

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5656826号  
(P5656826)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int.Cl.	F 1		
B 0 1 J 29/78	(2006.01)	B 0 1 J 29/78	Z
B 0 1 J 29/48	(2006.01)	B 0 1 J 29/48	Z
C 0 7 C 15/04	(2006.01)	C 0 7 C 15/04	
C 0 7 C 2/84	(2006.01)	C 0 7 C 2/84	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	300

請求項の数 11 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2011-503431 (P2011-503431)
(86) (22) 出願日	平成21年4月8日(2009.4.8)
(65) 公表番号	特表2011-518660 (P2011-518660A)
(43) 公表日	平成23年6月30日(2011.6.30)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/054201
(87) 国際公開番号	W02009/124960
(87) 国際公開日	平成21年10月15日(2009.10.15)
審査請求日	平成24年4月6日(2012.4.6)
(31) 優先権主張番号	08154195.5
(32) 優先日	平成20年4月8日(2008.4.8)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)
(31) 優先権主張番号	08172159.9
(32) 優先日	平成20年12月18日(2008.12.18)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁(EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄
(74) 代理人	100112793 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メタン及びメタン含有混合物を脱水素芳香族化するための触媒

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

$C_1 \sim C_4$  脂肪族化合物を含む原料流 E を脱水素芳香族化するための、モリブデン、ゼオライト、並びに Cu、Ni、Fe、Cr、Nb 及び Ta の群から選択される少なくとも 1 つのさらなる元素を含む触媒であって、以下の工程

I M F I 及び M W W の群から選択されるゼオライトを、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、及び硫酸水素アンモニウムの群から選択される少なくとも 1 つのアンモニウム塩を含む混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

I I 前記ゼオライトを、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、及び硫酸水素アンモニウムの群から選択される少なくとも 1 つのアンモニウム塩を含む混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

I I I モリブデンと、Cu、Ni、Fe、Cr、Nb 及び Ta の群から選択される少なくとも 1 つのさらなる元素とを施与する工程、及び

I V か焼する工程

により得られ、

前記触媒が、Cu、Ni、Fe、Cr、Nb 及び Ta の群から選択される少なくとも 1

10

20

つのさらなる第二の元素を含み、及び／またはモリブデンとさらなる元素とをゼオライト上に施与する溶液が、少なくとも1つの錯形成剤を含む、前記触媒。

【請求項2】

工程I及びIIにおけるアンモニウム塩として、硝酸アンモニウムを使用することを特徴とする、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

前記触媒が、触媒の全質量に対してMoを0.1～20質量%含むことを特徴とする、請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項4】

前記触媒が、Cu、Ni、Fe、Cr、Nb及びTaの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を、触媒の全質量に対して少なくとも0.1質量%含むことを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の触媒。 10

【請求項5】

前記触媒が、触媒の全質量に対して、Cr、Nb、Ta、Cu、Ni及びFeの群から選択される1つのさらなる元素を少なくとも0.1質量%、並びにCu、Ni、Fe及びCrの群から選択されるさらなる第二の元素を少なくとも0.05質量%含むことを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項6】

前記触媒を、工程IとIIの間、又は工程IIとIIIの間にSi含有結合剤と混合することを特徴とする、請求項1から5までのいずれか1項に記載の触媒。 20

【請求項7】

前記触媒を、破碎体又は成形体として使用することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項8】

前記触媒を粉末として使用することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項9】

モリブデン、ゼオライト、並びにCu、Ni、Fe、Cr、Nb及びTaの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を含む、請求項1から8までのいずれか1項に記載の触媒の製造方法であって、以下の工程 30

I MFI及びMWWの群から選択されるゼオライトを、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、及び硫酸水素アンモニウムの群から選択される少なくとも1つのアンモニウム塩を含む混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程。

II 前記ゼオライトを、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、及び硫酸水素アンモニウムの群から選択される少なくとも1つのアンモニウム塩を含む混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程。 40

III モリブデンと、Cu、Ni、Fe、Cr、Nb及びTaの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素とを施与する工程、及び

IV か焼する工程

を含み、

前記触媒が、Cu、Ni、Fe、Cr、Nb及びTaの群から選択される少なくとも1つのさらなる第二の元素を含み、及び／またはモリブデンとさらなる元素とをゼオライト上に施与する溶液が、少なくとも1つの錯形成剤を含む、前記方法。

【請求項10】

$C_1 \sim C_4$ 脂肪族化合物を含む原料流Eを脱水素芳香族化するための、請求項1から8までのいずれか1項に記載の触媒の使用。 50

**【請求項 11】**

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の触媒の存在下で原料流 E を変換することによって、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 脂肪族化合物を含む原料流 E を脱水素芳香族化するための方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、MFI 及び MWW の群からのゼオライトを、NH<sub>4</sub> 含有混合物で二度処理し、その都度引き続き乾燥及びか焼することによって得られる、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 脂肪族化合物を脱水素芳香族化するための触媒に関する。この触媒は、モリブデンと、場合によりさらなる元素として Mn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及び/又は Co とを含む。10

**【0002】**

本発明のさらなる対象は、触媒の存在下での変換による、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 脂肪族化合物含有混合物を脱水素芳香族化するための方法である。

**【0003】**

芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、キシレン、及びナフタリンは、化学工業において重要な中間生成物であり、これらの需要は相変わらず高まっている。通常これらは接触改質によってナフサから得られ、このナフサは石油から得られるものである。比較的最近の調査によれば、世界中の石油備蓄は、天然ガス備蓄に比べてより厳しく制限されている。従って、天然ガスから得ることができる原料からの芳香族炭化水素の製造は、経済的にも興味深い代替手段である。天然ガスの主成分は、通常メタンである。20

**【0004】**

脂肪族化合物から芳香族化合物を得るための反応経路としてあり得るのは、非酸化性の脱水素芳香族化 (DHAM) である。この際に変換は、非酸化性条件、とりわけ酸素遮断下で行われる。DHAM の場合、水素を放出しながら、脂肪族化合物の、相応する芳香族化合物への脱水素化及び環化が起こる。

**【0005】**

非酸化性脱水素芳香族化するための触媒には、モリブデン変性された H-ZSM-5 型のゼオライトが特に適していると実証されている。30

**【0006】**

D. Wang et al. は、Journal of Catalysis 169, (1997), 347 ~ 358 ページで、モリブデンを 2 質量 % 含む H-ZSM-5 型触媒を用いた、メタンからベンゼンへの非酸化性変換を記載している。メタン変換率は、約 60 % のベンゼン選択性で 4 ~ 8 % に達した。

**【0007】**

L. Wang et al. (Applied Catalysis A: General 152, (1997), 173 ~ 182 ページ) は、モリブデン含有 H-ZSM-5 型触媒を用いた、非酸化性脱水素芳香族化を実施しており、かつ様々な前処理法、及びさらなる金属による触媒のドープを試みている。メタン変換率は 3 ~ 5 % であり、ベンゼン及びトルエンに対する選択性は、最大 96 % であった。ランタン及びバナジウムによるドープは、肯定的な効果を示さず、タンクステン若しくはジルコニウムによるドープが、有利であると実証された。40

**【0008】**

Y. Zhang et al. (Journal of Natural Gas Chemistry 12, (2003), 145 ~ 149 ページ) は、銅でドープされた Mo/H-ZSM-5、及びドープされていないものの前処理の、メタンの水素芳香族化への影響を試験した。ベンゼン選択性を同じに保ったまま、銅の存在がメタン変換率を、7.5 質量 % から 10.5 質量 % へと明らかに高めた。

**【0009】**

Y. Xu et al. (Journal of Catalysis 216, (2003), 386 ~ 395 ページ) は、メタンを脱水素芳香族化するためにモリブデン含有 H-ZSM-5 型触媒を使用する際に現れる問題を、概観的な論文で記載している。とりわけ、コーラス堆積による触媒の脱活性化は、大50

きな問題を提示する。Y. Xu et al.は、水蒸気脱アルミニウム化、酸溶液による脱アルミニウム化、又はシラン化によって、Mo / H - ZSM - 5型触媒の活性及び安定性を改善するための、文献に記載されたいくつかの可能性をまとめている。

#### 【0010】

S. Qi und W. Yang (Catalysis Today 98, (2004), 639 ~ 645ページ)は、Mo / H - ZSM - 5型ゼオライト触媒を用いたメタン変換率及びベンゼン選択性が、とりわけ銅の添加により向上可能なことを記載している。こうしてメタンの変換率は、最大約95%のベンゼン選択性で、18%から20%へと上昇する。加えてこのドープは、触媒の安定性及びコークス化傾向に対して肯定的な影響を与える。

#### 【0011】

S. Li et al. (Applied Catalysis A: General 187, (1999), 199 ~ 206ページ)は、銅でドープしたMo / H - ZSM 5型触媒を用いたメタンの非酸化性脱水素芳香族化を、ドープしていない触媒と比較して試験した。市販で得られるH - ZSM 5型ゼオライトがか焼され、水中で煮沸され、そして硝酸アンモニウムでイオン交換が行われた。引き続き、ゼオライトが乾燥され、か焼された。銅がドープされたゼオライトの場合、銅<sup>2+</sup>イオンが同様にイオン交換を用いて施与された。このように前処理されたゼオライトは、引き続き機械的に、相応する酸化モリブデン量と混合され、か焼された。銅による触媒のドープにより、メタン変換率が7.4%から10.1%へと上昇し、ベンゼン選択性は92.7%から94.8%へと上昇した。触媒活性の低下は、銅のドープにより遅くなった。

