



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B01J 29/46	A1	(11) 国際公開番号 WO96/13331 (43) 国際公開日 1996年5月9日 (09.05.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02040 (22) 国際出願日 1995年10月5日 (05.10.95) (30) 優先権データ 特願平6/264996 1994年10月28日 (28.10.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 角田 隆(TSUNODA, Takashi)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市西富井1086-29 Okayama, (JP) 関口光弘(SEKIGUCHI, Mitsuhiro)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市堀南980-3 Okayama, (JP) 金島節隆(KANESHIMA, Tokitaka)[JP/JP] 〒710 岡山県倉敷市沖新町37-4 Okayama, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, RU, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : HYDROCARBON CONVERSION CATALYST AND METHOD OF CATALYTIC CONVERSION THEREWITH (54) 発明の名称 炭化水素転化触媒及びこれを用いる接触転化方法 (57) Abstract A hydrocarbon conversion catalyst comprising an intermediate-pore-size zeolite which has an SiO ₂ to Al ₂ O ₃ ratio of at least 20 by mole, contains one or more Group Ib metals and is substantially free of protons. The catalyst permits lower olefins mainly comprising ethylene and monocyclic aromatic hydrocarbons to be produced in high yields at a good balance therebetween, and is stable because of being reduced in the deterioration due to high-temperature steam.		

(57) 要約

本発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20以上で、1種又は2種以上の周期律表第Ib族に属する金属を有する、実質的にプロトンを含まない中間細孔径ゼオライトからなる炭化水素転化触媒及びそれを用いた炭化水素の接触転化方法を提供する。本発明によれば、エチレンを主成分とする低級オレフィンと単環芳香族炭化水素とをバランス良く且つ高収率に得ることが可能で、しかも高温水蒸気による劣化が少なく安定な炭化水素転化触媒が提供される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BJ	ベナン	GE	イギリス	MD	モルドバ	SK	スロバキア共和国
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイアランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TJ	タジキスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TR	トルコ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	US	米国
		LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
						VN	ヴェトナム

明 細 書

炭化水素転化触媒及びこれを用いる接触転化方法

(技術分野)

本発明は、炭化水素の接触転化触媒及び接触転化方法に関する。さらに詳しくは、炭化水素原料を接触分解する触媒及びそれを使用することにより、石油化学原料として価値のあるエチレンを主成分とする低級オレフィンとベンゼン、トルエン、キシレンを主成分とする単環芳香族炭化水素を効率よく安定に製造する方法に関する。

(背景技術)

従来より種々の炭化水素原料を、固体酸触媒、特に酸あるいはアンモニウム塩で脱アルカリした酸型（プロトン型）のゼオライトと接触させ、クラッキング、異性化、不均化、芳香族化等の反応を用いて転化させることはよく知られている。

代表的なものとしては、Y型ゼオライトを用いて軽油、重質油等をガソリン留分に転化することは、石油精製で広く実施されている。また、プロトン型ZSM-5ゼオライトを用いて軽質炭化水素を芳香族化合物に転化する方法が特開昭49-41322号公報（英国特許第1381427号に対応）、特開昭50-49233号公報（英国特許第1394979号に対応）、特開昭50-4029号公報（英国特許第1442850号に対応）等において提案されている。更に特開昭60-222428、特開平3-130236等には、プロトン型ZSM-5ゼオライトを用いて軽質炭化水素を低級オレフィンと芳香族炭化水素に転化する方法が、また米国特許第4361502号、特開平2-184638号公報には、銀を含有する酸型のゼオライトを用いて軽質炭化水素を低級オレフィンに転

化する方法が提案されている。

また、国際出願番号 P C T / J P 9 5 / 0 1 0 5 9 には、特定のゼオライト系触媒を用いて、特定の温度分布を有する触媒床において、軽質炭化水素より芳香族炭化水素を製造する方法が提案されている。

従来より炭化水素原料から低級オレフィンと単環芳香族炭化水素を得る方法としては、熱分解法が広く用いられているが、熱分解であるが故に過酷な反応条件を必要とするため、石油化学原料としては使いにくいメタンの副生が多い。更に分解生成物中のエチレン、プロピレン等のオレフィン類、ベンゼン、トルエン等の単環芳香族炭化水素類の製品収率は、ほぼ限定された割合を有しており収率構造上の融通性に乏しく、またこれらの合計収率（有効製品収率）は 6 0 重量 % 程度に止まる等の問題を有している。

従ってこれら熱分解法の問題点を解決するため、従来より固体酸触媒、特に酸型（プロトン型）のゼオライト触媒を用いる炭化水素の接触分解法が検討されてきた。しかしながら公知の方法はいずれも、石油化学原料として有用なエチレンを主成分とする低級オレフィン類（炭素数 2 ～ 4 のオレフィン、即ちエチレン、プロピレン、ブテン類）ならびに単環芳香族炭化水素類（炭素数 6 ～ 9 の芳香族炭化水素でベンゼン及びアルキルベンゼン）をともに効率よく、かつ安定に、しかもエチレンを主成分とする低級オレフィンを単環芳香族炭化水素より高収率に得る方法としては不十分である。

例えば、Y 型ゼオライトを用いる接触転化法では価値の低い軽質パラフィンの生成が多い上、芳香族炭化水素類の生成は極めて少ない。プロトン型 Z S M - 5 ゼオライトを用いる方法では、一般に芳香族炭化水素類の収率は比較的高いが、分解ガス組成はエタン、プロパン等の軽質パラフィン類が主体で、低級オレフィンの選択性に

劣る。また低級オレフィンの選択性を向上させるため、銅あるいは銀を担持する方法（特開平 2-1413 号公報、特開平 2-184638 号公報）が知られているが、この方法ではプロピレン収率は向上するもののエチレンや芳香族炭化水素の収率は低い。

