

明 細 書

発明の名称：

変性アルミノシリケートの製造方法、変性アルミノシリケートを含む触媒の製造方法、該触媒を用いた芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法、及び変性アルミノシリケート

技術分野

[0001] 本発明は、変性アルミノシリケートの製造方法、変性アルミノシリケートを含む触媒の製造方法、該触媒を用いた芳香族ジヒドロキシド化合物の製造方法、及び変性アルミノシリケートに関する。

背景技術

[0002] 芳香族ジヒドロキシド化合物は、種々の有機合成中間体または原料物質として重要であり、還元剤、ゴム薬、染料、医薬、農薬、重合禁止剤、酸化抑制剤等の分野に利用される。

[0003] フェノール類を過酸化水素と反応させて得られる芳香族ジヒドロキシド化合物は、例えばハイドロキノンやカテコールなどであり、製造方法によりハイドロキノンとカテコールの生成比が異なる。近年、ハイドロキノンとカテコールの需要バランスから、特にハイドロキノンを高選択的に製造する方法が切望されている。

[0004] フェノール類を過酸化水素と反応させて芳香族ジヒドロキシド化合物を製造するために、結晶性多孔質シリケートの一つであるチタノシリケートを触媒として使用する方法が開示されている（例えば特許文献1、特許文献2）。また、特許文献3は、酸処理したアルミノシリケートを気相の塩化チタンやチタンアルコキシドで処理して得られるチタノシリケートを開示している。

[0005] また、特許文献4は、アルミノシリケートの鑄型原料、アルミニウム源、チタン源、ケイ素源、ヨウ化物、水とともに混合してゲルを調製し、これを加熱して結晶化させた後、焼成して得られるチタノシリケートの製造方法を

開示している。

- [0006] 本発明者らは、アルミノシリケート化合物と液状のハロゲン化チタン化合物とを接触させてアルミノチタノシリケートを製造する方法を開示している（特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許4 2 5 4 0 0 9号公報
特許文献2：国際特許公開2 0 1 5 / 0 4 1 1 3 7号公報
特許文献3：特開2 0 0 8 - 0 5 0 1 8 6号公報
特許文献4：特開2 0 1 7 - 0 5 7 1 2 6号公報
特許文献5：国際特許公開2 0 1 9 / 2 2 5 5 4 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 前記特許文献5で得られるアルミノチタノシリケートは、芳香族ジヒドロキシド化合物製造用の優れた触媒となり得ることが示唆されている。中でも四塩化チタンを用いてチタン源を導入したアルミノチタノシリケートが、特に高い選択率で芳香族ジヒドロキシド化合物を与えることが開示されている。また、本発明者のX線結晶構造解析（X線回折（XRD）図）によれば、前記アルミノチタノシリケートは、 $23 \sim 24^\circ$ に最大ピークを示す化合物である。
- [0009] 本発明者らの検討によれば、中間原料として使用するゲル状のシリカ中に塊状の固形物が発生する場合がある事が分かってきた。このような固形物の存在は、工業的な観点では、次工程の水熱合成用の反応装置（例えば、オートクレーブ）に移送する際に、安定的、定量的な内容物の移送に支障が生じたり、固体故の後工程での反応性の低下等が発生する可能性がある。この為、安定生産の観点では不利となる場合がある。前記固形物を粉碎すれば、実質的に前記問題は解決するが、前記粉碎を行うには、特殊な装置を必要とする

等の固定費増や、製造速度の低下を招き、工業的に生産するには、製造工程が煩雑になる場合がある。

- [0010] 本発明は、従来よりも工業的に有利な条件で、例えばフェノール類と過酸化水素等との反応によりハイドロキノン類を好ましくはより高選択的、高収率で製造できる、アルミノチタノシリケート等の変性アルミノシリケートの製造方法を提供することを課題としている。また、より工業的に有利な条件で、安定的に例えばフェノール類と過酸化水素等との反応によりハイドロキノン類を高選択的に製造できる触媒及び同触媒を用いた芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法、及び変性アルミノシリケートを提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは、前記課題に対し検討を行った結果、水を含むゾル状態のシリカ等のシリケート源と、ゼオライトなどのアルミニウム源とをゾル状態で接触させ、しかる後に、水とシリカのモル比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$) (以下、「HMR」と称することがある) を制御した結果、前記HMR値が前記固体物の性能に大きく影響することを見出した。前記HMR値を特定の範囲に制御する工程を設けることで、ゲルよりも流動性により優れたゾル状態からでも効率的に好適なアルミノシリケートを製造できることを見出した。また、このアルミノシリケートは、酸処理工程やチタン化合物の様な遷移金属化合物との接触処理工程を経て、ハイドロキノン類を極めて高い選択率で製造できるアルミノチタノシリケート等の変性アルミノシリケートとなり得ることを見出し、本発明を完成した。

- [0012] すなわち、本発明は以下の[1]～[10]に記載の事項を含む。

[1] 水を含むゾル状のシリカと、アルミニウムと酸素とを含有する金属化合物(AL)とを接触させた液を調製し、

前記液中の、水とシリカとのモル比 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: HMR) が0.1～8.0の範囲であるアルミノシリケートを得る第1工程と、

前記第1工程で得られたアルミノシリケートを酸で処理する第2工程と、

前記第2工程で得られた処理物を550℃～850℃で一次焼成する第3工程と、

前記第3工程で得られた焼成物と、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素を含む液体とを接触させた後、乾燥及び二次焼成を行う第4工程とを含む、変性アルミノシリケートの製造方法。

[2] 前記HMRが、3.0～6.6の範囲である、[1]に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。

[3] 前記アルミニウムと酸素とを含有する金属化合物(AL)が、ゼオライトである[1]または[2]に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。

[4] 前記第1工程において、水の一部を除去する工程を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の変性アルミノシリケートの製造方法。

[5] 前記第1工程が、水を含むゾル状のシリカと、ゼオライトとを接触させた液を調製後、前記液中の水の一部を除去して、水とシリカとのモル比($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$:HMR)が0.1～8.0の範囲であるアルミノシリケートを得る、[1]に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。

[6] [1]～[4]のいずれかに記載の変性アルミノシリケートを含む芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用触媒の製造方法。

[7] [5]に記載の変性アルミノシリケートを含む芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用触媒の製造方法。

[8] [6]に記載の触媒の存在下に芳香族ヒドロキシドとハイドロパーオキシドとを反応させる工程を含む、芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法。

[9] [7]に記載の触媒の存在下に芳香族ヒドロキシドとハイドロパーオキシドとを反応させる工程を含む、芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法。

[10] 紫外可視吸収スペクトルの210nmの吸光度(A[210])に対する紫外可視吸収スペクトルの300nmの吸光度(A[300])の

比 ($A[300]/A[210]$) が 0.045 以上、0.070 以下となる変性アルミノシリケート。

発明の効果

[0013] 前記変性アルミノシリケートの製造方法によれば、例えば水を含むゲル状のシリカを加熱することで得られるゾル状のシリカを用いても、工業的に有用なアルミノシリケートを効率的に得られることが一つの特徴である。この様に、水を含むゾル状のシリカであってもアルミニウム源であるゼオライト（アルミニウム含有化合物結晶）を代表例とするアルミニウムと酸素とを含有する金属化合物（AL）と接触させた後、原料の一部である水とシリカとの比率を特定の範囲に制御して製造すれば、例えば後述するアルミノチタノシリケート等の生産に好適なアルミノシリケートを効率的に生産することができる。また、前記アルミノシリケートは、X線回折図で決定される特定の構造を有するアルミノシリケートであることが好ましい。また、前記アルミノシリケートは、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素を含む液体、例えばチタン源の水溶液とマイルドな条件で接触させても、芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造に適した触媒に用いるアルミノチタノシリケートを得ることができる。また、このようなアルミノチタノシリケートは、特定の要件を満たす紫外可視光スペクトル（UV-Vis）を示す場合がある。この為、本発明は工業的に重要な意味を持つ。また、前記製造方法で製造された変性アルミノシリケートを用いることで、例えばフェノール類と過酸化水素を反応させて芳香族ジヒドロキシド化合物、例えばハイドロキノンを高選択的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 図1は、実施例1～3、及び比較例1で得られたアルミノシリケートのX線回折図を示したチャートである。

[図2] 図2は、実施例4～8で得られたアルミノシリケートのX線回折図を示したチャートである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係る実施の形態について詳細に説明する。

＜アルミノシリケートの製造方法＞

本発明の変性アルミノシリケートの製造方法は、水を含むゾル状のシリカと、アルミニウムと酸素とを含有する金属化合物（AL）、好ましくはゼオライトとを接触させた液を調製し、水とシリカとのモル比（ H_2O/SiO_2 ：HMR）が0.1～8.0の範囲であるアルミノシリケートを得る第1工程と、

前記第1工程で得られたアルミノシリケートを酸で処理する第2工程と、
前記第2工程で得られたアルミノシリケートを550℃～850℃で一次焼成する第3工程と、

前記第3工程で得られた焼成物と、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素を含む液体とを接触させた後、乾燥及び二次焼成を行う第4工程とを含む。

[0016] [ゾル状のシリカ]

本発明に用いられる水を含むゾル状のシリカ（以下、水を含むゾル状のシリカを、単に「ゾル状のシリカ」と略す）は、公知のものを制限なく使用することができる。前記ゾル状のシリカは、好ましくは四級アンモニウム塩などの含窒素化合物や公知のアルカリ源と、市販のコロイダルシリカなどのシリカ源とを接触させ、適宜加熱や攪拌を併用することで得ることができる。

[0017] 前記四級アンモニウム塩として具体的には、窒素原子1モルに対して炭素原子数が1～10の炭化水素基等の置換基を4モル含むアンモニウムイオン（陽イオン）と、ヒドロキシイオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロイオン等の陰イオンとを含む塩を挙げることができる。前記炭化水素基としてより好ましくは炭素原子数が1～8、さらに好ましくは1～6、特に好ましくは1～4の炭化水素基である。一方、陰イオンとしてはヒドロキシイオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンがより好ましく、ヒドロキシイオンがさらに好ましい。この様な四級アンモニウム塩として、より具体的には、例えば、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブ

チルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムブロミド、ビスー１，６－（トリプロピルアンモニウム）ヘキサメチレンジオダイド等を挙げることができる。特に好ましくはジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシドである。

[0018] この様な四級アンモニウム塩は、有機構造規定剤と言われることがあり、シリカやアルミノシリケートの高次構造を制御する機能を持つことがある。

[0019] 本発明においては、前記シリカと前記四級アンモニウム塩との比は、ケイ素原子／窒素原子モル比で１．５～１０の範囲が好ましい。前記比のより好ましい下限値は１．７、さらに好ましくは１．９、特に好ましくは２．０である。一方、前記比のより好ましい上限値は９、さらに好ましくは８、特に好ましくは７である。

[0020] 後述する種晶を用いない態様の場合、前記ケイ素原子／窒素原子モル比は、前記範囲よりもやや高めの範囲が好ましい場合があり、その好ましい下限値は２．５、より好ましくは３．０、さらに好ましくは３．６、特に好ましくは３．７である。

[0021] 本発明においては、前記ゾル状のシリカの水とシリカとのモル比は、８．０を超える値であることが好ましい。

[0022] 前記水は、例えば市販のコロイダルシリカに含まれる水、後述する有機構造規定剤やアルカリ源に含まれる水、追加添加するなどの方法で併用する純水などを好ましい例として挙げることができる。勿論、水であれば前記以外の態様であってもよい。

[0023] また、前記ゾル状のシリカ製造時の温度は、比較的高い温度とすることが好ましい。この様な温度としては、好ましくは４０℃以上、より好ましくは５０℃以上、さらに好ましくは６０℃以上、特に好ましくは７０℃以上である。一方、好ましい上限の温度としては１００℃、より好ましくは９５℃、さらに好ましくは９２℃、特に好ましくは９０℃である。

[0024] ここで、前記第１工程で、ゾル状のシリカと前記金属化合物（ＡＬ）とを接触させた液を調製し、水とシリカとのモル比（ $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ ：HMR）を

0.1～8.0の範囲に制御することが本発明の特徴である。前記の制御方法としては、ゾル状のシリカと前記金属化合物（AL）とを含む液中の水の一部を除去する工程を含むことが好ましい。

[0025] 前記HMRの好ましい下限値は1.0であり、より好ましくは2.0であり、さらに好ましくは3.0であり、特に好ましくは3.6である。一方、好ましいHMRの上限値は7.5あり、より好ましくは7.0であり、さらに好ましくは6.6であり、特に好ましくは6.2であり、殊に好ましくは5.8である。前記HMRが低過ぎる場合、得られる固体が、後述する第2工程（酸処理によるアルミニウムの部分除去など）、及び第3工程（遷移金属化合物との接触による遷移金属の導入等）において、十分な効果が得られないことがある。前記HMRが8.0を超えると、反応率の低下などに起因して前記好適な構成を有するアルミノシリケートが得られなくなることがある。

[0026] 工業的には各種工程は複数の反応器を用いて実施され、反応器間の内容物の移動は配管経由で行うことが好ましい。よって、各種反応物は液状、溶液、スラリー等の液相の他、流動性を有する粒子状であることが好ましい。従来、特許文献5の方法ではゲル状のシリカを原料として用いていたが、シリカ原料としてゾル状のシリカを使用できれば前記観点で好適である。

[0027] 一方、そのようなシリカを用いると前記金属化合物（AL）との反応が不十分になる可能性、ならびに好ましく併用される構造規定剤の効果及び後述する種晶の効果が得られなくなる可能性が考えられた。しかしながら、本発明では前記の様にゾル状のシリカと前記金属化合物（AL）とを接触させた段階でのHMRが特定の範囲を満たす条件とすることで、後述する触媒の好適な原料となるアルミノシリケートが得られることを本発明者は見出した。

[0028] 本発明にかかる後述するような特定の構成を有するアルミノシリケートを得る為の製造方法においては、恐らく、そのHMR値によって得られるアルミノシリケートの細孔の形状、数等が影響を受け易く、その結果、後述する第2工程、第3工程での反応の状態、及び生成物の態様に影響する為ではな

いかと考えられる。この為、前記の様な数値範囲に制御することが重要なのであろうと本発明者らは考えている。

[0029] 前記の様にHMRを制御する効果は前記した通りであり、また、第2工程及び第3工程に大きく影響することもある。

[0030] 〔第1工程〕

第1工程は、ケイ素源であるゾル状のシリカと、アルミニウム源である前記金属化合物（AL）と接触させた液を調製し、HMRが0.1～8.0の範囲であるアルミノシリケートを製造する工程である。前記金属化合物（AL）としては、各種酸化アルミニウム、アルミニウムを含む複合金属酸化物等、公知の金属酸化物を挙げることができる。より具体的な好ましい例としては、アルミノシリケートを挙げることができ、特にゼオライトが好ましい。前記ゼオライトとしては、FAU型ゼオライト及びMSE型ゼオライトが好ましく、FAU型ゼオライトがより好ましい。この際、予めMSE型構造を有する様なアルミノシリケート結晶（A）とゾル状のシリカとを接触させる工程を含むことが好ましい。また、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩を例示することもできる。

[0031] この第1工程で得られるアルミノシリケート及び前記アルミノシリケート結晶（A）は、多孔質であることが好ましい。以下、結晶性かつ多孔質であるアルミノシリケートを単に結晶性多孔質アルミノシリケートと称する。

[0032] 前記MSE型アルミノシリケート（A）は、後述するアルミノシリケートを製造する際の所謂「種晶」と呼ばれる結晶と考えて差し支えない。前記の様な構造を有する結晶を用いることで、後述する芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造に好適な触媒の原料となる変性アルミノシリケートを得る上で有利であることがある。一方、製造条件によっては種晶を用いない場合が好ましい場合もある。

[0033] 本発明に用いられる種晶物質は、前記構造を有するものであれば、特に制限はないが、前記の通り、国際ゼオライト学会（International Zeolite Association）

l Zeolite Association) の構造コードにおいて、MSE型の構造（以下、「MSE骨格」と称す）を有する結晶性多孔質アルミノシリケートが好ましく、UZM-35、MCM-68、YNU-3等が特に好ましい。

[0034] 前記MSE骨格を有する結晶性多孔質アルミノシリケートは、ケイ素を中心に4つの頂点に酸素が配置した SiO_4 の四面体と、中心のケイ素の代わりにチタンが配置した TiO_4 の四面体とが規則的に三次元結合した部分を有し、任意の割合で該四面体のユニットが10個からなる10員環構造、及び前記四面体のユニットが12個からなる12員環構造を有する3次元細孔構造を有する。

[0035] 本発明の第1工程は、例えば、公知のコロイダルシリカの様な公知のケイ素源と、前記金属化合物（AL）、好ましくはゼオライトの様なアルミニウム源と、四級アンモニウム塩（好ましくはジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシドの様な有機構造規定剤）と、公知のアルカリ源とを接触させ、攪拌して加熱する方法により行うことができる。尚、前記ケイ素源、四級アンモニウム塩、アルカリ源は、前記ゾル由来の物を含むことができる。

[0036] 前記シリカ源として、ゲル状のシリカを用いる方法が知られているが、前記の通り、ゲル状のシリカは固体状となり、例えば反応効率などの観点から後述する第2工程、第3工程での効果を得にくい場合がある。また流動性の観点から生産性の低下の可能性も考えられる。

[0037] 本発明ではゾル状のシリカと前記金属化合物（AL）、好ましくはゼオライトなどのアルミニウム含有化合物とを接触させて接触物を得た後に、水とシリカとのモル比（HMR）が特定の範囲であることを特徴とする。前記の通り、この様なHMRである状態を経て得られるアルミノシリケートを使用すると、後述するアルミノチタノシリケート等の変性アルミノシリケート、及び触媒を製造すると、好適なものが得られることを本発明者らは見出した。この様なHMRの範囲にする方法は、公知のあらゆる方法を適用できる。例えば、前記接触物を加熱、減圧にして水を除去する方法を挙げることがで

きる。その他、吸水剤と接触させて水を除去する方法、より具体的には吸水剤を充填した固定床に前記接触物を通過させる方法も例示できる。前記の中では、加熱、減圧、及びその両方を組み合わせる方法が好適である。

本発明では、前記の第1工程で、液中の水の一部を除去する工程を含むことが好ましい。

[0038] 尚、HMR値の特定は、公知のあらゆる含水率測定法を用いて特定することができる他、反応工程時のマテリアルバランス関連データから算出することもできる。

[0039] 前記の様に特定の状態で、特定のHMRの範囲となる工程を設けることで、効率よくアルミノチタノシリケート等の変性アルミノシリケート及び触媒の原料として好適なアルミノシリケートを製造することができる。

[0040] 前記の様なHMRの範囲の状態にするために、ゾル状のシリカと前記金属化合物（AL）、好ましくはゼオライトとの接触させる段階での温度は、好ましくは前記ゾル状のシリカ製造時の好ましい温度範囲と同様、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上、特に好ましくは70℃以上である。一方、好ましい上限の温度としては100℃、より好ましくは95℃、さらに好ましくは92℃、特に好ましくは90℃である。

[0041] 次いで、前記ゾル状のシリカ、前記金属化合物（AL）、好ましくはゼオライト、好ましくは前記種晶及び構造規定剤等の接触物を140～175℃に加熱し、10～150時間保持することが好ましい。前記温度のより好ましい下限値は145℃、さらに好ましくは148℃である。また、前記好ましい下限値は、155℃、より好ましくは157℃、さらに好ましくは159℃、特に好ましくは160℃である場合もある。一方、前記温度のより好ましい上限値は170℃、さらに好ましくは168℃、特に好ましくは165℃である。前記の様な条件とすれば、後述するアルミノチタノシリケート等の変性アルミノシリケート及び触媒の好適な原料となるアルミノシリケートの製造のために好ましい。例えば上記の様な条件であれば、実施例でも開

示する様に生成する化合物の選択率を高められる観点から、上記の様な条件は好適な傾向がある。前記温度範囲は、前記種晶を用いた場合、用いなかった場合の何れにも適用できる。

[0042] また、前記時間の好ましい下限値は15時間であり、より好ましくは20時間である。一方、好ましい上限値は140時間、さらに好ましくは130時間である。また好ましくは68時間、より好ましくは65時間であり、さらに好ましくは60時間である場合もある。