#### 【0012】

B. M. Weckhuysen et al., (Journal of Catalysis 175, (1998) 338 ~ 346ページ)は、遷移金属でドープしたH - ZSM 5型ゼオライトの存在下での、メタンからベンゼンへの変換率を試験した。この試験のために、市販で得られるH - ZSM 5型触媒を用いて、様々な前処理が行われた。ゼオライトは、硝酸アンモニウムと塩化ナトリウムを異なる濃度で含む水溶液を用いて、部分的な若しくは完全なイオン交換に供され、完全に、若しくは部分的にのみH形態で存在する、又はそもそもH形態で存在しないゼオライトが得られた。このゼオライトは引き続き、Ga、Zn、又はCrと、Ru又はPtとを、並びにMo、Cu、Zn及びFeを組み合わせてドープされた。メタン変換率は、0 ~ 辛うじて80%のベンゼン選択性で、0.2% ~ 7.9%であることが判明した。

#### 【0013】

同じグループ(B. M. Weckhuysen et al., Catalysis Letters 52 (1998), 31 ~ 36ページ)により、Mo / H - ZSM 5型触媒を用いた、メタンのDHAMの際に触媒上に堆積したコークスについての調査が提示されている。この際、触媒担体として市販で得られるH - ZSM 5型のゼオライトが使用されたのだが、これはNH<sub>4</sub>交換及びか焼により完全にH形態に移行され、かつ引き続きMoを含浸させ、そして再度か焼されたものである。

#### 【0014】

コークス堆積は、非酸化性条件下での脱水素芳香族化の工業的な適用に対して大きな問題を提示する。と言うのも、コークス堆積は比較的短い時間で触媒の活性を低下させるからであり、このことが短い生産サイクルと高度な再生需要につながる。加えてコークス堆積はしばしば、触媒の耐用期間の短縮を伴う。触媒の再生もまた、問題にならないとは限らない。と言うのも、経済的な方法のためには、出発活性を定期的に再度製造可能でなければならない一方で、このことは他方、多くのサイクル回数によって可能にしなければならないからである。

#### 【0015】

コークス堆積はさらに、物質収支若しくは収率に対して不利な影響を与える。と言うのも、コークスに変換されるあらゆる分子原料は、芳香族化合物への所望の反応には、もはや利用できないからである。これまで従来技術で達成されたコークス選択性はたいていの場合、変換された脂肪族化合物に対して20%超である。

#### 【0016】

従って、従来技術より公知の触媒と比較してより低いコークス化傾向、及びより高い貯

10

20

30

40

50

蔵安定性を有する、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物の非酸化性変換のための触媒に対する需要が存在する。加えて前記触媒は、長い触媒寿命を可能にするために、良好に再生可能であるのが望ましい。

#### 【0017】

この課題は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物を含む原料流Eを脱水素芳香族化するために、以下の工程：

I . M F I 及びM W Wの群から選択されるゼオライトを、N H<sub>4</sub>含有混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

I I . 前記ゼオライトを、N H<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

I I I . モリブデンを施与する工程、及び

I V . か焼する工程、

により得られるモリブデン及びゼオライトを含む触媒によって解決される。

#### 【0018】

本発明による触媒はとりわけ、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物の非酸化性脱水素芳香族化に適している、つまり、芳香族炭化水素化合物、例えばベンゼン及びトルエンをこれらのアルカンから非酸化性条件で製造するために適している。

#### 【0019】

本発明による触媒上には、従来技術から公知の触媒上に比べて明らかにより少ないコークスが堆積する。このことによって、一方では触媒の再生が必要となるまでの触媒の使用時間が高められ、他方では使用される原料流をより経済的に利用することができる。と言うのも、より少ない原料が、触媒にとって有害で収率を低下させるコークスに変換されるからである。コークスに対する低い選択性は、本発明による触媒において明らかにより高い変換率、及び／又はより高いベンゼン選択性を伴い、このことが総体的により高いベンゼン収率につながる。本発明による触媒のさらなる大きな利点は、その良好な再生可能性である。複数の反応サイクル及び再生サイクルの後でも、第一サイクルでの触媒の当初活性が通常は再生により再度達成される。

#### 【0020】

本発明によれば非酸化性条件とは、原料流E中の酸化剤、例えば酸素又は窒素酸化物の濃度が、5質量%未満、好ましくは1質量%未満、特に好ましくは0.1質量%未満である。極めて特に好ましいのは、酸素不含の混合物である。同様に特に好ましいのは、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物に由来する供給源中の酸化剤濃度と同程度の、又はそれより低い、混合物E中の酸化剤濃度である。

#### 【0021】

本発明による触媒は、M F I 及びM W Wの構造タイプ、特に好ましくはZ S M - 5 及びM C M - 2 2 から選択されるゼオライトを含む。ゼオライトとは、製造の際に通常はナトリウム形態で沈殿するアルミニウムケイ酸塩である。N a 形態では、4価のS i 原子と、3価のA l 原子との交換が原因で結晶格子中に存在する過剰な負電荷がN a イオンによって調整されている。ナトリウムのみならず、ゼオライトは電荷調整のためにさらなるアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオンを含むこともできる。M F I 及びM W W構造のゼオライトの合成は、当業者に公知である。これらのゼオライトは例えば、アルカリ金属アルミン酸塩、アルカリ金属ケイ酸塩、及び非晶質のS i O<sub>2</sub>から出発して熱水条件下で製造することができる。この際に、有機のテンプレート分子によって、温度やさらなる実験パラメータによって、形成される触媒システムの種類をゼオライト中で制御することができる。

#### 【0022】

本方法の工程I（この方法により本発明による触媒が得られる）は、ゼオライトをいわゆるH形態に移行させることにある。これはつまり、ゼオライト中に含まれるアルカリ金属イオン及び／又はアルカリ土類金属イオンを、陽子と交換するということである。触媒をH形態へ移行させるための通常の、そして本発明による好ましい方法は、アルカリ金属

イオン及び / 又はアルカリ土類金属イオンがまずアンモニウムイオンと交換される二段階法である。約 400 ~ 500 にゼオライトを加熱すると、アンモニウムイオンが揮発性のアンモニアと、ゼオライト中に残る陽子に分解する。

#### 【 0023 】

本発明によれば、本方法の工程 I (この方法により本発明による触媒が得られる)において、ゼオライトを NH<sub>4</sub>含有混合物で処理する。NH<sub>4</sub>含有混合物の NH<sub>4</sub>含有成分としては、ハロゲン化アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸水素アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、硫酸アンモニウム、及び硫酸水素アンモニウムの群から選択される少なくとも 1 つのアンモニウム塩を使用する。好ましくは NH<sub>4</sub>含有成分として、硝酸アンモニウムを使用する。10

#### 【 0024 】

NH<sub>4</sub>含有混合物によるゼオライトの処理は、ゼオライトのアンモニウム交換に適した公知の方法により行う。これに該当するのは例えば、アンモニウム塩溶液によるゼオライトの浸漬、浸透、又はスプレーであり、この際、溶液は一般的に過剰で適用される。溶剤として好適には、水又はアルコールを使用する。この混合物は通常、使用される NH<sub>4</sub>成分を 1 ~ 20 質量 % 含む。NH<sub>4</sub>含有混合物による処理は通常、数時間にわたって、高められた温度で実施される。ゼオライト上に NH<sub>4</sub>含有混合物を作らせた後、過剰な混合物を除去し、ゼオライトを洗浄することができる。引き続き、ゼオライトを 40 ~ 150 の温度で数時間、通常は 4 ~ 20 時間乾燥させる。これに引き続いて、ゼオライトのか焼を 300 ~ 700 の温度、好ましくは 350 ~ 650 の温度、及び特に好ましくは 500 ~ 600 の温度で行う。か焼の所要時間は通常、2 ~ 24 時間、好ましくは 3 ~ 10 時間、特に好ましくは 4 ~ 6 時間である。20

#### 【 0025 】

本方法の工程 II (この方法により本発明による触媒が得られる)によれば、ゼオライトを NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、そして引き続き乾燥させる。本方法の工程 II (この方法により本発明による触媒が得られる)による、NH<sub>4</sub>含有混合物を用いたゼオライトの再度の処理は、先の工程 I についての説明に従って行う。

#### 【 0026 】

市販で得られる H 形態のゼオライトは、通常すでに、NH<sub>4</sub>含有混合物による処理による第一のアンモニウム交換、及び引き続いた乾燥及びか焼を経ている、すなわち本方法の工程 I (この方法により本発明による触媒が得られる)は、ゼオライトの製造元によって既に行われている。このため、市販で手に入り H 形態で存在する、MFI 及び MWW 構造タイプの本発明によるゼオライトは、本発明による方法の工程 II で直接使用可能である。30

#### 【 0027 】

本方法 (この方法により本発明による触媒が得られる) の 1 つの実施態様によれば、NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理したゼオライトを工程 II 及び工程 III の間に付加的にか焼する。このか焼は、か焼について工程 I で記載した条件で行う。

#### 【 0028 】

再度のアンモニウム交換は本発明によれば、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陽子との可能な限り完全な交換を保証するために役立つだけではなく、これに加えてゼオライトの構造的な変化にも影響を与える。こうして、ゼオライトの再度の処理は、例えば Si : Al 比を高め、この比はルイス酸中心対ブレンステッド酸中心の比における変化と結びついている。Si : Al 比の上昇は、ゼオライトの脱アルミニウム化によって引き起こされる。再度の処理によるゼオライトの変化の例はまた、BET 比表面積の増大である。40