更に、上記の酸型ゼオライトによる炭化水素の接触転化法に於いては、触媒上にコークが蓄積するため、頻繁にコークを燃焼除去する再生操作が必要となるが、この再生操作の繰り返しによって触媒の活性が永久劣化するという問題がある。これはコークの燃焼によって生じた水蒸気によりゼオライトが加水分解され、ゼオライト結晶からアルミニウムが脱離し、これに伴い活性点であるプロトンが消失することに起因する現象であり、この種の反応にプロトン型ゼオライトを利用しようとする場合避けては通れない大きな課題となっている。このためプロトン型ゼオライトに銀カチオンを導入し、上記の活性低下を抑制する方法（特開昭 59-117584 号公報（米国特許第 4845063 号に対応））が提案されているが、その抑制効果が充分でないことに加え、収率面に於いても低級オレフィンの選択性が低いという問題がある。

また、コークの蓄積を抑えるため国際出願公開公報 WO 95/09050 にはゼオライトを特定の温度分布条件下で水蒸気接触させる方法が提案されている。

本発明は、エチレンを主成分とする低級オレフィンと単環芳香族炭化水素とをバランス良く且つ高収率に得ることが可能で、しかも高温水蒸気による劣化が少なく安定な炭化水素転化触媒、並びに上記触媒を用いた製造法を提供する。

（発明の開示）

本発明者らは、上記問題点を解決し、1 種又は 2 種以上の炭化水

素を含む原料から低級オレフィン類及び単環芳香族炭化水素類を効率よく、かつエチレンを主成分とする低級オレフィン類を単環芳香族炭化水素類より高収率に得る方法について鋭意検討を重ねた。その結果、I b 族金属を含み、実質的にプロトンを含まない中間細孔径ゼオライト触媒を用いると、驚くべきことに低級オレフィン及び単環芳香族炭化水素が効率よく安定に、かつエチレンを主成分とする低級オレフィンが単環芳香族より高収率に得られることを見いだした。

即ち本発明は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20以上で、1種又は2種以上の周期律表第I b 族に属する金属を有する、実質的にプロトンを含まない中間細孔径ゼオライトからなる炭化水素転化触媒を提供するものである。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に於ける中間細孔径ゼオライトは、A型ゼオライトで代表される小細孔径ゼオライト、モルデナイト、X型、Y型ゼオライトで代表される大細孔径ゼオライトの中間の細孔径を有するもので、有効細孔径として約5 Å～約6.5 Åの範囲のものである。これらの代表例としては、ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-21, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38等が挙げられるが、好ましいものとしては、ZSM-5, ZSM-11, ZSM-8などのZSM-5類のゼオライトやZSM-38であり、ZSM-5が特に好ましい。また、P. A. Jacobs and J. A. Martens, 「Stud. Surf. Sci. Catal.」 33, P. 167-215 (1987オランダ)に記載のZSM-5, 11類似のゼオライトを用いることもできる。

また、本発明のゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は、触媒

としての安定性から20以上が必要である。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の上限は特に限定されるものではないが、一般的には、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～500程度のもの、好ましくは28～300程度のものが用いられる。

本発明の触媒は、中間細孔径ゼオライトが実質的にプロトンを含まないことが必要である。ここで言う実質的にプロトンを含まないとは、液相イオン交換－濾液滴定法によって求めたプロトン量（酸量）が該ゼオライト1グラムあたり0.02ミリモル以下、より好ましくは0.01ミリモル以下であることを意味する。液相イオン交換－濾液滴定法による酸量測定法については、*Intrazeolite Chemistry*, 「ACS Symp. Ser.」, 218, P 369－382（1983, 米）、日化誌、[3], P. 521－527（1989）等に記載されている。

本発明でいう液相イオン交換－濾液滴定法とは、空气中400～600℃の温度で焼成後のゼオライト1.5gを、3.4モル／リットルのNaCl水溶液25ml中で氷冷下10分間イオン交換を行い、濾過後更に50mlの純水でゼオライトを洗浄し濾液を全量回収し、次いでこの濾液を0.1NのNaOH水溶液により中和滴定し、中和点からゼオライトのプロトン量を求める方法をいう。アンモニウムイオン型及び希土類金属イオン型等の多価金属カチオン型ゼオライトは、加熱処理によりプロトンを生成することが知られている。従って、プロトン量測定に当たっては、上記の焼成処理を行ったサンプルを用いて測定を行う必要がある。

本発明の実質的にプロトンを含まないゼオライトの好ましい一つの態様は、アルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオン型ゼオライトである。好ましくはアルカリ金属イオン型であり、Na及び／又はKイオン型中間細孔径ゼオライトが特に好ましい。又

、Na及び／又はKイオンとアルカリ土類金属イオンをともに含む中間細孔径ゼオライトも好適に用いることができる。

中間細孔径ゼオライトをアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオン型にする方法については特に制約はなく、公知のイオン交換法によって実施すればよいが、いずれにしても実質的にゼオライトの酸性サイトが無くなるまで十分にアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオンでイオン交換を行うことが重要である。

本発明の実質的にプロトンを含まないゼオライトの好ましいもう一つの態様は、加熱処理、好ましくは水蒸気共存下で加熱処理したゼオライト、あるいは反応-再生を繰り返すこと等により前処理をしたゼオライトである。加熱処理は、温度500℃以上が好ましく、更に好ましくは500℃～900℃で実施することができる。水蒸気処理は、好ましくは温度500℃以上、更に好ましくは500℃～900℃で、水蒸気分圧0.01気圧以上の条件で実施することができる。尚上記処理は、1種又は2種以上の周期律表第Ib族に属する金属を導入する前に実施しても良いが、好ましくは導入後に実施する。

本発明に於いては、上記ゼオライトに周期律表第Ib族に属する金属から選ばれた1種又は2種以上の金属を導入することが必要である。周期律表第Ib族に属する金属のうち、銅、銀が好ましく、銀が特に好ましい。1種又は2種以上の周期律表第Ib族に属する金属を導入する方法としては、通常行われているイオン交換法、含浸法、混練り法等の手段が挙げられるが、イオン交換法が特に好ましい。導入されたIb族金属は酸化物の状態で存在しても良いが、少なくとも一部はカチオンとしてゼオライト中に存在させる。使用する金属塩としては、例えば硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、塩化銅、硫

酸銅、硝酸銅、塩化金等が挙げられる。ゼオライトに対する I b 族金属の含有量は、0.1～10重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.2～5重量%である。I b 族金属の含有量が0.1重量%未満では活性が充分ではなく、10重量%を越えて加えてもそれ以上性能が向上しない。

