

(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 2010/092849 A1

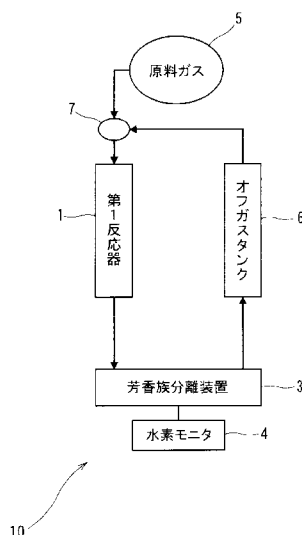
- (51) 国際特許分類:
C07C 2/76 (2006.01) B01J 38/10 (2006.01)
B01J 29/48 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
B01J 29/90 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050377
- (22) 国際出願日: 2010 年 1 月 15 日(15.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-029702 2009 年 2 月 12 日(12.02.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社明電舎(MEIDENSHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 裕治 (OGAWA, Yuji). 馬 洪涛(MA, Hongtao).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外(HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AROMATIC HYDROCARBON AND APPARATUS FOR PRODUCING AROMATIC HYDROCARBON

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素製造方法及び芳香族炭化水素製造装置

[図1]



- 5 STARTING MATERIAL GAS
1 FIRST REACTOR
6 OFF-GAS TANK
3 AROMATIC SUBSTANCE REMOVING UNIT
4 HYDROGEN MONITOR

(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 economically regenerating the catalyst and 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. Also specifically disclosed is an apparatus for producing an aromatic hydrocarbon. The off-gas, which is a gas obtained by removing the aromatic hydrocarbon produced in the reaction step from the gas discharged after the reaction step, is used as a regeneration gas for the regeneration step.

(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、経済的に触媒を再生させ、かつ、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方法、及び芳香族炭化水素製造装置である。反応工程を経た排出ガスから、反応工程で生成した芳香族炭化水素を除去したガスであるオフガスを再生工程の再生ガスとして供する。

WO 2010/092849 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

芳香族炭化水素製造方法及び芳香族炭化水素製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、メタン、エタン、プロパン等の低級炭化水素からベンゼン等の芳香族化合物と水素を効率的に製造する方法に関するものである。特に、触媒を用いて低級炭化水素からベンゼン等の芳香族化合物を効率的に生産する方法に係る。

背景技術

[0002] 従来、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物は主にナフサから製造されている。また、ナフタレン類の製造方法としては石炭などの溶剤抽出法、天然ガスやアセチレンなどのガス熱分解法などの非触媒方法が採られている。

[0003] しかし、これら従来法ではベンゼン及びナフタレン類は石炭やアセチレンなどの原料に対して数パーセントしか得られず、また副生芳香族化合物や炭化水素、タールや非溶解性の炭素残留物が多く、問題点を有している。また、石炭などの溶剤抽出法では多量の有機溶剤を必要とする難点もある。

[0004] 一方、低級炭化水素、特にメタンからベンゼン及びナフタレン等の芳香族炭化水素と水素を製造する方法としては、触媒の存在下、酸素あるいは酸化剤の非存在下にメタンを反応させる方法が知られている（例えば、非特許文献1）。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。しかし、触媒を使用した場合には、炭素析出による触媒活性の著しい低下やメタン転化率が低いという解決すべき問題を有している。

[0005] 上記問題の解決策として、特許文献1では、メタンやエタン等の低級炭化水素から芳香族化合物と水素を製造する方法において、反応させる気体にCO₂又はCOを添加することで副反応の炭素析出を抑制し、長時間安定的にベンゼン等の芳香族炭化水素を製造している。反応による触媒活性の低下を低

減している。そして、特許文献2では、原料ガスに水素を添加することにより長期間安定して触媒反応を行っている。また、特許文献3では、低級炭化水素から芳香族炭化水素を生成する接触反応と、劣化した触媒を再生する触媒再生反応を交互に繰り返すことにより、安定的に芳香族炭化水素と水素を製造している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-334152号公報

特許文献2：特開2004-269398号公報

特許文献3：特許第3985038号公報

非特許文献

[0007] 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

[0008] 特許文献1に記載の方法では、添加する炭酸ガス等の濃度が低いと芳香族炭化水素の収率は高いが、コーキングによる触媒活性の劣化が激しいため運転可能時間が極めて短くなる。また、添加する炭酸ガスの濃度を高くすれば、コーキングが抑制でき、運転可能時間も長くなるものの、過剰な炭酸ガスと原料のメタンによって発生する水素によって芳香族化反応が阻害され、芳香族炭化水素の収率が大きく低下するという問題がある。

[0009] また、特許文献3では、再生ガスとして水素を使用している。触媒反応で生成したガスから回収した水素を再生ガスとして使用しているが、再生には高濃度の水素を使用するため、新たに系外から水素ガスを補充しなければならず経済的に不利であった。

[0010] したがって、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、経済的に触媒を再生させ、かつ芳香族炭化水