#### 【 0029 】

本発明の触媒は、モリブデンを含む。モリブデンは本発明により、湿式化学的又は乾式化学的に、本方法の工程 IV でゼオライト上に施与する。50

## 【0030】

モリブデンは湿式化学的に、その塩又は錯体の水溶液、有機溶液、又は有機水溶液の形態で、ゼオライトを相応する溶液で含浸することによって施与する。溶剤としてはまた、超臨界のCO<sub>2</sub>が役立ち得る。含浸は、初期濡れ性測定法(incipient-wetness-Methode)に従って行うことができ、この方法では、ゼオライトの多孔質体積をほぼ同一の体積に含浸溶液を用いて満たし、そして場合により熟成(Reifung)の後、担体を乾燥させる。また、溶液の過剰量で作業することもでき、この際に前記溶液の体積は、ゼオライトの多孔質体積よりも大きい。この際、ゼオライトを含浸溶液と混合し、そして充分に長く攪拌する。さらに、ゼオライトにモリブデン塩溶液をスプレーすることが可能である。また、他の当業者に公知の製造方法、例えばゼオライト上へのモリブデンの沈殿、モリブデン化合物を含む溶液の吹き付け、ゾル浸漬などによって可能である。モリブデン化合物として特に適しているのは、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>、MoO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>、(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>及びMo(CO)<sub>6</sub>である。モリブデンをゼオライト上に施与後、触媒を約80～130で、通常4～20時間、真空中、又は空気で乾燥させる。

## 【0031】

本発明によれば、モリブデンはまた、乾式化学的なやり方で施与することもでき、例えば比較的高い温度で気体状のMo(CO)<sub>6</sub>を気相からゼオライト上に堆積させる。

## 【0032】

本発明によれば触媒はモリブデンを、その都度触媒の全質量に対して0.1～20質量%、好ましくは0.2～15質量%、特に好ましくは0.5～10質量%含む。

## 【0033】

好ましい実施態様によれば触媒は、Mn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及びCoの群、特に好ましくはCu、Ni、Fe、Cr、Nb、Ta、及びCoの群、とりわけCu、Ni、Fe、Nb、Ta、及びCoの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を含む。この際に特に好ましいのは、モリブデンの他にさらなる元素としてCuを含む触媒である。さらなる好ましい実施態様では、触媒はモリブデンの他にさらなる元素としてNiを含む。さらなる好ましい実施態様によれば、本発明による触媒はモリブデンの他にさらなる元素としてFeを含む。

## 【0034】

モリブデン以外の少なくとも1つのさらなる元素は、本発明によれば触媒中に、触媒の全質量に対して少なくとも0.1質量%の濃度で存在する。特に好ましくは本発明による触媒は、触媒の全質量に対して少なくとも0.2質量%、極めて特に好ましくは少なくとも0.5質量%、Mn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及びCoから選択される少なくとも1つのさらなる元素を含む。本発明による触媒中に含まれる1つ又は複数のさらなる元素の最高量は、触媒の全質量に対して10質量%、好ましくは5質量%である。

## 【0035】

好ましいのは、さらなる元素としてCuを含む本発明による触媒である。同様に好ましいのは、さらなる元素としてNiを含む触媒、並びにさらなる元素としてFeを含む触媒である。

## 【0036】

とりわけ好ましいのは、触媒の全質量に対してモリブデンを0.1～20質量%、及びCuを少なくとも0.1質量%含む本発明による触媒である。本発明の好ましい実施態様によれば、Mo及びCu含有触媒は、ゼオライトとしてMCM-22型又はZSM-5型のものを含む。

## 【0037】

さらに好ましいのは、触媒の全質量に対してその都度、Moを0.1～20質量%及びNiを少なくとも0.1質量%、特に好ましくはMoを0.1～20質量%及びNiを0.5～2質量%含む、本発明による触媒である。

10

20

30

40

50

## 【0038】

本発明の好ましい実施態様によれば、Mo及びNi含有触媒はゼオライトとして、ZSM-5型のものを含む。

## 【0039】

本発明の好ましい実施態様によれば、Ni及びCu含有触媒はゼオライトとして、ZSM-5型のものを含む。

## 【0040】

同様に好ましいのは、全触媒の質量に対してその都度、Moを0.1～20質量%及びFeを少なくとも0.1質量%、特に好ましくはMoを0.1～20質量%及びFeを0.5～2質量%含む、本発明による触媒である。 10

## 【0041】

さらなる実施態様によれば本発明による触媒はMoの他に、Cu、Ni、Fe、Co、Mn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、及びGaの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を含む。

## 【0042】

特に好ましくは本発明による触媒はMoの他に、Cu、Ni、Fe、Co、Mn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、及びGaの群から選択される少なくとも2つのさらなる元素を含む。

## 【0043】

とりわけ好ましいのは、触媒の全質量に対してその都度、Mn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及びCoの群、好ましくはFe、Co、Ni、Cu、Nb、Ta、及びCrの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を少なくとも0.1質量%、及びCu、Ni、Fe、Co、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、及びGaの群、好ましくはFe、Co、Ni、Cu、Nb、Ta、及びCrの群から選択されるさらなる第二の元素を0.05質量%、モリブデンの他に含む触媒である。 20

## 【0044】

本発明によれば好ましいのは、Mo、Cu、Nb；Mo、Ni、Nb；Mo、Ni、Ta；Mo、Ni、Fe；Mo、Ni、Cr、並びにMo、Cu、Feという組み合わせである。

## 【0045】

元素Mn、Cr、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、Nb、Ta、及びCoは通常、湿式化学的にゼオライト上に施与される。これらの元素は、モリブデンの湿式化学的施与について記載された手法と同様に、ゼオライト上に施与する。この際に金属塩としては好ましくは、硝酸塩、例えば硝酸銅、硝酸ニッケル、及び硝酸コバルトが使用されるが、湿式化学的な施与について当業者に公知の他の塩も使用可能である。これに該当するのは、アンモニウム金属塩、ハロゲン化物、とりわけ塩化物、酢酸塩、アルカリ金属炭酸塩、ギ酸塩、酒石酸塩、リガンドとの錯体、例えばアセチルアセトネート、アミン、アミノアルコール、ジオール、ポリオール、EDTA、カルボキシレート、例えばオキサレート、及びシトレート、並びにヒドロキシカルボン酸塩である。同様に、元素を微粒子状のカーバイド粉末として担体上に施与することも可能である。と言うのも一般的にモリブデンカーバイドは、脱水素芳香族化の際に触媒中で反応性化学種を形成するからである。 40

## 【0046】

工程IIIでモリブデンを湿式化学的に施与する場合、少なくとも1つのさらなる元素をモリブデンと一緒に施与することができる。しかしながらまた、さらなる元素とモリブデンを連続的に施与することも可能であり、この際、施与後にその都度、乾燥を行う。また、施与の際に特定の順序を遵守することが利点に成り得る。触媒が1つより多いさらなる元素を含む場合、モリブデン並びにさらなる元素は同様に、一緒に、又は連続的にも施与することができ、この際にゼオライトは異なる塗布の間にその都度乾燥させる。またこの際、それぞれの元素及びモリブデンを特定の順序で施与することが有利であり得る。

## 【0047】

10

20

30

40

50

モリブデンを工程ⅠⅡⅢで乾式化学的なやり方で塗布する場合には、少なくとも1つのさらなる元素による含浸を、通常は工程ⅠⅡⅢの前に行う。1つより多いさらなる元素を塗布する場合、これらを一緒に、又は連続的に塗布することができ、この際にそれぞれの含浸段階の間に乾燥を行う。それぞれの元素を特定の順序で塗布することが有利であり得る。

#### 【0048】

本発明の好ましい実施態様において、モリブデン及び場合によりさらなる元素をゼオライト上に施与する溶液は、少なくとも1つの錯形成剤を含む。錯形成剤は好ましくは、アンモニア、アセチルアセトネート、アミン、アミノアルコール、EDTA、カルボキシレート、例えばオキサレート及びシトロート、並びにヒドロキシカルボン酸塩の群から選択される。特に好ましくは、EDTAを使用する。含浸溶液中に錯形成剤が存在することは、触媒活性に対して有利に作用する。10

#### 【0049】

先に記載した実施態様のうちの1つによる本発明の触媒が、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Nb、Ta、Mn、Zr、V、Zn、及びGaの群から選択される少なくとも2つのさらなる元素を含む場合、本発明の好ましい実施態様によれば、Moを少なくとも1つのさらなる元素と一緒に、錯形成剤の存在下、含浸溶液としてゼオライト上に施与し、引き続きゼオライトを乾燥させ、そして第二の若しくはさらなる元素を含浸溶液を用いて施与する。20

#### 【0050】

本発明による触媒が、先に記載したようにモリブデンの他に少なくとも1つのさらなる元素を含む場合、この触媒は以下の工程

I MFI及びMWWの群から選択されるゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

II 前記ゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

III モリブデン、並びにMn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及びCoの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を施与する工程、及び

IV か焼する工程30

により得られる。

#### 【0051】

Mo及び場合によりさらなる元素の施与後、本方法（この方法により本発明の触媒が製造可能である）の工程IVにおいて触媒のか焼を行う。このか焼は、工程Iで行われるか焼のところで先に記載した条件下で行う。

#### 【0052】

本発明のさらなる好ましい実施態様によれば、触媒を工程IとIIの間、又は工程IIとIIIの前の間にSi含有結合剤と混合する。Si含有結合剤としては、とりわけ、テトラアルコキシラン、ポリシロキサン、及びコロイド状のSiO<sub>2</sub>ゾルが適している。40

