

明 細 書

発明の名称：

触媒組成物、および該触媒組成物を用いた芳香族炭化水素の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、モリブデンと、モリブデンとは異なる第二の金属と、結晶性メタロシリケートを含んでなる触媒組成物に関するものである。さらに本発明は、当該触媒組成物の存在下、メタンなどの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。

背景技術

[0002] 化学工業原料として有用であるベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素は、従来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。いずれにおいて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側の需給状況に制限される。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およそ6600TCF（1TCFは1兆立方フィートの略）と言われているが、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MF I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を製造する反応において、熱力学的平衡により高温になるにつれ反応は有利になる。例えば、メタンからベンゼンを製造する反応において、700℃での反応では平衡転化率は約11%であるのに対して、800℃では約20%と推算されている。したがって、効率的に芳香族炭化水素を製造するためには、本反応系の反応温度は600℃以上、望ましくは700℃以上に制限される。

[0006] さらに、これらの触媒は副生する炭素質が反応中に蓄積していき、触媒失活の要因となることが知られている。触媒に蓄積した炭素質は高温、含酸素雰囲気下で燃焼除去される。そこで、触媒を長期間使用するために、反応工程と、触媒を含酸素雰囲気下で加熱処理する触媒再生工程とを交互に繰り返す方法が提案されている。

[0007] ところが実際に反応工程と再生工程を交互に繰り返すと、徐々に触媒が劣化してしまい長期に渡って芳香族化合物の製造を行うことが出来ず、実用化するには至っていない（例えば非特許文献2）。

[0008] 触媒が劣化する原因については、十分に解明されていないが、以下に示すいくつかの推定機構が提案されている。すなわち、高温条件では結晶性メタロシリケートの結晶構造の一部が熱的に破壊されてしまい触媒性能が低下するとする説（非特許文献3）、モリブデン酸化物の融点は795℃と低いいため含酸素雰囲気での触媒再生処理を高温下で行うと、揮散やシンタリングによる活性点数の減少が引き起こされるとする説（非特許文献4）、さらには、高温ではモリブデンは一部、メタロシリケート結晶格子中のアルミニウム原子と反応することにより不活性な $Al_2(MoO_4)_3$ 種を形成し、活性点数の減少につながるとする説（非特許文献5、6、7）などである。

[0009] 前記の触媒劣化は、劣化機構はどうであれモリブデン酸化物を含む触媒が高温条件下にさらされることにより引き起こされる可能性があることから、

触媒再生工程において、その処理温度を低下できれば、劣化を抑制できると考えられる。しかし、触媒再生工程における処理温度が低いと、堆積炭素質の燃焼除去が不十分となり、触媒活性を完全に回復するには至らない。そのため、触媒再生工程において、触媒劣化を抑制しながら堆積炭素質を除去するため、触媒再生処理温度は制約をうける。例えば、特許文献1においては触媒再生温度として400～500℃という温度が例示されている。

[0010] 触媒再生工程において効率的に炭素質を除去するために、例えば特許文献3においては水素などの還元性ガスを用いた炭素質除去処理と酸化性ガスによる炭素質除去処理とを組み合わせる方法が提案されている。非特許文献8では、触媒の再生工程における触媒劣化を低減するため、再生ガスである空気に一酸化窒素を少量添加することにより、再生温度の低減を試みている。空气中、550℃で触媒を再生した場合と比較して、空気と一酸化窒素の混合ガスの場合では再生温度を450℃まで下げられる結果、触媒の再生回数を増やせるとしている。しかし、空気に一酸化窒素を少量添加した再生法を用いたとしても反応工程と再生工程を繰り返すことにより触媒活性が徐々に失われるとされており、より効率的な触媒再生法が産業界から求められているのである。

[0011] 以上より、触媒の熱安定性（耐久性）の向上が触媒寿命の観点から工業的な課題となっている。メタンを主成分とする炭化水素から芳香族炭化水素を製造する触媒において、例えば、特許文献2において、結晶性メタロシリケートからの金属の脱離の抑制および遷移金属やアルカリ土類金属を用いた表面修飾処理を組み合わせることにより、結晶性メタロシリケートの熱安定性を向上できることが見出されている。しかし、反応工程と再生工程との繰り返しに伴う活性低下を抑制するための具体的手法に関しては何ら開示されていない。

[0012] また、これまでに、第二金属成分の添加による触媒性能の改良技術がいくつか開示されている。例えば特許文献4では、Mo、Ce、Csから選ばれる少なくとも1種金属、La、およびゼオライトから構成される触媒の性能

