



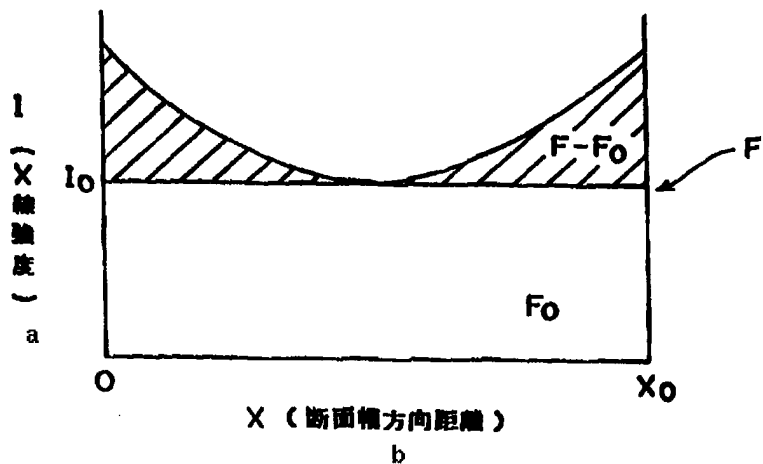
<p>(51) 国際特許分類6 B01J 29/62, 27/08, C07C 5/41</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/56502</p> <p>(43) 国際公開日 1998年12月17日(17.12.98)</p>								
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02502</p> <p>(22) 国際出願日 1998年6月5日(05.06.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/154726</td> <td>1997年6月12日(12.06.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/154727</td> <td>1997年6月12日(12.06.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/320736</td> <td>1997年11月21日(21.11.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>福永哲也(FUKUNAGA, Tetsuya)(JP/JP) 石井光恵(ISHII, Mitsue)(JP/JP) 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105-0001 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)</p>	特願平9/154726	1997年6月12日(12.06.97)	JP	特願平9/154727	1997年6月12日(12.06.97)	JP	特願平9/320736	1997年11月21日(21.11.97)	JP	<p>(81) 指定国 AU, BR, CA, CN, ID, KR, MX, RU, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/154726	1997年6月12日(12.06.97)	JP								
特願平9/154727	1997年6月12日(12.06.97)	JP								
特願平9/320736	1997年11月21日(21.11.97)	JP								

(54)Title: HALOGEN-CONTAINING CATALYST AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF

(54)発明の名称 ハロゲン含有触媒及びその製造方法

(57) Abstract

A halogen-containing catalyst wherein halogen is uniformly distributed, particularly one exhibiting an  $\alpha$  ratio of 0.17 or below in the figure obtained in the line analysis of the section of the catalyst for halogen atoms in one direction with an electron probe microanalyzer (EPMA) which shows a curve of intensity (I) of X-rays vs. distance (x) in the sectional widthwise direction (from one surface of the catalyst), with the  $\alpha$  ratio being defined by the formula:  $(F-F_0)/F$  (wherein F is an intensity value of X-rays obtained by integrating the above curve  $I(x)$  between one of the surfaces of the catalyst and the other thereof and  $F_0$  is one obtained by integrating the tangent line  $I_0(x)$  of the above curve at the minimum and lowest point thereof between them; and a process for the preparation of a halogen-containing catalyst, characterized by making a carrier such as L-zeolite support a halogen thereon and drying the resulting carrier at an evaporation rate of moisture of 15 wt.%/h or below. The catalyst has a uniform halogen distribution and is therefore lowered in the decomposing activity, thus being suitable for the preparation of aromatic hydrocarbons.



