

(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  
2010年8月19日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2010/092851 A1

- (51) 国際特許分類:  
C07C 2/76 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)  
B01J 29/48 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)  
B01J 38/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050379
- (22) 国際出願日: 2010年1月15日(15.01.2010)
- (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 2009-029704 2009年2月12日(12.02.2009) JP  
特願 2009-174984 2009年7月28日(28.07.2009) 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): 山本 陽(YAMAMOTO, Yo), 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 S H I G A 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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

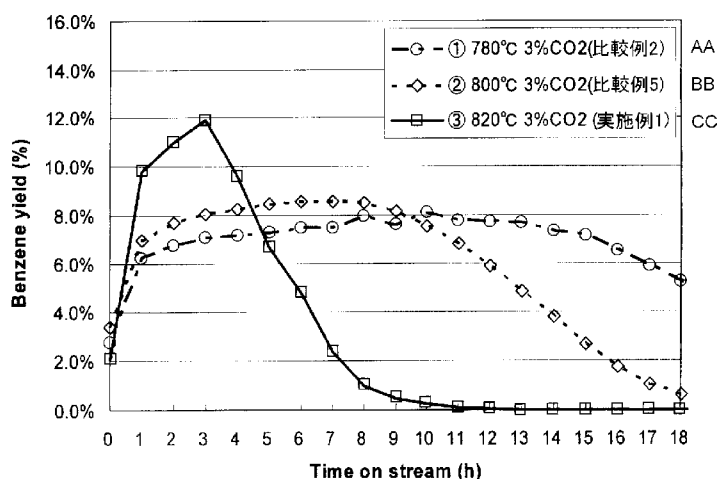
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素製造方法

[図2]



AA (COMPARATIVE EXAMPLE 2)  
BB (COMPARATIVE EXAMPLE 5)  
CC (EXAMPLE 1)

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing an aromatic hydrocarbon, wherein an aromatic hydrocarbon is stably produced for a long time by catalytically reacting a lower hydrocarbon with a catalyst, while maintaining a high aromatic hydrocarbon production yield. Specifically disclosed is a method for producing an aromatic hydrocarbon, which comprises a reaction step wherein an aromatic hydrocarbon is obtained by catalytically reacting a lower hydrocarbon with a catalyst, and a regeneration step wherein the catalyst used in the reaction step is regenerated, and repeats the reaction step and the regeneration step. In the reaction step, carbon dioxide or carbon monoxide is added to the lower hydrocarbon, and the reaction temperature is set at a temperature higher than 800°C.

(57) 要約: 【課題】低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を製造する際、高い芳香族炭化水素収率を維持しつ

つ、長時間安定して芳香族炭化水素を製造する。【解決手段】低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を備え、前記反応工程と前記再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する。前記反応工程において、前記低級炭化水素に二酸化炭素又は一酸化炭素を添加し、反応温度を800°Cより高くする。

## 明 細 書

### 発明の名称：芳香族炭化水素製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、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利用に関するものである。特に、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に関するものである。

### 背景技術

[0002] 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、その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。

[0003] メタンからベンゼン等の芳香族化合物と水素を製造する方法としては、例えば非特許文献1のように、触媒の存在下で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に担持されたモリブデンが有効とされている。

[0004] しかしながら、これらの触媒を使用した場合でも、炭素析出が多いことやメタンの転化率が低いという問題がある。特に、炭素析出は触媒の劣化現象に直結する問題である。

[0005] これらの問題を解決するために、特許文献1では、触媒反応温度300℃～800℃の条件で、メタンにCO<sub>2</sub>又はCOを添加した混合ガスを触媒反応に供している。CO<sub>2</sub>又はCOを添加することにより炭素の析出が抑制され、触媒劣化を防ぎ、安定して芳香族を生成することを可能としている。

[0006] また、特許文献2、3では、芳香族製造反応とその製造反応に用いた触媒を再生する反応を交互に切り替えて、触媒の経時劣化を抑え、触媒反応を持続させている。つまり、反応原料である低級炭化水素と触媒の維持又は再生

のための水素含有ガス（又は水素ガス）を周期的に切り替えて触媒と接触させている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0007] 特許文献1：特開平 1 1－0 6 0 5 1 4 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 3－0 2 6 6 1 3 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 8－2 6 6 2 4 4 号公報

## 非特許文献

[0008] 非特許文献1：JOURNAL OF CATALYSIS、1997、Volume 165、p. 150－161

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0009] 上記従来技術で述べた課題のうち、非特許文献 1 に例示される触媒の炭素析出による劣化は、特に固定床方式の反応系で長時間安定的に芳香族炭化水素等を製造するために、その解決が極めて重要である。

[0010] 特許文献 1 では、CO<sub>2</sub>又はCOを添加することにより、触媒寿命が大きく向上するが、反応開始から最大のベンゼン収率を得るまでの初期収率が著しく低下してしまう。したがって、2～3時間の短時間内に高い収率を上げたプロセスに適用することが困難であった。