中間細孔径ゼオライトにアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオンと I b 族金属を導入する順序、回数には特に制約はなく、ゼオライトをアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオン型にした後、I b 族金属を導入してもよく、逆にゼオライトに I b 族金属を導入した後、ゼオライトをアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオン型にしてもよい。但し、いずれの場合に於いても調製後のゼオライトが、実質的に酸性サイトを持たないように調製することが重要である。

尚、これらゼオライトは、必要に応じて焼成してから用いることができる。焼成温度は通常500～900℃である。

更に、使用に際し適切な粒子形状を付与するため、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ジルコニア、チタニア、ケイソウ土、粘土等の耐火性無機酸化物の多孔性物質をマトリックスあるいはバインダーとして配合し、成型してすることもできる。

本発明に於ける1種又は2種以上の炭化水素を含む原料は、炭素数2～約25の、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、オレフィン、数4～約25の、シクロパラフィン、側鎖アルキル基を有するシクロパラフィン類等を主成分として含むものであり、例えばエタン、プロパン、ブタン、ブテン等のガス類、ペンタン、ペンテン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン単独及びこれらの混合物を主体とする軽質ナフサ、重質ナフサ、直留ナフサ、 $C_{10} \sim C_{20}$ を主に含む灯油留分、 $C_{15} \sim C_{25}$ からなる減圧軽油留分等が挙げられる。特に

プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、ペンテン、及びこれらの混合物、ナフサ留分が好ましいものとして挙げられる。

本発明に於いては、上記触媒が接触分解反応に用いられる、即ち、上記の炭化水素原料を本発明の炭化水素転化触媒と高温で接触させることにより、低級オレフィン及び単環芳香族炭化水素を製造することができる。

本発明の接触分解反応の条件は、炭化水素原料により異なるが、 $550 \sim 750^{\circ}\text{C}$ の温度で、 $0.1 \sim 1.0$ 気圧の炭化水素分圧であることが好ましく、更に好ましくは、 $570 \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度、 $0.2 \sim 8$ 気圧の炭化水素分圧が採用される。

また、炭化水素原料と触媒との接触時間は、炭化水素原料の熱分解性と反応温度を考慮し、熱分解の影響が過大にならないように設定する必要があるが、通常は1秒以下が適当である。

本発明の接触分解反応においては、固定床式、移動床式、流動床式あるいは気流搬送式等反応様式は問わないが、連続的に触媒の再生を実施する流動接触分解(FCC)型やQuick Contact(QC)型の反応様式が好適に利用できる。尚、QC型の反応システムについては、"QC-A New Reaction System", 1989 International Fluidization Conference, Fluidization VI Proceedings, Banff, Canada, May 7-12に記載されている。

尚、接触分解反応における触媒の再生は、通常空気又は酸素を含むイナートガス中、 $400 \sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で触媒上のコークを燃焼除去することにより実施することができる。FCC型の反応装置を用いる場合には、反応熱供給の必要から反応温度より高い再生温度が必要となるが、本発明の触媒は水熱安定性が高いため、このよ

うな高温の再生に於いても触媒の劣化が小さく安定である。

また、本発明の触媒は水添／脱水素金属成分を上記触媒に添加することにより、接触環化反応に用いられる。特に周期律表第Ⅱb族、Ⅲb族及びⅧ族に属する金属及びそれらの化合物から選ばれる1種以上を添加した場合、ゼオライトの脱水素環化能が向上し、軽質炭化水素から単環芳香族炭化水素を製造するための好適な触媒とすることができる。周期律表第Ⅱb族、Ⅲb族及びⅧ族に属する金属及びそれらの化合物は、好ましくは亜鉛、ガリウム、インジウム、ニッケル、パラジウム、白金及びそれらの酸化物、複合酸化物であり、更に好ましくは、亜鉛及び酸化亜鉛、アルミン酸亜鉛等の亜鉛の複合酸化物である。ゼオライトに対する周期律表第Ⅱb族、Ⅲb族及びⅧ族に属する金属及びそれらの化合物の量は、金属換算で0.1～20重量%であることが好ましい。

本発明の接触環化反応の条件は、炭化水素原料、特に原料中のオレフィンとパラフィンの量比により変化するが、300～650℃の温度で、大気圧～30気圧の炭化水素分圧、0.1～50hr⁻¹の重量時間空間速度（WHSV）であることが好ましく、更に好ましくは400～600℃の温度である。

本発明の接触環化反応においては、固定床式、移動床式、流動床式のいずれの反応器も適用でき、反応様式は特に問わないが、好ましいものとしては、構造が簡単な断熱式の固定床反応器が挙げられる。

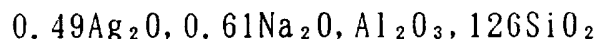
尚、接触環化反応における触媒の再生は、通常空気又は酸素を含むイナータガス中、400～700℃の温度で触媒上のコークを燃焼除去することにより実施することができる。

（発明を実施するための最良の形態）

以下実施例などにより本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

水熱合成後、濾過、水洗、乾燥を行い、空气中 550℃で焼成して調製した ZSM-5 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=126$) を 3.4 N 塩化ナトリウム水溶液 (10 ml/g-ゼオライト) 中で 90℃、3 時間イオン交換し、濾過水洗後 110℃で乾燥して Na⁺型 ZSM-5 を調製した。続いてこの Na⁺型 ZSM-5 を 0.02 N 硝酸銀水溶液 (10 ml/g-ゼオライト) を用いて室温、3 時間イオン交換処理した。水洗、乾燥後、空气中 550℃で焼成して触媒 1 を調製した。尚、この触媒の酸量を液相イオン交換-濾液滴定法により求めた結果は 0.004 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



触媒 1 を用いて、炭化水素転化性能を調べた。石英反応管 (内径 16 mm φ) に 8~16 メッシュに整粒した触媒 2 g を充填し、大気圧下窒素を 100 cc/min 流通させ所定温度まで昇温した。次に窒素流通下において、原料のナフサ (比重 0.684、組成: パラフィン 79.0 重量%、ナフテン 15.0 重量%、芳香族炭化水素 5.9 重量%、オレフィン 0.1 重量%) を 31.3 cc/hr で反応管に供給した。ナフサ供給開始 6 分後の反応生成物を直接ガスクロマトグラフに導入して組成を分析した。680℃に於ける反応結果を第 1 表に示す。

