

(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
2011年2月17日(17.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/018966 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)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063161
- (22) 国際出願日: 2010年8月4日(04.08.2010)
- (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 2009-187454 2009年8月12日(12.08.2009) JP
- (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 セントロス #07-01、 バイオポリス・ウェイ 20 Singapore (SG).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡部 晃博 (OKABE, Akihiro) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 生井 勝康 (NAMAI, Yoshimichi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 伊藤 秀幸 (ITO, Hideyuki) [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). 秋山 聡 (AKIYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 梅野 道明 (UMENO, Michiaki) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会

社内 Chiba (JP). 小野 隆 (ONO, Takashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 西村 徹 (NISHIMURA, Toru) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, 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, 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, LR, 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 (AL, 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 MANUFACTURING AN AROMATIC HYDROCARBON, AND TRANSITION-METAL-CONTAINING CRYSTALLINE METALLOSILICATE CATALYST USED IN SAID MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 芳香族炭化水素の製造方法および前記製造方法に用いられる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing an aromatic hydrocarbon, with high yield and efficiency, from a low hydrocarbon consisting primarily of methane. Said method is characterized by the inclusion of a step in which a low hydrocarbon consisting primarily of methane is catalytically reacted in the presence of a transition-metal-containing crystalline metallosilicate catalyst obtained by supporting 5 to 25 parts by weight of a transition metal (X) on a modified crystalline metallosilicate, per 100 parts by weight thereof. The modified crystalline metallosilicate is obtained by applying a series of treatments (A) to a crystalline metallosilicate, said series of treatments including a step (i) that eliminates some of the metal in the crystalline metallosilicate and a silylation step (ii).

(57) 要約: [課題]メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を高収率かつ効率的に製造する方法を提供する。[解決手段]結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程(i)およびシリル化を行う工程(ii)を含む一連の処理(A)を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属(X)を前記変性結晶性メタロシリケート100重量部に対して5~25重量部担持させて得られる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の存在下に、メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有することを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。



WO 2011/018966 A1

明 細 書

発明の名称：

芳香族炭化水素の製造方法および前記製造方法に用いられる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒

技術分野

[0001] 本発明は、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する方法に関する。詳しくは、遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の存在下にて、メタンを主成分とする低級炭化水素から、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。さらに本発明は、前記方法に用いられる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒に関する。

背景技術

[0002] 従来、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなど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、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。芳香族炭化水素を目的生産物とする製造方法として、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が、その生産量は少量にとどまっている。

[0003] 一方、全世界の天然ガス埋蔵量はおよそ6000TCFとされているが、大半は有効に活用されていない。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、豊富な天然ガスを高付加価値化できるうえ、重要な化学工業原料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。

[0004] メタンを原料として芳香族炭化水素を直接製造できる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1）が挙げられる。これまでに開示されている技術において、遷移金属を担持

した結晶性メタロシリケート、特に、モリブデン、タングステンまたはレニウムを担持したMFI型ゼオライトまたはMWW型ゼオライトが、メタンから芳香族炭化水素を効率よく直接製造できる触媒として広く知られている。

[0005] メタンから芳香族炭化水素が生成する反応において、その反応平衡は一般に高温側で芳香族炭化水素の生成が有利となる。例えば、メタンからベンゼンが生成する反応においては、600°Cにおいて平衡転化率が約5%、700°Cでは約11%、800°Cでは約20%と熱力学的に推算されている。このように反応平衡の制約から、十分効率的に芳香族炭化水素を製造するためには、本反応系においては反応温度を600°C以上、好ましくは700~750°C以上と高温で反応させる必要がある。

[0006] 結晶性メタロシリケートは、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造するための優れた触媒である一方、このような高温条件では、結晶構造の一部が崩壊するなどにより、触媒としての性能が低減する課題を抱えている。高温の反応条件における結晶性メタロシリケートの耐久性（すなわち熱安定性）を向上させ、触媒寿命を延ばすことが工業的な課題となっている。しかしながら、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する反応系において、結晶性メタロシリケートの熱安定性を向上させることにより、触媒の長寿命化を効果的に実現した技術はこれまでに開示されていない。

[0007] 一方、高温条件下における結晶性メタロシリケートの耐久性を向上させる手段として、結晶性メタロシリケートのメタルの脱離抑制が有効であることが知られている。

[0008] 具体的には、

(1) メタル成分の部分的除去

(2) シリル化またはリン修飾などによる表面被覆

(3) アルカリ金属、アルカリ土類金属または希土類金属などのイオン交換担持

が知られている。

- [0009] (1) は脱離しやすいメタル成分をあらかじめ除去し、脱離しにくい安定なメタル成分のみを残す手法であり、超安定化 Y 型ゼオライト (USY、特許文献 1) などの例が挙げられる。(2) は結晶性メタロシリケート骨格中のメタル成分に対する水分子の攻撃を物理的に低減する手法で、リン修飾 ZSM-5 型ゼオライト (非特許文献 2) などの例が挙げられる。(3) は電気的陽性な元素のカチオンとメタル成分との相互作用によりメタロシリケート骨格内 $[MO_4]$ ユニット (M はメタルを表す) の電子密度を制御する手法であり、流動接触分解用の希土類置換 Y 型ゼオライト (REY、特許文献 2) などの例が挙げられる。
- [0010] (1) の目的で行う選択的なメタルの脱離処理は、例えば、高温スチーム処理ならびに塩酸および硝酸などの鉱酸処理を適切な条件で施すことなどにより行うことができることが知られている。これらの処理によって結晶性メタロシリケート骨格中の M-O-Si 結合 (M はメタルを表す) を加水分解してメタル成分を除去するが、メタルが抜けた箇所は水酸基 (シラノール基) となりシラノールネスト (ヒドロキシルネスト) として残る。シラノールネストは格子欠陥であり、また残存シラノール基の存在は加水分解を受け易くしてしまう。
- [0011] これに対して、この格子欠陥を修復することにより、より効果的にメタルの脱離を抑制することができることが開示されている (特許文献 3)。つまり (1) の手法は (2) の手法と組み合わせることによってはじめて、効率的に行うことが可能である。
- [0012] ケイ素系のメタル脱離促進剤であるヘキサフルオロケイ酸塩や四塩化ケイ素などは、シリル化剤としての機能も有する (例えば、特許文献 4~5 および非特許文献 3)。そのため、メタルの脱離処理により結晶性メタロシリケート表面に生じたシラノールネストをその場でシリル化することができ、余すところ無い効率的な表面欠陥の修復を実現できる手法である。また 2 つの異なる処理を単一の物質により *one-pot* で実施できるため、工程数が少なくシンプルであるという特徴も持つ。これらの点からケイ素系のメタル