[0011] また、特許文献 2、3 に記載の方法は、触媒が完全に劣化する前に再生を行うので、数日単位の長期にわたり触媒を使用することができる。特許文献 2、3 に記載の方法では、触媒の劣化が著しく、比較的短時間の周期で触媒反応と再生反応を繰り返している。

[0012] 特許文献 2 では、触媒反応と再生反応を 1～20分おきに切り替えている。また、特許文献 3 では、反応時間が5分以上であると難除去性コークが析出すること、難除去性コークが蓄積した場合に再生を行っても十分に触媒活性が回復できないため、4分以内の反応時間とすることが記載されている。

- [0013] つまり、メタンの転換反応を連続して行くと、反応中に析出炭素が蓄積され除去不可能となる場合がある。析出炭素の生成機構は未だ完全には明らかでないが、複数の反応機構で生成すると考えられている。そして、長時間反応後に、この析出した炭素を除去することは困難であるため、短時間の周期で触媒反応と再生反応を切り替える必要がある。
- [0014] しかし、短時間周期で触媒反応と再生反応を切り替えることは、エネルギー効率低下の要因となる。
- [0015] 短時間周期で触媒反応と再生反応を繰り返した場合、ガスを切り替える際の時間的・熱的ロスが生じる。特に大規模な反応管を有する反応系であれば、その影響が大きい。
- [0016] また、メタンの芳香族化反応は吸熱反応であるため、反応初期は吸熱反応により触媒の温度が低下する。したがって、短時間反応の場合、再生工程において反応温度まで上昇させるための加熱を行う必要がある。特に反応温度が高いほど芳香族化反応が活性化されるため、初期の温度下降は急激であり、この吸熱反応による触媒温度低下の影響を受けやすい。
- [0017] 上記理由により、特許文献 1 に記載の芳香族炭化水素の製造方法では、初期反応において最大収率が著しく低下するため、特許文献 2 に記載の芳香族炭化水素の製造方法に適用したとしても実用には適さない。したがって、低級炭化水素芳香族化触媒を用いて、メタンよりベンゼン等の芳香族化合物を工業的に製造する場合、高い収率を維持するとともに、反応時間をできるだけ長くすることが強く求められている。
- [0018] そこで、本発明は低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を製造する方法において、芳香族炭化水素の収率を高く維持し、触媒反応時間をできるだけ長くすることを目的としている。

### 課題を解決するための手段

- [0019] 上記目的を達成する本発明の芳香族炭化水素製造方法は、低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製

造する方法において、前記反応工程において、前記低級炭化水素に二酸化炭素又は一酸化炭素を添加し、反応温度を800℃より高くする、ことを特徴とする。

[0020] 前記触媒としては、モリブデンを担持したメタロシリケート、モリブデンと亜鉛を担持したメタロシリケート、モリブデンとマグネシウムを担持したメタロシリケートが挙げられる。

[0021] 前記反応工程において、前記触媒温度の変化に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替えてもよい。また、前記反応工程において、前記反応工程で生成されるベンゼンの収率に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替えてもよい。

[0022] そして、前記二酸化炭素又は一酸化炭素の添加量は、前記低級炭化水素の体積あたり0.01%～30%であればよい。

### 発明の効果

[0023] 以上の発明によれば、低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を製造する際、高い芳香族炭化水素収率を維持しつつ、長時間安定して芳香族炭化水素を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0024] [図1] Zn/Mo-HZSM5触媒の存在下(CO<sub>2</sub>を添加せず)で触媒反応を連続して行った場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。

[図2] Zn/Mo-HZSM5触媒の存在下(CO<sub>2</sub>を3%添加して)で触媒反応を連続して行った場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。

[図3] 触媒反応工程と再生工程を繰り返した場合のベンゼン収率の時間変化を示す図。

[図4] Zn/Mo-HZSM5、Mo-HZSM5、Mg/Mo-HZSM5触媒の存在下でメタンから芳香族炭化水素及び水素を製造した時のベンゼン収率の経時変化を示す図。

### 発明を実施するための形態

[0025] 本発明は、低級炭化水素を触媒の存在下で反応させて芳香族炭化水素を製

造する方法に係る発明であり、反応温度を800℃より高くし、一定時間ごとに再生ガスに切り替えて触媒を再生させることを特徴としている。特に、反応温度を800℃より高くすることにより、最大収率が飛躍的に向上したことを特徴とする。

[0026] そして、反応時に過剰とならない量の炭酸ガス（0.01～30%、好ましくは0.1～6%）添加することにより著しい炭素（コーク）析出の発生を抑えつつ、一定時間ごとに再生ガスに切り替えて触媒反応を行わせることで、難除去性コークが蓄積することなく、高収率を維持したまま長時間反応を行わせるものである。

