(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
2009 年 10 月 22 日(22.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/128426 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 29/40 (2006.01) *C07C 15/00* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 2/76 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/057451

(22) 国際出願日: 2009 年 4 月 13 日(13.04.2009)

(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 2008-108713 2008 年 4 月 18 日(18.04.2008) JP
特願 2009-038276 2009 年 2 月 20 日(20.02.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社明電舎(MEIDENSHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畑岸 琢弥 (HATAGISHI, Takuya). 山田 知弘(YAMADA, Tomohiro).

(74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町１番２９号 掖済会ビル ＳＨＩＧＡ内外国特許事務所内 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, 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, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 触媒及びその製造方法

(57) **Abstract**: A catalyst in a granular form is provided which has crystalline surface parts having an increased effective area and has been improved in the crushing strength of the granules without the need of using a binder. A slurry containing a catalyst powder obtained by pulverizing a metallosilicate-containing raw material with a bead mill is dried by the spray drying method to obtain granules of the catalyst. The raw material may include a metallosilicate having pores substantially having a diameter of 4.5-6.5 angstroms. The raw material is preferably pulverized so that the metallosilicate comes to have a particle diameter of 1.0 μm or smaller in terms of 50%-cumulative frequency. The metallosilicate preferably has, deposited thereon, a metallic ingredient which comprises at least one member selected from rhenium, vanadium, molybdenum, tungsten, chromium, and compounds of these. The slurry is subjected to the drying step preferably after being aged. It is preferred to add polyvinyl alcohol to the slurry.

(57) 要約: 【課題】触媒の結晶表面部の有効面積を増大させると共に結合剤を用いないで触媒の造粒体の圧壊強度が向上させた触媒の提供。 【解決手段】メタロシリケート含有原料をビーズミルにより微細化して得た触媒粉を含んだスラリーをスプレードライ法によって乾燥して触媒の造粒体を得る。前記原料は実質的に４．５～６．５オングストローム径の細孔を有するメタロシリケートを含むものがある。前記原料は前記メタロシリケートの粒子径が累積度数５０％で１．０μｍ以下となるように微細化するとよい。前記メタロシリケートには金属成分として、レニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、クロム及びその化合物から選ばれた少なくとも一種類以上を担持するとよい。前記スラリーはエージングした後に前記乾燥過程に供するとよい。前記スラリーにはポリビニルアルコールを添加するとよい。

WO 2009/128426 A1

明　細　書

発明の名称 ： 触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] この発明はメタンを主成分とする天然ガス、バイオガス、メタンハイドレートの高度利用に関する。天然ガス、バイオガス、メタンハイドレートは地球温暖化対策として最も効果的なエネルギー資源と考えられ、利用技術に関心が高まっている。メタン資源はそのクリーン性を活かして、次世代の新しい有機資源、燃料電池用の水素資源として注目されている。本発明はメタンからプラスチック類などの化学製品原料であるベンゼン及びナフタレン類を主成分とする芳香族化合物と高純度の水素ガスを効率的に製造するための触媒化学変換技術及び触媒製造方法に関する。

背景技術

[0002] メタンからベンゼン等の芳香族化合物と水素とを製造する方法としては触媒の存在下にメタンを反応させる方法が知られている。この際の触媒としてはＺＳＭ－５系のゼオライトに担持されたモリブデンが有効とされている（非特許文献１、特許文献１、特許文献２）。しかしながら、これらの触媒を使用した場合でも、炭素の析出が多く炭素の析出により短時間に触媒性能が劣化することやメタンの転換率が低いという問題がある。

[0003] この問題を改善するために触媒の形状を固定床式の反応設備に使用できるペレットタイプにして、さらにペレットに含有する触媒成分の割合を高めて、効率的にメタンと反応させることが検討されてきた。しかしながら、固定床反応式の場合、機械的強度の関係から１０％以上の無機及び有機粘結剤が必要不可欠となり、また、寸法もミリ単位以上と制限されるために問題があった。

[0004] 特許文献３に示されたような流動床式の反応設備に適用できる粒子形状の触媒も考案されているが、耐磨耗性や耐衝撃性の観点から粒子中に存在する触媒成分の割合は５０％以下となり、機械的強度の調整の固定床式のペレッ

トタイプと比較して劣る。また、短時間で触媒が失活するために、触媒の再生が必要不可欠となる。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：ＪＯＵＲＮＡＬ ＯＦ ＣＡＴＡＬＹＳＩＳ，１９９７，ｐｐ．１６５，ｐｐ．１５０－１６１

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１０－２７２３６６号公報

特許文献2：特開平１１－６０５１４号公報

特許文献3：特開昭６１－２６６３０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] メタンの転換率を向上させるには反応ガスと触媒の接触効率の向上が不可欠であり、触媒の形状についても反応プロセスに大きな影響を与える。形状については大きく固定床用のペレット型の成型体と流動床及び移動床用の造粒体に分類される。ペレット型の成型体では、成型時に必要な触媒以外の材料、例えば有機粘結材、無機粘結材、ガラス繊維、造孔材などが必要とされ、これらの添加物の触媒に与える影響も考慮する必要がある。

[0008] 造粒体の場合は、粒子径が数十～数百ミクロンと小さく、反応ガスとの接触効率が高まる利点がある一方、反応プロセスで造粒体自体を流動する必要があることから耐磨耗性や耐熱衝撃性に優れることが絶対条件となる。これらを満たすために触媒材料以外に多くの粘結材を造粒体に混合またはコーティングしなければならない。特に、特許文献３によると、原料ゼオライト粉末スラリーのみを噴霧乾燥させた場合は一応の球状を呈した触媒の造粒体が得られるが、輸送等の動作及び振動によって容易に破壊するので、原料ゼオライト粉末の他に適当な結合剤を配合させなければならない。

課題を解決するための手段

[0009] そこで、前記課題を解決するための触媒の製造方法は、低級炭化水素から芳香族化合物と水素を生成するための触媒の製造方法であって、メタロシリケート含有原料をビーズミルにより微細化して得た触媒粉を含んだスラリーをスプレードライ法によって乾燥して前記触媒の造粒体を得る。

[0010] また、前記課題を解決するための触媒は、前記製造方法によってなる触媒である。

[0011] 前記メタロシリケート含有原料としては実質的に４．５～６．５オングストローム径の細孔を有するメタロシリケートを含むものがある。前記メタロシリケート原料は前記メタロシリケートの粒子径が累積度数５０％で１．０μｍ以下となるようにビーズミルによって微細化するとよい。前記メタロシリケートにはレニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、クロム及びその化合物から選ばれた少なくとも一種類以上の金属成分を担持するとよい。前記モリブデンの担持量は前記触媒粉の全体量に対して２～１２重量％であるとよい。前記スラリーはエージングした後にスプレードライ法によって乾燥するとよい。前記エージングとしては常温常圧の空気雰囲気のもとでの静置が挙げられる。前記スラリーに前記金属成分を添加することで、前記メタロシリケートに対して前記金属成分を担持させるとよい。さらに、前記スラリーにはポリビニルアルコール（以下、ＰＶＡと称する）を添加してもよい。

発明の効果

[0012] 以上の発明に係る触媒の製造方法によれば触媒の結晶表面部の有効面積が増大すると共に結合剤を用いることなく触媒の造粒体の圧壊強度が向上させた触媒を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例１の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率１０００倍）。

[図2]実施例１の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率２０００倍）。

[図3]実施例２の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率１０００倍）。

[図4]実施例２の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率２０００倍）。

[図5]実施例４の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率１０００倍）。

[図6]実施例４の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率５０００倍）。

[図7]実施例４の造粒体の表面における元素（Ｏ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｍｏ）の分布を示したＳＥＭ写真（倍率１０００倍）。

[図8]実施例４の造粒体の表面における元素（Ｏ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｍｏ）の分布を示したＳＥＭ写真（倍率１００００倍）。

