィン、炭化水素を原料ガスとして供給する際には、該オレフィン、炭化水素の単一ガス、混合ガス、およびこれらを窒素等の不活性ガス、水素、一酸化炭素、二酸化炭素から選ばれる単一または混合ガスにより希釈したものとして用いることもできる。

20

【0044】

その反応形式として制限はなく、例えば固定床、輸送床、流動床、移動床、多管式反応器のみならず連続流式および間欠流式並びにスイング式反応器、等を用いることができる。そして、特に効率的な芳香族化合物の製造方法となることからスイング式反応器による反応形式であることが好ましい。そして、本願発明の芳香族化合物製造触媒は、芳香族化合物の製造効率に優れると共に、長い触媒寿命及び耐再生性に優れることからスイング運転用の触媒であることが好ましい。具体的には、本発明の芳香族化合物製造触媒をスイング運転用の触媒として有する反応場を複数とし、少なくとも1つの反応場では芳香族化合物製造触媒の再生を行うスイング運転とすることが挙げられる。

30

【0045】

また、製造される芳香族化合物としては、芳香族化合物と称される範疇に属するものであれば特に制限はなく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、ナフタレン、メチルナフタレン等を挙げることができ、特に、ベンゼン、トルエン、キシレンであることが好ましい。

40

【発明の効果】

【0046】

本発明は、特定のMFI型ゼオライトを含む芳香族化合物製造触媒に関するものであり、特にオレフィン、飽和脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素から芳香族化合物を製造する際に、特異的に長い触媒寿命を得ることができ、スイング運転に適した芳香族化合物製造触媒およびそれを用いた芳香族化合物の製造方法を提供するものであり、工業的にも非常に有用なものである。

【実施例】

【0047】

50

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、実施例により用いたMFI型ゼオライト、芳香族化合物製造触媒は以下の方法により測定・定義した。

【0048】

～細孔分布、細孔直径、及び外表面積の測定～

ゼオライトの細孔分布、及び、細孔直径は窒素吸着測定により測定した。

【0049】

窒素吸着測定には、一般的な窒素吸着装置（（商品名）BELSOAP-max、日本ベル社製）を用い、吸着側は相対圧（ P/P_0 ）0.025間隔で測定した。脱着側は、相対圧0.05間隔で測定した。外表面積は、t-plot法により、吸着層の厚み（ $t = 0.6 \sim 1.0 \text{ nm}$ ）の範囲を直線近似して求めた。細孔分布曲線の解析には日本ベル社製のBELMaster（ver. 2.3.1）を用いた。

10

【0050】

窒素吸着測定の吸着過程をSaito-Foley法（AICHE Journal、1991年、37巻、頁429～436）により解析し、横軸が細孔マイクロ直径の常数、縦軸が窒素ガスの脱着量の微分値であるマイクロ細孔の細孔分布曲線を得た。

【0051】

そして、窒素吸着測定の脱着過程をBarrett-Joyner-Halenda法（Journal of the American Chemical Society、1951年、頁373～380）にて解析し、横軸が細孔直径の常数、縦軸が窒素ガスの脱着量の微分値であるメソ細孔の細孔分布曲線を得た。メソ細孔の全細孔容積は、2 nm以上50 nm以下の範囲の窒素ガス脱着量を積算することにより求めた。

20

【0052】

そして、メソ細孔からの窒素ガス脱着量のメソ細孔直径値での微分値（ $d(V/m)/d(D)$ ）のピークの内、最大のピークをガウス関数の強度近似で解析し、そのガウス関数の中心値（ μ ）から標準偏差の2倍（ 2σ ）の範囲（ $= \mu \pm 2\sigma$ ）内の直径を有するメソ細孔を均一メソ細孔と定義した。均一メソ細孔の細孔容積は、中心値（ μ ）を基準として $\pm 2\sigma$ の範囲の窒素ガス脱着量を積算して求めた。

【0053】

～平均粒子径の測定～

外表面積から前記の式（1）を用いて平均粒子径を算出した。式（1）中、 S は外表面積（ m^2/g ）であり、 PD は平均粒子径（ m ）である。式（1）における外表面積（ S （ m^2/g ））は、液体窒素温度における窒素吸着法によりt-plot法から求めた。

30

【0054】

～ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の測定～

ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、MFI型ゼオライトをフッ酸と硝酸の混合水溶液で溶解し、これを一般的なICP装置（（商品名）OPTIMA3300DV、PerkinElmer社製）による誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）で測定し、求めた。

【0055】

～凝集径の測定～

凝集径として、動的散乱法によって凝集粒子径の体積平均径（ D_{50} ）を測定した。測定には（商品名）マイクロトラックHRA（Model 9320-x100）（日機装製）を用いた。測定において粒子屈折率は1.66、粒子の設定は透明非球状粒子、溶媒の液体屈折率は1.33とした。

40

【0056】

～粉末X線回折の測定～

X線回折測定装置（スペクトリス社製、（商品名）X'pert PRO MPD）を用い、管電圧45 kV、管電流40 mAとしてCuK α 1を用いて、大気中において測定した。0.04～5度の範囲を0.08度/ステップ、200秒/ステップで分析した。

50

また、ダイレクトビームの吸収率で補正したバックグラウンドを除去している。

【0057】

ピークの有無の確認は目視で行うことができるほか、ピークサーチプログラムを利用してもよい。ピークサーチプログラムは、一般的なプログラムが利用できる。例えば、横軸が 2θ （度）、縦軸が強度（a. u.）の測定結果をSAVITSKY & GOLAYの式とSliding Polynomialフィルターで平滑化した後、2次微分を行ったときに、3点以上連続する負の値がある場合、ピークが存在すると判断した。

【0058】

～芳香族化合物製造装置及びその製造方法～

実施例により得られた芳香族化合物製造触媒は、以下の方法により芳香族化合物の製造を行い、その評価を行った。

10

【0059】

ステンレス製反応管（内径16 mm、長さ600 mm）を用いた固定床気相流通式反応装置を2本並列で接続したスイング式反応器を用いた。2本のステンレス製反応管のそれぞれの中段に、芳香族化合物製造触媒を充填し、乾燥空気流通下での加熱前処理を行ったのち、2本の反応装置に対して、所定時間ごとに切り替え運転を行い、交互に原料ガスをフィードした。片方の反応装置（反応側）で原料ガスを供給し反応している間に、他方の反応装置（再生側）で空気ガスを流通し、コーク燃焼による芳香族化合物製造触媒の再生を行った。なお、スイング式反応器の装置条件および運転条件は、本実施例記載の条件に限定されるものではなく、適宜選択可能である。そして、加熱はセラミック製管状炉を用い、触媒層の温度を制御した。反応出口ガスおよび反応液を採取し、ガスクロマトグラフを用い、ガス成分および液成分を個別に分析した。ガス成分は、TCD検出器を備えたガスクロマトグラフ（島津製作所製、（商品名）GC-1700）を用いて分析した。充填剤は、Waters社製Porapak Q（商品名）またはGLサイエンス社製MS-5A（商品名）を用いた。液成分は、FID検出器を備えたガスクロマトグラフ（島津製作所製、（商品名）GC-2015）を用いて分析した。分離カラムは、キャピラリーカラム（GLサイエンス社製、（商品名）TC-1）を用いた。

20

【0060】

反応条件は下記のように設定した。

【0061】

30

（芳香族化合物製造条件）

触媒温度：600℃。

流通ガス：原料ガス50 mol % + 窒素50 mol % の混合ガス、100 ml / 分。

触媒体積に対する原料ガスの体積の比：1000 / 時間。

触媒重量：1.5 g。

触媒形状：MFI型ゼオライト粉末を400 kg f / cm²で1分間成型した後に粉碎し、約1 mmのペレット形状とした。

反応圧力：0.1 MPa。

【0062】

（スイング運転時の触媒再生条件および空気パージ条件）

40

触媒温度：600℃。

流通ガス：空気50 ml / 分。

触媒体積に対する空気ガスの体積の比：1000 / 時間。

圧力：0.1 MPa。

【0063】

（窒素パージ条件）

触媒温度：600℃。

流通ガス：窒素50 ml / 分。

触媒体積に対する窒素ガスの体積の比：1000 / 時間。

圧力：0.1 MPa。

50

【0064】

MFI型ゼオライトの製造は、特開2013-227203公報を参考にその製造を行った。

【0065】

実施例1

TPA臭化物と水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを溶解させた。得られた水溶液にテトラエトキシシランを添加した後、MFI型ゼオライトを当該水溶液に種晶として加え原料組成物とし、発生したエタノールは蒸発させて除いた。その際の原料組成物の組成は以下のとおりである。