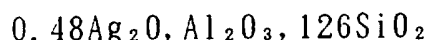
比較例 1

実施例 1 で得られた Na⁺型 ZSM-5 をそのまま触媒 (比較触媒 1) とした他は実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を行った。尚、この触媒の酸量は、0.006 mmol/g であった。結

果を第 1 表に示す。

比較例 2

実施例 1 で用いた Z S M - 5 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 126$) を 1 N 硝酸水溶液 (10 ml/g - ゼオライト) 中で室温、3 時間イオン交換し、濾過水洗後 110°C で乾燥して H^+ 型 Z S M - 5 を調製した。続いてこの H^+ 型 Z S M - 5 を 0.1 N 硝酸銀水溶液 (10 ml/g - ゼオライト) を用いて室温、3 時間イオン交換処理した。水洗、乾燥後、空气中 550°C で焼成して、銀を含む H^+ 型 Z S M - 5 触媒 (比較触媒 2) を調製した。尚、この触媒の酸量は、 0.055 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



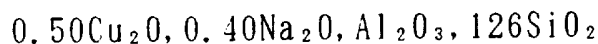
比較触媒 2 を用いて、実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第 1 表に示す。

比較例 3

実施例 1 と同様に、但しゼオライトの代わりに磁器製ラシヒリング (外径 3 mm ϕ 、長さ 3 mm) を充填し、ナフサの熱分解を 680°C の条件にて実施した。結果を第 1 表に示す。

実施例 2

0.02 N 硝酸銀水溶液の代わりに 0.1 N 塩化銅水溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして、銅を含む Na^+ 型 Z S M - 5 ゼオライト触媒を調製した。尚、この触媒の酸量は 0.006 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



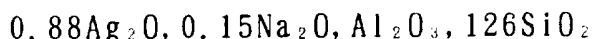
この触媒を用いて、実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を

行った。結果を第 1 表に示す。

第 1 表から Na^+ 型 ZSM-5 ゼオライトは、ほとんどナフサの分解活性を示さないが、これに銀又は銅を導入すると分解活性が飛躍的に向上すること、更にその収率構造は、酸型の ZSM-5 に銀又は銅を導入して得た AgH^+ 型 ZSM-5 とは大幅に異なり、エチレンを主体とした低級オレフィンの選択性が顕著に向上することがわかる。

実施例 3

硝酸銀水溶液の濃度を 0.1 N に変えた他は実施例 1 と同様にして、銀を含む Na^+ 型 ZSM-5 ゼオライト触媒（触媒 2）を調製した。尚、この触媒の酸量は 0.004 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



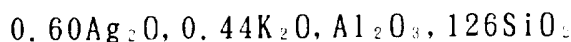
触媒 2 を用いて、反応温度を 660°C に変えた以外は実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を行った。結果を第 2 表に示す。

実施例 4

反応温度を 680°C に変えた以外は実施例 3 と同様にして、ナフサの転化反応を行った。結果を第 2 表に示す。

実施例 5

塩化ナトリウムを塩化カリウムに、硝酸銀水溶液の濃度を 0.1 N に変えた以外は実施例 1 と同様にして、銀を含む K^+ 型 ZSM-5 ゼオライト触媒（触媒 3）を調製した。尚、この触媒の酸量は 0.002 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



触媒 3 を用いて、反応温度を 660°C に変えた以外は実施例 1 と

同様の条件でナフサの転化反応を行った。結果を第2表に示す。

実施例 6

触媒充填量を2 gから3 gに変え、反応温度を680℃とした以外は実施例5と同様の条件でナフサの転化反応を実施した。結果を第2表に示す。

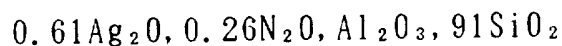
比較例 4

反応温度を790℃とした以外は比較例3と同様の条件でナフサの熱分解を行った。結果を第2表に示す。

第2表に示す通り、本発明の方法によると価値の低いメタン及び重質分(C₉+炭化水素)の収率は熱分解よりも低く抑えながら、有効製品収率(エチレン、プロピレン、C₆₋₈芳香族炭化水素の合計収率)を熱分解よりも大幅に高くすることができ、選択性に優れている。

実施例 7

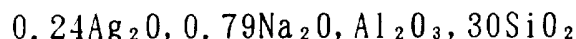
Na⁺型ZSM-5ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃=91)を0.05N硝酸銀水溶液(10 ml/g-ゼオライト)を用いて室温、3時間イオン交換処理した。水洗、乾燥後、空气中550℃で焼成して触媒4を調製した。尚、この触媒の酸量は0.002 mmol/gであった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



実施例1で用いた石英反応管に触媒4を2 gを充填し、大気圧下窒素を100 cc/min流通しながら所定温度まで昇温した。無希釈の条件で反応を行うため窒素の流通を停止してから、実施例2で用いたものと同じの原料のナフサを46.8 cc/hrで反応管に供給した。ナフサ供給開始6分後の反応生成物を分析した。反応結果を第3表に示す。

実施例 8

Na⁺型 ZSM-5 ゼオライト (SiO₂/Al₂O₃=30) を 0.03 N 硝酸銀水溶液 (10 ml/g-ゼオライト) を用いて室温、3 時間イオン交換処理した。水洗、乾燥後、空气中 550 °C で焼成して触媒 5 を調製した。尚、この触媒の酸量は 0.002 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



触媒 5 を用いて、実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を行った。反応結果を第 3 表に示す。

比較例 5

比較例 2 で用いた H⁺型 ZSM-5 を触媒とし、触媒量を 1 g とした他は実施例 7 と同様の条件でナフサの転化反応を行った。結果を表 3 に示す。

比較例 6

実施例 8 で用いた Na⁺型 ZSM-5 ゼオライトを 1 N 硝酸水溶液 (10 ml/g-ゼオライト) を用いて、室温、3 時間イオン交換を行い、H⁺型 ZSM-5 ゼオライトとした。続いて、0.03 N 硝酸銀水溶液 (10 ml/g-ゼオライト) 中で室温、3 時間イオン交換し、比較触媒 3 を調製した。尚、この触媒の酸量は 0.42 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