に関して開示されている。特許文献5にはMo、遷移金属（Ti、Zr、Cr、W、Co、Ru、Niから少なくとも1種）、希土類金属（La、Ce、Pr、Nd、Smから少なくとも1種）、およびゼオライトから構成される触媒の性能について開示されている。また特許文献6には、メタン脱水素芳香族化触媒の効率向上のためにモリブデン及びアルミノシリケートを含む触媒前駆体をプロパンを含む処理気体の存在下で加熱する工程を含むことを特徴とするメタン脱水素芳香族化触媒の調製方法が開示され、該触媒前駆体にはプロモーターとしての金属（Ga、Zn、Nb、Zr、La、Co、Fe、Ce、Ag、Y、V、Sr、W、Yb、Sm、Ni、Ru、Rh、Pt、Cu、Au、Al、Ti、Pb、Re、Ir、Si、Sn及びPd）を含むことが好ましいことが記載されている。この方法では、すなわち反応前に、ある種のガスと触媒を予備的に接触させる等の手法によって高い収率を長時間維持できるような状態に触媒を変化させる発明に係るものであって、モリブデン系担持触媒の耐熱性（熱安定性）すなわち、メタン等の炭化水素の芳香族化反応中に触媒上に副生した炭素を高温下で取り除くことによって、活性低下した触媒を効率的に再生する方法に関する記載は認められない。

[0013] さらに、第二金属の添加によりMoの化学的性質が変化することが開示されている（例えば、非特許文献9、非特許文献10）が、触媒活性の安定性についてはまだ十分とは言えない。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2008-302291号公報
特許文献2：WO2011/018966号公報
特許文献3：特開2008-266245号公報
特許文献4：特開2010-535623号公報
特許文献5：CN1067602（C）
特許文献6：特表2011-509823号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1: Catalysis Letters 1993年、第21巻、p. 35
- 非特許文献2: Fuel Processing Technology 2006年、第87巻、p. 511
- 非特許文献3: Journal of Natural Gas Chemistry 2008年、第17巻、p. 69
- 非特許文献4: Applied Catalysis A: General 2005年、第295巻、p. 79
- 非特許文献5: Journal of Catalysis 1999年、第185巻、p. 386
- 非特許文献6: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 1997年、第120巻、p. 257
- 非特許文献7: Journal of Catalysis 1999年、第188巻、p. 393
- 非特許文献8: Applied Catalysis A: General 2004年、第275巻、p. 183
- 非特許文献9: Applied Catalysis A: General 2007年、第317巻、p. 82
- 非特許文献10: Catalysis Letter 1998年、第50巻、p. 31

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、含酸素雰囲気加熱する触媒再生処理条件において、安定性に優れる触媒組成物を提供すること、並びに該触媒組成物の性能劣化が長期間に渡って抑制される、低級炭化水素から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する。

課題を解決するための手段

- [0017] 発明者らは、炭素質が蓄積したモリブデン担持ゼオライト触媒を再生する

ために、含酸素雰囲気加熱処理すると、触媒表面でのモリブデン種の移動性が高まり、モリブデンとゼオライト骨格中のアルミニウムとの反応頻度が高まった結果、 $Al_2(MoO_4)_3$ 種の形成、ゼオライトの結晶構造の破壊、そしてゼオライトの酸性活性点の破壊がもたらされるという一連の因果関係が、モリブデン担持ゼオライト触媒の劣化原因であると推定した。この推定に基づき、再生工程でのモリブデン種の移動性を低下させる方法を鋭意考察した結果、酸化モリブデンと複合酸化物を形成可能な金属酸化物を、第二の金属としてモリブデン担持ゼオライト触媒に含有させて、モリブデン種の移動性を低下させるという着想に到った。そして研究を進めた結果、モリブデンを含有する触媒に、特定の第二の金属を含有させることにより、触媒組成物の耐熱性（熱安定性）が向上して、触媒再生工程における触媒劣化が抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち、本発明の触媒組成物は、

〔１〕少なくとも１種の炭化水素を接触させることによって芳香族炭化水素を製造するための触媒組成物であって、モリブデンと、モリブデンとは異なる第二の金属と、結晶性メタロシリケートを含んでなり、モリブデンの含有量がモリブデン原子として１～２０重量％、第二の金属の含有量が金属原子として２～２０重量％であることを特徴とする触媒組成物。

〔２〕第二の金属が、Sc、Y、およびランタノイド族（La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu）から選ばれる少なくとも１種の金属であることを特徴とする前記〔１〕に記載の触媒組成物。

〔３〕下式で算定される触媒組成物の相対重量減少率（C）が６０％以下である前記〔１〕または〔２〕に記載の触媒組成物。

[0019] $C = 100A/B$

ここで、Aは、示差熱重量分析装置を用いて、触媒組成物を、昇温速度５℃／分の条件で、室温から９００℃まで空気雰囲気下で昇温する測定を行い、６５０℃での触媒組成物重量を１００重量％と規格化して求めた９００℃に

おける重量変化量A%であり、Bは、モリブデン並びに第二の金属が共に酸化物であるときの触媒組成物の総重量（100重量%）に対する酸化モリブデンの含有重量%である。

〔4〕 X線回折分析において、酸化モリブデンおよび第二の金属の金属酸化物それぞれの単独相とは異なる、モリブデンと第二の金属との複合酸化物相に帰属されるピークを、少なくとも一つ以上示すことを特徴とする前記〔1〕または〔2〕に記載の触媒組成物。