[図9]実施例５の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率１０００倍）。

[図10]実施例５の造粒体のＳＥＭ写真（加速電圧１５．０ｋＶ，倍率５５００倍）。

[図11]実施例５の造粒体の表面における元素（Ｏ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｍｏ）の分布を示したＳＥＭ写真（倍率１００００倍）。

発明を実施するための形態

[0014] 発明に係る触媒の製造方法はメタロシリケート含有原料をビーズミルにより微細化且つ高分散化された触媒含有スラリーにおいて、スラリー調製の直後または一定時間エージングした後にスプレードライにより造粒体に変換している。前記エージングは常温常圧の空気雰囲気のもとでスラリーを静置させればよい。

[0015] （１）触媒担体

メタロシリケート含有原料はレニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、クロム及びその化合物から選ばれた少なくとも一種類以上の金属成分を触媒材料として含み、且つこの触媒材料を担持する担体として実質的に

４．５～６．５オングストローム径の細孔を有するメタロシリケートを含む。前記メタロシリケートは特開２００４－９７８９１号公報に例示されている。具体的にはメタロシリケート（多孔質メタロシリケート）としては、例えばアルミノシリケートの場合、シリカおよびアルミナから成り多孔質体であるモレキュラーシーブ５Ａ，フォジャサイト（ＮａＹおよびＮａＸ），ＺＳＭ－５，ＭＣＭ－２２が挙げられる。また、リン酸を主成分とする多孔質体でＡＬＰＯ－５，ＶＰＩ－５等の６～１３オングストロームのミクロ細孔やチャンネルからなることを特徴とするゼオライト担体や、シリカを主成分とし一部アルミナを成分として含むメゾ細孔（１０～１０００オングストローム）の筒状細孔（チャンネル）で特徴付けられるＦＳＭ－１６やＭＣＭ－４１等のメゾ細孔多孔質担体などが例示できる。さらに、前記アルミナシリケートの他に、シリカおよびチタニアからなるメタロシリケート等も触媒として用いることができる。

[0016] （２）担持金属の触媒担体への担持

担体であるメタロシリケートに所定濃度のモリブデンを含浸担持する方法が好ましい。前記モリブデンはその担持量が焼成後の触媒全体量に対して２～１２重量%となることが好ましい。

[0017] また、前記スラリーにはＰＶＡを添加するとよい。ビーズミルにより微細化した触媒粉を含んだスラリーをスプレードライ法によって乾燥して得た造粒体を焼成する場合、焼成時に造粒体内でガスが発生し、球状の粒子が破裂して、球状の粒子に欠陥が生じてしまう現象が起こる。そこで、ＰＶＡを添加すると、焼成時にＰＶＡが気化除去されることにより造粒体に細かい穴が多数できる。この気孔から前記ガスが外部に逃げることにより前記突発を防止でき欠損が生じないようにすることができる。前記ＰＶＡの添加量はスラリー中のメタロシリケートに対して０．１～１重量%が好ましい。

[0018] （３）触媒粉の微細化

メタロシリケート原料または前記金属成分を担持したメタロシリケートをビーズミルにより１ミクロン以下に微細化したスラリーを調製する方法につ

いて述べる。メタロシリケート原料または前記金属成分を担持したメタロシリケート（以下、触媒粉）をスラリー溶液とする水に対し、例えば触媒粉：水＝１：４となるように秤量する。混合比率はこれに限定されるものではなく、使用するメタロシリケートの物性により適宜調整することが好ましい。その際のスラリー粘度は１００ｃｐｓ以下が好ましい。触媒粉と水を混合する際には予めミキサー内に水を全量投入して攪拌した状態で触媒粉を０．４～１ｋｇ／分程度に調整して投入する。これよりも早いと触媒粉が凝集し、ミキサー内で沈降するので好ましくない。この際のミキサーの羽形状及び回転数は任意に設定できるものが使用される。

特に羽形状及び回転数は限定しない。

[0019] ビーズミルに使用する粉砕用ビーズはジルコニアが好ましい。

[0020] 上記仕様のビーズミルを使用して、スラリー循環用のホースポンプを起動して、触媒粉の微細化を行う。微細化はビーズ径及び時間と共に調整することが可能である。前記メタロシリケート原料は前記メタロシリケートの粒子径が累積度数５０％で１．０μｍ以下となるようにビーズミルによって微細化するとよい。例えば平均粒子径４２μｍのＺＳＭ－５原料の場合、１時間の粉砕時間で０．３μｍへの微細化が可能となる。触媒粉を微細化したスラリーは閉鎖系から開放系へ供給ラインを切り替えることで回収される。

[0021] （４）造粒について

スラリー中の触媒粉をスプレードライ装置にて乾燥及び造粒する方法について述べる。（３）で調製したスラリーは直接スプレードライ装置によって乾燥及び造粒するかまたは一定時間（例えば６日間）エージングしてから使用することが好ましい。スプレードライヤーの型式は特に限定しないが、下方噴霧並流方式が好ましい。ノズルは２流体ノズル方式が好ましく、オリフィス径はスラリーの粘度や触媒粉の粒子形状により適宜変更することが好ましい。スプレードライヤーの操作条件はスラリー粘度やスラリー中の触媒粉の粒度により適宜調整する。その操作条件は特に限定するものではない。

[0022] 本発明に係る触媒の製造方法よればナノサイズの触媒粉の微細化により触

媒の結晶表面部の有効面積が増大すると共に結合剤を添加させなくても触媒の造粒体の圧壊強度が向上させた触媒を提供できる。したがって、転動造粒方法では困難であった球状粒子の製造が容易に可能となる。また、無機粘結材が不要または大幅に低減し、造粒体に含まれる触媒粉への金属担持が容易となる。

[0023] さらに、微細化触媒粉含有スラリーに前記金属成分を添加して前記金属成分を前記触媒粉に含浸させることで触媒粉への均一な金属担持が容易となると共に造粒体の流動性が優れ且つ圧壊強度を向上させた触媒を提供できる。そして、前記スラリーにＰＶＡが添加されることで、造粒体の圧壊強度がさらに高くなる。

[0024] 以下に発明に係る実施例及び比較例を示した。

[0025] （比較例１）

比較例１に係る触媒粉は平均粒子径３１μｍ、結晶径０．０８μｍを有するメタロシリケートの一種であるプロトン型のＺＳＭ－５を用いた。粒子径及び結晶径は電子顕微鏡写真から任意に選択した粒子の平均値を算出することにより計測した。溶媒に精製水を用いて触媒粉原料の固形分濃度が２０重量%となるようにスラリーを調製した。

[0026] そして、このスラリーを１時間攪拌した後にスプレードライ装置（ヤマト科学株式会社製，型式ＤＬ－４１）によって造粒した。操作条件は入口温度２３０～２４０℃、出口温度９０℃に設定後、乾燥空気量０．８m^3／ｍｉｎ、ノズル噴霧空気圧力０．１ＭＰａ、スラリー送液量２０ｇ／ｍｉｎで乾燥及び造粒した。得られた造粒体は空気中で１２０℃、２０時間乾燥した。造粒体の強度については、ＪＩＳ Ｚ８８４１に準拠して、個々の粒子の圧壊強度を計測した。得られた造粒体１５個の圧壊強度を測定した。表３に示したようにいずれの造粒体についても測定機の測定限界値である０．０６ｇｆ／mm^2未満であった。

[0027] （実施例１）

実施例１に係る触媒粉は平均粒子径４２μｍ、結晶径５μｍを有するメタ

ロシリケートの１種ＺＳＭ－５を用いた。触媒粉原料はアンモニア型であり、所定の温度で焼成処理してプロトン型に変換した。本実施例に使用したＺＳＭ－５について金属担持は行わなかった。

