

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6852185号  
(P6852185)

(45) 発行日 令和3年3月31日(2021.3.31)

(24) 登録日 令和3年3月12日(2021.3.12)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>BO1J 23/34</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 23/34	M
<b>BO1J 37/08</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/08	
<b>BO1J 37/34</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/34	
<b>BO1J 37/04</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/04	101
<b>BO1J 35/10</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 37/04	102

請求項の数 31 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-551373 (P2019-551373)  
(86) (22) 出願日 平成30年3月12日 (2018.3.12)  
(65) 公表番号 特表2020-511303 (P2020-511303A)  
(43) 公表日 令和2年4月16日 (2020.4.16)  
(86) 国際出願番号 PCT/CN2018/078709  
(87) 国際公開番号 W02018/166419  
(87) 国際公開日 平成30年9月20日 (2018.9.20)  
審査請求日 令和1年9月11日 (2019.9.11)  
(31) 優先権主張番号 201710146190.1  
(32) 優先日 平成29年3月13日 (2017.3.13)  
(33) 優先権主張国・地域又は機関  
中国 (CN)

(73) 特許権者 513263765  
イースト チャイナ ノーマル ユニバー  
シティ  
中華人民共和国, 200241, シャンハ  
イ, ミンハン ディストリクト, ドンチャ  
ン ロード 500

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタン酸化カップリング触媒、その製造方法及び応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタン酸化カップリング触媒であって、

三二酸化マンガン、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガンの3種類の活性成分とシリカ担体とから構成され、

一般式： $x Mn_2O_3 - y Na_2WO_4 - z MnTiO_3 - (100 - x - y - z) SiO_2$   
を有し、ただし、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、それぞれ三二酸化マンガン、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガンの前記触媒に占める質量百分率を表し、且つ $0 < x < 20$ 、 $1 < y < 20$ 、 $1 < z < 40$ であることを特徴とするメタン酸化カップリング触媒。

【請求項2】

前記一般式において、 $1.5 < x < 18$ 、 $4 < y < 18$ 、 $2 < z < 35$ である請求項1に記載のメタン酸化カップリング触媒。

【請求項3】

メタン酸化カップリング触媒の製造方法であって、

チタン酸マンガンとシリカを十分に研磨して、粒子径が200～1000メッシュである均一な粉末混合物を形成するステップa)と、

室温で、タングステン酸ナトリウム水溶液をステップa)で得られたチタン酸マンガンとシリカの粉末状混合物に滴下し、次に、0.5～1時間超音波分散させた後、1～3時間攪拌し、スラリー状粘性物を得るステップb)と、

室温で攪拌しながら、硝酸マンガン水溶液をステップb)で製造されたスラリー状粘性

10

20

物に滴下し、さらに1～3時間攪拌し、次に80～100で乾燥するステップc)と、ステップc)で製造された乾燥物を研磨して粉末とし、空気雰囲気において500～900で1～2時間焙焼するステップd)とを含むことを特徴とするメタン酸化カップリング触媒の製造方法。

【請求項4】

メタン酸化カップリング触媒の製造方法であって、

室温で、タングステン酸ナトリウム水溶液をシリカに滴下し、0.5～1時間超音波分散させた後、1～3時間攪拌し、スラリー状粘性物を得るステップA)と、

室温で攪拌しながら、硝酸マンガン水溶液をステップA)で製造されたスラリー状粘性物に滴下し、さらに1～3時間攪拌し、次に80～100で乾燥するステップB)と、

ステップB)で製造された乾燥物とチタン酸マンガンを十分に研磨して、粒子径が200～1000メッシュである均一な粉末とし、次に、空気雰囲気において500～900で1～2時間焙焼するステップC)とを含むことを特徴とするメタン酸化カップリング触媒の製造方法。

10

【請求項5】

メタン酸化カップリング触媒であって、

前記触媒の組成は、三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体を含み、

前記三二酸化マンガンとタングステン酸塩は、担体に担持され、或いは、前記三二酸化マンガンとタングステン酸塩は、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物及び前記担体に担持され、

前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三二酸化マンガンの含有量をa重量部、前記タングステン酸塩の含有量をb重量部、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量をc重量部、前記担体の含有量をd重量部としたとき、 $0 < a \leq 20$ 、 $1 \leq b \leq 20$ 、 $1 \leq c \leq 40$ 、 $20 \leq d < 98$ であることを特徴とするメタン酸化カップリング触媒。

20

【請求項6】

前記触媒は、三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体から構成され、

前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三二酸化マンガンの含有量は0重量部より大きく20重量部以下であり、前記タングステン酸塩の含有量は1～20重量部であり、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量は1～40重量部であり、残量が前記担体である請求項5に記載のメタン酸化カップリング触媒。

30

【請求項7】

前記触媒は、三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体から構成され、

前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三二酸化マンガンの含有量は1.5～18重量部であり、前記タングステン酸塩の含有量は4～18重量部であり、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量は2～35重量部であり、残量が前記担体である請求項5に記載のメタン酸化カップリング触媒。

40

【請求項8】

前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物には、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、リチウム、鉛、カドミウム、スズ、インジウム、ゲルマニウム、ガリウム、アンチモン、ビスマス、テルル、セレン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、バリウム、マグネシウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムのうちの少なくとも1種の元素が含まれる請求項5～7のいずれか1項に記載のメタン酸化カップリング触媒。

50

## 【請求項 9】

前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、チタン酸マンガン、マンガンフェライト、コバルト酸マンガン、ニッケル酸マンガン、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、鉛酸マンガン、カドミウム酸マンガン、スズ酸マンガン、インジウム酸マンガン、ゲルマニウム酸マンガン、ガリウム酸マンガン、アンチモン酸マンガン、ビスマス酸マンガン、テルル酸マンガン、セレン酸マンガン、ジルコニウム酸マンガン、ハフニウム酸マンガン、バナジウム酸マンガン、ニオブ酸マンガン、タンタル酸マンガン、クロム酸マンガン、モリブデン酸マンガン、タングステン酸マンガン、マンガン酸バリウム、マンガン酸マグネシウム、マンガン酸セリウム、 $L_n A F e M n O_6$  ( $L_n = L a, P r, N d, S m, C e; A = C a, S r, B a$ )、 $L a_{0.5} S r_{0.5} M n_{1-m} F e_m O_3$ 、 $C a L a K_{1-p-q} M n_{0.5} F e_{0.5} O_3$ 、 $C a_p L a_q K_{1-p-q} M n_{0.78} F e_{0.22} O_3$ 、 $B i_{0.5} C a_{0.5-n} L a_n F e_{0.3} M n_{0.7} O_3$ のうちの少なくとも1種であり、ただし、 $0 < m < 0.25$ 、 $0 < p < 0.25$ 、 $0 < q < 0.25$ 、 $0 < n < 0.25$ である請求項5～8のいずれか1項に記載のメタン酸化カップリング触媒。

10

## 【請求項 10】

前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の粒子径が100～1000メッシュである請求項9に記載のメタン酸化カップリング触媒。

## 【請求項 11】

前記担体は、SiC、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SrO、MgO及びSiO<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種である請求項5～10のいずれか1項に記載のメタン酸化カップリング触媒。

20

## 【請求項 12】

前記担体はSiO<sub>2</sub>である請求項11に記載のメタン酸化カップリング触媒。

## 【請求項 13】

前記担体の粒子径が100～1000メッシュであり、比表面積が50～250m<sup>2</sup>/gであり、細孔容積が0.5～0.9mL/gであり、最確孔径が2.0～10.0nmである請求項11に記載のメタン酸化カップリング触媒。

## 【請求項 14】

メタン酸化カップリング触媒の製造方法であって、  
ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を担体と固相混合して、固相混合物Aを得るステップ1)と、  
ステップ1)で得られた固相混合物Aをタングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体と溶媒存在で混合して、混合産物Bを得るステップ2)と、  
ステップ2)で得られた混合産物Bについて乾燥と焙焼を順次行うステップ3)とを含むことを特徴とするメタン酸化カップリング触媒の製造方法。

30

## 【請求項 15】

メタン酸化カップリング触媒の製造方法であって、  
タングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体を担体と溶媒存在で混合して、混合物Xを得るステップi)と、  
ステップi)で得られた混合物Xを乾燥させて、乾燥産物Yを得るステップii)と、  
ステップii)で得られた乾燥産物Yをペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物と固相混合した後に焙焼するステップiii)とを含むことを特徴とするメタン酸化カップリング触媒の製造方法。

40

## 【請求項 16】

前記固相混合は、研磨条件で行われ、研磨後の材料の粒子径を200～1000メッシュにする請求項14又は15に記載の製造方法。

## 【請求項 17】

溶媒存在での前記混合は、段階的浸漬混合又は超音波攪拌混合である請求項14～16のいずれか一項に記載の製造方法。

50

## 【請求項 18】

前記超音波攪拌混合の方式は、超音波及び攪拌の条件で順次混合することを含み、  
前記超音波のパワーが400～2500Wであり、周波数が20～60kHzであり、  
超音波での混合時間が0.5～1時間、攪拌条件での混合時間が1～3時間である請求項  
17に記載の製造方法。

## 【請求項 19】

前記溶媒は水であり、前記タングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体は水溶性塩である請求項14～18のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【請求項 20】

前記乾燥条件は、乾燥温度80～100、乾燥時間1～2時間を含み、  
前記焙焼条件は、酸素含有雰囲気において行なわれ、焙焼温度500～900、焙焼時間1～2時間を含む請求項14～19のいずれか一項に記載の製造方法。

## 【請求項 21】

それぞれ三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体換算で、三二酸化マンガン前駆体、タングステン酸塩前駆体、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体の総使用量100重量部に対して、三二酸化マンガン前駆体の使用量は、0重量部より大きく20重量部以下であり、前記タングステン酸塩前駆体の使用量は、1～20重量部であり、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の使用量は、1～40重量部であり、前記担体の使用量は、20～98重量部である請求項14～20のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【請求項 22】

それぞれ三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体換算で、三二酸化マンガン前駆体、タングステン酸塩前駆体、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体の総使用量100重量部に対して、三二酸化マンガン前駆体の使用量は、1.5～18重量部であり、前記タングステン酸塩前駆体の使用量は、4～18重量部であり、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の使用量は、2～35重量部であり、前記担体の使用量は、29～90重量部である請求項21に記載の製造方法。

## 【請求項 23】

前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物には、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、リチウム、鉛、カドミウム、スズ、インジウム、ゲルマニウム、ガリウム、アンチモン、ビスマス、テルル、セレン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、バリウム、マグネシウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムのうちの少なくとも1種の元素が含まれる請求項14～22のいずれか1項に記載の製造方法。