〔5〕 ラマン分光分析により得られるスペクトルで、 $900\sim 970\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をX、 $980\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ の範囲内で最大のピーク強度をYとしたとき、 Y/X の比が0.8以下である前記〔1〕または〔2〕に記載の触媒組成物。

〔6〕 第二の金属が、Ce、Pr、TbまたはYのうちの少なくとも1種の金属であることを特徴とする前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の触媒組成物。

〔7〕 第二の金属原子の含有量（yモル）の、モリブデン原子の含有量（xモル）に対する比（ y/x ）が、0.2～1.5であることを特徴とする前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の触媒組成物。

〔8〕 第二の金属が、Ce、Pr、TbまたはYのうちの少なくとも1種の金属であり、第二の金属原子の含有量（yモル）の、モリブデン原子の含有量（xモル）に対する比（ y/x ）が0.2～1.5である前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の触媒組成物。

〔9〕 結晶性メタロシリケートが、細孔径4～9オングストロームの細孔を有することを特徴とする前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の触媒組成物。

〔10〕 結晶性メタロシリケートが、MFI型またはMWW型の結晶構造を有することを特徴とする前記〔9〕に記載の触媒組成物。

〔11〕 結晶性メタロシリケートが、アルミノシリケートであることを特徴とする前記〔10〕に記載の触媒組成物。

〔１２〕少なくとも１種の炭化水素を、前記〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の触媒組成物に接触させる工程を含むことを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。

〔１３〕前記の炭化水素が、炭素数１～６の脂肪族炭化水素であることを特徴とする〔１２〕に記載の製造方法。

〔１４〕含酸素雰囲気下、４００℃以上の温度に加熱する再生処理工程も含むことを特徴とする前記〔１２〕または〔１３〕に記載の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明の触媒組成物は、高温条件下で再生処理を施しても高い安定性を有し、性能劣化しにくいという効果を示す。更に本発明の触媒組成物を用いることにより、低級炭化水素からの芳香族炭化水素の製造方法において、再生処理工程を繰り返しても、触媒性能の劣化が長期間に渡って抑制される。さらに、高温で処理すれば、再生処理時間を短縮できるので、製造プロセスの経済性を高められる。

図面の簡単な説明

[0021] [図１]触媒組成物１を用いて、１回目のメタンの芳香族化反応（７００℃、常圧）を行い、その反応後に触媒再生工程（空气中、６００℃、１時間）を施して、２回目のメタンの芳香族化反応を行った場合のそれぞれの反応におけるベンゼン収率の経時変化を示した図面である。

[図２]触媒組成物９を用いて、１回目のメタンの芳香族化反応（７００℃、常圧）を行い、その反応後に触媒再生工程（空气中、６００℃、１時間）を施して、２回目のメタンの芳香族化反応を行った場合のそれぞれの反応におけるベンゼン収率の経時変化を示した図面である。

[図３]本発明の触媒組成物が、反応工程、触媒再生工程の繰り返しによる触媒劣化が抑制されていることを示す図面である。

[図４]本発明の触媒組成物が、反応工程、触媒再生工程の繰り返しによる触媒劣化が抑制されていることを示す図面である。

[図５a]触媒組成物１、４、５、並びに９のラマン分光分析の測定結果を多重

プロットした図である。

[図5b]図5aの800～1100 cm⁻¹の部分を拡大した図である。

[図5c]実施例1で使用して6回目の再生処理を施した後の触媒組成物1のX線回折分析結果である。

[図5d]JCPDS 30-0303の回折ピーク位置と強度比を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の触媒組成物と、該触媒組成物を用いた芳香族炭化水素の製造方法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、本発明を何ら限定するものではない。

〔触媒組成物〕

本発明の触媒組成物は、モリブデン、モリブデンとは異なる第二の金属（以下の説明では「第二の金属」と略称することがある。）と、結晶性メタロシリケートを含んでなる。モリブデンは、金属原子として1～20重量%含有することが好ましく、2～15重量%が更に好ましい。なお、触媒組成物に占めるモリブデン原子の「重量%」とは、モリブデン原子、第二金属原子、並びに結晶性メタロシリケートの総重量を基準とする値を意味する。これは、モリブデンや第二金属の含有状態の変化に起因する酸素原子や炭素原子の重量変化、ならびにバインダー等の第三成分の添加に依存しない値である。第二金属の含有量についても同様の定義を用いている。

[0023] 触媒組成物を調製するためのモリブデン原料としては特に制限はなく、入手可能なあらゆるモリブデン化合物、金属モリブデンを用いることができる。例えば、酸化モリブデン、炭化モリブデン、硫化モリブデン、セモリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸ナトリウム、パラモリブデン酸アンモニウム、12-モリブドリン酸、12-モリブドケイ酸などを比較的入手可能なモリブデン原料として例示可能である。