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比=28、TPA/Si モル比=0.05、Na/Si モル比=0.17、OH/Si モル比=0.17、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ モル比=10

10

そして、得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、115℃で攪拌しながら4日間結晶化させ、スラリー状混合液を得た。結晶化後のスラリー状混合液を遠心沈降機で固液分離した後、十分量の純水で固体粒子を洗浄し、110℃で乾燥して乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末10gを、550℃で1時間焼成後、60℃、20重量%の塩化アンモニウム水溶液100ml中で20時間交換、ろ過、洗浄してアンモニウム型のMFI型ゼオライトとした。その後、アンモニウム型のMFI型ゼオライトを550℃で1時間焼成して、MFI型の骨格構造を有するゼオライトを得た。このMFI型ゼオライトの平均粒子径は26nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は26、メソ細孔の全細孔容積0.43ml/gであった。また、マイクロ細孔分布曲線は、細孔径0.3875nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。そして、メソ細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は15nm、中心値は17nmであった。また、その均一メソ細孔の細孔容積は0.39ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は91%であった。

20

【0066】

得られたMFI型ゼオライトに対して、スチーム処理を行った。スチーム処理は、固定床で600℃に保持された該MFI型ゼオライトに対して、30vol%水蒸気/空気を10分間供給した。スチーム処理後自然放冷を行い、MFI型ゼオライトを得た。

【0067】

得られたMFI型ゼオライトは、平均粒子径は26nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は26、メソ細孔の全細孔容積0.43ml/gであった。また、マイクロ細孔分布曲線は、細孔径0.4125nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。そして、メソ細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は15nm、中心値は17nmであった。また、その均一メソ細孔の細孔容積は0.39ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は91%であった。また、得られたMFI型ゼオライトの粉末X線回折では、0.1~3度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図1に得られたMFI型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

30

【0068】

得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、エチレンを原料とし、上記した条件にて芳香族化合物の製造を行った。その際のスイング式反応器の反応側、再生側の各条件は、以下の通りである。

40

【0069】

(反応側)

600℃で加熱した反応管に対し、原料ガスを900分流通し、次いで、原料ガスフィードを再生側の反応管方向にただちに切り替えた。

【0070】

(再生側)

反応側の反応管の原料ガスフィードが開始すると同時に、600℃で加熱した再生側の反応管に対し窒素パージ(1)を開始し、30分間窒素パージを行い、反応管内を十分に

50

窒素雰囲気置換した。次いで、供給ガスを窒素から空気にただちに切り替え、10分間空気パージを行い、反応管内を十分に空気雰囲気置換した。次いで、120分間空気を流通させ芳香族化合物製造触媒の再生処理を行った。次いで、供給ガスを空気から窒素にただちに切り替え、10分間窒素パージ(2)を行い反応管内を十分に窒素雰囲気置換した。続いて、窒素パージ(3)を730分間行い、反応管内を十分に窒素雰囲気置換した。次いで、窒素ガスフィードラインを反応側の反応管方向にただちに切り替えると同時に、再生側の反応管に原料ガスフィードを開始した。以後、上記と同様の一連の処理を繰り返し行い、連続的に生成物フィードを得た。なお、以後の実施例、比較例に記載の反応でも同様の手順で運転を行い、原料ガス流通時間、および窒素パージ(3)時間のみを変更した。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

10

【0071】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表2に示す。原料ガス流通時間8995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0072】

【表1】

単位: 分	実施例1 実施例3 実施例5 実施例25 比較例1 比較例3 比較例5 比較例7 比較例33	実施例2 実施例4 実施例6 比較例2 比較例4 比較例6 比較例8	実施例7 実施例9 実施例11 比較例9 比較例11 比較例13 比較例15	実施例8 実施例10 実施例12 比較例10 比較例12 比較例14 比較例16	実施例13 実施例15 実施例17 実施例26 比較例17 比較例19 比較例21 比較例23 比較例34	実施例14 実施例16 実施例18 比較例18 比較例20 比較例22 比較例24	実施例19 実施例21 実施例23 比較例25 比較例27 比較例29 比較例31	実施例20 実施例22 実施例24 比較例26 比較例28 比較例30 比較例32
原料ガス流通	900	1510	4500	4600	3500	3600	2500	4260
窒素パージ(1)	30	30	30	30	30	30	30	30
空気パージ	10	10	10	10	10	10	10	10
再生処理	120	120	120	120	120	120	120	120
窒素パージ(2)	10	10	10	10	10	10	10	10
窒素パージ(3)	730	1340	4330	4430	3330	3430	2330	4090

20

【0073】

【表2】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
収率 (wt%)	ベンゼン	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	5	5	5	5	5	5	5	5	5

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
収率 (wt%)	ベンゼン	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	5	5	5	5	5	5	5	5	5

30

【0074】

実施例2

実施例1により得られたMF I型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

40

【0075】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表3に示す。原料ガス流通時間15095分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0076】

【表 3】

原料ガス流通時間(分)	65	1505	1575	3015	3085	4525	4595	6035	6105	7545
転化率(%)	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
収率 (wt%)	ベンゼン	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	トルエン	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	キシレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7

原料ガス流通時間(分)	7615	9055	9125	10565	10635	12075	12145	13585	13655	15095
転化率(%)	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97
収率 (wt%)	ベンゼン	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	トルエン	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	キシレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7

【0077】

比較例 1

スチーム処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法により、M F I 型ゼオライトを得た。

【0078】

得られた M F I 型ゼオライトの平均粒子径は 26 nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 26、メソ細孔の全細孔容積 0.43 ml/g であった。また、ミクロ細孔分布曲線は、細孔径 0.3875 nm に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。そして、メソ細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 15 nm、中心値は 17 nm であった。また、その均一メソ細孔の細孔容積は 0.39 ml/g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 91% であった。また、得られた M F I 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0.1~3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図 1 に得られた M F I 型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線を示す。

【0079】

得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてエチレンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0080】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0081】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 4 に示す。原料ガス流通時間 8995 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0082】

【表 4】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	95	0	95	0	95	0	95	0	95	0
収率 (wt%)	ベンゼン	38	0	38	0	38	0	38	0	38
	トルエン	26	0	26	0	26	0	26	0	26
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	5

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	95	0	95	0	95	0	95	0	95	0
収率 (wt%)	ベンゼン	38	0	38	0	38	0	38	0	38
	トルエン	26	0	26	0	26	0	26	0	26
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	5

【0083】

比較例 2

比較例 1 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0084】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 5 に示す。原料ガス流通時間 15095 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0085】

10

20

30

40

50

【表 5】

原料ガス流通時間(分)	65	1505	1575	3015	3085	4525	4595	6035	6105	7545
転化率(%)	97	0	97	0	97	0	97	0	97	0
収率 (wt%)	ベンゼン	34	0	34	0	34	0	34	0	34
	トルエン	27	0	27	0	27	0	27	0	27
	キシレン	7	0	7	0	7	0	7	0	7

原料ガス流通時間(分)	7615	9055	9125	10565	10635	12075	12145	13585	13655	15095
転化率(%)	97	0	97	0	97	0	97	0	97	0
収率 (wt%)	ベンゼン	34	0	34	0	34	0	34	0	34
	トルエン	27	0	27	0	27	0	27	0	27
	キシレン	7	0	7	0	7	0	7	0	7

【0086】

実施例 3

TPA水酸化物と水酸化ナトリウムの水溶液に不定形アルミノシリケートゲルを添加して懸濁させた。得られた懸濁液にMFI型ゼオライトを種晶として加え原料組成物とした。種晶の添加量は、原料組成物中の Al_2O_3 と SiO_2 の重量に対して、0.7重量%とした。また、原料組成物において発生したエタノールは蒸発させて除いた。