[0028] 先ず、触媒粉のビーズミルによる微細化方法について説明する。触媒粉を１ｋｇに対し精製水４ｋｇを秤量し、精製水を攪拌容器に全量投入した。攪拌機の羽根を回転しながら、触媒粉を４００ｇ／分で全量投入し、スラリー循環ポンプを起動させ、スラリーの循環及び粉砕を開始した。開始後から１５分経過毎にスラリーを一部抜き取り、スラリー粘度及び触媒粉の粒度分布を測定した。触媒粉の粒度分布の経時変化を表１に示した。粉砕開始から１時間で循環ポンプを停止し、系内のスラリーを採取した。投入したスラリー重量５ｋｇに対して、回収したスラリーは３．７６ｋｇであった。

[0029] 次に、触媒粉のスプレードライ装置による造粒方法について説明する。先に調製したスラリーを５日間エージングした。前記エージングでは常温常圧の空気雰囲気のもとでスラリーを静置させた。その後、攪拌容器にて攪拌した。入口温度２３０～２４０℃、出口温度９０℃に設定後、乾燥空気風量０．８m^3／ｍｉｎ、ノズル噴霧空気圧力０．１ＭＰａ、スラリー送液量２０ｇ／ｍｉｎの条件でスプレードライ装置（ヤマト科学株式会社製，型式ＤＬ－４１）によって乾燥及び造粒を開始した。得られた造粒体は、空気中で１２０℃、２０時間乾燥した。乾燥後のＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）写真を図１に示した。また、造粒体の圧壊強度の結果（１０点平均値）を表３に示した。

[0030] （実施例２）

実施例２に係る触媒粉は平均粒子径３９μｍ、結晶径４．２μｍを有するメタロシリケートの１種ＺＳＭ－５を用いた。以降の調製条件は実施例１と同様である。また、ビーズミルにより微細化した触媒粉の粒度分布変化を表２に示し、スプレードライ装置（ヤマト科学株式会社製，型式ＤＬ－４１）による造粒体のＳＥＭ写真を図２に示した。尚、表３には開示されていないが実施例２に係る造粒体の圧壊強度は実施例１に係る造粒体の圧壊強度とほ

ぼ同等となることが確認された。

[0031] 表１及び表２の結果により、短時間で均一なナノレベルの触媒粉の微細化が可能となることがわかる。さらに、微細化した触媒粉をスプレー乾燥することにより、図１及び図２に示すような緻密で球状の造粒体が得られる。また、表３の結果から明らかなようにスラリーを単にスプレー乾燥して得たナノサイズ（結晶径８０ｎｍ）の比較例１の触媒粉よりも、ビーズミルによって微細化した触媒粉含有スラリーをエージングした後にスプレー乾燥した実施例１の造粒体の方が高い圧壊強度を得られる。さらに、実施例１の造粒体は含有する触媒粉が微細化されて結晶表面の面積が増大しているので反応ガスとの接触効率が増加し、流動床プロセスのような高流速条件での反応に対しても効率的な触媒造粒体として寄与できることが示された。尚、メタロシリケートの粒子径は累積度数５０％で１．０μｍ以下特に０．５μｍ以下となるように前記メタロシリケート原料をビーズミルによって微細化すれば前記圧壊強度が得られることも確認された。

[0032] （実施例３）

実施例３に係る触媒粉は平均粒子径４２μｍ、結晶径５μｍを有するメタロシリケートの１種ＺＳＭ－５を用いた。触媒粉原料はアンモニア型であり、所定の温度で焼成処理してプロトン型に変換した。本実施例に使用したＺＳＭ－５について金属担持は行わなかった。

[0033] 先ず、触媒粉のビーズミルによる微細化方法について説明する。触媒粉を５ｋｇに対し精製水２０ｋｇを秤量し、精製水を攪拌容器に全量投入した。攪拌機の羽根を回転しながら、触媒粉を４００ｇ／分で全量投入し、スラリー循環ポンプを起動させ、スラリーの循環及び粉砕を開始した。粉砕開始から１時間で結晶径０．２μｍまで微粉砕して循環ポンプを停止した後、系内のスラリーを採取した。投入したスラリー重量２５ｋｇに対して、回収したスラリーは１８．９ｋｇであった。

[0034] 次に、触媒粉のスプレードライ装置による造粒方法について説明する。先に調製したスラリーを５日間エージングした。前記エージングでは常温常圧

の空気雰囲気のもとでスラリーを静置させた。その後、攪拌容器にて攪拌した。入口温度２３０～２４０℃、出口温度９０℃に設定後、乾燥空気風量０．８m^3／ｍｉｎ、ノズル噴霧空気圧力０．１ＭＰａ、スラリー送液量２０ｇ／ｍｉｎの条件でスプレードライ装置（ヤマト科学株式会社製，型式ＤＬ－４１）によって乾燥及び造粒を開始した。得られた造粒体は、空気中で１２０℃、２０時間乾燥した。その後、５５０℃のもとで５時間焼成した。

[0035] 前記得られた造粒体の強度については、ＪＩＳ　Ｚ８８４１に準拠する測定法によって１５個の造粒体の圧壊強度を測定した。測定結果を表４に示した。造粒体の平均圧壊強度は６０．８ｇｆ／mm^2以下であった。

[0036] 造粒体の流動性については、ＪＩＳ　Ｚ２５０４、ＪＩＳ　Ｒ６１２６に準拠するカサ密度測定法（タッピングを行うことにより、カサ減りの仕方から流動性の指数を得る）に基づいた。川上式タップ密度測定法に準拠して測定した。測定結果を表５に示した。川上式流動性指数は、数値が小さいほど流動性が良好であることを示すものである。造粒体の流動性指数は０．３８であった。

[0037] （実施例４）

実施例４に係る触媒粉はメタシリケートに金属成分としてモリブデンを担持させている。尚、本実施例の触媒の製造方法はビーズミルによって微細化した触媒粉に金属成分を含浸担持させる手順を有すること以外は実施例３に係る触媒の製造方法と同じである。

[0038] 先ず、触媒粉をビーズミルにより微細化した後の、担持金属を含浸担持する方法について説明する。実施例３と同じ条件で調製したスラリー２ｋｇを５日間エージングして、その後攪拌容器にて攪拌した。そして、このスラリー中に、２００ｇの水に７モリブデン酸アンモニウム４２ｇを溶解した水溶液を投入し、３時間攪拌した。

[0039] 次に、触媒粉のスプレードライ装置による造粒方法について説明する。上記調製したスラリーを入口温度２３０～２４０℃、出口温度９０℃に設定後、乾燥空気風量０．８m^3／ｍｉｎ、ノズル噴霧空気圧力０．１ＭＰａ、スラ

リー送液量２０ｇ／ｍｉｎの条件でスプレードライ装置（ヤマト科学株式会社製，型式ＤＬ－４１）によって乾燥及び造粒を開始した。得られた造粒体は、空気中で１２０℃、２０時間乾燥した。その後、５５０℃のもとで５時間焼成した。

[0040] 造粒体の圧壊強度の結果（１０点平均値）を表４に、流動性指数の結果を表５に示した。圧壊強度及び流動性指数の測定は実施例３と同じ方法で行った。また、焼成後の造粒体のＳＥＭ写真を図５（倍率１０００倍）、図６（倍率５０００倍）に示した。さらに、造粒体の表面における元素（Ｏ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｍｏ）の分布を示したＳＥＭ写真を図７（倍率１０００倍）、図８（倍率１００００倍）に示した。

[0041] （実施例５）

本実施例の触媒の製造方法は７モリブデン酸アンモニウム水溶液が投入されたスラリーに対してさらにＰＶＡ水溶液を添加する手順を有すること以外は実施例４に係る触媒の製造方法と同じである。