脱離促進剤は（１）および（２）の組み合わせとして理想的な手法として例示できる。しかしながら、これらのケイ素系のメタル脱離促進剤による処理がもたらすメタルの脱離の程度には一定の上限があることが知られており（例えば非特許文献４）、必ずしも十分な効果が得られるとは限らない。

[0013] これらの他にも、（１）および（３）の手法を組み合わせた触媒である希土類交換超安定化Ｙ型ゼオライト（RE-USY、特許文献６）が開示されている。また、La/P/ZSM-5（特許文献７）およびMg/P/ZSM-5（特許文献８）のように（２）および（３）の手法を組み合わせた触媒による反応プロセスが開示されている。

[0014] しかしながら、高温条件下における結晶性メタロシリケートのメタルの脱離を抑制する上述のいずれの技術についても、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する反応の触媒寿命を向上させることとの関連性は全く見出されていない。

[0015] 一方、非特許文献５では、メタンからベンゼンを製造する反応において、モリブデンを担持したゼオライト触媒のコーキングによる活性低下が研究され、種々の処理方法をメタンからベンゼンを製造する反応の触媒に適用した例が開示されている。コーキングを低減するための手段としてはゼオライトの酸度を調整することが開示され、ゼオライトに対する種々の脱アルミニウム処理が研究されており、その一つとしてヘキサフルオロケイ酸アンモニウムを用いる処理が開示されている。しかしながら、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムを用いる処理ではベンゼンの選択率が低下していることから明らかなように（Figure 5参照）、非特許文献５は、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する反応の触媒にケイ素系のメタル脱離促進剤を用いる処理方法が好適であることを示唆するものではない。さらに非特許文献５には、コーキングの低減については開示されているものの、ゼオライト触媒自体の熱安定性を向上させ、触媒寿命を延ばすことについては開示されていない。

[0016] また、メタンは上記先行技術で用いられている他の炭化水素と比べて極端

に反応性が低いため、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する場合、通常シリカ／アルミナ比の小さい（Al含量が多く酸量の多い）ZSM-5が用いられる。

[0017] しかしながら、上記先行技術に開示されている結晶性メタロシリケートの修飾方法については酸量・酸強度が低減することが容易に予想されるため、メタンの反応に用いることは通常考えられなかった。実際に非特許文献5では、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムを用いる結晶性メタロシリケートの修飾方法については酸量・酸強度が低減しており（Table 1）、結果としてベンゼンの選択率が低下している（Figure 5）。

[0018] すなわち、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する反応の触媒に、上述の技術を転用してさらに改良することについては、当業者といえども着想し難かった。

[0019] メタンなどの低級炭化水素を原料とした芳香族炭化水素を製造する方法に関して、特許文献9には、メタルの脱離を施すことなくシリル化修飾のみを施したメタロシリケート担体あるいはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物を修飾したメタロシリケート担体にモリブデン化合物などを担持した触媒を用いる方法が開示されており、特許文献10にはZSM-5触媒の外表面酸性を無定形シリカ層によって選択的に不動態化する技術が開示されている。しかしながら、これらの技術はメタロシリケートの熱安定性とは何の関連性も無く、これらの技術を用いてもメタロシリケートの熱安定性は不十分であり、触媒の長寿命化を実現できていない。

先行技術文献

特許文献

- [0020] 特許文献1：米国特許第3449070号明細書
特許文献2：米国特許第4415438号明細書
特許文献3：特開平9-173853号公報
特許文献4：米国特許第4503023号明細書
特許文献5：米国特許第5157191号明細書

特許文献6：米国特許第4938863号明細書

特許文献7：特開平11-180902号公報

特許文献8：国際公開2007/043741号パンフレット

特許文献9：特開2006-249065号公報

特許文献10：特表2004-521070号公報

非特許文献

[0021] 非特許文献1：Catalysis Letters 1993年、第21巻、p. 35

非特許文献2：Journal of Catalysis 2006年、第237巻、p. 267

非特許文献3：Catalysis Communications 2008年、第9巻、p. 907

非特許文献4：Journal of the Chemical Society, Chemical Communications 1989年、p. 1908

非特許文献5：Studies in Surface Science and Catalysis 2008年、174B、p. 1075

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0022] 本発明は、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を高収率かつ効率的に製造する方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、結晶性メタロシリケートのメタルの脱離を抑制する単数または複数の修飾方法と、遷移金属の担持量の設定やアルカリ金属などを担持させる処理などを効果的に組み合わせることが、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する反応が潜在的に抱える反応条件下における結晶性メタロシリケ

ート触媒の熱安定性という課題を解決し、本反応における触媒寿命が向上することを発見し、本発明を完成させるに至った。

[0024] すなわち、本発明には以下の事項が含まれる。

[0025] 〔1〕結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を前記変性結晶性メタロシリケート100重量部に対して5～25重量部担持させて得られる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の存在下に、

メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有することを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。

[0026] 〔2〕前記一連の処理（A）が、結晶性メタロシリケートをヘキサフルオロケイ酸塩水溶液に接触させる処理であることを特徴とする前記〔1〕に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[0027] 〔3〕前記ヘキサフルオロケイ酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムであることを特徴とする前記〔2〕に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[0028] 〔4〕結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施し、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属（Y）を担持させる処理（B）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を担持させて得られる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の存在下に、

メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有することを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。

[0029] 〔5〕前記一連の処理（A）が、結晶性メタロシリケートをヘキサフルオロケイ酸塩水溶液に接触させる処理であることを特徴とする前記〔4〕に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

- [0030] [6] 前記ヘキサフルオロケイ酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウムであることを特徴とする前記〔5〕に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0031] [7] 前記処理（B）が、イオン交換法によって行われることを特徴とする前記〔4〕～〔6〕のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0032] [8] 前記金属（Y）が、アルカリ土類金属であることを特徴とする前記〔4〕～〔7〕のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0033] [9] 前記金属（Y）が、バリウムであることを特徴とする前記〔4〕～〔8〕のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0034] [10] 前記結晶性メタロシリケートが、MFI型ゼオライトまたはMW型ゼオライトであることを特徴とする前記〔1〕～〔9〕のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0035] [11] 前記遷移金属（X）が、モリブデン、タングステンおよびレニウムからなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする前記〔1〕～〔10〕のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0036] [12] 前記遷移金属（X）が、モリブデンであることを特徴とする前記〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [0037] [13] 結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を前記変性結晶性メタロシリケート100重量部に対して5～25重量部担持させて得られる、前記〔1〕に記載の芳香族炭化水素の製造方法用の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒。
- [0038] [14] 結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施し、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属（Y）を担持させる処理（B）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を担持させて得られる、前記〔4〕に記載の芳香族炭化水素

の製造方法用の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒。

発明の効果

[0039] 上記のように結晶性メタロシリケートのメタルの一部を脱離させる工程と、メタルの脱離を抑制するためのシリル化工程とともに、さらに遷移金属の担持量の設定やアルカリ金属などを担持させる処理を効果的に組み合わせることにより、高温状態における耐久性（すなわち熱安定性）が高く、触媒寿命の長い遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒が簡便な操作でかつ経済的に得られる。

[0040] 上記遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒を、メタンを主成分とする低級炭化水素から芳香族炭化水素を製造する反応の触媒として用いることにより、長時間高収率を維持しながら当該芳香族炭化水素を製造することができ、上記方法は工業的に有用である。

発明を実施するための形態

[0041] 以下、本発明の芳香族炭化水素の製造方法および前記製造方法に用いられる遷移金属含有結晶性メタロシリケートについて具体的に説明する。なお、ここで示す実施形態は、発明の主旨をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

[0042] [芳香族炭化水素の製造方法]

本発明の芳香族炭化水素の第一の製造方法は、第一の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒（以下「メタロシリケート触媒（１）」ともいう。）の存在下に、メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有する。

[0043] 本発明の芳香族炭化水素の第二の製造方法は、第二の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒（以下「メタロシリケート触媒（２）」ともいう。）の存在下に、メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有する。

[0044] 以下、メタロシリケート触媒（１）および（２）について説明する。なお、メタロシリケート触媒（１）および（２）を特に区別しない場合は、「遷

移金属含有結晶性メタロシリケート触媒」とも記載する。

[0045] [メタロシリケート触媒(1)、(2)]

メタロシリケート触媒(1)は、結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程(i)およびシリル化を行う工程(ii)を含む一連の処理(A)を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属(X)を前記変性結晶性メタロシリケート100重量部に対して5~25重量部担持させて得ることができる。前記変性結晶性メタロシリケートとしては、結晶性メタロシリケートに対し、一連の処理(A)に加え、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属(Y)を担持させる処理(B)を施して得られた変性結晶性メタロシリケートを用いることが好ましい。

[0046] メタロシリケート触媒(2)は、結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程(i)およびシリル化を行う工程(ii)を含む一連の処理(A)を施し、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属(Y)を担持させる処理(B)を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属(X)を担持させて得ることができる。

[0047] 以下、処理(A)、処理(B)および遷移金属(X)の担持処理について説明する。

[0048] <処理(A)>

処理(A)は、結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程(i)およびシリル化を行う工程(ii)を含む一連の処理である。

[0049] なお、一連の処理(A)とは、工程(i)および工程(ii)の間に他の処理を交えてしまうとシリル化およびメタルの一部脱離を阻害する可能性が考えられるため、2つの処理を他の処理を交えることなくひとつながりに行うことをいう。

- [0050] 上記結晶性メタロシリケートとしては、例えば、ゼオライト、アルミノシリケート、ガロシリケート、ガロアルミノシリケート、ボロシリケートおよびホスホアルミノシリケートなどが挙げられ、好ましくはゼオライトおよびアルミノシリケートが挙げられ、より好ましくはZSM-5型ゼオライトに代表されるMFI型ゼオライトおよびMCM-22型ゼオライトに代表されるMWW型ゼオライトが挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上混合して用いてもよい。結晶性メタロシリケートは、市販品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もよい。
- [0051] 上記ゼオライトを用いる場合、処理(A)を施す前のシリカ/アルミナ比は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、通常100以下、好ましくは55以下、より好ましくは45以下、さらに好ましくは35以下、特に好ましくは30以下である。なお、前記シリカ/アルミナ比の下限值は特に限定されないが、通常25程度である。
- [0052] 本発明の芳香族炭化水素の製造方法では、原料としてメタンを主成分とする低級炭化水素を用いる。メタンは他の低級炭化水素と比較して極端に反応性が低いため、上記のようにシリカ/アルミナ比の小さい結晶性メタロシリケートを用いることが好ましい。
- [0053] これらの結晶性メタロシリケートの対イオンについて特に制限は無いが、アンモニウム型およびプロトン型が好ましく、アンモニウム型がより好ましい。
- [0054] 結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる手法としては、一般的に行われている公知の手法が特に制限無く挙げられる。例えば、高温スチーム処理；塩酸、硝酸および硫酸などの鉱酸処理；エチレンジアミン四酢酸処理；ヘキサフルオロケイ酸塩処理；ならびに四塩化ケイ素処理などが挙げられる。
- [0055] シリル化の手法としては、一般的に行われている公知の手法が特に制限は無く用いられる。具体的には、テトラエトキシシランおよびアミノプロピルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類；トリエトキシシランおよび