a...Intensity of X-rays

b...distance in sectional width direction

(57)要約

本発明は、ハロゲン化合物を含有し、かつ触媒中におけるハロゲン量分布が均一であるハロゲン含有触媒、特に、触媒の断面をエレクトロン・プローブ・マイクロ・アナリシス（E P M A）装置を用いて一方向にハロゲン原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離（x：一方の触媒表面からの距離）とX線強度（I）の関係を示す図において、上記I（x）についてのxが一方の触媒表面から他方の触媒表面の間における積分値（F）から上記X線強度を示す曲線の極小かつ最小値における該曲線の接線のX線強度I。（x）についての上記の間における積分値（F。）を減じた値と、上記積分値Fとの比 $\alpha$ 〔（F - F。） / F〕が0.17以下であるハロゲン含有触媒、及びL型ゼオライト等の担体にハロゲンを担持した後、水分蒸発速度15重量% / 時間以下で乾燥することを特徴とするハロゲン含有触媒の製造方法に関するものである。本発明により、触媒内のハロゲン量分布が均一であり、その結果、分解活性を抑制しうる芳香族炭化水素製造用の触媒及びその製造方法を提供することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ			TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CN	中国	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		

## 明 細 書

## ハロゲン含有触媒及びその製造方法

技術分野

本発明は芳香族炭化水素製造用の触媒及びその製造方法に関し、詳しくは、ハロゲン量分布が均一であり、分解活性を抑制しうるハロゲン処理白金担持L型ゼオライト触媒などのハロゲン含有触媒及び該触媒の製造方法に関する。

背景技術

従来、脂肪族炭化水素などの非芳香族炭化水素を芳香族化して芳香族炭化水素を製造する触媒としては白金・アルミナ系触媒が用いられていた。しかし、このような触媒系は炭素数6あるいは7の炭化水素を効率よく芳香族炭化水素に転化することができないという欠点を有していた。

このような問題を解決すべく特公昭58-57408号公報において、L型ゼオライトに白金を担持した触媒が提案され、更にその後、L型ゼオライトについては、活性、選択性、触媒寿命等の向上、または触媒調製法を簡略化させるため、種々の方法が提案されてきた。

例えば、①VIII族金属を担持したL型ゼオライトをオキシ塩素化処理することにより、触媒活性及び触媒寿命を改善した触媒（特開昭60-168539号公報）、②白金を均一に分散担持するために白金溶液と非白金金属塩からなる溶液で処理を行う触媒（特開昭61-138539号公報）、③ハロゲン含有化合物で処理されたL型ゼオライトに白金を担持してなる触媒（特開昭62-57653号公報）、④白金を担持したL型ゼオライトをハロゲン含有化合物で処理した触媒（特開昭63-91334号公報）、⑤L型ゼオライトに白金成分

とハロゲン成分を同時に担持処理した簡易な調製法によりなる触媒（特開平5-49936号公報）等が提案されている。

しかし、上記①～⑤の触媒についてはそれぞれ実用化に課題を有し、また、いずれも分解活性が高いため、結果として芳香族選択性が充分といえるものではなかった。

### 発明の開示

本発明は上記のような状況下でなされたものである。すなわち、本発明は触媒内のハロゲン量分布が均一であり、その結果、分解活性を抑制しうる芳香族炭化水素製造用の触媒及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記の従来触媒の問題点を解消し、芳香族製造用の触媒として、分解活性を抑制しうる実用的な触媒を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、上記触媒を製造する際に、乾燥工程において水分蒸発速度を遅くすることにより得られる、触媒内のハロゲン量分布が均一な触媒が上記本発明の目的を有効に達成しうることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、ハロゲン化合物を含有し、かつ触媒中におけるハロゲン量分布が均一であるハロゲン含有触媒、特に、触媒の断面をエレクトロン・プローブ・マイクロ・アナリシス（Electron Probe Micro Analysis、以下、EPMAという）装置を用いて一方向にハロゲン原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離（ $x$ ：一方の触媒表面からの距離）とX線強度（ $I$ ）の関係を示す図において、上記 $I(x)$ についての $x$ が一方の触媒表面から他方の触媒表面の間における積分値（ $F$ ）から上記X線強度を示す曲線の極小かつ最小値における該曲線の接線のX線強度

