

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/020045 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 2/76 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
B01J 29/48 (2006.01) C10G 50/00 (2006.01)
B01J 29/78 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
Chiba (JP). リュウイエン (LIU, Yan) [CN/SG]; 627833
ジュロン・アイランド、ペセック・ロード 1 番地
インスティテュート・オブ・ケミカル・アンド・
エンジニアリング・サイエンシズ内 Singapore (SG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063773

(74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031
東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山
崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2008年7月31日 (31.07.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, JP, 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.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-203221 2007年8月3日 (03.08.2007) JP

(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, 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).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井
化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP];
〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo
(JP). エージェンシーフォーサイエンス、テクノ
ロジーアンドリサーチ (AGENCY FOR SCIENCE,
TECHNOLOGY AND RESEARCH) [SG/SG]; 138668
20 バイオポリス・ウェイ、#07-01、セント
ロス Singapore (SG).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 徹
(NISHIMURA, Toru) [JP/SG]; 627833 ジュロン・アイ
ランド、ペセック・ロード 1 番地 三井化学アジア
パシフィックテクニカルセンター内 Singapore (SG).
青木 忍 (AOKI, Shinobu) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(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: The invention aims at providing a process for the production of aromatic hydrocarbons with a molybdenum-containing solid catalyst in which the molybdenum-containing solid catalyst is activated and thereby attains high yield for a long time to enable efficient production of aromatic hydrocarbons from a lower hydrocarbon gas containing methane as the main component. A process for the production of aromatic hydrocarbons which comprises both the preliminary contact step of preliminarily bringing a molybdenum-containing solid catalyst into contact with one or more preliminary contact gases selected from among lower hydrocarbons and hydrogen gas and the reaction step of bringing the resulting catalyst into contact with a raw material gas containing methane as the main component to conduct reaction and thus produce aromatic hydrocarbons, characterized in that the initiation temperature of the preliminary contact is lower than the reaction temperature and the preliminary contact temperature over the period from the initiation to the end does not exceed the reaction temperature.

(57) 要約: 本発明は、モリブデン含有固体触媒を用いて芳香族炭化水素を製造する方法であって、モリブデン含有固体触媒を活性化させ、高い収率を長時間維持し、メタンを主成分とする低級炭化水素ガスから効率的に芳香族炭化水素を製造する方法を提供することを課題としている。本発明の芳香族炭化水素の製造方法は、モリブデン含有固体触媒と、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上の予備接触ガスを予備接触させる工程と、予備接触させた触媒とメタンを主成分とする原料ガスを接触させて反応させ、芳香族炭化水素を生成させる反応工程とを有し、予備接触の開始温度が反応温度よりも低温であり、予備接触の開始から終了までの温度が反応温度を超えないことを特徴としている。

WO 2009/020045 A1

明 細 書

芳香族炭化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低級炭化水素ガスから芳香族炭化水素を製造する方法に関する。詳しくは、本発明は、モリブデン含有固体触媒を活性化させ、メタンを主成分とする低級炭化水素ガスから、化学工業原料として有用な芳香族炭化水素を効率的に製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ベンゼン、トルエン、キシレン等に代表される芳香族炭化水素は、石油精製工業におけるガソリン生産の副生物として、あるいは石油化学工業におけるエチレン生産の副産物として、そのほとんどが生産されている。いずれも芳香族炭化水素が目的生産物ではないため、出発原料である原油を基準にした収率は高くない。また、生産量はそれぞれの目的生産物の需給動向により制限される。

[0003] 芳香族炭化水素を目的生産物とする製造法として、Cyclar法、Z-フォーマー法、アロフォーマー法、M2フォーマー法と呼ばれるプロセス等のLPGまたはC₃～C₄のナフサを利用するもの、アロマックス法、RZプラットフォーマー法と呼ばれるプロセス等のC₆～C₇のナフサを利用するもの、あるいはアルファ法と呼ばれる分解オレフィンを利用するもの等、原油由来の軽質成分を原料として用いるプロセスが開発され、その一部は商業化されている。しかしながら、その生産量は少量にとどまっている。

[0004] 一方、全世界の天然ガス埋蔵量はおよそ6000TCFと言われているが、その輸送コストは一般的に高くまた多くが限られた地域に偏在しているため、大半は有効に活用されていない。例えば、原油とともに算出される随伴ガスにも大量のメタンが含まれているが、これを回収して輸送するには多くの問題があり、通常は焼却して処理されている。天然ガスの主成分であるメタンから芳香族炭化水素を製造する技術は、これら豊富な天然ガスを本質的に高付加価値で輸送もより容易である液体化学品に転化できるだけにとどまらず、重要な化学工業原料の一つである芳香族炭化水素の原料ソースを非原油資源に転換できる方法であり、その実用化が望まれている。

- [0005] メタンから芳香族炭化水素を得る方法としては、多段反応により芳香族に誘導する方法と一段反応で直接芳香族を得る方法とを考えることができる。前者の例として、メタンからまず水性ガスを製造して、これからメタノールを製造し、さらにいわゆるMTG反応により芳香族を含有するガソリン成分を得る方法が挙げられる。また特許文献1および特許文献2には、メタンの酸化カップリング反応により得られるエタン、エチレンを主とする混合物を原料にして、芳香族炭化水素を含むガス流を得る方法が開示されている。
- [0006] メタンを直接芳香族化する方法として古くは、シリカにメタンを接触させて1～4環の芳香族化合物を得たとする報告(非特許文献1)やO. V. Braginらによる白金やクロムを担持したゼオライト触媒にメタンを接触させてベンゼン等の芳香族化合物を得たとする報告(非特許文献2および非特許文献3)がある。
- [0007] 特許文献3には、約700°CでCa-Cr-Pt/アルミナにメタンを供給すると、エチレンおよびベンゼン等が少量得られることが開示されている。特許文献4～6には、1000°Cを超える高温で窒化ホウ素や炭化ケイ素、金属酸化物を触媒としてメタンから微量の芳香族が合成できることが開示されている。
- [0008] 特許文献7には、亜鉛ともう1種の金属とゼオライトからなる触媒を用いて炭化水素から芳香族類及びオレフィン類を含む生成物を得る方法が開示されているが、メタンを含有する原料を用いた実施例は記載されていない。
- [0009] 特許文献8には、Ga/ZSM-5あるいはH-ZSM-5を触媒として、メタンから芳香族炭化水素に富む液体を製造する方法が開示されている。特許文献9には、ダイヤモンド様構造を少なくとも一部に含有する炭素質物質を用い、メタンからベンゼンを得る方法が開示されている。
- [0010] 特許文献10には、ガリウムとレニウム等のVIIB族金属とシリカ/アルミナ比が5以上のアルミノシリケートとを含有する触媒を用いて、メタンを主成分とする炭化水素から芳香族炭化水素に富む液体を製造する方法が開示されている。特許文献11には、亜鉛、ガリウム、コバルトのいずれかとメタロシリケートとからなる触媒を用いてメタン等低級炭化水素を芳香族化する方法が開示されている。また、特許文献12には、ガリウムとペンタシル型ゼオライトとからなる触媒をリン修飾したアルミナと組み合わせて

用い、メタンから芳香族炭化水素を製造する方法が開示されている。また、特許文献13には、ZSM-5型のガロアルミノシリケートを用いて、メタンに対して40~105モル%のC2~C4オレフィン、プロパン、ノルマルヘキサンのいずれかを混合したメタンから芳香族炭化水素を製造する方法が開示されている。

- [0011] 特許文献14および特許文献15には、レニウムおよび鉄、コバルト、白金等のいずれかと多孔性支持体とからなる触媒、あるいはレニウムを担持したメタロシリケートからなる触媒を用いてメタンなどの低級炭化水素からベンゼン等を製造する方法が開示されている。
- [0012] メタンを原料とする芳香族炭化水素製造用の触媒として優れた性能を示すことが広く知られ最もよく研究されているものとして、L. Wangらが1993年に発見したモリブデン担持ゼオライト触媒(非特許文献4)を挙げることができる。この文献においては、触媒を700°Cの空気処理を行ったのちに反応に用いる方法が提供されている。
- [0013] 特許文献16では、混合加熱法あるいはCVD法によるMo/ZSM-5触媒の調製法が開示されている。しかしながら、芳香族収率が低くまた触媒寿命の十分な検討がなされていないため、性能が不十分である。また、特許文献17では、担持工程後の乾燥工程で水分除去過程を精密制御するMo/ZSM-5触媒の調製法が、また、特許文献18では、活性成分のバインダー上への担持を防ぐ触媒成型体の製造方法が、それぞれ開示されている。しかしながら、実施例によれば該触媒活性の経時劣化は極めて速く、十分な性能が得られていない。
- [0014] 特許文献11、特許文献19ならびに非特許文献5~9には、モリブデンとメタロシリケートからなる触媒にさらに亜鉛、ガリウム、コバルト、クロム、ランタン、ネオジウム、サマリウム、イットリウム、鉄、コバルト、ニッケル、白金、ジルコニウム、タングステン、バナジウム、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、チタニウム、ロジウム、レニウム、金、銀、銅のいずれかを添加した触媒を用いて、メタン等の低級炭化水素から芳香族を製造する方法が開示されている。しかしながらこれらは芳香族収率が低いあるいは触媒寿命の十分な検討がなされていないため性能が不十分である。
- [0015] 特許文献20には、シリカ/アルミナ比およそ50のMFI型ゼオライトの外表面酸性を非定形シリカ層によって不活性化したものにモリブデンを導入した触媒を用いてメ