[0027] 本発明の芳香族炭化水素を製造する方法で使用する反応器は、固定床反応器あるいは流動床反応器などが例示される。

[0028] 本発明において触媒金属が担持される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、シリカ及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及び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、シリカ及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。

[0029] また、本発明で使用するメタロシリケートは、表面積が200～1000 m<sup>2</sup>/gであり、そのミクロ及びメゾ細孔は5～100オングストロームの範囲内のものが望ましい。また、メタロシリケートが例えばアルミノシリケートである場合、そのシリカとアルミナの含有比（シリカ／アルミナ）が通常入手し得る多孔質体と同様にシリカ／アルミナ＝1～8000のものをを用いることができるが、本発明の低級炭化水素の芳香族化反応を、実用的な低級

炭化水素の転化率及び芳香族化合物への選択率で実施するためには、シリカ／アルミナ＝１０～１００の範囲内とすることがより好ましい。

[0030] さらに、本発明の触媒金属（を含む前駆体）をメタロシリケートに担持させる場合、触媒金属と担体との重量比は０．００１～５０％、好ましくは０．０１～４０％の範囲で行う。また、メタロシリケートへ担持させる方法としては、触媒金属の前駆体の水溶液、あるいはアルコール等の有機溶媒の溶液からメタロシリケート担体に含浸担持あるいはイオン交換方法により担持させた後、不活性ガスあるいは酸素ガス雰囲気下で加熱処理する方法がある。この方法をより具体的に説明すると、まず、例えばメタロシリケート担体にモリブデン酸アンモニウム塩の水溶液を含浸担持させ、その担持体を乾燥して溶媒を除いた後、窒素含有酸素気流中又は純酸素気流中にて温度２５０～８００℃（好ましくは３５０～６００℃）で加熱処理して、触媒金属としてモリブデンを担持したメタロシリケート触媒を製造することができる。

[0031] そして、本発明の触媒金属としてはモリブデンを用いることが好ましいが、レニウム、タングステン、鉄、コバルトを用いても良い。触媒金属のうちモリブデンを含む前駆体の例としては、パラモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸アンモニウム、１２系モリブデン酸の他に、塩化物、臭化物等のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩等の鉱酸塩、炭酸塩、酢酸塩、蓚酸塩等のカルボン酸塩等を挙げることができる。

[0032] メタロシリケートは、通常プロトン交換型（Ｈ型）のものが用いられる。また、プロトンの一部がＮａ、Ｋ、Ｌｉ等のアルカリ金属、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ等のアルカリ土類元素、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ｚｒ、Ｔｉ等の遷移金属元素から選ばれた少なくとも一種のカチオンで交換されていてもよい。また、メタロシリケートが、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｃｒ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔｈ、Ｃｕ、Ａｇ等を適量含有していてもよい。

[0033] 触媒金属を担持したメタロシリケート触媒の形態に格別の制約はなく、粉末状、顆粒状等任意の形状のものを用いればよい。また、担体あるいはバインダーとして、アルミナ、チタニア、シリカ、粘土質化合物等を使用しても

よい。

[0034] 触媒金属を担持したメタロシリケート触媒は、シリカ、アルミナ、粘土等のバインダーを添加して、ペレット状若しくは押出品に成型して使用してもよい。

[0035] なお、本発明において、低級炭化水素とはメタンや炭素数が2～6の飽和及び不飽和炭化水素を意味する。これら炭素数が2～6の飽和及び不飽和炭化水素としては、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン、n-ブタン、イソブタン、n-ブテン及びイソブテン等が例示できる。

[0036] 以下、実施例により、さらに詳細に説明する。

## 実施例

[0037] メタロシリケート担体としてH型ZSM-5ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ) を用い、以下の調製方法により低級炭化水素芳香族化触媒（以下、触媒という）を作成した。

[0038] イオン交換水2000mlに所定量のモリブデン酸アンモニウム及び硝酸亜鉛を溶解させた水溶液に、HZSM5を400g加え、室温にて3時間攪拌し、HZSM5に亜鉛及びモリブデンを含浸担持した。得られた亜鉛／モリブデン担持HZSM5 ( $\text{Zn}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ ) を乾燥後、550℃で8時間焼成し、触媒粉末を得た。さらに、この触媒粉末に無機結合剤を加えてペレット状に押し出し成型、焼成を行い触媒とした。

[0039] 上記の方法で作製した触媒を、固定床流通式反応装置のインコネル800H接ガス部カロライジング処理製反応管（内径18mm）内に充填し、その反応管内の温度を800℃より高くし、圧力を0.3MPaに設定するとともに、メタンを含有した反応ガスを空間速度3000ml/g-MFI/hの流量で供給することにより、メタンを原料とした低級炭化水素芳香族化反応の触媒活性を調べた。触媒の評価は、流通させた低級炭化水素に対するベンゼンの収率で評価した。ベンゼンの収率を以下のように定義する。

$$\text{ベンゼン収率 (\%)} = \{ (\text{生成したベンゼン量 (mol)}) / (\text{メタン改質反応に供されたメタン量 (mol)}) \} \times 100$$