[0043] 本発明において、例えば前記種晶を用いる態様においては、前記加熱処理条件は、比較的低温で行うことが好ましい場合もある。前記低温とは、好ましくは140℃以上、160℃未満を指す。前記温度の好ましい下限値は145℃であり、好ましい上限値は157℃、さらに好ましくは155℃である。また、前記加熱処理時間の好ましい下限値は10時間であり、より好ましくは20時間であり、さらに好ましくは23時間であり、特に好ましくは30時間であり、殊に好ましくは35時間である。また、攪拌条件や容器形状などによる諸成分の攪拌効率、混合効率等によっては、より長時間が好ましい場合があり、例えばその下限値が40時間、より好ましくは45時間、さらに好ましくは50時間、特に好ましくは55時間、殊に好ましくは60時間である。一方で、前記処理時間の好ましい上限値は140時間、より好ましくは130時間である。この様な種晶を用いる態様の場合、低温で加熱することで、後述する様な特殊な範囲の紫外光の吸収強度のパラメーターを満たす（例えば反応収率の観点で優れた傾向を示す）変性アルミノシリケートを得るのに有利となる場合がある。

[0044] この様な場合、前記HMR値は4.0～7.5であることが好ましい。より好ましい下限値は4.5であり、さらに好ましくは5.0であり、特に好ましくは5.5であり、殊に好ましくは5.7である。一方、より好ましい上限値は7.0であり、さらに好ましくは6.8である。

[0045] 本発明において、例えば前記種晶を用いない態様においては、前記加熱処理条件は、比較的低温で、長時間行うことが好ましい場合もある。前記低温

とは、好ましくは140℃以上、165℃未満を指す。前記温度の好ましい下限値は145℃であり、好ましい上限値は160℃であり、より好ましくは155℃である。また、前記長時間とは、好ましくは40時間以上、150時間以下を指す。前記時間のより好ましい下限値は50時間であり、さらに好ましくは60時間であり、さらにより好ましくは70時間であり、特に好ましくは80時間であり、殊に好ましくは85時間である、一方、好ましい上限値は140時間、より好ましくは130時間である。このような種晶を用いない態様の場合、低温で比較的長時間加熱することで、後述する様な特殊な範囲の紫外光の吸収強度のパラメーターを満たす（例えば反応収率の観点で優れた傾向を示す）変性アルミノシリケートを得るのに有利となる場合がある。

[0046] この様な場合、前記HMR値は3.0～6.0であることが好ましい。より好ましい下限値は3.5であり、さらに好ましくは4.0である。一方、より好ましい上限値は5.8であり、さらに好ましくは5.6である。

[0047] 上記の様な（例えば、反応収率を重視する目的での）条件で第1工程を行うと、後述する様な特定の範囲内の[A300]/[A210]の変性アルミノシリケートを製造し易い傾向がある。このような傾向を示す理由は現時点では不明であるが、本発明者は、以下のように推測している。

[0048] 上記の様な条件であれば、ゾルと言う自由度の高い状態からやや低温条件、即ち、比較的マイルドな環境下でアルミノシリケートの結晶化が進むので、綺麗な結晶ができ易い傾向であると考えられる。しかし、液相状態、比較的低温での反応であるので、微量の不完全な結晶が併存するのであろう。この為、上記の方法は、後述する[A300]/[A210]が特定の範囲（0.045～0.070）を満たす形態を形成し易いのではないかと本発明者は考えている。

[0049] 一方、種晶を用いない方法に比して種晶を用いる態様では、HMRが相対的に高い（水の量が多い）条件が好ましい。これは、種晶による結晶化が促進される傾向であろうことが予測できるので、種晶を用いる方法では、さら

にゾル中のシリカ成分の自由度が高いと考えられるHMRが相対的に高い条件が好ましいと考えられる。

[0050] 本発明の第1工程で前記MSE型アルミノシリケートを所謂種晶として用いた場合、前記ゾル状のシリカを含む状態であっても、HMR値を前記の特定の範囲とすれば、アルミノシリケート合成時の結晶成長が促進される効果を発現するので好ましい。また、本発明の製造方法の第1工程においては、ゾル状のシリカを用いるので、少なくとも初期にゾル状のシリカに由来する水が比較的多い状態でシリカと前記金属化合物(AL)、好ましくはゼオライトは接触する段階を経る。その水が前記金属化合物(AL)、好ましくはゼオライトなどの成分との反応を促進させる効果を有し、加えて前記HMRの範囲を満たす様に制御することによって、前記の結晶成長が促進される効果を発現する可能性も考えられる。

[0051] 前記種晶を用いる場合、その使用量は、ケイ素源であるシリカの1~40重量%が好ましく、2~30重量%がより好ましい。また、アルミニウム源である前記金属化合物(AL)、好ましくはゼオライトはケイ素源としても機能し、その使用量はシリカの5~50重量%が好ましく、8~40重量%がより好ましい。

[0052] この様にして得られるアルミノシリケートは、好ましくはXRD測定で 7.5° ~ 35° 領域で、 20° 以上 22.5° 未満の領域に最も高いピーク(β)を有し、ピーク(β)の、 25° ~ 27° の領域の最も高いピーク(γ)に対するピーク強度比が1.60~5.0の範囲であることが好ましい。前記ピーク強度比のより好ましい下限値は1.65であり、さらに好ましくは1.68であり、特に好ましくは1.70である。一方、好ましい上限値4.5であり、より好ましくは4.4である。

[0053] この様なアルミノシリケートを用いると、現段階で理由は不明であるが、後述する様なチタン源等を導入する方法を用いて、例えば、好適な芳香族ポリヒドロキシド化合物用触媒を得ることができる。よって、前記の様なXRD測定での回折パターンを有する構造のアルミノシリケートが本発明の好ま

しい態様の一部である。

- [0054] 前記の本発明に係るアルミノシリケートは結晶構造を示すが、その結晶形態は、恐らく従来のアルミノシリケートとは異なり、（特に前記ピーク（ β ）のピーク（ γ ）に対するピーク強度比の値より）やや不安定な構造、あるいは不安定な構造を含むのではないかと推測される。このような不安定さが、後述する変性アルミノシリケートとなった場合に、優れた芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用触媒としての性能に繋がるのではないかと推測される。
- [0055] 尚、本発明の後述する周期表の4族、5族からなる群より選ばれる元素を、後述する第2工程及び第3工程を経て得られたアルミノシリケートの焼成物に導入する際、前記元素の導入箇所は、主としてアルミノシリケートの焼成物の固体の表面と考えることができるので、前記元素の導入前後で、その結晶構造は、ほぼ同じであると考えてよい。
- [0056] 前記ゾル状のシリカの原料としては、コロイダルシリカ、ケイ酸ナトリウム、湿式シリカ、乾式シリカなどが挙げられる。これらのケイ素源は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0057] 前記アルミニウム源である前記金属化合物（AL）は2種以上を併用してもよい。好ましくはゼオライトを含む態様である。前記のゼオライト以外の成分としては、例えば、水溶性のアルミニウム化合物を用いることができる。水溶性のアルミニウム化合物としては、例えば、水酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。
- [0058] 前記アルカリ源としては、例えば、アルカリ金属を含む水酸化物を用いることができる。アルカリ金属を含む水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。これらのアルカリ源は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0059] 前記有機構造規定剤としては、好ましくはN, N, N', N' -テトラエチルピシクロ [2, 2, 2] オクター 7 -エン - 2, 3 : 5, 6 -ジピロリ

ジニウムジイオダイド、N, N, N', N' -テトラエチルビスクロ [2, 2] オクター 7 -エン- 2, 3 : 5, 6 -ジピロリジニウムジイオダイド等の公知の化合物を用いることができる。

[0060] 前記アルミノシリケートは、後述する第2工程の前に焼成することが好ましい。前記焼成する方法としては、特に制限はなく、例えば、電気炉、ガス炉等を使用して焼成する方法が挙げられる。焼成条件としては、大気雰囲気中で、0.1時間～20時間加熱することが好ましい。焼成温度は500℃～800℃であることが好ましく、550℃～750℃がより好ましい。

[0061] 〔第2工程〕

前記、第1工程で得られたアルミノシリケートを酸で処理する工程、換言するとアルミノシリケートを酸と接触させる工程が第2工程である。

[0062] この工程で使用する酸としては、例えば、無機酸、有機酸及びこれらの混合物が挙げられ、これらの具体例としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、クエン酸、シュウ酸及びこれらの混合物が挙げられる。これらの中でも、周期表の15族、16族元素から選ばれる元素を含む酸が好ましく、特に硝酸が好ましい。酸の濃度は特に制限されないが、5重量%～80重量%が好ましく、40重量%～80重量%がより好ましい。この酸を水溶液として用いる場合、その使用量は、アルミノシリケート1重量部に対して、1～100重量部であることが好ましい。より好ましい下限値は2重量部、さらに好ましくは3重量部、特に好ましくは5重量部である。一方、より好ましい上限値は80重量部、さらに好ましくは70重量部、特に好ましくは60重量部、殊に好ましくは50重量部である。

[0063] 前記アルミノシリケートと酸とを接触させる温度条件は、50℃～170℃が好ましく、130℃～170℃がより好ましい。また、酸で処理する時間は、5時間～48時間が好ましく、12時間～36時間がより好ましい。さらに好ましい時間の下限は、18時間である。この酸との接触により、アルミノシリケートからアルミニウムの一部が除去されると考えられる。主に、アルミノシリケートの表面のアルミニウムが除去されると推測される。前

記の様な比較的高温で長時間の条件を選択することにより、後述する第3工程での焼成処理で、前記4族元素、5族元素の導入に有利な構造を形成し易くなると推測される。

[0064] 〔第3工程〕

第3工程では、前記第2工程で得られた処理物、即ち酸と接触させたアルミノシリケートの一次焼成を行う。焼成する方法としては、特に制限はなく、例えば、電気炉、ガス炉等を使用して焼成する方法が挙げられる。焼成条件としては、大気雰囲気中で、0.1時間～20時間加熱することが好ましい。焼成温度は550℃～850℃であり、600℃～800℃がより好ましい。この比較的高温環境下での一次焼成によって、活性の高い状態で、チタン種を代表例とする周期表の4族元素、5族元素が含まれる、第4工程で得られる所謂変性アルミノシリケート形成に有利な環境が得られるものと推測される。