[0024] そして前記第二金属としては、例えば、アルカリ金属（Li、Na、K、

Rb、Cs、Sc)やアルカリ土類金属(Mg、Ca、Sr、Ba)、ならびに希土類金属(Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)などの金属群から選ばれる少なくとも一種が挙げられる。好ましくは希土類金属が挙げられ、更に好ましくはCe、Pr、およびTbから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。触媒組成物における第二金属の含有量は、金属原子として、2重量%~20重量%含まれ、2重量%を超えて20重量%以下含まれることが好ましく、5重量%以上20重量%以下含まれることが特に好ましい。

[0025] 本発明の触媒組成物においては、モリブデン原子の含有量(xモル)と第二の金属原子の含有量(yモル)比率も特徴の一つであり、 y/x の値は、通常0.1~1.5であり、0.2~1.0が好ましく、0.4~5が更に好ましい。

[0026] 本発明の触媒組成物を構成する結晶性メタロシリケートとしては、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などが挙げられる。これらの細孔径は、4~9オングストロームが好ましく、さらに好ましくは4~6オングストロームである。

[0027] 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型など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。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、あるいはMCM-22型ゼオライトに代表されるMWW型ゼオライトである。

[0028] 上記ゼオライトを用いる場合、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任意の範囲を取りうる。また、前記シリカ/アルミナ比は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／アルミナ比の下限値は特に限定されないが、通常25程度である。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、第二金属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など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。

[0029] 本発明の触媒組成物は、再生工程でのモリブデン種の移動性が低いことが特徴の一つであり、含酸素雰囲気で加熱処理した後に、モリブデンと第二の金属との複合酸化物が形成されている場合がある。モリブデン種の移動性は、空気雰囲気下で、酸化モリブデンを昇温加熱処理した際に観測される「酸化モリブデンの昇華による重量減少」を指標にして評価できる。つまり触媒組成物中に含まれる酸化モリブデンの含有重量％に対する、実測した重量変化量の割合を相対重量減少率（％）として算定する。

[0030] 具体的には、先ず示差熱重量分析装置を用いて、触媒組成物を、昇温速度5℃／分の条件で、室温から900℃まで空気雰囲気下で昇温する測定を行い、650℃での触媒組成物重量を100重量％と規格化して900℃における重量変化量（A重量％）を求める。次にモリブデン並びに第二の金属が共に酸化物であるときの触媒組成物の総重量（100重量パーセント）に対する、酸化モリブデンの含有重量％（B重量％）を求める。最後に、前記A重量％、B重量％から相対重量減少率（C）を下式で算定する。

[0031] 相対重量減少率 $C(\%) = 100A/B$

例えば、12wt％のモリブデンと10wt％のセリウムを担持したHZSM-5ゼオライト触媒が、示差熱重量分析装置の測定において、650℃～900℃の間に0.4重量％の重量減少を示した場合について、前記相対重量減少率を求めると、以下のとおりである。Mo／Ce／ゼオライト重量比は12／10／78であり、これをモリブデンおよびセリウムが酸化物であるときに換算すると、MoO₃／CeO₂／ゼオライト重量比は、18.00／12.28／78、すなわち16.63／11.34／72.03と求まり、酸化モリブデンの含有重量は16.63％である。従って、この場

合の相対重量減少率は、 $100 \times (0.4) / 16.63 = 2.4\%$ と求まる。

[0032] 本発明の触媒組成物は、相対重量減少率（A）が60%以下であり、好ましくは30%以下、より好ましくは10%以下である。

[0033] 本発明の触媒組成物中のモリブデンと第二金属との複合酸化物の形成を検知する方法の一つは、XRD測定であり、触媒組成物の粉末を用いた粉末X線回折測定が、常用される。モリブデンと第二金属との複合酸化物の結晶相のピーク位置は、複合酸化物毎に異なるので、本発明の触媒組成物で検知される複合酸化物相のピーク位置を、特定の回折角度として規定すること困難である。公知のモリブデン含有複合酸化物相の結晶構造データと実測データとを比較して、その複合酸化物相に該当するピークを少なくとも一つ示すことをもって、モリブデン含有複合酸化物の形成を把握できる。公知のモリブデン含有複合酸化物相の結晶構造としては、JCPDS番号(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 33-0330、30-0303、33-0936、31-0330、35-1477、28-0861、25-0934、33-0936などが例示できる。

[0034] また、前記複合酸化物の形成を検知する別の方法は、ラマン分光分析である。MoO₃由来の吸収ピークの一つは980～1020 cm⁻¹に現れるのに対して、含モリブデン複合酸化物は、900～970 cm⁻¹の範囲に吸収ピークを示すことが知られている。そこで900～970 cm⁻¹の範囲内で最大のピーク強度をX、980～1020 cm⁻¹の範囲内で最大のピーク強度をYとしたとき、Y/Xの比が小さければ、モリブデンと第二の金属との金属酸化物相が形成されていると見なせる。本発明の触媒組成物は、前記Y/Xの比が0.8以下であり、好ましくは0.5以下、より好ましくは0.2以下である。980～1020 cm⁻¹の範囲にピークを示さないもの（すなわちY=0）が特に好ましい。