I。(x) についての上記の間における積分値 (F。) を減じた値と、上記積分値 (F) との比  $\alpha$  [(F - F。) / F] が 0.17 以下である上記ハロゲン含有触媒、及び担体、特に L 型ゼオライトにハロゲンを担持処理した後、水分蒸発速度 1.5 重量% / 時間以下で乾燥することを特徴とするハロゲン含有触媒の製造方法を提供するものである。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、E P M A 装置を用いてハロゲン原子について線分析測定をした場合の、得られる断面幅方向距離 (x) と X 線強度 (I) の関係を表す図である。また、図 2 は、E P M A 測定に用いる L 型ゼオライト触媒の一例を示す斜視図である。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明のハロゲン含有触媒は、上記のような均一なハロゲン量分布を有するものである。図 1 はこのような本発明のハロゲン含有触媒中におけるハロゲン量分布を示す図であり、E P M A を用いてハロゲン原子について線分析測定をした場合の、得られる断面幅方向距離 (x) と X 線強度 (I) の関係を表す図である。また、図 2 は上記 E P M A 測定に用いる L 型ゼオライト触媒の一例を示す斜視図である。

以下に、図 1, 図 2 を用いて本発明を更に詳細に説明する。

本発明の触媒が例えば図 2 におけるような円柱形状を有するものである場合、底面に平行な切断面に対し図に示すような直線方向に E P M A の線分析測定を行う。図 1 には、この結果得られる、横軸を断面幅方向距離 (x : 一方の触媒表面からの距離) とし、縦軸をハロゲン原子濃度を示す X 線強度 (I) とし、その関係を示す図が示されている。図 1 によれば、本発明のハロゲン含有触媒は、x が一方の触媒表

面 ( $x = 0$ ) から他方の触媒表面 ( $x = x_0$ ) の間における上記 I の  $x$  についての積分値 ( $F$ ) から上記 X 線強度を示す曲線の極小かつ最小値における該曲線の接線の X 線強度 ( $I_0$ ) の  $x$  についての上記の間 ( $x; 0 \sim x_0$ ) における積分値 ( $F_0$ ) を減じた値 ( $F - F_0$ ) と、上記積分値 ( $F$ ) との比  $\alpha$  [ $(F - F_0) / F$ ] が 0.17 以下のものである。上記  $\alpha$  値が 0.17 より大きい場合は分解選択率が高くなり、その結果、芳香族選択率が低下し好ましくない。このような点から、本発明においては、上記  $\alpha$  値は 0.15 以下であることが好ましい。

また、本発明の上記の線分析測定はいかなる形状のものにも適用でき、上記のような  $\alpha$  値を有するものであれば本発明の特有の効果を奏することができるものである。従って、本発明の触媒の形状は特に限定されないが、本発明においてはその形状が円柱状のものが成型のしやすさ及び触媒強度の点から好ましく使用できる。

本発明の新規な L 型ゼオライトを調製するには従来の L 型ゼオライトを原料として使用する。ここで原料 L 型ゼオライトは、組成式  $0.9 \sim 1.3 M_{2/n} O \cdot Al_2 O_3 \cdot 5.0 \sim 7.0 Si O_2 \cdot 0 \sim 9 H_2 O$  (式中、M はアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属を示し、n は M の原子価を示す) で表わされるものであり、具体的には特開昭 58-133835 号公報第 9~10 頁及び特開昭 59-80333 号公報第 5 頁に開示されているものである。

本発明の新規な L 型ゼオライトは、この上記原料 L 型ゼオライトにハロゲン含有化合物、及び必要に応じて金属含有化合物、特に白金含有化合物を担持処理して調製される。このように、ハロゲン成分と必要に応じて白金成分等の金属成分を担持させることにより、従来にない優れた触媒活性及び触媒寿命を付与することができる。