#### 【0053】

Si含有結合剤を工程IIの前、つまりゼオライトをNH<sub>4</sub>含有混合物で新たに処理する前に、ゼオライトと混合する場合、工程IIの前にか焼を通常の条件下で行う。本発明によればSi含有結合剤の添加後、触媒の材料を当業者に公知の方法に従って成形体に加工する成形工程を行う。この際に成形法としては例えば、ゼオライト若しくは触媒の材料を含む懸濁液のスプレー、タブレット化、湿潤状態又は乾燥状態でのプレス、及び押出成形を挙げることができる。これらのうち2つ又はそれより多い方法を組み合わせることもできる。成形のために、助剤、例えば細孔形成剤及びペースト化剤（Anteigungsmittel）、又は当業者の公知の他の添加剤を使用することができる。ペースト化剤になり得るのは、混合特性、混練特性、及び流動特性の改善につながる化合物である。本発明の範囲では、ペースト化剤は好適には、有機の、特に親水性のポリマー、例えばセルロース、セルロ50

ース誘導体、例えばメチルセルロース、デンプン、例えばバレイショデンプン、壁紙糊、アクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリイソブテン、ポリテトラヒドロフラン、ポリグリコールエーテル、脂肪酸化合物、ワックスエマルション、水、又はこれらのうち2つ又はそれより多い化合物から成る混合物である。本発明の範囲において細孔形成剤としては例えば、水又は水性溶剤混合物中で分散可能、懸濁可能、又は乳化可能な化合物、例えばポリアルキレンオキシド、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル、炭水化物、セルロース、セルロース誘導体、例えばメチルセルロース、天然の糖纖維(Zuckernaturfasern)、パルプ、黒鉛、又はこれらの化合物の2つ又は2つより多くから成る混合物を挙げることができる。細孔形成剤及び/又はペースト化剤は成形後、好ましくは少なくとも1つの適切な乾燥工程及び/又はか焼工程によって、得られる成形体から除去される。

## 【0054】

本発明により得られる触媒の形状は例えば、球状(中空又は中実)、円筒形(中空又は中実)、リング状、サドル型(sattelformig)、星型、ハニカム状、又はタブレット状であってよい。さらには押出成形体、例えばストランド形状、三葉(Trilob)形状、四葉(Quatrolob)形状、星型、又は中空円筒形が考慮される。さらには、成形すべき触媒の材料を押し出し、か焼し、そしてこうして得られた押出体を壊して、破碎体(Splitt)又は粉末に加工することができる。この破碎体は、様々な篩い画分に分離することができる。好ましい篩い画分は、粒径が0.25~0.5mmである。

## 【0055】

本発明の好ましい実施態様によれば、この触媒は成形体又は破碎体として使用する。

## 【0056】

さらなる好ましい実施態様によれば、触媒は粉末として使用する。この際に触媒粉末は、Si含有結合剤を含むことができるが、またSi不含の結合剤が存在してもよい。

## 【0057】

本発明による触媒がSi含有結合剤を含む場合、結合剤は触媒の全質量に対して5~60質量%、好ましくは10~40質量%、特に好ましくは15~30質量%の濃度で存在する。

## 【0058】

本発明のさらなる対象は、モリブデン及びゼオライトを含む触媒の製造方法であり、この方法は先に記載したように以下の工程:

I M F I 及びMWWの群から選択されるゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

I I 前記ゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

I II モリブデンを施与する工程、及び

I V か焼する工程

を含むものである。

## 【0059】

本発明による触媒が、先に記載したようにモリブデンの他に少なくとも1つのさらなる元素を含む場合、本発明による触媒の製造方法は、以下の工程

I M F I 及びMWWの群から選択されるゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

I I 前記ゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

I II モリブデン、並びにMn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及びCoの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を施与する工程、及び

I V か焼する工程

10

20

30

40

50

を含むものである。

**【 0 0 6 0 】**

同様に本発明の対象は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物を含む原料流Eを脱水素芳香族化するための、先に記載した本発明による触媒の使用である。

**【 0 0 6 1 】**

C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物を脱水素芳香族化するために使用する触媒を、本来の反応前に活性化せることが有利であり得る。

**【 0 0 6 2 】**

この活性化は、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカン、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、又はこれらの混合物によって、好適にはブタンによって行うことができる。この活性化は、250～650、好適には350～550の温度、かつ0.5～5bar、好適には0.5～2barの圧力で行う。GHSV (Gas Hourly Space Velocity) は通常、活性化の際に100～4000h<sup>-1</sup>、好適には500～2000h<sup>-1</sup>である。

10

**【 0 0 6 3 】**

原料流EがC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカン若しくはこれらの混合物をそれ自体既に含んでいるか、又はC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカン若しくはこれらの混合物を原料流Eに添加することによって、活性化を行うこともまた可能である。この活性化は、250～650、好適には350～550の温度、かつ0.5～5bar、好適には0.5～2barの圧力で行う。GHSV (Gas Hourly Space Velocity) は通常、活性化の際に100～4000h<sup>-1</sup>、好適には500～2000h<sup>-1</sup>である。

20

**【 0 0 6 4 】**

さらなる実施態様においてはまた、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカンに加えて付加的に、さらに水素を加えることもできる。この活性化はまた、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルカンとしてメタンのみを用いて行うこともできる。

**【 0 0 6 5 】**

本発明の好ましい実施態様によれば、触媒をH<sub>2</sub>含有ガス流（このガス流は付加的に不活性ガス、例えばN<sub>2</sub>、He、Ne、及びArを含んでいてよい）によって活性化する。

**【 0 0 6 6 】**

本発明のさらなる対象は、先に記載したようなモリブデン及びゼオライトを含む触媒の存在下での原料流Eの変換による、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物を含む原料流Eを脱水素芳香族化するための方法であって、前記触媒が以下の工程

30

I MFI及びMWWの群から選択されるゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

II 前記ゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

III モリブデンを施与する工程、及び

IV か焼する工程

により得られるものである。

**【 0 0 6 7 】**

同様に本発明の対象は、先に記載したようなモリブデン及びゼオライトを含む触媒の存在下での原料流Eの変換による、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物を含む原料流Eを脱水素芳香族化するための方法であって、前記触媒が以下の工程

40

I MFI及びMWWの群から選択されるゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥及びか焼する工程、

II 前記ゼオライトを、NH<sub>4</sub>含有混合物で再度処理し、引き続きこのゼオライトを乾燥させる工程、

III モリブデン、並びにMn、Cr、Nb、Ta、Zr、V、Zn、Ga、Cu、Ni、Fe、及びCoの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を施与する工程、及び

IV か焼する工程

50

により得られるものである。

**【0068】**

本発明によれば原料流Eは、1～4個の炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪族化合物を含む。これらの脂肪族化合物には、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタン、プロペン、1-ブテンと2-ブテン、及びイソブテンが含まれる。本発明の実施態様において原料流Eは、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物を少なくとも50mol%、好ましくは少なくとも60mol%、特に好ましくは少なくとも70mol%、非常に好ましくは少なくとも80mol%、とりわけ少なくとも90mol%含む。

**【0069】**

脂肪族化合物の中でもとりわけ、特に好ましくは飽和アルカンを使用し、その場合、原料流Eは1～4個のC原子を有するアルカンを、好ましくは少なくとも50mol%、好ましくは少なくとも60mol%、特に好ましくは少なくとも70mol%、非常に好ましくは少なくとも80mol%、とりわけ少なくとも90mol%含む。10

**【0070】**

アルカンの中でもメタンとエタンが好ましく、とりわけメタンが好ましい。本発明の実施態様によれば原料流Eは、メタンを好ましくは少なくとも50mol%、好ましくは少なくとも60mol%、特に好ましくは少なくとも70mol%、非常に好ましくは少なくとも80mol%、とりわけ少なくとも90mol%含む。

**【0071】**

C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物の供給源として好ましくは、天然ガスを使用する。天然ガスの典型的な組成は、以下のものであると考えられる：メタン75～99mol%、エタン0.01～15mol%、プロパン0.01～10mol%、ブタン及び比較的高級な炭化水素最大6mol%、二酸化炭素最大30mol%、硫化水素最大30mol%、窒素最大15mol%、及びヘリウム最大5mol%である。天然ガスは、本発明による方法で使用する前に、当業者に公知の方法に従って精製し、富化することができる。精製に該当するのは例えば、場合により天然ガス中に存在する硫化水素若しくは二酸化炭素の除去、及び後続の方法で望ましくないさらなる化合物の除去である。20

**【0072】**

原料流E中に含まれるC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物はまた、他の供給源由来であってよく、例えば石油精製の際に生じるものであってよい。C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物はまた、再生により（例えばバイオガス）、又は合成により（例えばフィッシャー-トロプシュ合成）製造されていてよい。30

**【0073】**

C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物の供給源としてバイオガスを使用する場合、原料流Eは付加的にさらにアンモニア、低級アルコールの痕跡、及びバイオガスに典型的なさらなる添加混合物を含むことができる。

**【0074】**

本発明の方法によるさらなる実施態様では、原料流EとしてLPG(Liquid Petroleum Gas)を使用することができる。本発明の方法によるさらなる実施態様によれば、原料流Eとして LNG (Liquid Natural Gas) を使用することができる。40

**【0075】**

原料流Eに対して、付加的に水素、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、並びに1つ、又は複数の希ガスを添加混合することができる。

**【0076】**

本発明によればC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>脂肪族化合物の脱水素芳香族化は、先に記載した本発明による触媒の存在下で、400～1000、好ましくは500～900、特に好ましくは600～800、とりわけ650～750の温度で、0.5～100bar、好ましくは1～50bar、特に好ましくは1～30bar、とりわけ1～10barの圧力で行う。本発明によれば、100～10000h<sup>-1</sup>、好適には200～3000h<sup>-1</sup>のGHSV(Gas Hourly Space Velocity)で変換を行う。50