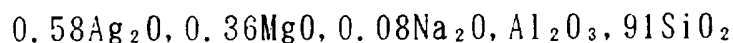


比較触媒 3 を用いて、触媒充填量を 1 g に変えた以外は実施例 1 と同様の条件で、転化反応を実施した結果を第 3 表に示す。

実施例 9

Na⁺型 ZSM-5 ゼオライト (SiO₂/Al₂O₃=91) を 1

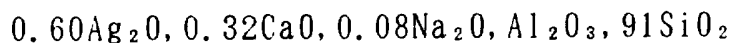
N硝酸マグネシウム水溶液（ 10 ml/g ゼオライト）中で 90°C 、2時間イオン交換し、濾過水洗後 110°C で乾燥して $\text{Mg}^{2+}\text{Na}^+$ 型ZSM-5を調製した。続いてこの $\text{Mg}^{2+}\text{Na}^+$ 型ZSM-5を、 0.1 N 硝酸銀水溶液（ 10 ml/g ゼオライト）を用いて室温、3時間イオン交換処理した。水洗、乾燥後、空气中 550°C で焼成して銀含有 $\text{Mg}^{2+}\text{Na}^+$ 型ZSM-5ゼオライト（触媒6）を調製した。尚、この触媒の酸量は 0.002 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



触媒6を用いて、反応生成物の分析をナフサ供給開始4分後に変えた他は実施例2と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第4表に示す。

実施例10

硝酸マグネシウムを硝酸カルシウムに変えた以外は実施例9と同様にして、銀含有 $\text{Ca}^{2+}\text{Na}^+$ 型ZSM-5ゼオライトを調製した。尚、この触媒の酸量は 0.003 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。

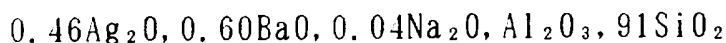


この触媒を用いて、実施例9と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第4表に示す。

実施例11

硝酸マグネシウムを酢酸バリウムに変えた以外は実施例9と同様にして、銀含有 $\text{Ba}^{2+}\text{Na}^+$ 型ZSM-5ゼオライトを調製した。尚、この触媒の酸量は 0.002 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の

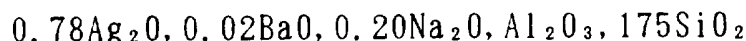
組成を有していた。



この触媒を用いて、実施例 9 と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第 4 表に示す。

実施例 1 2

ZSM-5 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=91$) を ZSM-5 型ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=175$) に変えた以外は実施例 1 1 と同様にして、銀含有 $\text{Ba}^{2+}\text{Na}^+$ 型 ZSM-5 ゼオライトを調製した。尚、この触媒の酸量は 0.002mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



この触媒を用いて、実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第 4 表に示す。

実施例 1 3

H^+ 型 ZSM-5 ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=126$) を 0.006N 硝酸銀水溶液 (10ml/g - ゼオライト) 中で室温、3 時間イオン交換処理した。水洗、乾燥後、空气中 550°C で焼成して、銀を 0.3 重量% 含む触媒を調製した。次に大気圧下窒素を 485cc/min の流量で流し、触媒層の温度を 750°C に設定した。引き続いて純水を 15.6cc/hr の流量で 40 分供給し、 750°C 、水蒸気分圧 0.4atm の条件で 40 分スチーミング処理を行った。スチーミング処理後の触媒の酸量は 0.018mmol/g であった。

この触媒を用いて、実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第 5 表に示す。

実施例 1 4

硝酸銀水溶液の濃度を0.1Nに変えた他は実施例13と同様にして銀を1.3重量%含む触媒を調製した。実施例13と同じ条件でスチーミング処理を行い、処理後の触媒の酸量は0.013 mmol/gであった。

この触媒を用いて、実施例1と同様の条件でナフサの転化反応を行った結果を第5表に示す。

比較例7

実施例13で用いたゼオライトをスチーミング処理をせずそのまま触媒とし、実施例1と同様の条件でナフサの転化反応を行った。結果を第5表に示す。尚、この触媒の酸量は0.118 mmol/gであった。

比較例8

実施例14で用いたゼオライトをスチーミング処理をせずそのまま触媒とし、実施例1と同様の条件でナフサの転化反応を行った。結果を第5表に示す。尚、この触媒の酸量は0.055 mmol/gであった。

実施例15

高温水蒸気による触媒劣化に対する耐性を比較するため以下の実験を行った。実施例3で調製した触媒2と同一の触媒2gを石英反応管に充填し、大気圧下窒素を485 cc/minの流量で流し、触媒層の温度を750℃に設定した。引き続いて純水を15.6 cc/hrの流量で2時間供給し、750℃、水蒸気分圧0.4atmの条件で2時間スチーミング処理を行った。次にこの触媒の反応活性を評価するため実施例1と同様の条件でナフサの転化反応を行い、ナフサ中のn-ペンタンの転化率から下式(1)により1次反応速度定数を求めた。結果を第6表に示す。尚、接触時間の計算には反応器入り出平均の組成を用い、空塔基準で行った。

$$R = \theta^{-1} \times \ln \{ 1 / (1 - y) \} \quad (1)$$

R : ナフサ分解反応速度定数 (sec.⁻¹)

θ : 接触時間 (秒)

y : n-ペンタンの転化率

$$y = (a - b) / a$$

a : ナフサ中の n-ペンタン (重量%)

b : 反応生成物中の n-ペンタン (重量%)

比較例 9

比較例 2 で用いた H⁺型 ZSM-5 ゼオライトを触媒とし、充填量を 4 g, スチーミング処理時間を 40 分とした以外は実施例 15 と同様にして実験を行った。結果を第 6 表に示す。

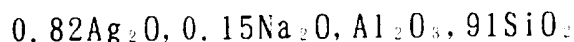
比較例 10

比較例 2 で用いた比較触媒 2 を触媒とした以外は実施例 15 と同様の条件で実験を行った。結果を第 6 表に示す。

第 6 表に示すとおり、比較例 8 で用いた酸型のゼオライトは、高温水蒸気に接すると短時間で活性が著しく低下するのに対して、本発明の触媒は活性低下が極めて小さく安定である。また本発明の触媒は、酸型のゼオライトに銀を含有させた触媒 (比較触媒 2) に対しても耐劣化性が更に大きく向上している。