ここで、ハロゲン含有化合物としては種々のものが挙げられ特に限定されない。具体的には塩化水素，塩化アンモニウム等の塩素含有化合物、フッ化水素，フッ化アンモニウム等のフッ素含有化合物、沃化水素，沃化アンモニウム等の沃素含有化合物、臭化水素，臭化アンモニウム等の臭素含有化合物等が挙げられる。ハロゲン含有化合物は、上記の化合物を一種あるいは二種類以上を混合して使用することができ、特に、塩素含有化合物とフッ素含有化合物の組み合わせが好ましい。

また、金属含有化合物としては、白金含有化合物が好ましく用いられ、このような白金含有化合物としては、白金源となるものであれば特に制限されないが、通常白金塩が用いられる。具体的には塩化テトラアンミン白金，塩化白金酸，塩化白金酸塩，水酸化テトラアンミン白金，ジニトロジアミノ白金等を挙げるができる。

本発明の新規なL型ゼオライトの製造方法において、白金成分等の金属成分とハロゲン成分を原料L型ゼオライトに担持する方法には特に制限はなく、通常行われている常圧含浸法，真空含浸法，浸透法，イオン交換法等をいずれも使用することができる。また、金属含有化合物及びハロゲン含有化合物を原料L型ゼオライトに担持するには、これらを同時に担持処理を行ってもよいが、予め金属を担持した後ハロゲンを担持してもよい。また、その逆も可能である。

担持処理における担持量は特に制限はないが、白金含有化合物等の金属含有化合物の担持量は、通常触媒の全重量基準で金属として0.1～5.0重量%が好ましく、特に0.3～1.5重量%の範囲が最適である。また、ハロゲン含有化合物の担持量は、通常触媒の全重量基準でハロゲンとして0.1～5.0重量%が好ましい。上記金属含有化合物及びハロゲン含有化合物の担持量が上記範囲を逸脱する場合は触媒活性の

向上効果が現れない場合がある。

本発明において、担持処理の条件は、特に制限はなく状況に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温～90℃にて1分～10時間、L型ゼオライトをハロゲン含有化合物、及び必要に応じ金属含有化合物と接触させればよい。

本発明のハロゲン含有触媒の調整において、上記担持されたL型ゼオライトは、ハロゲンおよび金属が担持処理された後または金属とハロゲンの担持の中間工程で乾燥が施されるが、この際、乾燥方法としては真空乾燥、常圧乾燥のいずれも使用可能であり、本発明においては、ハロゲン分布の点から回転乾燥又は真空回転乾燥が好ましい。

また、本発明においては、ハロゲンの担持処理を行った後、比較的ゆっくりと乾燥することが好ましく、白金等の金属とハロゲンとをこの順番で逐次的に担持する場合には、ハロゲン担持後の乾燥工程の乾燥速度が比較的ゆっくりであることが好ましい。また、ハロゲン、金属の順番で逐次的に担持する場合には、ハロゲン担持処理後の乾燥、すなわち、ハロゲン担持と金属担持の中間工程の乾燥速度がゆっくりであることが好ましい。さらには、ハロゲン、金属の順番の逐次的な担持において中間工程の乾燥に加え、金属担持後の乾燥工程もゆっくり乾燥することがさらに好ましい。