## 【請求項 24】

前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、チタン酸マンガン、マンガンフェライト、コバルト酸マンガン、ニッケル酸マンガン、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、鉛酸マンガン、カドミウム酸マンガン、スズ酸マンガン、インジウム酸マンガン、ゲルマニウム酸マンガン、ガリウム酸マンガン、アンチモン酸マンガン、ビスマス酸マンガン、テルル酸マンガン、セレン酸マンガン、ジルコニウム酸マンガン、ハフニウム酸マンガン、バナジウム酸マンガン、ニオブ酸マンガン、タンタル酸マンガン、クロム酸マンガン、モリブデン酸マンガン、タングステン酸マンガン、マンガン酸バリウム、マンガン酸マグネシウム、マンガン酸セリウム、 $L_n A F e M n O_6$  ( $L_n = L a, P r, N d, S m, C e$ ;  $A = C a, S r, B a$ )、 $L a_{0.5} S r_{0.5} M n_{1-m} F e_m O_3$ 、 $C a L a K_{1-} M n_{0.5} F e_{0.5} O_3$ 、 $C a_p L a_q K_{1-p-q} M n_{0.78} F e_{0.22} O_3$ 、 $B i_{0.5} C a_{0.5-n} L a_n F e_{0.3} M n_{0.7} O_3$ のうちの少な

10

20

30

40

50

くとも1種であり、ただし、 $0 < m < 0.25$ 、 $0 < p < 0.25$ 、 $0 < q < 0.25$ 、 $0 < n < 0.25$ である請求項23に記載の製造方法。

【請求項25】

前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の粒子径が100～1000メッシュである請求項24に記載の製造方法。

【請求項26】

前記担体は、SiC、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、SrO、MgO及びSiO<sub>2</sub>のうちの少なくとも1種である請求項14～25のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項27】

前記担体はSiO<sub>2</sub>である請求項26に記載の製造方法。

【請求項28】

前記担体の粒子径が100～1000メッシュであり、比表面積が50～250m<sup>2</sup>/gであり、細孔容積が0.5～0.9mL/gであり、最確孔径が2.0～10.0nmである請求項26に記載の製造方法。

【請求項29】

請求項1～2及び5～13のいずれか1項に記載の触媒のメタン酸化カップリング触媒反応における応用。

【請求項30】

メタン酸化カップリング反応条件及びメタン酸化カップリング触媒存在で、メタンと酸素ガスをメタン酸化カップリング反応させることを含むメタン酸化カップリング方法であって、

前記触媒は、請求項1～2及び5～13のいずれか1項に記載のメタン酸化カップリング触媒であることを特徴とするメタン酸化カップリング方法。

【請求項31】

前記メタン及び酸素ガスの使用量の体積比が3～8：1であり、反応温度が620～900℃であり、反応圧力が0.1～2MPaであり、メタン及び酸素ガスの全量で、ガス時間空間速度が3000～50000mL・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>である請求項30に記載のメタン酸化カップリング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒技術分野に関し、具体的には、触媒、その製造方法及び応用、並びにメタン酸化カップリング方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メタンとオレフィン（例えばエチレン）は、いずれも重要な化学原料であり、ベンソン法（Benson Process）、部分酸化法や触媒熱分解法など、メタンからオレフィンを製造するプロセスが業界に知られている（遼寧化工，1985，1，11）。従来のベンソン法では、副産物である塩素化炭化水素が存在するため、分離し難く、触媒熱分解法では、大量の炭素堆積物を生成し、触媒の安定性及び寿命に深刻な影響を与えている。したがって、部分酸化法が、現在のオレフィンの製造の主な研究方向になっており、その中でも、メタン酸化カップリング法が天然ガスの有効な変換経路の一つとして、過去10年間に世界中の触媒科学者から大きな注目を集めている。

【0003】

現在、メタン酸化カップリング用触媒は、主にアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物、希土類金属酸化物、及び遷移金属複合酸化物の3つの種類に分類されている。これらの触媒系は、基本的に1990年代の研究開発成果であり、高いメタン転化率（>25%）では生成物の選択性が低く（通常70%以下）、このため、経済的要件を満たすこと

10

20

30

40

50

が困難であるという主な問題が存在する。また、高反応温度 ( $> 800$ ) のため、反応器の材質などへの要求が非常に高く、その結果、生産プロセスの経済性が大幅に低下してしまう。したがって、現在、低温 ( $< 700$ ) で高活性、高選択性を有するメタン酸化カップリング触媒を開発することは、その成果が期待される挑戦的な課題となっている。

【0004】

CN02119567.6は、 $\text{SiO}_2$ に $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ および $\text{SnO}_2$ が担持された触媒を開示しており、加圧 ( $0.6\text{MPa}$ ) 条件では、 $> 700$  の反応温度で33%のメタンの最大転化率及び24%の $\text{C}_2^+$ の収率が得られるが、反応系は、加圧及び $700$ を超えた高温下では、爆発の危険性が高まり、潜在的な安全上のリスクがあるため、産業的応用のための開発が大幅に制限される。

10

【0005】

上記問題を解決するために、CN201410001437.7は、硝酸マンガ (又は塩化マンガ、酢酸マンガ及び硫酸マンガのうちのいずれか1種)、タングステン酸ナトリウム及びタングステン酸アンモニウムを段階的浸漬法でチタノシリケートゼオライト又はピュアシリカゼオライトに担持して焙焼し、メタン酸化カップリング触媒として使用できるチタン含有又はチタン不含のマンガ-ナトリウム-タングステン-ケイ素複合酸化物を製造している。X線粉末回折分析を行った結果、得られた $v\text{MnO}_2 \cdot x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 \cdot z\text{TiO}_2 \cdot (100 - v - x - y - z)\text{SiO}_2$ 触媒では、回折ピークが担体であるチタノシリケートゼオライト又はピュアシリカゼオライトの回折ピークと全く同じであり、活性成分の相ピークは観察されず、このことは、担持された活性成分が全て担体であるゼオライトの表面に高度に分散していることを示している。実験により、触媒は、常圧、 $750 \sim 800$ 、 $10000 \sim 35000\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ という広いガス時空間速度範囲で、メタン転化率が25%以上に達し、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ 産物の選択性が72~81%に達することを示しているものの、優れた活性と選択を実現するには $700$ より高い高温 ( $750 \sim 800$ ) が必要とされ、 $700$ 以下では、殆ど活性がないため、未だ低温での工業的生産の要件を満たさない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来技術が抱える上記問題及びニーズに対して、本発明は、触媒、その製造方法及び応用、並びにメタン酸化カップリング方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成させるために、本発明の第1態様は、メタン酸化カップリング触媒を提供し、前記メタン酸化カップリング触媒は、三酸化マンガ、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガの3種類の活性成分とシリカ担体とから構成され、一般式： $x\text{Mn}_2\text{O}_3 - y\text{Na}_2\text{WO}_4 - z\text{MnTiO}_3 - (100 - x - y - z)\text{SiO}_2$ を有し、ただし、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、それぞれ三酸化マンガ、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガが前記触媒に占める質量百分率を表し、且つ $0 < x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 20$ 、 $1 \leq z \leq 40$ である。

40

【0008】

好ましい形態として、 $1.5 \leq x \leq 18$ 、 $4 \leq y \leq 18$ 、 $2 \leq z \leq 35$ である。

【0009】

本発明の第2態様は、メタン酸化カップリング触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、チタン酸マンガとシリカを十分に研磨して、均一な粉末混合物を形成するステップa)と、

室温で、タングステン酸ナトリウム水溶液をステップa)で得られたチタン酸マンガとシリカの粉末状混合物に滴下し、次に、 $0.5 \sim 1$ 時間超音波分散させた後、 $1 \sim 3$ 時間攪拌し、スラリー状粘性物を得るステップb)と、

50

室温で攪拌しながら、硝酸マンガン水溶液をステップb)で製造されたスラリー状粘性物に滴下し、さらに1~3時間攪拌し、次に80~100で乾燥するステップc)と、ステップc)で製造された乾燥物を研磨して粉末とし、空気雰囲気において500~900で1~2時間焙焼するステップd)とを含む。

**【0010】**

本発明の第3態様は、別のメタン酸化カップリング触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、

室温で、タングステン酸ナトリウム水溶液をシリカに滴下し、0.5~1時間超音波分散させた後、1~3時間攪拌し、スラリー状粘性物を得るステップA)と、

室温で攪拌しながら、硝酸マンガン水溶液をステップA)で製造されたスラリー状粘性物に滴下し、さらに1~3時間攪拌し、次に80~100で乾燥するステップB)と、ステップB)で製造された乾燥物とチタン酸マンガンを十分に研磨して均一な粉末とし、次に、空気雰囲気において500~900で1~2時間焙焼するステップC)とを含む。

**【0011】**

本発明の第4態様は、触媒を提供し、前記触媒の組成は、三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体を含み、前記三二酸化マンガンとタングステン酸塩は、担体に担持され、或いは、前記三二酸化マンガンとタングステン酸塩は、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物及び前記担体に担持され、前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三二酸化マンガンの含有量をa重量部、前記タングステン酸塩の含有量をb重量部、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量をc重量部、前記担体の含有量をd重量部としたとき、 $0 < a < 20$ 、 $1 < b < 20$ 、 $1 < c < 40$ 、 $20 < d < 98$ である。

**【0012】**

本発明の第5態様は、触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、

ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を担体と固相混合して、固相混合物Aを得るステップ1)と、

ステップ1)で得られた固相混合物Aをタングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体と溶媒存在で混合して、混合産物Bを得るステップ2)と、

ステップ2)で得られた混合産物Bについて乾燥と焙焼を順次行うステップ3)とを含む。

**【0013】**

本発明の第6態様は、別の触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、

タングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体を担体と溶媒存在で混合して、混合物Xを得るステップi)と、

ステップi)で得られた混合物Xを三二酸化マンガン前駆体と混合して、混合して得た産物を乾燥させ、乾燥産物Yを得るステップii)と、

ステップii)で得られた乾燥産物Yをペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物と固相混合した後に焙焼するステップiii)とを含む。

**【0014】**

本発明の第7態様は、上記製造方法により得られた触媒を提供する。

**【0015】**

本発明の第8態様は、前述触媒又は前述製造方法により得られた触媒のメタン酸化カップリング触媒反応における応用を提供する。

**【0016】**

本発明の第9態様は、メタン酸化カップリング反応条件及び触媒存在で、メタンと酸素ガスをメタン酸化カップリング反応させることを含み、前記触媒が前述触媒又は前述製造方法により得られた触媒であるメタン酸化カップリング方法を提供する。

**【発明の効果】**

10

20

30

40

50

## 【0017】

以下の実験結果から明らかなように、本発明による触媒又は本発明の上記製造方法により得られた触媒は、活性成分にペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の相を含有するため、予期以上の低温活性及び選択性を示し、メタンの酸化カップリングによりオレフィンを製造する反応では、620～700の低温でも27%と高いメタン転化率及び76%のC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炭化水素類の選択性を実現でき、従来技術では750より高い温度でしか実現できなかった効果を奏し、工業的生産に非常に有利である。特に、従来のメタン酸化カップリング触媒は、700未満の温度では、選択性だけでなく殆ど活性を有しない。このため、本発明は、従来技術に比べて、顕著な進歩を有する。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0018】