【0087】

上記原料組成物において、組成は以下のとおりである。

SiO_2/Al_2O_3 モル比=44、TPA/Siモル比=0.05、Na/Siモル比=0.16、OH/Siモル比=0.21、 H_2O/Si モル比=10

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、115℃で攪拌しながら4日間結晶化させ、スラリー状混合液を得た。結晶化後のスラリー状混合液を遠心沈降機で固液分離した後、十分量の純水で固体粒子を洗浄し、110℃で乾燥して乾燥粉末を得た。そして、得られた乾燥粉末10gを、550℃で1時間焼成後、60℃、20重量%の塩化アンモニウム水溶液100ml中で20時間交換、ろ過、洗浄してアンモニウム型のMFI型ゼオライトとした。その後、アンモニウム型のMFI型ゼオライトを550℃で1時間焼成して、MFI型ゼオライトを得た。得られたMFI型ゼオライトは、平均粒子径27nm、 SiO_2/Al_2O_3 モル比40、凝集径46μmであり、メソ細孔の全細孔容積は0.40ml/gであった。また、MFI型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0.3875nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、MFI型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は9nm、中心値は16nmであった。また、均一メソ細孔の細孔容積は0.31ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は77%であった。

【0088】

得られたMFI型ゼオライトに対して、スチーム処理を行った。スチーム処理は、固定床で600℃に保持されたゼオライトに対して、30vol%水蒸気/空気を10分間供給した。スチーム処理後自然放冷を行い、MFI型ゼオライトを得た。

【0089】

得られたMFI型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、平均粒子径27nm、 SiO_2/Al_2O_3 モル比40、凝集径46μmであり、メソ細孔の全細孔容積は0.40ml/gであった。また、MFI型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0.4125nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、MFI型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は9nm、中心値は16nmであった。また、均一メソ細孔の細孔容積は0.31ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は77%であった。また、得られたMFI型ゼオライトの粉末X線回折では、0.1~3度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図1に得られたMFI型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線を示す。

【0090】

得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてエチレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0091】

10

20

30

40

50

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 6 に示す。原料ガス流通時間 8 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0092】

【表 6】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
収率 (wt%)	ベンゼン	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
収率 (wt%)	ベンゼン	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0093】

実施例 4

実施例 3 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0094】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 7 に示す。原料ガス流通時間 1 5 0 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0095】

【表 7】

原料ガス流通時間(分)	65	1505	1575	3015	3085	4525	4595	6035	6105	7545
転化率(%)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
収率 (wt%)	ベンゼン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	トルエン	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	キシレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7

原料ガス流通時間(分)	7615	9055	9125	10565	10635	12075	12145	13585	13655	15095
転化率(%)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
収率 (wt%)	ベンゼン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	トルエン	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	キシレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7

【0096】

比較例 3

スチーム処理を行わなかった以外は、実施例 3 と同様の方法により、M F I 型ゼオライトを得た。

【0097】

得られた M F I 型ゼオライトは、平均粒子径 2 7 n m、S i O₂ / A l₂ O₃ モル比 4 0、凝集径 4 6 μ m であり、メソ細孔の全細孔容積は 0. 4 0 m l / g であった。また、M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線は、0. 3 8 7 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、M F I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 9 n m、中心値は 1 6 n m であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0. 3 1 m l / g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 7 7 % であった。また、得られた M F I 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0. 1 ~ 3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図 1 に得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

【0098】

得られた M F I 型ゼオライトを触媒として、エチレンを原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。

【0099】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0100】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表8に示す。原料ガス流通時間8995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0101】

【表8】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	89	0	89	0	89	0	89	0	89	0
収率 (wt%)	ベンゼン	34	0	34	0	34	0	34	0	34
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	22
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	89	0	89	0	89	0	89	0	89	0
収率 (wt%)	ベンゼン	34	0	34	0	34	0	34	0	34
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	22
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

10

【0102】

比較例4

比較例3により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0103】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表9に示す。原料ガス流通時間15095分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

20

【0104】

【表9】

原料ガス流通時間(分)	65	1505	1575	3015	3085	4525	4595	6035	6105	7545
転化率(%)	96	0	96	0	96	0	96	0	96	0
収率 (wt%)	ベンゼン	31	0	31	0	31	0	31	0	31
	トルエン	27	0	27	0	27	0	27	0	27
	キシレン	7	0	7	0	7	0	7	0	7

原料ガス流通時間(分)	7615	9055	9125	10565	10635	12075	12145	13585	13655	15095
転化率(%)	96	0	96	0	96	0	96	0	96	0
収率 (wt%)	ベンゼン	31	0	31	0	31	0	31	0	31
	トルエン	27	0	27	0	27	0	27	0	27
	キシレン	7	0	7	0	7	0	7	0	7

30

【0105】

実施例5

TPA水酸化物と水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを溶解させた。得られた水溶液にテトラエトキシシランを混合して懸濁させた。得られた懸濁液に種晶としてMFI型ゼオライトを加えて原料組成物とした。種晶の添加量は、原料組成物中の Al_2O_3 と SiO_2 の重量に対して、0.7重量%とした。種晶の種類及び添加量は実施例1と同じである。原料組成物において発生したエタノールは蒸発させて除いた。上記原料組成物において、組成は以下のとおりである。

SiO_2/Al_2O_3 モル比=44、TPA/Siモル比=0.07、Na/Siモル比=0.14、OH/Siモル比=0.21、 H_2O/Si モル比=10

40

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、115℃で攪拌しながら4日間結晶化させ、スラリー状混合液を得た。結晶化後のスラリー状混合液を遠心沈降機で固液分離した後、十分量の純水で固体粒子を洗浄し、110℃で乾燥して乾燥粉末を得た。

【0106】

得られた乾燥粉末10gを、550℃で1時間焼成後、60℃、20重量%の塩化アンモニウム水溶液100ml中で20時間交換、ろ過、洗浄してアンモニウム型のMFI型ゼオライトとした。その後、アンモニウム型のMFI型ゼオライトを550℃で1時間焼成して、MFI型ゼオライトを得た。

50

【0107】

得られたMFI型ゼオライトの平均粒子径は43 nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は39であった。得られたMFI型ゼオライトのメソ細孔の全細孔容積は0.19 ml/gであった。また、MFI型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線は、0.3875 nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。

【0108】

また、得られたMFI型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は5 nm、中心値は11 nmであった。また、均一メソ細孔の細孔容積は0.08 ml/gであった。また、MFI型ゼオライトにおけるメソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は44%であった。

10

【0109】

得られたMFI型ゼオライトに対して、スチーム処理を行った。スチーム処理は、固定床で600℃に保持されたゼオライトに対して、30 vol%水蒸気/空気を10分間供給した。スチーム処理後自然放冷を行い、MFI型ゼオライトを得た。

【0110】

得られたMFI型ゼオライトの平均粒子径は43 nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は39であった。得られたMFI型ゼオライトのメソ細孔の全細孔容積は0.19 ml/gであった。

また、MFI型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線は、0.4125 nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、MFI型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は5 nm、中心値は11 nmであった。また、均一メソ細孔の細孔容積は0.08 ml/gであった。また、MFI型ゼオライトにおけるメソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は44%であった。

20

【0111】

また、得られたMFI型ゼオライトの粉末X線回折では、0.1～3度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図2に得られたMFI型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

【0112】

得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてエチレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

30

【0113】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表10に示す。原料ガス流通時間8995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0114】

【表10】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
収率 (wt%)	ベンゼン	34	33	34	33	34	33	34	33	33
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
収率 (wt%)	ベンゼン	34	33	34	33	34	33	34	33	33
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

40

【0115】

実施例6

実施例5により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0116】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各

50

生成物収率を表 1 1 に示す。原料ガス流通時間 1 5 0 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0 1 1 7】

【表 1 1】

原料ガス流通時間(分)	65	1505	1575	3015	3085	4525	4595	6035	6105	7545
転化率(%)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
収率 (wt%)	ベンゼン	30	29	30	29	30	29	30	29	30
	トルエン	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	キシレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7

原料ガス流通時間(分)	7615	9055	9125	10565	10635	12075	12145	13585	13655	15095
転化率(%)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
収率 (wt%)	ベンゼン	30	29	30	29	30	29	30	29	30
	トルエン	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	キシレン	7	7	7	7	7	7	7	7	7

10

【0 1 1 8】

比較例 5

スチーム処理を行わなかった以外は、実施例 5 と同様の方法により、M F I 型ゼオライトを得た。

【0 1 1 9】

得られた M F I 型ゼオライトの平均粒子径は 4 3 n m、S i O₂ / A l₂ O₃ モル比は 3 9 であった。得られた M F I 型ゼオライトのメソ細孔の全細孔容積は 0 . 1 9 m l / g であった。