また、金属とハロゲンを同時に担持する場合には、担持後の乾燥速度がゆっくりであることが好ましい。

乾燥の方法としては、先ず一定時間低温で乾燥した後高温にて乾燥を行うか、あるいは昇温しながら乾燥する場合は昇温速度を遅くすることが望ましい。

また、水分を系外に出すためには、乾燥のうち特に真空乾燥が好ましい。真空乾燥の際の真空度については、本願発明の水分蒸発速度を

満足する範囲で任意であるが、好ましくは5～750 torr、さらに好ましくは30～720 torrである。

また、上記乾燥工程においては、乾燥を水分蒸発速度が15重量%/hr以下で行うことが好ましい。上記水分蒸発速度が15重量%/hrより大きい場合はハロゲンが触媒に不均一に担持され好ましくない場合がある。このような点から水分蒸発速度は10重量%/hr以下であることが更に好ましい。水分蒸発速度が15重量%/hr以下であれば、乾燥は一定の温度で行ってもよいし昇温しながら行ってもよい。昇温しながら行う場合は、段階的割合で昇温してもよいし、また一定割合で昇温することもできる。本発明においては、25～60℃の範囲内の温度で10～180分乾燥した後、5～120分かけて70～250℃の範囲内の温度迄昇温し、更に、該温度で10～180分間回転乾燥又は真空回転乾燥する方法、あるいは、0～60℃の範囲内の温度から100～180分かけて70～250℃の範囲内の温度迄昇温し、該温度で10～180分間回転乾燥又は真空回転乾燥する方法が特に好ましく使用される。とりわけ、上記乾燥工程の好ましい態様としては、例えば、40℃で2時間乾燥後40分かけて100℃に昇温し100℃で30分間回転乾燥又は真空回転乾燥を行う方法、あるいは40℃から2時間30分かけて100℃に昇温し100℃で30分回転乾燥又は真空回転乾燥する方法などが挙げられる。

また、触媒の焼成は上記乾燥温度より高い温度で行うことが好ましく、例えば250～350℃の温度で行うことが好ましい。焼成温度が上記範囲を逸脱する場合は触媒活性が十分でない場合がある。焼成時の雰囲気については特に本発明では限定はされないが、通常は空気中で行うことができる。この場合、空気を流通させて行うこともできるが、流通させずに行うことも可能である。

本発明に係るハロゲン含有触媒は、上記L型ゼオライトからなるものであるが、更に必要に応じて、天然又は合成の無機酸化物、例えばアルミナ、シリカ、アルミノケイ酸塩などをバインダーとして添加することができる。これらバインダーの使用量は、触媒の全重量基準で5～90重量%とするのが好ましい。

本発明のハロゲン含有触媒を適用しうる原料の炭化水素としては、パラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素、アセチレン系炭化水素、環状パラフィン系炭化水素及び環状オレフィン系炭化水素からなる群から選ばれた一種または二種以上の炭化水素が挙げられる。

上記パラフィン系炭化水素としては、炭素数6～10のものが好ましく、具体的にはn-ヘキサン、メチルペンタン、n-ヘプタン、メチルヘキサン、ジメチルペンタン、n-オクタンなどを挙げるができる。

また、オレフィン系炭化水素としては、炭素数6～10のオレフィン、具体的にはヘキセン、メチルペンテン、ヘプテン、メチルヘキセン、ジメチルペンテン、オクテンなどを挙げるができる。アセチレン系炭化水素としては、炭素数6～10のもの、具体的にはヘキシン、ヘプチン、オクチンなどを挙げるができる。

環状パラフィン系炭化水素としては、炭素数6～10のもの、具体的には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、ジメチルシクロヘキサンなどを挙げるができる。

さらに、環状オレフィン系炭化水素としては、炭素数6～10のもの、具体的には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、ジメチルシクロヘキセンなどを挙げるができる。

以上の如く、本発明のハロゲン含有触媒は、乾燥工程において水分蒸発速度を遅くすることにより、触媒中のハロゲン量分布を均一にす

ることができ、この結果、白金等の金属が高分散となり分解選択率が下がり、芳香族選択率が高くなるなど、分解活性を抑制するものである。

次に本発明を、実施例及び比較例により更に具体的に説明する。

#### 実施例 1

##### (1) 触媒の調製

L型ゼオライト（東ソー（株）製；TSZ-500KOA）100重量部にシリカバインダー（日産化学（株）製；スノーテックス）20重量部を添加し混練成型した。その後、500℃にて2時間空気焼成を行ってシリカバインダー成型L型ゼオライトを得た。