素の収率を高く維持し、長時間芳香族炭化水素を製造することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0011] 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、前記反応工程を経た排出ガスから、前記反応工程で生成した芳香族炭化水素を除去したガスであるオフガスを前記再生工程の再生ガスとして前記再生工程に供したことを特徴とする。
- [0012] そして、上記芳香族炭化水素製造方法において、前記オフガスの水素濃度に基づいて、反応工程から再生工程へと切り替えてもよい。
- [0013] また、上記芳香族炭化水素製造方法において、前記オフガスの水素濃度が15%以上の状態で、反応工程から再生工程へと切り替えるとよい。
- [0014] 上記目的を達成する本発明の芳香族炭化水素製造装置は、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反応器と、前記反応器から排出されるガスから、前記反応工程で生成した芳香族炭化水素を分離する芳香族炭化水素分離手段を備え、前記反応工程を経た排出ガスから、前記反応工程で生成した芳香族炭化水素を除去したガスであるオフガスを前記再生工程の再生ガスとして供したことを特徴とする。
- [0015] さらに、上記芳香族炭化水素製造装置において、前記反応器を複数備え、少なくとも一つの反応器で前記反応工程を行い、他の反応器に、該反応工程のオフガスを供給し、前記再生工程を行うとよい。

発明の効果

- [0016] 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、経済的に触媒を再生させ、かつ高い芳香族炭化水素収率を維持し、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

[0017] [図1]本発明の第1実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置の模式図。

[図2]本発明の第1実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置で触媒反応と再生反応を繰り返したときのベンゼン収率の時間変化を示す図。

[図3]本発明の第1実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置での芳香族炭化水素製造時、第1反応器1のオフガスの水素濃度の時間変化を示す図。

[図4]本発明の比較例である芳香族炭化水素製造装置の模式図。

[図5]本発明の比較例である芳香族炭化水素製造装置で、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6]本発明の比較例である芳香族炭化水素製造装置で、触媒反応を連続して行った場合、第1反応器1のオフガスの水素濃度の時間変化を示す図。

[図7] (a) 本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置の模式図（第1反応器が触媒反応を行っている場合）、(b) 本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置の模式図（第1反応器が触媒再生反応を行っている場合）。

[図8]本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置で触媒反応と再生反応を繰り返したときの第1反応器でのベンゼン収率の時間変化を示す図。

[図9]本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置で触媒反応と再生反応を繰り返したときの第2反応器でのベンゼン収率の時間変化を示す図。

[図10]本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置での芳香族炭化水素製造時、第1反応器1のオフガスの水素濃度の時間変化を示す図。

発明を実施するための形態

[0018] 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、反応時に過剰とにならない量の炭酸ガスを添加し、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。

[0019] 特に、触媒反応後のガスから生成した芳香族炭化水素を分離したガス（以下、オフガスとする）を再生工程に供することを特徴としている。

[0020] 上記触媒反応後のガスを再生ガスとして再生工程で使用するにより、

触媒反応層を複数段（例えば、 m 段： m は整数）備え、 n 段目（ n は整数、 $n < m$ ）で触媒反応を行い、 n 段目で排出されるガスを $n + 1$ 段目の再生ガスとして再生反応を行うことが可能となる。

[0021] すなわち、反応時に過剰とにならない量の炭酸ガスを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、触媒反応と再生反応を連続的に行うことが可能となる。そして、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。

[0022] 本発明で使用するゼオライト系触媒は、触媒活性を有するゼオライト触媒であれば特に限定されず、例えば、モルデナイト、エリオナイト、フェリエライト、モービル社から市販されている「ZSM-5」、「ZSM-4」、「ZSM-8」、「ZSM-11」、「ZSM-12」、「ZSM-20」、「ZSM-40」、「ZSM-35」、「ZSM-48」等のゼオライト系触媒が使用できる。また、「MCM-41」、「MCM-48」、「MCM-50」、「FSM-16」、「M41S」等の所謂メソポーラスゼオライト等の結晶性アルミノシリケート、あるいはポロシリケート、ガロシリケート、フェロアルミノシリケート、チタノシリケート等の異元素含有ゼオライト等、公知のゼオライト系触媒が使用できる。これらゼオライト系触媒の中で、オレフィンの水和反応に適しているのは、ペンタシル構造を有する結晶性アルミノシリケート、ガロシリケートである。

[0023] ゼオライト系触媒は、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、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、ゼオライト系触媒が、Ti、Zr、Hf、Cr、Mo、W、Th、Cu、Ag等を適量含有していてもよい。

[0024] ゼオライト系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いれればよい。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。

[0025] ゼオライト系触媒は、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。

[0026] なお、本発明において、低級炭化水素とは、少なくとも50%、好ましくは70%以上の重量%のメタンを含有し、その他炭素数が2～6の飽和及び不飽和炭化水素が含まれているものを意味する。これら炭素数が2～6の飽和及び不飽和炭化水素の例としては、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。

[0027] 本発明の低級炭化水素から芳香族炭化水素と水素を製造する方法における、低級炭化水素芳香族化反応は、回分式あるいは流通式の反応形式で実施され得る。特に、固定床、移動床又は、流動床等の流通式の反応形式で実施することが好ましい。

[0028] 反応温度は、300℃～900℃、好ましくは450℃～800℃であればよく、反応圧力は、0.01MPa～1MPa、好ましくは0.1MPa～0.7MPaが好ましい。

[0029] (第1実施形態)

[0030] ここで、本発明の第1実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置について図1を参照して説明する。図1に示すように、本発明の第1実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置10は、第1反応器1、芳香族分離装置3、水素モニタ4、オフガスタンク6、原料ガスタンク5、バルブ7より構成される。

[0031] 第1反応器1には、低級炭化水素を芳香族化させる触媒が充填される。第1反応器1に、原料ガスタンク5から原料ガス（例えば、メタン）が供給され、この原料ガスが触媒と接触反応することで、芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン）及び水素が製造される。