## 【0077】

もちろん、本発明に従って脱水素芳香族化で使用される触媒は、活性が弱まった場合、当業者に公知の通常の方法により再生することができる。本発明によれば触媒の再生は、水素によって行うのがとりわけ好ましい。これは例えば、原料流Eに水素を添加することによって行うことができる。原料流E対水素流の比は通常、1:1000~1:1、好ましくは1:500~1:5であるが、この比は好ましくは、水素を少なくとも95mol%含むガス流が再生のために使用されるように選択する。しかしながらまた、原料流Eと水素を交互に、触媒を経て導くことも考えられる。

## 【0078】

Cu、Ni、Fe、及びCoの群から選択される少なくとも1つのさらなる元素を含む本発明による触媒はとりわけ、水素を用いて良好に再生できる。 10

## 【0079】

$C_1 \sim C_4$ 脂肪族化合物の脱水素芳香族化は基本的に、従来技術から公知のあらゆる反応器タイプで行うことができる。適切な反応器形態は、固定床反応器、管型反応器、又は管束型反応器である。この場合、触媒は固定床として反応管内に存在するか、又は反応管の管束中に存在する。同様に、本発明による触媒は流動層、移動床、流動床として、相応するそのために適した反応器タイプで使用することができ、脱水素芳香族化するための本発明による方法は、このように存在する触媒を用いて行うことができる。

## 【0080】

以下、実施例を用いて本発明をより詳しく説明する。 20

## 【0081】

A : NH<sub>4</sub>含有混合物によるゼオライトの処理

市販で得られるH形態のZSM-5型のゼオライト100gを、硝酸アンモニウム100g及び水900gと混合し、そして攪拌装置内で2時間、80°で加熱する。冷却後にこの懸濁液を濾過し、そして水で洗浄する。フィルタークを120°で一晩乾燥させる。

## 【0082】

## B : ゼオライトとSi含有結合剤との混合、および成形

ZSM-5型のゼオライト100gを、ナトリウムカルボキシメチルセルロース10gと混合し、そしてSi含有結合剤(Wacker Silicones社のSilres(登録商標)MSE 100)300gを添加後、約100mlの水を部分量で添加しながら、60分間混練する。こうして得られた材料を、丸い断面(直径2mm)の鋳型によってストランド状にし、そして得られる押出成形体を120°で乾燥させ、そして5時間、500°でか焼する。こうして得られたストランドを壊し、そして0.25~0.5mmの細い画分を分離し、これはこれから相応してさらに使用する。 30

## 【0083】

## 実施例1及び2

2つの異なるH-ZSM-5型ゼオライトを用いて、NH<sub>4</sub>処理及び成形の影響を調査する。表1には、H-ZSM-5 PZ2-50という名称のH形態のゼオライトのSi:A1の比が、NH<sub>4</sub>処理しないものの、NH<sub>4</sub>処理したもの、NH<sub>4</sub>処理してから破碎体にしたもの、並びにまず破碎体に加工してから引き続きNH<sub>4</sub>処理した試料について記載されており、表2には、ゼオライトH-ZSM-5 PZ2-25についての結果が記載されている。Si:A1の比は、元素分析を用いて測定した。 40

## 【0084】

## 【表1】

表1

	Si:Al [mol : mol]
H-ZSM-5 PZ2-50, 未処理、粉末	19,5
H-ZSM-5 PZ2-50-H NH <sub>4</sub> で処理、粉末	24,7
H-ZSM-5 PZ2-50-H NH <sub>4</sub> で処理、その後破碎体に成形	25,6
H-ZSM-5 PZ2-50-H 破碎体をNH <sub>4</sub> で処理	26,3

10

## 【0085】

## 【表2】

表2

	Si:Al [mol : mol]
H-ZSM-5 PZ2-25, 未処理、粉末	13,8
H-ZSM-5 PZ2-25 NH <sub>4</sub> で処理、粉末	14,2
H-ZSM-5 PZ2-25 NH <sub>4</sub> で処理、その後破碎体に成形	17,0

20

## 【0086】

## 実施例3

## ミクロ構造の同定

未処理の、又はNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>で処理された、H-ZSM-5 PZ2-25型のゼオライトのミクロ構造を、窒素吸収を用いて測定した(Quantachrom Autosorb)。この際に窒素は-196で吸着し、排気温度は200、排気時間は14時間だった。細孔体積(総量)は、直径が335.47nm未満のすべての細孔細孔体積を示す。ミクロ細孔に相当するのは直径0~2nmの細孔であり、メソ多孔性に相当するのは直径2~50nmの細孔であり、マクロ多孔性細孔に相当するのは、細孔直径が>50nmの細孔である(IUPAC)。

30

## 【0087】

表3には、ゼオライトのミクロ構造の同定の結果が示されている。

## 【0088】

## 【表3】

表3

試料の名称	形態	BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	総細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	ミクロ細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)	メソ及びマクロ 細孔体積 (cm <sup>3</sup> /g)
H-ZSM-5 HPZ2-25	粉末	303	0,556	0,141	0,415
H-ZSM-5 HPZ2-25	NH <sub>4</sub> 処理(A) 粉末	337	0,647	0,156	0,491
H-ZSM-5 HPZ2-25	NH <sub>4</sub> 処理(A) 破碎体(B)	336	0,424	0,151	0,273

40

## 【0089】

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>による処理は、BET比表面積、並びにSi:Al比を明らかに高める。ミクロ多孔性体積は、前処理により比較的僅かにしか変化せず、破碎体の生成は、メソ及びマクロ多孔性の割合を明らかに減少させる。

## 【0090】

C~Iには、モリブデン及び場合によりさらなる元素によるゼオライトの含浸、並びに

50

触媒に対する試験法が記載されている。

**【0091】**

C : アンモニウムヘプタモリブデート水溶液 (Mo 溶液) による、場合により A 及び / 又は B に従って前処理されたゼオライトの含浸

場合により A 及び / 又は B に従って NH<sub>4</sub> で前処理されたゼオライト担体 100 g を、シャーレに装入する。アンモニウムヘプタモリブデート四水和物 (> 98 %、ABC 社) 約 12 g を、ゼオライトの水吸収量 (約 100 ml) の相応する体積まで水で満たし、そして完全に溶解するまで攪拌する。この溶液を引き続き、攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合する。この材料を引き続き、乾燥棚で 120 に加熱し、一晩乾燥させ、そして引き続き 4 時間又は 5 時間、500 でか焼する。  
10

**【0092】**

D : 場合により A 及び / 又は B に従って前処理されたゼオライトの、Mo 溶液による含浸、乾燥、及び Ni 塩、Cu 塩、Cr 塩、又は Fe 塩を含む水溶液による段階的な含浸

(場合により A 及び / 又は B に従って NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> で前処理した) ゼオライト 100 g を C に相応してモリブデンで含浸するのだが、引き続き乾燥のみを行い、か焼はしない。相応する Mo 負荷されたゼオライトを、シャーレに装入する。Cu による浸漬のため、硝酸銅 (II) 2,5 水和物 4.1 g (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、ゼオライトの水吸収量 (約 100 ml) の相応する体積まで水で満たし、そして完全に溶解するまで攪拌する。この溶液を引き続き、攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合する。この材料を引き続き、乾燥棚で 120 に加熱し、一晩乾燥させ、そして引き続き 4 時間又は 5 時間、500 でか焼する。Cu の代わりに Ni で浸漬したい場合には、硝酸銅 (II) 2,5 水和物の代わりに、硝酸ニッケル (II) 八水和物 5.4 g (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、Ni 塩として使用する。Fe による浸漬のためには、硝酸鉄 (III) 九水和物 (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、そして Cr による浸漬のためには、硝酸クロム (III) 九水和物 (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を使用する。  
20

**【0093】**

E : 場合により A 及び / 又は B に従って前処理されたゼオライトの、Ni 塩、Cu 塩、Cr 塩、又は Fe 塩を含む水溶液による段階的な含浸、乾燥、及び Mo 溶液による含浸

(場合により A 及び / 又は B に従って NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> で前処理された) ゼオライト 100 g を、シャーレに装入する。硝酸銅 (II) 2,5 水和物 約 4.1 g (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、ゼオライトの水吸収量 (約 100 ml) の相応する体積まで水で満たし、そして完全に溶解するまで攪拌する。Cu の代わりに Ni で浸漬したい場合には、硝酸銅 (II) 2,5 水和物の代わりに、硝酸ニッケル (II) 八水和物 5.4 g (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、Ni 塩として使用する。Fe による浸漬のためには、硝酸鉄 (III) 九水和物 (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、そして Cr による浸漬のためには、硝酸クロム (III) 九水和物 (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を使用する。この溶液を引き続き、攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合する。この材料を引き続き、乾燥棚で 120 に加熱し、そして一晩乾燥させるが、か焼はしない。引き続きすでに Cu 負荷された触媒を、C に相応して Mo で含浸する。  
40

**【0094】**

F : 場合により A 及び / 又は B に従って前処理されたゼオライトの、アンモニウムヘプタモリブデートとさらなる元素 (Ni、Cu、Cr、Fe) の塩とを含む溶液による含浸

(場合により A 及び / 又は B に従って NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> で前処理された) ゼオライト 100 g を、シャーレに装入する。アンモニウムヘプタモリブデート四水和物 (> 98 %、ABC 社) 約 12 g、及び硝酸銅 (II) 2,5 水和物 4.1 g (> 99 %、Riedel-de-Haen 社) を、ゼオライトの水吸収量 (約 100 ml) の相応する体積まで水で満たし、そして完全に溶解するまで攪拌する。Cu の代わりに Ni で浸漬したい場合には、硝酸銅 (II) 2,5 水和物の代わりに、硝酸ニッケル (II) 八水和物 5.4 g (> 99 %、Riedel  
50