実施例 16

硝酸銀水溶液の濃度を 0.1 N に変えた他は実施例 7 と同様にして、銀含有 Na⁺型 ZSM-5 ゼオライト触媒 (触媒 7) を調製した。この触媒の酸量は 0.002 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



触媒 7 を用い、実施例 1 と同様の条件でナフサの転化反応を 6 分

間行った。次に反応管内に滞留する反応ガスを窒素 $100\text{ cc}/\text{min}$ で2分間置換した後、 $100\text{ cc}/\text{min}$ の空気を10分間流通させ、ナフサの転化反応によって触媒上に蓄積したコークを燃焼除去した。さらに空気及びコーク燃焼によって生成したガスを置換するため、窒素を $100\text{ cc}/\text{min}$ を2分間流通させた。ナフサ転化反応から2回目の窒素流通までを1サイクルとし、これを264サイクル繰り返した。1サイクル目及び264サイクル目の結果を第7表に示す。

尚、1次反応速度定数は式(1)においてn-ペンタンの値をナフサ中の $C_5 \sim C_8$ の、パラフィン、ナフテン、オレフィンの全体の値に置き換えることにより求めた。

比較例11

比較例2で用いたH⁺型ZSM-5ゼオライトを触媒とし、実施例16と同様の条件で238サイクル回繰り返した。7サイクル目及び238サイクル目の結果を表7に示す。

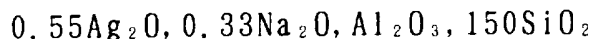
第7表に示す通り、本発明の方法によるとナフサ転化反応、再生操作を繰り返し実施しても、触媒の劣化が見られず、且つ有効製品収率及び選択性を維持できる。

実施例17

Na⁺型ZSM-5ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 73$) を0.05N硝酸銀水溶液 ($10\text{ ml}/\text{g}$ -ゼオライト) 中で室温、3時間イオン交換処理し、水洗、乾燥した。この触媒3Kgに日産化学工業社製スノーテックス10kg (シリカ3Kg) を加え、スプレードライヤーによりシリカ50重量%を含む平均直径65ミクロンの触媒を得た。

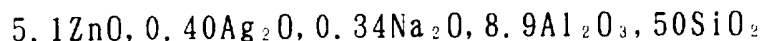
この触媒2.5gを反応器に充填し、サンプリング時間を4.5分にした以外は、実施例7と同様の条件でナフサの転化反応を行っ

た。その結果を第8表に示す。尚、この触媒のゼオライト1gあたりの酸量は0.005 mmol/gであった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



実施例18

Na⁺型ZSM-5ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃ = 50) 80重量部及びγ-アルミナ20重量を混練後、押し出し成型を実施し、直径1.6 mm、長さ4~6 mmに成型した。次いで、120℃、4時間乾燥後、500℃、3時間焼成し、ZSM-5ゼオライト成型触媒を得た。この触媒を0.1N硝酸銀水溶液(10 ml/g-ゼオライト)中で室温、3時間イオン交換処理し、水洗、乾燥した。尚、この時点での触媒のゼオライトの酸量は0.005 mmol/gであった。その後、この触媒に3N硝酸亜鉛水溶液(0.5 ml/g-ゼオライト)を含浸、焼成し、亜鉛を含むZSM-5ゼオライト成形触媒(触媒8)を得た。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



触媒8をステンレス製直径1インチの反応管に100g充填し、5 Kg/cm² Gの加圧下、触媒層の温度を650℃に昇温し、水蒸気分圧0.8 atmの条件で5時間スチーミング処理を行った。その後、原料炭化水素(プロパン0.1重量%、プロピレン0.2重量%、ブタン類7.7重量%、ブテン類32.0重量%、ペンタン類45.7重量%、ペンテン類14.3重量%)を280 g/Hrで反応管に供給し、炭化水素転化反応を行った。原料供給開始4時間後、40時間後の反応結果を第9表に示す。

比較例12

H⁺型 ZSM-5 ゼオライト (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 60 重量部、 γ -アルミナ 15 重量部及び硝酸亜鉛 25 重量部を混練後、押し出し成型を実施し、直径 1.6 mm, 長さ 4 ~ 6 mm に成型した。次いで、120 °C、4 時間乾燥後、500 °C、3 時間焼成し、亜鉛を含む ZSM-5 ゼオライト成型触媒 (比較触媒 4) を得た。尚この触媒のゼオライト 1 g あたりの酸量は 0.24 mmol/g であった。化学分析の結果、その組成は無水ベースにおける酸化物のモル比で表して次の組成を有していた。



この触媒を用いて、実施例 18 と同様の条件でスチーミング処理、炭化水素転化反応を行った。その結果を第 9 表に示す。

表 9 に示すように、本発明の方法によると長時間にわたって高い選択性を維持できる。

実施例 19

触媒 8 を石英反応管に 4 g 充填し、大気圧下窒素を 143 cc/min の流量で流し、触媒層の温度を 650 °C に設定した。引き続いて純水を 27.6 cc/min の流量で 5 時間供給し、650 °C、水蒸気分圧 0.8 atm の条件で 5 時間スチーミング処理を行った。スチーミング処理終了後、所定温度まで昇温、窒素の流通を停止してから、原料の n-ヘキサンを 23.4 cc/hr で反応器に供給した。n-ヘキサン供給開始 30 分後の反応生成物を直接ガスクロマトグラフに導入して組成を分析した。

100 cc/min の空気を流通して触媒上のコークを燃焼させた後、再度上記スチーミング操作、n-ヘキサン転化反応を行った。その結果を表 10 に示す。

比較例 13

比較触媒 4 を用いた以外は実施例 19 と同様の条件で実験を行っ

た。その結果を第 10 表に示す。

第 10 表に示すように、本発明の触媒は、高活性を示し、且つ高温水蒸気による触媒劣化も小さく抑えられる。

（産業上の利用分野）

以上の如き、本発明によれば、エチレンを主成分とする低級オレフィンと単環芳香族炭化水素とをバランス良く且つ高収率に得ることが可能で、しかも高温水蒸気による劣化が少なく安定な炭化水素転化触媒が提供される。従って本発明は、石油化学工業、石油精製に広く利用することができ、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィンや芳香族化合物、高オクタン価ガソリンの製造に有効に利用できる。