[0065] 前記酸と接触させたアルミノシリケートを焼成する前に、ヌッチェ等を用いて処理物を濾過して、用いた酸（水溶液）などを分離し、次いで固体部（濾物）を水洗して乾燥させることが好ましい。前記洗浄工程は、洗浄前に乾燥させることなくウェットな状態を保ったまま行うことが好ましい。水洗後の乾燥の方法としては、特に制限されないが、均一かつ迅速に乾燥することが好ましく、例えば、熱風乾燥、過熱水蒸気乾燥等の外部加熱方式、マイクロ波加熱乾燥、高周波誘電加熱乾燥等の電磁波加熱方式を用いることができる。

[0066] 〔第4工程〕

第4工程では、前記第3工程で得られた焼成物（以下、「一次焼成物」とも称す）と、周期表の4族元素及び5族元素から選ばれる1つ以上の元素を含む液体を、元素源として液相状態で接触させ、その後に乾燥及び二次焼成を行う。前記周期表の4族元素及び5族元素としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム等を挙げることができる。好ましい元素は、チタン、ジルコニウム、バナジウムであり、特にチタンが好ましい。これらの

元素を含む化合物としては、各元素のハロゲン化物、アルコキシドまたは無機酸の塩を好適な化合物として挙げることができる。より好ましくはハロゲン化物としては塩化物、アルコキシドとしては、炭素数1～6のアルコキシ基を含む態様である。さらに好ましいアルコキシドとしては、エトキシド、ブトキシド（*n*-ブトキシド、*i*-ブトキシド、*s*-ブトキシド、*t*-ブトキシド）、硫酸塩等を挙げることができる。これらの化合物は、2種以上を併用してもよい。

[0067] 以下、周期表の4族元素及び5族元素のうち最も好ましい態様であるチタンを含む液体（液相のチタン源）として用いた態様を代表例として説明する。

[0068] 液相のチタン源はチタンを含有する液体である。チタンを含有する液体としては、例えば、液体状のチタン化合物そのものであるか、チタン化合物の水溶液などが挙げられる。中でも液状状態で実質的に酸性を示すようなチタン化合物であることが好ましい態様である。

[0069] 液体状のチタン化合物としては、例えば、四塩化チタン（ TiCl_4 ）、テトラブトキシチタンなどが挙げられ、中でも、四塩化チタンが好ましい。チタン化合物の水溶液としては、例えば、四塩化チタン水溶液、三塩化チタン（ TiCl_3 ）水溶液、硫酸チタン（ $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ）水溶液、ヘキサフルオロチタン酸カリウム水溶液などが挙げられ、中でも、四塩化チタン水溶液、三塩化チタン水溶液、硫酸チタン水溶液が好ましい。本発明では、四塩化チタン以外に、三塩化チタン、硫酸チタンなどの四塩化チタンよりも反応性の低いチタン源を用いた場合でも、後述する触媒活性を発現させることができる。

[0070] 前記チタンを含有する液体は単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。前記チタンを含有する液体は、市販品を使用することもできるし、固体のチタン化合物を水で所望の濃度に希釈して適宜調製したものを使用することもできる。気相のチタン源に比べて、液相のチタン源（チタンを含有する液体）は漏洩しにくく、製造機械、分析機器等への腐食の問題も改

善されるため、工業的に製造しやすくなることが期待できる。

[0071] 前記一次焼成物とチタン源とを接触させる条件は特に制限は無いが、この接触により、前記アルミノシリケートの一次焼成物にチタンが導入される。このチタンの導入は、前記第2工程で除去されたと考えられるアルミニウムの位置にチタンが導入されたり、アルミノシリケートのアルミニウムの一部がチタンに置き換えられるような反応が起きていることが考えられる。この工程の具体的な条件としては、例えば、液体状のチタン化合物そのものを使用する場合、一次焼成物1重量部当たり、液体状のチタン化合物を5～300重量部添加することが好ましく、20～250重量部添加することがより好ましい。チタン化合物の水溶液を用いる場合は、一次焼成物1重量部当たり、チタン化合物の水溶液を1～10重量部添加することが好ましく、1～7重量部添加することがより好ましい。前記水溶液の濃度は、用いる化合物によっても異なるが、例えば10～70重量%、好ましくは15～60重量%である。

[0072] 前記水溶液のチタン化合物の量としては、一次焼成物1g当たりの好ましい下限値は0.1gであり、より好ましくは0.2g、さらに好ましくは0.3g、特に好ましくは0.5gである。一方、好ましい上限値は10gであり、より好ましくは5g、さらに好ましくは3gである。

[0073] 前記チタン源と一次焼成したアルミノシリケートとの接触は、使用する重量の比が前記添加量の範囲内であれば、一度だけ行っても良いし、各成分を複数回に分けて使用してもよい。例えば、一次焼成物にチタン源を添加して、後述する乾燥及び二次焼成を行って得られた焼成物に、再度チタン源を添加して乾燥及び二次焼成を行ってもよい。前記チタン源を添加する際は、空気中の水分とチタン化合物との反応によって塩化水素が発生するため、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0074] より具体的な好ましい方法としては、一次焼成物とチタン源を接触させ、十分に混合したあと、当該混合物を加熱処理すること、前記第3工程で例示した乾燥方法と同様な方法で十分乾燥させた後、二次焼成を行う方法等を挙

げることができる。前記加熱処理及び乾燥処理での温度は特に制限はないが、例えば、チタンを効果的に一次焼成物に導入するためには、20～150℃の範囲が好ましい。より好ましい下限値は、30℃、さらに好ましくは40℃、特に好ましくは50℃である。一方、より好ましい上限値は、140℃、さらに好ましくは120℃、特に好ましくは100℃である。前記工程に必要な時間にも特に制限は無いが、好ましくは0.1～24時間である。より好ましい下限値は、0.3時間、さらに好ましくは0.4時間、特に好ましくは0.5時間である。一方、より好ましい上限値は、12時間、さらに好ましくは6時間である。二次焼成する方法としては、特に制限はなく、例えば、電気炉、ガス炉等を使用して焼成することができる。焼成条件としては、大気雰囲気中で、好ましくは400℃以上850℃以下で、0.1～20時間行う。より好ましい焼成温度の下限値は500℃であり、さらに好ましくは550℃、特に好ましくは600℃である。一方、より好ましい上限値は800℃であり、さらに好ましくは750℃であり、特に好ましくは700℃である。

[0075] 前記一次焼成時と二次焼成時の温度は、独立して選択することができる。一次焼成時の温度よりも二次焼成時の温度が高いことが好ましい場合がある。

[0076] この第4工程により、例えば、結晶性多孔質アルミノシリケート中のアルミニウムの一部がチタンで置換されたと考えられる、本発明の変性アルミノシリケートの好適態様である結晶性多孔質アルミノチタノシリケートを得ることができる。

[0077] 前記乾燥処理を行う前に、チタン源と一次焼成物の混合物を加熱して予備的に水分を除き、混合物を濾過して夾雑物を除き、有機溶媒で洗浄操作を行う等した後に、乾燥、二次焼成を行ってもよい。

前記製造条件は、チタン以外の元素を用いる場合についても準用することができる。

[0078] 前記チタン源に代えて用いることができる周期表の4族元素を含む化合物

の例としては、四塩化ジルコニウム、テトラアルコキシジルコニウム、四塩化ハフニウム、テトラアルコキシハフニウム、硫酸ジルコニウムなどを必要に応じて水、アルコール、エーテルなどを併用して液状化して用いることができる。例えばそれらの化合物の水溶液、アルコール、エーテル等の溶液などが挙げられる。また、前記チタン源に代えて用いることができる周期表の5族元素を含む化合物の例としては、五塩化バナジウム、硫酸バナジウム、三塩化バナジウム及びそのアルコキシ置換体等も、必要に応じて水、アルコール、エーテルなどを併用して液状化して用いることができる。例えばそれらの水溶液、及びアルコール、エーテル等の溶液を挙げることができる。

[0079] 〔変性アルミノシリケート〕

第4工程で得られる変性アルミノシリケートは、第1工程で得られる原料であるアルミノシリケートと同様、結晶性及び多孔質性を有する結晶性多孔質アルミノシリケートが好ましく、MSE骨格を有する結晶性多孔質アルミノシリケートがより好ましく、UZM-35、MCM-68、YNU-3構造を有する結晶性多孔質アルミノシリケートがさらに好ましく、結晶性多孔質アルミノチタノシリケートが特に好ましい。結晶性とは、原料であるアルミノシリケートの説明と同様の態様と考えて差し支えない。

[0080] 前記結晶性多孔質アルミノシリケートとは、ケイ素を中心に4つの頂点に酸素が配置した SiO_4 四面体と、中心のケイ素の代わりにアルミニウムが配置した AlO_4 の四面体とが規則的に三次元結合した部分を少なくとも一部に有する多孔質の結晶体であり、典型的にはアルミノシリケートを含むゼオライトの一種と言える。結晶性及び多孔質を有する変性アルミノシリケートは、例えば前記結晶性多孔質アルミノシリケート骨格中にアルミニウムと、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素を含み、好ましくは、結晶性多孔質アルミノシリケート骨格中のアルミニウムの一部を周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素に置き換える様な方法で得られるものである。より好適な例としては、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素がチタン

である場合には、結晶性多孔質の変性アルミノシリケートは、結晶性多孔質アルミノチタノシリケートとなり、その結晶性多孔質アルミノチタノシリケートは、アルミノシリケート骨格中にアルミニウムとチタンを含み、好ましくはその骨格中のアルミニウムの一部をチタンに置き換える様な方法で得られるものである。

[0081] 前記MSE骨格を有する結晶性多孔質アルミノシリケートは、前記四面体のユニットが10個からなる10員環構造、及び前記四面体のユニットが12個からなる12員環構造を任意の割合で有する3次元細孔構造を有する。前記12員環構造の細孔を有するため、基質の細孔内部への拡散が容易になり、高い触媒活性が得られやすいと考えられている。また、細孔内部に大きな空洞が存在しないため、フェノールの酸化反応において、パラ位選択性を示しやすい一つの要因と考えられている。