タンを芳香族化する方法、および、モリブデンを導入したアルミノシリケート触媒の活性化プロセスが開示されている。また、特許文献21～23には、炭化処理によってモリブデン含有触媒を製造する方法が開示されている。

[0016] 特許文献24～28には、モリブデンとメタロシリケートからなる触媒を用いてメタンから芳香族を製造する際に、反応ガスに一酸化炭素、二酸化炭素、水素、あるいは水素と水との混合物を添加して、触媒寿命を改善する方法が開示されている。また、特許文献28および特許文献29には、モリブデンとメタロシリケートからなる触媒等を用いてメタンからベンゼン等を製造するにあたり、反応ガスと水素含有ガスとを交互に供給して触媒活性を維持する方法が開示されている。しかしながら、いずれの方法も改善効果があるものの必ずしも十分とは言えず、またこれらの方法による芳香族収率も低い。

[0017] さらに特許文献30には、水素、水、一酸化炭素、二酸化炭素の少なくとも1つを含んだメタンをMo/ZSM-5触媒によって転換し、続いてさらに、これから得られたベンゼン等の芳香族を含む流出物を水素と反応させてシクロヘキサン等の非芳香族環状炭化水素を得るプロセスが開示されている。また、特許文献31には、水素と一酸化炭素または二酸化炭素の反応により得られたメタンをMo/ZSM-5触媒によって反応させて芳香族化合物を得るプロセスが開示されている。

[0018] しかしながら、芳香族炭化水素収率の経時的な低下から算定される触媒寿命に関しては、これらの文献のほとんどで工業的見地から不十分であるか、あるいは必要な検討がされておらず、また、いくつかの長寿命とされる例においては芳香族炭化水素収率が低く抑制されており、高い芳香族炭化水素収率を長期にわたり維持できる技術の開発が強く望まれてきた。

特許文献1: 米国特許4, 822, 944号公報

特許文献2: 米国特許5, 336, 825号公報

特許文献3: 米国特許4, 239, 658号公報

特許文献4: 米国特許4, 507, 517号公報

特許文献5: 米国特許4, 567, 311号公報

特許文献6: 米国特許4, 734, 537号公報

特許文献7:国際公開98/51409号公報

特許文献8:欧州特許216491号公報

特許文献9:米国特許5,557,022号公報

特許文献10:欧州特許228267号公報

特許文献11:特開平10-272366号公報

特許文献12:米国特許5,026,937号公報

特許文献13:米国特許5,936,135号公報

特許文献14:米国特許6,239,057号公報

特許文献15:特開2001-334151号公報

特許文献16:特開2002-336704号公報

特許文献17:特開2004-97891号公報

特許文献18:特開2005-144360号公報

特許文献19:特開平11-47606号公報

特許文献20:国際公開02/10099号公報

特許文献21:国際公開2005/28105号公報

特許文献22:特開2005-254120号公報

特許文献23:特開2005-254121号公報

特許文献24:特開平11-60514号公報

特許文献25:特開2004-269398号公報

特許文献26:特開2005-255605号公報

特許文献27:特開2005-343879号公報

特許文献28:国際公開2006/11568号公報

特許文献29:特開2003-26613号公報

特許文献30:国際公開2006/83409号公報

特許文献31:国際公開2006/87971号公報

非特許文献1:Science 153巻1393ページ(1966年)

非特許文献2:Russian Chemical Bulletin, 1982年31巻4号847ページ

非特許文献3:Russian Chemical Bulletin, 1989年38巻3号680ページ

非特許文献4:Catalysis Letters 21巻35ページ(1993年)

非特許文献5:Catalysis Letters 39巻169ページ(1996年)

非特許文献6:Applied Catalysis A 152巻173ページ(1997年)

非特許文献7:Reaction Kinetics and Catalysis Letters 61巻391ページ(1997年)

非特許文献8:Journal of Catalysis 170巻11ページ(1997年)

非特許文献9:Journal of Natural Gas Chemistry 13巻36ページ(2004年)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0019] 本発明は、モリブデン含有固体触媒を用いて芳香族炭化水素を製造する方法であって、モリブデン含有固体触媒を活性化させ、高い収率を長時間維持し、メタンを主成分とする低級炭化水素ガスから効率的に芳香族炭化水素を製造する方法を提供することを課題としている。

課題を解決するための手段

- [0020] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、モリブデン含有固体触媒の存在下で、メタンを主成分とする低級炭化水素ガスから芳香族炭化水素を製造するにあたり、モリブデン含有固体触媒と、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上からなる予備接触ガス(G1)とを、反応温度よりも低温で予備接触させたあとに、原料ガス(G2)であるメタンを主成分とする低級炭化水素ガスを接触させて反応を行うことにより、長時間にわたって工業的に十分に高い芳香族炭化水素収率を維持できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0021] すなわち本発明の芳香族炭化水素の製造方法は、
モリブデン含有固体触媒と、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上の予備接触ガス(G1)とを予備接触させる工程と、
予備接触させたモリブデン含有固体触媒と、メタンを主成分とする低級炭化水素からなる原料ガス(G2)とを接触させて反応させ、芳香族炭化水素を生成させる反応工程と
を有し、
予備接触の開始温度が反応工程における反応温度(Tr)よりも低温であり、予備接

触の開始から終了までの温度が反応温度(T_r)を超えないことを特徴としている。

[0022] このような本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、予備接触の開始温度が350℃以下であり、かつ、予備接触の温度を時間の経過とともに上昇させることが好ましい。

[0023] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、予備接触工程において、モリブデン含有固体触媒と、予備接触ガス(G1)との接触を、反応温度(T_r)以下の保持温度(T_h)で一定時間保持することが好ましい。また、予備接触工程における保持温度(T_h)が、400℃以上、反応温度以下であるがより好ましい。

[0024] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、予備接触の温度が反応温度に達した時点で、予備接触ガス(G1)を原料ガス(G2)に切り替えて、反応工程を開始することが好ましい。

[0025] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、予備接触ガス(G1)が、メタンを主成分とする低級炭化水素および水素からなる混合ガスであることが好ましく、さらに、メタンおよび水素からなる混合ガスであることが好ましい。また、混合ガスが、メタン1モルに対して5モル以上の水素を含むガスであることがより好ましく、混合ガスが、メタン1モルに対して10モル以上の水素を含むガスであることがさらに好ましい。

[0026] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、予備接触工程における、予備接触ガス(G1)の流速が、反応工程における反応ガス(G2)の流速の2倍を超える流速であるか、または、触媒重量(W)と予備接触ガス(G1)の流量(F)との比(F/W)が、50cc/g・分以上であるかの、少なくともいずれか一方の条件を満たすことが好ましい。

[0027] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、触媒層の雰囲気気体を不活性ガスで置換した後に、予備接触工程を行うことが好ましく、不活性ガスで置換する温度が、350℃以下であることがより好ましい。

[0028] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、原料ガス(G2)が、実質的に水素を含有しないことが好ましい。

[0029] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、モリブデン含有固体触媒が、モリブデンと結晶性メタロシリケートとからなることが好ましく、

結晶性メタロシリケートが、MFI型ゼオライトまたはMWW型ゼオライトであることが

好ましく、

モリブデン含有固体触媒が、モリブデン担持量が7～20重量%の範囲であることが好ましい。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、装置構成の変更、煩雑な触媒修飾処理、あるいは特別な処理ガスの使用などの必要がなく、簡便かつ経済的な操作によりモリブデン含有固体触媒を活性化させ、高い反応収率を長時間維持し、天然ガスなどのメタンを主成分とする低級炭化水素ガスから効率的に芳香族炭化水素を製造する方法を提供することができる。また、本発明では、芳香族炭化水素とともに水素を得ることができ、メタンから水素を製造する方法としても有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0032] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法は、モリブデン含有固体触媒と、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上からなる予備接触ガス(G1)とを予備接触させる工程(以下、予備接触工程ともいう)と、

