(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年2 月14 日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018522 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 2/84 (2006.01) *C07C 15/00* (2006.01)
C07C 4/00 (2006.01) *C10G 35/095* (2006.01)
C07C 5/32 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065564

(22) 国際出願日: 2007 年8 月2 日 (02.08.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-214842 2006 年8 月7 日 (07.08.2006) JP
特願2006-214843 2006 年8 月7 日 (07.08.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目３番１２号 Tokyo (JP). 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION) [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目１２番１号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木祐史 (SUZUKI, Yushi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 朝野剛 (ASANO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒2310815 神奈川県横浜市中区千鳥町８番地新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP).

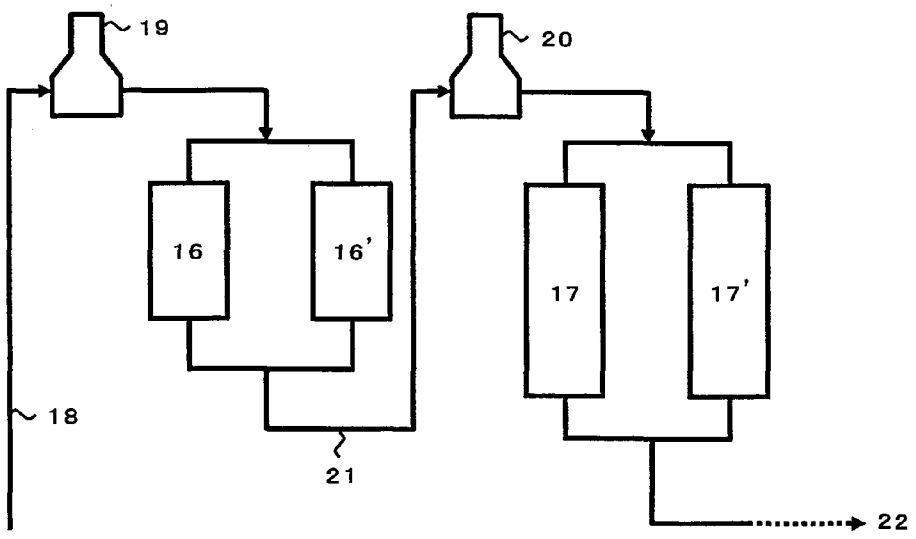
(74) 代理人: 森田順之 (MORITA, Nobuyuki); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番８号渡瀬ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCTION OF AROMATIC HYDROCARBONS

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素の製造方法



(57) **Abstract:** A process of producing aromatic hydrocarbons from a light hydrocarbon component comprising hydrocarbons having seven or fewer carbon atoms as the main component in a satisfactorily high yield by bringing a raw material comprising light hydrocarbons having 2 to 7 carbon atoms as the main component into contact with a catalyst composition containing a gallium-containing crystalline aluminosilicate as the essential, characterized in that the reaction step for converting light hydrocarbons into aromatic hydrocarbons comprises as the essentials two or more reaction layers which are arranged in series and each consist of the above catalyst composition and heating means provided either between the reaction layers or in the reaction layers and that the quantity of the catalyst in the first reaction layer accounts for at most 30% by volume of the whole catalyst and/or the aromatic yield of the fluid discharged from the first reaction layer is 0.5 to 30% by mass.

(57) 要約: 炭素数が７以下の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素から十分に高い収率にて芳香族炭化水素を製造する方法として、少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリ

[続葉有]

WO 2008/018522 A1

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

ケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層の触媒量が全体の触媒量の３０容量％以下および／または１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率が０．５～３０質量％であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法が提供される。

明　細　書

芳香族炭化水素の製造方法

［技術分野］

本発明は、炭素数２～７の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素を原料として用い、これから芳香族炭化水素を製造する方法に関するものである。

［背景技術］

従来、オクタン価の高いガソリンや芳香族炭化水素を得る方法として、白金／アルミナ系触媒による直留ナフサの接触改質が商業的に広く採用されている。この接触改質における原料ナフサとしては、自動車用ガソリン製造を目的とする場合には、主に沸点７０～１８０℃の留分が、またキシレン等の芳香族留分、いわゆるＢＴＸ製造の場合には、６０～１５０℃の留分が用いられている。しかし、原料炭化水素の炭素数の減少とともに芳香族への転化割合が低くなり、生成物のオクタン価も減少してしまうため、炭素数が７以下の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素を原料として、従来の接触改質法で、高オクタン価ガソリンや芳香族炭化水素を高収率で製造することは困難であった。このため、こうした軽質炭化水素の用途は石油化学原料や都市ガス製造用原料などに限られていた。

このような軽質炭化水素から芳香族炭化水素を製造する方法として、ガリウムを含有する結晶性シリケート触媒、例えば、結晶性ガロシリケート（特開昭５９－９８０２０号公報）、結晶性ガロアルミノシリケート（特表昭６０－５０１３５７号公報）、水素型のＭＦＩ構造結晶性アルミノガロシリケート（特開昭６２－２５４８４７号公報）等からなる触媒に、軽質炭化水素を接触させる方法が知られている。

ただし、このような接触改質反応は大きな吸熱反応であるために、反応層に効率的に熱を供給することができなければ、反応温度が低下し反応を十分に進めることができず、高収率で芳香族炭化水素が得られないという問題がある。

ガソリン沸点範囲の炭化水素留分を水素の存在下に白金／アルミナ系などの従来公知の触媒を用いて接触的に改質する場合には、複数の触媒反応層を直列に配

置し、その間に加熱手段を設ける方法が知られている（米国特許第３９９２４６５号明細書)。しかしこれらガソリン留分の接触改質は、上記軽質炭化水素から芳香族を製造する技術とは原料組成、触媒系が異なる上、複数の触媒反応層の容量配分、各反応層流出物の組成等については開示がなく、またこれらの選択により転化反応生成物中の芳香族収率が大きく向上することの示唆もなされていない。また、特開平１１－１７２２６１号公報には、２つの改質ゾーンを設けることによるＢＴＸ増量接触改質法が開示されている。しかしこの方法では、２つの改質ゾーンで異なる触媒種を使用するためプロセスが煩雑となる。