[0082] 多孔質性化合物が広い比表面積を持つことは周知である。本発明の変性アルミノシリケートは、その比表面積が、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。その比表面積の下限値としては、より好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ である。一方、その比表面積の上限値としては、より好ましくは $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $600 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0083] 前記比表面積の値は、公知の窒素吸脱着測定装置法（例えば、Microtrac BEL社製 BELSORP-maxなど）を用いた測定結果からBET plotを作成することにより、BET理論に基づく公知の計算方法によって決定することができる。

本発明の変性アルミノシリケートの好ましい細孔容積の範囲としては、 $0.1 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは $0.15 \sim 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。

[0084] 本発明の変性アルミノシリケートに含まれる4族元素、5族元素の含有量には特に制限はない。例えば、前記変性アルミノシリケートに含まれる4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素としてチタンが含まれる場合には、チタンに対するケイ素のモル比（ $[\text{Si}] / [\text{Ti}]$ ）として $0.1 \sim 400$ の範囲にあることが好ましく、 $50 \sim 300$ の範囲にあ

ることがより好ましく、100～280の範囲にあることがさらに好ましく、150～260の範囲にあることが最も好ましい。

[0085] TiCl_3 の様に、それ自身が結晶化し易い化合物を用いる場合、アルミノシリケート表面に該元素がクラスター形態または結晶形態で導入される可能性がある。この場合、見かけの元素含有量が増えることがあるので、 $[\text{Si}]/[\text{Ti}]$ 比は小さな値になる傾向がある。このような場合の $[\text{Si}]/[\text{Ti}]$ 比の範囲は、好ましくは0.5～30である。より好ましい下限値は1であり、さらに好ましくは1.2である。一方、より好ましい上限値は、20であり、さらに好ましくは15である。

[0086] 本発明の変性アルミノシリケートのアルミニウム含有量には特に制限は無いが、アルミニウムに対するケイ素のモル比（ $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ ）として5～100000の範囲にあることが好ましく、10～10000の範囲にあることがよりさらに好ましく、15～1000の範囲にあることがさらに好ましい。

[0087] 本発明の変性アルミノシリケートは、紫外可視吸収スペクトル測定において、特定の波長領域の吸収に特徴を有するものであることが好ましい。

[0088] 本発明に係る変性アルミノシリケートは、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる元素を含み、紫外可視吸収スペクトルの300nmの吸光度（ $A[300]$ ）が通常1.0以上であることが好ましい。本発明の変性アルミノシリケートに含まれる4族及び5族元素から選ばれる元素の具体例及び好適例等は、前記「第4工程」の項の内容と同様である。

[0089] また、前記周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる元素が、4価あるいは5価の状態で前記の好ましいXRD要件を満たす変性アルミノシリケートに含まれる場合、あるいは、前記周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる元素の4価あるいは5価の化合物が、前記第4工程で使用される場合、前記 $A[300]$ は、0.20超の値（以下、「特定要件0」とも称す）であることが好ましい。また、例えば後述する特定の要件（ $A[300]/A[210]$ が0.045以上、0.070以下：以下

、「特定要件 1」とも称す)を満たす場合には、前記 A [300] は、0.07~0.20 が好ましく、さらには 0.07~0.15、特には 0.07~0.10 の範囲が好ましい場合もある。

[0090] 前記 A [300] が 1.0 未満、あるいは前記特定要件 0 の場合に 0.20 未満、さらには前記特定要件 1 を満たす場合に対して、0.07 未満である場合には、フェノール類と過酸化水素との反応により芳香族ジヒドロキシド化合物を製造する際に、芳香族ジヒドロキシド化合物の選択性が相対的に低い傾向がある。なお、吸光度の測定法には特に制限は無く、透過法、反射法いずれの方法で測定した結果でもよい。反射法で測定する場合には、反射光には正反射光以外に拡散反射光等も含まれる場合があるが、便宜上全てが正反射光であると仮定して算出する。

[0091] その詳細なメカニズムは不明であるが、本発明者らは以下の様に推測している(以下、変性アルミノシリケートとして、前記、4 族及び 5 族から選ばれる元素がチタンである結晶性多孔質アルミノチタノシリケートを例として説明する)。

[0092] 結晶性多孔質アルミノチタノシリケートの骨格表面部にアルミニウムとチタンが存在すると推測される。また、これらは、好ましくは、結晶性多孔質アルミノチタノシリケートの細孔等の凹部の内部を中心に存在すると考えられる。ここで、例えば、特許文献 3 に記載されたような高温の気体状の四塩化チタンを用いた方法で製造され、結晶構造の骨格として欠陥無く完全に組み込まれたチタンのみを含むと考えられるような態様の場合には、紫外可視吸収スペクトルの 300 nm 付近の吸光度は 1.0 以上、あるいは前記特定要件 0 の 0.2 超にはなり難いと推測される。このような範囲内では、わずかに不安定なチタンが存在するような状態になっているのではないかと考えられる。換言すると、本発明の要件を満たすような結晶性多孔質アルミノチタノシリケートは、その基本骨格構造に不完全に組み込まれて不安定な構造となっているチタンが多く存在すると推測される。このようなチタン種が芳香族ジヒドロキシド化合物形成反応に大きく寄与し、フェノール類の過酸化水素

による酸化反応が進行する際に、その不安定さゆえに、立体構造的に不利と考えられる1, 2ヒドロキシド化合物（例：カテコール）の生成、さらに反応が進行した形態であるベンゾキノンの生成が抑制され、1, 4型の芳香族ジヒドロキシド化合物が選択性高く製造できると推定される。

[0093] 芳香族ジヒドロキシド化合物の選択性をより高める点からは、変性アルミノシリケートのA [300]の好ましい下限値は1.5であり、より好ましくは1.8である。また、前記特定要件0の場合の、前記A [300]のより好ましい下限値は0.08であり、さらに好ましくは0.25であり、特に好ましくは0.30である。一方、A [300]の上限値の設定に本質的な意味はないが、好ましい上限値は1.5であり、より好ましくは1.0である。また、A [300]は、通常の高結晶性多孔質アルミノチタノシリケートでは0.2以下である。

[0094] また、変性アルミノシリケートの紫外可視吸収スペクトルの210nmの吸光度(A [210])に対するA [300]の比(A [300] / A [210])は0.5以上であることがより好ましく、0.6以上であることがさらに好ましく、0.8以上であることが特に好ましい。また、前記特定要件0の場合の、前記「A [300] / A [210]」は、0.10を超える値であることが好ましい。より好ましい下限値は0.11である。一方で、例えば前記A [300]が0.20未満の小さな値の場合、前記「A [300] / A [210]」は、0.045~0.070の範囲が好ましい場合がある。例えば結晶構造の骨格に欠陥無く組み込まれたチタンを含む場合にはA [210]がA [300]に対し相対的に高くなるため、通常の高結晶性多孔質アルミノチタノシリケートでは通常A [300] / A [210]は0.1以下になる傾向があるが、0.045以上では、わずかに特殊な不安定構造のチタンが含まれ、このチタンが単独で、あるいは他のチタンに影響を及ぼすなどの活性化効果を示す場合があると考えられる。この様な僅かに存在するであろう不安定なチタンの反応活性及び構造選択性が高く、後述するヒドロキノンなどの製造に高活性、高収率で比較的高い位置選択性等の好適な性

能を示すことがあると考えられる。

前記A〔300〕／A〔210〕の上限値に特に意味はないが、より好ましくは1.5であり、さらに好ましくは1.0である。また、前記の様な僅かに不安定なチタンが存在すると考えられる場合の上限値は、0.070であることが好ましい。

[0095] 尚、前記紫外可視吸収スペクトルは、常法によって測定することができる。例えば以下の様な方法を挙げることができる。

『0.1gの固体状アルミノシリケートサンプルを光路長10ミリメートルのセルに入れ、島津製作所製UV-2550型紫外可視分光光度計を用いて、波長が200～800nmの範囲を測定する方法。』

尚、前記固体状アルミノシリケートサンプルは、十分に乾燥して使用することが好ましい。

[0096] 本発明の製造方法で得られる変性アルミノシリケートは、本発明の一実施形態である、芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用の触媒として使用することができる。

[0097] <芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法>

本発明の一実施形態は、前記変性アルミノシリケートを含む芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用触媒の存在下、芳香族ヒドロキシドとハイドロパーオキシドとを反応させる工程を含む芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法である。

[0098] 芳香族ヒドロキシドとしては、例えば、後述するフェノール類の他、ヒドロキシナフタレン及びその誘導体、ヒドロキシアントラセン及びその誘導体、ヒドロキシフルオレン及びその誘導体等、主としてフェニル骨格部分にヒドロキシ基が1個結合した構造の化合物を挙げることができる。好ましくはフェノール類である。

[0099] ハイドロパーオキシドとしては、例えば、過酸化水素及び過酸化水素の一つの水素が脂肪族または芳香族の炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基等に置換された化合物、例えば、ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパ

ーオキシド等を挙げることができる。好ましくは過酸化水素であり、より詳細には過酸化水素水が好ましい態様である。

[0100] 以下、芳香族ポリヒドロキシドの製造方法について、芳香族ジヒドロキシド化合物を製造する方法を例として説明する。本発明の変性アルミノシリケートの存在下、例えば、フェノール類と過酸化水素とを反応させると、芳香族ジヒドロキシド化合物を高い選択率で製造することができる。

[0101] 前記フェノール類とは、無置換のフェノール及び置換フェノールを意味する。ここで、置換フェノールとしては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1から6の直鎖または分岐アルキル基、あるいはシクロアルキル基で置換されたアルキルフェノールなどが挙げられる。

[0102] フェノール類として、例えば、フェノール、2-メチルフェノール、3-メチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2-エチルフェノール、3-イソプロピルフェノール、2-ブチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノールなどが挙げられ、中でも、フェノールが好ましい。なお、フェノール類の2位と6位の両方に置換基を有している場合には、生成物はハイドロキノン誘導体のみとなる。