第1表

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2
ゼオライト	AgNa型	Na型	AgH型	熱分解	CuNa型
酸量 (mmol/g)	0.004	0.006	0.055	—	0.006
炭化水素原料	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ
反応温度 (°C)	680	680	680	680	680
収率 (重量%)					
水素	1.2	0.2	4.3	0.1	1.6
メタン	9.3	3.2	8.4	2.6	8.5
エチレン	22.8	6.1	14.6	5.1	17.8
プロピレン	19.5	6.5	8.9	5.6	16.1
ブテン	5.4	4.6	1.5	4.1	4.0
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	19.8	9.7	45.0	8.9	28.4
C ₉₊ 炭化水素	1.5	1.4	5.5	1.3	1.9
C ₆₋₉ 芳香族炭化水素	20.5	11.0	45.9	10.1	29.3
C ₂₋₄ オレフィン	47.7	17.2	25.0	14.8	37.9

第2表

	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 4
ゼオライト	AgNa型	AgNa型	AgK型	AgK型	熱分解
酸量 (mmol/g)	0.004	0.004	0.002	0.002	—
炭化水素原料	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ
反応温度 (°C)	660	680	660	680	790
触媒充填量 (g)	2.0	2.0	2.0	3.0	—
収率 (重量%)					
水素	1.5	1.2	1.2	1.5	0.8
メタン	9.5	9.4	7.4	9.5	13.5
エチレン	22.8	24.1	21.3	24.9	24.6
プロピレン	17.2	18.1	20.3	17.4	16.7
ブテン	4.4	4.9	6.2	4.0	6.2
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	23.9	21.2	18.4	22.7	12.1
C ₉₊ 炭化水素	1.7	1.4	1.5	2.1	2.7
C ₂₋₃ オレフィン+ C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	63.9	63.4	60.0	65.0	53.4

第3表

	実施例7	実施例8	比較例5	比較例6
ゼオライト	AgNa型	AgNa型	H型	AgH 型
炭化水素原料	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ
酸量 (mmol/g)	0.002	0.002	0.096	0.42
反応温度 (°C)	680	680	680	680
触媒充填量 (g)	2.0	2.0	1.0	1.0
収率 (重量%)				
水素	1.0	1.3	1.5	3.1
メタン	10.3	11.4	10.3	11.8
エチレン	25.2	20.8	20.1	12.8
プロピレン	17.9	17.1	14.8	9.5
ブテン	2.2	4.5	3.4	2.6
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	24.5	23.7	30.4	35.1
C ₉₊ 炭化水素	2.8	2.9	3.6	6.9
C ₆₋₉ 芳香族炭化水素	26.7	24.4	32.7	36.4
C ₂₋₄ オレフィン	45.2	42.4	38.2	25.0

第4表

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ゼオライト	AgMgNa型	AgCaNa型	AgBaNa型	AgBaNa型
酸量 (mmol/g)	0.002	0.003	0.002	0.002
炭化水素原料	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ
反応温度 (°C)	680	680	680	680
触媒充填量 (g)	2.0	2.0	2.0	2.0
収率 (重量%)				
水素	1.1	1.2	1.0	1.3
メタン	7.0	7.3	6.9	8.1
エチレン	21.9	22.4	22.1	21.1
プロピレン	21.0	20.6	22.6	20.1
ブテン	5.7	5.4	6.3	5.5
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	21.7	21.9	18.4	22.0
C ₉₊ 炭化水素	2.2	2.2	1.9	1.3
C ₆₋₉ 芳香族炭化水素	23.1	23.2	19.7	22.7
C ₂₋₄ オレフィン	48.6	48.4	50.9	46.7

第5表

	実施例13	実施例14	比較例7	比較例8
銀担持量 (重量%)	0.3	1.3	0.3	1.3
酸量 (mmol/g)	0.018	0.013	0.118	0.055
炭化水素原料	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ
反応温度 (°C)	680	680	680	680
収率 (重量%)				
水素	1.8	2.1	4.1	4.3
メタン	10.1	12.5	10.2	8.4
エチレン	22.3	23.5	16.7	14.6
プロピレン	18.1	13.3	8.2	8.9
ブテン	4.5	2.5	1.0	1.5
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	27.4	32.7	42.9	45.0
C ₉₊ 炭化水素	1.0	1.3	5.8	5.5
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	27.9	33.2	43.8	45.9
C ₂₋₄ オレフィン	44.9	39.3	25.9	25.0

第6表

	実施例15		比較例9		比較例10	
触媒	AgNaZSM-5		HZSM-5		AgHZSM-5	
スチーミング条件						
温度 (°C)	750		750		750	
水蒸気分圧 (気圧)	0.4		0.4		0.4	
処理時間 (分)	120		40		120	
反応条件	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
触媒量 (g)	2.0	2.0	2.0	4.0	2.0	2.0
温度 (°C)	685	677	682	672	683	692
接触時間 (秒)	0.24	0.24	0.24	0.49	0.24	0.24
n-ペンタン転化率 (%)	97.5	95.5	98.6	81.2	96.0	91.9
反応速度定数* (秒 ⁻¹)	14.6	13.2	17.6	3.7	13.2	9.1
(相対値)	(100)	(90)	(100)	(21)	(100)	(69)

* 680°C温度補正值 (活性化エネルギー: 22 kcal/mol)