予備接触させたモリブデン含有固体触媒と、メタンを主成分とする低級炭化水素からなる原料ガス(G2)とを接触させて反応させ、芳香族炭化水素を生成させる反応工程と

を有する。

[0033] 予備接触工程

本発明に係る予備接触工程では、モリブデン含有固体触媒と、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上からなる予備接触ガス(G1)とを接触させる。

[0034] ・モリブデン含有固体触媒

本発明では、モリブデン含有固体触媒として、公知のモリブデンを含有する固体触媒を公知の方法を用いて製造したものを用いることができる。すなわち、モリブデン化合物単体、モリブデン金属あるいはモリブデン化合物を担体に担持したもの、モリブデン金属あるいはモリブデン化合物と、無機固体とを物理的に混合したもの等を用いることができる。触媒は、担持あるいは混合ののちに空気中あるいは窒素ガスなどの

不活性雰囲気ガス中などで焼成してから用いてもよく、好ましくは空気中で250～800℃、さらに好ましくは350～600℃、さらに好ましくは450～550℃で焼成してから用いられる。触媒としては特に、モリブデン化合物を担体に担持したものが好んで用いられる。

- [0035] 担体に対するモリブデン成分の担持量あるいは無機固体に対するモリブデン成分の混合量は、触媒全重量に対してモリブデン金属として1～50重量%、好ましくは5～20重量%、より好ましくは7～20重量%、さらに好ましくは8～15重量%、特に好ましくは10～12重量%が望ましい。
- [0036] モリブデン原料としては特に制限がなく、入手可能な金属モリブデンやあらゆるモリブデン化合物を用いることができ、酸化モリブデン、炭化モリブデン、モリブデン酸、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム、セモリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸アンモニウム、12-モリブドリン酸、12-モリブドケイ酸、等を比較的入手が容易な化合物として例示することができる。
- [0037] モリブデンあるいはモリブデン化合物を担体に担持する場合には、公知のあらゆる方法を用いることができ、ポアフィリング法、インシピエント・ウェットネス(incipient wetness)法、平衡吸着法、蒸発乾固法、噴霧乾燥法などの含浸法、沈着法、イオン交換法、気相析出法等を例示することができる。このうち、含浸法は比較的操作が簡便で特殊な装置も不要であり好ましい。
- [0038] 触媒を成型体として用いる場合には、粉体の担体に対して上記担持操作を行い担持触媒粉体を製造したのち成型する方法、担体のみの成型体を製造したのちこれにモリブデン成分を担持する方法、のいずれも用いることができる。
- [0039] 触媒は好ましくは空気中焼成してから用いられるが、モリブデンの担持もしくは混合後、焼成前に十分乾燥することが好ましく、80～150℃、さらに好ましくは100～120℃で、一晩ないし一昼夜乾燥するとよい。
- [0040] また、モリブデンに加えて、活性、選択性、触媒寿命あるいは再生の容易さ等を向上させる目的で他の1種以上の金属成分を担持あるいは混合することもできる。この金属成分としては、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、イットリウム、ジルコニウム、ルテニウム、ロジウム、

パラジウム、銀、ランタン、ネオジム、サマリウム、タングステン、レニウム、イリジウム、白金、金などを例示することができ、このうち好ましいものとしてジルコニウム、タングステンまたはレニウム、鉄、コバルトまたはニッケル(鉄族)、ルテニウム、ロジウム、パラジウムまたは白金(白金族)、または、銅、銀または亜鉛を挙げることができる。また、この場合、2種以上の成分の担持あるいは混合の順序や方法には制限はなく、任意の方法で同時にあるいは逐次的に、該成分を導入できる。

[0041] 上記の担体あるいは無機固体としては、市販のものをそのまま用いてもよいし、無機化合物原料から公知の方法により合成して用いてもよい。また、2種類以上のものを併せて用いることもできる。担体あるいは無機固体としては、耐熱性の高い無機固体が用いられ、特に酸化物担体がよく用いられる。シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカアルミナ、シリカチタニア、シリカマグネシア等の結晶性または非結晶性の酸化物、ゼオライトまたはアルミノシリケートや、ガロシリケート、ガロアルミノシリケート、ボロシリケート、フォスフォアルミノシリケート等に例示される結晶性メタロシリケート、結晶性アルミノフォスフェートなどのマイクロ細孔を有する結晶性酸化物、あるいはメゾ細孔を有するMCM-41、MCM-48、MCM-50、SBA-15、FSM-16およびこれらの細孔径を化学修飾により調整したもの等を用いることができる。これらの細孔径は好ましくは0.4~0.9ナノメートル、さらに好ましくは0.5~0.6ナノメートルである。

[0042] 上記の中でも特に、FAU型、LTL型、BEA型、MOR型、FER型、MFI型、MTW型、MEL型、CHA型、MTT型、DON型、TON型、MWW型、NES型、MFS型、STF型、STT型、SFG型、KFI型、IWR型、ITH型、IWW型等の構造を有する結晶性メタロシリケート、なかでも特にゼオライトが好ましい。また、ALPO-5、EMM-1、EMM-2、ERB-1、ETS-2、ETS-10、ITQ-1、ITQ-2、ITQ-13、ITQ-22、ITQ-23、ITQ-24、ITQ-25、ITQ-26、Lゼオライト、MCM-22、MCM-36、MCM-49、MCM-56、MCM-68、NU-1、NU-86、NU-87、PSH-3、SAPO-5、SAPO-11、SAPO-17、SAPO-34、SAPO-35、SAPO-41、SSZ-25、SSZ-58、USYゼオライト、Xゼオライト、Yゼオライト、VPI-5、ZK-5、ZRP-1、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-

22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM-48、ZSM-57、シリカライト、フェリエライト、ベータゼオライト、モルデナイト、モレキュラーシーブ5A、等の名称により例示される結晶性メタロシリケート、なかでも特にゼオライトが好ましい。さらに好ましくはZSM-5型ゼオライトに代表されるMFI型ゼオライトやMCM-22型ゼオライトに代表されるMWW型ゼオライトが好ましい。

[0043] これらゼオライトを用いる場合、そのシリカ／アルミナ比はそれぞれのゼオライト構造の安定性を損なわない範囲で小さいほど好ましく、100以下、さらに好ましくは55以下、さらに好ましくは45以下、さらに好ましくは35以下、さらに好ましくは30以下である。この場合、シリカ／アルミナ比がその値になるように合成されたゼオライトを用いることもでき、また、モリブデンの導入前あるいは導入後に、公知の方法、例えば脱アルミニウム処理等を行うことによって、シリカ／アルミナ比を制御して用いることもできる。

[0044] また、上記の担体あるいは無機固体は好ましくは固体酸性質を有しており、既知の固体酸を担体として用いることができる。ゼオライトやメタロシリケートを用いる場合には、プロトン型あるいはアンモニウム型に変換したものを触媒調製原料として用いるか、触媒調製後に公知の方法によりプロトン型に変換して用いることで、これらの固体に酸性質を賦与することができる。

[0045] 触媒の形状には特に制限がなく、粉体または塊状のままでも、顆粒状、円柱状、球状、リング状、押し出し型、丸粒状、ハニカム状等の成型体としてもよい。これらの形状はそれぞれに公知の適した任意の方法にて製造することができ、触媒の大きさは反応器の大きさに応じた範囲で任意に選定することができる。また、これら成型体には必要に応じて、公知の成型助剤、強度向上材、賦孔剤等を添加することができる。

[0046] ・予備接触ガス(G1)

本発明の予備接触工程で用いる予備接触ガス(G1)は、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上からなるガスである。

[0047] 本発明において用いられる予備接触ガス(G1)は、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、ブテンからなる群から選ばれる1つ以上を主成分とする低級炭化水素および水素の一方または両方から任意に選択することができる。予備接触ガス(G1)を構成する低級炭化水素の主成分の含有量は、通常50容量%以上、好