このように、炭素数が７以下の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素を原料とする芳香族炭化水素の製造においては、未だ十分に高い収率にて芳香族炭化水素が得られる方法が知られていないのが現状である。

［発明の開示］

本発明は、炭素数が７以下の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素を原料として、高い収率で芳香族炭化水素を製造する方法を提供するものである。

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、転化反応工程における１段目反応層の触媒量を全体の触媒量の３０容量%以下にすることにより、および／または転化反応工程における１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率を０．５～３０質量%と制御することにより、全転化反応工程流出物中の芳香族炭化水素の収率を従来の方法に比較して大きく向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層の触媒量が全体の触媒量の３０容量%以下であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法に関する。

また本発明は、少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族

炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率が０．５～３０質量％であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法に関する。

また本発明は、少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層の触媒量が全体の３０容量％以下であり、かつ１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率が０．５～３０質量％であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法に関する。

［発明を実施するための最良の形態］

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で原料として用いる軽質炭化水素は、炭素数２～７の炭化水素を主成分として含むものであり、その含有量は特に限定されないが、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは４０質量％以上、特に好ましくは６０～１００質量％である。

また、炭素数２～７の炭化水素としては、特に限定されないが、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよく、また、パラフィン、オレフィンのいずれでも構わない。さらにはこれらの混合物でも構わない。このような炭化水素の具体例としては、炭素数２から７の直鎖状脂肪族飽和炭化水素（エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン）、分岐状脂肪族飽和炭化水素（イソブタン、２－メチルブタン、２，２－ジメチルブタン、２－メチルペンタン、３－メチルペンタン、２，３－ジメチルブタン、２－メチルヘキサン、３－メチルヘキサン、２，２－ジメチルペンタン、２，３－ジメチルペンタン、２，４－ジメチルペンタン、２，２，３－トリメチルブタン）、環状脂肪族飽和炭化水素（シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、１－メチルシクロペンタン、１，１－ジメチルシ

クロペンタン、１，２－ジメチルシクロペンタン、１，３－ジメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、１－メチルシクロヘキサン等)、直鎖状脂肪族不飽和炭化水素（エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン等)、分岐状脂肪族不飽和炭化水素（イソブテン、２－メチルブテン、２－メチルペンテン、３－メチルペンテン、２－メチルヘキセン、３－メチルヘキセン等)、環状脂肪族不飽和炭化水素（シクロペンテン、メチルシクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン等)、プロパンやブタンを主成分とする液化石油ガス、炭素数５～７のパラフィンを主成分とするナフサ留分中の沸点１００℃以下の軽質留分（ライトナフサ)、流動接触分解装置（ＦＣＣ）からのＣ４留分、エチレンクラッカーのラフィネート等が挙げられる。

本発明で用いる触媒組成物は、少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含有するものであり、その含有量は特に制限されないが、好ましくは５０質量%以上、より好ましくは７０質量%以上が望ましい。

本発明で用いるガリウム含有結晶性アルミノシリケートとしては、結晶性アルミノシリケートの格子骨格内にガリウムが組み込まれたもの（結晶性アルミノガロシリケート）や、結晶性アルミノシリケートにガリウムを担持したもの（Ｇａ担持結晶性アルミノシリケート）や、その両方を含んだものが使用されるが、好ましくは少なくとも結晶性アルミノガロシリケートを含むものが望ましい。

Ｇａ担持結晶性アルミノシリケートは、結晶性アルミノシリケートにガリウムをイオン交換法、含浸法等の公知の技術によって担持したものである。この際に使用するガリウム源としては、硝酸ガリウム、塩化ガリウム等のガリウム塩や、酸化ガリウム等を用いることができる。

結晶性アルミノガロシリケートは、SiO_4、AlO_4およびGaO_4構造が骨格中において四面体配位をとる構造のもので、水熱合成によるゲル結晶化や、結晶性アルミノシリケートの格子骨格中にガリウムを挿入する方法または結晶性ガロシリケートの格子骨格構造中にアルミニウムを挿入する方法で得ることができる。

ゲル結晶化法は、目的とする量のアルミニウムおよびガリウムを同時に含有させて結晶性アルミノガロシリケートを調製できるので簡便かつ優れた方法である。

ゲル結晶化法による結晶性アルミノガロシリケート合成には、必須成分としてアルミナ源、シリカ源、およびガリア源を含むスラリー状の水性混合物を水熱合成条件に保持することにより得ることができる。例えば、アルミナ源としては、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩、アルミン酸ソーダ等のアルミン酸塩、アルミナゲル等を用いることができる。シリカ源としては、ケイ酸ソーダ、ケイ酸カリウム等のケイ酸塩、コロイド状シリカ、シリカ粉末、溶解シリカ、水ガラス等を用いることができ、また、ガリア源としては、硝酸ガリウム、塩化ガリウム等のガリウム塩や酸化ガリウム等を用いることができる。更に、アルミナ源、ガリア源として、ボーキサイト鉱床、亜鉛鉱床等の鉱床からの抽出精練の過程で得られるアルミニウム、ガリウムを含んだ溶液あるいは水酸化物を使用することも可能である。目的とする結晶性アルミノガロシリケートの結晶化速度を速め、純度を良くするために有機添加物やアルカリ金属、アルカリ土類金属源も使用できる。有機添加物としては、テトラプロピルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、トリプロピルメチルアンモニウム塩等の第４級アンモニウム塩、プロピルアミン、ブチルアミン、アニリン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、モルホリン等のアミン類、エタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコール、エタノール、プロピルアルコール、エチレングリコール、ピナコール等のアルコールや、有機酸、エーテル、ケトン、アミノ酸、エステル、チオアルコールあるいは、チオエーテル等を用いることができる。さらに、水熱合成条件下で、上記の有機添加物を生成するような化合物を使用することもできる。アルカリ金属源、アルカリ土類金属源としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩、炭酸塩等を用いることができる。原料中には、上記の化合物の他に、ｐＨ調整剤として、硫酸、硝酸等の鉱酸を含んでもよい。上記の各々の原料となる一種以上の化合物を含む水性原料混合物は、１４０℃以上、好ましくは１５０～２５０℃の温度、自己圧下で、１時間～７日程度、好ましくは２時間～５日間撹拌しながら保持することにより結晶化操作を行う。このような結晶化条件の採用により、反応活性にすぐれた結晶性アルミノガロシリケートを効率よく得ることができる。１４０℃未満の結晶化温度でも結晶化時間を長くすることにより反応活性にすぐれた結晶性アルミノガロ