[0032] 芳香族分離装置3は、第1反応器1から排出される触媒反応後のガスが供給され、供給されたガスから第1反応器1で生成した芳香族化合物を分離する。

- [0033] 芳香族分離装置 3 の芳香族分離手段としては、ガスを冷却することにより芳香族類を液体又は固体として回収する冷却分離手段、吸収液にガスを通気することにより有機成分を回収する手段、分離膜を使用する手段などが考えられ、適用できる。
- [0034] 水素モニタ 4 は、芳香族分離装置 3 でオフガス中の水素濃度を検出する。
- [0035] また、オフガスタンク 6 から第 1 反応器 1 のオフガスが供給され、第 1 反応器 1 内の触媒の再生反応も行われる。
- [0036] 本発明の第 1 実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置 10 で触媒反応を行い、芳香族炭化水素を製造する方法について説明する。
- [0037] 第 1 反応器 1 に原料ガスタンク 5 より原料ガス（例えば、メタン含有ガス）を供給するようにバルブ 7 を切り替えると、第 1 反応器 1 においてメタンが触媒と接触反応し、芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン）及び水素が生成される。
- [0038] 生成したベンゼン及び水素（反応しなかった、メタン及び反応ガス中のアルゴン等を含む）は、芳香族分離装置 3 に送られ、芳香族分離装置 3 で芳香族炭化水素が分離除去される。そして、反応後排出ガスから芳香族炭化水素を除去したガス（オフガス）は、オフガスタンク 6 に貯蔵される。
- [0039] このとき、芳香族分離装置 3 には、水素モニタ 4 が備えられ、オフガスの水素濃度を測定する。後に詳細に説明するが、前記水素濃度は、第 1 反応器 1 での触媒反応と再生反応を切り替える目安となる。
- [0040] 次に、本発明の第 1 実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置 10 で、再生反応を行う方法を説明する。
- [0041] 第 1 反応器 1 にオフガスタンク 6 のオフガスが供給されるようにバルブ 7 を切り替えると、オフガス中の水素により第 1 反応器 1 内に充填された触媒が再生される。
- [0042] 触媒が再生されると、再び、第 1 反応装置 1 に原料ガスが供給されるようにバルブ 7 を切り替え、触媒反応を行う。
- [0043] このように、触媒反応と再生反応を繰り返すことにより、高収率で長時間

の芳香族炭化水素製造を行うことができる。

[0044] 以下、本発明の第1実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置について、実施例をあげて詳細に説明する。

[0045] 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。

[0046] イオン交換水2000mlに所定量（モリブデンと亜鉛のモル濃度の比が10:3）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、シラン処理後のHZSM-5を400g加え、室温にて3時間攪拌し、HZSM-5に亜鉛及びモリブデンを含浸担持した。

[0047] 得られた亜鉛／モリブデン担持ZSM-5 (Zn (1.23wt%) / Mo (6wt%) / HZSM-5) 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85に対して無機結合剤を15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。

[0048] 得られた触媒を図1の反応装置10の第1反応器1に充填し、低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する試験を行った。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。

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

各試験において共通の反応条件を以下に示す。

反応温度：780℃

圧力：0.15MPa

重量時間空間速度 (WHSV)：3000ml / g-MFI / h

反応ガスの組成：メタン (89%)、アルゴン (9.9%)、二酸化炭素 (1.1%)

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、前記反応ガスに切り替えて所定の温度（780℃）まで昇温し触媒の評価を行った。

[0049] 分析は、水素、アルゴン、メタンは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はFID-GCで分析した。

[0050] 図2、3に、芳香族炭化水素製造装置10で、触媒反応を2時間行い、その後2時間触媒を再生させる反応を行うサイクルを繰り返すことで芳香族炭化水素の製造と触媒の再生を行ったときのベンゼン収率及び水素濃度の分析結果を示す。

[0051] 図2に示すように、オフガスにより触媒の再生が可能であり、長時間触媒を使用できることが確認できた。

[0052] 図3の結果より、触媒反応を行うことにより、第1反応器1のオフガスの水素濃度は低下することがわかる。そして、再生反応後は前記水素濃度が向上することも確認できる。

[0053] なお、上記実施例において、反応時における第1反応器1のオフガスの水素濃度は、15%以上25%以下の範囲で推移している。よって、一定時間おきに触媒反応から再生反応に切り替えるかわりに、前記水素濃度が15%以下とならないように水素濃度を監視しながら、触媒反応から再生反応に切り替える制御を行うことができる。

[0054] そこで、比較例として図4に示す芳香族炭化水素製造装置11で低級炭化水素芳香族化反応を行い、オフガス中の水素濃度と触媒の劣化について検討した。図4の芳香族炭化水素製造装置11において、図1に示した芳香族炭化水素製造装置10と同一のものについては同一符号を付しその詳細な説明は省略する。

[0055] 図5は、再生反応を行わず、連続して低級炭化水素を触媒と接触反応させたときのベンゼン収率の経時変化を示している。また、図6は、再生反応を行わず、連続して低級炭化水素を触媒と接触反応させたときのオフガス中の水素濃度の経時変化を示している。