次いで、塩化テトラアンミン白金0.086g，フッ化アンモニウム0.088g，塩化アンモニウム0.019g及びイオン交換水2.1gを混合し、含浸液を調製した。このようにして調製した含浸液を、上記のシリカバインダー成型L型ゼオライト5gに攪拌しながら徐々に滴下し、白金及びハロゲンの担持処理を行った。次いで、乾燥工程では、40℃で2時間の初期真空回転乾燥後40分かけて100℃に昇温し、100℃で30分間保持する真空回転乾燥を行った。なお、真空回転乾燥の際の真空度は40torrであった。その後、空气中320℃で1時間焼成し触媒を調製した。

#### 比較例 1

##### (1) 触媒の調製

実施例1で担持処理まで行ったL型ゼオライト5gを、室温から60分かけて100℃に昇温し、100℃で3時間真空回転乾燥を行った。乾燥工程以外は実施例1と同様である。なお、真空回転乾燥の際の真空度は40torrであった。

#### 実施例 2

### (1) 触媒の調製

実施例 1 で担持処理まで行った L 型ゼオライト 5 g を 40 °C から 2 時間 30 分かけて 100 °C に昇温し、100 °C で 30 分間保持する真空回転乾燥を行った。乾燥工程以外は実施例 1 と同様である。なお、真空回転乾燥の際の真空度は 40 torr であった。

### 実施例 3

#### (1) 触媒の調製

実施例 1 で担持処理まで行った L 型ゼオライト 5 g を常圧で回転しながら室温から 2 時間かけて 90 °C に昇温し、90 °C で 3 時間保持する乾燥を行った。乾燥工程以外は実施例 1 と同様である。

### 実施例 4

#### (1) 触媒の調製

実施例 1 で担持処理まで行った L 型ゼオライト 5 g を 40 °C から 100 分かけて 100 °C に昇温し、100 °C で 30 分間保持する真空回転乾燥を行った。乾燥工程以外は実施例 1 と同様である。なお、真空回転乾燥の際の真空度は 40 torr であった。

### 実施例 5

#### (1) 触媒の調製

実施例 1 で担持処理まで行った L 型ゼオライト 5 g を常圧で回転しながら、室温から 3 時間かけて 90 °C に昇温し、90 °C で 3 時間保持する乾燥を行った。乾燥工程以外は実施例 1 と同様である。

#### (2) 触媒物性の評価

#### 水分量測定

上記実施例及び比較例において、乾燥途中の触媒を取り出し、TGA-DTA で水分測定を行った。触媒は成形体のまま 10 mg 秤量し装置にセットする。空気流量 70 cc / 分で室温から 1000 °C まで昇

温する。昇温速度は20℃/分である。500℃までに減少した重量を水分量とし、蒸発速度を算出した。結果を第1表に示す。

#### E P M A 測定

上記得られた各触媒を樹脂（P M M A : ポリメチルメタクリレート）に包埋し、底面に平行に切断して図2に示すような測定面を出す。通常のE P M A 装置を用いて、加速電圧15 k V, ビームサイズ1 μ m, 試料電流0.05 μ A で測定してα 値を求めた。結果を第1表に示す。

#### パルス反応評価

上記得られた各触媒について、32～65メッシュに粉砕した触媒を50 mg 秤量し、リアクターに充填する。装置にセット後水素流量100 cc / 分にて、室温から35分で540℃に昇温し、540℃にて水素還元を1時間行う。水素還元終了後、460℃にセットする。反応物質はn - C<sub>6</sub> を使用した。パルスサイズを、0.5 μ l, 1.0 μ l, 2.0 μ l, 3.0 μ l と変えることで転化率を変化させる。結果を第1表に示す。C<sub>1-4</sub> 選択率が低い程良好な触媒である。尚、C<sub>1-4</sub> 選択率は、生成物について下記のように算出した。

$$C_{1-4} \text{ 選択率} = (C_{1-4} \text{ 重量} / (C_{1-5} + \text{ベンゼン}) \text{ 重量}) \times 100$$