第7表

	実施例 16		比較例 11	
触媒	A g N a 型		H 型	
酸量 (mmol/g)	0. 0 0 2		0. 0 9 6	
サイクル数	1	2 6 4	7	2 3 8
炭化水素原料	ナフサ	ナフサ	ナフサ	ナフサ
反応温度 (°C)	6 7 9	6 8 5	6 7 4	6 8 7
収率 (重量%)				
水素	1. 3	1. 5	1. 3	1. 2
メタン	9. 4	9. 8	10. 1	9. 3
エチレン	21. 6	21. 4	20. 7	19. 4
プロピレン	18. 3	18. 5	16. 2	20. 3
ブテン	4. 8	4. 9	4. 3	6. 4
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	26. 7	29. 3	28. 8	24. 5
C ₉₊ 炭化水素	2. 3	1. 9	2. 2	1. 5
C ₂₋₄ オレフィン+	66. 6	69. 2	65. 7	64. 2
C ₆₋₉ 芳香族炭化水素				
C ₅₋₈ PNO転化率(%)	94. 9	95. 9	94. 9	91. 0
反応速度定数*	12. 4	12. 5	13. 2	9. 2
(秒 ⁻¹) (相対値)	(100)	(100)	(100)	(70)

* 680°C温度補正值 (活性化エネルギー: 22 kcal/mol)

C₅₋₈PNO: C₅₋₈ の、パラフィン、ナフテン、オレフィン

第8表

	実施例17
ゼオライト	AgNa型ZSM-5/SiO ₂
酸量 (mmol/g)	0.005
炭化水素原料	ナフサ
反応温度 (°C)	675
触媒充填量 (g)	2.5
収率 (重量%)	
水素	0.8
メタン	8.6
エチレン	22.6
プロピレン	18.2
ブテン	5.2
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	23.5
C ₉₊ 炭化水素	2.9
C ₆₋₉ 芳香族炭化水素	25.1
C ₂₋₄ オレフィン	46.0

第9表

	実施例18		比較例12	
酸量 (mmol/g)	0.005		0.24	
反応時間 (h r.)	4	40	4	41
反応温度 (°C)	517	517	517	517
反応圧力 (kg/cm ² G)	5.0	5.0	5.0	5.0
WHSV (h r ⁻¹)	2.81	2.81	2.81	2.81
収率 (重量%)				
水素	1.7	1.5	1.3	1.4
非芳香族炭化水素	45.4	46.2	53.6	54.7
C ₆₋₈ 芳香族炭化水素	46.9	43.8	38.5	37.9
C ₉₊ 芳香族炭化水素	6.0	6.9	6.6	6.0
芳香族炭化水素収率	52.9	50.7	45.1	44.0

第10表

	実施例19		比較例13	
酸量 (mmol/g)	0.005		0.24	
スチーミング処理時間(hr)	5	10	5	10
反応温度 (°C)	528	528	531	530
n-ヘキサン転化率(%)	82.2	77.7	57.2	41.4
収率(重量%)				
C ₆₋₉ 芳香族炭化水素	33.8	30.9	17.0	11.1
反応速度定数*	0.86	0.77	0.40	0.24
(秒 ⁻¹) (相対値)	(100)	(90)	(100)	(60)

* 530°C温度補正值(活性化エネルギー: 22 kcal/mol)

請求の範囲

1. $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 20 以上で、1 種又は 2 種以上の周期律表第 I b 族に属する金属を有する、実質的にプロトンを含まない中間細孔径ゼオライトからなる炭化水素転化触媒。
2. 中間細孔径ゼオライトがアルカリ金属イオン型及び／又はアルカリ土類金属イオン型である請求の範囲第 1 項の炭化水素転化触媒。
3. 周期律表第 I b 族に属する金属が銀である請求の範囲第 1 項の炭化水素転化触媒。
4. 周期律表第 I b 族に属する金属が銀である請求の範囲第 2 項の炭化水素転化触媒。
5. ゼオライトが ZSM-5 である請求の範囲第 1 項の炭化水素転化触媒。
6. ゼオライトが ZSM-5 である請求の範囲第 2 項の炭化水素転化触媒。
7. ゼオライトが ZSM-5 である請求の範囲第 3 項の炭化水素転化触媒。
8. ゼオライトが ZSM-5 である請求の範囲第 4 項の炭化水素転化触媒。

9. 請求の範囲第1項から第8項のいずれかの触媒を、1種又は2種以上の炭化水素を含む原料と550～750℃の温度で接触させる低級オレフィン及び単環芳香族炭化水素の製造方法。

10. 周期律表第IIb族、IIIb族及びVIII族に属する金属及びそれらの化合物からなる群より選ばれる少なくとも一つを含有する請求の範囲第1項から第8項のいずれかの炭化水素転化触媒。

11. 請求の範囲第10項の触媒を1種又は2種以上の炭化水素を含む原料と、気相650℃以下の温度で接触させる芳香族炭化水素の製造方法。

12. $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20～500である請求の範囲第1項から第8項のいずれかの炭化水素転化触媒。

13. ゼオライトに対する第Ib族に属する金属の含有量が0.1～10重量%である請求の範囲第1項から第8項のいずれかの炭化水素転化触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B01J29/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ B01J29/46

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1995

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-157353, A (Mobil Oil Corp.), July 17, 1986 (17. 07. 86), Claim, line 7, lower left column to line 2, lower right column, page 7 & EP, 186398, A	1, 5, 12, 13
A	JP, 5-139724, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), June 8, 1993 (08. 06. 93), Claim (Family: none)	1-8, 10, 12, 13
A	JP, 4-17165, B2 (Research Association For Utilization of Light Oil), March 25, 1992 (25. 03. 92), Claim (Family: none)	9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
December 15, 1995 (15. 12. 95)

Date of mailing of the international search report
January 16, 1996 (16. 01. 96)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁴ B 01 J 29/46

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.⁴ B 01 J 29/46

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	1926-1995年
日本国公開実用新案公報	1971-1995年
日本国登録実用新案公報	1994-1995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	JP, 61-157353, A (モービル オイル コーポレーション), 17. 7月. 1986 (17. 07. 86), 特許請求の範囲, 第7頁左下欄第7行-右下欄第2行 & EP, 186398, A	1, 5, 12, 13
A	JP, 5-139724, A (出光興産株式会社), 8. 6月. 1993 (08. 06. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8, 10, 12, 13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 12. 95

国際調査報告の発送日

16.01.96

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

関 美 祝

⑤

4 D 9 0 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線

3421

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-17165, B2 (軽質留分新用途開発技術 研究組合), 25. 3月. 1992 (25. 03. 92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	9, 11