[0056] 図5、図6を比較すると、ベンゼン収率とオフガス中の水素濃度には相関関係がある。ベンゼンの収率が低下することは、触媒の劣化が進んでいることを示している。特に、水素ガス濃度が15%以下であるとベンゼンの収率も低く、触媒の劣化が進み、除去できないコーキング部分が発生する。

[0057] (第2実施形態)

図7に、本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置を示す。図1の芳香族炭化水素製造装置10と同一のものについては、同一の符号を付し詳細な説明は省略する。

[0058] 本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置12は、第1反応器1と第2反応器2を備えることを特徴としている。反応器を2つ備えることにより、一方の反応器で排出される反応後のガスを他方の反応器の再生ガスとして供給することができる。

[0059] 本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置12の芳香族炭化水素の製造方法について説明する。

[0060] 図7(a)に示すように、第1反応器1で触媒反応を行うとする。

[0061] 原料ガスタンク5から原料ガスが第1反応器1に供給されるようにバルブ8を切り替え、第2反応器2で排出される再生反応後のガスが系外に排出されるようにバルブ9を切り替える。

[0062] 第1反応器1には、低級炭化水素芳香族化触媒が充填され、供給された反応ガス(低級炭化水素)からベンゼン等の芳香族化合物が製造される。

[0063] 第1反応器1からの排出ガスは、芳香族分離装置3に送られ、第1反応器1で生成した芳香族化合物が芳香族分離装置3で分離除去される。

[0064] そして、芳香族分離装置3から排出されるガス(オフガス)は、第2反応器2に供給される。第2反応器2では、前記オフガスに含まれる水素により、第2反応器2に充填されている低級炭化水素芳香族化触媒の再生が行われる。

[0065] 第1反応器1での芳香族炭化水素製造反応後は、第1反応器1内の触媒の再生反応が行われる。第1反応器1内の触媒の再生反応について、図7(b

）参照して説明する。

[0066] 図7（b）のように、原料ガスタンク5から原料ガスが第2反応器2に供給されるようにバルブ9を切り替え、第1反応器1で排出される再生反応後のガスが系外に排出されるようにバルブ8を切り替える。

[0067] 第2反応器2には、低級炭化水素芳香族化触媒が充填されており、供給された低級炭化水素からベンゼン等の芳香族化合物が製造される。そして、第2反応器2からの排出ガスは、芳香族分離装置3に送られ、第2反応器2で生成した芳香族化合物が芳香族分離装置3で分離除去される。

[0068] 芳香族分離装置3から排出されるガス（オフガス）は、第1反応器1に供給される。第1反応器1では、前記オフガスに含まれる水素により、第1反応器1内に充填されている低級炭化水素芳香族化触媒の再生が行われる。

[0069] このように、2つの反応器を連結し、それぞれ交互に原料ガスと再生ガスを流通させると、芳香族炭化水素製造装置12としては連続的にベンゼン等の芳香族炭化水素を効率よく製造することができる。さらに、反応器は2つ以上備えてもよく、特別な再生ガスを使用することなく、触媒反応のオフガスで他の反応器の触媒を再生させながら反応を行うことができるので経済的な製造装置が実現する。

[0070] 本発明の第2実施形態に係る芳香族炭化水素製造装置12について、具体的に実施例をあげて説明する。

[0071] 触媒の調製条件及び、反応条件、分析方法等は、第1実施形態の実施例と同様であるので、説明を省略する。

[0072] 低級炭化水素芳香族化触媒を図7に示す第1反応器1及び第2反応器2に充填し、芳香族炭化水素製造反応を行った。

[0073] 図8～図10に、芳香族炭化水素製造装置12で、芳香族炭化水素を製造したときのベンゼン収率及び水素濃度の分析結果を示す。

[0074] 図8、図9を比較すると、第1反応器1と第2反応器2で交互に触媒反応と再生反応を繰り返すことにより、触媒活性を維持しつつ連続的に芳香族炭化水素を製造できることがわかる。

- [0075] そして、図 10 に示すように、第 1 反応器 1 のオフガス中の水素濃度は、実施例 1 と同様に 15% 以上 25% 以下であった。
- [0076] 図 4 ～図 6 を参照して説明した比較例に述べたように、オフガス中の水素濃度が 15% 以下であるとベンゼンの収率も低く、触媒の劣化が進み、除去できないコーキング部分が発生する。
- [0077] また、本発明の第 1、第 2 実施形態では、再生ガスとして、オフガスを使用しており、オフガス中の水素濃度が低下すれば、再生能力が低下することは明白である。
- [0078] 以上、2 つの理由により反応工程から再生工程へ切り替える基準としては、水素濃度が 15% 以上であることが好ましい。すなわち、水素濃度 15% 未満であると、触媒の劣化が進行しすぎ、さらに、再生に供される再生ガス中の水素濃度も低く、再生反応を繰り返すことが困難となる。
- [0079] なお、本発明は、実施例に限定されるものではなく、反応条件及び触媒（担持する金属の種類や担持量）等は適宜選択可能である。