【図1】実施例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-10MnTiO<sub>3</sub>-77SiO<sub>2</sub>触媒のX線粉末回折パターンである。

【図2】実施例2において製造された5Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-8MnTiO<sub>3</sub>-82SiO<sub>2</sub>触媒のX線粉末回折パターンである。

【図3】比較例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-87SiO<sub>2</sub>触媒、及び比較例2において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-87Sillicaitite-1触媒のX線粉末回折パターンであり、ここで、a曲線は、比較例1の触媒であり、b曲線は、比較例2の触媒である。

20

【図4】実施例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-10MnTiO<sub>3</sub>-77SiO<sub>2</sub>触媒及び比較例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-87SiO<sub>2</sub>触媒それぞれのメタン酸化カップリング反応における各温度でのメタン転化率とC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炭化水素類の選択性の関係曲線である。

【図5】実施例2において製造された5Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-8MnTiO<sub>3</sub>-82SiO<sub>2</sub>触媒、及び比較例2において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-87Sillicaitite-1触媒のメタン酸化カップリング反応における各温度でのメタン転化率とC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炭化水素類の選択性の関係曲線である。

【図6】実施例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-10MnTiO<sub>3</sub>-77SiO<sub>2</sub>触媒のメタン酸化カップリング反応における650、300時間での安定性の実験結果である。

30

## 【発明を実施するための形態】

## 【0019】

本明細書に開示される範囲の端点および任意の値は、この特定の範囲又は値に限定されず、そのような範囲又は値は、この範囲又は値に近い値を含むと理解されるべきである。数値範囲の場合、各範囲の端点値の間、各範囲の端点値、個々の点の値、及び個々の点の値を互いに組み合わせ、1つ以上の新しい値の範囲を生成でき、これらの範囲は、本明細書に具体的に開示されているとみなされるべきである。

## 【0020】

前記のとおり、本発明の第1態様は、メタン酸化カップリング触媒を提供し、前記メタン酸化カップリング触媒は、三酸化マンガン、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガンの3種類の活性成分とシリカ担体とから構成され、一般式： $x\text{Mn}_2\text{O}_3 - y\text{Na}_2\text{WO}_4 - z\text{MnTiO}_3 - (100 - x - y - z)\text{SiO}_2$ を有し、ただし、x、y及びzは、それぞれ三酸化マンガン、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガンの前記触媒に占める質量百分率を表し、且つ $0 < x \leq 20$ 、 $1 \leq y \leq 20$ 、 $1 \leq z \leq 40$ である。

40

## 【0021】

本発明によれば、前記一般式において、各成分間の連結符号には特別な意味がなく、各成分間の配列順番にも特に限定がなく、前記一般式は、前記触媒における重量百分率含有量がそれぞれx、y、z及び(100-x-y-z)の三酸化マンガン(Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、

50

タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )、チタン酸マンガ ( $\text{MnTiO}_3$ ) 及びシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) だけを示している。

【0022】

本発明では、目的に応じてTiを改質元素とすることで、メタン酸化カップリング反応を触媒する途中に $\text{TiO}_2$ 助剤を形成して、 $\text{SiO}_2$ 担体に担持された成分 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{WO}_4$ を改質することができ、 $\text{TiO}_2$ 助剤は、低温で $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と共に $\text{MnTiO}_3$ を形成し、メタン酸化カップリングにおける酸素ガス分子の活性化温度を効果的に低下させ、「低温化学サイクルで $\text{O}_2$ 分子を活性化させて低温メタン酸化カップリング反応を促進する」ような効果を奏し、反応温度を従来の800~900 から700 以下まで低下させる。このような効果を奏する本質部分は、低温化学サイクル「 $\text{MnTiO}_3$   $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 」の形成である。即ち導入される $\text{TiO}_2$ が $\text{Mn}_2\text{O}_3$ によるメタン( $\text{CH}_4$ )分子の酸化活性化を「低温触媒」することで $\text{MnTiO}_3$ を生成することであり、生成された $\text{MnTiO}_3$ は低温で $\text{O}_2$ 分子と反応して $\text{Mn}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ に転化し得る。また、該低温化学サイクルにおいて、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ とは相乗触媒作用を果たし、目標産物を高選択性で得ることができる。

10

【0023】

本発明によれば、各成分の相乗作用を効果的に発揮させて、低温高活性、高選択性を有するメタン酸化カップリング触媒を得るために、三二酸化マンガ、タングステン酸ナトリウム及びチタン酸マンガが前記触媒に占める質量百分率は、それぞれ $0 < x < 20$ 、 $1 < y < 20$ 、 $1 < z < 40$ であり、好ましくは、上記した3種類の成分の含有量は、それぞれ $1.5 < x < 18$ 、 $4 < y < 18$ 、 $2 < z < 35$ である。

20

【0024】

本発明の第2態様は、メタン酸化カップリング触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、

チタン酸マンガとシリカを十分に研磨して、均一な粉末混合物を形成するステップa)と、

室温で、タングステン酸ナトリウム水溶液をステップa)で得られたチタン酸マンガとシリカの粉末状混合物に滴下し、次に、0.5~1時間超音波分散させた後、1~3時間攪拌し、スラリー状粘性物を得るステップb)と、

室温で攪拌しながら、硝酸マンガ水溶液をステップb)で製造されたスラリー状粘性物に滴下し、さらに1~3時間攪拌し、次に80~100 で乾燥するステップc)と、

30

ステップc)で製造された乾燥物を研磨して粉末とし、空気雰囲気において500~900 で1~2時間焙焼するステップd)とを含む。

【0025】

本発明の第3態様は、別のメタン酸化カップリング触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、

室温で、タングステン酸ナトリウム水溶液をシリカに滴下し、0.5~1時間超音波分散させた後、1~3時間攪拌し、スラリー状粘性物を得るステップA)と、

室温で攪拌しながら、硝酸マンガ水溶液をステップA)で製造されたスラリー状粘性物に滴下し、さらに1~3時間攪拌し、次に80~100 で乾燥するステップB)と、

40

ステップB)で製造された乾燥物とチタン酸マンガを十分に研磨して均一な粉末とし、次に、空気雰囲気において500~900 で1~2時間焙焼するステップC)とを含む。

【0026】

本発明の第4態様は、触媒を提供し、前記触媒の組成は、三二酸化マンガ、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガ複合酸化物、及び担体を含み、前記三二酸化マンガとタングステン酸塩は、担体に担持され、或いは、前記三二酸化マンガとタングステン酸塩は、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガ複合酸化物及び担体に担持され、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガ複合酸化物、及び担体がいずれも大粒子であるため、

50

ペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は担体に担持された形式ではなく、混合物の形式で共存すると考えられる。

【0027】

好ましくは、前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三二酸化マンガンの含有量をa重量部、前記タングステン酸塩の含有量をb重量部、前記ペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量をc重量部、前記担体の含有量をd重量部としたとき、 $0 < a < 20$ （好ましくは、 $1.5 < a < 18$ ）、 $1 < b < 20$ （好ましくは、 $4 < b < 18$ ）、 $1 < c < 40$ （好ましくは、 $2 < c < 35$ ）、 $20 < d < 98$ （好ましくは、 $29 < d < 92.5$ ）である。

【0028】

本発明では、低温でマンガンの酸化物と共にペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を形成し得る特定ドーピング元素の酸化物助剤を目的に応じて選択して、担体に三二酸化マンガンとタングステン酸塩の2種の活性成分を担持させてなる触媒を改質することによって、本発明における触媒は、低温メタン酸化カップリング反応においてペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物が三二酸化マンガンと互いに転化する低温化学サイクルを形成する。即ち、導入された特定ドーピング元素の酸化物助剤は、三二酸化マンガン( $Mn_2O_3$ )によるメタン分子の酸化活性化を「低温触媒」してペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を生成し、生成したペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物も、低温で酸素ガス分子と反応して三二酸化マンガンとこの特定ドーピング元素の酸化物に転化し得る。一方、担体に三二酸化マンガンとタングステン酸塩の2種の活性成分を担持させてなる従来の触媒での化学サイクルは、「 $MnWO_4$ 、 $Mn_2O_3$ 」であり、該サイクルは、高温条件でしか実現できない。このため、 $MnWO_4$ の代わりに前記ペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を生成することによって、「ペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物  $Mn_2O_3$ 」という低温化学サイクルが実現される。さらに、該低温化学サイクルは、タングステン酸塩との相乗触媒作用により、目標産物を高選択性で得ることができる。且つ、本発明は、メタンを直接活性化させて転化するために新しい経路を提供し、改質後の触媒は、高いメタン転化率及びエチレンなどの炭化水素類の高選択性を損なわずにメタン酸化カップリング反応の温度を大幅に低下できる。また、本発明による三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体を含む触媒は、良好な安定性を有し、高温で安定的に数百時間動作しても不活性化のサインがなく、高い $CH_4$ 転化率及び $C_2 - C_3$ 炭化水素類産物の選択性を常に保持できる。

【0029】

本発明によれば、各成分の相乗作用をさらに発揮させて、より優れた低温高活性、高選択性を有するメタン酸化カップリング触媒を得るために、三二酸化マンガン、タングステン酸塩及びペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の3種類の成分の配合比をさらに最適化することができ、好ましくは、前記触媒は、三二酸化マンガン、タングステン酸塩、ペロブスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体から構成される。

【0030】

前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三二酸化マンガンの含有量は、0重量部より大きく20重量部以下であり、例えば、前記三二酸化マンガンの含有量は、0.1重量部、0.2重量部、0.3重量部、0.4重量部、0.5重量部、1重量部、1.5重量部、2重量部、2.5重量部、3重量部、3.5重量部、4重量部、4.5重量部、5重量部、6重量部、7重量部、8重量部、9重量部、10重量部、11重量部、12重量部、13重量部、14重量部、15重量部、16重量部、17重量部、18重量部、19重量部、20重量部、及び任意の2つの前記隣り合う含有量の間における任意の含有量であってもよい；タングステン酸塩の含有量は、1重量部、1.5重量部、

10

20

30

40

50

2重量部、2.5重量部、3重量部、3.5重量部、4重量部、4.5重量部、5重量部、6重量部、7重量部、8重量部、9重量部、10重量部、11重量部、12重量部、13重量部、14重量部、15重量部、16重量部、17重量部、18重量部、19重量部、20重量部、及び任意の2つの前記隣り合う含有量の間における任意の含有量であってもよい；前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量は、1~40重量部であり、例えば、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量は、1重量部、1.5重量部、2重量部、2.5重量部、3重量部、3.5重量部、4重量部、4.5重量部、5重量部、6重量部、7重量部、8重量部、9重量部、10重量部、11重量部、12重量部、13重量部、14重量部、15重量部、16重量部、17重量部、18重量部、19重量部、20重量部、21重量部、22重量部、23重量部、24重量部、25重量部、26重量部、27重量部、28重量部、29重量部、30重量部、31重量部、32重量部、33重量部、34重量部、35重量部、36重量部、37重量部、38重量部、39重量部、40重量部、及び任意の2つの前記隣り合う含有量の間における任意の含有量であってもよい；残量は、前記担体である。