[0042] すなわち、実施例３と同じ条件で調製したスラリー２ｋｇを５日間エージングして、その後攪拌容器にて攪拌した。そして、このスラリー中に、２００ｇの水に７モリブデン酸アンモニウム４２ｇを溶解した水溶液を投入した。さらに、ＰＶＡ１０％水溶液を８ｇ添加し３時間攪拌した。以降の造粒方法は実施例４に係る触媒の造粒手順と同じである。

[0043] 造粒体の圧壊強度の結果（１０点平均値）を表４に、流動性指数の結果を表５に示した。圧壊強度及び流動性指数の測定は実施例３と同じ方法で行った。また、焼成後の造粒体のＳＥＭ写真を図９（倍率１０００倍）、図１０（倍率５５００倍）に示した。さらに、造粒体の表面における元素（Ｏ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｍｏ）の分布を示したＳＥＭ写真（倍率１００００倍）を図１１に示した。

[0044] 表４の結果より、実施例３のようなナノサイズの原料スラリーをスプレー乾燥し焼成するよりも、そのスラリーにモリブデンを含浸担持してスプレー乾燥し焼成して得た実施例４の造粒体が高い圧壊強度を有することがわかる

。さらに、ＰＶＡを添加してスプレー乾燥し焼成して得た実施例５の造粒体がより高い圧壊強度を有することがわかる。

[0045] 表５の結果によると、実施例４，５の触媒は、その流動性指数が実施例３の触媒と比較していずれも小さいことから、流動性に優れた造粒体であることがわかる。

[0046] 実施例４の造粒体では、図５～図８に示すように緻密で球状の造粒体が得られる。さらに、ＰＶＡを添加した実施例５に係る触媒の製造方法によれば図９～図１１に示すように欠陥（窪み）の少ない造粒体が得られること確認された。造粒体中の触媒粉は微細化により結晶表面の面積が増大するので、反応ガスとの接触効率が増加し、流動床プロセスのような高流速条件での反応に対しても効率的な触媒造粒体として寄与できる。

[0047] また、図７，図８，図１１の元素分布写真において、「Ｏ Ｋａ１」の写真は酸素の分布を示す。「Ａｌ Ｋａ１」の写真はアルミニウムの分布を示す。「Ｓｉ Ｋａ１」の写真はケイ素の分布を示す。「Ｍｏ Ｌａ１」の写真はモリブデンの分布を示す。写真の白い部分が元素の分布を示している。以上の写真によると造粒体の表面に対して金属元素成分（Ａｌ，Ｍｏ）が均一に分布された状態で担持されているが確認できる。尚、実施例に用いられたゼオライトの主成分はAlO_3とSiO_2であり、主原料のSiO_2／Al_2O_3比が４０であるため、Ｓｉが一面に濃く分布しているのが確認できる。

[0048] 以上の実施例の結果から明らかなように本発明の触媒の製造方法によれば、ビーズミルによるナノサイズの触媒粉の微細化により、触媒の結晶表面部の有効面積が増大する。また、転動造粒方法では困難であった球状粒子の製造が容易に可能となる。さらに、無機粘結材が不要または大幅に低減できる。そして、微細化触媒粉を含有したスラリーにモリブデンに例示される金属成分が添加されることで前記触媒粉に対して前記金属成分を含浸させることで造粒体に含まれる触媒粉への均一な金属担持が容易となる。さらには、造粒体の流動性を良好にすることができる。さらには、造粒体の圧壊強度が高くなる。特に、ＰＶＡを添加することにより、さらに圧壊強度を高めること

ができる。

[0049] [表1]

ビーズミルによる粉砕触媒粉(実施例１)の粒度分布

累積(%)	粒径(μm)				
	0分	15分	30分	45分	60分
10	7.137	0.478	0.351	0.214	0.184
20	9.594	0.560	0.409	0.269	0.231
30	11.43	0.633	0.456	0.314	0.270
40	13.04	0.716	0.500	0.357	0.307
50	14.63	0.816	0.546	0.398	0.346
60	16.33	0.950	0.598	0.442	0.387
70	18.33	1.139	0.662	0.495	0.436
80	21.01	1.424	0.755	0.565	0.502
90	25.68	1.946	0.926	0.687	0.617
95	30.75	2.548	1.123	0.825	0.748

[0050] [表2]

ビーズミルによる粉砕触媒粉(実施例２)の粒度分布

累積(%)	粒径(μm)				
	0分	15分	30分	45分	60分
10	3.010	0.478	0.338	0.214	0.180
20	4.147	0.554	0.396	0.267	0.224
30	5.264	0.624	0.443	0.313	0.261
40	6.503	0.702	0.488	0.357	0.298
50	8.062	0.799	0.535	0.399	0.336
60	10.35	0.935	0.588	0.445	0.378
70	14.09	1.143	0.655	0.500	0.427
80	19.94	1.472	0.753	0.573	0.496
90	29.51	2.095	0.943	0.707	0.618
95	39.31	2.826	1.175	0.861	0.758

[0051] [表3]

	圧壊強度（gf/mm^2)
比較例１	0.06未満
実施例１	60.8

[0052]

[表4]

造粒体の圧壊強度(gf/mm^2)

造粒物径	40～125μm	125～250μm
実施例3		66.2
実施例4	607.7	349.2
実施例5	848.8	

[0053] [表5]

造粒体の流動性指数

造粒物径	40～125μm
実施例3	0.38
実施例4	0.28
実施例5	0.29

請求の範囲

[請求項1] 低級炭化水素から芳香族化合物と水素を生成するための触媒の製造方法であって、

メタロシリケート含有原料をビーズミルにより微細化して得た触媒粉を含んだスラリーをスプレードライ法によって乾燥して前記触媒の造粒体を得ること

を特徴とする触媒の製造方法。

[請求項2] 前記メタロシリケート含有原料は実質的に４．５～６．５オングストローム径の細孔を有するメタロシリケートを含むことを特徴とする請求項１に記載の触媒の製造方法。

[請求項3] メタロシリケートの粒子径が累積度数５０％で１．０μｍ以下となるように前記メタロシリケート原料をビーズミルによって微細化することを特徴とする請求項１または２に記載の触媒の製造方法。

[請求項4] 前記メタロシリケートは、金属成分として、レニウム、バナジウム、モリブデン、タングステン、クロム及びその化合物から選ばれた少なくとも一種類以上が担持されたことを特徴とする請求項１から３のいずれか１項に記載の触媒の製造方法。

[請求項5] 前記モリブデンの担持量は前記触媒粉の全体量に対して２～１２重量%であることを特徴とする請求項４に記載の触媒の製造方法。

[請求項6] 前記スラリーをエージングした後にスプレードライ法によって乾燥することを特徴とする請求項１から５のいずれか１項に記載の触媒の製造方法。

[請求項7] 前記エージングは常温常圧の空気雰囲気のもとで前記スラリーを静置させることを特徴とする請求項６に記載の触媒の製造方法。

[請求項8] 前記スラリーに前記金属成分を添加することで、前記メタロシリケートに対して前記金属成分を担持させることを特徴とする請求項４から７のいずれか１項に記載の触媒の製造方法。