符号の説明

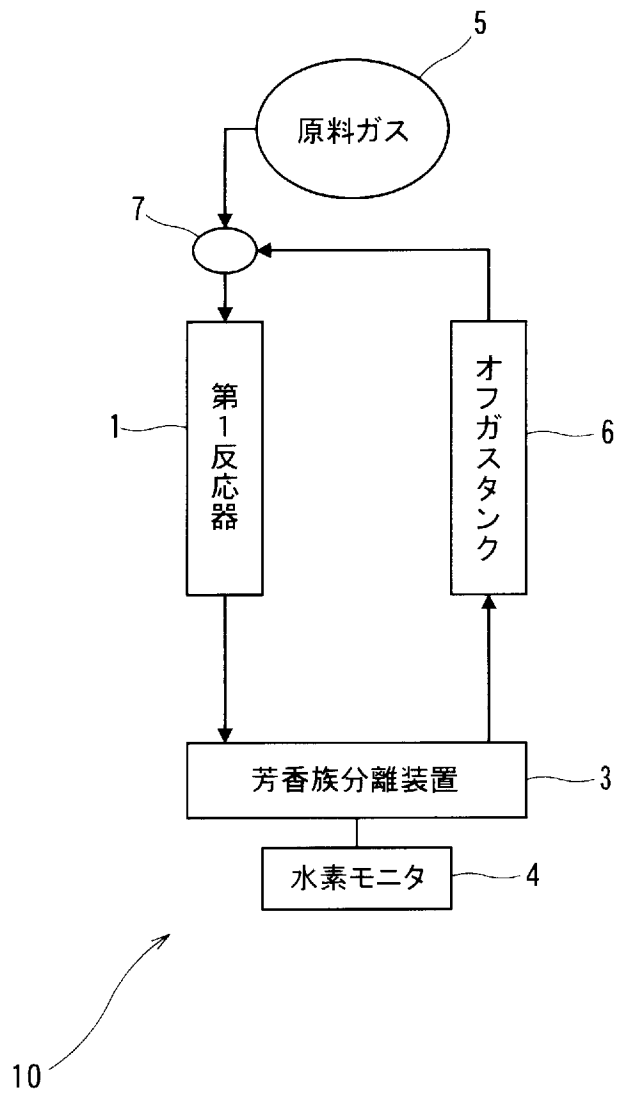
- [0080] 1…第 1 反応器
2…第 2 反応器
3…芳香族分離装置
4…水素モニタ
10、11、12…芳香族炭化水素製造装置

請求の範囲

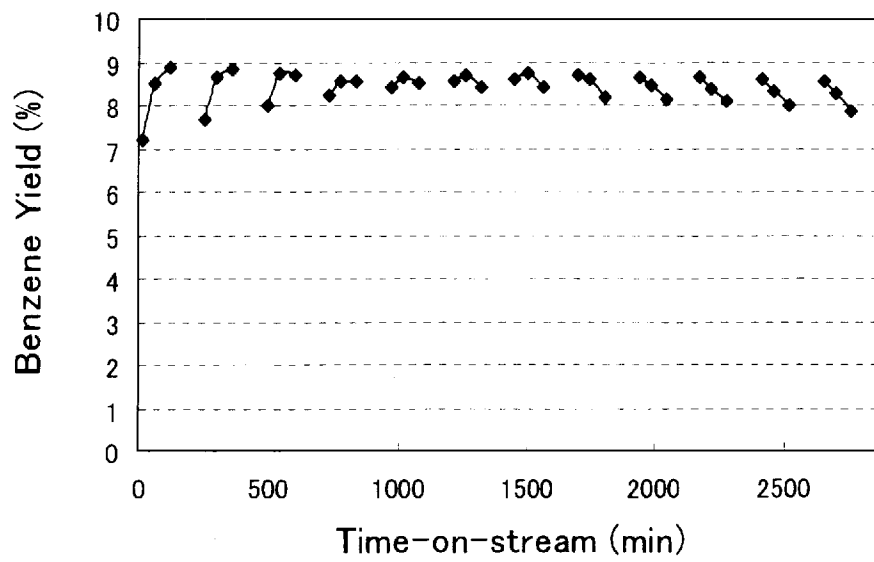
- [請求項1] 低級炭化水素を触媒と接触反応させて芳香族炭化水素を得る反応工程と、前記反応工程で使用された触媒を再生する再生工程を繰り返すことにより芳香族炭化水素を製造する方法において、
前記反応工程を経た排出ガスから、前記反応工程で生成した芳香族炭化水素を除去したガスであるオフガスを前記再生工程の再生ガスとして前記再生工程に供した
ことを特徴とする芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項2] 前記オフガスの水素濃度に基づいて、反応工程から再生工程へと切り替える
ことを特徴とする請求項1に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項3] 前記オフガスの水素濃度が15%以上の状態で、反応工程から再生工程へと切り替える
ことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の芳香族炭化水素製造方法。
- [請求項4] 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反応器と、
前記反応器から排出されるガスから、前記反応工程で生成した芳香族炭化水素を分離する芳香族炭化水素分離手段を備え、
前記反応工程を経た排出ガスから、前記反応工程で生成した芳香族炭化水素を除去したガスであるオフガスを前記再生工程の再生ガスとして供した
ことを特徴とする芳香族炭化水素製造装置。
- [請求項5] 前記反応器を複数備え、
少なくとも一つの反応器で前記反応工程を行い、
他の反応器に、該反応工程のオフガスを供給し、前記再生工程を行う