20

また、M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線は、0 . 3 8 7 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。

【0 1 2 0】

また、得られた M F I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 5 n m、中心値は 1 1 n m であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0 . 0 8 m l / g であった。また、M F I 型ゼオライトにおけるメソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 4 4 % であった。

【0 1 2 1】

また、得られた M F I 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0 . 1 ~ 3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図 2 に得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

30

【0 1 2 2】

得られた M F I 型ゼオライトを触媒として、エチレンを原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。

【0 1 2 3】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0 1 2 4】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 1 2 に示す。原料ガス流通時間 8 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

40

【0 1 2 5】

【表 1 2】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	89	0	89	0	89	0	89	0	89	0
収率 (wt%)	ベンゼン	34	0	34	0	34	0	34	0	34
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	22
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	89	0	89	0	89	0	89	0	89	0
収率 (wt%)	ベンゼン	34	0	34	0	34	0	34	0	34
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	22
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

【0 1 2 6】

50

比較例 6

比較例 5 により得られた MF I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0127】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 1 3 に示す。原料ガス流通時間 1 5 0 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とはいえない難しいものであった。

【0128】

【表 1 3】

原料ガス流通時間(分)	65	1505	1575	3015	3085	4525	4595	6035	6105	7545
転化率(%)	96	0	96	0	96	0	96	0	96	0
収率 (wt%)	ベンゼン	30	0	30	0	30	0	30	0	0
	トルエン	26	0	26	0	26	0	26	0	0
	キシレン	7	0	7	0	7	0	7	0	0

原料ガス流通時間(分)	7615	9055	9125	10565	10635	12075	12145	13585	13655	15095
転化率(%)	96	0	96	0	96	0	96	0	96	0
収率 (wt%)	ベンゼン	30	0	30	0	30	0	30	0	0
	トルエン	26	0	26	0	26	0	26	0	0
	キシレン	7	0	7	0	7	0	7	0	0

【0129】

比較例 7

T P A 水酸化物と水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを溶解させた。得られた水溶液にテトラエトキシシランを添加して懸濁させた。得られた懸濁液に MF I 型ゼオライトを種晶として加え原料組成物とした。発生したエタノールは蒸発させて除いた。

【0130】

上記原料組成物において、組成は以下のとおりである。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 5 9、T P A / S i モル比 = 0 . 2 0、N a / S i モル比 = 0 . 0 6、O H / S i モル比 = 0 . 2 6、 $\text{H}_2\text{O} / \text{Si}$ モル比 = 1 0

この原料組成物を実施例 1 と同様に反応、及び処理して MF I 型ゼオライトを得た。得られた MF I 型ゼオライトの平均粒子径は 4 2 n m、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 4 9 であった。得られた MF I 型ゼオライト中に存在するメソ細孔の全細孔容積は 0 . 2 0 m l / g であった。

また、MF I 型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0 . 3 8 7 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。

【0131】

また、得られた MF I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 3 n m、中心値は 6 n m であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0 . 0 4 m l / g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 2 3 % であった。

【0132】

得られた MF I 型ゼオライトに対して、スチーム処理を行った。スチーム処理は、固定床で 6 0 0 °C に保持されたゼオライトに対して、3 0 v o l % 水蒸気 / 空気を 1 0 分間供給した。スチーム処理後自然放冷を行い、MF I 型ゼオライトを得た。

【0133】

得られた MF I 型ゼオライトの平均粒子径は 4 2 n m、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 4 9 であった。得られた MF I 型ゼオライト中に存在するメソ細孔の全細孔容積は 0 . 2 0 m l / g であった。

また、MF I 型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0 . 4 1 2 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。

【0134】

また、得られた MF I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 3 n m、中心値は 6 n m であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0 . 0 4 m l

10

20

30

40

50

／gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は23%であった。

【0135】

また、得られたMFI型ゼオライトの粉末X線回折では、0.1～3度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図2に得られたMFI型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

【0136】

得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてエチレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0137】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

【0138】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表14に示す。原料ガス流通時間8995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0139】

【表14】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	85	12	85	12	85	12	85	12	85	12
収率 (wt%)	ベンゼン	30	2	30	2	30	2	30	2	30
	トルエン	20	2	20	2	20	2	20	2	20
	キシレン	4	2	4	2	4	2	4	2	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	85	12	85	12	85	12	85	12	85	12
収率 (wt%)	ベンゼン	30	2	30	2	30	2	30	2	30
	トルエン	20	2	20	2	20	2	20	2	20
	キシレン	4	2	4	2	4	2	4	2	4

【0140】

比較例8

比較例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてプロピレンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0141】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表15に示す。原料ガス流通時間15095分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0142】

【表15】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	91	14	91	14	91	14	91	14	91	14
収率 (wt%)	ベンゼン	26	2	26	2	26	2	26	2	26
	トルエン	23	2	23	2	23	2	23	2	23
	キシレン	7	3	7	3	7	3	7	3	7

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	91	14	91	14	91	14	91	14	91	14
収率 (wt%)	ベンゼン	26	2	26	2	26	2	26	2	26
	トルエン	23	2	23	2	23	2	23	2	23
	キシレン	7	3	7	3	7	3	7	3	7

【0143】

実施例7

TPA臭化物と水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを溶解させた。得られた水溶液にテトラエトキシシランを添加した後、MFI型ゼオライトを当該水溶液に種晶として加え原料組成物とし、発生したエタノールは蒸発させて除いた。その際の原料組成物の組成は以下のとおりである。

SiO₂/Al₂O₃モル比=28、TPA/Siモル比=0.05、Na/Siモル比=0.17、OH/Siモル比=0.17、H₂O/Siモル比=10

そして、得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、115℃で攪拌しながら4日間結晶化させ、スラリー状混合液を得た。結晶化後のスラリー状混合液を遠心沈降機で固液分離した後、十分量の純水で固体粒子を洗浄し、110℃で乾燥して乾燥粉末を得た。得られた乾燥粉末10gを、550℃で1時間焼成後、60℃、20重量%の塩化アンモニウム水溶液100ml中で20時間交換、ろ過、洗浄してアンモニウム型のMFI型ゼオライトとした。その後、アンモニウム型のMFI型ゼオライトを550℃で1時間焼成して、MFI型の骨格構造を有するゼオライトを得た。このMFI型ゼオライトの平均粒子径は26nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は26、メソ細孔の全細孔容積0.42ml/gであった。また、マイクロ細孔分布曲線は、細孔径0.3875nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。そして、メソ細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は15nm、中心値は17nmであった。また、その均一メソ細孔の細孔容積は0.39ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は93%であった。

【0144】

得られたMFI型ゼオライトに対して、スチーム処理を行った。スチーム処理は、固定床で600℃に保持された該MFI型ゼオライトに対して、30vol%水蒸気/空気を10分間供給した。スチーム処理後自然放冷を行い、MFI型ゼオライトを得た。

【0145】

得られたMFI型ゼオライトは、平均粒子径は26nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は26、メソ細孔の全細孔容積0.42ml/gであった。また、マイクロ細孔分布曲線は、細孔径0.4125nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。そして、メソ細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は15nm、中心値は17nmであった。また、その均一メソ細孔の細孔容積は0.39ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は93%であった。また、得られたMFI型ゼオライトの粉末X線回折では、0.1~3度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図3に得られたMFI型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

【0146】

得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、n-ブタンを原料とし、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物の製造を行った。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

【0147】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表16に示す。原料ガス流通時間44995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0148】

【表16】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
収率(wt%)	ベンゼン	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
収率(wt%)	ベンゼン	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0149】

実施例8

実施例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、原料としてn-ヘキサンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0150】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 1 7 に示す。原料ガス流通時間 4 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0 1 5 1】

【表 1 7】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0 1 5 2】

比較例 9

スチーム処理を行わなかった以外は、実施例 7 と同様の方法により、M F I 型ゼオライトを得た。

【0 1 5 3】

得られた M F I 型ゼオライトの平均粒子径は 2 6 n m、S i O₂ / A l₂ O₃ モル比は 2 6、メソ細孔の全細孔容積 0 . 4 2 m l / g であった。また、マイクロ細孔分布曲線は、細孔径 0 . 3 8 7 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。そして、メソ細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 1 5 n m、中心値は 1 7 n m であった。また、その均一メソ細孔の細孔容積は 0 . 3 9 m l / g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 9 3 % であった。また、得られた M F I 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0 . 1 ~ 3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図 3 に得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