シリケートを得ることができるが、経済的ではない。また、この結晶性アルミノガロシリケートのゼオライト結晶相は準安定相にあるので、一旦生成した結晶が長時間水熱合成条件に置かれた場合、目的としない他の相が生成混入する可能性もあるので、水熱合成条件下に長時間置くことは好ましくない。

本発明で使用するガリウム含有結晶性アルミノシリケートの粒子径は、０．０５～２０μｍ、好ましくは０．１～１０μｍ、より好ましくは０．５～５μｍ、さらに好ましくは１～３μｍの範囲の粒子含有率が８０質量%以上であることが望ましい。反応分子の大きさとゼオライト細孔の寸法がほぼ同じである場合、ゼオライト細孔中では、分子の拡散速度は遅くなる。従って、粒子直径が２０μｍを超えるよう大きな粒子では、細孔深部の活性点に反応分子が接近し難く、活性点が反応中有効に使用されなくなり、また外表面でのコーク析出により、細孔入口がコークでふさがれて細孔深部が有効に使用されなくなり、活性・選択性が低下する。

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

ガリウム含有結晶性アルミノシリケートの反応活性は、その組成によっても影響を受け、高い反応活性を得るには、アルミニウム元素を好ましくは０．１～２．５質量%、より好ましくは０．１～２．０質量%含有することが望ましく、またガリウム元素を好ましくは０．１～５．０質量%、より好ましくは０．１～３．０質量%含有することが望ましい。また、SiO_2／（Al_2O_3＋Ga_2O_3）モル比は１７～６００が好ましく、より好ましくは１９～２５０、さらに好ましくは２５～２００の範囲が、反応活性を長時間にわたって高く保持する上で望ましい。また、SiO_2／Al_2O_3のモル比は３２～８７０が好ましく、より好ましくは３５～３００であり、SiO_2／Ga_2O_3のモル比は３６～２０００が好ましく、より好ましくは４０～５００であることが望ましい。

ガリウム含有結晶性アルミノシリケートの組成としては、５００℃以上の焼成

物の酸化物のモル比で表わして、次式で示されるものが好ましい。

$aMxO \cdot bAl_2O_3 \cdot Ga_2O_3 \cdot cSiO_2$

前記組成式中、Mはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表わし、xはMがアルカリ金属のときは2を示し、Mがアルカリ土類金属のときは1を示す。また、a～cは次の数値を示す。

a：（b＋1）±3．0、好ましくは（b＋1）±2．0の正数。

b：0．04～62．5、好ましくは0．1～14．0。

c：36～2000、好ましくは40～500。

MASNMR（Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance）分析により、結晶性シリケートの結晶構造中に存在する元素およびその組成について有益な情報を直接あるいは間接的に得ることができる。例えば、結晶性アルミノシリケートにおいては、アニオン性骨格構造中の四面体配位のAlについての情報が^{27}Al－NMRにより得られる。また、構造中の（SiO_4）に隣接する4個の四面体（TO_4；T＝Al，Ga，Si）に関する情報が^{29}Si－NMRにより得られる。本明細書中に示す結晶性アルミノガロシリケートにおいても、^{27}Al－NMR、^{71}Ga－NMRにより骨格構造中の四面体配位のAl，Gaの存在が示され、^{29}Si－NMR分析の情報から結晶構造中のSiO_2／（Al_2O_3＋Ga_2O_3）モル比が計算された。この値は、元素分析の結果から得られた値と良く一致した。

結晶性アルミノガロシリケートの化学的特性の1つとして酸性質が挙げられる。一般に酸量はアンモニア、ピリジン等の塩基性物質を用いた昇温脱離や吸着熱測定等により測定することができる。結晶性アルミノガロシリケートでは、アルミニウム、ガリウムの量に見合う酸量が測定されており、アルミニウム、ガリウムがゼオライト結晶構造中のアニオン性骨格構造中にあることが示されている。

本発明で用いる特に有用な結晶性アルミノガロシリケートはMFIタイプおよび／またはMELタイプの結晶構造体である。MFIタイプ、MELタイプの結晶性アルミノガロシリケートは、The Structure Commission of the International Zeolite Association により公表された種類の公知ゼオライト構造型に属する（Atlas of Zeolite Structure Types, W.M.Meiyer and D.H.Olson (1978). Distributed by Polycrystal Book Service, Pittsburgh, PA, USA）。

また、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートは、所望に応じ、ゼオライトに施される種々の活性化処理を施すことができる。従って、本明細書でいうガリウム含有結晶性アルミノシリケートは、前記水熱合成等の方法によって製造されたものの他、その変性化処理または活性化処理によって得られるものをも包含するものである。例えば、結晶性アルミノガロシリケートを塩化アンモニウム、弗化アンモニウム、硝酸アンモニウム、水酸化アンモニウム等のアンモニウム塩を含む水溶液中でイオン交換してアンモニウム型とした後に、アルカリ金属やアルカリ土類金属以外の他の金属イオンを含む水溶液でイオン交換したり、あるいはその水溶液を含浸させてアルカリ金属やアルカリ土類金属以外の所望金属を導入することができる。また、前記アンモニウム型のガリウム含有結晶性アルミノシリケートを空気、窒素または水素雰囲気中で２００～８００℃、好ましくは３５０～７００℃の温度で３～２４時間加熱することによりアンモニアを除去して酸型のものに活性化することができる。また、酸型触媒を水素または水素と窒素の混合ガスにて上記の条件で処理してもよい。さらに、酸型触媒をドライ条件下にアンモニアと接触させるアンモニア変性を施してもよい。本発明で用いる触媒組成物は、一般的には、炭化水素原料と接触する前に、前記の活性化処理を施して使用するのが好ましい。