前記反応ガスを供給する前の触媒の前処理は、触媒を空気気流下 550℃まで昇温し、2時間維持した後、メタン20%：水素80%の前処理ガスに切り替えて、700℃まで昇温し、3時間維持した。その後、反応ガスに切り替えて所定の温度（780℃、800℃、又は820℃）まで昇温し触媒の評価を行った。

[0040] 触媒の再生工程では、同反応管の反応温度を反応時と同じに設定し、圧力を0.3MPaに設定し、水素ガスを空間速度3000ml/g-MFI/hの流量で供給した。

[0041] 水素、アルゴン、メタンの分析はTCD-GCで分析し、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素の分析はFID-GCで分析した。

[0042] 図1は、Zn/Mo-HZSM5触媒存在下で、CO<sub>2</sub>を添加せず、各温度条件780℃（比較例1）、800℃（比較例4）、820℃（比較例3）で触媒反応を連続して行った場合のベンゼン収率の時間変化を示す図である。また、図2は、Zn/Mo-HZSM5触媒存在下で、CO<sub>2</sub>を3%添加して、各温度条件780℃（比較例2）、800℃（比較例5）、820℃（実施例1）で触媒反応を連続して行った場合のベンゼン収率の時間変化を示す図である。

[0043] 以下に、比較例1～4及び実施例1、2の反応ガス及び反応条件を示す。

[0044] 比較例1では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積）に対して二酸化炭素の添加せずに反応温度780℃にて反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0045] 比較例2では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積）に対して二酸化炭素を3（体積）添加し、反応温度780℃にて反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

[0046] 比較例3では、反応時に前記反応ガスとして、メタン100（体積）に対して二酸化炭素を添加せずに反応温度820℃にて反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。

- [0047] 比較例 4 では、反応時に前記反応ガスとして、メタン 100（体積）に対して二酸化炭素を添加せずに反応温度 800℃にて反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。
- [0048] 比較例 5 では、反応時に前記反応ガスとして、メタン 100（体積）に対して二酸化炭素を 3（体積）添加し、反応温度 800℃にて反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。
- [0049] 実施例 1 では、反応時に前記反応ガスとして、メタン 100（体積）に対して二酸化炭素を 3（体積）添加し、反応温度 820℃にて反応を行い、前記分析結果の経時時間観察をした。
- [0050] 比較例 1 と比較例 2 を比べると、二酸化炭素を加えずに反応させた場合（図 1、比較例 1）は、反応時間が 7 時間たつと触媒活性を失っているのに対して、二酸化炭素を加えると（図 2、比較例 2）反応時間が 15 時間経過しても初期の最大ベンゼン収率を維持している。
- [0051] しかし、二酸化炭素を添加しない場合（図 1、比較例 1）の最大ベンゼン収率が 11%であるのに対して、二酸化炭素を添加した場合（図 2、比較例 2）は、8%と、最大ベンゼン収率が著しく減少する。
- [0052] つまり、反応温度が同じ場合、二酸化炭素を加えることにより、触媒が活性を維持する時間は長くなるが、ベンゼン生成率が減少してしまう。
- [0053] 一方、比較例 1 と比較例 3 を比べると、反応温度が 780℃（図 1、比較例 1）ではベンゼンの最大収率が 11%であるのに対して、800℃では（図 1、比較例 4）ベンゼンの最大収率 12%に向上する。さらに、反応温度を 820℃（図 1、比較例 3）とするとベンゼンの最大収率は 14%以上となり飛躍的に向上する。しかし、触媒活性を維持する時間が短くなり比較例 3 では、3 時間後にはほぼ触媒活性を失ってしまう。
- [0054] つまり、反応温度を高くすると、最大ベンゼン収率が向上するが、触媒の劣化する速度も速くなってしまう。
- [0055] そこで、図 2 に示す実施例 1 のように、反応温度が 820℃とし、CO<sub>2</sub>を添加して触媒反応を行うと、比較例 1 の条件で触媒反応を行った際の最大ベ

ンゼン収率以上の最大ベンゼン収率を示した。すなわち、高い活性を維持しながら触媒安定性も向上した。

[0056] 図2において、比較例2と比較例5を比べると、比較例5では、反応温度を800℃とすると、ベンゼン収率の向上がみられるものの、比較例2と比べてベンゼン収率の安定性の低下が著しい。

[0057] 実施例1では、他の比較例2、5と比べて触媒安定性は低下するものの、ベンゼン収率が飛躍的に向上している。したがって、触媒反応温度は、800℃より高い温度で反応させれば、ベンゼン収率が飛躍的に向上する効果を得ることができることが示唆される。

[0058] 次に、比較例1と実施例1の反応ガスと触媒の反応条件で、2時間触媒反応（反応工程）を行い、その後水素ガスで2時間再生反応（再生工程）を行うサイクルを繰り返した結果を図3に示す。なお、再生工程における反応はそれぞれの触媒反応工程の温度で行った。