ましくは70容量%以上、より好ましくは90容量%以上、さらに好ましくは99容量%以上、特に好ましくは99.9容量%以上である。また、予備接触ガス(G1)を構成する低級炭化水素は、この工程に影響を及ぼさない量の、窒素、ヘリウム、アルゴン、酸素、二酸化炭素、等で例示される微量成分を含んでいてもよい。予備接触ガス(G1)として、メタンを主成分とする低級炭化水素、エタンを主成分とする低級炭化水素、メタンとエタンの混合物を主成分とする低級炭化水素、メタンとエタンとプロパンの混合物を主成分とする低級炭化水素、水素、メタンを主成分とする低級炭化水素と水素との混合ガス、エタンを主成分とする低級炭化水素と水素との混合ガス、メタンとエタンの混合物を主成分とする低級炭化水素と水素との混合ガス、あるいはメタンとエタンとプロパンの混合物を主成分とする低級炭化水素と水素との混合ガス、等を例示することができ、好ましくは、メタンを主成分とする低級炭化水素と水素からなる混合ガス、さらに好ましくは、メタンと水素からなる混合ガスを用いることが望ましい。さらに、メタン、水素、メタンおよび水素からなる混合ガスからなる群から選ばれる2つ以上のガス、あるいは2種類以上の異なる混合比のメタン-水素混合ガスを処理中に切り替えて用いることもできる。

[0048] 予備接触ガス(G1)として、メタンを主成分とする低級炭化水素および水素からなる混合ガス、あるいは、メタンおよび水素からなる混合ガスを用いる場合、混合ガス中のメタンに対する水素の混合比(モル比)は1より大きいことが好ましく、より好ましくはこの比が4より大きく、さらに好ましくはこの比が5より大きく、特に好ましくはこの比が10以上である。すなわち混合ガスが、メタン1モルに対して好ましくは1モルより大、より好ましくは4モルより大、さらに好ましくは5モルより大、特に好ましくは10モル以上の水素を含むガスであることが望ましい。

[0049] ・予備接触

本発明の予備接触工程では、上述のモリブデン含有固体触媒と、予備接触ガス(G1)とを接触させる。

[0050] 本発明では、この予備接触工程に先立ち、触媒層の雰囲気気体を窒素、ヘリウム、アルゴンなどで例示される、非酸化性の不活性ガスにより置換してもよい。この不活性ガスによる触媒層雰囲気気体の置換は、350°C以下の温度で行うのが望ましい。

予備接触工程開始前に触媒層の雰囲気気体を不活性ガスにより置換すると、予備接触処理工程をより好適に非酸化条件下で行うことができるため好ましい。

- [0051] 本発明における予備接触の際には、予備接触ガス(G1)と上述のモリブデン含有固体触媒との接触を低温で開始した後、該ガス流通下で触媒層温度を上昇させていくことが好ましい。具体的には、予備接触ガス(G1)と触媒の接触を、好ましくは350℃以下、さらに好ましくは250℃以下で開始することが望ましい。また予備接触処理の工程全般が、非酸化条件下で行われることが望ましい。すなわち予備接触の開始から反応工程開始までの間、触媒と空気あるいは酸素との接触を絶つように操作を行うことが好ましい。
- [0052] さらに、上記のように予備接触開始後に予備接触温度(触媒層温度)を上昇させ、後述する反応工程における反応温度(T_r)よりも低温である保持温度(T_h)で一定時間保持したのちに、供給ガスを反応ガスに切替えて反応を開始することも好ましい。好ましくは、この保持温度(T_r)は400℃以上がよく、さらに好ましくは500℃以上が良い。
- [0053] また、予備接触処理開始後に予備接触温度(触媒層温度)を上昇させ、反応温度(T_r)に到達した時点で一定時間保持したのちに、供給ガスを反応ガスに切替えることも好ましい。
- [0054] あるいは、予備接触処理開始後に予備接触温度(触媒層温度)を上昇させ、反応温度(T_r)に到達した時点で保持時間をおかずに供給ガスを反応ガスに切替えることもまた好適である。
- [0055] 予備接触工程において、予備接触ガス(G1)の供給速度は一定の速度以上であることが好ましく、少なくとも後続する反応工程における反応ガス(G2)の流速(供給速度)と同速度、すなわち反応工程における反応ガス(G2)の流速(供給速度)を基準として1倍以上で、好ましくはこの値が2倍以上、さらに好ましくは5倍を超える値、さらに好ましくは10倍以上であり、あるいは、触媒重量(W)と予備接触ガス(G1)の流量(F)との(F/W)が50cc/g・分以上、好ましくは100cc/g・分以上、さらに好ましくは200cc/g・分以上である。
- [0056] 本発明において、予備接触工程は、後続する反応工程を行う反応器内で行うのが

好ましい。また、相互に連結した装置を用いて触媒を移動させてそれぞれで予備接触工程と反応工程を行うのも好ましい。本発明においては、予備接触させたモリブデン含有固体触媒を大気に触れさせることなく、予備接触工程と反応工程とを連続して行うことが好ましい。また、予備接触させたモリブデン含有固体触媒を冷却することなく反応工程に供するのが、エネルギー効率がよく経済的であり好ましい。

[0057] 反応工程

・原料ガス(G2)

本発明に係る反応工程では、反応原料として、メタンを主成分とする低級炭化水素ガス(以下、原料ガス(G2)ともいう)を用いる。

[0058] 原料ガス(G2)は、メタンを主成分とする低級炭化水素ガスであり、通常50容量%以上、好ましくは70容量%以上、より好ましくは90容量%以上、さらに好ましくは99容量%以上、特に好ましくは99.9容量%以上のメタンを含有していることが望ましい。原料ガス(G2)は、メタン以外の成分として、炭素数2~6の低級炭化水素を含んでいてよく、これらの例としては、エタン、プロパン等のアルカン、エチレン、プロピレン等のアルケンを挙げることができる。また、原料ガス(G2)は、反応に影響を及ぼさない量の、窒素、ヘリウム、アルゴン、酸素、二酸化炭素、等で例示される微量成分を含んでいてもよい。

[0059] メタンは代表的には、天然ガス、あるいは、随伴ガス、石油化学工業や石油精製におけるオフガス、メタンハイドレート、コールベッドメタン、オイルシェードガス、バイオガス、バイオマスガス、バイオマスガス化ガス、スワンプガスなどのいわゆる非在来型天然ガス、等に含まれており、これらのガスをそのまま、または、これらに別のガスを混合したりあるいは一部を分離除去したりして組成を調整したのちに、本発明に係る原料ガス(G2)として用いることができる。また、水と一酸化炭素による反応等によって製造したメタンを上記にかえて原料ガス(G2)として用いることもできる。

[0060] 原料ガス(G2)は、触媒の活性劣化要因となりうる物質を含まないことが好ましく、必要に応じて窒素、硫黄、リン等を含有する化合物や、大量の水、水素、一酸化炭素、二酸化炭素等を分離除去して濃度を調整する工程を反応器の前に備えることもできる。

[0061] 反応工程に供する原料ガス(G2)が水素を含有すると、芳香族炭化水素収率が低くなるため、好ましくは原料ガス(G2)は水素ガス含有量が少ないことが好ましく、水素濃度が好ましくは8容量%未満、より好ましくは5容量%未満、さらに好ましくは4容量%未満、またさらに好ましくは2容量%未満、特に好ましくは1容量%未満、最も好ましくは0.5容量%未満であることが望ましい。

[0062] ・反応

本発明の反応工程では、前述の予備接触工程により、予備接触ガス(G1)と予備接触させたモリブデン含有固体触媒(以下、予備接触触媒ともいう)と、メタンを主成分とする低級炭化水素からなる原料ガス(G2)とを接触させて、芳香族炭化水素を生成させる。

[0063] 反応工程に供する原料ガス(G2)が水素を含有すると、芳香族炭化水素収率が低くなるため、水素を含有するガスを用いる場合には、好ましくは反応器入口以前において水素濃度を低減する調整を行い、水素を実質的に含まない原料ガス(G2)を反応器内に供給することが好ましい。ここで、「実質的に水素ガスを含まない」とは、水素の存在による芳香族収率の低下等の影響が無視できる程度に少なければよく、反応器に供給される原料ガス(G2)中の水素濃度は、上述したように、好ましくは8%未満、さらに好ましくは5%未満、さらに好ましくは4%未満、さらに好ましくは2%未満、さらに好ましくは1%未満、さらに好ましくは0.5%未満が望ましい。

[0064] 反応温度(触媒層温度)について、本発明では特に限定されることはないが、好ましくは600~950℃、さらに好ましくは650~800℃、さらに好ましくは700~750℃がよい。反応温度が低すぎると平衡の制約から高収率を得ることができず、一方、反応温度が高すぎると副反応であるコーク質生成が増大し、収率、触媒寿命双方の面から好ましくない。