本発明の触媒組成物には、前述したガリウム含有結晶性アルミノシリケートの他に、結合剤（バインダー）を含んでもよい。結合剤とは、触媒の機械性質（強度、耐摩耗性、成形性）を高めるための物質をいう。このようなものには、例えば、アルミナ、アルミナボリア、シリカ、シリカアルミナ等の無機酸化物が挙げられる。その添加量は、特に制限されないが、触媒組成物中に５０質量%以下、より好ましくは３０質量%以下となるよう加えられる。また、これらの無機結合剤に燐を添加することにより成形体の機械的強度を更に向上させることができる。ガリウム含有結晶性アルミノシリケートと結合剤との混合物は、押出し成形、スプレードライ、打錠成形、転動造粒、油中造粒等の方法で粒状、球状、板状、ペレット状等の各種成形体とすることができる。また、成形時には、成形性を良くするために有機化合物の滑剤を使用するのが望ましい。

一般に、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートと結合剤との混合物の成形は、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートのアンモニウムイオン等によるイオン交

換工程に先立って行なうこともできるし、また、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートをイオン交換した後に行うこともできる。

また、本発明の触媒組成物には補助成分として金属成分を担持させて用いることができる。補助成分としての金属成分は、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートに担持させたり、成形用のバインダーに担持させたり、その両方でも構わない。また、ガリウム含有結晶性アルミノシリケートをバインダーで成形する際に、第３成分として添加することもできる。このような補助金属成分としては、例えば、脱水素能を有する金属や炭素析出を抑制する効果のある金属が挙げられる。補助金属成分の具体例としては、触媒活性を向上させるものとして、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、チタン、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、アルミニウム、インジウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、リン、アンチモン、ビスマス、セレン等が挙げられる。これらの金属は、単独の他、２種以上を組合せて用いることもでき、その担持量は金属換算で０．１～１０質量％である。金属担持方法としては、イオン交換法、含浸法、物理混合等の公知の技術をいることができる。また、結晶性アルミノガロシリケートや結晶性アルミノシリケートの合成時に、補助成分として前記金属成分を添加して結晶性アルミノガロシリケートを合成することで、補助成分金属を含有させることもできる。また、反応に際してのコークの堆積の抑制効果を持つ補助金属成分として、マグネシウム、カルシウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、ルテニウム、イリジウムの中から選ばれる１種以上の金属を担持させることができ、その担持量は、金属換算で０．０１～５質量％である。

次に、本発明の方法における各工程について詳述する。

（ａ）転化反応工程

転化反応工程には、前述した触媒組成物を保持する反応層が少なくとも直列にｎ個（ｎは２以上の整数）配列され、さらに該反応層間に、または該反応層に、あるいはこれらの組合わせとして、前段反応層からの流出物への加熱手段として、加熱炉などの加熱装置が設けられている。なお、直列に接続された各反応層を、上流側から順に１段目反応層、２段目反応層、以下同様にして以後称する。原料の軽質炭化水素と、後述するリサイクルガスとの混合物を反応層に通過せしめて、その混合物を芳香族炭化水素へ転化させる工程である。

本発明における転化反応工程の反応層入り口温度は、一般的には、３５０～６５０℃が好ましい範囲である。原料の軽質炭化水素がｎ－パラフィンを主成分とする場合には、４５０～６５０℃、イソ－パラフィンを主成分とする場合には、４００～６００℃、オレフィンを主成分とする場合には、３５０～５５０℃がさらに好ましい温度範囲となる。

また水素分圧としては４９０ｋＰａ（５ｋｇｆ／ｃｍ^2）以下の圧力条件が好ましく採用される。原料のガス空間速度は１００～２０００ｈｒ$^{-1}$が好ましく採用される。

本発明においては、この転化反応工程の直列に配置されたｎ個の反応層の内、１段目反応層の触媒量が全体の触媒量の３０容量%以下、好ましくは１～３０容量%、より好ましくは２～３０容量%、さらに好ましくは２～２８容量%になるように配置する。直列に配置された反応層の数ｎが３以上の場合には、１段目反応層の触媒量が全体の触媒量の６０／ｎ容量%以下になるようにするのが好ましい。これにより、最終的に得られる芳香族収率が向上する。

また本発明においては、この転化反応工程の直列に配置された２個以上の反応層の内、１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率を０．５～３０質量%、好ましくは２～３０質量%、さらに好ましくは２～２８質量%になるようにする。特に反応層の数が３個以上であって、かつ１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率が２～２５質量%であることが好ましい。これにより、最終的に得られる芳香族収率が大きく向上する。

１段目反応層流出物中の芳香族収率を０．５～３０質量%とする方法は特に限定するものではないが、例えば、反応層入口温度を調節する方法、各反応層の触媒充填比率を調節する方法、あるいはこれらの組み合わせによる方法を挙げるこ

とができる。

本発明においては、１段目反応層の触媒量を全体の触媒量の３０容量%以下とし、かつ１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率を０．５～３０質量%とすることが特に好ましい。

反応層の数ｎは２以上であれば特に限定されないが、多過ぎても効果は変わらず、経済性が悪くなる。従って、ｎとしては２以上８以下が好ましく、より好ましくは３以上６以下が望ましい。

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

なお、前記芳香族収率（以下の式（１）ではＲと表記）は、次の式で表わされる。

Ｒ＝Ａ／Ｂ×１００（%）　　（１）

Ａ：転化反応生成物中の全芳香族炭化水素の重量

Ｂ：原料中のエタンを除く炭素数２～７の脂肪族炭化水素の重量

脂肪族炭化水素が芳香族炭化水素へ転化する際には、脱水素を伴う反応が進行

するので、反応条件下では水素を添加しなくても反応に見合う水素分圧を有することとなる。意図的な水素の添加は、コークの堆積を抑制し、再生頻度を減らす利点があるが、芳香族の収率は、水素分圧の増加により急激に低下するため必ずしも有利ではない。それ故、水素分圧は４９０ｋＰａ（５ｋｇｆ／ｃｍ^2）以下に抑えることが好ましい。