【0 1 5 4】

得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として n - ブタンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0 1 5 5】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0 1 5 6】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 1 8 に示す。原料ガス流通時間 4 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 1 5 7】

【表 1 8】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	90	0	90	0	90	0	90	0	90	0
収率 (wt%)	ベンゼン	15	0	15	0	15	0	15	0	0
	トルエン	13	0	13	0	13	0	13	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	90	0	90	0	90	0	90	0	90	0
収率 (wt%)	ベンゼン	15	0	15	0	15	0	15	0	0
	トルエン	13	0	13	0	13	0	13	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

【0 1 5 8】

比較例 1 0

比較例 9 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として n - ヘキサンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0 1 5 9】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 1 9 に示す。原料ガス流通時間 4 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とはいえないものであった。

【0 1 6 0】

【表 1 9】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	10	0	10	0	10	0	10	0	0
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	0

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	10	0	10	0	10	0	10	0	0
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	0

【0 1 6 1】

実施例 9

T P A 水酸化物と水酸化ナトリウムの水溶液に不定形アルミノシリケートゲルを添加して懸濁させた。得られた懸濁液に M F I 型ゼオライトを種晶として加え原料組成物とした。種晶の添加量は、原料組成物中の Al_2O_3 と SiO_2 の重量に対して、0. 7 重量%とした。また、原料組成物において発生したエタノールは蒸発させて除いた。

【0 1 6 2】

上記原料組成物において、組成は以下のとおりである。

SiO_2 / Al_2O_3 モル比 = 4 4、T P A / Si モル比 = 0. 0 5、 Na / Si モル比 = 0. 1 6、 OH / Si モル比 = 0. 2 1、 H_2O / Si モル比 = 1 0

得られた原料組成物をステンレス製オートクレーブに密閉し、1 1 5 °C で攪拌しながら 4 日間結晶化させ、スラリー状混合液を得た。結晶化後のスラリー状混合液を遠心沈降機で固液分離した後、十分量の純水で固体粒子を洗浄し、1 1 0 °C で乾燥して乾燥粉末を得た。そして、得られた乾燥粉末 1 0 g を、5 5 0 °C で 1 時間焼成後、6 0 °C、2 0 重量%の塩化アンモニウム水溶液 1 0 0 m l 中で 2 0 時間交換、ろ過、洗浄してアンモニウム型の M F I 型ゼオライトとした。その後、アンモニウム型の M F I 型ゼオライトを 5 5 0 °C で 1 時間焼成して、M F I 型ゼオライトを得た。得られた M F I 型ゼオライトは、平均粒子径 2 7 n m、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比 4 0、凝集径 4 6 μm であり、メソ細孔の全細孔容積は 0. 3 9 m l / g であった。また、M F I 型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0. 3 8 7 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、M F I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 9 n m、中心値は 1 6 n m であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0. 3 1 m l / g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 7 9 % であった。

【0 1 6 3】

得られた M F I 型ゼオライトに対して、スチーム処理を行った。スチーム処理は、固定床で 6 0 0 °C に保持されたゼオライトに対して、3 0 v o l % 水蒸気 / 空気を 1 0 分間供給した。スチーム処理後自然放冷を行い、M F I 型ゼオライトを得た。

【0 1 6 4】

得られた M F I 型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、平均粒子径 2 7 n m、 SiO_2 / Al_2O_3 モル比 4 0、凝集径 4 6 μm であり、メソ細孔の全細孔容積は 0. 3 9 m l / g であった。また、M F I 型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0. 4 1 2 5 n m に最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、M F I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 9 n m、中心値は 1 6 n m であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0. 3 1 m l / g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 7 9 % であった。また、得られた M F I 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0. 1 ~ 3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。図 3 に得られた M F I 型ゼオライトのミクロ細

孔分布曲線を示す。

【0165】

得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、原料としてn-ブタンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0166】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表20に示す。原料ガス流通時間44995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0167】

【表20】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
収率 (wt%)	ベンゼン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
収率 (wt%)	ベンゼン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0168】

実施例10

実施例9により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、原料としてn-ヘキサンを用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0169】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表21に示す。原料ガス流通時間45995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0170】

【表21】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0171】

比較例11

スチーム処理を行わなかった以外は、実施例9と同様の方法により、MFI型ゼオライトを得た。

【0172】

得られたMFI型ゼオライトは、平均粒子径27nm、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比40、凝集径46 μm であり、メソ細孔の全細孔容積は0.39ml/gであった。また、MFI型ゼオライトのミクロ細孔分布曲線は、0.3875nmに最も大きい微分細孔容積値を有する極大値を持つものであった。さらに、MFI型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は9nm、中心値は16nmであった。また、均一メソ細孔の細孔容積は0.31ml/gであり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は79%であった。また、得られたMFI型ゼオライトの粉末X線回折では、0.1~3度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結しているこ

10

20

30

40

50

とが示されている。図 3 に得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線を示す。

【0173】

得られた M F I 型ゼオライトを触媒として、*n*-ブタンを原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。

【0174】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0175】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 2 に示す。原料ガス流通時間 4 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0176】

【表 2 2】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	88	0	88	0	88	0	88	0	88	0
収率 (wt%)	ベンゼン	12	0	12	0	12	0	12	0	12
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	12
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	88	0	88	0	88	0	88	0	88	0
収率 (wt%)	ベンゼン	12	0	12	0	12	0	12	0	12
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	12
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

【0177】

比較例 1 2

比較例 1 1 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として *n*-ヘキサンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0178】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 3 に示す。原料ガス流通時間 4 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0179】

【表 2 3】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	8	0	8	0	8	0	8	0	8
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	12
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	8	0	8	0	8	0	8	0	8
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	12
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

【0180】

実施例 1 1

実施例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、原料として *n*-ブタンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0181】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 4 に示す。原料ガス流通時間 4 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0182】

10

20

30

40

【表 2 4】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
収率 (wt%)	ベンゼン	12	11	12	11	12	11	12	11	11
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88
収率 (wt%)	ベンゼン	12	11	12	11	12	11	12	11	11
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0183】

実施例 1 2

実施例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、原料として n-ヘキサンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0184】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 5 に示す。原料ガス流通時間 4 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0185】

【表 2 5】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トルエン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0186】

比較例 1 3

比較例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物への転化触媒とし、原料として n-ブタンを用い、実施例 7 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0187】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 6 に示す。原料ガス流通時間 4 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0188】

【表 2 6】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	88	0	88	0	88	0	88	0	88	0
収率 (wt%)	ベンゼン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	88	0	88	0	88	0	88	0	88	0
収率 (wt%)	ベンゼン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

【0189】

比較例 1 4

比較例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として n-ヘキサンを用い、実施例 7 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0190】

10

20

30

40

50

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 7 に示す。原料ガス流通時間 4 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とはいえないものであった。

【0 1 9 1】

【表 2 7】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	8	0	8	0	8	0	8	0	0
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	8	0	8	0	8	0	8	0	0
	トルエン	12	0	12	0	12	0	12	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

【0 1 9 2】

比較例 1 5

比較例 7 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として n - ブタンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0 1 9 3】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0 1 9 4】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 8 に示す。原料ガス流通時間 4 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とはいえないものであった。

【0 1 9 5】

【表 2 8】

原料ガス流通時間(分)	65	4495	4565	8995	9065	13495	13565	17995	18065	22495
転化率(%)	85	12	85	12	85	12	85	12	85	12
収率 (wt%)	ベンゼン	10	1	10	1	10	1	10	1	1
	トルエン	10	2	10	2	10	2	10	2	2
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	1

原料ガス流通時間(分)	22565	26995	27065	31495	31565	35995	36065	40495	40565	44995
転化率(%)	85	12	85	12	85	12	85	12	85	12
収率 (wt%)	ベンゼン	10	1	10	1	10	1	10	1	1
	トルエン	10	2	10	2	10	2	10	2	2
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	1

【0 1 9 6】

比較例 1 6

比較例 7 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として n - ヘキサンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0 1 9 7】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 2 9 に示す。原料ガス流通時間 4 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とはいえないものであった。