[0065] 反応は常圧、加圧、減圧のいずれでも実施することができるが、反応圧力は好ましくは約0.1~0.8メガパスカル、さらに好ましくは約0.1~0.4メガパスカル、さらに好ましくは約0.1~0.3メガパスカル、さらに好ましくは約0.1~0.2メガパスカルである。反応器効率の観点からは高圧が有利であるが、平衡の制約から反応は低圧のほうが有利である。もちろん、本発明は上記の圧力範囲に限定されるものではない。

- [0066] 反応にあたっては、原料ガス(G2)とは別に反応系内に不活性ガスを添加して、希釈した状態で行うことも可能である。このような不活性ガスとして、窒素、ヘリウム、アルゴン等を挙げることができる。
- [0067] 反応器の形式は、固定床、流動床、移動床、輸送床、循環流動床やこれらを組み合わせたもの等、任意の形式を用いることができる。例えば固定床では、充填層型、ラジアルフロー型、モノリス式等、任意に選択でき、またガス流方向も特に限定されない。また例えば流動床、移動床、輸送床等では、触媒粒子の移動速度やガス流速はそれぞれの反応形式を実現できる範囲で任意に選択できる。
- [0068] 反応器の伝熱方法は、断熱式、熱交換式いずれも用いることができる。反応は大きな吸熱反応であるので、断熱式では多段式として中間に加熱層を持たせることが好ましい。熱交換式では、電気加熱式、熱媒加熱式、直火加熱式などが例示できるが、特に高温での反応を行うため直火加熱式が好ましい。上記と同様の理由により、加熱帯域を複数に分割制御し、反応による温度低下を補うようにするとよい。
- [0069] 反応器は1塔のみ用いてもよいし、2塔以上を直列に連結してある反応器からの出口ガスを次の反応器に供給し、転化率を高めることもできる。この場合、2つの反応器間で別のガスを混合したりあるいは一部を分離除去したりして組成を調整したり、ガスを再加熱したりすることもできる。
- [0070] 反応後、反応生成物は公知の分離方法によって分離回収することができる。未反応のメタン等の低級炭化水素は、同様に公知の方法により分離してリサイクルすることができる。また、反応により副生する水素や未反応のメタン等は、同様に公知の方法によって分離回収でき、他の反応器への原料やエネルギー源として活用することもできる。

実施例

- [0071] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに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。
- [0072] 反応方法
触媒の評価には固定床流通式反応装置を用いた。
- [0073] 以下の実施例および比較例において、特に記載がない場合は、反応ガス(原料ガ

ス(G2))として純メタン(JFP製)を用い、これに分析用の内部標準として高純度窒素をメタンに対して10%混合して供給した。また、特に記載がない場合は、メタン供給流量を7.5cc/分とした。

[0074] 反応管としては、石英管(内径7mm)内管とハステロイC276製外管との二重管を用いた。特に記載がない場合には、700°C、常圧にて反応を行った。

[0075] 分析・評価方法

反応器出口ガスをオンラインで直接ガスクロマトグラフ(島津製GC2014、GC14AまたはGC8A)で分析した。

[0076] 生成ガス流中の各成分の濃度は、無機ガス成分については内部標準の窒素を基準に、有機物については、上記窒素基準で定量されるメタンを基準に、それぞれ定量を行った。

[0077] ベンゼン収率を下記式1に、活性維持率を下記式2にそれぞれ定義して用いた。両指標ともに大きい触媒が、優れた触媒である。

<式1>

$$\text{ベンゼン収率(\%)} = 100 \times \text{ベンゼン生成量(mol)} \times 6 \div \text{供給メタン量(mol)}$$

<式2>

$$\text{活性維持率(\%)} = 100 \times (\text{反応開始後18.5時間でのベンゼン収率(\%)}) \div (\text{ベンゼン収率の最大値(\%)})$$

[触媒調製例1]

Mo/ZSM-5触媒(触媒A)の調製

七モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製、特級)をイオン交換水に溶解させた。用いるモリブデン塩の量は、モリブデンの担持量が調製後の触媒の12重量%となるように計算して決定した。ここへ、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst社製CBV3024E、シリカ/アルミナ比=30)5.0gを懸濁させてしばらく攪拌したのち、120°Cで乾燥、500°Cで焼成して触媒を得た。この触媒を触媒Aとした。

[0078] [実施例1]

触媒調製例1で得た触媒Aを反応管に0.3g充填し、管内をヘリウム置換したのち

、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、反応管に供給するガスを、メタン(7.5cc/分)+水素(12cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、600°Cに昇温した。ここで90分保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて700°Cまで昇温し、これを保持して反応を行った。ベンゼン最大収率は6.9%、活性維持率は79%であった。

[0079] [実施例2]

実施例1において、予備接触における600°Cでの保持を行わず、保持時間0としたことの他は、実施例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率は6.3%、活性維持率は63%であった。

[0080] [実施例3]

実施例1において、予備接触における600°Cでの保持時間を30分としたことの他は、実施例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率は7.0%、活性維持率は81%であった。

[0081] [実施例4]

実施例1において、予備接触における600°Cでの保持時間を180分としたことの他は、実施例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率は7.0%、活性維持率は78%であった。

[0082] [比較例1]

実施例1と同様に反応管に触媒Aを充填し、管内をヘリウム置換した。次いでヘリウム(10cc/分)流通下で700°Cまで昇温し40分保持した。次に、ガスを反応ガスに切り替えて反応を開始した。ベンゼン最大収率は3.7%、活性維持率は6%であった。

[0083] [実施例5~7]

実施例1において、予備接触ガスとして用いた混合ガス中の水素の流量を、それぞれ1.5cc/分、30cc/分、75cc/分としたこと以外は実施例1と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ4.7%、6.8%、7.2%であり、活性維持率がそれぞれ29%、89%、91%であった。

[0084] [実施例8]

実施例1と同様に反応管に触媒Aを充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、700°Cに昇温した。ここで80分保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて反応を開始した。ベンゼン最大収率は7.3%、活性維持率は93%であった。

[0085] [実施例9~11]

実施例8において、予備接触ガスとして、メタン(7.5cc/分)+水素(12cc/分)の混合ガス、メタン(7.5cc/分)+水素(100cc/分)の混合ガス、水素(100cc/分)のみ、をそれぞれ用いたことの他は、実施例8と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ6.4%、7.2%、6.9%であり、活性維持率がそれぞれ80%、95%、94%であった。

[0086] [実施例12、13]

実施例8において、ヘリウム流通下での保持温度を、それぞれ350°C、30°Cに変更したこと以外は、実施例8と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ7.1%、7.0%であり、活性維持率がそれぞれ92%、94%であった。

[0087] [実施例14]

反応ガスに、水素(0.39cc/分)を添加したこと以外は、実施例8と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が5.6%、活性維持率が92%であった。

[0088] [実施例15]

実施例8において、予備接触ガスとの接触での700°Cにおける保持時間を0分とし、700°C到達と同時にガスを反応ガスに切り替えたこと以外は実施例8と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が7.2%、活性維持率が91%であった。

[0089] [実施例16]

実施例1において、予備接触ガス中の水素の流量を75cc/分とし、保持する温度を600°Cから650°Cに変えた以外は実施例1と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が7.0%、活性維持率が92%であった。

[0090] [実施例17~20]

実施例1と同様に反応管に触媒Aを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、

ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温して30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、表1に示す温度まで昇温した。この温度で80分保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて700°Cまで昇温して反応を開始した。ベンゼン最大収率および活性維持率を表1に示す。

[0091] [表1]

	予備接触時の 昇温・保持温度(°C)	ベンゼン 最大収率(%)	活性維持率 (%)
実施例17	600	7.1	90
実施例18	500	7.1	90
実施例19	400	5.3	61
実施例20	300	3.5	17

[0092] [実施例21~23]

実施例1と同様に反応管に触媒Aを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(30cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、表2に示す温度まで昇温した。この温度で80分保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて反応を開始した。ベンゼン最大収率および活性維持率を表2に示す。

[0093] [表2]

	予備接触時の 昇温・保持温度(°C)	ベンゼン 最大収率(%)	活性維持率 (%)
実施例21	700	6.8	88
実施例22	500	7.0	88
実施例23	300	3.7	18

[0094] [実施例24]

実施例21において、ヘリウムを窒素に変えたこと以外は実施例20と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が7.0%、活性維持率が90%であった。

[0095] [触媒調製例2~8]