10

#### 【0031】

さらに好ましくは、前記触媒において、前記触媒100重量部を基準にして、前記三酸化マンガンの含有量は1.5~18重量部、前記タングステン酸塩の含有量は4~18重量部、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の含有量は2~35重量部であり、残量は前記担体である。

20

#### 【0032】

本発明では、前記触媒の相組成は、X線粉末回折試験により得られ、前記触媒における各活性成分の担持量は、X線粉末回折標準検量線法でキャラクタリゼーションして測定することで得られる。

#### 【0033】

本発明によれば、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物が低温メタン酸化カップリング反応において低温化学サイクル「ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物  $Mn_2O_3$ 」をより形成しやすくなるために、好ましくは、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の組成において、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物にチタン、鉄、コバルト、ニッケル、リチウム、鉛、カドミウム、スズ、インジウム、ゲルマニウム、ガリウム、アンチモン、ビスマス、テルル、セレン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、バリウム、マグネシウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムのうちの少なくとも1種の元素が含まれる。

30

#### 【0034】

本発明によれば、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、ペロブスカイト構造を有するマンガン複合酸化物及び/又はダブルペロブスカイト構造を有するマンガン複合酸化物である。具体的には、前記マンガン複合酸化物が前記ペロブスカイト構造を有するマンガン複合酸化物である場合、前記マンガン複合酸化物は、チタン酸マンガン、鉛酸マンガン、スズ酸マンガン、インジウム酸マンガン、ゲルマニウム酸マンガン、ガリウム酸マンガン、アンチモン酸マンガン、ビスマス酸マンガン、テルル酸マンガン、セレン酸マンガン、ジルコニウム酸マンガン、ハフニウム酸マンガン、バナジウム酸マンガン、ニオブ酸マンガン、タンタル酸マンガン、クロム酸マンガン、モリブデン酸マンガン、タングステン酸マンガン、マンガン酸バリウム、マンガン酸マグネシウム、マンガン酸セリウムのうちの少なくとも1種であってもよく、前記マンガン複合酸化物が前記ダブルペロブスカイト構造を有するマンガン複合酸化物である場合、前記マンガン複合酸化物は、 $LnAFeMnO_6$ （ここで、Lnは、La、Pr、Nd、Smのうちの1種又は複数種、Ceであり、Aは、Ca、Sr、Baのうちの1種又は複数

40

50

種である)、 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Mn}_{1-m}\text{Fe}_m\text{O}_3$ 、 $\text{Ca}_p\text{La}_q\text{K}_{1-p-q}\text{Mn}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-n}\text{La}_n\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_3$ のうちの少なくとも1種であってもよく、ただし、 $0 < m < 0.25$ であり、例えば、 $m$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < m < 0.22$ である； $0 < p < 0.25$ であり、例えば、 $p$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < p < 0.2$ である； $0 < q < 0.25$ であり、例えば、 $q$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < q < 0.2$ である； $0 < n < 0.25$ であり、例えば、 $n$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < n < 0.2$ である。

#### 【0035】

本発明によれば、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、スピネル構造を有するマンガン複合酸化物であってもよい。具体的には、前記スピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、マンガンフェライト、コバルト酸マンガ、ニッケル酸マンガ、マンガン酸リチウム、カドミウム酸マンガ及びニッケルコバルトマンガ酸リチウムのうちの少なくとも1種であってもよい。

#### 【0036】

本発明によれば、前記担体は、触媒へ影響を与えない各種の無機耐熱性酸化物及び/又は炭化物であってもよく、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 及び $\text{SiO}_2$ のうちの1種を含むが、これらに制限されない。優れた経済性を有する上に、メタン酸化カップリング触媒反応の条件で結晶転移をしてクリスタライトとなり、前記触媒の触媒活性の向上に寄与することから、前記担体は、好ましくは $\text{SiO}_2$ である。

#### 【0037】

本発明によれば、前記担体の粒子径は、好ましくは $100 \sim 2000$ メッシュ、より好ましくは $100 \sim 1000$ メッシュであり、比表面積は、好ましくは $10 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $50 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積は、好ましくは $0.1 \sim 1.2 \text{ mL}/\text{g}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 0.9 \text{ mL}/\text{g}$ であり、最確孔径は、好ましくは $2.0 \sim 20 \text{ nm}$ 、より好ましくは $2.0 \sim 10.0 \text{ nm}$ である。このようにして、前記担体が高い比表面積を有すると共に多くの活性サイトを提供し、さらに前記触媒の触媒性能を高めることができる。本発明において前記比表面積及び細孔容積とは、BET比表面積及び細孔容積であり、最確孔径は、BJH (Barrett - Joyner - Halenda) モデルを用いて吸着曲線から算出される。

#### 【0038】

本発明によれば、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の粒子径は、 $100 \sim 2000$ メッシュ、好ましくは $100 \sim 1000$ メッシュである。

#### 【0039】

本発明の一好適実施形態によれば、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、チタン酸マンガ ( $\text{MnTiO}_3$ ) であり、前記触媒は、三二酸化マンガ ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )、チタン酸マ

10

20

30

40

50

ンガン ( $MnTiO_3$ ) 及びシリカ ( $SiO_2$ ) 担体から組成され、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物がチタン酸マンガン ( $MnTiO_3$ ) である場合、目的に応じてTiを改質元素として、メタン酸化カップリング反応を触媒する途中に  $TiO_2$  助剤を形成し、 $SiO_2$  担体に担持された成分  $Mn_2O_3$  及び  $Na_2WO_4$  を改質することができ、 $TiO_2$  助剤は、低温で  $Mn_2O_3$  と共に  $MnTiO_3$  を形成し、メタン酸化カップリングにおける酸素ガス分子の活性化温度を効果的に低下させ、「低温化学サイクルで  $O_2$  分子を活性化させて低温メタン酸化カップリング反応を促進する」ような効果を奏し、反応温度を従来の  $800 \sim 900$  から  $700$  以下まで低下させる。このような効果を奏する本質部分は、低温化学サイクル「 $MnTiO_3$   $Mn_2O_3$ 」の形成である。即ち、導入される  $TiO_2$  が  $Mn_2O_3$  によるメタン ( $CH_4$ ) 分子の酸化活性化を「低温触媒」することで  $MnTiO_3$  を生成することであり、生成された  $MnTiO_3$  は低温で  $O_2$  分子と反応して  $Mn_2O_3$  と  $TiO_2$  に転化し得る。また、該低温化学サイクルは、 $Na_2WO_4$  と相乗触媒作用を果たし、目標産物を高選択性で得ることができる。

#### 【0040】

前記のとおり、本発明の第5態様は、触媒の製造方法を提供し、前記製造方法は、活性成分である三酸化マンガン前駆体、タングステン酸塩前駆体、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体を混合し、乾燥と焙焼を順次行うことを含む。前記三酸化マンガン前駆体、タングステン酸塩前駆体、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体を混合する順番については、まず、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を担体と固相混合して、次に、タングステン酸塩前駆体と三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体を、溶媒存在で、前記タングステン酸塩前駆体と前記三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体の混合順番が交換可能に、前述固相混合による混合産物と順次混合してもよい。また、まず、タングステン酸塩前駆体と三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体を、溶媒存在で、タングステン酸塩前駆体と三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体を担体と混合する順番が交換可能に、担体と順次混合し、次に、得られた混合産物を乾燥させた後にペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物と固相混合してもよい。好ましくは、上記固相混合は、研磨条件で行われ、溶媒存在での混合は、超音波分散及び攪拌の条件で行われる。より好ましくは、液体材料と固体材料を混合するとき、滴下方式で液体材料を固体材料に加えてもよいし、浸漬方式で液体材料と固体材料を混合してもよい。ここで、液体材料は、タングステン酸塩前駆体と溶媒からなる溶液、及び、三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体と溶媒からなる溶液であり、前記タングステン酸塩前駆体及び前記三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体は、いずれも水溶性塩であり、固体材料は、担体及びペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及びタングステン酸塩前駆体及び/又は三酸化マンガン ( $Mn_2O_3$ ) 前駆体、担体及びペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を溶媒存在で混合して得た中間産物の乾燥産物である。液体材料と固体材料の混合方式が滴下方式である場合、前記滴下方式は、並流滴下としてもよく、1種の液体材料が完全に滴下された後に別の液体材料を滴下してもよく、前記液体材料の滴下速度として、前記反応系の温度を  $10 \sim 30$  に保持するように制御するが好ましく、液体材料と固体材料の混合方式が浸漬である場合、好ましくは段階的浸漬であり、前記段階的浸漬は、まず固体材料を液体材料に浸漬して第1浸漬を行い、前記第1浸漬が完成した後、得られた浸漬産物を別の液体材料に浸漬して第2浸漬を行うようにしてもよい。前記第1浸漬及び第2浸漬の温度は、いずれも好ましくは  $30 \sim 60$  であり、浸漬液としての液体材料の濃度は、いずれも好ましくは  $35 \sim 55$  重量%であり、前記第1浸漬と第2浸漬の順番が交換可能である。

#### 【0041】

本発明では、前記固相混合とは、固相材料の間に溶媒が存在しないままの物理的混合である。

#### 【0042】

本発明では、前記製造方法において、タングステン酸塩前駆体と三酸化マンガン前駆

10

20

30

40

50

体の混合順番について特に制限がなく、タングステン酸塩前駆体と三二酸化マンガン前駆体を溶媒で予め混合した後、他の原料と混合することでなければよい。そうでない場合、三二酸化マンガン前駆体とタングステン酸塩前駆体は、溶媒存在で混合すると中和反応を発生して大量の沈殿を生成するため、活性成分の形成及び分散に不利となり、さらにタングステン酸塩成分及び三二酸化マンガン成分の担体表面での結晶化度及び分散性を損ない、その結果、前記触媒の触媒活性低下を招く。

**【 0 0 4 3 】**

本発明の第 5 態様によれば、前記触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、ペロブスカイト構造及び / 又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を担体と固相混合して、固相混合物 A を得るステップ 1 ) と、  
ステップ 1 ) で得られた固相混合物 A をタングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体と溶媒存在で混合して、混合産物 B を得るステップ 2 ) と、  
ステップ 2 ) で得られた混合産物 B について乾燥と焙焼を順次行うステップ 3 ) とを含む。