[0059] 図3に示すように、実施例1の条件による芳香族炭化水素製造方法では、80時間後（触媒稼動時間40時間）以上でベンゼン収率が10%以上であり、高収率で極めて安定して芳香族化合物を生成できることがわかる。

[0060] 一方、比較例1の条件で芳香族炭化水素を製造する反応工程と前記反応で使用した触媒を再生する再生工程を繰り返した場合、およそ20時間で劣化の傾向がみられ、70時間後には最大時の60%程度までベンゼン収率が低下する。

[0061] 図1の比較例1と図2の実施例1のベンゼン最大収率を比較すると、どちらも12%程度である。しかし、触媒反応工程と再生工程を繰り返すと、実施例1の反応条件は比較例1と比べて、高いベンゼン収率（触媒活性）を維持しつつ、触媒安定性が向上していることがわかる。

[0062] なお、触媒反応工程において触媒の温度を測定し、温度変化に基づいて触媒反応工程と再生工程を切り替えてもよい。

[0063] 触媒反応工程では、低級炭化水素の芳香族化反応が吸熱反応であるため、反応時に触媒の温度が低下する。そして、触媒の劣化とともに低級炭化水素

の芳香族化反応活性も低下するため、触媒の温度変化を測定することにより触媒の劣化度合いを検出することができる。そこで、触媒の温度が上昇し始めた後に反応工程から再生工程に切り替えることで、より効率的に芳香族炭化水素を製造できるとともに触媒の劣化を防止することもできる。

[0064] さらに、触媒の温度が上昇してから再生工程に切り替えることで、再生工程で触媒温度を反応に必要な設定温度まで上昇させるためのエネルギーを節約することもできる。

[0065] また、触媒反応工程において、ベンゼン収率に基づいて、触媒反応工程と再生工程を切り替えてもよい。図2のベンゼン収率の変化において、ベンゼン収率が増加から減少に転じる時間より前に、触媒反応工程から再生工程に切り替えれば、難除去性コークの蓄積を防止できる。

[0066] さらに、HZSM5に担持する触媒金属の違いによる触媒活性の違いについて検討した。触媒として、Mo-HZSM5（実施例2）、Mg/Mo-HZSM5（実施例3）を用いて、反応温度820℃、圧力0.3MPa、メタン反応ガス空間速度3000ml/g-MFI/h、CO<sub>2</sub>を3%添加した反応条件で触媒反応を行った。

[0067] Mo-HZSM5触媒の製造方法は、実施例1と同様に、イオン交換水2000mlに所定量のモリブデン酸アンモニウムを溶解させた水溶液に、HZSM5を400g加え、室温にて3時間攪拌し、HZSM5にモリブデンを含浸担持する方法を用いた。

[0068] また、Mg/Mo-HZSM5触媒の製造方法も、実施例1に用いた触媒の製造方法と同様に、モリブデンイオンとマグネシウムイオンを含有する水溶液に、HZSM5を加え、HZSM5にMg及びモリブデンを含浸担持する方法を用いた。

[0069] 各触媒でのベンゼン収率の時間変化を図4に示す。図4に示すように、Zn/Mo-HZSM5（実施例1）、Mo-HZSM5（実施例2）、Mg/Mo-HZSM5（実施例3）どの触媒を用いても、10%を超える高いベンゼン収率を得ることができた。

- [0070]  $\text{Mo}-\text{HZSM5}$ （実施例2）を触媒として用いた場合の最大ベンゼン収率は11.6%であり、 $\text{Zn}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ を触媒として用いた場合よりも低いが、反応安定性が優れている。
- [0071] 一方、 $\text{Mg}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ （実施例3）を触媒として用いた場合の最大ベンゼン収率は10.8%であり、他の実施例と比較して最も低いが、反応安定性では最も優れている。反応安定性が向上すると、長期にわたって高ベンゼン収率の反応を行うことができるので好ましい。
- [0072] なお、 $\text{Mo}-\text{HZSM5}$ 、 $\text{Mg}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ のいずれを用いた場合においても、触媒反応工程と触媒再生工程を繰り返すことにより、 $\text{Zn}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ （図3、実施例1）と同様に長期にわたってベンゼン収率が高い状態で触媒反応を継続することができた。
- [0073] しかしながら、 $\text{Mg}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ を触媒として用いた場合、反応工程と再生行程を繰り返して反応する時間が80時間を超えると、他の触媒（実施例1、2）と比較して、ベンゼン収率の低下がみられることが実験で確認されている。すなわち、再生工程において、 $\text{Mg}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ では、十分な難除去性コークの析出が防止できないものと考えられる。したがって、図4に示すように、初期において同じ程度の触媒活性を有していても、難除去性コークの析出を防止できるという点では、 $\text{Mo}-\text{HZSM5}$ と $\text{Zn}/\text{Mo}-\text{HZSM5}$ がより好ましい触媒といえる。
- [0074] 以上のように、本発明に係る低級炭化水素芳香族化触媒を用いた芳香族炭化水素及び水素製造方法によれば、高収率でベンゼン等の芳香族炭化水素を生成することができる。すなわち、反応温度を800℃より高くし、 $\text{CO}_2$ 又は $\text{CO}$ を添加することにより、ベンゼン等の最大収率の低下を抑え、実用上十分な収率を得るとともに、触媒活性を長期にわたって維持することができる。
- [0075] すなわち、触媒反応温度を800℃より高くすることにより、ベンゼン収率を飛躍的に向上させ、 $\text{CO}_2$ を添加することにより、難除去性コークの蓄積を抑えることができる。 $\text{CO}_2$ は、芳香族化反応の抑制効果があるので、 $\text{CO}_2$