トリメトキシシランなどのヒドロシラン類；ヘキサメチルジシラザンおよびノナメチルトリシラザンなどのシラザン類；ならびにヘキサフルオロケイ酸アンモニウム、四塩化ケイ素およびクロロトリメチルシランなどのハロゲン化シリル化合物類による処理が挙げられる。

[0056] 工程（i）および工程（ii）を含む一連の処理（A）における手順としては、（1）メタルの脱離およびシリル化を2段階に分け、最初にメタルの脱離を行い、続いてシリル化を行う手順、（2）メタルの脱離およびシリル化を2段階に分け、最初にシリル化を行い、続いてメタルの脱離を行う手順、（3）メタルの脱離およびシリル化をone-potで同時に行う手順が挙げられる。これらの手順のいずれを用いても良いが、メタルの脱離によって生じるシラノールネストに対しシリル化処理を施すことが可能な（1）および（3）の手順が好ましく、メタルの脱離によってシラノールネストの生じたゼオライト表面にその場でシリル化することが可能であり、工程数も少ない（3）の手順が特に好ましい。

[0057] （3）の手順に適した手法として、ケイ素系脱メタル促進剤による処理が挙げられ、好ましくはフルオロシリル化合物類処理およびクロロシリル化合物類処理が挙げられ、より好ましくはヘキサフルオロケイ酸塩処理および四塩化ケイ素処理が挙げられ、さらに好ましくはヘキサフルオロケイ酸塩処理が挙げられ、特に好ましくはヘキサフルオロケイ酸アンモニウム処理が挙げられる。

[0058] ケイ素系脱メタル促進剤による処理の手法には、例えば、結晶性メタロシリケートを、溶液に接触させる手法、蒸気に曝す手法、および固体として混合し焼成する手法（Solid State Substitution法）などが挙げられる。溶液に接触させる手法では、通常ケイ素系脱メタル促進剤と相溶する溶媒が用いられる。ケイ素系脱メタル促進剤がヘキサフルオロケイ酸塩である場合、例えば、水溶液に接触させる手法およびSolid State Substitution法などが用いられる。また、ケイ素系脱メタル促進剤が四塩化ケイ素である場合、例えば、溶液に接触させる

手法および蒸気に曝す手法などが用いられる。

[0059] 処理（A）としては、結晶性メタロシリケートをヘキサフルオロケイ酸塩水溶液に接触させる処理を用いることが好ましく、ヘキサフルオロケイ酸塩としてヘキサフルオロケイ酸アンモニウムを用いることがより好ましい。

[0060] 〈処理（B）〉

処理（B）は、結晶性メタロシリケートに対し、一連の処理（A）を施した後に、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属（Y）を担持させる処理である。処理（B）を施すことにより、触媒自体の熱安定性を向上させ、触媒寿命を延ばすことができる。特に処理（B）を施すととも遷移金属（X）の担持量を特定量に設定した場合には、触媒活性が特に高く、これに伴い触媒寿命が極めて向上する。

[0061] 金属（Y）としては、例えば、アルカリ金属（Li、Na、K、RbおよびCs）、アルカリ土類金属（Mg、Ca、SrおよびBa）ならびに希土類金属（Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu）からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属が挙げられ、好ましくはアルカリ土類金属が挙げられ、より好ましくはバリウムが挙げられる。

[0062] 金属（Y）を担持させる方法としては、一般的に行われている公知の手法が特に制限無く用いられる。具体的には、金属塩を用いたイオン交換法、含浸蒸発乾固法、incipient wetness法、pore filling法、およびsolid state担持法などが挙げられ、好ましくは金属塩を用いたイオン交換法が挙げられる。イオン交換法は、複数回繰り返して行うことができ、その回数について特に制限は無い。

[0063] 担持の際には必要に応じて溶媒を用いてもよい。溶媒としては一般に水やアルコール類が用いられるが、担持に用いる金属塩が溶解するものであれば特に制限されない。

[0064] 〈遷移金属（X）の担持処理〉

遷移金属（X）の担持処理は、上記変性結晶性メタロシリケートに遷移金属（X）を担持させる処理である。このようにして、メタロシリケート触媒（1）または（2）を得ることができる。

[0065] 遷移金属（X）としては、特に限定されないが、好ましくはモリブデン、タングステンおよびレニウムが挙げられ、より好ましくはモリブデンが挙げられる。遷移金属（X）としてこれらの金属を用いると、原料である低級炭化水素の活性化が効率的に進行するため好ましい。これらの遷移金属（X）は、遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒中、単独で含まれていてもよいし、異なる2種以上で含まれていてもよい。

[0066] 遷移金属（X）の原料としては、酸化物、炭化物、酸および塩などの入手可能なあらゆる遷移金属化合物を用いることができる。具体的には、モリブデンであれば、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、七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-モリブドリン酸および12-モリブドケイ酸などが挙げられる。