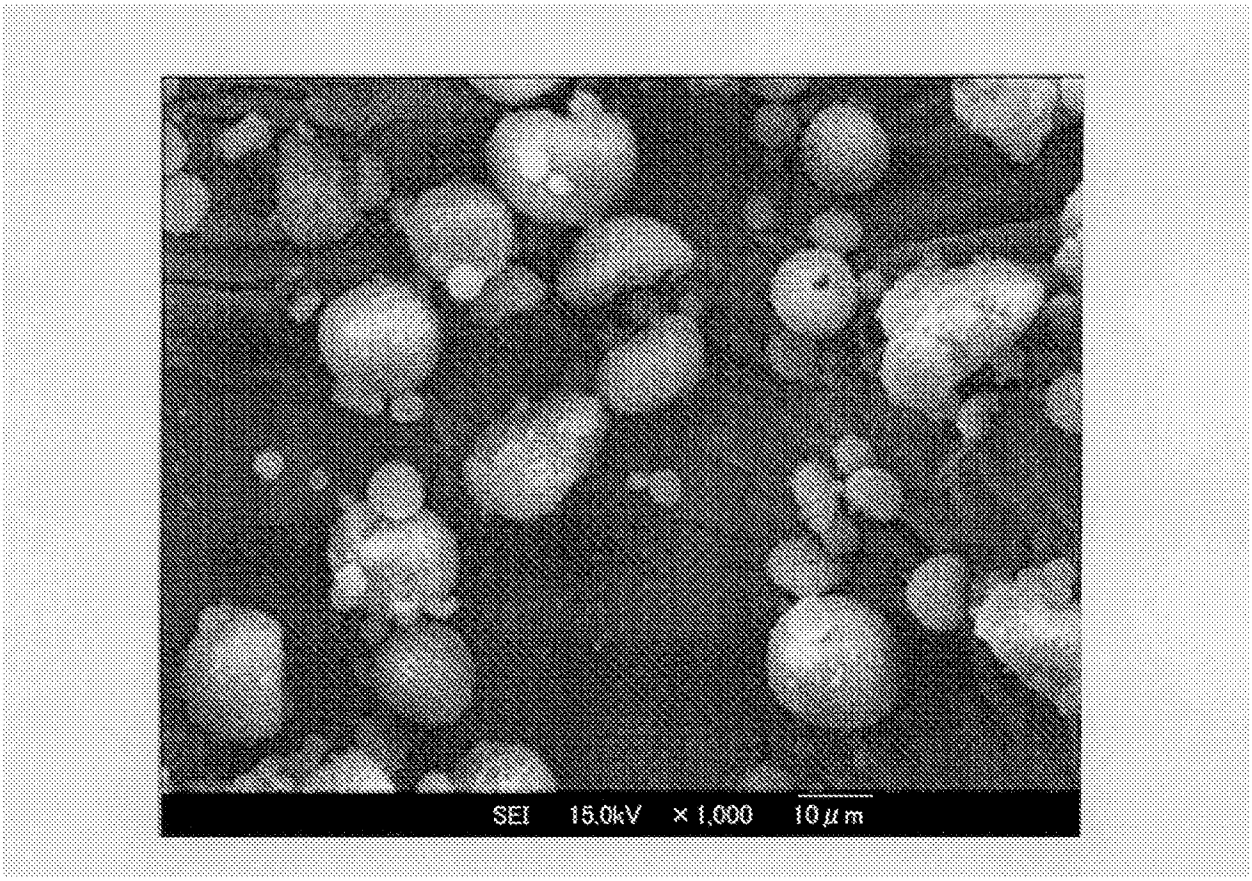
[請求項9] 前記スラリーにポリビニルアルコールを添加することを特徴とする

請求項１から８のいずれか１項に記載の触媒の製造方法。

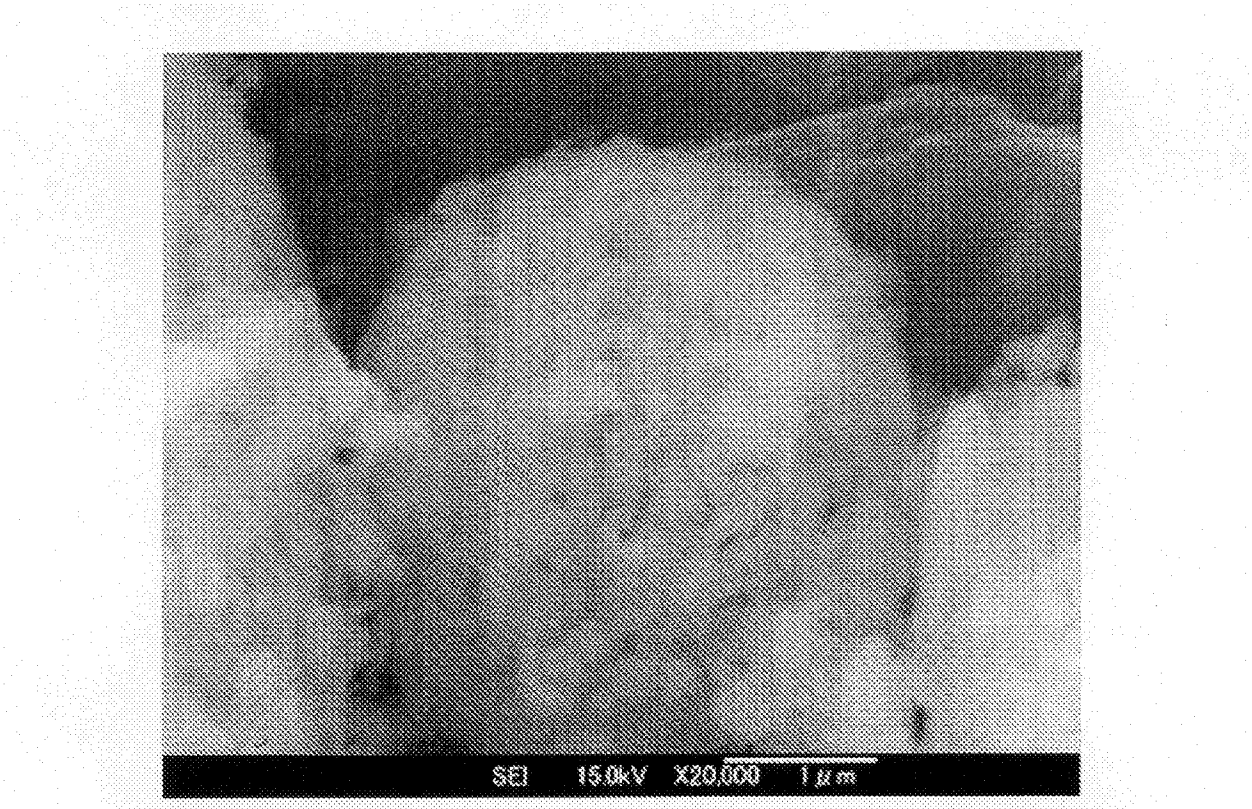
[請求項10] 低級炭化水素から芳香族化合物と水素を生成するための触媒であって、

請求項１から９のいずれか１項に記載の製造方法によってなることを特徴とする触媒。

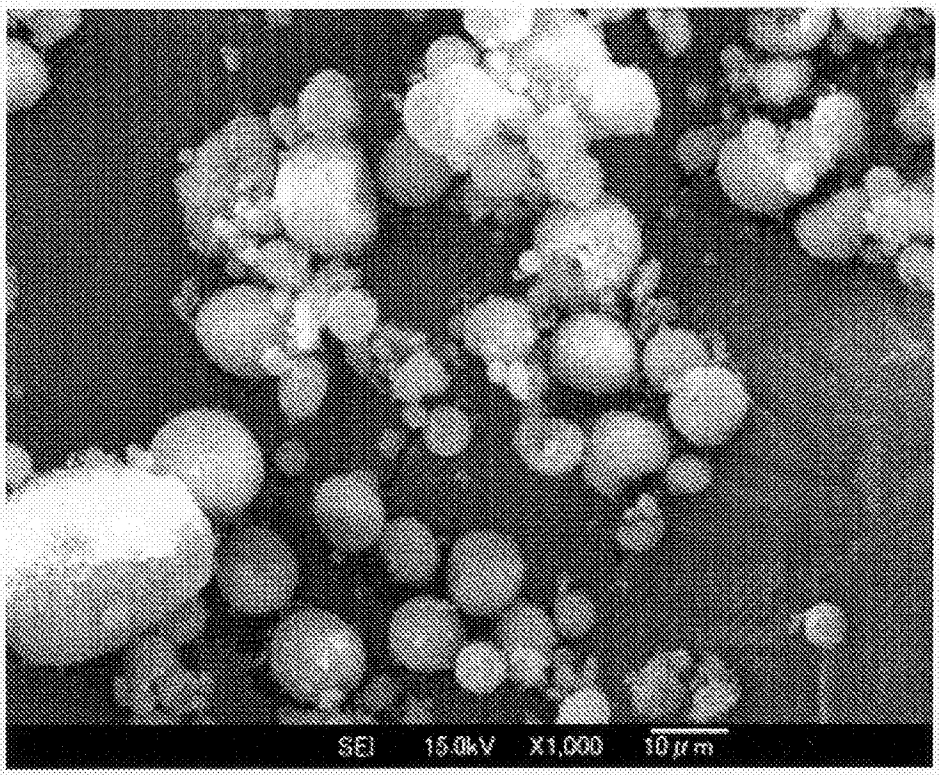
[図1]