[0103] 反応生成物である芳香族ジヒドロキシド化合物としては、例えば、ハイドロキノン類（置換または無置換のハイドロキノン）、カテコール類（置換または無置換のカテコール）などが挙げられ、これらの具体例としては、ハイドロキノン、カテコール、2-メチルハイドロキノン、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、3-メチルハイドロキノン、1, 4-ジメチルハイドロキノン、1, 4-ジメチルカテコール、3, 5-ジメチルカテコール、2, 3-ジメチルハイドロキノン、2, 3-ジメチルカテコールなどが挙げられる。

[0104] 本発明で得られる変性アルミノシリケートは、芳香族ジヒドロキシド化合物を製造する際の触媒として使用する。触媒の充填方式としては、固定床、流動床、懸濁床、棚段固定床等種々の方式が採用され、いずれの方式で実施

しても差し支えない。また、前記触媒はそのまま使用してもよいが、触媒の充填方式に合わせて成型して使用してもよい。触媒の成型方法としては、押し出し成型、打錠成型、転動造粒、噴霧造粒などが一般的である。固定床の方式で触媒を使用する場合は、押し出し成型または打錠成型が好ましい。懸濁床の方式の場合は、噴霧造粒が好ましい。噴霧造粒後に乾燥、焼成を行ってもよい。噴霧造粒した触媒の平均粒径は、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。 $0.1\mu\text{m}$ 以上であると、触媒の濾過などのハンドリングがしやすいため好ましく、 $1000\mu\text{m}$ 以下であると触媒の性能が良く強度が強いため好ましい。

[0105] 前記触媒の使用量は、反応液の総質量（反応系内の液状成分の総質量であって、触媒等の固定成分の質量は含まない）に対して、外率で好ましくは $0.1\sim 30$ 質量%、より好ましくは $0.4\sim 20$ 質量%の範囲である。 0.1 質量%以上であると、反応が短時間で完結し、生産性が向上するため好ましい。 30 質量%以下であると、触媒の分離回収量が少ない点で好ましい。

[0106] 本発明の変性アルミノシリケートを芳香族ジヒドロキシド化合物製造方法の触媒として用いる場合、他の成分と組み合わせることもできる。例えば、前記特許文献1に記載のシロキサン化合物、及び前記特許文献2に記載の特定のアルコール化合物を挙げることができる。この様な成分は、前記反応液の質量 $5\sim 90$ 質量%となる様な割合で用いることが好ましい。より好ましくは $8\sim 90$ 質量%である。

[0107] また、過酸化水素は、フェノール類に対して、モル比で 0.01 以上 1 以下にすることが好ましい。また、用いる過酸化水素の濃度は特に限定しないが、通常の 30% 濃度の水溶液を用いてもよいし、さらに高濃度の過酸化水素水をそのまま、あるいは反応系において不活性な溶媒で希釈して用いてもよい。希釈に用いる溶媒としては、アルコール類、水などが挙げられる。過酸化水素は一度に加えてもよいし、時間をかけて徐々に加えてもよい。

[0108] 反応温度は、好ましくは $30^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ の範囲、より好ましくは $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲である。この範囲以外の温度でも反応は進行するが、生産

性の向上の観点から前記範囲が好ましい。反応圧力は特に制限されない。

- [0109] 前記反応の方式は特に制限はなく、回分式、半回分式、連続式のいずれの方式で反応を行ってもよい。連続式で行う場合は、懸濁床式の均一混合槽で行ってもよく、固定床流通式のプラグフロー形式で反応を行ってもよい、また複数の反応器を直列及び／または並列に接続してもよい。反応器数は1～4器とするのが機器費の観点から好ましい。また複数の反応器を使用する場合は、それらに過酸化水素を分割して加えてもよい。
- [0110] 反応液から芳香族ジヒドロキシド化合物を得るため、反応液または前記触媒を分離した後のジヒドロキシド化合物を含む分離液に対し、未反応成分及び副生成物を除去するなどの精製処理を行ってもよい。精製処理は、触媒を分離した後の芳香族ジヒドロキシド化合物を含むこの分離液に対して行うことが好適である。
- [0111] 精製処理の方法については、特に制限は無く、具体的には油水分離、抽出、蒸留、晶析、及びこれらの組み合わせ等の方法が挙げられる。精製処理の方法、手順等は特に限定しないが、例えば、以下のような方法により、反応液及び前記触媒を分離した後の芳香族ジヒドロキシド化合物を含む分離液の精製が可能である。
- [0112] 反応液が油相と水相の2相に分離する場合、油水分離が可能である。油水分離により、ジヒドロキシド化合物含有量が低い水相を除去して、油相を回収する。この場合、分離した水相は抽出、蒸留などにより、芳香族ジヒドロキシド化合物を回収してもよいし、一部または全部を再度反応に用いてもよい。また分離した水相に前記触媒分離工程で分離した触媒、または乾燥処理した触媒を分散し、反応器に供給することもできる。一方、油相はさらに抽出、蒸留及び晶析等により精製処理を行うことが望ましい。
- [0113] 抽出には、例えば、1-ブタノール、トルエン、イソプロピルエーテル、メチルイソブチルケトンなどの溶媒が使用される。抽出と油水分離とを組み合わせると、前記油水分離を効率よく実施できる。抽出溶媒は蒸留塔により分離回収しリサイクルして使用することが好ましい。

- [0114] 蒸留は、触媒分離直後の反応液に対して実施してもよいし、前記油水分離後の油相及び水相に実施してもよい。さらに抽出液を蒸留してもよい。触媒の分離直後の反応液を蒸留する場合、まず水またはアルコール類などの軽沸成分を分離するのが好ましい。水とアルコール類は別々の蒸留塔で分離してもよいし、1つの蒸留塔で分離してもよい。
- [0115] 前記した油水分離、抽出、蒸留操作等により、水及びアルコール類を分離した後、次の蒸留操作でフェノール類を回収し、再度反応に用いてもよい。回収したフェノール類に分離しきれなかった水が含まれる場合は、イソプロピルエーテルまたはトルエンを加え共沸蒸留により除去できる。
- [0116] この共沸蒸留は、フェノール類回収前の水及びアルコール類分離後の液に対して行うこともできる。分離した水は、再度反応に用いてもよいし、廃水としてもよい。回収したフェノール類に水以外の反応副生物などの不純物が含まれる場合は、さらに蒸留操作で分離することもできる。不純物が反応副生物のベンゾキノン類の場合、フェノール類と共に再度反応器に供給することができる。
- [0117] フェノール類の分離の後、芳香族ジヒドロキシド化合物よりも高沸の成分を蒸留によって除去し、次の蒸留操作によってハイドロキノン類とカテコール類を分離できる。また高沸成分とハイドロキノン類とカテコール類は、ハイドロキノン類を蒸留塔の中段から抜き出すことにより、1つの蒸留操作で分離することもできる。
- 得られたハイドロキノン類とカテコール類は、必要に応じて、蒸留、晶析などにより不純物を除去し純度を高めることができる。
- [0118] 本発明に係る変性アルミノシリケートの存在下に、例えばフェノールと過酸化水素とを反応させると、高い収率でハイドロキノンが生成する傾向がある。また、カテコール及びベンゾキノンなどに比して、ハイドロキノンが高い選択率で生成する傾向がある。この為、本発明に係る変性アルミノシリケートの産業的な価値が高いと言える。前記の様な芳香族ジヒドロキシド化合物の製造方法と同様の条件で、芳香族ポリヒドロキシド化合物を製造するこ

とも可能である。

実施例

[0119] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

[0120] [XRD測定方法]

下記の条件以外は常法により、試料である結晶のX線回折現象を測定した。

- ・ X線回折装置：株式会社リガク製、型式：Multi Flexを使用
- ・ X線源：CuK α
- ・ 出力：40kV／40mA
- ・ 発散スリット：1°
- ・ 散乱スリット：1°
- ・ 受光スリット0.30mm
- ・ 2 θ ：3～50°

[0121] [紫外可視吸収スペクトルの測定方法]

0.1gの固体状アルミノシリケートサンプルを光路長10ミリメートルのセルに入れ、島津製作所製UV-2550型紫外可視分光光度計を用いて、常法により、波長が200～800nmの範囲を測定し、波長300nmと210nmとの吸収強度を決定した。

[0122] [実施例1]

[結晶(A1)の調製]

以下の方法により、MSE骨格を有する結晶(A1)を調製した。

まず、7.90gの(8mol/L)NaOH水溶液と、8.18gの(8mol/L)KOH水溶液と、20.46gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、33.82gのコロイダルシリカ(製品名：LUDOX(登録商標)AS-40、シグマアルドリッチ社製(SiO₂の含有率は40質量%))とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得た。その後HMR値が3.20となるように攪拌時間を調整した。この時原料は固化していた。

[0123] 次いで、得られた塊状物質に、6.91gのFAU型ゼオライト（製品名：HSZ-HUA350、東ソー（株）製）を加えて乳鉢を使って混合した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて160℃で68時間加熱した。冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥し、結晶（A1）を得た。XRDで測定される最も高い回折ピークは、21.66°に観測された。

[0124] 〔第1工程：アルミノシリケートの調製〕

次いで、7.81gの（8mol/L）NaOH水溶液と、8.09gの（8mol/L）KOH水溶液と、24.36gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、36.13gのコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（SiO₂の含有率は40質量%））とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得、0.79gの前記結晶（A1）と6.78gのFAU型ゼオライト（製品名：HSZ-HUA350、東ソー（株）製）を加えて混合した。この段階でのHMR値が4.00となるように攪拌時間を調整した。前記と同様のオートクレーブを用いて内容物を165℃で40時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥して結晶（1-0）を得た。

[0125] 前記結晶（1-0）のXRDで測定される17.5～35°領域での最も高いピークは21.6°に観測され、25.0～27.0°領域で最も高いピークである25.78°に観測されたピークとの強度比は、1.73であった。XRDチャートを図1に示した。前記結晶（1-0）を550℃、10時間焼成を行い、結晶（1-1）を得た。

[0126] 〔第2工程：酸との接触、第3工程：一次焼成〕

容器に前記で調製した2gの結晶（1-1）と80gの65%硝酸を入れて混合した後、混合物をオートクレーブに入れて148℃で24時間加熱した。冷却した混合物を濾過及び水洗し1日風乾させた後、600℃で2時間一次焼成を行い、結晶（1-2）を得た。