Mo/ZSM-5触媒(触媒B~H)の調製

触媒調製例1において、モリブデンの担持量を、それぞれ3、5、6、8、10、15、20

重量%としたこと以外は、触媒調製例1と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒B、C、D、E、F、G、Hとした。

[0096] [触媒調製例9]

Mo/ZSM-5触媒(触媒I)の調製

七モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製、特級)とアンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst社製CBV3024E、シリカ/アルミナ比=30)5.0gとを混合した。用いるモリブデン塩の量は、モリブデンの含有量が調製後の触媒の15重量%となるように計算して決定した。得られた粉体を触媒調製例1と同様に乾燥、焼成して触媒を得た。この触媒を触媒Iとした。

[0097] [触媒調製例10~12]

Mo/ZSM-5触媒(触媒J、K、L)の調製

触媒調製例9において、七モリブデン酸アンモニウムに代えて、三酸化モリブデン(MoO_3 、和光純薬製)を用い、担持量をそれぞれ5、10、15重量%としたこと以外は、触媒調製例9と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ触媒J、K、Lとした。

[0098] [実施例25~34]

実施例1において、触媒Aに代えて、触媒B、C、E、F、G、H、I、J、K、Lをそれぞれ用いたこと以外は、実施例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率および活性維持率を表3に示す。

[0099] [表3]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
実施例25	B	6.1	66
実施例26	C	6.3	81
実施例27	E	6.9	81
実施例28	F	6.8	81
実施例29	G	6.7	73
実施例30	H	6.2	67
実施例31	I	6.0	62
実施例32	J	6.3	81
実施例33	K	6.5	81
実施例34	L	6.4	69

[0100] [実施例35、36]

実施例8において、触媒Aに代えて、触媒C、Dを、それぞれ用いたことの他は、実施例8と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ6.7%、7.1%であり、活性維持率がそれぞれ87%、94%であった。

[0101] [比較例2～9]

比較例1において、触媒Aに代えて、触媒B、C、D、E、F、G、J、Kを、それぞれ用いたことの他は、比較例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率および活性維持率を表4に示す。

[0102] [表4]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
比較例 2	B	5.5	53
比較例 3	C	6.3	50
比較例 4	D	4.5	10
比較例 5	E	4.5	12
比較例 6	F	4.4	12
比較例 7	G	3.0	4
比較例 8	J	6.1	55
比較例 9	K	4.9	21

[0103] [実施例37]

反応管に触媒Aを0.3g充填し、空気(10cc/分)流通下で600°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(30cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、600°Cのまま90分保持したのち、反応ガスに切り替えて昇温し、反応を開始した。この結果、ベンゼン最大収率が6.3%であり、活性維持率が73%であった。

[0104] [比較例10、11]

反応管に触媒CまたはJを0.3g充填し、空気(10cc/分)流通下で700°Cまで昇温して40分保持した。次に、その温度のままヘリウム(10cc/分)を5分流してパージしたのち、ガスを反応ガスに切り替えて反応を開始した。ベンゼン最大収率はそれぞれ5.2%、4.8%、活性維持率はそれぞれ40%、33%であった。

[0105] [触媒調製例13～16]

Mo/ZSM-5触媒(触媒M~P)の調製

触媒調製例1において、モリブデンの担持量を、それぞれ3、5、8、12重量%とし、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst社製CBV5524G、シリカ/アルミナ比=50)を用いたこと以外は、触媒調製例1と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒M、N、O、Pとした。

[0106] [触媒調製例17~20]

Mo/ZSM-5触媒(触媒Q~T)の調製

触媒調製例1において、モリブデンの担持量を、それぞれ3、5、8、12重量%とし、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst社製CBV8014、シリカ/アルミナ比=80)を用いたこと以外は、触媒調製例1と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒Q、R、S、Tとした。

[0107] [実施例38]

実施例8において、触媒Aに代えて、触媒Nを用いたことの他は、実施例8と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が6.5%であり、活性維持率が88%であった。

[0108] [実施例39~46]

実施例1において、触媒Aに代えて、触媒M、N、O、P、Q、R、S、Tをそれぞれ用いたことの他は、実施例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率および活性維持率を表5に示す。

[0109] [表5]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
実施例 3 9	M	5. 0	5 9
実施例 4 0	N	5. 9	7 6
実施例 4 1	O	6. 4	6 4
実施例 4 2	P	6. 2	6 0
実施例 4 3	Q	4. 4	2 9
実施例 4 4	R	4. 5	3 2
実施例 4 5	S	4. 7	3 3
実施例 4 6	T	4. 7	2 2

[0110] [比較例12~19]

比較例1において、触媒Aに代えて、触媒M、N、O、P、Q、R、S、Tをそれぞれ用いたこと以外は、比較例1と同様にして反応を行った。ベンゼン最大収率および活性維持率を表6に示す。

[0111] [表6]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
比較例 1 2	M	4. 2	3 2
比較例 1 3	N	5. 2	3 7
比較例 1 4	O	3. 3	6
比較例 1 5	P	3. 2	5
比較例 1 6	Q	2. 1	2 2
比較例 1 7	R	2. 3	1 9
比較例 1 8	S	2. 5	6
比較例 1 9	T	2. 5	6

[0112] [比較例20]

反応管に触媒Nを0. 3g充填し、管内をヘリウム置換して、ヘリウム(10cc/分)流通下で200℃まで昇温し30分保持したのち、700℃に昇温し40分保持した。次いで、反応ガスに切り替えて反応を開始した。ベンゼン最大収率は4. 7%、活性維持率は26%であった。

[0113] [実施例47~49]

反応管に触媒AまたはNを0. 3g充填し、管内をヘリウム置換した後、ヘリウム(10cc/分)流通下で200℃まで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7. 5cc/分)または水素(12cc/分)の予備接触ガスに切り替え、600℃に昇温した。ここで90分保持したのち、反応ガスに切り替えて昇温し、反応を開始した。結果を表7に示す。

[0114] [表7]

	触媒	予備接触 ガス種	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
実施例 4 7	A	メタン	6. 4	6 0
実施例 4 8	A	水素	5. 6	5 2
実施例 4 9	N	メタン	4. 9	5 3

[0115] [実施例50、51]

反応管に触媒Aを0. 3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)

)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(55cc/分)である予備接触ガスに切り替え、表8に示す温度まで昇温した。この温度で表8に示す時間保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて反応を開始した。ベンゼン最大収率および活性維持率を表8に示す。

[0116] [表8]

	予備接触ガス		ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
	温度 (°C)	時間 (分)		
実施例 5 0	7 0 0	8 0	6 . 7	5 6
実施例 5 1	6 0 0	9 0	7 . 2	8 7

[0117] [実施例52~55]

反応管に触媒Aを0.3g充填し、管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温して30分保持した。次に、ガスを表9に示す流量のメタンと水素との混合ガスである予備接触ガスに切り替え、700°Cまで昇温してここで80分保持した。次に、水素供給のみを停止して同流量のメタンのみを反応ガスとして反応を開始した。結果を表9に示す。

[0118] [表9]

	予備接触ガス		ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
	メタン流量 (c c / 分)	水素流量 (c c / 分)		
実施例 5 2	2 . 0	7 5	7 . 4	1 0 0
実施例 5 3	3 . 8	7 5	7 . 2	1 0 0
実施例 5 4	1 5 . 0	7 5	6 . 8	6 9
実施例 5 5	3 . 8	3 8	7 . 1	9 9

[0119] [触媒調製例21]

Mo/ZSM-5触媒(触媒U)の調製

七モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH})_4 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製、特級)をイオン交換水に溶解させた。用いるモリブデン塩の量は、モリブデンの担持量が調製後の触媒の5重量%となるように計算して決定した。ここへ、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst社製CBV5524G、シリカ/アルミナ比=50)5.0gを懸濁させてしばらく攪拌したのち、120°Cで乾燥、500°Cで焼成してモリブデン担持ゼオライト粉末

を得た。

[0120] さらに、得られる触媒中のランタンの担持量が3重量%となる量の硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)をイオン交換水に溶解させた溶液を調製し、ここへ、上記で得られたモリブデン担持ゼオライト粉末を懸濁させてしばらく攪拌したのち、120°Cで乾燥、500°Cで焼成して、触媒を得た。この触媒を触媒Uとした。

[0121] [触媒調製例22、23]