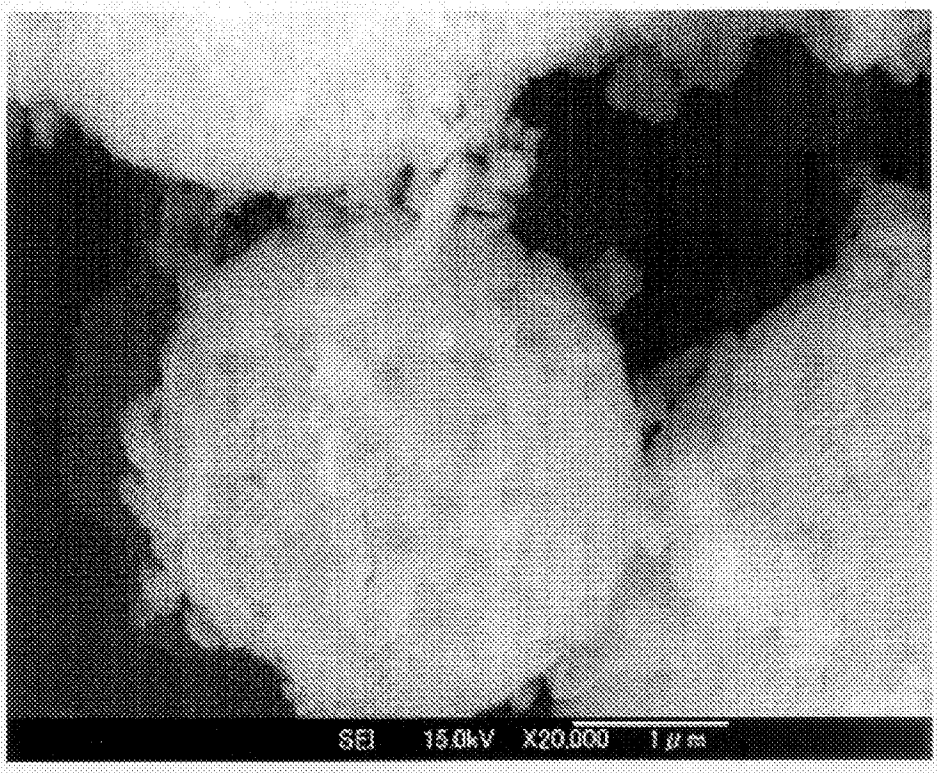
[図2]



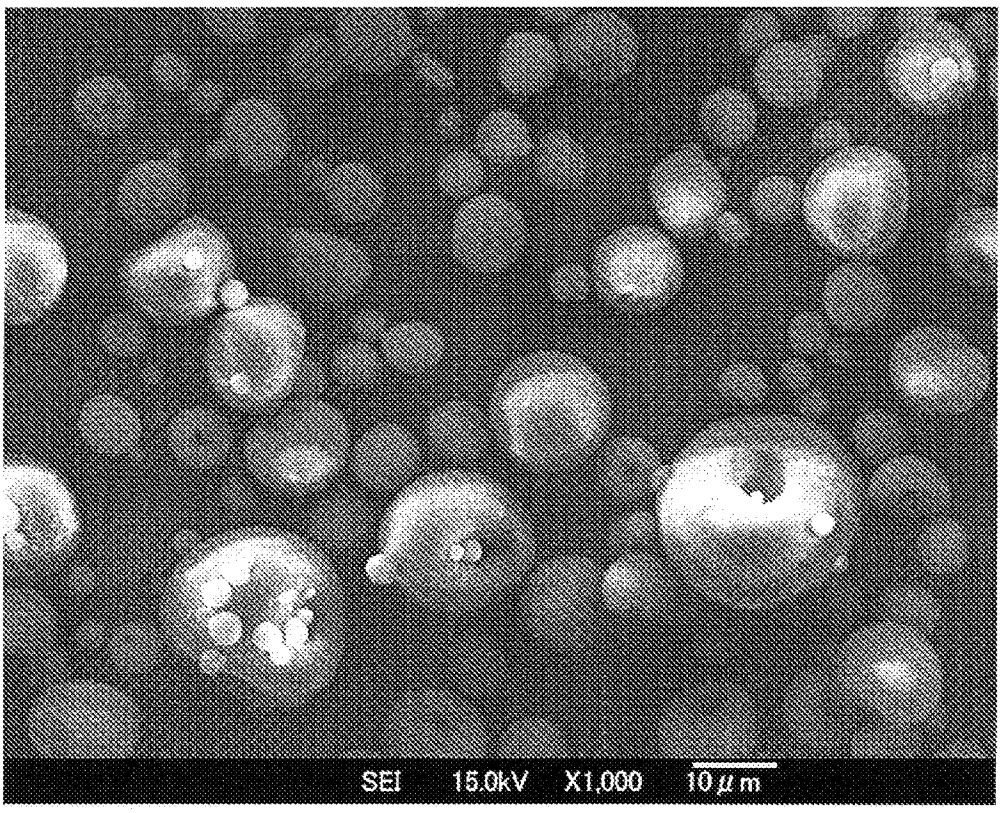
[図3]



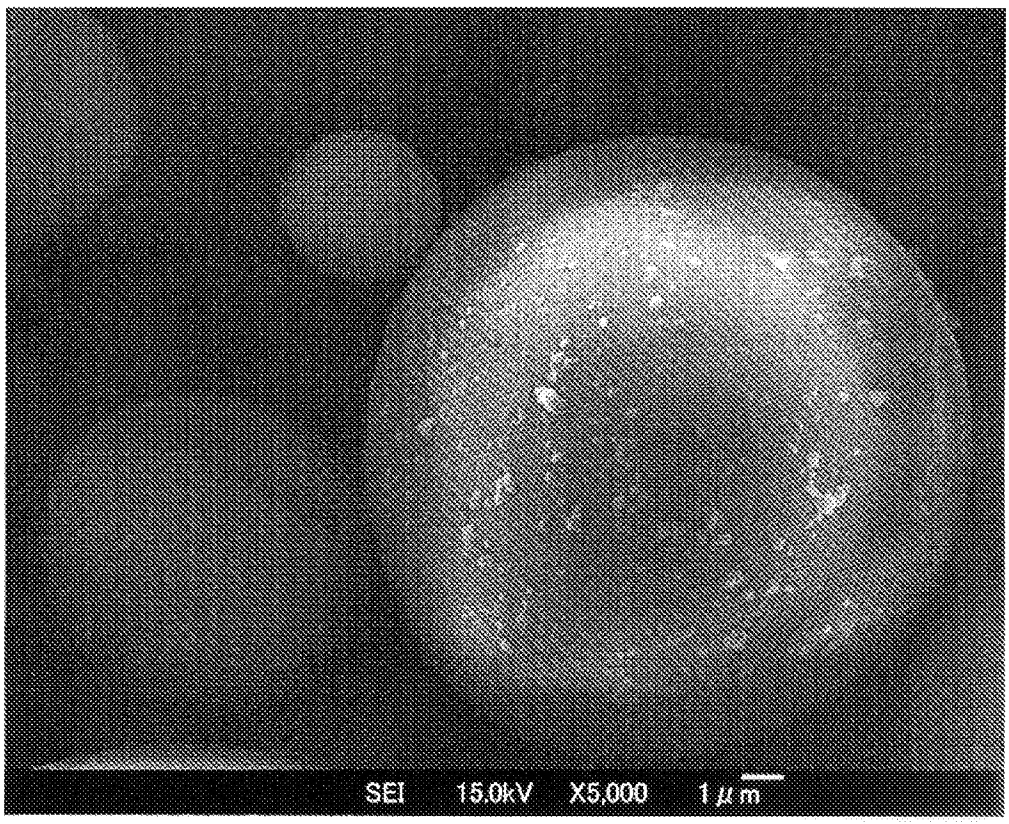
[図4]