添加量を減少させると、ベンゼン収率（触媒活性）を向上させることができるが、本発明のように長期間にわたり触媒反応と触媒再生反応を繰り返すことが難しくなる。

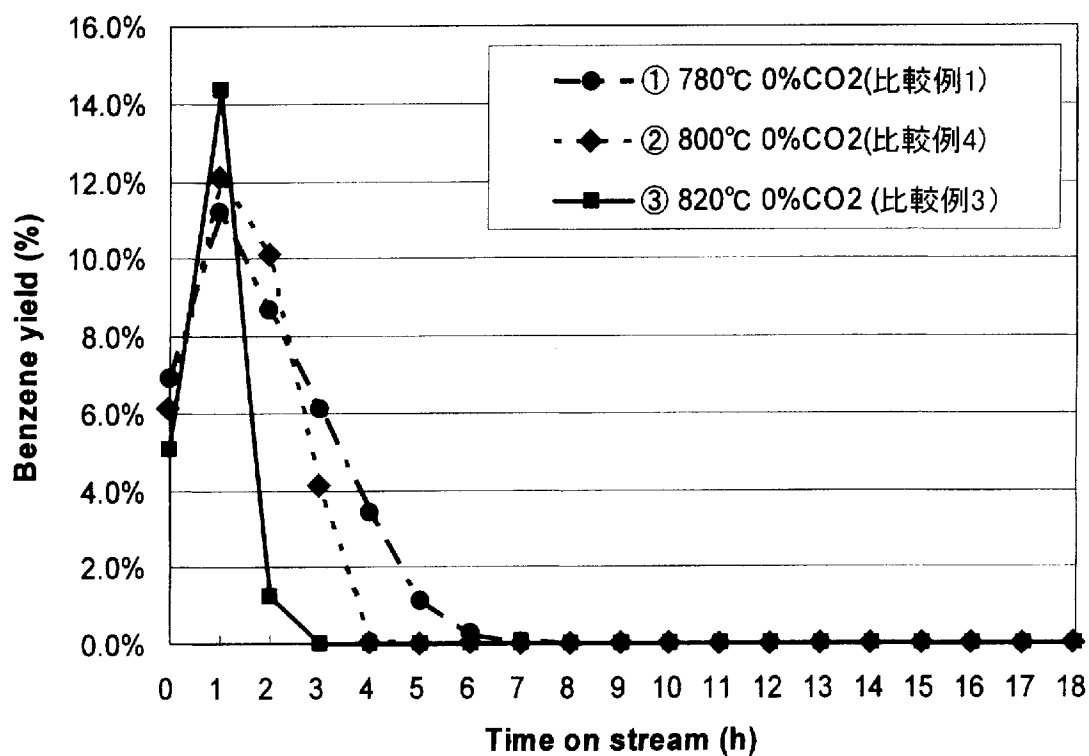
[0076] 特に、触媒反応工程と触媒再生工程を繰り返すプロセスでは、初期の反応収率が重要となるので、本発明の芳香族炭化水素製造方法によれば、高いベンゼン収率を得るとともに、再生除去が難しい析出炭素の生成を抑え、触媒反応と再生反応を繰り返しても長期にわたり高い触媒活性を維持することができる。

[0077] なお、本発明は、実施例に限定されるものではなく、二酸化炭素の代わりに一酸化炭素を添加してもよい。その他、反応ガスの流速等の反応条件及び使用する触媒（担持する金属の種類や担持量）等は適宜選択可能である。