[0067] 担持の方法としては、公知の方法が特に制限無く用いられる。すなわち、遷移金属（X）の単体または遷移金属（X）を含む化合物を変性結晶性メタロシリケートに担持させる方法、および遷移金属（X）の単体または遷移金属（X）を含む化合物と、変性結晶性メタロシリケートとを物理的に混合する方法などが用いられ、好ましくは遷移金属（X）を含む化合物を変性結晶性メタロシリケートに担持させる方法が用いられる。具体的には、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、蒸発乾固法および噴霧乾燥法などの含浸法、沈着法、イオン交換法ならびに気相析出法などが挙げられ、好ましくは操作が比較的簡便で特殊な装置が不要な含浸法が挙げられる。

[0068] 遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒は、担持または混合した後に、空气中または窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で焼成してもよく、好ましくは空气中で250～800℃、より好ましくは350～600℃、特に好

ましくは450～550℃で焼成してもよい。

[0069] メタロシリケート触媒（1）において、変性結晶性メタロシリケートに対する遷移金属（X）の担持量または混合量は、変性結晶性メタロシリケート100重量部に対し、5～25重量部、好ましくは7～25重量部、より好ましくは8～18重量部である。遷移金属（X）の担持量または混合量が上記範囲にあると、メタロシリケート触媒（1）を上記製造方法に用いた場合、結晶性メタロシリケート（A）に対して一連の処理（A）を施しているにもかかわらず、原料である低級炭化水素の活性化および活性化された低級炭化水素の芳香族化反応がバランス良く進行し、しかも触媒自体の熱安定性を向上させ、触媒寿命を延ばすことができる。

[0070] メタロシリケート触媒（2）において、変性結晶性メタロシリケートに対する遷移金属（X）の担持量または混合量は、変性結晶性メタロシリケート100重量部に対し、通常0.1～50重量部、好ましくは0.2～30重量部、より好ましくは1～20重量部、特に好ましくは5～20重量部である。遷移金属（X）の担持量または混合量が上記範囲にあると、原料である低級炭化水素の活性化および活性化された低級炭化水素の芳香族化反応がバランス良く進行し、効率的に芳香族炭化水素を生成させることができるため好ましい。

[0071] [芳香族炭化水素の製造方法]

本発明の芳香族炭化水素の第一または第二の製造方法は、上記遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒とメタンを主成分とする低級炭化水素との接触反応を行う工程を有する。

[0072] 〈低級炭化水素〉

低級炭化水素は、メタンを通常50容量%以上、好ましくは70容量%以上、より好ましくは80容量%以上含有するものである。低級炭化水素中に含まれるメタン以外の成分としては、炭素原子数2～6の低級炭化水素が挙げられ、具体的には、エタンおよびプロパンなどのアルカンならびにエチレンおよびプロピレンなどのアルケンが挙げられる。

- [0073] メタンは、例えば、天然ガスや、石油精製工業および石油化学工業における原油の随伴ガス、精製分解オフガス、メタンハイドレートおよびバイオマスガスなどのいわゆる非在来型天然ガスなどに含まれる。これらのガスはそのまま用いるか、別のガスを混合して用いるか、あるいは一部を分離除去して組成を調整した後に用いられる。
- [0074] 上記低級炭化水素は、触媒の活性劣化要因となり得る物質を含まないことが望ましい。窒素、硫黄およびリンなどを含有する化合物、大量の水、水素、一酸化炭素ならびに二酸化炭素などを分離除去して濃度を調整する工程を、上記低級炭化水素を反応器へ供給する前に入れてもよい。ただし、本発明の効果に影響を及ぼさない範囲であれば、窒素、ヘリウム、アルゴン、酸素、二酸化炭素および水素などの成分を上記低級炭化水素は含んでいてもよい。
- [0075] 上記低級炭化水素から製造される芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの単環芳香族炭化水素ならびにナフタレンおよびメチルナフタレンなどの多環芳香族炭化水素などが挙げられる。
- [0076] 〈反応条件および反応装置〉
- 反応温度（触媒層温度）は、通常600～950℃、好ましくは650～800℃、より好ましくは700～750℃である。反応圧力は、常圧、加圧および減圧のいずれでもよいが、通常約0.1～0.8メガパスカル（MPa）、好ましくは約0.1～0.4MPa、より好ましくは約0.1～0.3MPa、特に好ましくは約0.1～0.2MPaである。
- [0077] また、反応原料である低級炭化水素とは別に、不活性ガスを添加して反応系内を希釈した状態で反応を行ってもよい。このような不活性ガスとして、窒素、ヘリウムおよびアルゴンなどが挙げられる。
- [0078] 反応装置の形式としては、固定床、流動床、移動床、輸送床、循環流動床およびこれらの組み合わせなど、任意の形式が用いられる。
- [0079] 本発明では、反応に先立って触媒を活性化処理を施してもよい。具体的には、低級炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上のガスを反応温

度よりも低温で触媒に予備接触させた後に、当該触媒とメタンを主成分とする低級炭化水素とを接触させる方法などが挙げられる。

[0080] 上記遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒は高温状態における耐久性（すなわち熱安定性）が高く触媒寿命も長いため、上記遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒を用いることにより、芳香族炭化水素を効率的に得ることができる。

[0081] [遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒]

背景技術の欄に記載したように、一連の処理（A）が施された変性結晶性メタロシリケートを、メタンから芳香族炭化水素を製造する反応に使用し、さらに改良することについては当業者といえども困難であった。本発明者らは、当業者にとって着想困難である上記使用・改良について鋭意検討し、結晶性メタロシリケートに対して一連の処理（A）に加えてさらに処理（B）を施して得られる触媒や、変性結晶性メタロシリケートに対して遷移金属（X）を特定量担持させて得られる触媒が、上述の反応で好適にその機能を発揮することを見出し、本発明を完成した。