10

**【 0 0 4 4 】**

本発明の第 6 態様によれば、別の前記触媒の製造方法を提供し、該製造方法は、タングステン酸塩前駆体及び三二酸化マンガン前駆体を担体と溶媒存在で混合して、混合物 X を得るステップ i ) と、  
ステップ i ) で得られた混合物 X を乾燥させて、乾燥産物 Y を得るステップ i i ) と、  
ステップ i i ) で得られた乾燥産物 Y をペロブスカイト構造及び / 又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物と固相混合した後に焙焼するステップ i i i ) とを含む。

20

**【 0 0 4 5 】**

上記方法で製造された触媒では、前記三二酸化マンガン及びタングステン酸塩は、担体に担持されている。

**【 0 0 4 6 】**

本発明による特定の実施形態として、前記製造方法は、ペロブスカイト構造及び / 又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物を担体と固相混合して、固相混合物 A を得るステップ 1 ) と、  
ステップ 1 ) で得られた固相混合物 A 及びタングステン酸塩前駆体を溶媒存在で混合して、スラリー状粘性物 B を得るステップ 2 ) と、  
ステップ 2 ) で得られたスラリー状粘性物 B と三二酸化マンガン前駆体を混合し、混合して得た産物について乾燥と焙焼を順次行うステップとを含む。

30

**【 0 0 4 7 】**

上記方法により得られた触媒では、前記三二酸化マンガンとタングステン酸塩は、前記ペロブスカイト構造及び / 又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物及び担体に担持されている。

**【 0 0 4 8 】**

本発明による別の特定の実施形態として、前記製造方法は、タングステン酸塩前駆体を担体と溶媒存在で混合して、スラリー状粘性物 X を得るステップ i ) と、  
ステップ i ) で得られたスラリー状粘性物 X を三二酸化マンガン前駆体と混合して、混合して得た産物を乾燥させ、乾燥産物 Y を得るステップ i i ) と、  
ステップ i i ) で得られた乾燥産物 Y をペロブスカイト構造及び / 又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物と固相混合した後に焙焼するステップ i i i ) とを含む。

40

**【 0 0 4 9 】**

本発明による前記製造方法において、前記固相混合における各材料を均一に混合して、前記固相混合して得た材料に高比表面積を付与するために、前記固相混合は、好ましくは、研磨条件で行われる。このように研磨して粉末状混合材料が得られ、より好ましくは、前記粉末状混合材料の粒子径は、200 ~ 2000 メッシュ、さらに好ましくは、前記粉末状混合材料の粒子径は、200 ~ 1000 メッシュである。

50

## 【0050】

本発明による前記製造方法において、溶媒存在での前記混合における各材料を均一に混合するために、前記溶媒存在での混合は、好ましくは、順次超音波及び攪拌の条件で行われる。前記超音波の条件は、超音波パワー400～2500W、超音波周波数20～60kHz、超音波時間0.5～1時間を含み、前記攪拌時間は、1～3時間である。

## 【0051】

本発明による前記製造方法において、前記スラリー状粘性物B又は前記スラリー状粘性物Xを三酸化マンガン前駆体と混合して得た産物を十分に乾燥させるために、前記乾燥条件は、好ましくは、乾燥温度80～100、乾燥時間1～2時間を含む。前記反応原料における有効成分を完全に酸化物に変換して、炭素などの不可避免的な不純物を取り除くために、前記焙焼条件は、好ましくは、酸素含有雰囲気において行われ、焙焼温度500～900、焙焼時間1～2時間を含み、より好ましくは、前記酸素含有雰囲気は、空気である。

10

## 【0052】

本発明による前述触媒の製造方法では、得られた触媒における各成分による相乗作用を十分に発揮させて、さらに優れた触媒性能を付与するために、三酸化マンガン換算での三酸化マンガン前駆体、タングステン酸塩前駆体、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物、及び担体の総使用量100重量部に対して、三酸化マンガン換算での三酸化マンガン前駆体の使用量は、0重量部より大きく20重量部以下、好ましくは1.5～18重量部であり、前記タングステン酸塩前駆体の使用量は、1～20重量部、好ましくは4～18重量部であり、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の使用量は、1～40重量部、好ましくは2～35重量部であり、前記担体の使用量は、20～98重量部、好ましくは29～90重量部である。

20

## 【0053】

本発明による前記製造方法において、前記タングステン酸塩前駆体は、水溶性塩、例えばタングステン酸ナトリウム、タングステン酸カリウム、タングステン酸ルビジウムのうちの少なくとも1種及びこれらの結晶水和物である。

## 【0054】

本発明による前記製造方法において、前記三酸化マンガン前駆体は、水溶性塩、例えば硝酸マンガン、酢酸マンガン、塩素化マンガン、硫酸マンガンのうちの少なくとも1種及びその結晶水和物である。

30

## 【0055】

本発明による前記製造方法において、前記溶媒は、タングステン酸塩前駆体及び三酸化マンガン前駆体を溶解できるものであればよく、例えば前記溶媒は、水である。好ましくは、前記溶媒の存在により、前記タングステン酸塩前駆体の濃度は、35～45重量%、前記三酸化マンガン前駆体の濃度は、45～55重量%となる。

## 【0056】

本発明による前記製造方法において、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の組成において、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物にチタン、鉄、コバルト、ニッケル、リチウム、鉛、カドミウム、スズ、インジウム、ゲルマニウム、ガリウム、アンチモン、ピスマス、テルル、セレン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、バリウム、マグネシウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムのうちの少なくとも1種の元素が含まれる。

40

## 【0057】

本発明による前記製造方法において、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物は、好ましくはチタン酸マンガン、マンガンフェライト、コバルト酸マンガン、ニッケル酸マンガン、マンガン酸リチウム、ニッケルコバルトマンガ

50

ン酸リチウム、鉛酸マンガン、カドミウム酸マンガン、スズ酸マンガン、インジウム酸マンガン、ゲルマニウム酸マンガン、ガリウム酸マンガン、アンチモン酸マンガン、ビスマス酸マンガン、テルル酸マンガン、セレン酸マンガン、ジルコニウム酸マンガン、ハフニウム酸マンガン、バナジウム酸マンガン、ニオブ酸マンガン、タンタル酸マンガン、クロム酸マンガン、モリブデン酸マンガン、タングステン酸マンガン、マンガン酸バリウム、マンガン酸マグネシウム、マンガン酸セリウム、 $L_n A F e M n O_6$  ( $L_n = L a, P r, N d, S m, C e$ ;  $A = C a, S r, B a$ )、 $L a_{0.5} S r_{0.5} M n_{1-m} F e_m O_3$ 、 $C a_{1-p} L a_q K_{1-p-q} M n_{0.78} F e_{0.22} O_3$ 、 $B i_{0.5} C a_{0.5-n} L a_n F e_{0.3} M n_{0.7} O_3$ のうち少なくとも1種であり、ただし、 $0 < m < 0.25$ である。例えば、 $m$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < m < 0.22$ である。 $0 < p < 0.25$ であり、例えば、 $p$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < p < 0.22$ である。 $0 < q < 0.25$ であり、例えば、 $q$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは $0.1 < q < 0.22$ である。 $0 < n < 0.25$ であり、例えば、 $n$ は、 $0.05$ 、 $0.1$ 、 $0.12$ 、 $0.15$ 、 $0.2$ 、 $0.22$ 、 $0.24$ 、 $0.25$ 、及び任意の2つの前述隣り合う数値の間における任意の数値であり、好ましくは、 $0.1 < n < 0.2$ である。

#### 【0058】

本発明による前記製造方法において、前記担体は、触媒へ悪影響を与えない各種の無機耐熱性酸化物及び/又は炭化物であってもよく、 $S i C$ 、 $F e_2 O_3$ 、 $F e_3 O_4$ 、 $T i O_2$ 、 $Z r O_2$ 、 $A l_2 O_3$ 、 $L a_2 O_3$ 、 $C a O$ 、 $S r O$ 、 $M g O$ 及び $S i O_2$ のうち1種を含むが、これらに制限されない。優れた経済性を有する上に、メタン酸化カップリング触媒反応の条件で結晶転移をしてクリストバライトとなり、前記触媒の触媒活性の向上に寄与することから、前記担体は、好ましくは $S i O_2$ である。

#### 【0059】

本発明による前記製造方法において、前記担体の粒子径は、好ましくは $100 \sim 2000$ メッシュ、より好ましくは $100 \sim 1000$ メッシュであり、比表面積は、好ましくは $10 \sim 1000 m^2/g$ 、より好ましくは $50 \sim 250 m^2/g$ であり、細孔容積は、好ましくは $0.1 \sim 1.2 mL/g$ 、より好ましくは $0.5 \sim 0.9 mL/g$ であり、最確孔径は、好ましくは $2.0 \sim 20 nm$ 、より好ましくは $2.0 \sim 10.0 nm$ である。このようにして、前記担体が高い比表面積を有すると共に多くの活性サイトを提供し、さらに前記触媒の触媒性能を高めることができる。本発明において前記比表面及び細孔容積とは、 $B E T$ 炭素吸着比表面及び細孔容積であり、最確孔径は、 $B J H$  ( $B a r r e t t - J o y n e r - H a l e n d a$ )モデルを用いて吸着曲線から算出される。

#### 【0060】

本発明による前記製造方法において、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の粒子径は、 $100 \sim 2000$ メッシュ、好ましくは $100 \sim 1000$ メッシュである。

#### 【0061】

本発明の第7態様は、上記製造方法の特定の実施方法により得られた触媒をさらに提供する。

#### 【0062】

10

20

30

40

50

本発明による前記製造方法により得られた触媒では、前記触媒の組成を示す一般式は、 $xMn_2O_3 - yR_2WO_4 - zMn_rM^{s_1}_{s_1}M^{s_2}_{s_2} \cdots M^{s_n}_{s_n}O_t - (100 - x - y - z)$  Support であってもよく、ただし、Rは、Na、K、Rbから選ばれる1種のアルカリ金属元素であり、Supportは、担体を示し、 $Mn_rM^{s_1}_{s_1}M^{s_2}_{s_2} \cdots M^{s_n}_{s_n}O_t$ は、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の組成を示し、各元素の配列順番には制限がなく、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $\cdots$ 、 $M^n$ は前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物におけるマンガン元素以外のほかの各元素であり、且つ $M^1$ 、 $M^2$ 、 $\cdots$ 、 $M^n$ は、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、リチウム、鉛、カドミウム、スズ、インジウム、ゲルマニウム、ガリウム、アンチモン、ビスマス、テルル、セレン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、バリウム、マグネシウム、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、カリウムから選ばれる1種であり、前記ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の組成の一般式において、rは、マンガン原子の数を示し、 $s_1$ 、 $s_2$ 、 $\cdots$ 、 $s_n$ は、それぞれ $M^1$ 、 $M^2$ 、 $\cdots$ 、 $M^n$ の各原子の数を示し、tは、酸素原子の数を示し、且つ $0 < r < 1$ 、 $0 < s_1 < 1$ 、 $0 < s_2 < 1$ 、 $\cdots$ 、 $0 < s_n < 1$ 、 $1 < t < 6$ であり、x、y及びzは、それぞれ三二酸化マンガン、タングステン酸塩及びペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の3種類の成分が前記触媒に占める重量百分率含有量を示し、前記一般式において、各成分間の連結符号には特別な意味がなく、各活性成分間の配列順番にも特に限定がなく、前記一般式は、前記触媒における重量百分率含有量がそれぞれx、y、z及び $(100 - x - y - z)$ の三二酸化マンガン( $Mn_2O_3$ )、タングステン酸塩( $R_2WO_4$ )、ペロブスカイト構造及び/又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物( $Mn_rM^{s_1}_{s_1}M^{s_2}_{s_2} \cdots M^{s_n}_{s_n}O_t$ )及び担体(Support)を示すに過ぎない。触媒の製造に形成される各成分が損失工程を発生させないため、各成分の重量百分率含有量が各成分の原料由来の投入量から算出され得る。