[0127] 〔第4工程：チタン化合物との接触、二次焼成〕

前記で調製した1 gの結晶（1－2）と5 gのTi濃度が16%の四塩化チタン水溶液を容器に入れ、オイルバスを使用して40℃で1時間加熱攪拌した。その後水を添加し過して、さらに洗浄し、乾燥物を650℃で2時間二次焼成を行い、結晶性多孔質アルミノチタノシリケート（結晶（1－3））を得た。

[0128] 〔実施例2〕

〔結晶（A2）の調製〕

以下の方法により、MSE骨格を有する結晶（A2）を調製した。

まず、15.60 gの（8 mol/L）NaOH水溶液と、16.22 gの（8 mol/L）KOH水溶液と、40.60 gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、67.20 gのコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（SiO₂の含有率は40質量%））とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得た。その後HMR値が3.50となるように攪拌時間を調整した。この時原料は固化していた。

[0129] 次いで、得られた塊状物質に、13.56 gのFAU型ゼオライト（製品名：HSZ-HUA350、東ソー（株）製）を加えて乳鉢を使って混合した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて165℃で40時間加熱した。冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥し、結晶（A2）を得た。XRDで測定される最も高い回折ピークは、21.60°に観測された。

[0130] 〔第1工程：アルミノシリケートの調製〕

次いで、7.78 gの（8 mol/L）NaOH水溶液と、8.17 gの（8 mol/L）KOH水溶液と、24.34 gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、35.33 gのコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（SiO₂の含有率は40質量%））とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル

状物質を得、0.79gの前記結晶(A2)と6.78gのFAU型ゼオライト(製品名:HSZ-HUA350、東ソー(株)製)を加えて混合した。この段階でのHMR値が4.80となるように攪拌時間を調整した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて160℃で37時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥して結晶(2-0)を得た。

[0131] 前記結晶(2-0)のXRDで測定される17.5~35°領域での最も高いピークは21.6°に観測され、25.0~27.0°領域で最も高いピークである26.08に観測されたピークとの強度比は、4.30であった。XRDチャートを図1に示した。

前記結晶(2-0)を550℃、10時間焼成を行い、結晶(2-1)を得た。

[0132] [第2工程:酸との接触、第3工程:一次焼成]

結晶(1-1)の代わりに結晶(2-1)を用いた以外は実施例1と同様にして結晶(2-2)を得た。

[0133] [第4工程:チタン化合物との接触、二次焼成]

結晶(1-2)の代わりに結晶(2-2)を用いた以外は実施例1と同様にして(結晶(2-3))を得た。

[0134] [実施例3]

[結晶(A3)の調製]

以下の方法により、MSE骨格を有する結晶(A3)を調製した。

まず、15.62gの(8mol/L)NaOH水溶液と、16.22gの(8mol/L)KOH水溶液と、40.60gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、67.20gのコロイダルシリカ(製品名:LUDOX(登録商標)AS-40、シグマアルドリッチ社製(SiO₂の含有率は40質量%))とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得た。

[0135] 次いで、得られたゾル状物質に、13.56gのFAU型ゼオライト(製

品名：HSZ-HUA350、東ソー（株）製）を加えて混合した。この段階でのHMR値が4.00となるように攪拌時間を調整した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて165℃で40時間加熱した。冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥し、結晶（A3）を得た。XRDで測定される最も高い回折ピークは、21.66°に観測された。

[0136] 〔第1工程：アルミノシリケートの調製〕

次いで、7.81gの(8mol/L)NaOH水溶液と、8.14gの(8mol/L)KOH水溶液と、24.39gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、36.14gのコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（SiO₂の含有率は40質量%））とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得、0.79gの前記結晶（A3）と6.78gのFAU型ゼオライト（製品名：HSZ-HUA350、東ソー（株）製）を加えて混合した。この段階でのHMR値が5.50となるように攪拌時間を調整した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて160℃で50時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥して結晶（3-0）を得た。

[0137] 前記結晶（3-0）のXRDで測定される17.5～35°領域での最も高いピークは21.64°に観測され、25.0～27.0°領域で最も高いピークである26.14に観測されたピークとの強度比は、4.125であった。XRDチャートを図1に示した。

前記結晶（3-0）を550℃、10時間焼成を行い、結晶（3-1）を得た。

[0138] 〔第2工程：酸との接触、第3工程：一次焼成〕

結晶（1-1）の代わりに結晶（3-1）を用いた以外は実施例1と同様にして結晶（3-2）を得た。

[0139] 〔第4工程：チタン化合物との接触、二次焼成〕

結晶（1-2）の代わりに結晶（3-2）を用いた以外は実施例1と同様

にして（結晶（3-3））を得た。

[0140] 〔比較例〕

〔結晶（A-c1）の調製〕

実施例1の結晶（A1）の調製と同様の方法で結晶（A-c1）を得た。

[0141] 〔アルミノシリケートの調製〕

次いで、7.81gの（8mol/L）NaOH水溶液と、8.11gの（8mol/L）KOH水溶液と、20.30gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、32.68gのコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（SiO₂の含有率は40質量%））とを容器に入れ、80℃で攪拌し、さらに攪拌を実施例1よりも長時間続けることでHMR=3.50まで脱水した。この時点で混合物が固化した塊状状態であり、次工程でゼオライトなどと反応させるには粉碎が必要と判断された。この為、原料混合物に0.79gの前記結晶（A-c1）、6.78gのFAU型ゼオライト（製品名：HSZ-HUA350、東ソー（株）製）を加えて乳鉢で粉碎し、十分に混合した後、当該混合物をオートクレーブに装入して160℃で55時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥して結晶（C1-0）を得た。

[0142] 前記結晶（C1-0）のXRDで測定される17.5～35°領域での最も高いピークは21.58°に観測され、25.0～27.0°領域で最も高いピークである25.72に観測されたピークとの強度比は、1.54であった。XRDチャートを図1に示した。

前記結晶（C1-0）を550℃、10時間焼成を行い、結晶（C1-1）を得た。

[0143] 〔酸との接触、一次焼成〕

結晶（1-1）の代わりに結晶（C1-1）を用いた以外は実施例1と同様にして結晶（C1-2）を得た。

[0144] 〔チタン化合物との接触、二次焼成〕

結晶（１－２）の代わりに結晶（Ｃ１－２）を用いた以外は実施例１と同様にして結晶（Ｃ１－３）を得た。

[0145] [実施例４]

〔第１工程：アルミノシリケートの調製〕

７．８１ｇの（８ｍｏｌ／Ｌ）ＮａＯＨ水溶液と、８．０９ｇの（８ｍｏｌ／Ｌ）ＫＯＨ水溶液と、２０．３ｇの４０重量％ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、３１．８ｇのコロイダルシリカ（製品名：ＬＵＤＯＸ（登録商標）ＡＳ－４０、シグマアルドリッチ社製（ＳｉＯ₂の含有率は４０質量％））とを容器に入れ、８０℃で攪拌してゾル状物質を得、６．７８ｇのＦＡＵ型ゼオライト（製品名：ＨＳＺ－ＨＵＡ３５０、東ソー（株）製）を加えて混合した。この段階でのＨＭＲ値が４．００となるように攪拌時間を調整した。前記と同様のオートクレーブを用いて内容物を１６５℃で４０時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し７０℃、２時間真空乾燥して結晶（４－０）を得た。

[0146] 前記結晶（４－０）のＸＲＤで測定される１７．５～３５°領域での最も高いピークは２１．６°に観測され、２５．０～２７．０°領域で最も高いピークである２５．７８°に観測されたピークとの強度比は、４．３９であった。ＸＲＤチャートを図２に示した。前記結晶（４－０）を５５０℃、１０時間焼成を行い、結晶（４－１）を得た。

[0147] 〔第２工程：酸との接触、第３工程：一次焼成〕

容器に前記で調製した２ｇの結晶（４－１）と８０ｇの６５％硝酸を入れて混合した後、混合物をオートクレーブに入れて１４８℃で２４時間加熱した。冷却した混合物を濾過及び水洗し１日風乾させた後、６００℃で２時間一次焼成を行い、結晶（４－２）を得た。

[0148] 〔第４工程：チタン化合物との接触、二次焼成〕

前記で調製した１ｇの結晶（４－２）と５ｇのＴｉ濃度が１６％の四塩化チタン水溶液を容器に入れ、オイルバスを使用して４０℃で１時間加熱攪拌した。その後水を添加しろ過して、さらに洗浄し、乾燥物を６５０℃で２時

間二次焼成を行い、結晶性多孔質アルミノチタノシリケート（結晶（４－３））を得た。前記結晶（４－３）の $A[300]$ は 0.755 、 $A[210]$ は 2.873 であり、 $A[300]/A[210]$ の値は、 0.246 であった。

[0149] [実施例５]

第１工程において、 31.94 g のコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（ SiO_2 の含有率は $40\text{ 質量}\%$ ））を用い、HMR値が 5.00 となるように攪拌時間を調整し、オートクレーブを用いて内容物を 150°C で 100 時間加熱した以外は、実施例４と同様にして、結晶（５－０）、結晶（５－１）、結晶（５－２）及び結晶性多孔質アルミノチタノシリケート（結晶（５－３））を得た。前記結晶（５－０）のXRDチャートを図２に示した。前記結晶（５－３）の $A[300]$ は 0.083 、 $A[210]$ は 1.676 であり、 $A[300]/A[210]$ の値は、 0.050 であった。

[0150] [実施例６]

第１工程において、 31.8 g のコロイダルシリカ（製品名：LUDOX（登録商標）AS-40、シグマアルドリッチ社製（ SiO_2 の含有率は $40\text{ 質量}\%$ ））を用い、HMR値が 5.00 となるように攪拌時間を調整し、オートクレーブを用いて内容物を 150°C で 120 時間加熱した以外は、実施例４と同様にして、結晶（６－０）、結晶（６－１）、結晶（６－２）及び結晶性多孔質アルミノチタノシリケート（結晶（６－３））を得た。前記結晶（６－０）のXRDチャートを図２に示した。前記結晶（６－３）の $A[300]$ は 0.131 、 $A[210]$ は 1.975 であり、 $A[300]/A[210]$ の値は、 0.066 であった。