[0082] すなわち本発明の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒は、上述のメタロシリケート触媒（1）または（2）であって、上述の本発明の芳香族炭化水素の製造方法、具体的にはメタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応の触媒として用いられる。

実施例

[0083] 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。

[0084] [触媒調製例 1]

シリカ／アルミナ比 30 のアンモニウム型 ZSM-5 ゼオライト（Zeolyst 製）4.0g を、空気下、500℃で 4 時間焼成し、プロトン型のゼオライト〔a〕を得た。

[0085] [触媒調製例 2]

<ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液に接触させる処理>

シリカ／アルミナ比30のアンモニウム型ZSM-5ゼオライト（Zeolyst製）11gを50mLの蒸留水に浸し、減圧下室温で脱気した。このゼオライトを浸漬した混合液に、6.8gのヘキサフルオロケイ酸アンモニウムを300mLの蒸留水に溶解した溶液を室温で徐々に添加した後、90°Cで17時間攪拌した。室温に冷却後、濾過、蒸留水で洗浄、乾燥を順次行った後、空气中500°Cで4時間焼成することにより、変性ゼオライト〔A〕を得た。

[0086] 誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）によりこの変性ゼオライト〔A〕の元素分析を行った結果、シリカ／アルミナ比は56であった。

[0087] ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液に接触させる処理を行った後の洗液を含めた濾過後の濾液について元素分析を行ったところ、アルミニウム3.7mmol、シリコン2.7mmolが含まれていた。添加したヘキサフルオロケイ酸アンモニウム中に含まれるシリコンの量が38mmolであったことから、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液に接触させる処理により、アンモニウム型ZSM-5ゼオライト11gから3.7mmolのアルミニウムが脱離し、35mmolのシリコンがシリル化により固定されたことになる。このように、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム水溶液に接触させる処理を施すことにより、one-potでアルミニウムの一部の脱離とシリル化が進行したことを確認した。

[0088] [触媒調製例3]

<イオン交換法によってバリウムを担持させる処理>

触媒調製例2で得られた変性ゼオライト〔A〕4.0gを50mLの蒸留水に浸し、減圧下室温で脱気した。この混合液に49.7gの塩化バリウム二水和物を150mLの蒸留水に溶解させた溶液を室温で徐々に添加し、80°Cで2時間攪拌することでバリウムをイオン交換にて担持した。室温に冷却後、濾過、蒸留水で洗浄、乾燥を順次行った後、空气中500°Cで4時間焼成することにより、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム処理の後にバリウムイオンを担持したバリウム担持変性ゼオライト〔B〕を調製した。

[0089] [触媒調製例 4]

触媒調製例 3 において、変性ゼオライト [A] の代わりに、シリカ/アルミナ比 30 のアンモニウム型 ZSM-5 ゼオライト (Zeolyst 製) を用いた以外は、触媒調製例 3 と同様にして、イオン交換法によりバリウムを担持させる処理のみを施したバリウム担持ゼオライト [b] を得た。

[0090] [触媒調製例 5]

<熱処理>

高温状態に対する耐久性を比較検証するために、以下のようにしてゼオライト [a] に熱処理を施した。

[0091] 石英管にゼオライト [a] 2.0 g を充填し、ヘリウム流通下、750°C で 3 日間放置した後、そのまま室温まで降温して触媒を取り出した。このようにして、ゼオライト [aH] を得た。

[0092] ゼオライト [a] 以外に、変性ゼオライト [A]、バリウム担持変性ゼオライト [B] およびバリウム担持ゼオライト [b] にも同様の処理を行い、変性ゼオライト [AH]、バリウム担持変性ゼオライト [BH] およびバリウム担持ゼオライト [bH] を得た。

[0093] [触媒調製例 6]

<モリブデン担持>

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) をイオン交換水に溶解させた。七モリブデン酸アンモニウムは、モリブデンの担持量が調製後の触媒の 12 重量% (この場合は、ゼオライト [a] 100 重量部に対して 14 重量部) となる量で用いた。ここへゼオライト [a] 5.0 g を懸濁させて、しばらく攪拌した後、120°C で乾燥、500°C で焼成してモリブデンを担持した触媒 [Mo-a] を得た。

[0094] ゼオライト [a] 以外に、ゼオライト [aH]、変性ゼオライト [A] および [AH]、バリウム担持変性ゼオライト [B] および [BH]、ならびにバリウム担持ゼオライト [b] および [bH] にも同様の処理を行い、モリブデンを担持した触媒 [Mo-aH]、[Mo-A]、[Mo-AH]、

[Mo-B]、[Mo-BH]、[Mo-b] および [Mo-bH] を得た。なお、それぞれのモリブデンの担持量は、ゼオライト [a] の場合と同様である。

[0095] [実施例 1]

メタンを反応ガスとして、固定床流通式反応装置を用いて以下のように触媒性能評価を行った。

[0096] 触媒 [Mo-A] を反応管に 0.3 g 充填し、ヘリウム流通下で 200°C まで昇温した後、メタンおよび水素の混合ガス（メタンおよび水素のモル比が 1 : 10）を流通させ 700°C まで昇温した。700°C で 80 分保持した後、反応ガスであるメタン（7.5 mL/分）に切り替えて、700°C、常圧にて反応を開始した。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（島津製作所製 GC14A）に導入して分析した。

[0097] ベンゼン収率を下記式（1）から求めた。

[0098] また、ベンゼン収率の保持率は下記式（2）から求めた。

ベンゼン収率（%）= 100 × （ベンゼン生成量 mol） × 6 ÷ （供給メタン量 mol）
…（1）

ベンゼン収率の保持率（%）= 100 × 収率（18.5hr） ÷ 収率（2.5hr）…（2）

ベンゼン収率は、反応開始後 2.5 時間経過した時点で 6.9%、18.5 時間経過した時点で 5.7% であり、この間のベンゼン収率の保持率は 83% と高かった。