[0035] 本発明の触媒組成物の製造方法は、不均一触媒の製造方法であれば、特に制限されない。金属塩を用いた蒸発乾固法、incipient wetness法、pore filling法、イオン交換法を始めとして、公知

の方法のいずれを用いても構わない。

[0036] 含浸担持法で本発明の触媒組成物を調製する場合、2種類の金属成分の担持する順序や方法には制限はなく、任意の方法で同時もしくは逐次的に金属成分を担体に担持できる。

[0037] 触媒は金属成分の担持した後、空気中あるいは窒素などの不活性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℃、更に好ましくは350～600℃、より好ましくは450～550℃で焼成してから用いられる。

[0038] 本発明の触媒組成物の形状には特に制限は無い。粉体または塊状のままでもよく、任意の形に成型して用いてもよい。成型触媒の形状としては、円柱状、球状、顆粒状、リング状、押し出し状、丸粒状、ハニカム状などが挙げられる。これらの形状はそれぞれに公知の適した任意の方法で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。これら成型体には必要に応じて、バインダーを用いることができる。バインダーとしては、例えば、耐熱性の高い無機固体、特に酸化物担体が用いられる。具体的な例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア等が挙げられる。このうち好ましくはシリカ、アルミナであり、より好ましくはシリカである。バインダーの量として、触媒重量に対し、5～70重量%が好ましい。さらに好ましくは10～50重量%である、
〔芳香族炭化水素の製造方法〕

本発明の芳香族炭化水素の製造方法は、少なくとも1種の炭化水素を含む原料ガスを、前記触媒組成物に接触させる製造方法である。

[0039] 前記炭化水素としては、炭素数1～8の炭化水素であれば、直鎖炭化水素、分岐鎖を有する炭化水素、環構造をその少なくとも一部に有する炭化水素のいずれでも構わない。好ましくは、炭素数1～6の脂肪族炭化水素であり、炭素数1～4の脂肪族炭化水素が更に好ましい。そして前記原料ガスは、少なくとも一部が炭化水素であれば良く、不活性ガスで希釈されたものでも構わない。

<反応条件および反応装置>

反応温度（触媒層温度）は、300～950℃である。原料ガスとして用いる炭化水素によって、当該範囲内の任意の温度が採用される。例えば、主にメタンを炭化水素として用いる場合には、600～900℃が好ましく、650～850℃が更に好ましい。

[0040] 反応圧力は、常圧、加圧および減圧のいずれでもよい。通常は、絶対圧として0.0～0.8メガパスカル（MPa）、好ましくは0.1～0.3 MPaである。

[0041] 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。そして、未反応物の少なくとも一部を回収／再利用するプロセスや、副生する水素などを膜分離するプロセス、など、公知のプロセス技術を組み合わせることもできる。

[0042] 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、炭素数1～8の炭化水素および水素ガスから選ばれる1種以上のガスを含む気流を、反応温度よりも低温で触媒に予備接触させる。

〔触媒の再生処理〕

本発明の製造方法は、含酸素雰囲気下で加熱する触媒再生処理工程を含んでも良く、最適の再生処理条件を選択することにより、反応中に堆積した炭素質を効率よく除去することができる。具体的には、触媒の再生処理工程は、酸素と不活性ガスからなる混合ガス（以下、「再生ガス」と略称する）を触媒に接触させることにより行われる。前記再生ガス中の酸素濃度は少なくとも0.1容量%以上、好ましくは1容量%以上、50容量%以下、より好ましくは1容量%以上、25容量%以下である。酸素濃度は、処理工程を通して、一定であっても良いし、段階的に、あるいは連続的に変化させても良い。

[0043] 再生処理温度（触媒層温度）は通常350～700℃、好ましくは400～700℃、特に好ましくは600～700℃である。触媒再生処理は、反

応後に任意の不活性ガス雰囲気中で反応温度から目的温度まで冷却してから再生ガスに切り替えることにより行ってもよいし、不活性ガス雰囲気中で一旦低い温度まで冷却して再生ガスに切り替えた後、再生ガス雰囲気中で目的温度まで昇温して行ってもよい。また、冷却することなく、反応温度と同等の温度で実施することもできる。

[0044] 触媒再生処理時間は、10分～6時間、望ましくは30分～1時間である。処理時間が過度に短いと堆積炭素質の除去が不完全で活性の回復が不十分である場合があり、逆に処理時間が過度に長いと反応工程に対する再生処理工程の比率が高く、プロセスの生産性の低下を引き起こす場合がある。

触媒の再生処理圧力は、常圧、加圧および減圧のいずれでもよいが、通常絶対圧として約0～0.9MPa、好ましくは0.1～0.5MPaである。

[0045] 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。

実施例

[0046] X線回折分析には、粉末X線回折装置MultiFlex 2kw（株式会社リガク）を、ラマン分光分析には、顕微ラマンシステムJRS-SYSTEM2000（RENISHAW）を、触媒の重量変化分析には、示差熱重量分析DTG-60H（島津製作所）を用いた。

