

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-28821

(P2020-28821A)

(43) 公開日 令和2年2月27日(2020.2.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B01J 23/14 (2006.01)	B01J 23/14 Z	4G169
C01G 17/00 (2006.01)	C01G 17/00	4H006
B01J 23/30 (2006.01)	B01J 23/30 Z	4H039
B01J 23/02 (2006.01)	B01J 23/02 Z	
C07C 2/82 (2006.01)	C07C 2/82	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-154233 (P2018-154233)
 (22) 出願日 平成30年8月20日 (2018.8.20)

(71) 出願人 592218300
 学校法人神奈川大学
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号
 (74) 代理人 100106002
 弁理士 正林 真之
 (74) 代理人 100120891
 弁理士 林 一好
 (72) 発明者 松本 知大
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内
 (72) 発明者 本橋 輝樹
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

最終頁に続く

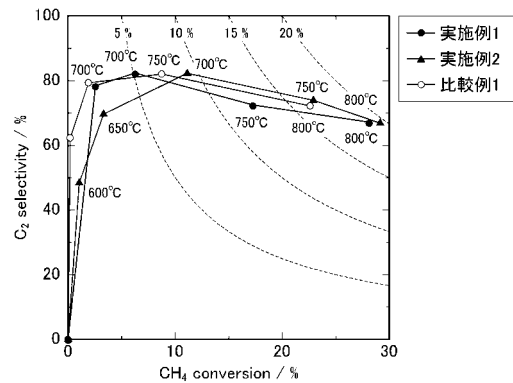
(54) 【発明の名称】 触媒及び炭化水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】メタンから炭素数が2以上の炭化水素を高収率且つ高選択率で生成させることができる新たな触媒を提供すること。

【解決手段】本発明に係る触媒は、一般式 Li_2ABO_4 (Aは、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上であり、Bは、Si及び/又はGeである。) で表されるLi含有複合金属酸化物を含むものである。Li含有複合金属酸化物の表面には、Ce含有酸化物及び/又はW含有酸化物が担持されていることが好ましい。

【選択図】 図6



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 Li_2ABO_4 (Aは、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上であり、Bは、Si及び/又はGeである。) で表されるLi含有複合金属酸化物を含む、触媒。

【請求項 2】

前記Li含有複合金属酸化物の表面に、Ce含有酸化物及び/又はW含有酸化物が担持された、請求項1に記載の触媒。

【請求項 3】

前記Li含有複合金属酸化物の表面に、少なくともCe含有酸化物を含み、

前記Ce含有酸化物は、 CeO_2 である、請求項2に記載の触媒。

10

【請求項 4】

前記Li含有複合金属酸化物の表面に、少なくともW含有酸化物を含み、

前記W含有酸化物は、W及び前記Li含有複合金属酸化物を構成する金属元素との複合金属酸化物である、請求項2又は3に記載の触媒。

【請求項 5】

Ceの含有量は、前記Li含有複合金属酸化物100質量%に対し、0.5質量%以上5.0質量%以下である、請求項2乃至4のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 6】

Wの含有量は、前記Li含有複合金属酸化物100質量%に対し、0.5質量%以上10質量%以下である請求項2乃至5のいずれか1項に記載の触媒。

20

【請求項 7】

メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成するための、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の触媒。

【請求項 8】

請求項1乃至7のいずれか1項に記載の触媒を用いて、メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成する、炭化水素の製造方法。

【請求項 9】

メタンと酸素とを接触させて反応させることにより、メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成する、請求項8に記載の炭化水素の製造方法。

30

【請求項 10】

600以上800以下の温度範囲の反応系内で、メタンと酸素とを接触させる、請求項9に記載の炭化水素の製造方法。

【請求項 11】

反応系内における酸素とメタンのモル比(酸素/メタン)が0.12以上0.6以下である、請求項10に記載の炭化水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒及び炭化水素の製造方法に関するものであり、より詳しくは、メタンから炭素数2以上の炭化水素を生成する反応を活性する触媒、及びそれを用いて炭素数2以上の炭化水素を生成する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

メタンは、天然ガスの主成分として豊富に存在し、また、石炭等からの合成ガスの反応等一酸化炭素や二酸化炭素の水素化反応、石油留分等の炭化水素の水素化分解や接触分解プロセスの副生物等としても多量に得られる。このように、メタンは、安定的な供給が可能で安価である等、工業用原料としての基本的条件を満たしているが、他の炭化水素と比較して反応性が低い等の理由により、そのほとんどがそのまま燃料として利用されている

50

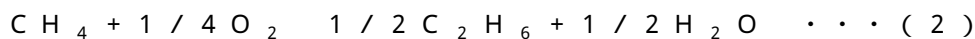
に留まっている。一方で、近年の石油資源問題を鑑みると、メタンを単に燃料として利用するだけでなく、これをより有用な化合物に変えて有効利用される技術が望まれている。

【0003】

このようなメタンの有効利用のための反応技術として、古くからメタンを1000以上の著しく高温下で脱水素カップリングしてアセチレンやエチレンに転化する技術が検討されている。特に最近では、メタンの酸化カップリング反応、すなわちメタンを酸素の存在下で触媒に接触させ、比較的温和な条件下でエチレン、エタン等の炭素数2以上の炭化水素を製造する技術が注目されている。

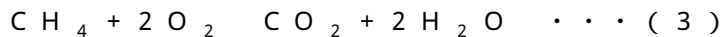
【0004】

温和な条件下で、メタンからエチレンやエタンを合成する反応としては、例えばメタンと酸素とを反応させてエチレンやエタンを合成するメタン酸化カップリング反応(Oxidative Coupling of Methane、OCM反応)が挙げられる。この反応を、以下の(1)式及び(2)式に示す。



【0005】

このOCMは、埋蔵量が豊富であるが用途に乏しいメタンを、化学産業のキー化合物であるエチレンやエタンへ直接転換する魅力的な反応である。しかしながら、これまでコストの観点等から産業的に有用なプロセスは開示されていない。これは、OCM反応には、以下の(3)式に示す熱力学的に有利な阻害反応であるメタンの完全酸化が存在し、メタンを高い選択率及び収率でエチレンやエタンへ転換する優れた触媒が未だ見出されていないためである。



【0006】

以上のことから、実用的触媒には CH_4 転換率及び C_2 化合物(エチレン及びエタン)選択率の向上が求められる。

【0007】

現在、OCMに高活性を示す触媒の一つとして、酸化カルシウム担体に酸化リチウムと酸化スズを担持した触媒が知られている(特許文献1参照)。この触媒は、 C_2 化合物の収率が約15%であり、低い収率を示すものである。

【0008】

また、他の高活性触媒としては Li/MgO が知られている(非特許文献1参照)。この触媒は、目的物であるエチレン及びエタンの収率が約19%であるが、生成物中の目的物選択率が約50%と活性が低い。

【0009】

さらに、 $\text{Mn}-\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ もOCM反応に高活性を示す触媒として知られている(非特許文献2及び3参照)。この触媒は、目的物である C_2 化合物の収率が15~25%、目的物選択率が60~80%と比較的高活性を示すものである。

【0010】

しかしながら、炭素数が2以上の炭化水素の収率及び目的物選択率をさらに向上させ、メタン化合物から炭素数が2以上の炭化水素をより効率的に製造するためにはなお改良の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平5-70372号公報

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】T. Ito, J. H. Lunsford, Nature 1985, 721-722, 314.