本発明における転化反応工程には、後続の分離工程からリサイクルガスとして循環されるメタンおよび／またはエタンを含む軽質ガスを存在させることが望ましい。このメタンおよび／またはエタンを含む軽質ガスを存在させて転化反応を行うことで、触媒上へのコーク析出を抑制し、長時間にわたって芳香族収率を高く維持することができる。反応系へ循環される全軽質ガス（リサイクルガス）の循環量は、炭化水素供給原料１重量部当り、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～３重量部にするのがよい。

（ｂ）反応層流出物の気液分離工程

この工程は、前記転化反応工程から得られた反応層流出物を、一個または複数の気液分離器からなる気液分離帯域に導入し、比較的高圧下で気液分離し、芳香族炭化水素を主成分として含む液体成分（高圧分離液）と、水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の軽質ガス（高圧分離ガス）とに分離する工程である。分離条件としては、温度は通常１０～５０℃、好ましくは２０～４０℃であり、圧力は通常５～８０気圧、好ましくは１０～３０気圧である。反応器流出物は、この気液分離工程に導入される以前に、低温の原料炭化水素と間接熱交換させて冷却し、また必要に応じ、気液分離工程及び軽質ガスからの水素を分離する工程の負荷を軽減するために、軽質ガスの一部を分離することができる。

（ｃ）分離ガスからの水素分離工程

この工程は、前記気液分離工程で分離された高圧分離ガスから水素を選択的に分離し、メタンおよび／またはエタンを含むリサイクルガスを得る工程である。この場合の水素分離方法としては、従来公知の方法、例えば、膜分離方法や深冷分離方法等が用いられる。水素の選択的分離効率の点からは、膜分離方法の使用が好ましいが、リサイクルガスとして、深冷分離方法からのオフガスを利用する場合は、膜分離方法からのオフガスと比べて、未反応プロパンを最大限に反応させることができるので芳香族炭化水素収率で１～３質量％高くできる利点がある。

どちらの方法を採用するかは、経済的見地から判断される。膜分離装置としては、例えば、分離膜として、ポリイミドや、ポリスルホン、ポリスルホンとポリジメチルシロキサンとのブレンド体を用いたもの等が市販されている。この工程で得られたリサイクルガスの一部は、全循環ガス量を一定範囲に保持するために、系外へ排出される。高純度の水素を回収するために、好ましくは回収系として膜分離装置又はＰＳＡ（吸・脱着分離装置）を膜分離装置の後段に設置する。後段の装置の選択は、経済的見地から決められる。

（ｄ）分離液からの芳香族炭化水素の分離工程

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

（ｅ）原料脂肪族炭化水素とリサイクルガスとの混合工程

この工程は、原料脂肪族炭化水素に対して、前記水素ガス分離工程で得られたメタンおよび／またはエタンを含むリサイクルガスおよび前記芳香族炭化水素分離工程で分離された低沸点炭化水素ガスを混合する工程であり、この混合は配管内で行うことができる。この混合物は前記転化反応工程に導入される。原料脂肪族炭化水素１重量部当りの前記リサイクルガスおよび低沸点炭化水素ガスの混合割合は、０．１～１０重量部、好ましくは０．５～３重量部である。このように、メタンおよび／またはエタンをリサイクルガスとして使用することにより、次のような効果が得られる。即ち、脱水素環化による芳香族化反応は吸熱反応であり、その為、触媒層温度は低下し芳香族化反応に不利となる。メタンおよび／またはエタンは、この反応条件下ではほとんど芳香族化しないので不活性ガスと見なせる。メタンおよび／またはエタンが熱を持つことにより、これが熱供給媒体として働き、触媒層の温度低下を抑制し、芳香族化反応を有利に進め、芳香族炭化水素収率を向上できる。また、リサイクリングにより原料の転化反応で生成する水素の分圧を低下させ、芳香族化反応を有利に進めることができ、その結果、芳香族炭化水素収率を向上できる。更に、反応層でのガス速度が上がるので（ＧＨＳＶが大きくなる)、反応基質と触媒活性点との接触時間が短くなり、コーク状物質を与える過剰反応が抑制できる。その結果、反応経過時間と共に起こる活性低下

を抑制でき、芳香族炭化水素収率を高い水準で維持できる。商業装置においては、リサイクルガス比は経済的見地から決められなければならない。

本発明の方法を実施する場合のフローシートの一例を図１に示す。

原料脂肪族炭化水素とリサイクルガスである軽質炭化水素ガスとの混合物６は、触媒組成物が直列にｎ個（ｎは２以上の整数）配列された反応層を有する転化反応工程１に張り込まれて芳香族炭化水素に転化され、次いで気液分離工程２で芳香族炭化水素を主成分として含む液体成分（高圧分離液８）と軽質ガス（高圧分離ガス９）とに分離される。高圧分離液８は芳香族炭化水素の分離工程４で低沸点炭化水素ガス１３を分離除去して、芳香族炭化水素１４が回収される。

また、転化反応工程１の一例を図２に示す。

図２では、１段目の反応器１６と２段目の反応器１７が直列に配置され、原料脂肪族炭化水素とリサイクルガスである軽質炭化水素ガスとの混合物１８（図１では混合物６に該当）は加熱炉などの加熱手段１９により加熱され、１段目の反応器１６に導入されて転化反応が行われる。１段目の反応器１６には、全体の触媒量の３０質量%以下の触媒が配置されている。および／または、１段目の反応器流出物中の芳香族収率が０．５～３０質量%となるように制御されている。１段目の反応器流出物２１は加熱手段２０で再加熱され、２段目の反応器１７に導入されて再び転化反応が行われる。２段目の反応器１７からの反応器流出物２２は、これを再び加熱炉などの加熱手段で再加熱し、第３本目の反応器へと導入しても良いし、最終的な反応器流出物として図１に示した反応器流出物の気液分離工程２へ導入しても良い。なお、反応器１６と反応器１７には、それぞれもう１系列の反応器１６’および反応器１７’を設けて、２系列の反応器で交互に反応および触媒上に堆積したコークの燃焼除去による再生を行わせることにより連続運転を実施する事ができる。