[触媒調製例1]

硝酸セリウム（ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、シグマ・アルドリッチ製）をイオン交換水に溶解させた。セリウム担持量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して10重量%となるように調整した（モリブデン量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して12重量%とした）。ここへシリカ／アルミナ比30のアンモニウム型ZSM-5ゼオライト（Zeolyst製）10gを懸濁させて、しばらく攪拌した後、120℃で乾燥した。その後、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）を溶解させたイオン交換水にセリウム含有ゼオライトを懸濁させた。モリブデン量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して12重量%となるように調整した（Ce／Moモ

ル比＝0.57)。しばらく攪拌した後、120℃で乾燥、500℃で焼成して触媒組成物1を調製した。

[0047] 次いで、示差熱重量分析装置を用いて触媒組成物1加熱時のモリブデン昇華量の目安としての重量変化を測定した結果、0.4重量%の重量減少であった。なお重量変化の測定は具体的には、触媒組成物1をサンプルカップに0.01g充填し、空気流通下で900℃まで昇温する過程で、650℃での触媒重量を100%と規格化し、650℃以上での触媒重量変化量を求めた。従って相対重量減少率は2.4%であった。

[触媒調製例2]

セリウム担持量を触媒調製後の時点で触媒全体に対して5重量% (Ce/Moモル比＝0.29)となる量を用いて、触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物2を調製した。触媒調製後のモリブデン担持量は12重量%となるように調製した。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物2の重量変化を測定した結果、3.1重量%の重量減少であった。従って相対重量減少率は18.5%であった。

[触媒調製例3]

セリウム担持量を触媒調製後の時点で触媒全体に対して2重量% (Ce/Moモル比＝0.11)となる量を用いて、触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物3を調製した。触媒調製後のモリブデン担持量は12重量%となるように調製した。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物3の重量変化を測定した結果、9.2重量%の重量減少であった。従って相対重量減少率は54.4%であった。

[触媒調製例4]

セリウム担持量を触媒調製後の時点で触媒全体に対して5重量% (Ce/Moモル比＝0.57)となる量を用いて、触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物4を調製した。触媒調製後のモリブデン担持量は6重量%となるように調製した。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物4の重量変化を測定した結果、0.4重量%の重量減少であった。従って相対重量

減少率は4.6%であった。

[触媒調製例5]

セリウム担持量を触媒調製後の時点で触媒全体に対して2.5重量% (Ce/Mo モル比=0.57)となる量を用いて、触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物5を調製した。触媒調製後のモリブデン担持量は3重量%となるように調製した。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物5の重量変化を測定した結果、900℃までに重量減少は観察されなかった。従って相対重量減少率は0.0%であった。

[触媒調製例6]

第二の金属の前駆体として硝酸セリウムの代わりに硝酸プラセオジウム ($\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、シグマ・アルドリッチ製)を用いた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物6を調製した。プラセオジウム担持量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して10重量%となるように調整した。モリブデン量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して12重量%とした (Pr/Mo モル比=0.57)。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物6の重量変化を測定した結果、0.1重量%の重量減少であった。従って相対重量減少率は0.6%であった。

[触媒調製例7]

第二の金属の前駆体として硝酸セリウムの代わりに硝酸テルビウム ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、シグマ・アルドリッチ製)を用いた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物7を調製した。テルビウム担持量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して10重量%となるように調整した。モリブデン量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して12重量%とした (Tb/Mo モル比=0.50)。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物7の重量変化を測定した結果、1.7重量%の重量減少であった。従って相対重量減少率は10.2%であった。

[触媒調製例8]

第二の金属の前駆体として硝酸イットリウム ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、シグ

マ・アルドリッチ製)を用いた以外は触媒調製例1と同様の手順で触媒組成物8を調製した。イットリウム担持量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して10重量%となるように調整した。モリブデン量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して12重量%とした(Y/Moモル比=0.9)。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物8の重量変化を測定した結果、900℃までに重量減少は観察されなかった。従って、相対重量減少率は0.0%であった。

[触媒調製例9]

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。モリブデン量は触媒調製後の時点で触媒全体に対して12重量%となるように調整した。ここへシリカ/アルミナ比30のアンモニウム型ZSM-5ゼオライト(Zeolyst製)10gを懸濁させて、しばらく攪拌した後、120℃で乾燥、500℃で焼成して触媒組成物9を調製した。触媒調製例1に記載の方法と同様な方法で触媒組成物9の重量変化を測定した結果、10.5重量%の重量減少であった。従って相対重量減少率は61.8%であった。

[実施例1]

原料の炭化水素ガスとしてメタンを用い、固定床流通式反応装置を用いて以下のように触媒性能を評価した。

[0048] <活性化処理>

触媒組成物1を反応管に0.3g充填し、ヘリウム流通下で200℃まで昇温した後、メタンと水素の混合ガス(メタン/水素モル比が1/10)を流通させ、700℃まで昇温した。700℃で80分保持した。