【0 1 9 8】

【表 2 9】

原料ガス流通時間(分)	65	4595	4665	9195	9265	13795	13865	18395	18465	22995
転化率(%)	97	26	97	26	97	26	97	26	97	26
収率 (wt%)	ベンゼン	6	2	6	2	6	2	6	2	2
	トルエン	10	4	10	4	10	4	10	4	4
	キシレン	4	2	4	2	4	2	4	2	2

原料ガス流通時間(分)	23065	27595	27665	32195	32265	36795	36865	41395	41465	45995
転化率(%)	97	26	97	26	97	26	97	26	97	26
収率 (wt%)	ベンゼン	6	2	6	2	6	2	6	2	2
	トルエン	10	4	10	4	10	4	10	4	4
	キシレン	4	2	4	2	4	2	4	2	2

【0199】

実施例13

実施例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン29mol%、2-ブテン17mol%、イソブテン47mol%、n-ブタン5mol%、イソブタン2mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。

【0200】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

【0201】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表30に示す。原料ガス流通時間34995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0202】

【表30】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0203】

実施例14

実施例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として1-ブテン49mol%、2-ブテン29mol%、イソブテン10mol%、n-ブタン9mol%、イソブタン3mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。

【0204】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表31に示す。原料ガス流通時間35995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0205】

【表31】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
収率 (wt%)	ベンゼン	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
収率 (wt%)	ベンゼン	27	27	27	27	27	27	27	27	27
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0206】

比較例17

比較例9により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン29mol%、2-ブテン17mol%、イソブテン47mol%、n-ブタン5mol%、イソブタン2mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表

1 に示す。

【0207】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表32に示す。原料ガス流通時間34995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0208】

【表32】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	31	0	31	0	31	0	31	0	31
	トルエン	24	0	24	0	24	0	24	0	24
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	5

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	31	0	31	0	31	0	31	0	31
	トルエン	24	0	24	0	24	0	24	0	24
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	5

10

【0209】

比較例18

比較例9により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン49mol%、2-ブテン29mol%、イソブテン10mol%、n-ブタン9mol%、イソブタン3mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

20

【0210】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表33に示す。原料ガス流通時間35995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0211】

【表33】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	30	0	30	0	30	0	30	0	30
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	22
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	5

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	30	0	30	0	30	0	30	0	30
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	22
	キシレン	5	0	5	0	5	0	5	0	5

30

【0212】

実施例15

実施例9により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン29mol%、2-ブテン17mol%、イソブテン47mol%、n-ブタン5mol%、イソブタン2mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表34に示す。原料ガス流通時間34995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

40

【0213】

【表 3 4】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	29	29	29	29	29	29	29	29	29
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	29	29	29	29	29	29	29	29	29
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0 2 1 4】

実施例 1 6

実施例 9 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン 4.9 mol %、2-ブテン 2.9 mol %、イソブテン 1.0 mol %、n-ブタン 9 mol %、イソブタン 3 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解による C 4 留分から 1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 3 5 に示す。原料ガス流通時間 3 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0 2 1 5】

【表 3 5】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
収率 (wt%)	ベンゼン	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
収率 (wt%)	ベンゼン	26	26	26	26	26	26	26	26	26
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0 2 1 6】

比較例 1 9

比較例 1 1 により得られた M F I 型ゼオライトを触媒として、1-ブテン 2.9 mol %、2-ブテン 1.7 mol %、イソブテン 4.7 mol %、n-ブタン 5 mol %、イソブタン 2 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解による C 4 留分から 1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0 2 1 7】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 3 6 に示す。原料ガス流通時間 3 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 2 1 8】

【表 3 6】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	29	0	29	0	29	0	29	0	29
	トルエン	23	0	23	0	23	0	23	0	23
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	29	0	29	0	29	0	29	0	29
	トルエン	23	0	23	0	23	0	23	0	23
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	4

【0 2 1 9】

比較例 2 0

10

20

30

40

50

比較例 11 により得られた MFI 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン 49 mol %、2-ブテン 29 mol %、イソブテン 10 mol %、n-ブタン 9 mol %、イソブタン 3 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のアフサ分解による C4 留分から 1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 37 に示す。原料ガス流通時間 35995 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0220】

【表 37】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	98	0	98	0	98	0	98	0	98	0
収率 (wt%)	ベンゼン	26	0	26	0	26	0	26	0	0
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	98	0	98	0	98	0	98	0	98	0
収率 (wt%)	ベンゼン	26	0	26	0	26	0	26	0	0
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

【0221】

実施例 17

実施例 5 により得られた MFI 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン 29 mol %、2-ブテン 17 mol %、イソブテン 47 mol %、n-ブタン 5 mol %、イソブタン 2 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のアフサ分解による C4 留分から 1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 38 に示す。原料ガス流通時間 34995 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0222】

【表 38】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	29	28	29	28	29	28	29	28	28
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	29	28	29	28	29	28	29	28	28
	トルエン	23	23	23	23	23	23	23	23	23
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0223】

実施例 18

実施例 5 により得られた MFI 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン 49 mol %、2-ブテン 29 mol %、イソブテン 10 mol %、n-ブタン 9 mol %、イソブタン 3 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のアフサ分解による C4 留分から 1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 39 に示す。原料ガス流通時間 35995 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0224】

10

20

30

40

【表 3 9】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
収率 (wt%)	ベンゼン	26	25	26	25	26	25	26	25	25
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
収率 (wt%)	ベンゼン	26	25	26	25	26	25	26	25	25
	トルエン	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0 2 2 5】

比較例 2 1

比較例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを触媒として、1-ブテン 29 mol %、2-ブテン 17 mol %、イソブテン 47 mol %、n-ブタン 5 mol %、イソブタン 2 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解による C 4 留分から 1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 4 0 に示す。原料ガス流通時間 3 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 2 2 6】

【表 4 0】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	29	0	29	0	29	0	29	0	0
	トルエン	23	0	23	0	23	0	23	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	29	0	29	0	29	0	29	0	0
	トルエン	23	0	23	0	23	0	23	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

【0 2 2 7】

比較例 2 2

比較例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン 49 mol %、2-ブテン 29 mol %、イソブテン 10 mol %、n-ブタン 9 mol %、イソブタン 3 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解による C 4 留分から 1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 4 1 に示す。原料ガス流通時間 3 5 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 2 2 8】

【表 4 1】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	98	0	98	0	98	0	98	0	98	0
収率 (wt%)	ベンゼン	26	0	26	0	26	0	26	0	0
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	98	0	98	0	98	0	98	0	98	0
収率 (wt%)	ベンゼン	26	0	26	0	26	0	26	0	0
	トルエン	22	0	22	0	22	0	22	0	0
	キシレン	4	0	4	0	4	0	4	0	0

【0 2 2 9】

比較例 2 3

比較例 7 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン

10

20

30

40

50

29mol%、2-ブテン17mol%、イソブテン47mol%、n-ブタン5mol%、イソブタン2mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表42に示す。原料ガス流通時間34995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0230】

【表42】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	97	14	97	14	97	14	97	14	97	14
収率 (wt%)	ベンゼン	26	2	26	2	26	2	26	2	26
	トルエン	21	2	21	2	21	2	21	2	21
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	4

10

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	97	14	97	14	97	14	97	14	97	14
収率 (wt%)	ベンゼン	26	2	26	2	26	2	26	2	26
	トルエン	21	2	21	2	21	2	21	2	21
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	4

【0231】

比較例24

比較例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン49mol%、2-ブテン29mol%、イソブテン10mol%、n-ブタン9mol%、イソブタン3mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解によるC4留分から1、3-ブタジエンおよびイソブテンの一部を除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表43に示す。原料ガス流通時間35995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

20

【0232】

【表43】

原料ガス流通時間(分)	65	3595	3665	7195	7265	10795	10865	14395	14465	17995
転化率(%)	95	30	95	30	95	30	95	30	95	30
収率 (wt%)	ベンゼン	23	5	23	5	23	5	23	5	23
	トルエン	20	6	20	6	20	6	20	6	20
	キシレン	4	2	4	2	4	2	4	2	4

30

原料ガス流通時間(分)	18065	21595	21665	25195	25265	28795	28865	32395	32465	35995
転化率(%)	95	30	95	30	95	30	95	30	95	30
収率 (wt%)	ベンゼン	23	5	23	5	23	5	23	5	23
	トルエン	20	6	20	6	20	6	20	6	20
	キシレン	4	2	4	2	4	2	4	2	4