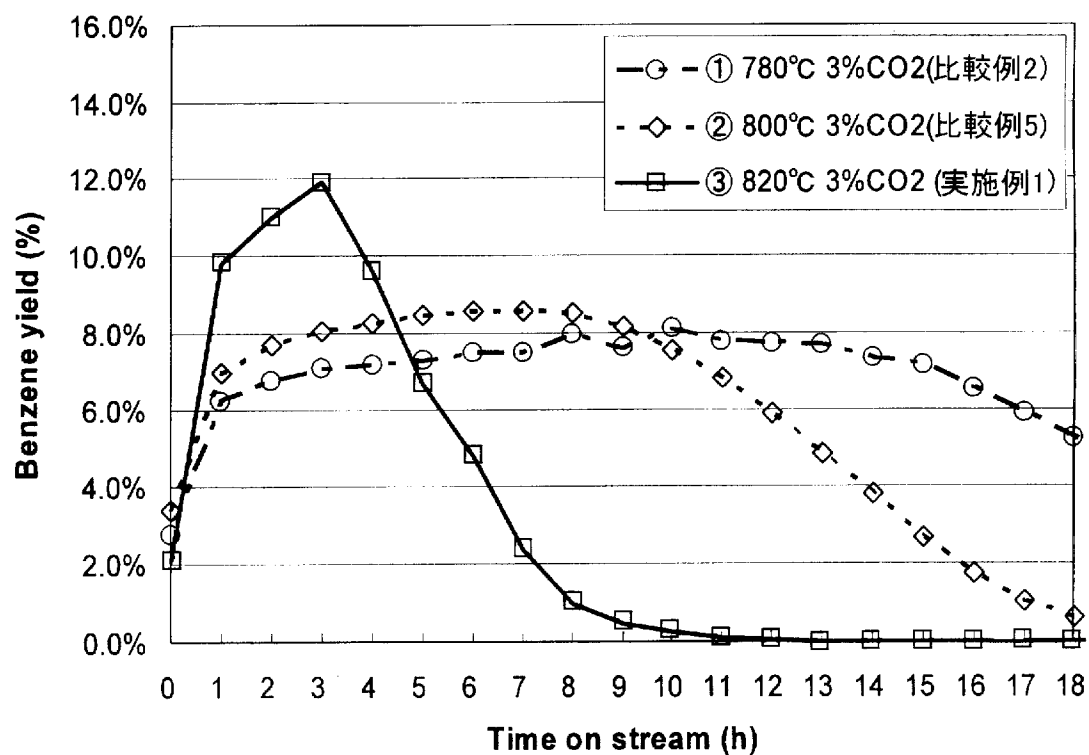
## 請求の範囲

- [請求項1] 低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、  
前記反応工程において、  
前記低級炭化水素に二酸化炭素又は一酸化炭素を添加し、  
反応温度を800℃より高くすること  
ことを特徴とする芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項2] 前記触媒は、モリブデンを担持したメタロシリケートであることを特徴とする請求項1に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項3] 前記触媒は、亜鉛を担持したメタロシリケートであることを特徴とする請求項2に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項4] 前記触媒は、マグネシウムを担持したメタロシリケートであることを特徴とする請求項2に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項5] 前記反応工程において、前記触媒温度の変化に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替える  
ことを特徴とする請求項1から請求項4のうちいずれか1項に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項6] 前記反応工程において、前記反応工程で生成されるベンゼンの収率に基づいて、前記反応工程から前記再生工程に切り替える  
ことを特徴とする請求項1から請求項4のうちいずれか1項に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項7] 前記二酸化炭素又は一酸化炭素の添加量は、前記低級炭化水素の体積あたり0.01%～30%である  
ことを特徴とする請求項1から請求項6のうちいずれか1項に記載の芳香族炭化水素製造方法。

[図1]