10

20

30

40

50

【非特許文献2】S. Arndt, T. Otremba, U. Simon, M. Yildiz, H. Schubert, R. Schomacker, Applied Catalysis A: General 2012, 425-426, 53.

【非特許文献3】E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, Catalysis Science Technology 2017, 7, 366.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

10

本発明は、以上の実情に鑑みてなされたものであり、メタンから炭素数が2以上の炭化水素を高収率且つ高選択率で生成させることができる新たな触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

20

本発明者らは、上述した課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、一般式 Li_2ABO_4 (Aは、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上であり、Bは、Si及び/又はGeである。) で表されるLi含有複合金属酸化物を触媒として用いることにより、メタンから炭素数が2以上の炭化水素を高収率且つ高選択率で生成させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的に、本発明は以下のものを提供する。

【0015】

(1) 一般式 Li_2ABO_4 (Aは、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上であり、Bは、Si及び/又はGeである。) で表されるLi含有複合金属酸化物を含む、触媒。

【0016】

(2) 前記Li含有複合金属酸化物の表面に、Ce含有酸化物及び/又はW含有酸化物が担持された、(1)に記載の触媒。

【0017】

30

(3) 前記Li含有複合金属酸化物の表面に、少なくともCe含有酸化物を含み、前記Ce含有酸化物は、 CeO_2 である、(2)に記載の触媒。

【0018】

(4) 前記Li含有複合金属酸化物の表面に、少なくともW含有酸化物を含み、前記W含有酸化物は、W及び前記Li含有複合金属酸化物を構成する金属元素との複合金属酸化物である、(2)又は(3)に記載の触媒。

【0019】

(5) Ceの含有量は、前記Li含有複合金属酸化物100質量%に対し、0.5質量%以上5.0質量%以下である、(2)乃至(4)のいずれかに記載の触媒。

【0020】

40

(6) Wの含有量は、前記Li含有複合金属酸化物100質量%に対し、0.5質量%以上10質量%以下である(2)乃至(5)のいずれかに記載の触媒。

【0021】

(7) メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成するための、(1)乃至(6)のいずれかに記載の触媒。

【0022】

(8) 請求項1乃至7のいずれか1項に記載の触媒を用いて、メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成する、炭化水素の製造方法。

【0023】

(9) メタンと酸素とを接触させて反応させることにより、メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成する、(8)に記載の炭化水素の製造方法。

50

【0024】

(10)600 以上800 以下の温度範囲の反応系内で、メタンと酸素とを接触させる、(9)に記載の炭化水素の製造方法。

【0025】

(11)反応系内における酸素とメタンのモル比(酸素/メタン)が0.12以上0.6以下である、(10)に記載の炭化水素の製造方法。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、炭素数が2以上の炭化水素を高収率で生成させる新たな触媒を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例1及び実施例2の試料のXRDパターンである。

【図2】実施例1の試料のSEM像である。

【図3】実施例1の試料のSEM-EDXによる元素分析の結果であり、(a)はSEM像、(b)はSr L、(c)はGe L、(d)はO Kである。

【図4】実施例2の試料のSEM像である。

【図5】実施例2の試料のSEM-EDXによる元素分析の結果であり、(a)はSEM像、(b)はCe L、(c)はW M、(d)はSr L、(e)はGe L、(f)はO Kである。

20

【図6】実施例1、実施例2及び比較例1の試料の触媒活性評価結果である。

【図7】実施例3、実施例4及び比較例1の試料の触媒活性評価結果である。

【図8】実施例5、実施例6及び比較例1の試料の触媒活性評価結果である。

【図9】実施例7、実施例8及び比較例1の試料の触媒活性評価結果である。

【図10】実施例9、実施例10及び比較例1の試料の触媒活性評価結果である。

【図11】実施例5、比較例2~4の試料の触媒活性評価結果である。

【図12】比較例5~8の試料の触媒活性評価結果である。

【図13】実施例1の試料を、800 で2時間保持したときのCH₄転化率、C₂選択率及びC₂収率である。

【図14】実施例2の試料を、800 で2時間保持したときのCH₄転化率、C₂選択率及びC₂収率である。

30

【図15】実施例2の試料を、750 で2時間保持したときのCH₄転化率、C₂選択率及びC₂収率である。

【図16】比較例1の試料を、800 で2時間保持したときのCH₄転化率、C₂選択率及びC₂収率である。

【図17】実施例5の試料について、酸素/メタン比を変化させた場合におけるCH₄転化率、C₂選択率及びC₂収率の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

以下、本発明の具体的な実施形態について、詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において適宜変更を加えて実施することができる。

40

【0029】

<1. 触媒>

本実施形態に係る触媒は、一般式Li₂ABO₄(Aは、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上であり、Bは、Si及び/又はGeである。)で表されるLi含有複合金属酸化物を含むものである。

【0030】

このような触媒は、その特有の構成元素及び結晶構造により、高い触媒能を発現するものである。特にOCM反応の触媒として用いた場合に、メタンから炭素数が2以上の炭化

50

水素を高収率で生成させることができる。より具体的には、上述の非特許文献1に開示されているLi/MgOや、上述の非特許文献2及び3に開示されているMn-Na₂WO₄/SiO₂と比較しても、高いOCM反応の触媒活性を有しており、新たなOCM反応の触媒として期待されるものである。

【0031】

そして、このような触媒は熱的安定性が高く、高温条件下でも短時間で失活することがない。そのため、長期間にわたって使用することができる。また、このような触媒は貴金属等、高価な元素を使用するものではなく、詳細は後述するが、簡易な手法によって収率よく合成することもできる。このように、安価なプロセスを達成し得るという観点からも有用な触媒である。

10

【0032】

上述したとおり、本実施形態に係るLi含有複合金属酸化物は、一般式Li₂ABO₄で表されるものである。ここで、Aサイトには、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上である金属元素(以下、「Aサイト元素」という。)が含まれる。また、Bサイトには、Si及び/又はGeである金属元素(以下、「Bサイト元素」という。)が含まれる。Aサイト元素及びBサイト元素には、それぞれ、上述した金属元素のうち単数又は複数の金属元素を含有することができる。

【0033】

また、Liサイト、Aサイト及びBサイトには、それぞれの金属元素の理論両論比、すなわち、Li:A:B:O=2:1:1:4から5%以下の欠陥又は置換元素を含むことができる。置換元素としては、B、Na、Mg、Al、K、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga等が挙げられる。

20

【0034】

Li含有複合金属酸化物は、上述の両論比で各元素が複合金属酸化物としての結晶構造を形成することにより、高いOCM反応の触媒活性を有する。このようにして奏される高い触媒活性は、各金属元素単一の酸化物の混合物では得られない。したがって、Li含有複合金属酸化物が有している高いOCM反応の触媒活性は、金属元素の種類のみならず、その結晶構造にも起因するものである。