Mo/ZSM-5触媒(触媒V、W)の調製

触媒調製例21において、硝酸ランタンに代えて、それぞれ、得られる触媒中のサマリウム担持量が3重量%となる量の硝酸サマリウム ($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)、または、得られる触媒中のコバルト担持量が2重量%となる量の硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)を用いたこと以外は、触媒調製例21と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒V、Wとした。

[0122] [触媒調製例24]

Mo/ZSM-5触媒(触媒X)の調製

得られる触媒中のモリブデンの担持量が5重量%となる量の七モリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製、特級)と、タングステンの担持量が1重量%となる量のメタタングステン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ 、アルドリッチ製)をイオン交換水に溶解させた溶液を調製した。ここへ、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト (Zeolyst社製CBV5524G、シリカ/アルミナ比=50) 5.0gを懸濁させてしばらく攪拌したのち、120°Cで乾燥、500°Cで焼成して触媒を得た。この触媒を触媒Xとした。

[0123] [実施例56]

反応管に触媒Uを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(30cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、600°Cに昇温した。ここで90分保持したのち、反応ガスに切り替えて昇温し、反応を開始した。この結果、ベンゼン最大収率が4.4%であり、活性維持率が24%であった。

[0124] [実施例57]

実施例56において、触媒Uに代えて、触媒Vを用いたこと以外は、実施例56と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が4.1%であり、活性維持率が27%であった。

[0125] [実施例58、59]

実施例56において、予備接触ガスとして、メタン(7.5cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスを用い、触媒Uに代えて、それぞれ触媒W、Xを用いたこと以外は、実施例56と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ4.5%、6.3%であり、活性維持率がそれぞれ71%、79%であった。

[0126] [比較例21~24]

比較例1において、触媒Aに代えて、触媒U、V、W、Xをそれぞれ用いたこと以外は、比較例1と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ3.2%、3.5%、2.3%、4.1%であり、活性維持率がそれぞれ11%、12%、15%、24%であった。

[0127] [触媒調製例25、26]

Mo/ZSM-5触媒(触媒Y、Z)の調製

触媒調製例24において、メタタングステン酸アンモニウムに代えて、それぞれ、得られる触媒中のアルミニウムの担持量が0.5重量%となる量の硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)、または、得られる触媒中のガリウム担持量が1重量%となる量の硝酸ガリウム($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)を用いたこと以外は、触媒調製例24と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒Y、Zとした。

[0128] [触媒調製例27]

Mo/ZSM-5触媒(触媒AA)の調製

七モリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製、特級)をイオン交換水に溶解させた。用いるモリブデン塩の量は、モリブデンの担持量が調製後の触媒の5重量%となるように計算して決定した。ここへ、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst社製CBV3024E、シリカ/アルミナ比=30)5.0gを懸濁させてしばらく攪拌したのち、120°Cで乾燥、500°Cで焼成してモリブデン担持ゼオライト粉末を得た。

[0129] さらに、得られる触媒中の銀の担持量が2重量%となる量の硝酸銀(AgNO_3 、和光純薬製)をイオン交換水に溶解させた溶液を調製し、ここへ、上記で得られたモリブデン担持ゼオライト粉末を懸濁させてしばらく攪拌したのち、 120°C で乾燥、 500°C で焼成して、触媒を得た。この触媒を触媒AAとした。

[0130] [実施例60～62]

反応管に触媒Y、ZまたはAAを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で 200°C まで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、 700°C に昇温した。次いで、反応ガスに切り替えて反応を開始した。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ5.1%、4.9%、5.7%であり、活性維持率がそれぞれ70%、63%、75%であった。

[0131] [比較例25～27]

比較例1において、触媒Aに代えて、触媒Y、ZまたはAAをそれぞれ用いたことその他は、比較例1と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ4.2%、4.6%、4.9%であり、活性維持率がそれぞれ39%、17%、19%であった。

[0132] [触媒調製例28～31]

Mo/ZSM-5触媒(触媒BB、CC、DD、EE)の調製

触媒調製例27において、硝酸銀に代えて、それぞれ、得られる触媒中のイットリウムの担持量が2重量%となる量の硝酸イットリウム($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、シグマアルドリッチ製)、得られる触媒中のジルコニウムの担持量が2重量%となる量のオキシ硝酸ジルコニウム($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学製)、得られる触媒中の銅の担持量が1重量%となる量の硝酸銅($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、アルファ・イーサー製)、得られる触媒中の亜鉛の担持量が1重量%となる量の硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学製)を用いたこと以外は、触媒調製例27と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒BB、CC、DD、EEとした。

[0133] [触媒調製例32]

Mo/ZSM-5触媒(触媒FF)の調製

触媒調製例21において、硝酸ランタンに代えて、得られる触媒中の鉄の担持量が0.5重量%となる量の硝酸鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)を用いたこと以外は、触媒調製例21と同様にして触媒を得た。得られた触媒を触媒FFとした。

[0134] [触媒調製例33]

Mo/ZSM-5触媒(触媒GG)の調製

触媒調製例24において、メタタングステン酸アンモニウムに代えて、得られる触媒中のニッケルの担持量が0.5重量%となる量の硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬製)を用いたこと以外は、触媒調製例24と同様にして触媒を得た。得られた触媒を触媒GGとした。

[0135] [実施例63~68]

反応管にそれぞれ、触媒BB、CC、DD、EE、FF、またはGGを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温して30分保持した。次に、ガスをメタン(7.5cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、700°Cに昇温した。ここで80分保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて反応を開始した。結果を表10に示す。

[0136] [表10]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
実施例63	BB	4.6	44
実施例64	CC	6.0	81
実施例65	DD	6.1	83
実施例66	EE	7.0	92
実施例67	FF	5.9	92
実施例68	GG	4.4	69

[0137] [比較例28~33]

比較例1において、触媒Aに代えて、触媒BB、CC、DD、EE、FFまたはGGをそれぞれ用いたこと以外は、比較例1と同様にして反応を行った。結果を表11に示す。

[0138] [表11]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
比較例 2 8	B B	5. 0	3 2
比較例 2 9	C C	5. 7	4 2
比較例 3 0	D D	3. 7	1 8
比較例 3 1	E E	5. 4	3 8
比較例 3 2	F F	3. 7	4 1
比較例 3 3	G G	3. 5	3 1

[0139] [触媒調製例34～37]

Mo/ZSM-5触媒(触媒HH、II、JJ、KK)の調製

触媒調製例27において、モリブデンの担持量を6重量%とし、硝酸銀に代えて、それぞれ、金属/モリブデンのモル比が0. 2となる量の塩化ルテニウム($\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、アルファ・イーサー製)、塩化ロジウム($\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、アルファ・イーサー製)、硝酸パラジウム($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、ストレム製)、または、硝酸テトラアンミン白金($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、アルドリッチ製)を用いたこと以外は、触媒調製例27と同様にして触媒を得た。得られた触媒をそれぞれ、触媒HH、II、JJ、KKとした。

[0140] [実施例69～72]

実施例63において、触媒BBに代えて、触媒HH、II、JJ、またはKKをそれぞれ用いたこと以外は、実施例63と同様にして反応を行った。結果を表12に示す。

[0141] [表12]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
実施例 6 9	H H	7. 1	9 4
実施例 7 0	I I	4. 5	6 0
実施例 7 1	J J	5. 2	7 4
実施例 7 2	K K	5. 8	8 2

[0142] [比較例34～37]

比較例1において、触媒Aに代えて、触媒HH、II、JJまたはKKをそれぞれ用いたこと以外は、比較例1と同様にして反応を行った。結果を表13に示す。

[0143] [表13]

	触媒	ベンゼン 最大収率 (%)	活性維持率 (%)
比較例 3 4	HH	5. 5	3 5
比較例 3 5	II	4. 6	2 7
比較例 3 6	J J	4. 5	2 3
比較例 3 7	KK	4. 8	2 1

[0144] [触媒調製例38]

触媒担体の合成

文献(K. Okumuraら、Journal of Catalysis、206巻23ページ(2002年))記載の方法に準じて、以下のように触媒担体を合成した。テフロン(登録商標)製オートクレーブに、ST-40、ヘキサメチレンイミンを仕込み、150°Cで水熱合成を行った。得られた固体を120°C乾燥後、540°Cで6時間焼成した。さらにこの粉体を、硝酸アンモニウム(NH₄NO₃、和光純薬製)水溶液(2M)でイオン交換したのち、同様にして焼成した。得られた固体は、XRD分析から純粋なMWW構造を持っており、またICP分析からシリカ/アルミナ比=23であった。

[0145] 触媒の調製

ZSM-5ゼオライトのかわりに前記「触媒担体の合成」で得られた粉体を用いる以外は、触媒調製例1と同様にして触媒を得た。この触媒を触媒LLとした。

[0146] [実施例73]