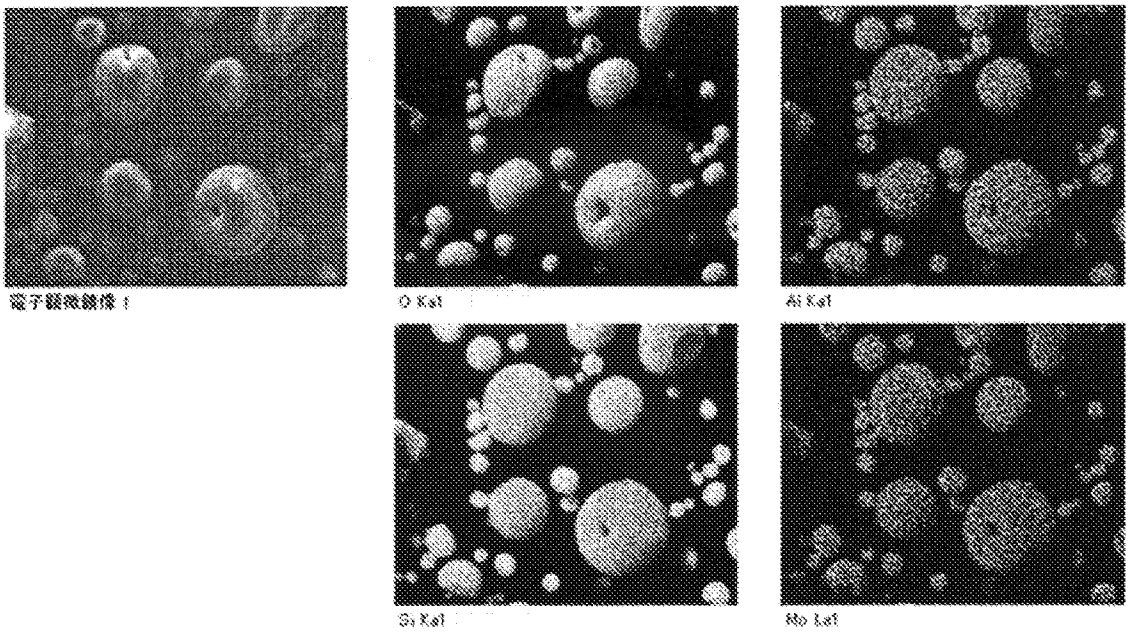
[図5]



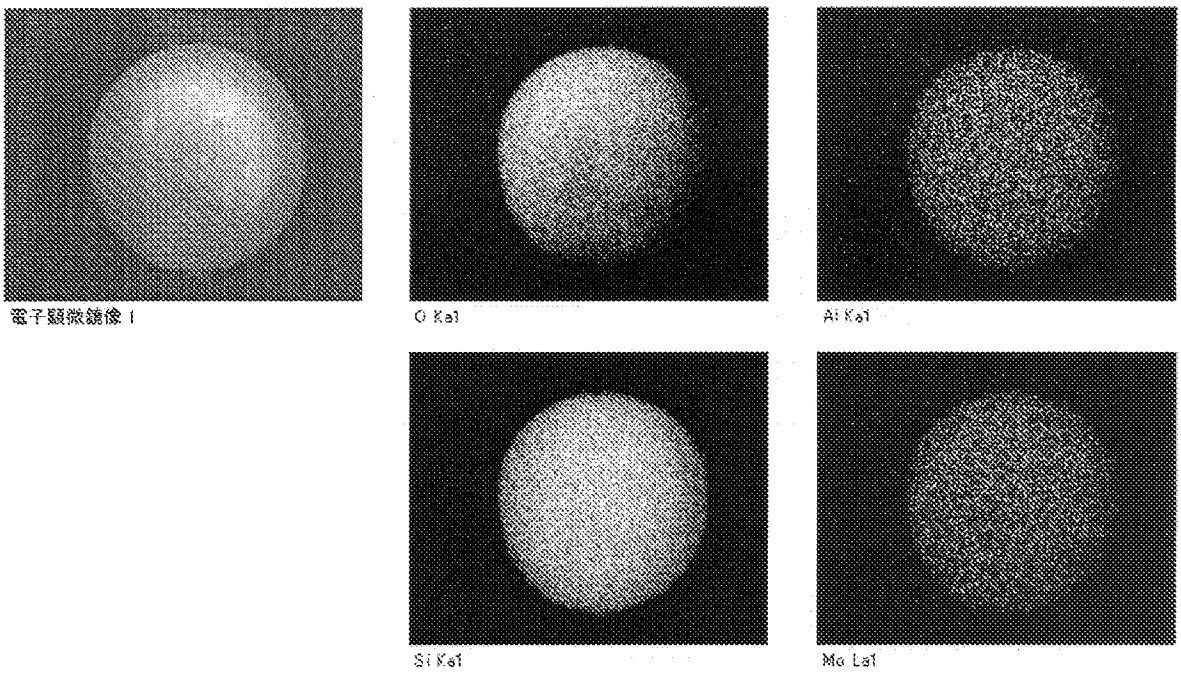
[図6]



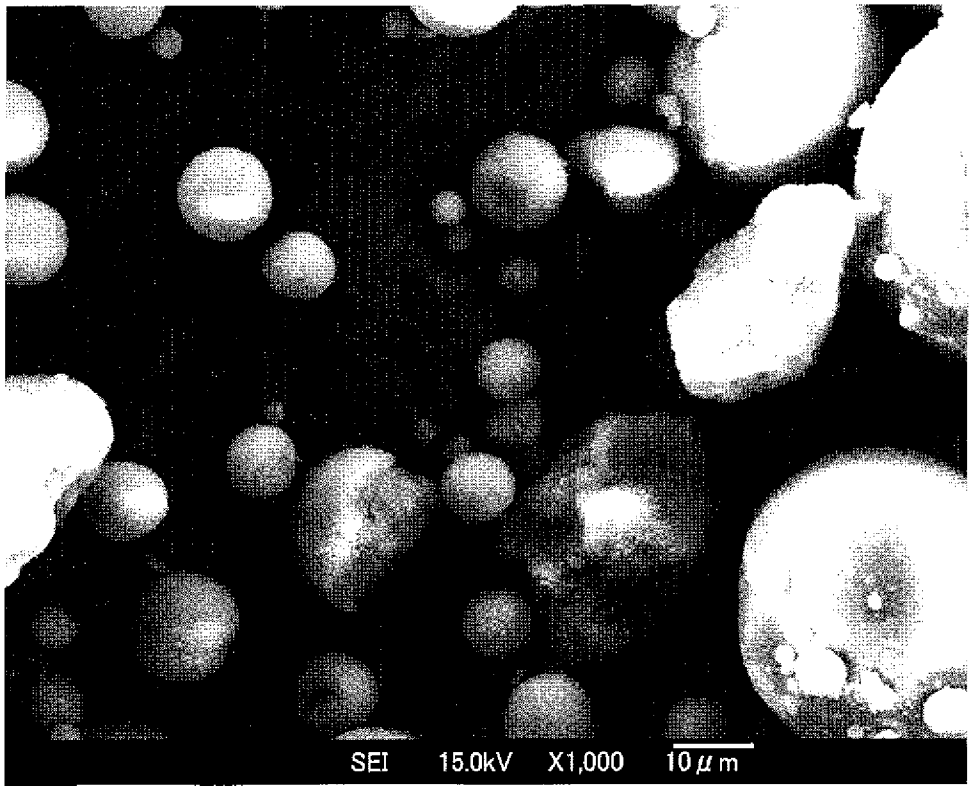
[図7]