-de-Haen社)を、Ni塩として使用する。Feによる浸漬のためには、硝酸鉄(III)九水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)を、そしてCrによる浸漬のためには、硝酸クロム(III)九水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)を使用する。この溶液を引き続き、攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を15分間、室温でさらに混合する。この材料を引き続き、乾燥棚で120℃に加熱し、一晩乾燥させ、そして引き続き4時間又は5時間、500℃でか焼する。

#### 【0095】

G：標準条件下での触媒試験

触媒約1.6gを、反応管(内径=4mm)中でヘリウム雰囲気下、500℃に加熱する。この温度でメタンに接続し、そして触媒を30分間この温度に維持し、それからこの触媒に、10体積%のヘリウムを含むメタン下で700℃の反応温度をもたらす。するとこの触媒は、約10時間、700℃、1bar、メタン中で10体積%のHeで、500h<sup>-1</sup>のGHSVで稼働される。

10

#### 【0096】

この時間の後、選択的にH<sub>2</sub>による再生を行うことができる。このために短時間でヘリウムにより不活性化し、引き続き700~740℃の反応温度、及び1~5barの圧力で純粋な水素を2~3時間、反応器に通し、引き再度Heで不活性化し、そして反応混合物を700℃、1bar、メタン中で10体積%のHeに入れる。

#### 【0097】

H：場合によりA及び/又はBに従って前処理された、Fに記載のゼオライトの含浸(この際に温水含浸溶液に、錯形成剤を添加した)

20

I：場合によりA及び/又はBに従って前処理された、Hに記載のゼオライトの含浸、ゼオライトの乾燥、及びFe塩、Cr塩若しくはNb塩、又はTaカーバイドを含む水溶液によるさらなる含浸

実施例4：H-ZSM-5(粉末)上にMo6質量%(本発明によらないもの)

Cに相応して、市販のH-ZSM-5(ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol)上に触媒を準備し、Gに相応して試験した。

#### 【0098】

実施例5：H-ZSM-5(粉末)上にMo6質量%(本発明によるもの)

30

市販のH-ZSM-5(ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol)担体を、Aに従って前処理した。こうして得られた担体からCに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。

#### 【0099】

実施例6：H-ZSM-5(粉末)上にMo6質量%/Cu1質量%(本発明によらないもの)

Fに相応して、市販のH-ZSM-5(ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol)上に触媒を準備し、Gに相応して試験した。

#### 【0100】

40

実施例7：H-ZSM-5(破碎体)上にMo6質量%(本発明によらないもの)

市販のH-ZSM-5(ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol)担体を、Bに従って成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体からCに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。

#### 【0101】

実施例8：H-ZSM-5(破碎体)上にMo6質量%/Cu1質量%(本発明によらないもの)

市販のH-ZSM-5(ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol)担体を、Bに従って成形し破碎体にした。こうして得られた担体からFに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。

50

## 【0102】

実施例9：H-ZSM-5（破碎体）上にMo6質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol）担体を、Aに従って前処理し、そして引き続きBに従つて成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体からCに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。

## 【0103】

実施例10：H-ZSM-5（破碎体）上にMo6質量%/Cu1質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol）担体を、Aに従つて前処理し、そして引き続きBに従つて成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体からDに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。 10

## 【0104】

実施例11：H-ZSM-5（破碎体）上にMo6質量%/Cu1質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol）担体を、Aに従つて前処理し、そして引き続きBに従つて成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体からFに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。 20

## 【0105】

実施例12：H-ZSM-5（破碎体）上にMo6質量%/Cu1質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol）担体を、Aに従つて前処理し、そして引き続きBに従つて成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体からEに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。

## 【0106】

実施例13：H-ZSM-5（破碎体）上にMo6質量%/Ni1質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol）担体を、A及びBに従つて前処理した。こうして得られた破碎体からFに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト20g、モリブデート化合物約2.4g、及び硝酸ニッケル（II）六水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)約1.06gを、約20mlの水とともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。 30

## 【0107】

実施例14：H-MCM-22（破碎体）上にMo6質量%/Cu1質量%（本発明によるもの）

H-MCM-22型ゼオライト（SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50mol/mol）担体を、Aに従つて前処理し、そして引き続きBに従つて成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体からFに相応して触媒を準備し、そしてGに相応して試験した。 40

## 【0108】

## 【表4】

表4：実施例1～13から得られる触媒の触媒性能の比較  
(ゼオライト SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 約50のH-ZSM-5)

触媒実施例	触媒として作用する金属	製造	7時間後の変換率 [%]	7時間後のベンゼン選択性 [%]	7時間後のコーカス選択性 [%]
4(比較例)	Mo 6 質量%	C	2,0	1	72
5(比較例)	Mo 6 質量%	A, C	9,8	62	27
6(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	F	8,7	64	21
7(比較例)	Mo 6 質量%	B, C	4,7	19	54
8(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	B, F	5,8	58	23
9(比較例)	Mo 6 質量%	A, B, C	11	61	12
10(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, D	10,5	57	12
11(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, F	7,6	64	8
12(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, E	7,4	64	19
13(比較例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量%	A, B, F	10,8	68	4

## 【0109】

変換率：使用されるメタンに対する、変換されたメタンの割合（%）

ベンゼン選択性：変換されたメタンに対する、ベンゼンの割合（%）

コーカス選択性：変換されたメタンに対する、コーカス堆積の割合（%）。

## 【0110】

NH<sub>4</sub>含有溶液で二度処理された、その都度ゼオライトを含む本発明による触媒（Aに記載の処理、実施例5、及び9～13）は、低コーカス選択性及び高メタン変換率で、高いベンゼン選択性を示す。

## 【0111】

## 【表5】

表5：実施例11(ゼオライト:H-ZSM-5)及び実施例14(ゼオライト:H-MCM-22)  
から得られる触媒の触媒性能の比較

触媒実施例	触媒として作用する金属	製造	5時間後の変換率 [%]	5時間後のベンゼン選択性 [%]	5時間後のコーカス選択性 [%]
14(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, F	9,7	71	3
11(比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, F	11,2	57	4

## 【0112】

これら2つの本発明による触媒は、使用されるゼオライトの点で異なる：実施例11ではZSM-5型のゼオライトを、実施例14ではMCM-22型のゼオライトを使用した

10

20

30

40

50

。これら 2 つの触媒は、表 4 に示した、本発明によらない触媒と比較して、コークス選択性が非常に低く、この際に表 4 に記載の値との比較で考慮されるべきは、表 4 で示されたデータは 7 時間の反応時間後に記録され、表 5 に記載のデータは 5 時間の反応時間後に記録されたものだということである。Mo と Cu を MCM 22 上に含む触媒は、ZSM-5 含有触媒と比べて、明らかにより高いベンゼン選択性と、やや低減されたコークス選択性を有する。

#### 【0113】

実施例 15 : H - ZSM - 5 (破碎体) 上に Mo 6 質量 % / Cu 1 質量 % (本発明によるもの)

市販の H - ZSM - 5 (ZEONcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社, SiO<sub>2</sub>: A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から F に相応して触媒を準備し、この際にゼオライト 10 g、モリブデート化合物約 1.2 g、及び硝酸銅 (II) 2,5 水和物 (> 99%, Riedel-de-Haen社) 0.41 g を、約 100 ml の水とともに使用した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0114】

実施例 16 : H - ZSM - 5 上に Mo 6 質量 % / Cu 1 質量 %、(破碎体、EDTA) (本発明によるもの)

市販の H - ZSM - 5 (ZEONcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社, SiO<sub>2</sub>: A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から H に相応して触媒を準備し、この際にゼオライト 15 g、モリブデート化合物約 1.8 g、及び硝酸銅 (II) 2,5 水和物 (> 99%, Riedel-de-Haen社) 0.6 g、及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA, > 99.9%, Aldrich社) 約 1.6 g を、約 19 ml の水とともに使用した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0115】

実施例 17 : H - ZSM - 5 (破碎体) 上に Mo 6 質量 % / Ni 1 質量 % (本発明によるもの)

市販の H - ZSM - 5 (ZEONcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社, SiO<sub>2</sub>: A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から F に相応して触媒を準備し、この際にゼオライト 20 g、モリブデート化合物約 2.4 g、及び硝酸ニッケル (II) 六水和物 (> 99%, Riedel-de-Haen社) 1.1 g を、約 20 ml の水とともに使用した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0116】

実施例 18 : H - ZSM - 5 (破碎体、EDTA) 上に Mo 6 質量 % / Ni 1 質量 % (本発明によるもの)

市販の H - ZSM - 5 (ZEONcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社, SiO<sub>2</sub>: A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から H に相応して触媒を準備し、この際にゼオライト 20 g、モリブデート化合物約 2.4 g、及び硝酸ニッケル (II) 六水和物 (> 99%, Riedel-de-Haen社) 1.1 g、及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA, > 99.9%, Aldrich社) 約 1.6 g を、約 20 ml の水とともに使用した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0117】

## 【表6】

表6：実施例15～18から得られる触媒の触媒性能の比較

(錯形成剤の影響、ゼオライト  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 25:1$  の H-ZSM-5)

触媒 実施例	触媒として作用する 金属	製造	錯形成剤	7時間後 の変換率 [%]	7時間後のベ ンゼン選択性 [%]	7時間後の コーカス選択性 [%]
15 (比較例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, F	無し	10,1	55	23
16 (実施例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量%	A, B, H	EDTA	9,6	64	27
17 (比較例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量%	A, B, F	無し	10,6	51	27
18 (実施例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量%	A, B, H	EDTA	9,1	68	21