【0035】

Li₂ABO₄の具体的な例としては、Li₂CaSiO₄、Li₂SrSiO₄、Li₂BaSiO₄、Li₂MgSiO₄、Li₂CaGeO₄、Li₂SrGeO₄、Li₂BaGeO₄、Li₂MgGeO₄、Li₂Ca(Si,Ge)O₄、Li₂Sr(Si,Ge)O₄、Li₂Ba(Si,Ge)O₄、Li₂Mg(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Sr)SiO₄、Li₂(Ca,Ba)SiO₄、Li₂(Ca,Mg)SiO₄、Li₂(Sr,Ba)SiO₄、Li₂(Sr,Mg)SiO₄、Li₂(Ba,Mg)SiO₄、Li₂(Ca,Sr)GeO₄、Li₂(Ca,Ba)GeO₄、Li₂(Ca,Mg)GeO₄、Li₂(Sr,Ba)GeO₄、Li₂(Sr,Mg)GeO₄、Li₂(Ba,Mg)GeO₄、Li₂(Ca,Sr)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Ba)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Mg)(Si,Ge)O₄、Li₂(Sr,Ba)(Si,Ge)O₄、Li₂(Sr,Mg)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ba,Mg)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Sr,Ba)SiO₄、Li₂(Ca,Sr,Mg)SiO₄、Li₂(Ca,Ba,Mg)SiO₄、Li₂(Sr,Ba,Mg)SiO₄、Li₂(Ca,Sr,Ba)GeO₄、Li₂(Ca,Sr,Mg)GeO₄、Li₂(Ca,Ba,Mg)GeO₄、Li₂(Sr,Ba,Mg)GeO₄、Li₂(Ca,Sr,Ba)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Sr,Mg)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Ba,Mg)(Si,Ge)O₄、Li₂(Sr,Ba,Mg)(Si,Ge)O₄、Li₂(Ca,Sr,Ba,Mg)SiO₄、Li₂(Ca,Sr,Ba,Mg)GeO₄、Li₂(Ca,Sr,Ba,Mg)(Si,Ge)O₄である。なお、上記化学式において、各金属元素の両論比が0超1未満であって、且つ各金属元素の両論比の総和が1となるものとする。具体的に、各サイトにおける「(W

30

40

50

、 X, Y, Z)」 (W, X, Y, Z は、任意の金属元素) の記載は、 W, X, Y, Z の両論比がそれぞれ、0 超 1 未満であって、且つ W, X, Y 及び Z の両論比の総和が 1 である。

【0036】

(Ce 含有酸化物、W 含有酸化物の担持)

上述した Li 含有複合金属酸化物には、Ce 含有酸化物及び / 又は W 含有酸化物を担持することが好ましい。

【0037】

このようにして、Li 含有複合金属酸化物に、Ce 含有酸化物及び / 又は W 含有酸化物を担持することにより、より高い収率を示す触媒が得られる。中でも、Ce 含有酸化物及び W 含有酸化物を担持することにより、高い収率を示す触媒が得られる。

10

【0038】

Ce 含有酸化物としては、Ce を含有している酸化物であれば特に限定されず、例えば CeO_2 や他の金属元素 (Li 含有複合金属酸化物を構成する金属元素に限られない) との複合金属酸化物等が挙げられるが、高い収率の観点から、 CeO_2 であることが好ましい。

【0039】

W 含有酸化物としては、W を含有している酸化物であれば特に限定されず、例えば、 WO_3 、 W_2O_3 や他の金属元素 (Li 含有複合金属酸化物を構成する金属元素に限られない) との複合金属酸化物等が挙げられるが、高い収率の観点から、W 及び Li 含有複合金属酸化物を構成する金属元素の複合金属酸化物であることが好ましい。このような複合金属酸化物としては、例えば、 $SrLi_{0.4}W_{0.6}O_3$ 、 Li_6WO_6 、 Ba_2LiWO_5 、 Li_4WO_5 等が挙げられる。また、Ce 及び W が含有される複合金属酸化物を用いることもできる。

20

【0040】

Ce 含有酸化物の含有量としては、特に限定されず、Li 含有複合金属酸化物 100 質量% に対し、例えば 0.5 質量% 以上であることが好ましく、0.7 質量% 以上であることがより好ましく、1.0 質量% 以上であることがさらに好ましく、1.2 質量% 以上であることが特に好ましい。Ce 含有酸化物の含有量が所要量以上であることにより、炭素数 2 以上の炭化水素の収率を高めることができる。一方で、Ce 含有酸化物の含有量としては、例えば 5.0 質量% 以下であることが好ましく、4.5 質量% 以下であることがより好ましく、4.0 質量% 以下であることがさらに好ましく、3.5 質量% 以下であることが特に好ましい。Ce 含有酸化物の含有量が所要量以下であることにより、希少金属である Ce の使用量を抑制し、コストを低減させることができる。

30

【0041】

W 含有酸化物の含有量としては、特に限定されず、Li 含有複合金属酸化物 100 質量% に対し、例えば 0.5 質量% 以上であることが好ましく、0.7 質量% 以上であることがより好ましく、1.0 質量% 以上であることがさらに好ましく、1.2 質量% 以上であることが特に好ましい。W 含有酸化物の含有量が所要量以上であることにより、炭素数 2 以上の炭化水素の収率を高めることができる。一方で、W 含有酸化物の含有量としては、例えば 10 質量% 以下であることが好ましく、9.0 質量% 以下であることがより好ましく、8.0 質量% 以下であることがさらに好ましく、7.0 質量% 以下であることが特に好ましい。W 含有酸化物の含有量が所要量以下であることにより、希少金属である W の使用量を抑制し、コストを低減させることができる。

40

【0042】

以上のような触媒によれば、高い触媒能を発現し、特に OCM 反応の触媒として用いた場合に、メタンから炭素数が 2 以上の炭化水素を高収率で生成させることができる。

【0043】

なお、以上では、主として触媒の OCM 反応、すなわち、メタンから炭素数 2 以上の炭化水素を合成する反応としての用途について説明したが、本発明は、OCM 反応に限られ

50

ず、他の反応触媒として用いることができる。具体的な用途としては、例えば、メタンからメタノールへの変換反応の触媒、メタンとトルエンのクロスカップリング反応等中間体としてメチルラジカル（アルキルラジカル）を経由する反応の触媒や、部分酸化反应用触媒等に用いることができる。

【0044】

< 2 . 触媒の製造方法 >

上述した一般式 Li_2ABO_4 (Aは、Ca、Sr、Ba及びMgからなる群から選択される1種以上であり、Bは、Si及び/又はGeである。) で表されるLi含有複合金属酸化物の製造方法としては、特に限定されず、例えば固相法、ゾル-ゲル法、水熱合成法、共沈法等、クエン酸ゲル化法等により合成することができるが、その中でも、固相法又はクエン酸ゲル化法により合成することが好ましい。

10

【0045】

固相法の場合には、必要な金属の酸化物又は炭酸塩等、固相法に適した出発原料を合成する化合物のモル比となるように混合し、混合粉末を仮焼し、前駆体を得る。得られた前駆体を本焼成することでLi含有複合金属酸化物を得ることができる。

【0046】

クエン酸ゲル化法の場合には、必要な金属の硝酸塩等、クエン酸ゲル化法に適した出発原料を、製造する化合物のモル比と同一になるように純水に溶かし、合成する化合物の全金属モル数の等モル量又は過剰のクエン酸を金属溶液に加え、低温で加熱することで水分を除去し、ゲルを形成させる。そのゲルを仮焼し、前駆体を得た後、その前駆体を本焼成することでLi含有複合金属酸化物を得ることができる。