[0049] <反応工程>

活性化処理後、原料ガスであるメタン(7.5mL/min)に切り替えて、700℃、常圧で反応を開始した。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、GC2014)に導入して分析した。

[0050] <触媒再生工程>

触媒再生処理は前記の反応工程 18.5 時間後に、触媒をヘリウム流通下で室温まで冷却した後、600℃まで加熱する。600℃で空気を流通し、600℃で1時間保持した。その後、ヘリウム流通下で室温まで再度冷却した。再生後の触媒活性を、上記活性化処理工程を経て、上記反応工程と同様の手順で評価した。

[0051] ベンゼン収率（炭素換算）は下記式（1）より求めた。また、再生処理工程後の触媒の相対活性は下記式（2）より求めた。

[0052] [数1]

$$\text{ベンゼン収率 (\%)} = \frac{(\text{ベンゼン生成量 mol}) \times 6}{(\text{供給メタン量 mol})} \times 100 \quad (\text{式1})$$

$$\text{相対活性 (\%)} = \frac{(\text{再生後の触媒での18.5時間あたりの総ベンゼン生成量 mol})}{(\text{フレッシュ触媒での18.5時間あたりの総ベンゼン生成量 mol})} \times 100 \quad (\text{式2})$$

[0053] 触媒組成物 1 が前記反応工程で示したベンゼン最大収率、再生処理後に触媒組成物 1 が示したベンゼン最大収率、並びに相対活性を表 1 に示した。

[0054] フレッシュ触媒、および再生処理工程で得られた再生触媒を再度、活性化処理工程、反応工程を行ったときのベンゼン収率の経時変化を図 1 に示す。フレッシュ触媒および再生触媒を用いて反応工程を行った場合（図 1 では、各々 1 回目反応および 2 回目反応と表記）の、ベンゼン収率の最大値を図 1 から読み取り、ベンゼン最大収率とした。また上記式 2 で定義される相対活性は 96% であった。

[0055] これらの結果は、セリウムを特定量添加することにより、高温条件下での触媒再生工程における触媒の耐久性が向上することを示しており、反応工程、触媒再生工程を繰り返しても触媒劣化が長期間に渡って抑制されることが分かる。

[比較例 1]

触媒として触媒組成物 9 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、触媒性能を評価した結果を表 1 に示した。またベンゼン収率の経時変化を図 2 に示す。

[0056] フレッシュ触媒の活性は実施例 1 の場合とほぼ同等であったのに対し、再

生処理工程、活性化処理工程を経て、再度反応工程を行った場合の相対活性は 83%まで低下した。

[0057] この結果から、セリウムを添加していない触媒組成物の場合には触媒の耐久性が低く、高温条件下での触媒再生工程にて触媒の劣化が引き起こされてしまうことが明らかである。

[0058] [表1]

	触媒	ベンゼン最大収率	相対活性
実施例 1	触媒組成物 1	7.00%	96%
	触媒組成物 1 (再生処理後)	7.10%	
比較例 1	触媒組成物 9	7.50%	83%
	触媒組成物 9 (再生処理後)	6.80%	

[0059] [実施例 2]

触媒再生工程において、反応工程後に、触媒をヘリウム流通下で直接 600℃まで冷却した後に、空気を流通し、600℃で 1 時間保持したこと、活性化工程、反応工程、触媒再生工程を 4～6 回繰り返したこと、以外は実施例 1 と同様にして、触媒組成物 1、3、4、5、9 の性能評価を行った。結果を図 3 並びに表 2 に示す。

[0060] この結果から、本発明の触媒組成物は、反応工程、触媒再生工程の繰り返しによる触媒劣化が抑制されていることが分かる。

[0061] [表2]

	各反応サイクルにおける最大ベンゼン収率 / %					
	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目	5 回目	6 回目
触媒組成物 1	7.0	7.1	7.0	6.7	6.5	6.1
触媒組成物 3	7.3	6.6	5.6	4.3		
触媒組成物 4	6.8	7.1	7.0	6.7	6.6	
触媒組成物 5	4.5	5.1	4.8	4.4	4.0	
触媒組成物 9 (比較例)	7.2	5.8	4.7	3.5	2.6	1.9

[0062] [実施例3]

触媒として触媒組成物1、6、7、8、9、並びに触媒組成物8を空気雰囲気下600℃で168時間加熱処理した触媒組成物8aを用いた以外は実施例2と同様にして、触媒性能を評価した。結果を図4並びに表3に示す。

[0063] この結果から、本発明の触媒組成物は、反応工程、触媒再生工程の繰り返しによる触媒劣化が抑制されていることが分かる。

[0064] [表3]

	各反応サイクルにおける最大ベンゼン収率／％					
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目
触媒組成物1	7.0	7.1	7.0	6.7	6.5	6.1
触媒組成物6	6.5	7.3	7.2	7.0	6.7	6.5
触媒組成物7	6.2	7.1	7.0	6.8	6.5	6.1
触媒組成物8	1.2	4.4	4.3	3.9	3.9	
触媒組成物8a	5.4	5.7	5.6	5.6	5.5	5.4
触媒組成物9 (比較例)	7.2	5.8	4.7	3.5	2.6	1.9