## 【0118】

金属MoとCu若しくはNiによる触媒の含浸の際に錯形成剤EDTAを添加することにより、ベンゼン選択性の明らかな向上に作用する。

## 【0119】

実施例19：H-ZSM-5（破碎体）上にMo 6 質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/25-H、ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 25 \text{ mol/mol}$ ）担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体から、Cに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト15g、及びモリブデート化合物約1.8gを約15mlの水とともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。

## 【0120】

実施例20：H-ZSM-5（破碎体）上にMo 6 質量% / Fe 1 質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/25-H、ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 25 \text{ mol/mol}$ ）担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体から、Dに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト15g、及びモリブデート化合物約1.8gを約17mlの水とともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。この材料を乾燥棚で120℃に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸鉄（III）九水和物（>99%、Riedel-de-Haen社）約1.2gを、さらなる約17mlの水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を15分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で120℃に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから4時間、500℃でか焼した。この触媒は、Gに相応して試験した。

## 【0121】

実施例21：H-ZSM-5（破碎体）上にMo 6 質量% / Cu 1 質量%（本発明によるもの）

市販のH-ZSM-5（ZEONcat PZ-2/25-H、ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 25 \text{ mol/mol}$ ）担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体からFに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト100g、モリブデート化合物約12g、及び硝酸銅（II）2,5水和物（>99%、Riedel-de-Haen社）4.1gを、約100mlの水とともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。

## 【0122】

実施例22：H-ZSM-5上にMo 6 質量% / Cu 1 質量%、（破碎体、EDTA）

10

20

30

40

50

(本発明によるもの)

市販のH-ZSM-5 (ZEOLCAT PZ-2/25-H, ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 2.5 \text{ mol/mol}$ ) 担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体からHに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト15g、モリブデート化合物約1.8g、及び硝酸銅(II)2,5水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)0.6g、及びエチレンジアミン四酢酸(EDTA、>99.9%、Aldrich社)約1.2gを、約17mlの温水とともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。

【0123】

実施例23:H-ZSM-5上にMo6質量% / Cu1質量%、(破碎体、 $\text{NH}_3$ ) (本発明によるもの)

市販のH-ZSM-5 (ZEOLCAT PZ-2/25-H, ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 2.5 \text{ mol/mol}$ ) 担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体からHに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト15g、モリブデート化合物約1.8g、及び硝酸銅(II)2,5水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)0.6gを、25%のアンモニア水溶液約17mlとともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。

【0124】

実施例24:H-ZSM-5上にMo6質量% / Cu1質量% / Fe1質量% (破碎体、EDTA) (本発明によるもの)

市販のH-ZSM-5 (ZEOLCAT PZ-2/25-H, ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 2.5 \text{ mol/mol}$ ) 担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体からIに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト15g、モリブデート化合物約1.8g、及び硝酸銅(II)2,5水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)0.6g、及びエチレンジアミン四酢酸(EDTA、>99.9%、Aldrich社)約1.2gを、約17mlの温水とともに使用した。こうして得られた材料を乾燥棚で120℃に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸鉄(III)九水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)約1.2gを、さらなる約17mlの水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を15分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で120℃に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから4時間、500℃でか焼した。この触媒は、Gに相応して試験した。

【0125】

実施例25:H-ZSM-5 (破碎体、EDTA) 上にMo6質量% / Ni1質量% (本発明によるもの)

市販のH-ZSM-5 (ZEOLCAT PZ-2/25-H, ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 2.5 \text{ mol/mol}$ ) 担体を、A及びBに従って前処理した。こうして得られた破碎体からHに相応して触媒を準備し、この際にゼオライト50g、モリブデート化合物約5.9g、及び硝酸ニッケル(II)六水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)2.7g、及びエチレンジアミン四酢酸(EDTA、>99.9%、Aldrich社)約4.1gを、約17mlの温水とともに使用した。この触媒は、Gに相応して試験した。

【0126】

実施例26:H-ZSM-5 (破碎体) 上にMo6質量% / Fe0.5質量% (本発明によるもの)

市販のH-ZSM-5 (ZEOLCAT PZ-2/25-H, ZEOCHEM社、 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{約} 2.5 \text{ mol/mol}$ ) 担体を、Aに従って前処理し、そして引き続きBに従つて成形し破碎体にした。こうして得られた破碎体から、Dに相応して触媒を準備した。この際、破碎体約15gを、アンモニウムヘプタモリブデート四水和物(>99%、Aldrich社)約1.8gによって、約17mlの水中で含浸させた。こうして得られた材料を乾燥棚で120℃に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸鉄(III)九水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)約0.6gを、さらなる約17mlの水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を15分間、室温で

10

20

30

40

50

さらに混合した。この材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、 500<sup>0</sup> でか焼した。この触媒は、 G に相応して試験した。

### 【 0127 】

実施例 27 : H - ZSM - 5 ( 破碎体、 EDTA ) 上に Mo 6 質量 % / Cr 1 質量 % ( 本発明によるもの )

市販の H - ZSM - 5 ( ZEOcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社、 SiO<sub>2</sub> : A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol ) 担体を、 A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から、 D に相応して触媒を準備し、この際にゼオライト 15 g 、及びモリブデト化合物約 1.8 g を約 17 ml の水とともに使用した。この材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸クロム ( III ) 九水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 約 1.3 g を、さらなる約 17 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、 500<sup>0</sup> でか焼した。この触媒は、 G に相応して試験した。

### 【 0128 】

実施例 28 : H - ZSM - 5 上に Mo 6 質量 % / Ni 1 質量 % / Fe 0.5 質量 % ( 破碎体、 EDTA ) ( 本発明によるもの )

市販の H - ZSM - 5 ( ZEOcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社、 SiO<sub>2</sub> : A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol ) 担体を、 A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から I に相応して触媒を準備し、この際にまず、ゼオライト 15 g 、モリブデト化合物約 1.8 g 、及び硝酸ニッケル ( II ) 八水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 0.8 g 、及びエチレンジアミン四酢酸 ( EDTA, > 99.9% , Aldrich社 ) 約 1.2 g を、約 17 ml の温水とともに使用した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸鉄 ( III ) 九水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 約 0.6 g を、さらなる約 17 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、 500<sup>0</sup> でか焼した。この触媒は、 G に相応して試験した。

### 【 0129 】

実施例 29 : H - ZSM - 5 上に Mo 6 質量 % / Ni 1 質量 % / Fe 1 質量 % ( 破碎体、 EDTA ) ( 本発明によるもの )

市販の H - ZSM - 5 ( ZEOcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社、 SiO<sub>2</sub> : A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol ) 担体を、 A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から I に相応して触媒を準備し、この際にまず、ゼオライト 15 g 、モリブデト化合物約 1.8 g 、及び硝酸ニッケル ( II ) 八水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 0.8 g 、及びエチレンジアミン四酢酸 ( EDTA, > 99.9% , Aldrich社 ) 約 1.2 g を、約 17 ml の温水とともに使用した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸鉄 ( III ) 九水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 約 1.2 g を、さらなる約 17 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、 500<sup>0</sup> でか焼した。この触媒は、 G に相応して試験した。

### 【 0130 】

実施例 30 : H - ZSM - 5 上に Mo 6 質量 % / Ni 1 質量 % / Cr 1 質量 % ( 破碎体、 EDTA ) ( 本発明によるもの )

市販の H - ZSM - 5 ( ZEOcat PZ - 2 / 25 - H, ZEOCHEM社、 SiO<sub>2</sub> : A<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = 約 25 mol / mol ) 担体を、 A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から I に相応して触媒を準備し、この際にまず、ゼオライト 15 g 、モリブデト化合物約 1.8 g 、及び硝酸ニッケル ( II ) 八水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 0.8 g 、及びエチレンジアミン四酢酸 ( EDTA, > 99.9% , Aldrich社 ) 約 1.2 g を、約 17 ml の温水とともに使用した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、そして一晵乾燥させた。その後、硝酸鉄 ( III ) 九水和物 (> 99% , Riedel-de-Haen社) 約 1.2 g を、さらなる約 17 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120<sup>0</sup> に加熱し、一晵乾燥させ、そしてそれから 4 時間、 500<sup>0</sup> でか焼した。この触媒は、 G に相応して試験した。

. 2 g を、約 17 ml の温水とともに使用した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120 に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、硝酸クロム(III)九水和物(>99%、Riedel-de-Haen社)約 1.3 g を、さらなる約 17 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120 に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、500 でか焼した。この触媒は、G に相応して試験した。

【0131】

実施例 31 : H-ZSM-5 上に Mo 6 質量 % / Cu 1 質量 % / Nb 0.5 質量 % (破碎体、EDTA) (本発明によるもの)

市販の H-ZSM-5 (ZEOLCAT H-ZSM-5 PZ-2/25-H、ZEOCHE M社、SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約 2.5 mol/mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から I に相応して触媒を準備し、この際にまず、ゼオライト 1.5 g、モリブデート化合物約 1.8 g、及び硝酸銅(II)五水和物(>99%、Riedel-de-Haen社) 0.6 g、及びエチレンジアミン四酢酸(EDTA、>99.9%、Aldrich社) 約 1.2 g を、約 17 ml の温水とともに使用した。この熱い溶液を攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120 に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、ニオブ酸アンモニウム(V)オキサレート(>99%、Aldrich社) 約 0.3 g を、さらなる約 13 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120 に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、500 でか焼した。この触媒は、G に相応して試験した。

【0132】

## 【表7-1】

表7: 実施例19~31から得られる触媒の触媒性能、10時間の反応時間後

(ゼオライト SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約25:1のH-ZSM-5)