20

【0047】

(Ce含有酸化物、W含有酸化物の担持)

Ce含有酸化物、W含有酸化物は、湿式含浸法により合成することが好ましい。

【0048】

湿式含浸法の場合には、Li複合金属酸化物を、Ce及び/又はWの硝酸塩等の水溶液を浸し、低温で加熱し、乾燥させ、さらに高温で焼成することで、Ce含有酸化物及び/又はW含有酸化物を担持したLi含有複合金属酸化物を得ることができる。

【0049】

また、Li含有複合金属酸化物をクエン酸ゲル化法等の液相法で合成する場合、出発原料を純粋に溶かす際に、Ce及び/又はWの硝酸塩等を加えることで、一段階で、Ce含有酸化物及び/又はW含有酸化物が担持されたLi含有複合金属酸化物を合成することができる。これにより、製造プロセス数を削減することができる。

30

【0050】

< 3 . 炭化水素の製造方法 >

本実施形態に係る炭化水素の製造方法は、上述した触媒を用いて、メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成するものである。

【0051】

具体的に、このような炭化水素の製造方法では、メタンと酸素とを接触させて反応させることにより、メタンから炭素数2以上の炭化水素を合成する。

40

【0052】

反応系内の温度としては、特に限定されないが、500以上であることが好ましく、550以上であることがより好ましく、600以上であることがさらに好ましく、650以上であることが特に好ましい。反応系内の温度が所要温度以上であることにより、炭素数2以上の炭化水素の収率を高めることができる。一方で、反応系内の温度としては、900以下であることが好ましく、850以下であることがより好ましく、800以下であることがさらに好ましい。反応系内の温度が所要量以下であることにより、Li複合金属酸化物の高温焼結による失活を抑制するとともに、加熱に用いるエネルギーによるコストの増加を抑制することができる。

【0053】

50

反応系内におけるメタンと酸素のモル比（酸素/メタン）としては、特に限定されないが、0.10以上であることが好ましく、0.12以上であることがより好ましく、0.15以上であることがさらに好ましく、0.2以上であることが特に好ましい。反応系内におけるメタンの酸素に対するモル比が所要量以上であることにより、炭素数2以上の炭化水素の収率を高めることができる。一方で、反応系内におけるメタンの酸素に対するモル比としては、1以下であることが好ましく、0.8以下であることがより好ましく、0.6以下であることがさらに好ましく、0.55以下であることが特に好ましい。反応系内におけるメタンの酸素に対するモル比が所要量以下であることにより、炭素数2以上の炭化水素の収率を高めることができる。

【実施例】

【0054】

以下、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下、Ce含有酸化物及びW含有酸化物担持 Li_2ABO_4 を「Ce-W/ Li_2ABO_4 」と表記する。

【0055】

〔試料の調製〕

（実施例1） Li_2SrGeO_4

原料として $LiNO_3$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 GeO_2 を用い、これらの原料を $Li : Sr : Ge = 2.3 : 1 : 1$ ($Li : 15 \text{ mol} \%$ 過剰)となるように全金属モル数4倍量のクエン酸を溶かした純水に加え、加熱撹拌を行った。ゲル形成後、得られたゲルを大気中450、1時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中850で、12時間本焼成して Li_2SrGeO_4 を合成した。

【0056】

（実施例2）Ce-W/ Li_2SrGeO_4

原料としての $LiNO_3$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 GeO_2 に加えて、Ce及びWを、目的とする Li_2SrGeO_4 100質量%に対し、それぞれ2質量%、5質量%となるように、添加して調製した以外は実施例1と同様の操作を行い、Ce-W/ Li_2SrGeO_4 を合成した。

【0057】

（実施例3） Li_2CaGeO_4

$Sr(NO_3)_2$ の代わりに $Ca(NO_3)_2$ を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、 Li_2CaGeO_4 を合成した。

【0058】

（実施例4）Ce-W/ Li_2CaGeO_4

原料としての $LiNO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 GeO_2 に加えて、Ce及びWを、目的とする Li_2CaGeO_4 100質量%に対し、それぞれ2質量%、5質量%となるように、添加して調製した以外は実施例3と同様の操作を行い、Ce-W/ Li_2CaGeO_4 を合成した。

【0059】

（実施例5） Li_2CaSiO_4

$Sr(NO_3)_2$ の代わりに $Ca(NO_3)_2$ を用い、且つ GeO_2 の代わりに、 $Si(OC_2H_5)_4$ に $C_3H_8O_2$ 及び少量のHClを加え、混合した溶液（以下、「Si源溶液」という。）を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、 Li_2CaSiO_4 を合成した。

【0060】

（実施例6）Ce-W/ Li_2CaSiO_4

原料としての $LiNO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、Si源溶液に加えて、Ce及びWを、目的とする Li_2CaSiO_4 100質量%に対し、それぞれ2質量%、5質量%となるように、添加して調製した以外は実施例5と同様の操作を行い、Ce-W/ Li_2CaSiO_4 を合成した。

10

20

30

40

50

【0061】

(実施例7) $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$

GeO_2 の代わりにSi源溶液を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ を合成した。

【0062】

(実施例8) $\text{Ce-W/Li}_2\text{SrSiO}_4$

原料としての LiNO_3 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、Si源溶液に加えて、Ce及びWを、目的とする $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ 100質量%に対し、それぞれ2質量%、5質量%となるように、添加して調製した以外は実施例7と同様の操作を行い、 $\text{Ce-W/Li}_2\text{SrSiO}_4$ を合成した。

10

【0063】

(実施例9) $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$

$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を用い、且つ GeO_2 の代わりにSi源溶液を用いた以外は、実施例1と同様の操作を行い、 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ を合成した。

【0064】

(実施例10) $\text{Ce-W/Li}_2\text{BaSiO}_4$

原料としての LiNO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、Si源溶液に加えて、Ce及びWを、目的とする $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ 100質量%に対し、それぞれ2質量%、5質量%となるように、添加して調製した以外は実施例9と同様の操作を行い、 $\text{Ce-W/Li}_2\text{BaSiO}_4$ を合成した。

20

【0065】

(比較例1) $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$

$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ について湿式含浸法を用いて合成を行った。原料として $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 SiO_2 を用いた。これらを、目的物であるMn及び Na_2WO_4 がそれぞれ2重量%及び5重量%となるように純水に溶かし、担体である SiO_2 に浸し、100℃で加熱し、乾燥した。このようにして得られた乾燥物を大気中850℃で、5時間焼成することで $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ を得た。

【0066】

(比較例2) Li_2SiO_3

原料として Li_2CO_3 、 SiO_2 を用い、これらの原料を $\text{Li}:\text{Si}=2:1$ となるように秤量し、エタノールを加え粉碎混合した。混合後、試料を大気中700℃、1時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中850℃で、12時間本焼成して Li_2SiO_3 を合成した。