第 1 表

	水分蒸発速度 (wt%/hr)	EPMAによるC1分布 ( $\alpha$ )	ベンゼン収率60wt%時の C <sub>1-4</sub> 選択率 (wt%)
実施例 1	6	0.12	3.0
比較例 1	3.0	0.20	10.5
実施例 2	6	0.12	3.0
実施例 3	1.5	0.17	5.5
実施例 4	1.5	0.15	5.0
実施例 5	4	0.06	2.5

#### 産業上の利用可能性

本発明のハロゲン含有触媒及びその製造方法は、芳香族炭化水素を製造する石油化学工業あるいは高オクタン価燃料を製造する石油産業などの分野において幅広くかつ有効に利用される。

## 請 求 の 範 囲

(1) ハロゲン化合物を含有し、かつ触媒中におけるハロゲン量分布が均一であるハロゲン含有触媒。

(2) 触媒の断面をエレクトロン・プローブ・マイクロ・アナリシス (EPMA) 装置を用いて一方向にハロゲン原子について線分析測定をして得られる断面幅方向距離 ( $x$ : 一方の触媒表面からの距離) と X 線強度 ( $I$ ) の関係を示す図において、上記  $I(x)$  についての  $x$  が一方の触媒表面から他方の触媒表面の間における積分値 ( $F$ ) から上記 X 線強度を示す曲線の極小かつ最小値における該曲線の接線の X 線強度  $I_0(x)$  についての上記の間における積分値 ( $F_0$ ) を減じた値と、上記積分値  $F$  との比  $\alpha$  [ $(F - F_0) / F$ ] が 0.17 以下である請求の範囲第 1 項記載のハロゲン含有触媒。

(3) ハロゲン処理白金担持 L 型ゼオライトである請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のハロゲン含有触媒。

(4) 非芳香族炭化水素から、請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のハロゲン含有触媒を用いて芳香族炭化水素を製造する方法。