触媒実施例	触媒として作用する金属	製造	メタン変換率[%]	ベンゼン選択性[%]	ナフタリン選択性[%]	ベンゼン収率[%]
19(比較例)	Mo 6質量%	A, B, C	7,5	60,9	2,5	4,6
20(比較例)	Mo 6質量% Fe 1質量%	A, B, D	9,3	61,0	1,2	5,7
21(比較例)	Mo 6質量% Cu 1質量%	A, B, F	8,0	69,2	6,5	5,5
22(実施例)	Mo 6質量% Cu 1質量%	A, B, H (EDTA)	8,8	67,1	8,9	5,9
23(実施例)	Mo 6質量% Cu 1質量%	A, B, H (NH <sub>3</sub> )	9,0	67,3	3,0	6,1
24(実施例)	Mo 6質量% Cu 1質量% Fe 1質量%	A, B, I (EDTA)	9,8	66,0	4,3	6,4
25(実施例)	Mo 6質量% Ni 1質量%	A, B, H (EDTA)	9,1	67,0	6,4	6,1

10

20

30

【0133】

【表 7 - 2】

26 (比較例)	Mo 6 質量% Fe 0,5 質量%	A, B, D	8,8	67,3	5,4	5,9
27 (比較例)	Mo 6 質量% Cr 1 質量%	A, B, D	9,0	62,1	0,5	5,6
28 (実施例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量% Fe 0,5 質量%	A, B, I (EDTA)	9,8	67,0	5,4	6,6
29 (実施例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量% Fe 1 質量%	A, B, I (EDTA)	10,5	67,0	5,4	7,0
30 (実施例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量% Cr 1 質量%	A, B, I (EDTA)	9,3	68,3	7,2	6,4
31 (実施例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量% Nb 0,5 質量%	A, B, I	9,9	74	6,8	7,3

## 【0134】

ナフタリン選択性：変換されたメタンに対する、ナフタリンの割合（%）

30

ベンゼン収率：使用されるメタンに対する、ベンゼンの割合。

## 【0135】

A 及び B に従って、触媒作用をもたらす金属により前処理されたゼオライトの含浸の際に錯形成剤があることにより（実施例 22 及び 23）、錯形成剤無しで金属により含浸された触媒（実施例 21）と比べて、メタン変換率及びベンゼン収率のさらなる向上という作用がもたらされる。このことは、表 6 に示された結果により確認される。

## 【0136】

これらの実施例では、触媒中で Mo の他に少なくとも 1 つのさらなる金属の存在下で、ベンゼン選択性及びベンゼン収率の明らかな向上が示されている。触媒中で Mo の他に 2 つのさらなる元素の存在により、それぞれ 2 つのうち 1 つのさらなる元素のみを含む触媒に比べて、ベンゼン収率の明らかな向上という作用がもたらされる。

40

## 【0137】

実施例 32 : H - ZSM - 5 上に Mo 6 質量% / Ni 1 質量% / Nb 0.5 質量% ( 破碎体、EDTA ) ( 本発明によるもの )

市販の H - ZSM - 5 ( ZEOcat PZ - 2 / 50 - H, ZEOCHEM社、SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 約 50 mol / mol ) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から I に相応して触媒を準備し、この際にまず、ゼオライト 15 g、モリブデト化合物約 1.8 g、及び硝酸ニッケル ( II ) ハ水和物 (> 99%, Riedel-de-Haen社) 0.8 g、及びエチレンジアミン四酢酸 ( EDTA, > 99.9%, Aldrich社 ) 約 1.2 g を、約 10 ml の温水とともに使用した。この熱い溶液を攪拌しながらゼオライト

50

に加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120℃ に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、ニオブ酸アンモニウム (V) オキサレート (> 99%、Aldrich 社) 約 0.3 g を、さらなる約 13 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120℃ に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、500℃ でか焼した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0138】

実施例 33：H-ZSM-5 上に Mo 6 質量 % / Cu 1 質量 % / Nb 0.5 質量 % (破碎体、EDTA) (本発明によるもの)

市販の H-ZSM-5 (ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM 社、SiO<sub>2</sub>: A<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub>=約 50 mol/mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体から I に相応して触媒を準備し、この際にまず、ゼオライト 15 g、モリブデート化合物約 1.8 g、及び硝酸銅 (II) 五水和物 (> 99%、Riedel-de-Haen 社) 0.6 g、及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA、> 99.9%、Aldrich 社) 約 1.2 g を、約 17 ml の温水とともに使用した。この熱い溶液を攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120℃ に加熱し、そして一晩乾燥させた。その後、ニオブ酸アンモニウム (V) オキサレート (> 99%、Aldrich 社) 約 0.3 g を、さらなる約 13 ml の水中に溶解させ、この溶液を引き続き攪拌しながらゼオライトに添加し、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。この材料を乾燥棚で 120℃ に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、500℃ でか焼した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0139】

実施例 34：H-ZSM-5 上に Mo 6 質量 % / Ni 1 質量 % / Ta 0.5 質量 % (破碎体、EDTA) (本発明によるもの)

市販の H-ZSM-5 (ZEOcat PZ-2/50-H、ZEOCHEM 社、SiO<sub>2</sub>: A<sub>1.2</sub>O<sub>3</sub>=約 50 mol/mol) 担体を、A 及び B に従って前処理した。こうして得られた破碎体 15 g を、まずタンタル (IV) カーバイド (Aldrich 社) 約 0.1 g と乾燥混合した。破碎体とタンタル (IV) カーバイドとの混合物から、I に相応して触媒を準備し、この際に、モリブデート化合物約 1.8 g、及び硝酸ニッケル (II) 八水和物 (> 99%、Aldrich 社) 0.8 g、及びエチレンジアミン四酢酸 (EDTA、> 99.9%、Aldrich 社) 約 1.2 g を、約 10 ml の温水とともに使用した。この熱い溶液を攪拌しながらゼオライトに加え、そしてこの材料を 15 分間、室温でさらに混合した。こうして得られた材料を乾燥棚で 120℃ に加熱し、一晩乾燥させ、そしてそれから 4 時間、500℃ でか焼した。この触媒は、G に相応して試験した。

#### 【0140】

【表8】

表8：実施例32～34から得られる触媒の触媒性能、10時間の反応時間後

(ゼオライト SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=約50:1のH-ZSM-5)

触媒 実施例	触媒として作用 する金属	製造	メタン 変換率 [%]	ベンゼン 選択性 [%]	ナフタリン 選択性 [%]	ベンゼン 収率 [%]
32 (実施例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量% Nb 0,5 質量%	A, B, I	10,7	71	8,5	7,6
33 (実施例)	Mo 6 質量% Cu 1 質量% Nb 0,5 質量%	A, B, I	9,6	73	8,8	7,6
34 (実施例)	Mo 6 質量% Ni 1 質量% Ta 0,5 質量%	A, B, I	10,5	71	7,9	7,5

## 【0141】

NiとMoを含む本発明による触媒にNb又はTaを添加することにより、改善されたベンゼン選択性が達成され、CuとMoを含む本発明による触媒にNbを添加することによっても、同様である。

## 【0142】

## 実施例35 水素再生による触媒試験

実施例32から得られる触媒約1.6gを、反応管(内径4mm)中でまず6時間、Gに従って試験する。約6時間後にヘリウムを用いて不活性化し、そして温度を740に、圧力をp(全圧)=5barに上げる。この後4時間、純粋なH<sub>2</sub>で再生し、ヘリウム下で再度700、1barにし、その後、6時間の新たな反応サイクルを開始する(T=700、p(全圧)=1bar、CH<sub>4</sub>約90体積%、He約10体積%、GHSV=500h<sup>-1</sup>)。この手順を何度か繰り返した。その結果は、表9にまとめられている。ここで記載された値はそれぞれ、サイクルの開始後、6時間の時点についてのものである。

## 【0143】

【表9】

表9：水素による再生可能性：実施例35から得られる触媒の触媒性能、

それぞれ6時間の反応時間後

	CH <sub>4</sub> 変換率	ベンゼン選択性
第一サイクル	10,2 %	73 %
第二サイクル	10,3 %	73 %
第三サイクル	9,8 %	72 %
第四サイクル	9,7 %	72 %
第五サイクル	9,8 %	72 %

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘  
(74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康  
(74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一  
(74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト  
(72)発明者 フランク キースリッヒ  
ドイツ連邦共和国 ディーツエンバッハ パータースホイザー シュトラーセ 3  
(72)発明者 ジョアナ コエーリョ ツォウ  
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ラーデンブルガーシュトラーセ 61  
(72)発明者 ピルジ イルマツ  
ドイツ連邦共和国 マンハイム エス6 32-33  
(72)発明者 セバスティアン アーレンス  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン フランケンターラー シュトラーセ 134  
(72)発明者 トーマス ハイデマン  
ドイツ連邦共和国 フィアンハイム アルテ シュタットゲアトネライ 21  
(72)発明者 ヴェロニカ ヴィル  
ドイツ連邦共和国 グラーベン - ノイドアフ マリア - モンテッソーリ シュトラーセ 1  
(72)発明者 クリストイアン ベヒトルト  
ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット ティーフェンターラー シュトラーセ 23

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 国際公開第2005/032713 (WO, A1)  
特表2009-534382 (JP, A)  
特開2007-075796 (JP, A)  
特表2004-521070 (JP, A)  
Yonggang LI, et al., Enhanced performance of methane dehydro-aromatization on Mo-based HZSM-5 zeolite pretreated by NH4F, Catalysis Communications, 2007年 1月18日, Volume 8, Issue 11, Pages 1567-1572, Available online 18 January 2007

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74  
C07C 2/84  
C07C 15/04  
C07B 61/00