30

【0067】

(比較例3) CaSiO_3

原料として CaCO_3 、 SiO_2 を用い、これらの原料を $\text{Ca}:\text{Si}=1:1$ となるように秤量し、エタノールを加え粉碎混合した。混合後、試料を大気中700℃、1時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中850℃で、12時間本焼成して CaSiO_3 を合成した。

40

【0068】

(比較例4) Li_2SiO_3 及び CaSiO_3 の混合物

比較例2で合成した Li_2SiO_3 及び比較例3で合成した CaSiO_3 を質量比1:1で混合して、 Li_2SiO_3 及び CaSiO_3 の混合物を得た。

【0069】

(比較例5) $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$

原料として SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 を用い、これらの原料を $\text{Sr}:\text{Fe}:\text{Nb}=2:1:1$ となるように秤量し、エタノールを加え粉碎混合した。混合後、試料を大気中1000℃、12時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中1200℃で、12時間本焼成して $\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$ を合成した。

50

【0070】

(比較例6) $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$

原料として SrCO_3 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_3 を用い、これらの原料を $\text{Sr}:\text{Fe}:\text{Nb} = 2:1:1$ となるように秤量し、エタノールを加え粉碎混合した。混合後、試料を大気中1000、12時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中1200で、12時間本焼成して $\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$ を合成した。

【0071】

(比較例7) $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$

原料として CaCO_3 、 ZnO 、 SiO_2 を用い、これらの原料を $\text{Ca}:\text{Zn}:\text{Si} = 2:1:1$ となるように秤量し、エタノールを加え粉碎混合した。混合後、試料を大気中1000、12時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中1200で、12時間本焼成して $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ を合成した。

10

【0072】

(比較例8) $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$

原料として BaCO_3 、 TiO_2 、 SiO_2 を用い、これらの原料を $\text{Ca}:\text{Si} = 2:1:1$ となるように秤量し、エタノールを加え粉碎混合した。混合後、試料を大気中1000、12時間で仮焼し、前駆体を得た。その前駆体を大気中1200で、12時間本焼成して $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ を合成した。

【0073】

〔構造評価〕

20

(実施例1及び実施例2)

実施例1及び実施例2の試料について、X線回折(XRD)測定を行った。図1は、実施例1及び実施例2の試料のXRDパターンである。実施例1の試料においては、 $\text{Li}_2\text{SrGeO}_4$ のピークのみが確認された。一方で、実施例2の試料においては、 $\text{Li}_2\text{SrGeO}_4$ のピークの他に、副相として $\text{SrLi}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_3$ 、 Li_6WO_6 及び CeO_2 のピークが確認された。このことから、実施例2の試料においては、Ce含有酸化物とW含有酸化物が含まれることが分かった。

【0074】

実施例1の試料を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。図2は、実施例1の試料のSEM像である。粒径が10 μm 超の不定形の粒子が確認された。

30

【0075】

実施例1の試料について、エネルギー分散型X線(EDX)分析を行った。図3は、実施例1のSEM-EDXによる元素分析の結果であり、(a)はSEM像、(b)はSr L、(c)はGe L、(d)はO Kである。このように、Sr元素、Ge元素及びO元素は試料である粒子全体にわたって存在していることが分かった。

【0076】

実施例2の試料を、SEMを用いて観察した。図4は、実施例2の試料のSEM像である。粒径が20 μm の不定形の粒子が確認された。図1に示したように実施例1の試料の表面は滑らかであるのに対し、図4に示したように実施例2の試料の表面は表面に凹凸が存在していた。

40

【0077】

実施例2の試料について、EDX分析を行った。図5は、実施例2のSEM-EDXによる元素分析の結果であり、(a)はSEM像、(b)はCe L、(c)はW M、(d)はSr L、(e)はGe L、(f)はO Kである。このように、Ce元素、W元素、Sr元素、Ge元素及びO元素は粒子全体にわたって存在していることが分かった。

【0078】

(実施例3及び実施例4)

実施例3及び実施例4の試料について、XRD測定を行った。実施例3の試料においては、 $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ のピークのみが確認された。一方で、実施例4の試料においては

50

、 $\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$ のピークの他に、副相として Li_4WO_5 、 CeO_2 及び CaO のピークが確認された。このことから、実施例 4 の試料においては、Ce 含有酸化物と W 含有酸化物が含まれることが分かった。

【0079】

(実施例 5 及び実施例 6)

実施例 5 及び実施例 6 の試料について、XRD 測定を行った。実施例 5 の試料においては、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ のピークの他に、副相として Li_4SiO_4 及び CaO のピークが確認された。一方で、実施例 6 の試料においては、 $\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$ のピークの他に、副相として Li_4WO_5 、 CeO_2 及び Li_2O のピークが確認された。このことから、実施例 6 の試料においては、Ce 含有酸化物と W 含有酸化物が含まれることが分かった。

10

【0080】

(実施例 7 及び実施例 8)

実施例 7 及び実施例 8 の試料について、XRD 測定を行った。実施例 7 の試料においては、 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ のピークのみが確認された。一方で、実施例 8 の試料においては、 $\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$ のピークの他に、副相として $\text{SrLi}_{0.4}\text{W}_{0.6}\text{O}_3$ 、 CeO_2 及び Li_4SiO_4 のピークが確認された。また、同定できないピークも確認された。このことから、実施例 8 の試料においては、Ce 含有酸化物と W 含有酸化物が含まれることが分かった。

20

【0081】

(実施例 9 及び実施例 10)

実施例 9 及び実施例 10 の試料について、XRD 測定を行った。実施例 9 の試料においては、 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ のピークの他に、 SiO_2 のピークが確認された。一方で、実施例 10 の試料においては、 $\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$ のピークの他に、 BaLiWO_5 及び CeO_2 のピークが確認された。このことから、実施例 10 の試料においては、Ce 含有酸化物と W 含有酸化物が含まれることが分かった。

【0082】

(比較例 1 ~ 8)

比較例 1 ~ 8 の資料について、XRD 測定を行った。比較例 1 の試料においては、 Na_2WO_4 、結晶質の SiO_2 のピークの他に、 Na_2WO_4 、 Na_4WO_5 、 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 、 Mn_2O_3 及び MnWO_4 のピークが確認された。比較例 2 及び比較例 5 ~ 8 の試料においては、それぞれ目的とする化合物のピークのみが確認された。比較例 3 の試料においては、 CaSiO_3 のピークの他に、副相として Ca_2SiO_4 及び SiO_2 のピークが確認された。

30

【0083】

〔触媒活性評価〕

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 7 の試料それぞれ 0.3 g を、内径 4 mm の石英反応管に充填して、メタン 1.0 mL / 分、酸素 0.25 mL / 分、窒素 8.75 mL / 分の混合ガスを流し反応させ、600 ~ 800 において、OCM 反応の触媒活性評価を行った。分析は、ガスクロマトグラフ (GC - 8A、GC - TCD、SHIMADZU 製) により行った。なお、以下の方法では、メタンの酸化カップリング反応により得られた炭化水素は主として C_2 であったため、 C_2 のみを分析した。