【0233】

実施例19

実施例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ヘキセン50mol%と2-ヘキセン50mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物の製造を行った。

40

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

【0234】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表44に示す。原料ガス流通時間24995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0235】

【表 4 4】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	21	21	21	21	21	21	21	21	21
	トルエン	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	21	21	21	21	21	21	21	21	21
	トルエン	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8

【0 2 3 6】

実施例 2 0

実施例 7 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として 1-ヘキセン 50 mol % と n-ヘキサン 50 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。

【0 2 3 7】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 4 5 に示す。原料ガス流通時間 4 2 5 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0 2 3 8】

【表 4 5】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	トルエン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	キシレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	トルエン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	キシレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6

【0 2 3 9】

比較例 2 5

比較例 9 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ヘキセン 50 mol % と 2-ヘキセン 50 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0 2 4 0】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 4 6 に示す。原料ガス流通時間 2 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 2 4 1】

【表 4 6】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	25	0	25	0	25	0	25	0	25
	トルエン	25	0	25	0	25	0	25	0	25
	キシレン	8	0	8	0	8	0	8	0	8

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	25	0	25	0	25	0	25	0	25
	トルエン	25	0	25	0	25	0	25	0	25
	キシレン	8	0	8	0	8	0	8	0	8

【0 2 4 2】

比較例 2 6

比較例 9 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ヘキセン 50 mol % と n-ヘキサン 50 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【0243】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表47に示す。原料ガス流通時間42595分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0244】

【表47】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	18	0	18	0	18	0	18	0	18
	トルエン	18	0	18	0	18	0	18	0	18
	キシレン	6	0	6	0	6	0	6	0	6

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	18	0	18	0	18	0	18	0	18
	トルエン	18	0	18	0	18	0	18	0	18
	キシレン	6	0	6	0	6	0	6	0	6

10

【0245】

実施例21

実施例9により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ヘキセン50mol%と2-ヘキセン50mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表48に示す。原料ガス流通時間24995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

20

【0246】

【表48】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	トルエン	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	トルエン	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8

30

【0247】

実施例22

実施例9により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ヘキセン50mol%とn-ヘキサン50mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表49に示す。原料ガス流通時間42595分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0248】

【表49】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	トルエン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	キシレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	トルエン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	キシレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6

40

【0249】

比較例27

比較例11により得られたMFI型ゼオライトを触媒として、1-ヘキセン50mol%

50

%と2-ヘキセン50mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。

【0250】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

【0251】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表50に示す。原料ガス流通時間24995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0252】

【表50】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	20	0	20	0	20	0	20	0	20
	トルエン	24	0	24	0	24	0	24	0	24
	キシレン	8	0	8	0	8	0	8	0	8

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	20	0	20	0	20	0	20	0	20
	トルエン	24	0	24	0	24	0	24	0	24
	キシレン	8	0	8	0	8	0	8	0	8

【0253】

比較例28

比較例11により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ヘキセン50mol%とn-ヘキサン50mol%の混合物を原料とし、実施例1と同様の条件にて転化反応を行った。各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表51に示す。原料ガス流通時間42595分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0254】

【表51】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	16	0	16	0	16	0	16	0	16
	トルエン	17	0	17	0	17	0	17	0	17
	キシレン	6	0	6	0	6	0	6	0	6

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	16	0	16	0	16	0	16	0	16
	トルエン	17	0	17	0	17	0	17	0	17
	キシレン	6	0	6	0	6	0	6	0	6

【0255】

実施例23

実施例5により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として1-ヘキセン50mol%と2-ヘキセン50mol%の混合物を用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0256】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表52に示す。原料ガス流通時間24995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0257】

10

20

30

40

【表 5 2】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	20	19	20	19	20	19	20	19	20
	トルエン	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	20	19	20	19	20	19	20	19	20
	トルエン	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	キシレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8

【0 2 5 8】

実施例 2 4

実施例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として 1-ヘキセン 50 mol % と n-ヘキサン 50 mol % の混合物を用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0 2 5 9】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 5 3 に示す。原料ガス流通時間 4 2 5 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0 2 6 0】

【表 5 3】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	16	15	16	15	16	15	16	15	15
	トルエン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	キシレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
収率 (wt%)	ベンゼン	16	15	16	15	16	15	16	15	15
	トルエン	17	17	17	17	17	17	17	17	17
	キシレン	6	6	6	6	6	6	6	6	6

【0 2 6 1】

比較例 2 9

比較例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを触媒として、1-ヘキセン 50 mol % と 2-ヘキセン 50 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。

【0 2 6 2】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。

【0 2 6 3】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 5 4 に示す。原料ガス流通時間 2 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 2 6 4】

【表 5 4】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	20	0	20	0	20	0	20	0	0
	トルエン	24	0	24	0	24	0	24	0	0
	キシレン	8	0	8	0	8	0	8	0	0

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	20	0	20	0	20	0	20	0	0
	トルエン	24	0	24	0	24	0	24	0	0
	キシレン	8	0	8	0	8	0	8	0	0

【0 2 6 5】

比較例 3 0

比較例 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として

10

20

30

40

50

1-ヘキセン50mol%とn-ヘキサン50mol%の混合物を用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0266】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表55に示す。原料ガス流通時間42595分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0267】

【表55】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	16	0	16	0	16	0	16	0	0
	トルエン	17	0	17	0	17	0	17	0	0
	キシレン	6	0	6	0	6	0	6	0	0

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	99	0	99	0	99	0	99	0	99	0
収率 (wt%)	ベンゼン	16	0	16	0	16	0	16	0	0
	トルエン	17	0	17	0	17	0	17	0	0
	キシレン	6	0	6	0	6	0	6	0	0

10

【0268】

比較例31

比較例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として1-ヘキセン50mol%と2-ヘキセン50mol%の混合物を用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

20

【0269】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。

【0270】

原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表56に示す。原料ガス流通時間24995分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0271】

【表56】

原料ガス流通時間(分)	65	2495	2565	4995	5065	7495	7565	9995	10065	12495
転化率(%)	97	20	97	20	97	20	97	20	97	20
収率 (wt%)	ベンゼン	17	2	17	2	17	2	17	2	2
	トルエン	21	2	21	2	21	2	21	2	2
	キシレン	7	2	7	2	7	2	7	2	2

原料ガス流通時間(分)	12565	14995	15065	17495	17565	19995	20065	22495	22565	24995
転化率(%)	97	20	97	20	97	20	97	20	97	20
収率 (wt%)	ベンゼン	17	2	17	2	17	2	17	2	2
	トルエン	21	2	21	2	21	2	21	2	2
	キシレン	7	2	7	2	7	2	7	2	2

30

【0272】

比較例32

比較例7により得られたMFI型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料として1-ヘキセン50mol%とn-ヘキサン50mol%の混合物を用い、実施例1と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

40

【0273】

各工程におけるガスの流通時間を表1に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表57に示す。原料ガス流通時間42595分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0274】

【表 5 7】

原料ガス流通時間(分)	65	4255	4325	8515	8585	12775	12845	17035	17105	21295
転化率(%)	97	6	97	6	97	6	97	6	97	6
収率 (wt%)	ベンゼン	13	0	13	0	13	0	13	0	0
	トルエン	13	1	13	1	13	1	13	1	1
	キシレン	6	1	6	1	6	1	6	1	1

原料ガス流通時間(分)	21365	25555	25625	29815	29885	34075	34145	38335	38405	42595
転化率(%)	97	6	97	6	97	6	97	6	97	6
収率 (wt%)	ベンゼン	13	0	13	0	13	0	13	0	0
	トルエン	13	1	13	1	13	1	13	1	1
	キシレン	6	1	6	1	6	1	6	1	1

【0 2 7 5】

実施例 2 5

T P A 臭化物と水酸化ナトリウムの水溶液に水酸化アルミニウムを溶解させた。得られた水溶液にテトラエトキシシランを添加して懸濁させた。得られた懸濁液に M F I 型ゼオライトを種晶として加え原料組成物とした。発生したエタノールは蒸発させて除いた。

【0 2 7 6】

上記原料組成物において、組成は以下のとおりである。

$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 = 6 3、T P A / S i モル比 = 0 . 0 5、N a / S i モル比 = 0 . 1 7、O H / S i モル比 = 0 . 1 7、 $\text{H}_2\text{O} / \text{Si}$ モル比 = 1 0