［産業上の利用可能性］

本発明の方法によれば、炭素数２～７の炭化水素を主成分とする軽質炭化水素から芳香族炭化水素を従来の方法に比較して高い収率により製造できる。

［実施例］

以下、実施例および比較例に基いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

＜参考例１：結晶性アルミノガロシリケートの製造＞

硅酸ナトリウム〔Ｊケイ酸ソーダ３号、SiO_2：２８～３０質量%、Ｎａ：９～１０質量%、残部水、日本化学工業（株）製〕１，７０６．１ｇおよび水２，２２７．５ｇからなる溶液（Ａ）と、$Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$〔試薬特級、和光純薬工業（株）製〕６４．２ｇ、$Ga(NO_3)_3 \cdot nH_2O$〔Ｇａ：１８．５１%、添川理化学（株）製〕３２．８ｇ、テトラプロピルアンモニウムブロマイド３６９．２ｇ、H_2SO_4（９７質量%）１５２．１ｇ、$NaCl_3$２６．６ｇおよび水２，９７５．７ｇからなる溶液（Ｂ）とをそれぞれ調製した。次いで、上記溶液（Ａ）の中に室温で攪拌しながら溶液（Ｂ）を徐々に加えた。得られた混合物をミキサーで１５分間激しく攪拌し、ゲルを解砕して乳状の均質微細な状態にした。次に、この混合物をステンレス製のオートクレーブに入れ、温度１６５℃、時間７２ｈｒ、攪拌速度１００ｒｐｍの条件で自己圧力下に結晶化操作を行った。この結晶化操作終了後、生成物を濾過して固体生成物を回収し、約５リットルの水を使用して５回洗浄と濾過を繰り返した。濾別して得られた固形物を１２０℃で乾燥し、更に６５０℃、空気流通下で３時間焼成した。

得られた焼成物は、Ｘ線回析の結果、ＭＦＩ構造を有するものであり、またＭＡＳＮＭＲ分析による、SiO_2/Al_2O_3（モル比）、SiO_2/Ga_2O_3（モル比）、$SiO_2/(Al_2O_3 + Ga_2O_3)$（モル比）は各々６４．８、１９３．２、４８．６であった。またこの結果から計算された骨格構造中に含有されるアルミニウム元素は１．３２質量%、ガリウム元素は１．１６質量%であった。

＜参考例２：触媒の調製＞

参考例１で得られた結晶性アルミノガロシリケートにバインダーとしてのアルミナパウダー〔Ｃａｔａｌｏｉｄ　ＡＰ、触媒化成工業（株）製〕を結晶性アルミノガロシリケート:アルミナパウダーの重量比が６５:３５となるように加え、さらに水を加えて十分に練った後押出成形し、１２０℃で３時間乾燥後、６００℃

で３時間空気雰囲気下で焼成した。次いで、成形物に対し、その１グラム当りに５ｍｌの割合で約２規定の硝酸アンモニウム水溶液を加え、１００℃で２時間イオン交換処理を行った。この操作を４回繰返した後、１２０℃で３時間乾燥してアンモニウム型結晶性アルミノガロシリケート成形体を得た。これを１６～２８メッシュのサイズにそろえ、さらに、これを６００℃で空気雰囲気下に３時間焼成することにより、水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒を得た。

＜比較例１＞

ライトナフサの転化反応流通式反応装置を用い、参考例２に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒３ｍｌを一個の反応器に充填して、ライトナフサの転化反応を行った。反応は反応器の周囲に設置した電気炉にて加熱することにより、反応器入口温度５５０℃、反応器出口圧力を２９４ｋＰａ（３．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）、ＬＨＳＶ０．８ｈｒ$^{-1}$、リサイクルガスの模擬ガスとして窒素を重量換算でフィードのライトナフサの０．７倍導入して実験を行った。転化反応生成物は、装置に直結されたガスクロマトグラフにより分析された。この時の反応結果を表１に示す。反応は２４時間実施し、表１記載の芳香族収率は、反応開始２４時間後の転化反応生成物の分析値より算出した。使用したライトナフサの性状は、初留点３６℃、終点９１℃、比重０．６５８、硫黄分１質量ｐｐｍであった。

＜比較例２～３＞

参考例２に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒３ｍｌを、一つ目の反応器に５０質量％（１．５ｍｌ）、二つ目の反応器に５０質量％（１．５ｍｌ）を充填し、これらを直列に接続した反応装置を用い、反応器を電気炉により加熱し、比較例１と同一のライトナフサを原料に用いて転化反応を行った。反応条件は、比較例２では両反応器の入口温度を５５０℃、比較例３では１段目反応器の入口温度を６００℃、２段目反応器の入口温度を５００℃とし、比較例２および３共に２段目反応器の出口圧力を２９４ｋＰａ（３．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）とした以外は比較例１と同一とし、２４時間の反応を行った。１段目反応層出口、および転化工程出口の流出物の組成分析を装置に直結されたガスクロマトグラフにより行った。２４時間後の分析結果より算出した１段目反応層、および全転化工程

流出物の芳香族収率を表１に示す。

＜実施例１＞

参考例２に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒３ｍｌを、一つ目の反応器に５０質量％（１．５ｍｌ）、二つ目の反応器に５０質量％（１．５ｍｌ）を充填し、これらを直列に接続した反応装置を用い、比較例１と同一のライトナフサを原料に用いて転化反応を行った。反応条件は、１段目反応器の入口温度を５００℃、２段目反応器の入口温度を６００℃、最終段反応器の出口圧力２９４ｋＰａ（３．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）、ＬＨＳＶ０．８ｈｒ$^{-1}$とし、リサイクルガスの模擬ガスとして窒素を重量換算でフィードのライトナフサの０．７倍導入して行った。この時の各反応結果を表１に示す。反応は２４時間行い、流出物の分析は比較例２と同様に行った。結果を表１に示す。