#### 【0063】

本発明の第8態様は、前述触媒又は前述製造方法により得られる触媒のメタン酸化カップリング触媒反応における応用をさらに提供する。

#### 【0064】

本発明の第9態様は、メタン酸化カップリング方法をさらに提供し、前記方法は、メタン酸化カップリング反応条件及び触媒存在で、メタンと酸素ガスをメタン酸化カップリング反応させることを含み、前記触媒は、前述触媒又は前述製造方法により得られる触媒である。

#### 【0065】

本発明によるメタン酸化カップリング方法では、メタンと酸素ガスの使用量の体積比は、3～8：1であってもよい。反応温度は、620～900℃であってもよく、例えば620℃、630℃、640℃、650℃、660℃、670℃、680℃、690℃、700℃、720℃、750℃、780℃、800℃、820℃、850℃、880℃及び900℃、及び任意の2つの前述隣り合う温度の間における任意の温度であり、好ましくは620～800℃である。反応圧力は、0.1～2MPaであってもよく、好ましくは0.1～1MPaである。メタンと酸素ガスの全量換算で、ガス時間空間速度は、3000～50000 mL・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>であってもよく、好ましくは4000～8500 mL・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>である。

#### 【0066】

本発明によれば、メタンと酸素ガスのメタン酸化カップリング反応において、不活性ガスを含有してメタンと酸素ガスからなる原料ガスを希釈してもよく、それによって、前記メタン酸化カップリング反応における過度の温度上昇が回避され、熱効果を解消する。前記不活性ガスは、窒素ガス又はアルゴンガス、好ましくは窒素ガスであり、より好ましくは、メタンと、酸素ガスと、前記不活性ガスとの使用量の体積比が3～8：1：3.5～

10

20

30

40

50

4.5であってもよい。

【0067】

本発明によるメタン酸化カップリング方法では、前記メタン酸化カップリング反応に使用される触媒が本発明による前述触媒又は本発明による前述製造方法により得られる触媒であるため、メタン酸化カップリングにおける酸素ガス分子の活性化温度を効果的に低下させることができる。このため、前記反応温度は、従来の800～900のメタン酸化カップリング温度から700以下まで低下することができ、好ましくは620～700である。

【0068】

以下、実施例及び図面を参照しながら、本発明をさらに詳細で完全に説明する。

10

【0069】

以下の実験実施例及び実験比較例において、チタン酸マンガンの粒子径は500メッシュ、マンガンフェライトの粒子径は200メッシュ、コバルト酸マンガンの粒子径は200メッシュ、 $\text{Ca}_{0.2}\text{La}_{0.2}\text{K}_{0.6}\text{Mn}_{0.78}\text{Fe}_{0.22}\text{O}_3$ の粒子径は325メッシュである。

【0070】

以下の実験実施例及び実験比較例では、担体は $\text{SiO}_2$ 、担体の粒子径は200メッシュ、比表面積は50～250 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積は0.5～0.9 $\text{mL}/\text{g}$ 、最確孔径は2.0～10.0 $\text{nm}$ である。

【0071】

20

以下の実験実施例及び実験比較例では、X線回折分析は、日本理学社から購入したRigaku Ultima IVのX線回折装置で行い、担体の孔構造パラメータ分析は、米国カンタクローム社製のAutosorb-3B型吸着装置で行い、サンプルの比表面積及び細孔容積は、BET炭素吸着方法で測定し、最確孔径は、BJH(Barrett-Joyner-Halenda)モデルを用いて吸着曲線から算出し、触媒の活性成分の担持量は、日本理学社から購入したRigaku Ultima IVのX線回折装置において標準検量線法により分析して測定した。

【0072】

以下の各応用例において、反応産物成分の分析は、アジレント社から購入した7820Aのガスクロマトグラフで行った。

30

【0073】

以下の実験実施例及び実験比較例において、超音波分散は、上海科導超音波機器有限公司から購入したSK-12Cの超音波機で行い、超音波パワーは400～500Wであり、超音波周波数は25 $\text{kHz}$ である。

【0074】

以下の実験実施例及び実験比較例において、各材料の混合は、室温で行った。

【0075】

以下の実験実施例及び実験比較例において、メタン転化率及び産物選択性は、炭素原子正規化法で計算した。具体的には、以下のように定義される。

【0076】

40

転化率 =  $[1 - \text{排気ガスにおけるメタン濃度} / (\text{排気ガスにおけるメタン濃度} + \text{排気ガスにおけるCO濃度} + \text{排気ガスにおけるCO}_2\text{濃度} + 2 \times \text{排気ガスにおけるエチレンエタン総濃度} + 3 \times \text{排気ガスにおけるプロピレンプロパン総濃度})] \times 100\%$

【0077】

選択性 =  $[n \times \text{排気ガスにおける炭素含有産物の濃度} / (\text{排気ガスにおけるCO濃度} + \text{排気ガスにおけるCO}_2\text{濃度} + 2 \times \text{排気ガスにおけるエチレンエタン総濃度} + 3 \times \text{排気ガスにおけるプロピレンプロパン総濃度})] \times 100\%$

式中、nは、産物に含まれる炭素原子数である。

【0078】

実施例1

50

本実施例の目的は、触媒： $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{WO}_4 - 10\text{MnTiO}_3 - 77\text{SiO}_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0079】

1) 乾燥させた $\text{SiO}_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.9\text{mL}/\text{g}$ 、最確孔径 $2\text{nm}$ ) $1.54\text{g}$ とチタン酸マンガン粉末 $0.2\text{g}$ をそれぞれ秤量し、十分に研磨した後、 $100\text{mL}$ ビーカーに移した。次に、タングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) $0.2\text{g}$ を秤量して脱イオン水 $5.0\text{mL}$ に溶解して、タングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させたチタン酸マンガんと $\text{SiO}_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、1時間超音波分散を行なった後、3時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

10

【0080】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.272\text{g}$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5\text{mL}$ に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、3時間攪拌した後、 $100$ で乾燥した。

【0081】

3) ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において $550$ で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0082】

図1は、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンである。図1から明らかなように、前記触媒には、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 及び $\text{MnTiO}_3$ の3種類の相が含まれていた。

20

【0083】

実施例2

本実施例の目的は、触媒： $5\text{Mn}_2\text{O}_3 - 5\text{Na}_2\text{WO}_4 - 8\text{MnTiO}_3 - 82\text{SiO}_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0084】

1) 乾燥させた $\text{SiO}_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $235\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.8\text{mL}/\text{g}$ 、最確孔径 $6\text{nm}$ )を $1.64\text{g}$ 秤量して $100\text{mL}$ ビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) $0.1\text{g}$ を秤量して、脱イオン水 $5.0\text{mL}$ に溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を製造した。次に、乾燥させた $\text{SiO}_2$ 粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、 $0.6$ 時間超音波分散を行なった後、2時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

30

【0085】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.453\text{g}$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5\text{mL}$ に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、1時間攪拌した後、 $90$ で乾燥した。

【0086】

3) ステップ2)で製造されたサンプルとチタン酸マンガン粉末 $0.16\text{g}$ を十分に研

40

【0087】

図2は、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンである。図2から明らかなように、前記触媒には、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 及び $\text{MnTiO}_3$ の3種類の相が含まれていた。

【0088】

実施例3

本実施例の目的は、触媒： $1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 - 8\text{Na}_2\text{WO}_4 - 4\text{MnTiO}_3 - 86.5\text{SiO}_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0089】

50

1) 乾燥させた $\text{SiO}_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $220\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.9\text{ mL/g}$ 、最確孔径 $7\text{ nm}$ ) $1.73\text{ g}$ とチタン酸マンガン粉末 $0.8\text{ g}$ をそれぞれ秤量し、 $100\text{ mL}$ ビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) $0.16\text{ g}$ を秤量して、脱イオン水 $5.0\text{ mL}$ に溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製し、次に、乾燥させたチタン酸マンガンと $\text{SiO}_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、1時間超音波分散を行なった後、1時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

【0090】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.136\text{ g}$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5\text{ mL}$ に希釈し、攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、2時間攪拌した後、 $80$  で乾燥した。

10

【0091】

3) ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において $500$  で1.5時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0092】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンにおいて、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 及び $\text{MnTiO}_3$ の3種類の相が含まれていた。

【0093】

20

#### 実施例4

本実施例の目的は、触媒： $10\text{ Mn}_2\text{O}_3 - 4\text{ Na}_2\text{WO}_4 - 5\text{ MnTiO}_3 - 83\text{ SiO}_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0094】

1) 乾燥させた $\text{SiO}_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $225\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.5\text{ mL/g}$ 、最確孔径 $10\text{ nm}$ ) $1.66\text{ g}$ とチタン酸マンガン粉末 $0.1\text{ g}$ をそれぞれ秤量し、 $100\text{ mL}$ ビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) $0.08\text{ g}$ を秤量して、脱イオン水 $5.0\text{ mL}$ に溶解して、タングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させたチタン酸マンガンと $\text{SiO}_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、 $0.6$ 時間超音波分散を行なった後、 $2.5$ 時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

30

【0095】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.906\text{ g}$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5\text{ mL}$ に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、3時間攪拌した後、 $100$  で乾燥した。

【0096】

3) ステップb)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において $700$  で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0097】

40

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 及び $\text{MnTiO}_3$ の3種類の相が含まれていた。

【0098】

#### 実施例5

本実施例の目的は、触媒： $15\text{ Mn}_2\text{O}_3 - 12\text{ Na}_2\text{WO}_4 - 20\text{ MnTiO}_3 - 53\text{ SiO}_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0099】

1) 乾燥させた $\text{SiO}_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $210\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.6\text{ mL/g}$ 、最確孔径 $5.5\text{ nm}$ ) $1.06\text{ g}$ を秤量し、 $100\text{ mL}$ ビーカーに移

50

し、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0.24 g を秤量して脱イオン水 5.0 mL に溶解して、タングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、 $\text{SiO}_2$  粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を 10 ~ 30 に保持して、0.7 時間超音波分散を行なった後、2 時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