ことを特徴とする請求項 4 に記載の芳香族炭化水素製造装置。

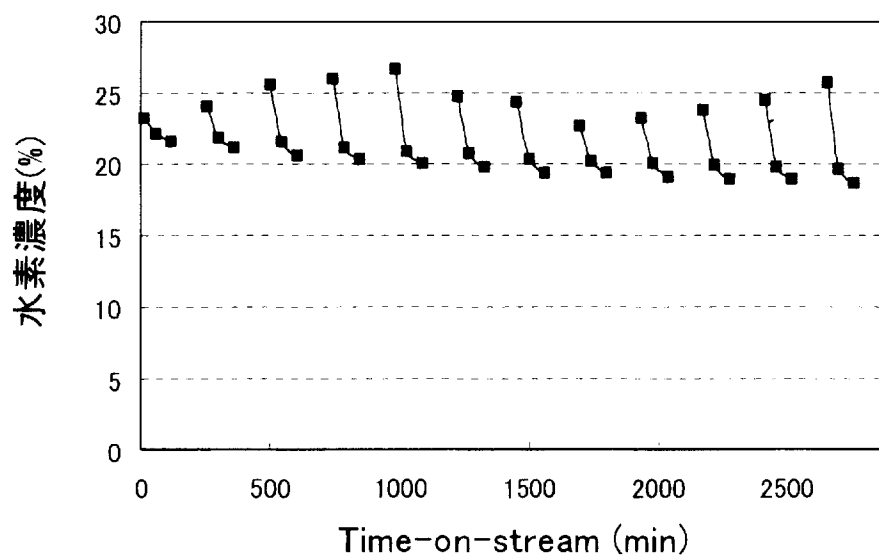
[図1]



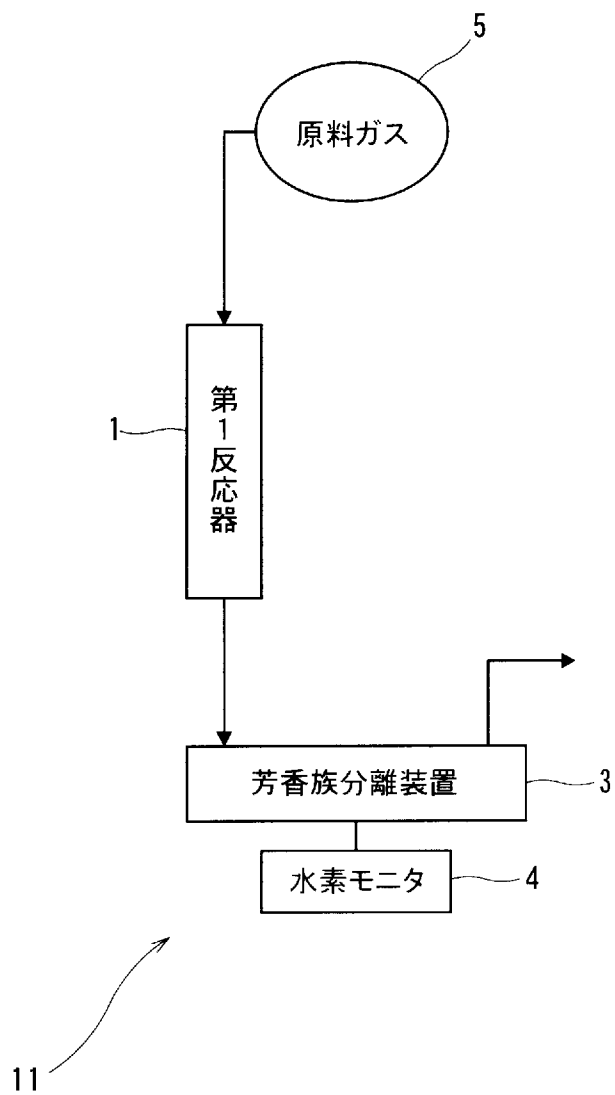
[図2]



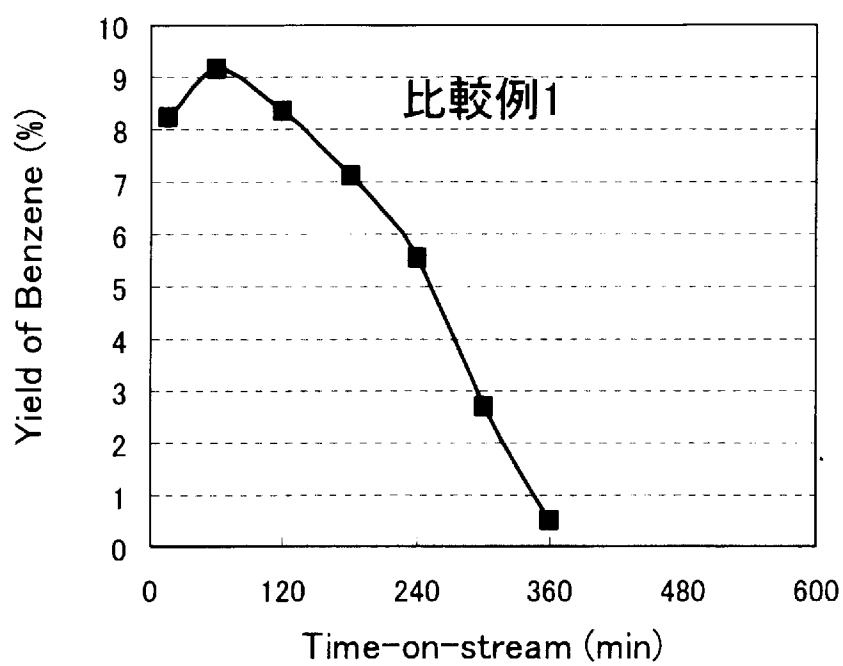
[図3]