電子顕微鏡像
O Kal
Al Kal
Si Kal
Mo Lal

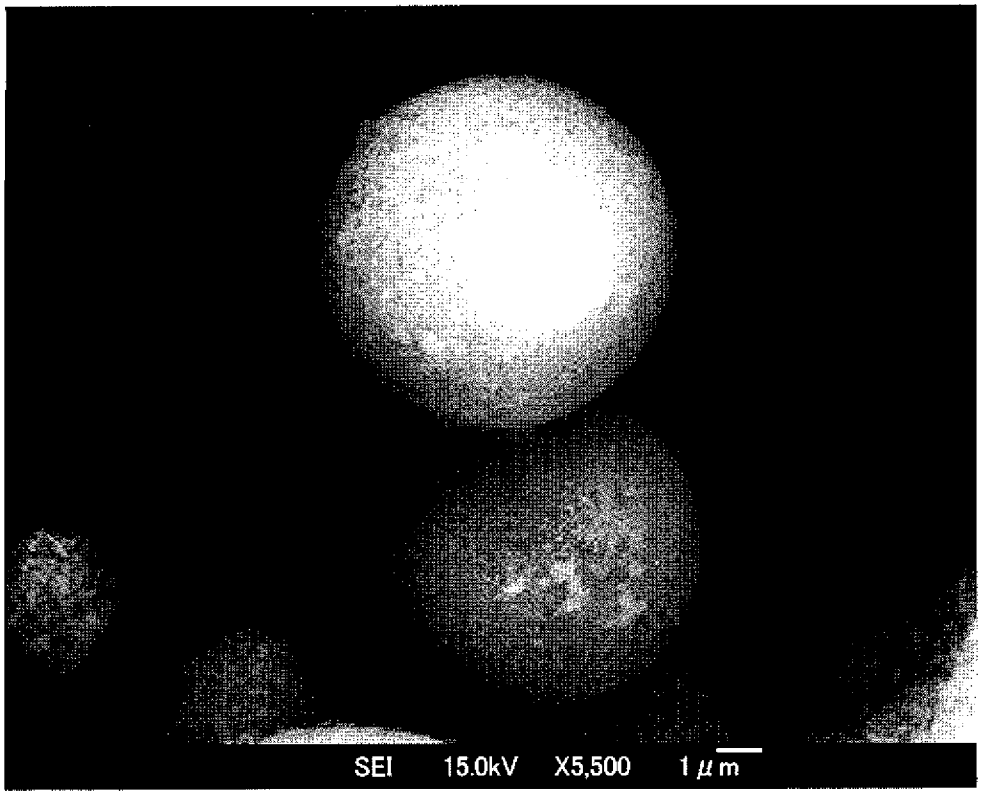
[図8]


電子顕微鏡像
O Kal
Al Kal
Si Kal
Mo Lal

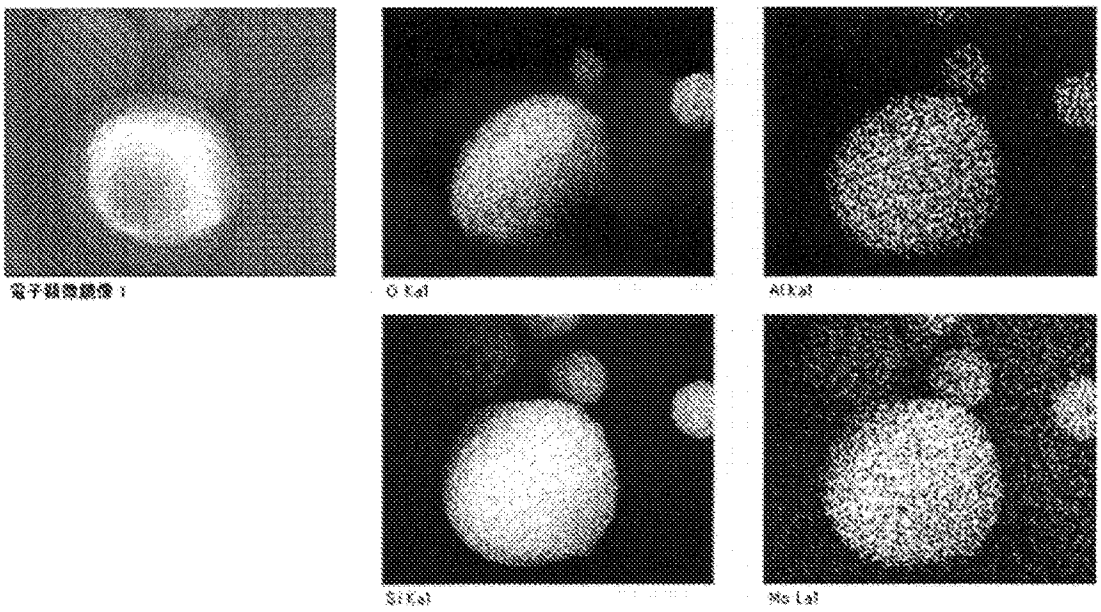
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/057451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J29/40(2006.01)i, *B01J37/00*(2006.01)i, *C07C2/76*(2006.01)i, *C07C15/00*(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)
B01J29/40, B01J37/00, C07C2/76, C07C15/00, 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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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	WO 2005/028105 A1 (Meidensha Corp.), 31 March, 2005 (31.03.05), Claims; page 6, lines 1 to 15 (Family: none)	1-10
A	JP 2007-527937 A (China Petroleum and Chemical Corp.), 04 October, 2007 (04.10.07), Claims; Par. Nos. [0085] to [0087] & EP 1734098 A1 & WO 2005/085391 A1 & CN 1667089 A & CN 1721510 A & CN 1898362 A	1-10

☒ 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
06 July, 2009 (06.07.09)	14 July, 2009 (14.07.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/057451

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-026613 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	1-10
A	JP 2004-521070 A (Konoko Inc.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; Par. No. [0027] & US 6552243 B2 & EP 1307415 A2 & WO 2002/010099 A2	1-10
A	JP 1-236947 A (Showa Shell Sekiyu Kabushiki Kaisha), 21 September, 1989 (21.09.89), Claims; examples (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５７４５１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J29/40(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, C07C2/76(2006.01)i, C07C15/00(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.　B01J29/40, B01J37/00, C07C2/76, C07C15/00, 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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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	関連する請求項の番号
A	WO 2005/028105 A1 (株式会社明電舎) 2005.03.31 請求の範囲、第６頁第１行～15行　　(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-527937 A (中国石油化工股▲分▼有限公司) 2007.10.04 特許請求の範囲、【0085】～【0087】 & EP 1734098 A1 & WO 2005/085391 A1 & CN 1667089 A & CN 1721510 A & CN 1898362 A	1-10

☑　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 ０６．０７．２００９	国際調査報告の発送日 １４．０７．２００９
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）　４Ｇ　３７７３ 壺内　信吾 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	関連する請求項の番号
A	JP 2003-026613 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.01.29 特許請求の範囲、【0019】　(ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-521070 A (コノコ・インコーポレーテツド) 2004.07.15 特許請求の範囲、【0027】 & US 6552243 B2 & EP 1307415 A2 & WO 2002/010099 A2	1-10
A	JP 1-236947 A (昭和シエル石油株式会社) 1989.09.21 特許請求の範囲、実施例　(ファミリーなし)	1-10