[0099] 同様にして、高温処理を経て調製された触媒 [Mo-AH] の触媒性能評価を行った。反応開始後 2.5 時間経過した時点でのベンゼン収率は 7.3% と高いが 18.5 時間経過した時点では 5.9% であり、ベンゼン収率の保持率は 81% であった。

[0100] 熱処理によるベンゼン収率の保持率変化を下記式（3）から求めた。

熱処理によるベンゼン収率の保持率変化（%）= 100 × ベンゼン収率の保持率（熱処理後） ÷ ベンゼン収率の保持率（熱処理前）…（3）

熱処理によるベンゼン収率の保持率変化は 97% であった。

[0101] ベンゼン収率および熱処理によるベンゼン収率の保持率変化を表 1 に示す。

[0102] これらの結果は、ヘキサフルオロケイ酸塩処理を施し、かつモリブデンの担持量を特定量に設定したことによって、遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の高温状態に対する耐久性が向上したことを示すものであり、触媒寿命が向上したことを示すものである。

[0103] [比較例 1]

実施例 1 において、触媒 [Mo-A] および [Mo-AH] の代わりに、触媒 [Mo-a] および [Mo-aH] を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒性能評価を行った。

[0104] ベンゼン収率および熱処理によるベンゼン収率の保持率変化を表 1 に示す。

[0105] 高温での熱処理を経ていない触媒 [Mo-a] では、反応開始後 2.5 時間および 18.5 時間経過した時点でのベンゼン収率は、それぞれ 7.0% および 6.5% であり、ベンゼン収率の保持率は 93% であったが、高温処理を経て調製された触媒 [Mo-aH] では、反応開始後 2.5 時間および 18.5 時間経過した時点でのベンゼン収率は、それぞれ 7.3% および 5.3% であり、ベンゼン収率の保持率は 73% であった。また熱処理によるベンゼン収率の保持率変化は 78% であった。

[0106] これらの結果から、ゼオライト [a] を高温処理したゼオライト [aH] は触媒担体として性能が劣っており、ゼオライト [a] の高温状態に対する耐久性が低いことが明らかである。

[0107] [実施例 2]

実施例 1 において、触媒 [Mo-A] および [Mo-AH] の代わりに、触媒 [Mo-B] および [Mo-BH] を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒性能評価を行った。

[0108] ベンゼン収率および熱処理によるベンゼン収率の保持率変化を表 1 に示す。

[0109] 高温での熱処理を経ていない触媒〔M○-B〕では、反応開始後2.5時間経過した時点でのベンゼン収率は7.8%、18.5時間経過した時点で6.4%と高く、ベンゼン収率の保持率も82%と高かった。一方、高温処理を経て調製された触媒〔M○-BH〕では、反応開始後2.5時間経過した時点でのベンゼン収率は7.6%、18.5時間経過した時点で6.2%と高く、ベンゼン収率の保持率も82%と触媒〔M○-B〕の場合と同様に高かった。また熱処理によるベンゼン収率の保持率変化は99%であった。

[0110] これらの結果は、ヘキサフルオロケイ酸塩処理とそれに続くバリウム処理を施したことによって、ベンゼン収率をより高く安定して維持できることを示しており、高温状態に対する耐久性がさらに向上したことを示すものである。

[0111] [比較例2]

実施例1において、触媒〔M○-A〕および〔M○-AH〕の代わりに、触媒〔M○-b〕および〔M○-bH〕を用いた以外は実施例1と同様にし、触媒性能評価を行った。

[0112] ベンゼン収率および熱処理によるベンゼン収率の保持率変化を表1に示す。

[0113] 高温での熱処理を経ていない触媒〔M○-b〕では、反応開始後2.5時間および18.5時間経過した時点でのベンゼン収率はそれぞれ7.2%および5.9%で、ベンゼン収率の保持率は82%であったが、高温処理を経て調製された触媒〔M○-bH〕では、反応開始後2.5時間、18.5時間経過した時点でのベンゼン収率はそれぞれ、6.9%、5.2%であり、ベンゼン収率の保持率が75%と触媒〔M○-b〕と比較して低かった。また熱処理によるベンゼン収率の保持率変化は92%であった。

[0114]

[表1]

	触媒	ベンゼン収率		熱処理によるベンゼン 収率の保持率変化
		2.5時間	18.5時間	
実施例1	Mo-A	6.9%	5.7%	97%
	Mo-AH	7.3%	5.9%	
比較例1	Mo-a	7.0%	6.5%	78%
	Mo-aH	7.3%	5.3%	
実施例2	Mo-B	7.8%	6.4%	99%
	Mo-BH	7.6%	6.2%	
比較例2	Mo-b	7.2%	5.9%	92%
	Mo-bH	6.9%	5.2%	

産業上の利用可能性

[0115] 本発明によれば、高温状態における耐久性（すなわち熱安定性）が高く、触媒寿命も長い遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒が簡便な操作でかつ経済的に得られ、前記触媒を用いることにより、メタンを主成分とする低級炭化水素から、高収率を長時間保持しながら芳香族炭化水素を製造することができるため、上記方法は工業的に好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を前記変性結晶性メタロシリケート100重量部に対して5～25重量部担持させて得られる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の存在下に、
- メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有することを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。
- [請求項2] 前記一連の処理（A）が、結晶性メタロシリケートをヘキサフルオロケイ酸塩水溶液に接触させる処理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の製造方法。
- [請求項3] 前記ヘキサフルオロケイ酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム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の製造方法。
- [請求項4] 結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施し、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属（Y）を担持させる処理（B）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を担持させて得られる遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒の存在下に、
- メタンを主成分とする低級炭化水素の接触反応を行う工程を有することを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。
- [請求項5] 前記一連の処理（A）が、結晶性メタロシリケートをヘキサフルオロケイ酸塩水溶液に接触させる処理であることを特徴とする請求項4に記載の芳香族炭化水素の製造方法。
- [請求項6] 前記ヘキサフルオロケイ酸塩が、ヘキサフルオロケイ酸アンモニウム