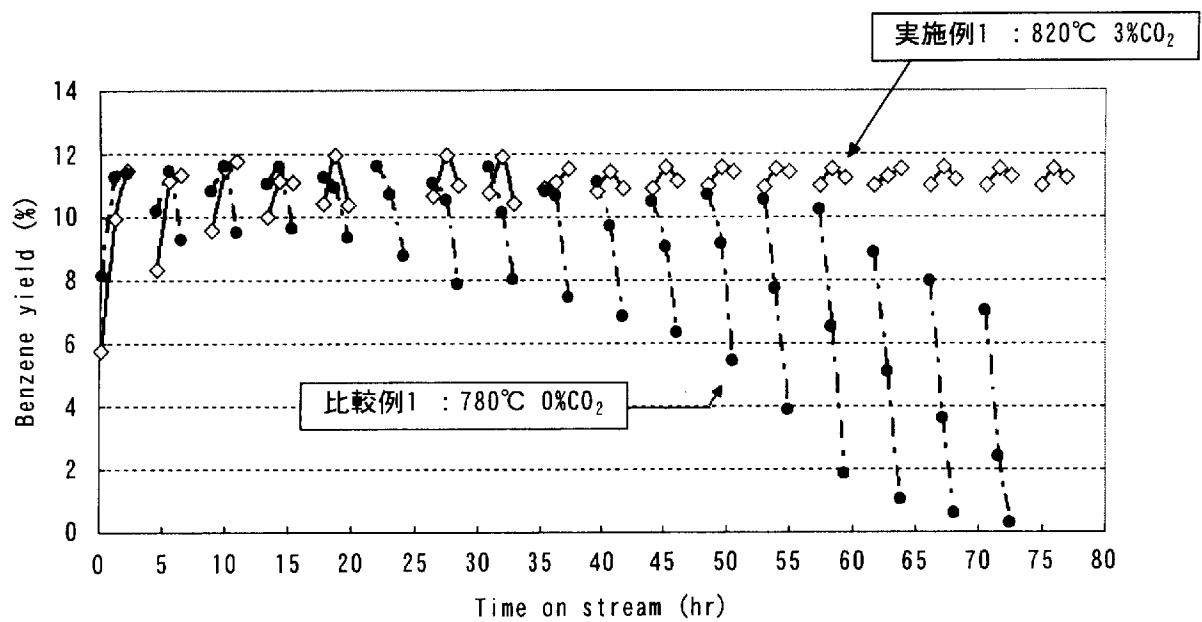


[図2]

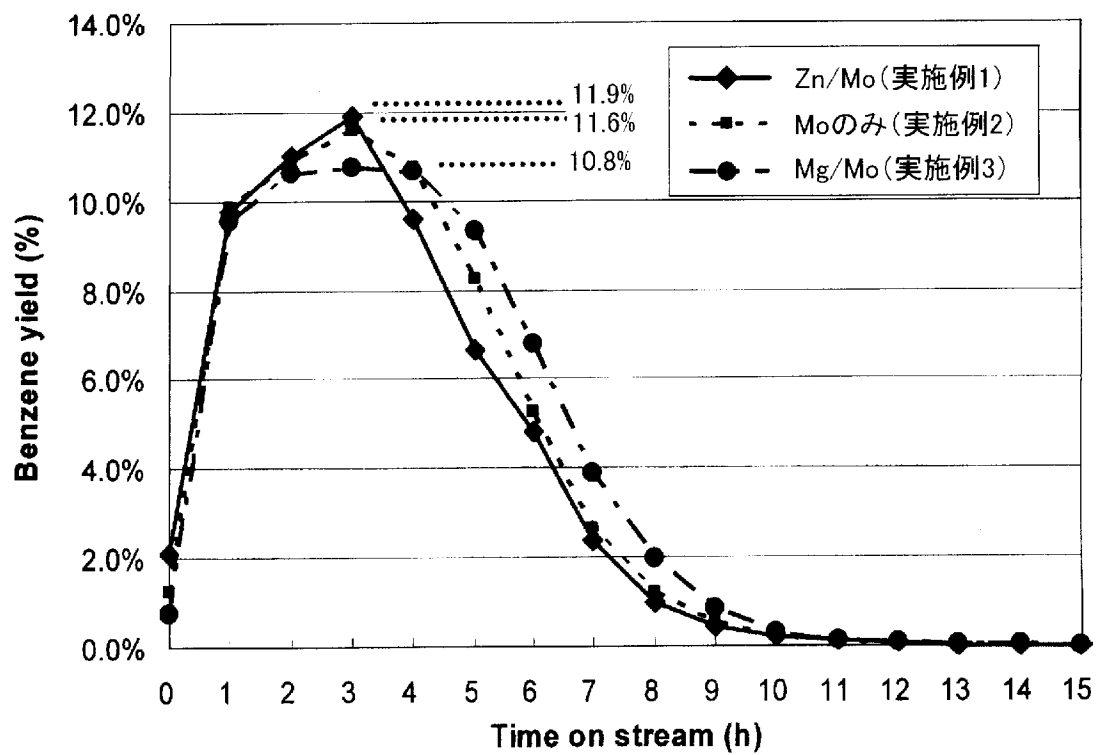




[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050379

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J38/10(2006.01)i, C07C15/04(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, B01J38/10, C07C15/04, 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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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

CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y<br>A | JP 2008-266244 A (Mitsubishi Chemical Corp.),<br>06 November 2008 (06.11.2008),<br>examples; paragraph [0031]<br>(Family: none)                                    | 1, 2, 7<br>6<br>3-5   |
| Y<br>A      | JP 2003-26613 A (National Institute of<br>Advanced Industrial Science and Technology),<br>29 January 2003 (29.01.2003),<br>examples; fig. 1 to 5<br>(Family: none) | 6<br>1-5, 7           |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 February, 2010 (10.02.10)

Date of mailing of the international search report

23 February, 2010 (23.02.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J38/10(2006.01)i, C07C15/04(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 (I P C))

Int.Cl. C07C2/76, B01J29/48, B01J38/10, C07C15/04, 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号      |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X<br>Y<br>A     | JP 2008-266244 A (三菱化学株式会社) 2008. 11. 06, 実施例、【0 0 3 1】段落 (ファミリーなし)   | 1, 2, 7<br>6<br>3-5 |
| Y<br>A          | JP 2003-26613 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 01. 29, 実施例、図 1 ~ 5 (ファミリーなし) | 6<br>1-5, 7         |

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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)

藤森 知郎

4 H

9 3 5 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3