40

【0084】

図 6 は、実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 の試料の触媒活性評価結果である。図 7 は、実施例 3、実施例 4 及び比較例 1 の試料の触媒活性評価結果である。図 8 は、実施例 5、実施例 6 及び比較例 1 の試料の触媒活性評価結果である。図 9 は、実施例 7、実施例 8 及び比較例 1 の試料の触媒活性評価結果である。図 10 は、実施例 9、実施例 10 及び比較例 1 の試料の触媒活性評価結果である。図 11 は、実施例 5、比較例 2 ~ 4 の試料の触媒活性評価結果である。図 12 は、比較例 5 ~ 8 の試料の触媒活性評価結果である。これらの図において、横軸は CH_4 転換率 (%)、縦軸は C_2 炭化水素の選択率 (%) である。

50

また、これらの図においては、図の右上ほど、すなわち CH_4 転換率(%)と C_2 炭化水素の選択率(%)との積の値が大きいほど、 C_2 炭化水素の収率が大きいことを意味している。

【0085】

また、実施例1~10及び比較例1~8について、最高収率が得られた時の解析結果を表1に示す。なお、表1中の転換率、選択率及び収率は、それぞれ下記(4)~(6)式で算出した値である。

メタン転換率(%)

$$= [1 - (\text{未反応のメタンの量} / \text{原料メタンの量})] \times 100 \quad \dots (4)$$

C_2 収率(%)

$$= (2 \times \text{生成したエチレン及びエタンの量} / \text{原料メタンの量}) \times 100 \quad \dots (5)$$

$$\text{C}_2 \text{ 選択率} (\%) = \text{C}_2 \text{ 収率} / \text{メタン転換率} \quad \dots (6)$$

【0086】

【表1】

	触媒	反応温度(°C)	転換率(%)	収率(%)	選択率(%)
			メタン	エチレン エタン	エチレン エタン
実施例1	$\text{Li}_2\text{SrGeO}_4$	800	28.1	18.9	67.2
実施例2	$\text{Ce-W/Li}_2\text{SrGeO}_4$	750	22.9	17.0	74.0
		800	28.2	19.5	69.2
実施例3	$\text{Li}_2\text{CaGeO}_4$	800	26.3	17.8	67.7
実施例4	$\text{Ce-W/Li}_2\text{CaGeO}_4$	800	28.3	18.9	66.9
実施例5	$\text{Li}_2\text{CaSiO}_4$	800	28.6	19.5	68.1
実施例6	$\text{Ce-W/Li}_2\text{CaSiO}_4$	800	28.6	20.0	70.0
実施例7	$\text{Li}_2\text{SrSiO}_4$	800	25.7	17.7	68.7
実施例8	$\text{Ce-W/Li}_2\text{SrSiO}_4$	800	27.9	19.7	70.6
実施例9	$\text{Li}_2\text{BaSiO}_4$	800	28.3	19.1	67.6
実施例10	$\text{Ce-W/Li}_2\text{BaSiO}_4$	800	27.4	19.0	69.4
比較例1	$\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$	800	22.9	16.5	71.9
比較例2	Li_2SiO_3	800	18.5	9.3	50.4
比較例3	CaSiO_3	800	15.2	5.4	35.4
比較例4	$\text{Li}_2\text{SiO}_3+\text{CaSiO}_3$	800	23.2	11.8	50.8
比較例5	$\text{Sr}_2\text{FeNbO}_6$	800	12.3	0.7	5.8
比較例6	$\text{Sr}_2\text{FeSbO}_6$	800	12.9	0.6	4.5
比較例7	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	800	3.2	1.6	48.6
比較例8	$\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$	800	3.1	1.5	48.8

【0087】

図6~図10から分かるように、実施例1~10の試料は、いずれも、既存の比較例1

10

20

30

40

50

の試料と比較して高い選択率を有することが分かった。例えば、実施例 1 及び実施例 2 の試料では、既存の比較例 1 と同程度の CH_4 転化率及び C_2 収率を得るのに必要な温度が約 50 ℃ 低い。

【0088】

図 11 から分かるように、比較例 2 の試料は、Li 元素及び Si 元素を含んでおり、比較例 3 の試料は、Ca 元素及び Si 元素を含んでおり、比較例 4 の試料は、Li 元素、Ca 元素及び Si 元素を含んでいるが、 Li_2ABO_4 結晶構造を有していない。このような化合物では、Li 元素、Ca 元素及び Si 元素を含んでおり、且つ Li_2ABO_4 結晶構造を有する実施例 5 に比べて、選択率、 CH_4 転化率及び C_2 収率が低い。このことから、実施例 1 ~ 10 の試料において確認された高い触媒活性は、所定の金属元素を含有することのみでは達成されないことが分かった。

10

【0089】

図 12 から分かるように、比較例 5 ~ 8 の試料は、 Li_2ABO_4 とは異なる結晶構造を有する金属複合酸化物であるが、これらの試料では実施例 1 ~ 10 に比べて、選択率、 CH_4 転化率及び C_2 収率が低い。このことから、実施例 1 ~ 10 の試料において確認された高い触媒活性は、所定の結晶構造において達成されるものであることが分かった。

【0090】

〔熱安定性評価〕

実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 の試料について、上記触媒活性評価と同様の装置及びガス雰囲気中、800 ℃ で 2 時間保持し、その CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率を測定した。なお、実施例 2 については 750 ℃ でも測定した。

20

【0091】

図 13 は、実施例 1 の試料を、800 ℃ で 2 時間保持したときの CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率である。図 14 は、実施例 2 の試料を、800 ℃ で 2 時間保持したときの CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率である。図 15 は、実施例 2 の試料を、750 ℃ で 2 時間保持したときの CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率である。図 16 は、比較例 1 の試料を、800 ℃ で 2 時間保持したときの CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率である。なお、図 13 ~ 図 16 において、横軸は試験開始からの経過時間、縦軸は CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率である。

【0092】

図 13 ~ 図 15 から分かるように、実施例 1 及び実施例 2 の試料は、2 時間経過しても高い CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率を維持しており、熱的な安定性が高い材料であるといえる。また、実施例 2) の 750 ℃ における C_2 収率は、既存の比較例 1 の試料の 800 ℃ における活性に匹敵しており、実施例 2 の試料は、比較例 1 の試料に比べて高活性であると考えられる。

30

【0093】

〔酸素/メタン比の影響〕

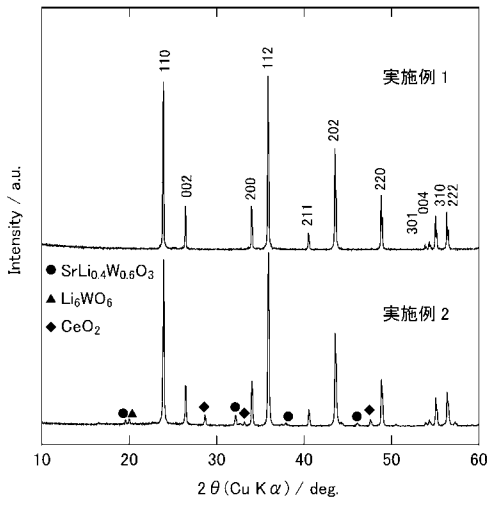
実施例 5 の試料について、温度を 800 ℃、メタン及び酸素の総流量を 1.25 mL / 分に固定して、酸素/メタン比 (モル比) を変化させ、上記触媒活性評価と同様の条件にてメタン/酸素比の影響を検討した。