この原料組成物を実施例 1 と同様に反応、及び処理して M F I 型ゼオライトを得た。得られた M F I 型ゼオライトの平均粒子径は 5 7 nm、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は 6 2 であった。得られた M F I 型ゼオライト中に存在するメソ細孔の全細孔容積は 0 . 1 4 m l / g であった。

【0 2 7 7】

また、得られた M F I 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 6 nm、中心値は 1 0 nm であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0 . 1 6 m l / g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 4 4 % であった。

また、得られた M F I 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0 . 1 ~ 3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。

【0 2 7 8】

得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてエチレンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0 2 7 9】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 5 8 に示す。原料ガス流通時間 8 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0 2 8 0】

【表 5 8】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79
収率 (wt%)	ベンゼン	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	トルエン	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79
収率 (wt%)	ベンゼン	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	トルエン	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0 2 8 1】

実施例 2 6

実施例 2 5 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1 - ブテン 2 9 m o l %、2 - ブテン 1 7 m o l %、イソブテン 4 7 m o l %、n - ブタン 5 m o

10

20

30

40

50

1%、イソブタン 2 mol% の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解による C4 留分から 1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 59 に示す。原料ガス流通時間 34995 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率がいずれも大きく低下することなく安定的に生成物フィードを得ることが可能であった。

【0282】

【表 59】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
収率 (wt%)	ベンゼン	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	トルエン	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

10

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
収率 (wt%)	ベンゼン	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	トルエン	16	16	16	16	16	16	16	16	16
	キシレン	4	4	4	4	4	4	4	4	4

【0283】

比較例 33

スチーム処理を行わなかった以外は、実施例 25 と同様の方法により、MFI 型ゼオライトを得た。

20

【0284】

得られた MFI 型ゼオライトの平均粒子径は 57 nm、SiO₂/Al₂O₃ モル比は 62 であった。得られた MFI 型ゼオライト中に存在するメソ細孔の全細孔容積は 0.14 ml/g であった。

【0285】

また、得られた MFI 型ゼオライトの細孔分布曲線における均一メソ細孔のピークの半値幅は 6 nm、中心値は 10 nm であった。また、均一メソ細孔の細孔容積は 0.16 ml/g であり、メソ細孔の全細孔容積に占める均一メソ細孔の細孔容積の割合は 44% であった。

また、得られた MFI 型ゼオライトの粉末 X 線回折では、0.1~3 度の範囲にピークは存在せず、メソ細孔が不規則に連結していることが示されている。

30

【0286】

得られた MFI 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、原料としてエチレンを用い、実施例 1 と同様の条件にて芳香族化合物への転化反応を行った。

【0287】

各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 60 に示す。原料ガス流通時間 8995 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0288】

【表 60】

原料ガス流通時間(分)	65	895	965	1795	1865	2695	2765	3595	3665	4495
転化率(%)	79	6	79	8	79	8	79	8	79	8
収率 (wt%)	ベンゼン	18	1	18	1	18	1	18	1	18
	トルエン	15	1	15	2	15	2	15	2	15
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	4

原料ガス流通時間(分)	4565	5395	5465	6295	6365	7195	7265	8095	8165	8995
転化率(%)	79	8	79	8	79	8	79	8	79	8
収率 (wt%)	ベンゼン	18	1	18	1	18	1	18	1	18
	トルエン	15	2	15	2	15	2	15	2	15
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	4

【0289】

40

比較例 3 4

実施例 3 3 により得られた M F I 型ゼオライトを芳香族化合物製造触媒とし、1-ブテン 29 mol %、2-ブテン 17 mol %、イソブテン 47 mol %、n-ブタン 5 mol %、イソブタン 2 mol % の混合物を原料とし、実施例 1 と同様の条件にて転化反応を行った。なお、本実施例で用いた原料組成は、通常のナフサ分解による C 4 留分から 1、3-ブタジエンを除いた混合物を想定したものである。各工程におけるガスの流通時間を表 1 に示す。原料ガス流通時間、転化率、および、各生成物収率を表 6 1 に示す。原料ガス流通時間 3 4 9 9 5 分まで、転化率、ベンゼン収率、トルエン収率、キシレン収率は一定の値の範囲で増減を繰り返し、安定した製造とは言い難いものであった。

【0 2 9 0】

10

【表 6 1】

原料ガス流通時間(分)	65	3495	3565	6995	7065	10495	10565	13995	14065	17495
転化率(%)	90	8	90	10	90	10	90	10	90	10
収率 (wt%)	ベンゼン	18	1	18	2	18	2	18	2	18
	トルエン	16	2	16	2	16	2	16	2	16
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	4

原料ガス流通時間(分)	17565	20995	21065	24495	24565	27995	28065	31495	31565	34995
転化率(%)	90	10	90	10	90	10	90	10	90	10
収率 (wt%)	ベンゼン	18	2	18	2	18	2	18	2	18
	トルエン	16	2	16	2	16	2	16	2	16
	キシレン	4	1	4	1	4	1	4	1	4

【産業上の利用可能性】

20

【0 2 9 1】

本発明の芳香族化合物製造用触媒は、メソ細孔を特徴とした M F I 型ゼオライトを含むことにより、例えば低級オレフィン、飽和脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素等の炭化水素原料から芳香族化合物を製造する際に、特異的な長い触媒寿命を発現し、生産性に優れると共に安定した製造方法とすることが可能となり、工業的にも非常に有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【0 2 9 2】

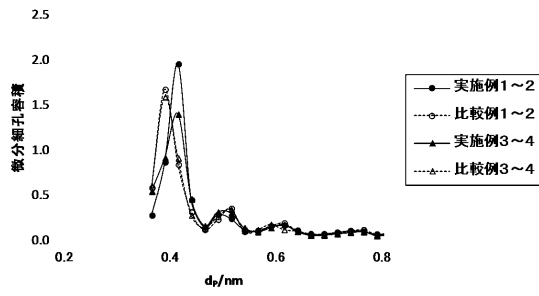
【図 1】実施例 1 ～ 4、比較例 1 ～ 4 により得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線である。

【図 2】実施例 5 ～ 6、比較例 5 ～ 8 により得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線である。

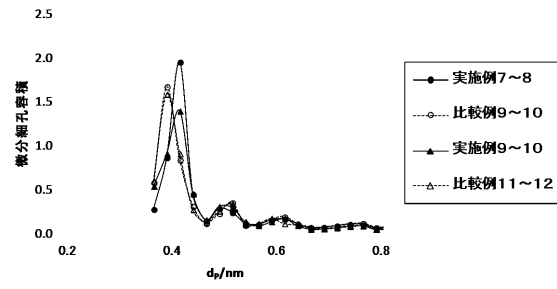
30

【図 3】実施例 7 ～ 1 0、比較例 9 ～ 1 2 により得られた M F I 型ゼオライトのマイクロ細孔分布曲線である。

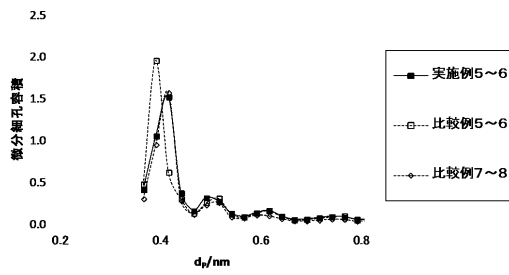
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 1 B	39/36	(2006.01)	C 0 1 B	39/36	
B 0 1 J	35/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 G
B 0 1 J	38/12	(2006.01)	B 0 1 J	38/12	B
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0

(31)優先権主張番号 特願2016-7735(P2016-7735)

(32)優先日 平成28年1月19日(2016.1.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-7736(P2016-7736)

(32)優先日 平成28年1月19日(2016.1.19)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(72)発明者 小栗 元宏

三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社 四日市事業所内

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特表2007-508935(JP, A)

米国特許出願公開第2002/0074263(US, A1)

特表2003-508333(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J	2 1 / 0 0	—	3 8 / 7 4
C 0 1 B	3 9 / 0 0	—	3 9 / 5 4
C 0 7 C	2 / 8 4		
C 0 7 C	1 5 / 0 4		
C 0 7 C	1 5 / 0 6		
C 0 7 C	1 5 / 0 8		
C 0 7 B	6 1 / 0 0		