＜実施例２～８＞

各実施例において、比較例に用いたものと同様の反応装置を用い、表１に記載した各反応層触媒充填比率にてそれぞれの反応器に参考例２に記載の水素型結晶性アルミノガロシリケート触媒を充填し（合計の触媒容量３ｍｌ）、これらの反応器を全て直列に接続し、かつ各反応器の周囲に加熱用の電気炉を配置して、比較例１と同一のライトナフサを原料に用い、転化反応を行った。反応条件は、各反応器の入口温度を全て５５０℃、最終段反応器の出口圧力２９４ｋＰａ（３．０ｋｇｆ／ｃｍ^2）、ＬＨＳＶ０．８ｈｒ$^{-1}$とし、リサイクルガスの模擬ガスとして窒素を重量換算でフィードのライトナフサの０．７倍導入して行った。この時の各反応結果を表１に示す。反応は２４時間行い、流出物の分析は比較例２と同様に行った。結果を表１に示す。

比較例および実施例に示す通り、少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含有する触媒組成物に、炭素数２～７のパラフィンおよび／またはオレフィンを主成分とする軽質炭化水素を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、ｎ個の反応層を少なくとも直列に接続し、かつ該反応層間に配置された加熱装置から構成される転化反応工程を用い、１段目反応層に充填される触媒

量を全体の触媒量の３０容量以下とすることにより、および／または、１段目反応層流出物の芳香族収率を０．５～３０質量％とすることにより、全転化工程流出物中の芳香族炭化水素が高い収率で製造されることが明らかである。

表１

	各反応層の触媒充填比率(質量%)				１段目反応層流出物の芳香族収率（質量%）	転化反応工程流出物の芳香族収率（質量%）
	１段目反応層	２段目反応層	３段目反応層	４段目反応層		
比較例１	１００	－	－	－	－	４２．３
比較例２	５０	５０	－	－	３６．０	４８．９
比較例３	５０	５０	－	－	３７．２	４８．１
実施例１	５０	５０	－	－	２８．９	４９．５
実施例２	３０	７０	－	－	３０．０	５０．２
実施例３	１０	９０	－	－	１８．９	５３．２
実施例４	３０	３０	４０	－	３０．０	５３．７
実施例５	２０	３５	４５	－	２５．９	５７．６
実施例６	１５	３５	５０	－	２２．１	５９．８
実施例７	５	４０	５５	－	１２．５	６０．６
実施例８	５	２５	３０	４０	１２．５	６２．５

［図面の簡単な説明］

図１は、本発明の方法を実施する場合のフローシートの１例を示す図である。

図２は、本発明における転化反応工程の１例を示す図である。

（符号の説明）

１　転化反応工程

２　反応器流出物の気液分離工程

３　高圧分離ガスからの水素分離工程

4　高圧分離液からの芳香族炭化水素の分離工程

5　原料脂肪族炭化水素

6　原料脂肪族炭化水素とリサイクルガスである軽質炭化水素ガスとの混合物

7　反応器流出物

8　気液分離工程で分離した高圧分離液

9　気液分離工程で分離した高圧分離ガス

１０　水素分離工程で分離した水素を主成分とするガス

１１　水素分離工程で分離したオフガス

１２　全循環ガス量を一定範囲に保持するために系外に排出されるガス

１３　高圧分離液から分離された低沸点炭化水素ガス

１４　高圧分離液から分離された芳香族炭化水素

１５　リサイクルガス

１６　１段目の反応器

１６’　１段目の反応器のもう１系列の反応器

１７　２段目の反応器

１７’　２段目の反応器のもう１系列の反応器

１８　原料脂肪族炭化水素とリサイクルガスである軽質炭化水素ガスとの混合物

１９、２０　加熱炉などの加熱手段

２１　１段目の反応器からの反応器流出物

２２　２段目の反応器からの反応器流出物

請 求 の 範 囲

1． 少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層の触媒量が全体の３０容量%以下であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。

2． 少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率が０．５～３０質量%であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。

3． 少なくともガリウム含有結晶性アルミノシリケートを含む触媒組成物に、炭素数２～７の軽質炭化水素を主成分とする原料を接触させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素への転化反応工程が、直列に配置された、前記触媒組成物からなる２個以上の反応層、および該反応層間または該反応層に設けられた加熱手段から少なくとも構成され、１段目反応層の触媒量が全体の３０容量%以下であり、かつ１段目反応層からの反応層流出物中の芳香族収率が０．５～３０質量%であることを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。

4． 直列に配置された反応層の数がｎ個（ｎは２以上の整数）である時に、１段目反応層の触媒量が、全体の触媒量の６０／ｎ容量%以下であることを特徴とする請求項１または３に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

5． ガリウム含有結晶性アルミノシリケートが結晶性アルミノガロシリケートである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炭化水素の製造方法。

6． ガリウム含有結晶性アルミノシリケートが、粒径０．０５～２０μｍの範囲の粒子含有率が８０質量%以上であり、かつ骨格構造中にアルミニウム

元素を０．１～２．５質量%およびガリウム元素を０．１～５．０質量%含有する結晶性アルミノガロシリケート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炭化水素の製造方法。

７．　転化反応工程流出物から回収されたメタン及び／又はエタンを主成分とする軽質ガスを、転化反応工程に循環す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炭化水素の製造方法。