40

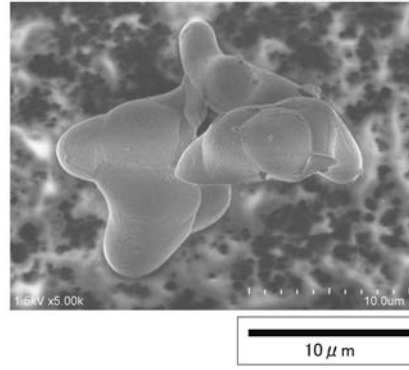
【0094】

図 16 は、実施例 5 の試料について、酸素/メタン比を変化させた場合における CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率の変化を示す図である。図 16 において、横軸は酸素/メタン比、縦軸は CH_4 転化率、 C_2 選択率及び C_2 収率である。

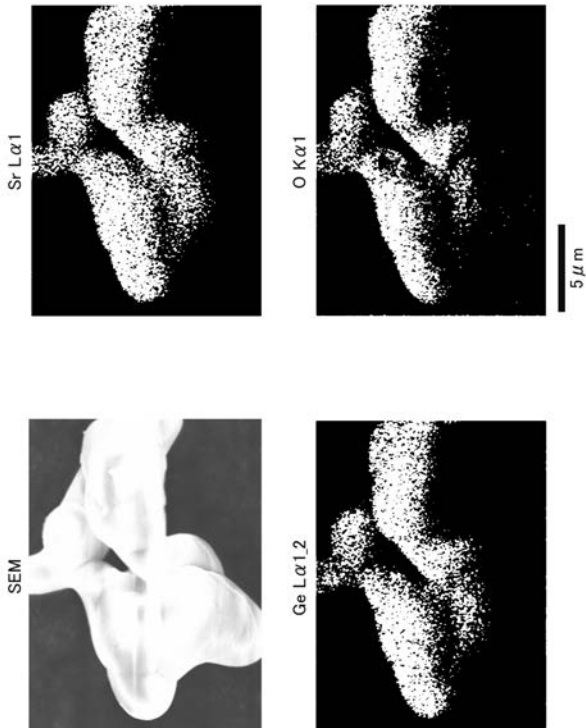
【 図 1 】



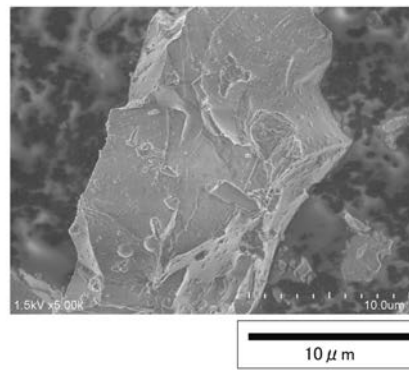
【 図 2 】



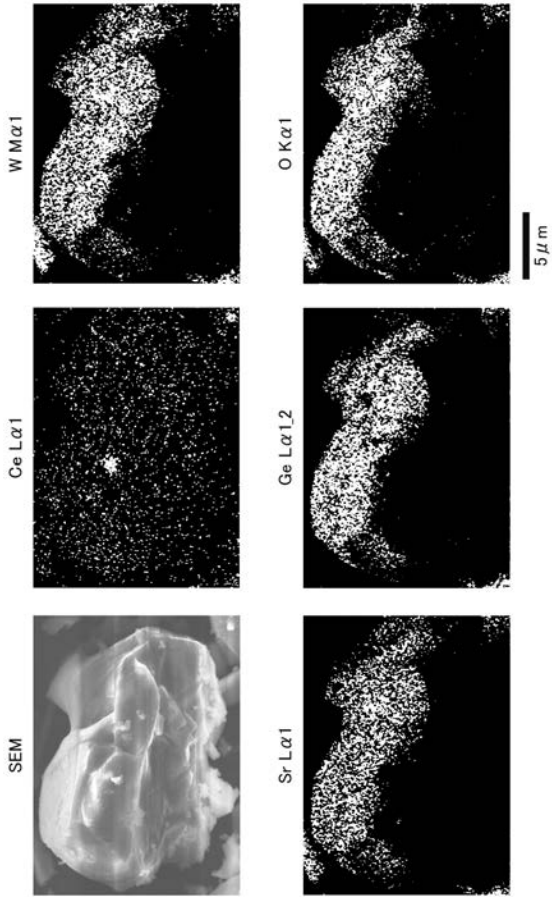
【 図 3 】



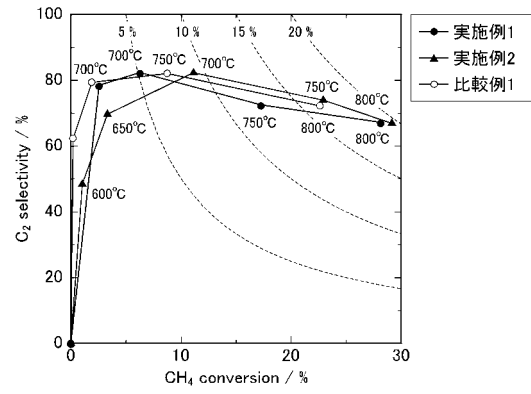
【 図 4 】



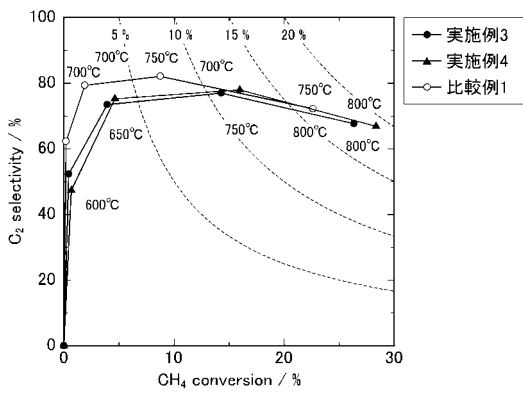
【 図 5 】



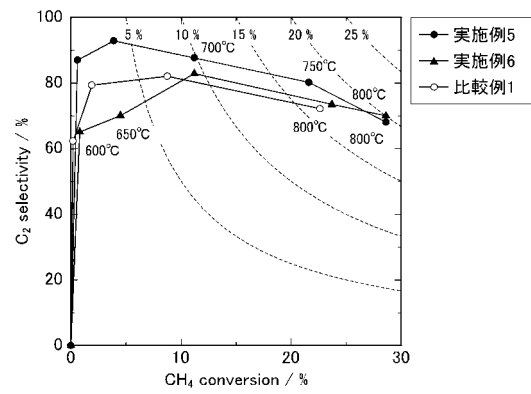
【 図 6 】



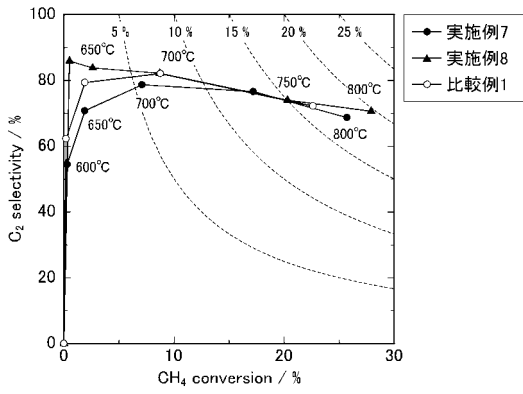
【 図 7 】



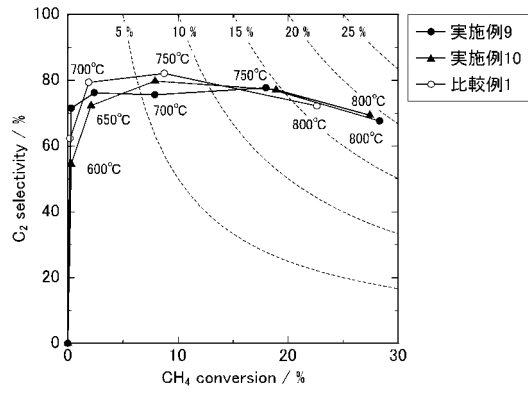
【 図 8 】



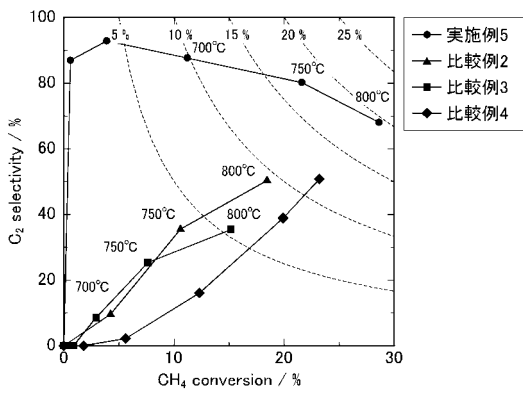
【 図 9 】



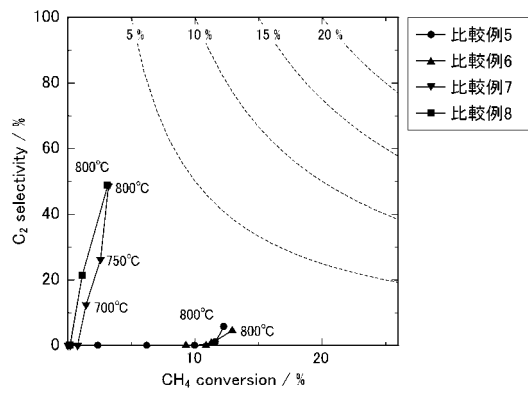
【 図 10 】



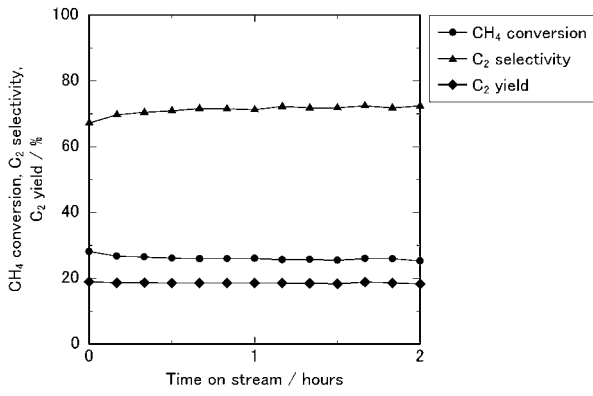
【 図 11 】