ムであることを特徴とする請求項5に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項7] 前記処理（B）が、イオン交換法によって行われることを特徴とする請求項4～6のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項8] 前記金属（Y）が、アルカリ土類金属であることを特徴とする請求項4～7のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項9] 前記金属（Y）が、バリウムであることを特徴とする請求項4～8のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項10] 前記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1～9のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項11] 前記遷移金属（X）が、モリブデン、タングステンおよびレニウムからなる群から選ばれる1種または2種以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項12] 前記遷移金属（X）が、モリブデンであることを特徴とする請求項1～11のいずれか一項に記載の芳香族炭化水素の製造方法。

[請求項13] 結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施して得られる変性結晶性メタロシリケートに、遷移金属（X）を前記変性結晶性メタロシリケート100重量部に対して5～25重量部担持させて得られる、請求項1に記載の芳香族炭化水素の製造方法用の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒。

[請求項14] 結晶性メタロシリケートに対し、前記結晶性メタロシリケート中のメタルの一部を脱離させる工程（i）およびシリル化を行う工程（ii）を含む一連の処理（A）を施し、さらに、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属からなる群より選ばれる1種または2種以上の金属（Y）を担持させる処理（B）を施して得られる変性結晶

性メタロシリケートに、遷移金属（X）を担持させて得られる、請求項4に記載の芳香族炭化水素の製造方法用の遷移金属含有結晶性メタロシリケート触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C2/76(2006.01)i, B01J29/48(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, 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/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yuying Shu et al., Improved methane dehydrocondensation reaction on HMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts, Applied Catalysis A: General, 2003, 252, 315-329	1,10-13
Y	JP 2007-014894 A (Masaru ICHIKAWA), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1, 2; paragraph [0025] (Family: none)	1,10-13
Y	Weiping Ding et al., The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5, Journal of Catalysis, 2002, 206, 14-22	1,10-13

 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 September, 2010 (10.09.10)Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063161

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Agustin Martinez et al., Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization, Studies in Surface Science and Catalysis, 2008, Vol. 174 Part 2, 1075-1080, Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, Proceedings of 4th International FEZA Conference	4, 7-8, 10-12, 14
Y	JP 2006-249065 A (Masaru ICHIKAWA), 21 September 2006 (21.09.2006), claim 1; paragraphs [0011], [0023], [0019] & WO 2006/085558 A1	4, 7-8, 10-12, 14
A	Yuan Lu et al., A high coking-resistance catalyst for methane aromatization, Chemical Communications, 2001, 2048-2049	1-14
A	Agustin Martinez et al., Dehydroaromatization of methane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts, Catalysis Today, 2005, 107-108, 676-684	1-14
A	Yongchen Shang et al., Modification of MCM-22 zeolites with silylation agents: Acid properties and catalytic performance for the skeletal isomerization of n-butene, Catalysis Communications, 2008, 9, 907-912	1-14
A	T. Blasco et al., Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition, Journal of Catalysis, 2006, 237, 267-277	1-14
A	Linsheng Wang et al., Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions, Catalysis Letters, 1993, 21, 35-41	1-14
A	Jens Weitkamp et al., Dealumination of Zeolite Beta using (NH ₄) ₂ SiF ₆ and SiCl ₄ , J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1908-1910	1-14

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, 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 (IPC))
 Int.Cl. C07C2/76, B01J29/48, 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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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/REGISTRY (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
Y	Yuying Shu et al., Improved methane dehydrocondensation reaction on HMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts, Applied Catalysis A: General, 2003, 252, 315-329	1, 10-13
Y	JP 2007-014894 A (市川 勝) 2007.01.25, 【請求項 1】 【請求項 2】 【0025】 (ファミリーなし)	1, 10-13

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 10.09.2010	国際調査報告の発送日 28.09.2010
--------------------------	--------------------------

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) 田名部 拓也	4H	9738
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	Weiping Ding et al., The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5, Journal of Catalysis, 2002, 206, 14-22	1, 10-13
Y	Agustin Martinez et al., Modulation of zeolite acidity by post-synthesis treatments in Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization, Studies in Surface Science and Catalysis, 2008, Vol. 174 Part 2, 1075-1080, Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges, Proceedings of 4th International FEZA Conference	4, 7-8, 10-12, 14
Y	JP 2006-249065 A (市川 勝) 2006.09.21, 【請求項1】【0011】【0023】【0019】 & WO 2006/085558 A1	4, 7-8, 10-12, 14
A	Yuan Lu at al., A high coking-resistance catalyst for methane aromatization, Chemical Communications, 2001, 2048-2049	1-14
A	Agustin Martinez et al., Dehydroaromatization of mehane under non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts, Catalysis Today, 2005, 107-108, 676-684	1-14
A	Yongchen Shang et al., Modification of MCM-22 zeolites with silylation agents: Acid properties and catalytic performance for the skeletal isomerization of n-butene, Catalysis Communications, 2008, 9, 907-912	1-14
A	T. Blasco et al., Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition, Journal of Catalysis, 2006, 237, 267-277	1-14
A	Linsheng Wang et al., Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions, Catalysis Letters, 1993, 21, 35-41	1-14
A	Jens Weitkamp et al., Dealumination of Zeolite Beta using (NH ₄) ₂ SiF ₆ and SiCl ₄ , J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1908-1910	1-14