【0100】

2) 濃度 50 重量% の硝酸マンガン水溶液 1.360 g を秤量して、脱イオン水を加えて 5 mL に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ 1) においてスラリー状粘性混合物に滴下し、滴下時に、系の温度を 10 ~ 30 に保持して、1.5 時間攪拌した後、85 で乾燥した。

【0101】

3) ステップ 2) で製造されたサンプルとチタン酸マンガン粉末 0.4 g を十分に研磨して、空気雰囲気において 800 で 1 時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0102】

X 線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒の X 線粉末回折 (XRD) パターンには、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  及び  $\text{MnTiO}_3$  の 3 種類の相が含まれていた。

【0103】

実施例 6

本実施例の目的は、触媒：18  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  - 15  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  - 15  $\text{MnTiO}_3$  - 52  $\text{SiO}_2$  を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0104】

1) 乾燥させた  $\text{SiO}_2$  粉末 (粒子径 200 メッシュ、比表面積 205  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.75  $\text{mL}/\text{g}$ 、最確孔径 2.5 nm) 1.04 g を秤量し、100 mL ビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0.3 g を秤量して、脱イオン水 5.0 mL に溶解して、タングステン酸ナトリウム水溶液を調製し、次に、 $\text{SiO}_2$  粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を 10 ~ 30 に保持して、0.9 時間超音波分散を行なった後、2.5 時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

【0105】

2) 濃度 50 重量% の硝酸マンガン水溶液 1.632 g を秤量して、脱イオン水を加えて 5 mL に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ 1) で得られたスラリー状粘性混合物に滴下し、滴下時に、系の温度を 10 ~ 30 に保持して、1 時間攪拌した後、100 で乾燥した。

【0106】

3) ステップ 2) で製造されたサンプルとチタン酸マンガン粉末 0.3 g を十分に研磨して、空気雰囲気において 800 で 2.5 時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0107】

X 線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒の X 線粉末回折 (XRD) パターンには、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  及び  $\text{MnTiO}_3$  の 3 種類の相が含まれていた。

【0108】

実施例 7

本実施例の目的は、触媒：2  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  - 18  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  - 7  $\text{MnTiO}_3$  - 73  $\text{SiO}_2$  を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0109】

1) 乾燥させた  $\text{SiO}_2$  粉末 (粒子径 200 メッシュ、比表面積 215  $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.69  $\text{mL}/\text{g}$ 、最確孔径 4.5 nm) 1.46 g とチタン酸マンガン粉末 0.14 g をそれぞれ秤量し、十分に研磨した後、100 mL ビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0.36 g を秤量して、脱イオン水 5.0 mL に溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させたチタン酸マンガンと  $\text{SiO}_2$  の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を 10 ~ 30 に保持して、0.8 時

10

20

30

40

50

間超音波分散を行なった後、3時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

【0110】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液0.181gを秤量して、脱イオン水を加えて5mLに希釈し、攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30に保持して、1.5時間攪拌した後、90で乾燥した。

【0111】

3) ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において650で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0112】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $MnTiO_3$ の3種類の相が含まれていた。

10

【0113】

実施例8

本実施例の目的は、触媒： $12Mn_2O_3 - 10Na_2WO_4 - 2MnTiO_3 - 76SiO_2$ を提供することであり、そのには、以下のとおりである。

【0114】

1) 乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $212m^2/g$ 、細孔容積 $0.7mL/g$ 、最確孔径 $2.3nm$ )1.52gを秤量し、100mLビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ )0.2gを秤量して脱イオン水5.0mLに溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、 $SiO_2$ 粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30に保持して、0.9時間超音波分散を行なった後、1.5時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

20

【0115】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液1.088gを秤量して、脱イオン水を加えて5mLに希釈し、攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30に保持して、2.5時間攪拌した後、85で乾燥した。

【0116】

3) ステップb)で製造されたサンプルとチタン酸マンガン粉末0.04gを十分に研磨して、空気雰囲気において900で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

30

【0117】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $MnTiO_3$ の3種類の相が含まれていた。

【0118】

実施例9

本実施例の目的は、触媒： $8Mn_2O_3 - 12Na_2WO_4 - 28MnTiO_3 - 52SiO_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

40

【0119】

1) 乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $300m^2/g$ 、細孔容積 $1.2mL/g$ 、最確孔径 $12nm$ )1.24gとチタン酸マンガン粉末0.56gをそれぞれ秤量し、十分に研磨した後、100mLビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ )0.24gを秤量して脱イオン水5.0mLに溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させたチタン酸マンガンと $SiO_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30に保持して、0.5時間超音波分散を行なった後、1.5時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

【0120】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液0.725gを秤量して、脱イオン水を加え

50

て5 mLに希釈し、攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30 に保持して、2時間攪拌した後、100 で乾燥した。

【0121】

3)ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において750 で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0122】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $MnTiO_3$ の3種類の相が含まれていた。

10

【0123】

実施例10

本実施例の目的は、触媒： $1.8Mn_2O_3 - 1.8Na_2WO_4 - 3.5MnTiO_3 - 2.9SiO_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0124】

1)乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $245m^2/g$ 、細孔容積 $0.6mL/g$ 、最確孔径 $12nm$ ) $0.58g$ を秤量し、100mLビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) $0.36g$ を秤量して脱イオン水5.0mLに溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、 $SiO_2$ 粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30 に保持して、0.6時間超音波分散を行なった後、2.5時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

20

【0125】

2)濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $1.632g$ を秤量して、脱イオン水を加えて5mLに希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30 に保持して、2時間攪拌した後、95 で乾燥した。

【0126】

3)ステップ2)で製造されたサンプルとチタン酸マンガン粉末 $0.7g$ を十分に研磨して、空気雰囲気において850 で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

【0127】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $MnTiO_3$ の3種類の相が含まれていた。

30

【0128】

実施例11

本実施例の目的は、触媒： $3Mn_2O_3 - 1.0Na_2WO_4 - 1.0MnFe_2O_4 - 7.7SiO_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0129】

1)乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $205m^2/g$ 、細孔容積 $1.1mL/g$ 、最確孔径 $6.5nm$ ) $1.54g$ とマンガンフェライト粉末 $0.2g$ をそれぞれ秤量し、十分に研磨した後、100mLビーカーに移し、次に、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) $0.2g$ を秤量して脱イオン水5.0mLに溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させたマンガンフェライトと $SiO_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30 に保持して、1時間超音波分散を行なった後、3時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

40

【0130】

2)濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.272g$ を秤量して、脱イオン水を加えて5mLに希釈し、攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を10~30 に保持して、3時間攪拌した後、100 で乾燥した。

50

## 【0131】

3) ステップ2) で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において550 で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

## 【0132】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $MnFe_2O_4$ の3種類の相が含まれていた。

## 【0133】

## 実施例12

本実施例の目的は、触媒： $5Mn_2O_3 - 5Na_2WO_4 - 8MnCo_2O_4 - 82SiO_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

10

## 【0134】

1) 乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $234m^2/g$ 、細孔容積 $0.8mL/g$ 、最確孔径 $5.5nm$ ) $1.64g$ を秤量し、 $100mL$ ビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) $0.1g$ を秤量して脱イオン水 $5.0mL$ に溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させた $SiO_2$ 粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、 $0.6$ 時間超音波分散を行なった後、2時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

## 【0135】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.453g$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5mL$ に希釈し、攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1) で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、1時間攪拌した後、 $90$  で乾燥した。

20

## 【0136】

3) ステップ2) で製造されたサンプルとコバルト酸マンガン粉末 $0.16g$ を十分に研磨した後、空気雰囲気において $650$  で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

## 【0137】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $MnCo_2O_4$ の3種類の相が含まれていた。

30

## 【0138】

## 実施例13

本実施例の目的は、触媒： $1.5Mn_2O_3 - 8K_2WO_4 - 4MnLi_2O_4 - 86.5SiO_2$ を提供し、その具体的な製造方法は、以下のとおりである

## 【0139】

1) 乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $234m^2/g$ 、細孔容積 $0.8mL/g$ 、最確孔径 $5.5nm$ ) $1.73g$ とマンガン酸リチウム粉末 $0.8g$ をそれぞれ秤量し、 $100mL$ ビーカーに移し、タングステン酸カリウム( $K_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) $0.16g$ を秤量して脱イオン水 $5.0mL$ に溶解してタングステン酸カリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させたマンガン酸リチウムと $SiO_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、1時間超音波分散を行なった後、1時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

40

## 【0140】

2) 濃度50重量%の酢酸マンガン水溶液 $0.136g$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5mL$ に希釈した。攪拌しながら、得られた酢酸マンガン水溶液をステップ1) で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$  に保持して、2時間攪拌した後、 $80$  で乾燥した。

## 【0141】

3) ステップ2) で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において $500$  で $1.5$ 時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

50

## 【0142】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $K_2WO_4$ 及び $MnLi_2O_4$ の3種類の相が含まれていた。

## 【0143】

## 実施例14

本実施例の目的は、触媒： $3Mn_2O_3 - 10Na_2WO_4 - 10Ca_{0.2}La_{0.2}K_{0.6}Mn_{0.78}Fe_{0.22}O_3 - 77SiO_2$ を提供することであり、その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

## 【0144】

1) 乾燥させた $SiO_2$ 粉末(粒子径200メッシュ、比表面積 $228m^2/g$ 、細孔容積 $0.9mL/g$ 、最確孔径 $7.5nm$ ) $1.54g$ と $Ca_{0.2}La_{0.2}K_{0.6}Mn_{0.78}Fe_{0.22}O_3$ 粉末(文献(Journal of Materials Science 2014、49:6883-6891参照)、ゾル-ゲル法により得られた) $0.22g$ をそれぞれ秤量し、十分に研磨した後、 $100mL$ ピーカーに移した。次に、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) $0.2g$ を秤量して脱イオン水 $5.0mL$ に溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、乾燥させた $Ca_{0.2}La_{0.2}K_{0.6}Mn_{0.78}Fe_{0.22}O_3$ と $SiO_2$ の混合粉末に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、1時間超音波分散を行なった後、3時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

10

## 【0145】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.272g$ を秤量して、脱イオン水を加えて $5mL$ に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、3時間攪拌した後、 $100$ で乾燥した。

20

## 【0146】

3) ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において $550$ で2時間焙焼し、本実施例の触媒を得た。

## 【0147】

X線粉末回折分析から分かるように、本実施例で製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $Mn_2O_3$ 、 $Na_2WO_4$ 及び $Ca_{0.2}La_{0.2}K_{0.6}Mn_{0.78}Fe_{0.22}O_3$ の3種類の相が含まれていた。

30

## 【0148】

## 比較例1

本比較例の目的は、触媒： $3Mn_2O_3 - 10Na_2WO_4 - 87SiO_2$ を提供することであり、製造するときにチタン酸マンガンを添加しなかったこと以外、実施例1の方法によって製造した。その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