[0065] 触媒組成物1、4、5および9について、ラマン分光分析スペクトルを図5aに示し、図5aの800～1100cm⁻¹の部分を拡大した図を図5bに示す。このスペクトルから得られたY/Xの値を表4に示す。

[0066] [表4]

	cm ⁻¹	触媒組成物1	触媒組成物4	触媒組成物5	触媒組成物9
X	900-970	28763.21	11996.26	3160.44	2273.96
Y	980-1020	10486.51	5754.96	1307.24	54568.05
Y/X		0.36	0.48	0.41	24.00

[0067] 前述の通り、Y/Xの比が小さければ、モリブデンと第二の金属との金属酸化物層が形成されているとみなされる。触媒組成物1、4および5はY/Xが0.5以下で好ましい範囲の値であるのに対して、比較例である触媒組

成物 9 に関しては、 Y/X の値が非常に大きく、複合酸化物の形成がされていないことを示している。

[0068] また、XRD 測定の実測データを図 5 c に示し、公知のモリブデン含有酸化物層の結晶構造として、J P D S 番号 3 0 - 0 3 0 3 を図 5 d に示す。実測データには、J P D S 番号 3 0 - 0 3 0 3 に該当するピークが少なくとも一つ以上示されていることが確認でき、モリブデン含有複合酸化物層の結晶構造を有していることが示されている。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明の触媒組成物は、メタンなどの低級炭化水素からの芳香族炭化水素の製造方法に適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも1種の炭化水素を接触させることによって芳香族炭化水素を製造するための触媒組成物であって、モリブデンと、モリブデンとは異なる第二の金属と、結晶性メタロシリケートを含んでなり、モリブデンの含有量がモリブデン原子として1～20重量%、第二の金属の含有量が金属原子として2～20重量%であることを特徴とする触媒組成物。
- [請求項2] 第二の金属が、Sc、Y、およびランタノイド族(La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLu)から選ばれる少なくとも1種の金属であることを特徴とする請求項1に記載の触媒組成物。
- [請求項3] 下式で算定される触媒組成物の相対重量減少率(C)が60%以下である請求項1または2に記載の触媒組成物。
- $$C = 100A / B$$
- ここで、Aは、示差熱重量分析装置を用いて、触媒組成物を、昇温速度5℃/分の条件で、室温から900℃まで空気雰囲気下で昇温する測定を行い、650℃での触媒組成物重量を100重量%と規格化して求めた900℃における重量変化量A%であり、Bは、モリブデン並びに第二の金属が共に酸化物であるときの触媒組成物の総重量(100重量%)に対する酸化モリブデンの含有重量%である。
- [請求項4] X線回折分析において、酸化モリブデンおよび第二の金属の金属酸化物それぞれの単独相とは異なる、モリブデンと第二の金属との複合酸化物相に帰属されるピークを、少なくとも一つ以上示すことを特徴とする請求項1または2に記載の触媒組成物。
- [請求項5] ラマン分光分析により得られるスペクトルで、900～970 cm⁻¹の範囲内で最大のピーク強度をX、980～1020 cm⁻¹の範囲内で最大のピーク強度をYとしたとき、Y/Xの比が0.8以下である請求項1または2に記載の触媒組成物。

- [請求項6] 第二の金属が、C e、P r、T bまたはYのうちの少なくとも1種の金属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触媒組成物。
- [請求項7] 第二の金属原子の含有量（ y モル）の、モリブデン原子の含有量（ x モル）に対する比（ y/x ）が、0.2～1.5であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の触媒組成物。
- [請求項8] 第二の金属が、C e、P r、T bまたはYのうちの少なくとも1種の金属であり、第二の金属原子の含有量（ y モル）の、モリブデン原子の含有量（ x モル）に対する比（ y/x ）が0.2～1.5である請求項1～7のいずれかに記載の触媒組成物。
- [請求項9] 結晶性メタロシリケートが、細孔径4～9オングストロームの細孔を有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の触媒組成物。
- [請求項10] 結晶性メタロシリケートが、M F I型またはMWW型の結晶構造を有することを特徴とする請求項9に記載の触媒組成物。
- [請求項11] 結晶性メタロシリケートが、アルミノシリケートであることを特徴とする請求項10に記載の触媒組成物。
- [請求項12] 少なくとも1種の炭化水素を、請求項1～11のいずれかに記載の触媒組成物に接触させる工程を含むことを特徴とする芳香族炭化水素の製造方法。
- [請求項13] 前記の炭化水素が、炭素数1～6の脂肪族炭化水素であることを特徴とする請求項12に記載の製造方法。
- [請求項14] 含酸素雰囲気下、400℃以上の温度に加熱する再生処理工程も含むことを特徴とする請求項12または13に記載の製造方法。