図 1

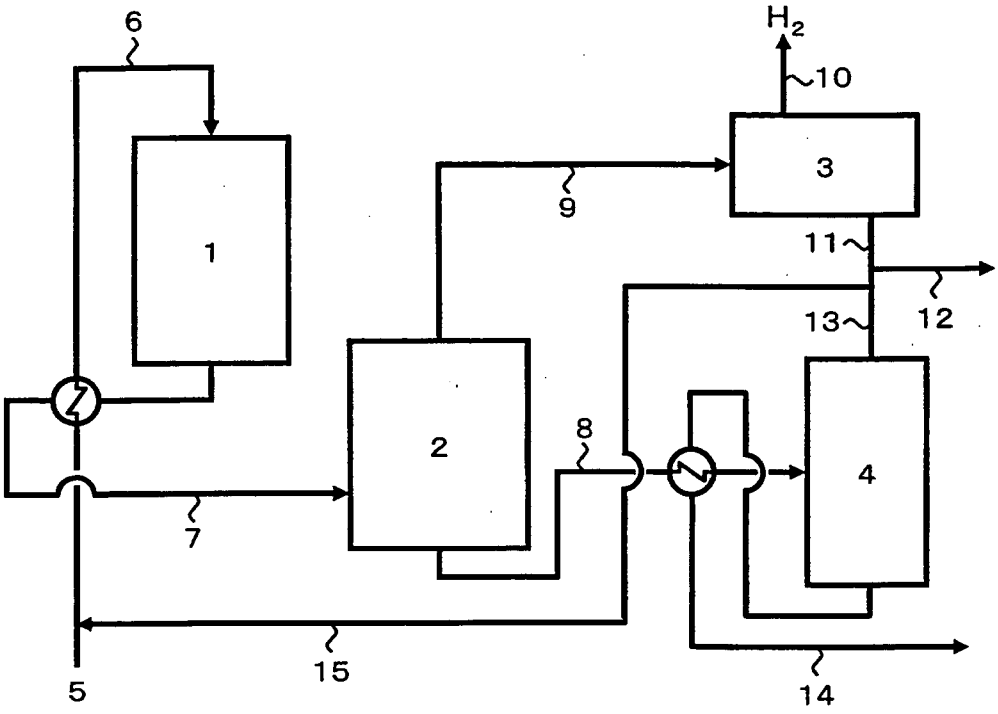
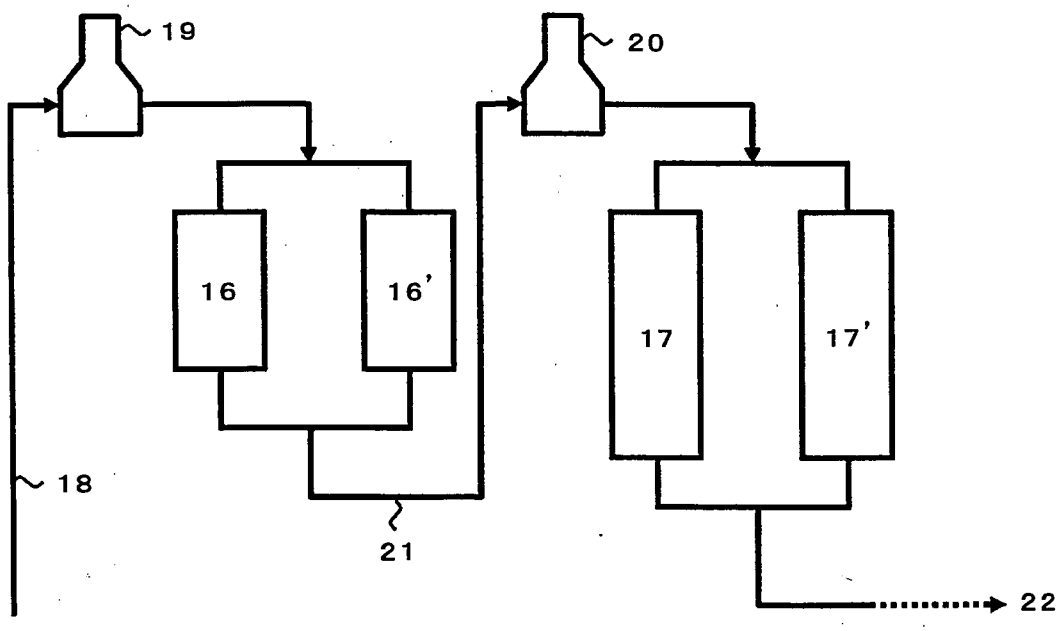


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/065564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C2/84(2006.01)i, *C07C4/00*(2006.01)i, *C07C5/32*(2006.01)i, *C07C15/00*(2006.01)i, *C10G35/095*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
C07C2/84, C07C4/00, C07C5/32, C07C15/00, C10G35/095, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Hiroshi OHASHI, "Keishitsu Tankasuiso no Hokozokuka Gijutsu Saishin no Shinpo", Idemitsu Technical Report, 1996, Vol.39, No.3, pages 223 to 228, particularly, 3.2 Z-Forming Process, Fig. 3, tables 2, 4	1-3,7 5-6 4
Y A	JP 3-72596 A (Keishitsu Ryubun Shin Yoto Kaihatsu Gijutsu Kenkyu Kumiai), 27 March, 1991 (27.03.91), Claims, "Prior Art and Problems thereof", "Problems that the Invention is to solve" & US 5073673 A & EP 0400987 A1	5-6 1-4,7

☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
31 August, 2007 (31.08.07)	11 September, 2007 (11.09.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０６５５６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C2/84(2006.01)i, C07C4/00(2006.01)i, C07C5/32(2006.01)i, C07C15/00(2006.01)i, C10G35/095(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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.　C07C2/84, C07C4/00, C07C5/32, C07C15/00, C10G35/095, C07B61/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

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
X Y A	大橋洋,「軽質炭化水素の芳香族化技術　最近の進歩」, 出光技報, 1996,Vol.39,No.3,p.223-228 特に3.2 Z-Formingプロセス,図３,表２,表４	1-3,7 5-6 4
Y A	JP 3-72596 A (軽質留分新用途開発技術研究組合) 1991.03.27, 特許請求の範囲,[従来技術及びその問題点],[発明の課題] & US 5073673 A & EP 0400987 A1	5-6 1-4,7

☐　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
「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」国際出願日前の出願または特許であるが、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 ３１．０８．２００７	国際調査報告の発送日 １１．０９．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｖ　３８５０ 櫛引　智子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３