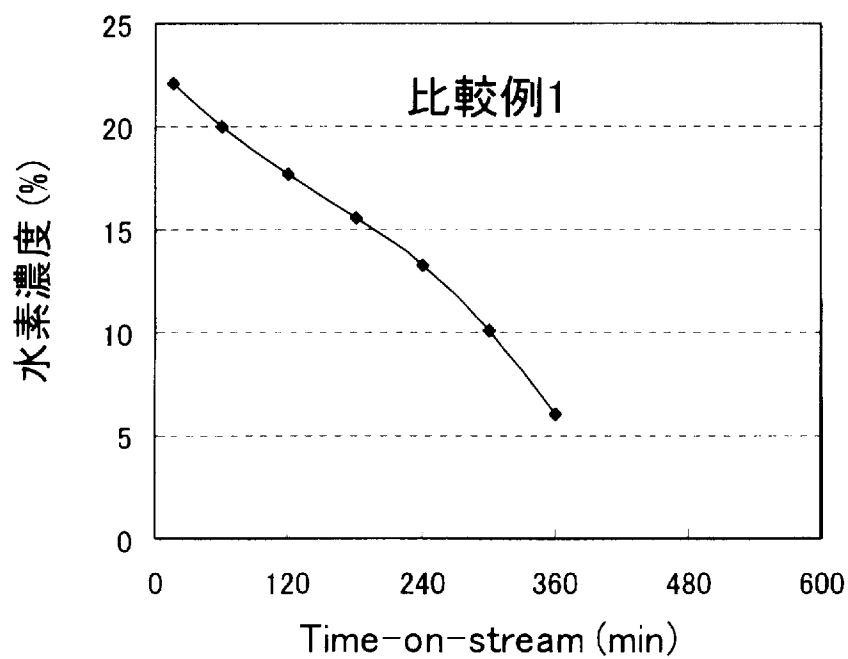
[図4]



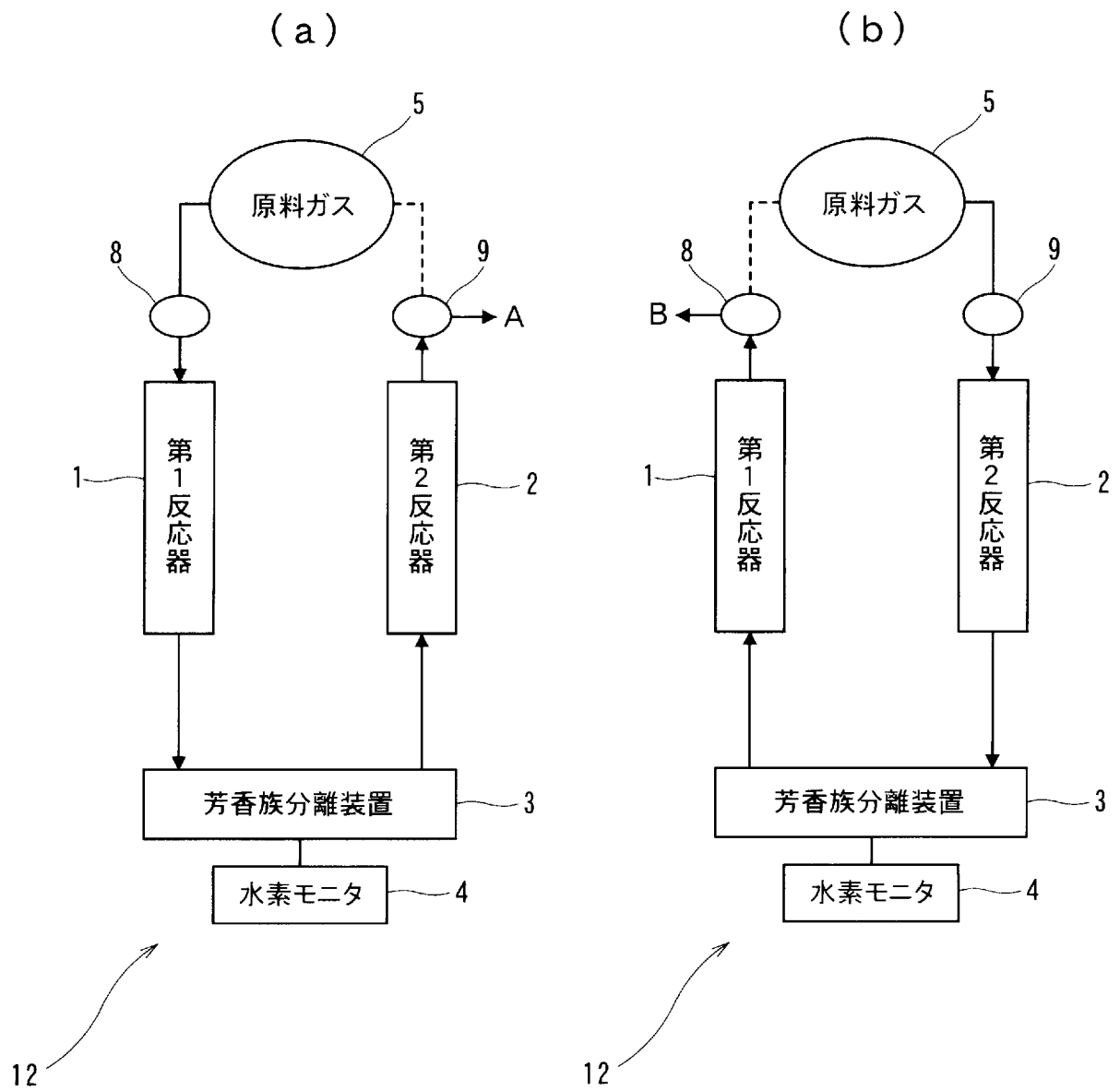
[図5]