(5) 担体にハロゲンを担持した後、水分蒸発速度 1.5 重量% / 時間以下で乾燥することを特徴とするハロゲン含有触媒の製造方法。

(6) 担体にハロゲン及び金属を担持処理した後、水分蒸発速度 1.5 重量% / 時間以下で乾燥することを特徴とするハロゲン含有触媒の

製造方法。

(7) L型ゼオライトにハロゲン及び白金を担持処理した後、水分蒸発速度1.5重量%/時間以下で乾燥することを特徴とするハロゲン含有触媒の製造方法。

(8) 水分蒸発速度が1.0重量%/時間以下であることを特徴とする請求の範囲第5項～第7項のいずれかに記載のハロゲン含有触媒の製造方法。

(9) 乾燥を低温で行った後に高温で行うことを特徴とする請求の範囲第5項～第8項のいずれかに記載のハロゲン含有触媒の製造方法。

(10) 真空乾燥を行うことを特徴とする請求の範囲第5項～第9項のいずれかに記載のハロゲン含有触媒の製造方法。

(11) 担体にハロゲンを担持した後水分蒸発速度1.5重量%/時間以下で乾燥し、その後白金を担持することを特徴とするハロゲン含有触媒の製造方法。

図 1

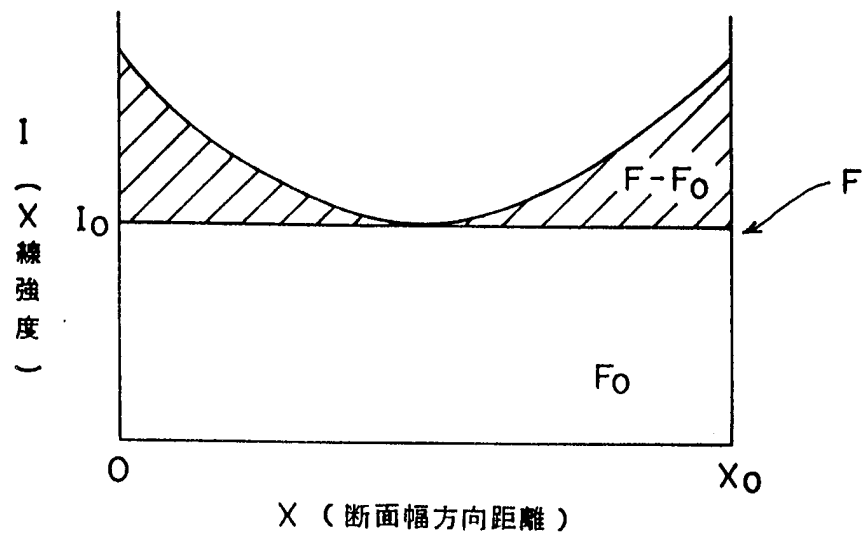
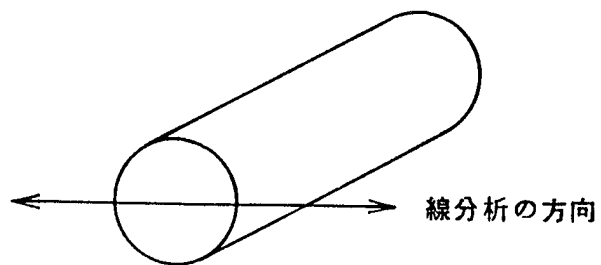


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP98/02502

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>6</sup> B01J29/62, 27/08, C07C5/41</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>6</sup> B01J29/62, 27/08, C07C5/41</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 6-256232, A (Tosoh Corp.), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Column 2, line 44 to column 3, line 19 (Family: none)</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 5-47266, B2 (Research Association For Utilization of Light Oil), 16 July, 1993 (16. 07. 93), Column 3, line 37 to column 5, line 11 &amp; US, 4681865, A &amp; EP, 201856, B1</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 7-108771, B2 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 November, 1995 (22. 11. 95), Column 2, line 23 to column 5, line 5 ; Examples &amp; US, 5294579, A</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 6-256232, A (Tosoh Corp.), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Column 2, line 44 to column 3, line 19 (Family: none)	1-11	A	JP, 5-47266, B2 (Research Association For Utilization of Light Oil), 16 July, 1993 (16. 07. 93), Column 3, line 37 to column 5, line 11 & US, 4681865, A & EP, 201856, B1	1-11	A	JP, 7-108771, B2 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 November, 1995 (22. 11. 95), Column 2, line 23 to column 5, line 5 ; Examples & US, 5294579, A	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	JP, 6-256232, A (Tosoh Corp.), 13 September, 1994 (13. 09. 94), Column 2, line 44 to column 3, line 19 (Family: none)	1-11												
A	JP, 5-47266, B2 (Research Association For Utilization of Light Oil), 16 July, 1993 (16. 07. 93), Column 3, line 37 to column 5, line 11 & US, 4681865, A & EP, 201856, B1	1-11												
A	JP, 7-108771, B2 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 November, 1995 (22. 11. 95), Column 2, line 23 to column 5, line 5 ; Examples & US, 5294579, A	1-11												
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>										
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search 25 August, 1998 (25. 08. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 8 September, 1998 (08. 09. 98)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>o</sup> B01J 29/62、 27/08  
 C07C 5/41

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. Cl<sup>o</sup> B01J 29/62、 27/08  
 C07C 5/41

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1926-1998年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6-256232, A (東ソー株式会社) 13. 9月. 1994 (13. 09. 94), 第2欄 第44行-第3欄 第19行, (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 5-47266, B2 (軽質留分新用途開発技術研究組合) 16. 7月. 1993 (16. 07. 93), 第3欄 第37行-第5欄 第11行 & US, 4681865, A & EP, 201856, B1	1-11
A	J P, 7-108771, B2 (出光興産株式会社) 22. 11月. 1995 (22. 11. 95), 第2欄 第23行-第5欄 第5行, 実施例 & US, 5294579, A	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 25. 08. 98

国際調査報告の発送日 08.09.98

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

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 服部 智 印  
 4D 8822  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3422