[0151] [実施例７]

〔結晶（Ａ７）の調製〕

以下の方法により、MSE骨格を有する結晶（Ａ７）を調製した。

まず、 15.62 g の（ 8 mol/L ） NaOH 水溶液と、 16.24 g

の(8 mol/L) KOH水溶液と、40.60 gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、67.23 gのコロイダルシリカ(製品名: LUDOX (登録商標) AS-40、シグマアルドリッチ社製(SiO₂の含有率は40質量%))とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得た。

[0152] 次いで、得られたゾル状物質に、13.56 gのFAU型ゼオライト(製品名: HSZ-HUA350、東ソー(株)製)を加えて混合した。この段階でのHMR値が4.00となるように攪拌時間を調整した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて165℃で40時間加熱した。冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥し、結晶(A7)を得た。XRDで測定される最も高い回折ピークは、21.58°に観測された。

[0153] [第1工程: アルミノシリケートの調製]

次いで、7.82 gの(8 mol/L) NaOH水溶液と、8.17 gの(8 mol/L) KOH水溶液と、24.36 gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、35.38 gのコロイダルシリカ(製品名: LUDOX (登録商標) AS-40、シグマアルドリッチ社製(SiO₂の含有率は40質量%))とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得、0.79 gの前記結晶(A7)と6.79 gのFAU型ゼオライト(製品名: HSZ-HUA350、東ソー(株)製)を加えて混合した。

[0154] この段階でのHMR値が6.50となるように攪拌時間を調整した。その後、当該混合物をオートクレーブに入れて150℃で68時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥して結晶(7-0)を得た。

[0155] 上記結晶(7-0)のXRDで測定される17.5~35°領域での最も高いピークは21.58°に観測され、25.0~27.0°領域で最も高いピークである26.08に観測されたピークとの強度比は、4.490であった。XRDチャートを図2に示した。上記結晶(7-0)を550℃、

10時間焼成を行い、結晶(7-1)を得た。

[0156] 〔第2工程：酸との接触、第3工程：一次焼成〕

結晶(1-1)の代わりに結晶(7-1)を用いた以外は実施例1と同様にして結晶(7-2)を得た。

[0157] 〔第4工程：チタン化合物との接触、二次焼成〕

結晶(1-2)の代わりに結晶(7-2)を用いた以外は実施例1と同様にして(結晶(7-3))を得た。前記結晶(7-3)のA[300]は0.102、A[210]は2.215であり、A[300]/A[210]の値は、0.046であった。

[0158] 〔実施例8〕

〔第1工程：アルミノシリケートの調製〕

7.81gの(8mol/L)NaOH水溶液と、8.11gの(8mol/L)KOH水溶液と、20.35gの40重量%ジメチルジプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液と、33.57gのコロイダルシリカ(製品名：LUDOX(登録商標)AS-40、シグマアルドリッチ社製(SiO₂の含有率は40質量%))とを容器に入れ、80℃で攪拌してゾル状物質を得、6.78gのFAU型ゼオライト(製品名：HSZ-HUA350、東ソー(株)製)を加えて混合した。この段階でのHMR値が4.00となるように攪拌時間を調整した。前記と同様のオートクレーブを用いて内容物を150℃で90時間加熱した。その後、冷却した混合物を濾過及び水洗し70℃、2時間真空乾燥して結晶(8-0)を得た。

[0159] 上記結晶(8-0)のXRDで測定される17.5~35°領域での最も高いピークは21.64°に観測され、25.0~27.0°領域で最も高いピークである25.76°に観測されたピークとの強度比は、3.54であった。XRDチャートを図2に示した。上記結晶(8-0)を550℃、10時間焼成を行い、結晶(8-1)を得た。

[0160] 〔第2工程：酸との接触、第3工程：一次焼成〕

結晶(4-1)の代わりに結晶(8-1)を用いた以外は実施例4と同様

にして結晶（８－２）を得た。

[0161] 〔第４工程：チタン化合物との接触、二次焼成〕

結晶（４－２）の代わりに結晶（８－２）を用いた以外は実施例５と同様にして（結晶（８－３））を得た。前記結晶（８－３）の $A[300]$ は 0.086 、 $A[210]$ は 1.682 であり、 $A[300]/A[210]$ の値は、 0.051 であった。

[0162] 〔触媒としての性能評価〕

以下、前記実施例１～８、比較例１の結晶性多孔質アルミノチタノシリケートのハイドロキノン製造触媒としての性能を評価した。結果を表１及び２にまとめた。表中、HQはハイドロキノンを、CLはカテコールを示す。測定方法及び各値の算出式を以下に示した。

[0163] 〔測定方法〕

冷却器、温度計、フィードポンプ、及びマグネチックスターラーチップを備えた内容積 50 ml のフラスコに、 0.2 g の各触媒、 4.2 g のフェノール、 3.0 g の t -ブチルアルコール、 6.0 g の水を仕込み、スターラーで攪拌しながら湯浴中で 50°C に加熱した。ここに、 0.5 g の 34% 過酸化水素をフィードポンプから 10 分間かけて滴下し、そのまま 60 分間保持した。反応液を冷却後、触媒を濾別し、反応液の一部を取り、生成物をガスクロマトグラフィーで定量した。

[0164] ガスクロマトグラフィーの分析条件は以下の通りである。

- ・検出器；水素炎イオン検出器
- ・カラム；DB-5（Agilent J&W）、内径 0.25 mm 、長さ 60 m 、膜厚 $0.25\text{ }\mu\text{m}$
- ・カラム温度； 50°C 10 分間保持、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 280°C まで昇温
- ・注入口； 280°C
- ・検出器温度； 280°C
- ・キャリアーガス；ヘリウム

・流速；80 ml / 分

[0165] (算出式)

[0166] ハイドロキノン収率は、以下の式により算出して決定する。

$$\text{ハイドロキノン収率 (\%)} = (\text{過酸化水素利用効率}) \times (\text{生成したハイドロキノンのモル数}) / [(\text{生成したハイドロキノンのモル数}) + (\text{生成したカテコールのモル数})] \times 100$$

[0167] ハイドロキノン／カテコール比 = (生成したハイドロキノンのモル数) / (生成したカテコールのモル数)

[0168] [表1]

	触媒関係					性能評価	
	シリカ調製時	Ti原料	HMR	ピーク強度比	[A300]/[A210]	HQ収率 (/%)	HQ/CL比
実施例 1	ゾル	TiCl ₄ 溶液	4.0	1.73	0.457	47.1	15.0
実施例 2	ゾル	TiCl ₄ 溶液	4.8	4.30	0.146	49.0	18.8
実施例 3	ゾル	TiCl ₄ 溶液	5.5	4.13	0.127	55.4	28.3
比較例	ゲル	TiCl ₄ 溶液	3.5	1.54	0.569	42.5	13.3

[0169] [表2]

	触媒関係					性能評価	
	シリカ調製時	Ti原料	HMR	ピーク強度比	[A300]/[A210]	HQ収率 (/%)	HQ/CL比
実施例 4	ゾル	TiCl ₄ 溶液	4.0	4.39	0.246	56.7	15.2
実施例 5	ゾル	TiCl ₄ 溶液	5.0	2.38	0.050	84.0	11.9
実施例 6	ゾル	TiCl ₄ 溶液	5.0	4.38	0.066	93.6	10.8
実施例 7	ゾル	TiCl ₄ 溶液	6.5	4.49	0.046	88.2	10.5
実施例 8	ゾル	TiCl ₄ 溶液	4.0	3.54	0.051	86.8	9.7

[0170] 表 1 及び表 2 から、本発明の前記 [1] の規定を満たす変性アルミノシリケートの製造方法で調製したアルミノチタノシリケートは高いハイドロキノンの収率と、高いハイドロキノン選択性を示すことが分かる。また、途中、ゾル状のシリカを用いることができるので、工業的に有利な方法で前記変性アルミノシリケート製造することができる。

[0171] さらに、特定の [A 3 0 0] / [A 2 1 0] の範囲を示す変性アルミノシリケートを用いると、非常に高いH Q収率を示すことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 水を含むゾル状のシリカと、アルミニウムと酸素とを含有する金属化合物（AL）とを接触させた液を調製し、
前記液中の、水とシリカとのモル比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ：HMR）が0.1～8.0の範囲であるアルミノシリケートを得る第1工程と、
前記第1工程で得られたアルミノシリケートを酸で処理する第2工程と、
前記第2工程で得られた処理物を550℃～850℃で一次焼成する第3工程と、
前記第3工程で得られた焼成物と、周期表の4族元素及び5族元素からなる群より選ばれる1つ以上の元素を含む液体とを接触させた後、乾燥及び二次焼成を行う第4工程とを含む、変性アルミノシリケートの製造方法。
- [請求項2] 前記HMRが、3.0～6.6の範囲である、請求項1に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。
- [請求項3] 前記アルミニウムと酸素とを含有する金属化合物（AL）が、ゼオライトである請求項1に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。
- [請求項4] 前記第1工程において、水の一部を除去する工程を含む、請求項1に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。
- [請求項5] 前記第1工程が、水を含むゾル状のシリカと、ゼオライトとを接触させた液を調製後、
前記液中の水の一部を除去して、水とシリカとのモル比（ $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ：HMR）が0.1～8.0の範囲であるアルミノシリケートを得る、請求項1に記載の変性アルミノシリケートの製造方法。
- [請求項6] 請求項1に記載の変性アルミノシリケートを含む芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用触媒の製造方法。
- [請求項7] 請求項5に記載の変性アルミノシリケートを含む芳香族ポリヒドロキシド化合物製造用触媒の製造方法。

- [請求項8] 請求項6に記載の触媒の存在下に芳香族ヒドロキシドとハイドロパーオキシドとを反応させる工程を含む、芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載の触媒の存在下に芳香族ヒドロキシドとハイドロパーオキシドとを反応させる工程を含む、芳香族ポリヒドロキシド化合物の製造方法。
- [請求項10] 紫外可視吸収スペクトルの210nmの吸光度 ($A_{[210]}$) に対する紫外可視吸収スペクトルの300nmの吸光度 ($A_{[300]}$) の比 ($A_{[300]} / A_{[210]}$) が0.045以上、0.070以下となる変性アルミノシリケート。