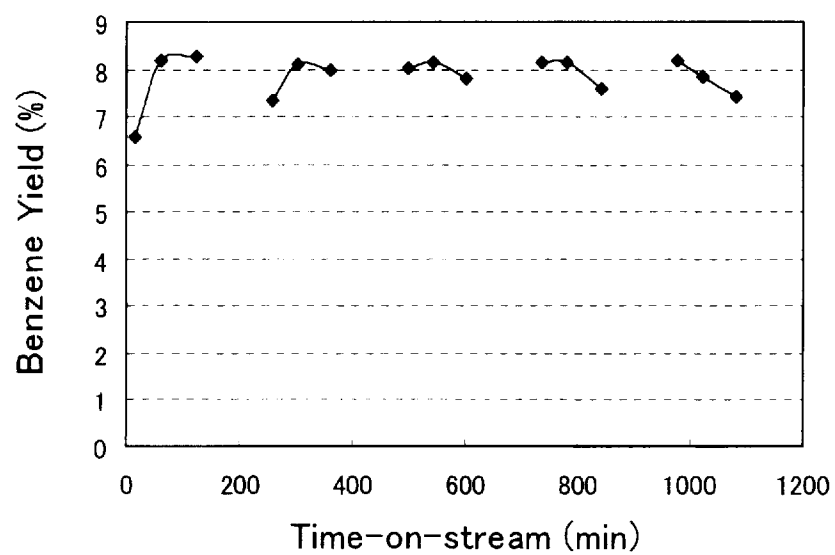
[図6]



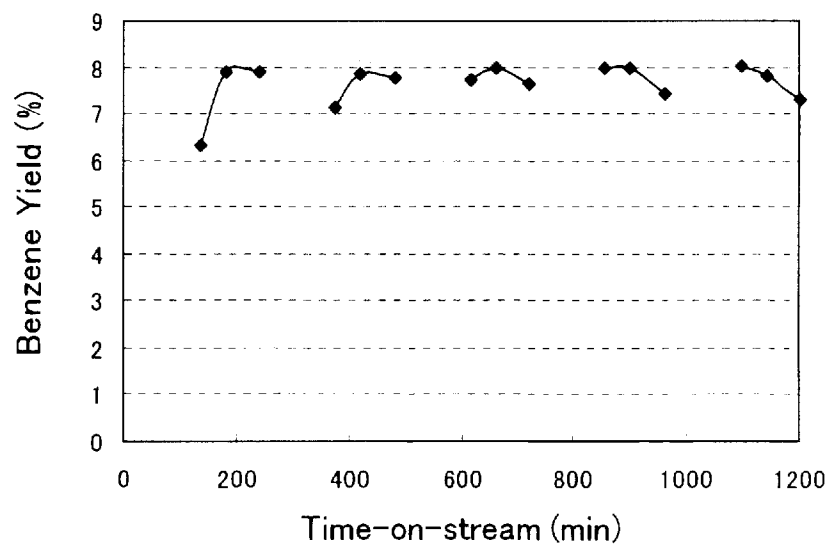
[図7]



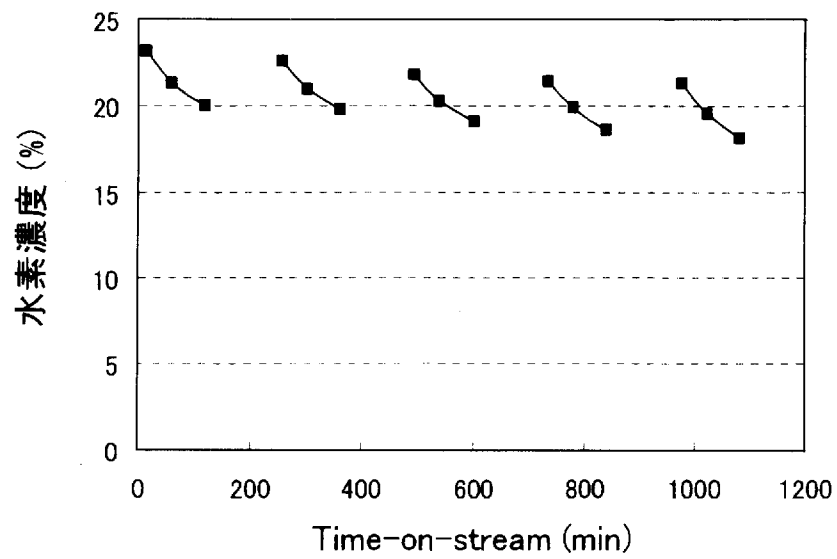
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(2006.01)i, B01J29/90(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, B01J29/90, 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.
A	JP 2003-26613 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 January 2003 (29.01.2003), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2004-269398 A (Masaru ICHIKAWA), 30 September 2004 (30.09.2004), claims (Family: none)	1-5

☐ 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, B01J29/90(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, B01J29/90, 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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-26613 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2003.01.29, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2004-269398 A（市川勝）2004.09.30, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5

☐ 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