実施例1において、触媒Aに代えて触媒LLを用いたことの他は、実施例1と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が8.2%、活性維持率が68%であった。

[0147] [比較例38]

比較例1において、触媒Aに代えて触媒LLを用いたことの他は、比較例1と同様にして反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が0.3%、活性維持率が0%であった。

[0148] [実施例74]

触媒Aを反応管に0.3g充填し、管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスを、エタン(15.7cc/分)で

ある予備接触ガスに切り替え、600°Cに昇温した。ここで90分保持して予備接触を完了したのち、反応ガスに切り替えて700°Cまで昇温して反応を開始した。この結果、ベンゼン最大収率は6.5%、活性維持率は62%であった。

[0149] [実施例75]

実施例74において、予備接触ガスをエタン(6.0cc/分)+水素(30cc/分)の混合ガスに変えること以外は、実施例74と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が7.4%であり、活性維持率が86%であった。

[0150] [実施例76]

実施例74において、予備接触ガスをメタン(7.5cc/分)+エタン(0.75cc/分)の混合ガスに変えること以外は、実施例74と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が5.9%であり、活性維持率が56%であった。

[0151] [実施例77、78]

実施例74において、予備接触ガスをそれぞれ、メタン(7.5cc/分)+エタン(0.79cc/分)+水素(30cc/分)の混合ガス、メタン(7.5cc/分)+エタン(0.75cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガス、に変えること以外は、実施例74と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率がそれぞれ、7.1%、6.9%であり、活性維持率がそれぞれ、86%、87%であった。

[0152] [実施例79]

反応管に触媒Aを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(7.1cc/分)+エタン(0.38cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、700°Cまで昇温してここで80分保持した。次に、水素供給のみを停止して同流量のメタン+エタンを反応ガスとして反応を開始した。この結果、ベンゼン最大収率が9.3%であり、活性維持率が96%であった。

[0153] [実施例80]

実施例79において、予備接触ガスをメタン(6.75cc/分)+エタン(0.75cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスに変えること以外は、実施例79と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が10.9%であり、活性維持率が93%であった。

[0154] [実施例81]

反応管に触媒Aを0.3g充填して管内をヘリウム置換したのち、ヘリウム(10cc/分)流通下で200°Cまで昇温し30分保持した。次に、ガスをメタン(6.75cc/分)+エタン(0.75cc/分)+水素(75cc/分)の混合ガスである予備接触ガスに切り替え、650°Cまで昇温してここで85分保持した。次に、水素供給のみを停止して同流量のメタン+エタンを反応ガスとして、650°Cで反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が8.7%であり、活性維持率が99%であった。

[0155] [実施例82]

実施例81において、予備接触の保持温度と保持時間をそれぞれ600°C、90分とし、反応温度を600°Cとしたこと以外は、実施例81と同様に反応を行った。この結果、ベンゼン最大収率が7.9%であり、活性維持率が89%であった。

産業上の利用可能性

[0156] 本発明によれば、メタンなどの低級炭化水素から、高収率かつ高活性維持率で、芳香族炭化水素を工業的に製造することができる。

請求の範囲

- [1] モリブデン含有固体触媒と、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上からなる予備接触ガス(G1)とを予備接触させる工程と、
予備接触させたモリブデン含有固体触媒と、メタンを主成分とする低級炭化水素からなる原料ガス(G2)とを接触させて反応させ、芳香族炭化水素を生成させる反応工程と
を有し、
予備接触の開始温度が、反応工程における反応温度(T_r)よりも低温であり、予備接触の開始から終了までの温度が反応温度(T_r)を超えないことを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。
- [2] 予備接触の開始温度が 350°C 以下であり、かつ、予備接触の温度を時間の経過とともに上昇させることを特徴とする請求項1に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [3] 予備接触工程において、モリブデン含有固体触媒と、予備接触ガス(G1)との接触を、反応温度(T_r)以下の保持温度(T_h)で一定時間保持することを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [4] 予備接触工程における保持温度(T_h)が、 400°C 以上、反応温度以下であることを特徴とする請求項3に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [5] 予備接触の温度が反応温度に達した時点で、予備接触ガス(G1)を原料ガス(G2)に切り替えて、反応工程を開始することを特徴とする請求項1または2に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [6] 予備接触ガス(G1)が、メタンを主成分とする低級炭化水素および水素からなる混合ガス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] 予備接触ガス(G1)が、メタンおよび水素からなる混合ガスであることを特徴とする請求項6に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [8] 混合ガスが、メタン1モルに対して5モル以上の水素を含むガスであることを特徴とする請求項6または7に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [9] 混合ガスが、メタン1モルに対して10モル以上の水素を含むガスであることを特徴と

する請求項6または7に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

- [10] 予備接触工程における、予備接触ガス(G1)の流速が、反応工程における反応ガス(G2)の流速の2倍を超える流速であるか、または、触媒重量(W)と予備接触ガス(G1)の流量(F)との比(F/W)が、50cc/g・分以上であるかの、少なくともいずれかの条件を満たすことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [11] 触媒層の雰囲気気体を不活性ガスで置換した後に、予備接触工程を行うことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [12] 不活性ガスで置換する温度が、350℃以下であることを特徴とする請求項11に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [13] 原料ガス(G2)が、実質的に水素を含有しないことを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [14] モリブデン含有固体触媒が、モリブデンと結晶性メタロシリケートとからなることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [15] 結晶性メタロシリケートが、MFI型ゼオライトまたはMWW型ゼオライトであることを特徴とする請求項14に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [16] モリブデン含有固体触媒が、モリブデン担持量が7～20重量%の範囲であることを特徴とする請求項14または15のいずれかに記載の芳香族炭化水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J29/78(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C10G50/00(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)
C07C2/76, B01J29/48, B01J29/78, C07C15/04, C10G50/00, 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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2004-521070 A (Konoko Inc.), 15 July, 2004 (15.07.04), Claims; Par. Nos. [0009] to [0020], [0027] to [0030] & EP 1307415 A & US 6552243 B2 & WO 2002/010099 A2 & AU 8302101 A & CA 2416983 A	1-7, 10-16 8, 9
Y A	JP 2003-26613 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0009] to [0011], [0015] to [0017], [0024] (Family: none)	8, 9 1-7, 10-16

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 August, 2008 (29.08.08)	Date of mailing of the international search report 09 September, 2008 (09.09.08)
---	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063773

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/011568 A1 (Meidensha Corp.), 02 February, 2006 (02.02.06), Claims 1 to 10; Par. No. [0024] & CN 1989088 A & KR 10-2007-0047285 A	1-16
A	WO 2005/028105 A1 (Meidensha Corp.), 31 March, 2005 (31.03.05), Claims 1 to 7 & AU 2003-264465 A1	1-16
A	JP 2005-255605 A (Meidensha Corp.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-16
A	JP 2004-269398 A (Hokkaido Soda Co., Ltd.), 30 September, 2004 (30.09.04), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J29/78(2006.01)i, C07C15/04(2006.01)i, C10G50/00(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. C07C2/76, B01J29/48, B01J29/78, C07C15/04, C10G50/00, 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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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)

WPI, CAplus(STN)

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	JP 2004-521070 A (コノコ・インコーポレーテッド) 2004.07.15, 特許請求の範囲、[0009]~[0020]、[0027]~[0030] & EP 1307415 A & US 6552243 B2 & WO 2002/010099 A2 & AU 8302101 A & CA 2416983 A	1-7, 10-16 8, 9
Y A	JP 2003-26613 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.01.29, 請求項1~3、[0009]~[0011]、[0015]~[0017]、[0024] (ファミリーなし)	8, 9 1-7, 10-16

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、一般的な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

29.08.2008

国際調査報告の発送日

09.09.2008

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 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	3971
宮田 和彦		
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2006/011568 A1 (株式会社明電舎) 2006. 02. 02, 請求項 1 ~ 10、 [0024] & CN 1989088 A & KR 10-2007-0047285 A	1 - 16
A	WO 2005/028105 A1 (株式会社明電舎) 2005. 03. 31, 請求項 1 ~ 7 & AU 2003-264465 A1	1 - 16
A	JP 2005-255605 A (株式会社明電舎) 2005. 09. 22, 請求項 1 - 4 (フ ァミリーなし)	1 - 16
A	JP 2004-269398 A (北海道曹達株式会社) 2004. 09. 30, 請求項 1 - 6 (ファミリーなし)	1 - 16