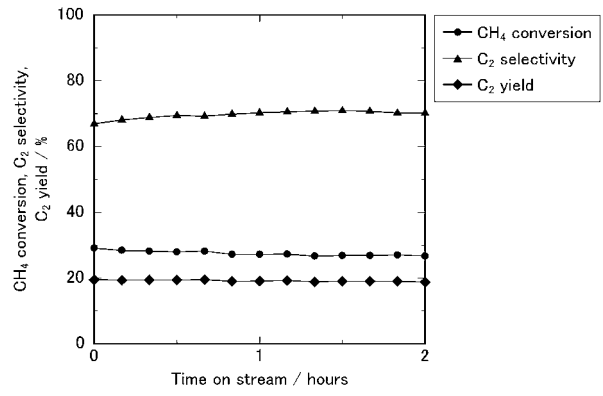
【 図 12 】



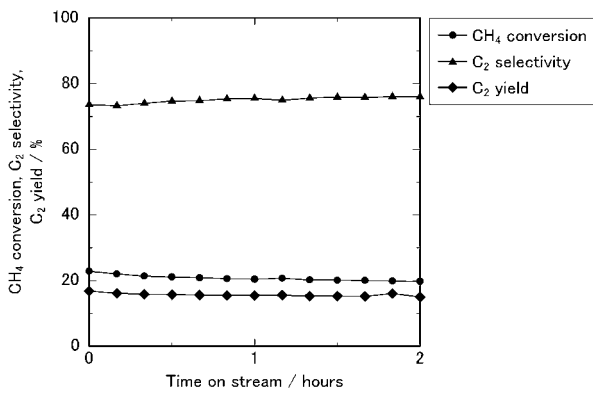
【 図 1 3 】



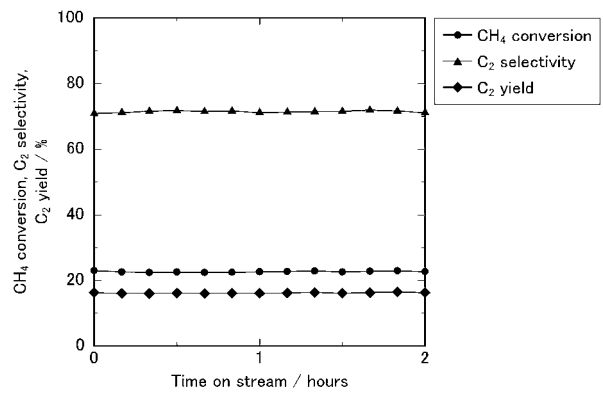
【 図 1 4 】



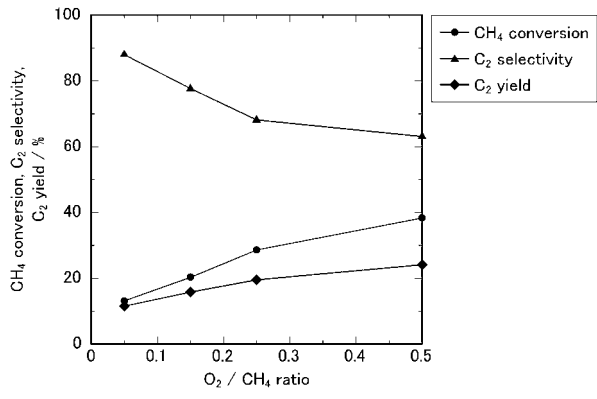
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 17 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 7 C	11/04	(2006.01)	C 0 7 C	11/04
C 0 7 C	9/06	(2006.01)	C 0 7 C	9/06
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00 3 0 0

(72)発明者 齋藤 美和

神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号 学校法人神奈川大学内

Fターム(参考) 4G169 AA02 BB04A BB06A BB06B BC04A BC04B BC09A BC09B BC10A BC12A
 BC12B BC13A BC13B BC23A BC23B BC43A BC43B BC60A BC60B BD05A
 BD05B CB07 CB62 DA06 EE01 FA01 FB04 FB09 FB29 FB30
 FC08
 4H006 AA02 AC29 BA03 BA06 BA08 BA11 BA33 BC10 BE30
 4H039 CA10 CA20 CC90