## 【0149】

1) 乾燥させたアモルファス(無定形) $SiO_2$ (粒子径200メッシュ、比表面積 $200m^2/g$ 、細孔容積 $0.9mL/g$ 、最確孔径 $2nm$ ) $1.74g$ を $100mL$ 秤量し、ピーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ) $0.2g$ を秤量して脱イオン水 $5.0mL$ に溶解して、タングステン酸ナトリウム水溶液を調製した。次に、アモルファス(無定形) $SiO_2$ に滴下し、1時間超音波分散を行なった後、3時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

40

## 【0150】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガン水溶液 $0.272g$ を秤量して、脱イオン水を加えて $2mL$ に希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガン水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、3時間攪拌した後、 $100$ で乾燥した。

## 【0151】

3) ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において $55$

50

0 で2時間焙焼し、本比較例の触媒を得た。

【0152】

比較例2

本比較例の目的は、触媒： $3\text{Mn}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{WO}_4 - 87\text{Sillicalite} - 1$ を提供することであり、製造するときにチタン酸マンガンを添加せず、且つ使用される担体がMFI型ピュアシリカゼオライトSillicalite-1担体であること以外、実施例1の方法によって製造した。その具体的な製造方法は、以下のとおりである。

【0153】

1) 乾燥させたMFI型ピュアシリカゼオライトSillicalite-1(粒子径1000メッシュ、比表面積 $320\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.2\text{mL}/\text{g}$ ) $1.74\text{g}$ を秤量し、100mLビーカーに移し、タングステン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) $0.2\text{g}$ を秤量して脱イオン水 $5.0\text{mL}$ に溶解してタングステン酸ナトリウム水溶液を製造した。次に、乾燥させたMFI型ピュアシリカゼオライトSillicalite-1に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、0.6時間超音波分散を行った後、2時間攪拌して、スラリー状粘性物を得た。

10

【0154】

2) 濃度50重量%の硝酸マンガ水溶液 $0.272\text{g}$ を秤量して、脱イオン水を加えて2mLに希釈した。攪拌しながら、得られた硝酸マンガ水溶液をステップ1)で得られたスラリー状粘性物に滴下し、滴下時に、系の温度を $10 \sim 30$ に保持して、1時間攪拌した後、90 で乾燥した。

20

【0155】

3) ステップ2)で製造されたサンプルを研磨して粉末とし、空気雰囲気において650 で2時間焙焼し、本比較例の触媒を得た。

【0156】

図3は、比較例1及び比較例2において製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンである。図3から明らかなように、比較例1及び比較例2のいずれも製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンには、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Na}_2\text{WO}_4$ の相だけが存在し、 $\text{MnTiO}_3$ の相はなかった。

【0157】

比較例3

CN201410001437.7の実施例2を参照して、触媒： $4.2\text{MnO}_2 \cdot 1.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.5\text{WO}_3 \cdot 2.9\text{TiO}_2 \cdot 85.9\text{SiO}_2$ を製造した。

30

【0158】

X線粉末回折分析から分かるように、本比較例において製造された触媒のX線粉末回折(XRD)パターンは、Ti-MWWモレキュラーシーブと同じ回折ピークを有し、他の相ピークは認められなかった。

【0159】

応用例1

触媒反応の評価は、連続フロー固定層マイクロリアクターにおいて行った。内径16mm、長さ400mmの石英管反応器を用いた。触媒層の高さは10mmであった。触媒を前処理せずに直接所定の反応温度に加熱した後、反応混合ガスを導入して反応させた。反応排気ガスについて凍結させたエタノール-水浴(30%エタノール)で凝縮性産物を凝縮させて分離した後、オンラインガスクロマトグラフを用いて定量的に検出した。 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2 - \text{C}_3$ については、5Aキャピラリーカラム及びPQ充填カラム(DIKMA)を並列してTCD検出器と共に定量的に分析した。

40

【0160】

本応用例の目的は、実施例及び比較例触媒の各種反応温度でのメタン酸化カップリング反応性能を調べることである。体積比 $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 5 : 1 : 4$ ( $\text{CH}_4$ 濃度:50%)の原料ガスを用いて、 $\text{CH}_4$ 及び $\text{O}_2$ 計算で、ガス時間空間速度 $\text{GHSV} = 8000\text{mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 、常圧及び反応温度 $620 \sim 700$ の条件で、反応評価を行った。また、

50

750 としたこと以外は他の条件を同様にして、比較例3の触媒の触媒性能をテストした。

【0161】

上記実施例触媒及び比較例触媒のメタン酸化カップリング反応における触媒効果を、それぞれ表1に示す。

【0162】

【表 1】

触媒	温度	転化率	選択性 (%)			C2-C3収率 (%)	エチレン/エタン (mol/mol)
	(°C)		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>		
実施例 1	620	14.8	45.7	4.8	50.5	7.5	1.45
	640	22.0	57.1	5.8	62.9	13.8	1.66
	650	24.3	62.6	5.0	67.6	16.4	1.65
	680	25.5	68.2	5.6	73.8	18.8	1.74
	700	26.7	70.7	5.8	76.5	20.4	1.78
実施例 2	620	12.5	46.3	3.9	50.2	6.3	1.47
	650	21.7	62.1	5.2	67.3	14.6	1.62
	700	26.4	68.5	6.8	75.3	19.9	1.77
実施例 3	620	13.3	43.7	4.6	48.3	6.4	1.46
	650	22.8	59.8	5.3	65.1	14.8	1.62
	700	25.9	69.1	5.8	74.9	19.4	1.72
実施例 4	620	14.2	44.6	4.1	48.7	6.9	1.44
	650	23.5	61.4	4.8	66.2	15.6	1.67
	700	25.8	70.0	5.8	75.8	19.6	1.72
実施例 5	620	14.6	44.0	5.2	49.2	7.2	1.45
	650	23.7	60.6	6.4	67.0	15.9	1.63
	700	25.8	68.9	6.8	75.7	19.5	1.76
実施例 6	620	13.8	44.2	4.7	48.9	6.7	1.39
	650	22.6	60.3	5.4	65.7	14.8	1.43
	700	24.9	69.7	5.9	75.6	18.8	1.68
実施例 7	620	14.2	44.7	4.6	49.3	7.0	1.42
	650	23.5	59.8	6.0	65.8	15.5	1.60
	700	25.8	69.5	6.5	76.0	19.6	1.75
実施例 8	620	13.7	44.2	4.7	48.9	6.7	1.40
	650	24.0	59.9	5.9	65.8	15.8	1.56
	700	25.5	68.9	6.4	75.3	19.2	1.75
実施例 9	620	14.5	44.3	4.6	48.9	7.1	1.45
	650	23.7	60.4	5.8	66.2	15.7	1.60
	700	26.0	69.9	6.1	76.0	19.8	1.73
実施例 10	620	15.0	44.3	4.9	49.2	7.4	1.43
	650	24.2	61.0	5.5	66.5	16.1	1.57
	700	25.9	69.9	5.8	75.7	19.6	1.73
実施例 11	620	11.3	44.8	3.1	47.9	5.4	1.35
	650	19.9	63.2	4.2	67.4	13.4	1.46
	700	22.5	68.7	5.5	74.2	16.7	1.63
実施例 12	620	13.5	45.2	4.6	49.8	6.7	1.40
	650	19.3	58.4	5.7	64.1	12.4	1.68
	700	23.7	67.9	6.2	74.1	17.6	1.72
実施例 13	620	12.7	44.7	3.8	48.5	6.2	1.38
	650	20.4	57.5	5.3	62.8	12.8	1.59
	700	21.9	65.2	6.6	71.8	15.7	1.66
実施例 14	620	14.2	45.1	4.4	48.6	6.4	1.39
	650	21.4	60.5	5.0	63.5	12.5	1.67
	700	23.8	68.8	5.4	72.3	18.8	1.70
比較例 1	620	0	0	0	0	0	0
	650	2.6	0	0	0	0	0
	700	3.5	0	0	0	0	0
比較例 2	620	0	0	0	0	0	0
	650	3.5	0	0	0	0	0
	700	4.7	0	0	0	0	0
比較例 3	650	3.6	0	0	0	0	0
	680	7.8	15.3	3.0	18.3	1.4	1.18
	700	20.7	56.2	5.9	62.1	12.8	1.66
	750	23.2	61.9	6.8	68.7	15.9	1.93

【 0 1 6 3 】

表 1 の実験結果から、本発明によるメタン酸化カップリング触媒は、活性成分にペロプスカイト構造及び／又はスピネル構造を有するマンガン複合酸化物の相を含有しているため、予期以上の低温活性及び選択性を示した。その結果、メタン酸化カップリングにより

10

20

30

40

50

オレフィンを製造する反応が620～700 という低温及び常圧でも27%の高いメタン転化率及び76%のC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炭化水素類の選択性を実現できた。

これに対し、比較例による触媒は、選択性のみならず、700 未満の温度では殆ど活性を有しないことが分かった。

このことから、本発明は、従来技術に比べて、顕著な進歩及び予期以上の効果を実現したことを示している。

【0164】

図4は、実施例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-10MnTiO<sub>3</sub>-77SiO<sub>2</sub>触媒及び比較例1において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-87SiO<sub>2</sub>触媒のそれぞれのメタン酸化カップリング反応における各温度でのメタン転化率とC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炭化水素類の選択性の関係曲線である。図5は、実施例2において製造された5Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-8MnTiO<sub>3</sub>-82SiO<sub>2</sub>触媒及び比較例2において製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-87Sillicite-1触媒のメタン酸化カップリング反応における各温度でのメタン転化率とC<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>炭化水素類の選択性の関係曲線である。

10

図4及び図5から分かるように、本発明の触媒は、従来の触媒に比べて、良好な低温活性及び選択性を有し、従来技術よりも顕著な進歩を実現できた。

【0165】

応用例2

触媒反応評価及び産物分析システムは、上記応用例1と同様である。

20

【0166】

本応用例の目的は、実施例触媒のメタン酸化カップリング反応での安定性を調べることである。体積比CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=5:1:4(CH<sub>4</sub>濃度:50%)の原料ガスを用いて、CH<sub>4</sub>及びO<sub>2</sub>計算でのガス時間空間速度GHSV=8000mL・h<sup>-1</sup>・g<sup>-1</sup>、常圧及び反応温度650 の条件で、反応安定性を300時間テストした。ここでは、実施例1で製造された3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-10MnTiO<sub>3</sub>-77SiO<sub>2</sub>触媒を使用し、使用量は0.8gであった。反応結果を図6に示す。

図6から分かるように、本発明の触媒は、良好な反応安定性を有し、300時間の安定性テストにおける転化率は、常に24%程度であり、選択性は67%程度に保持された。

【0167】

30

以上の結果は、本発明の好適な実施例の一部に過ぎず、本発明の技術的範囲を制限するものとして理解すべきでなく、当業者が本発明の上記内容に基づいて行う幾つかの本質的でない改変及び製造は全て、本発明の技術的範囲に属する。

【 図 1 】

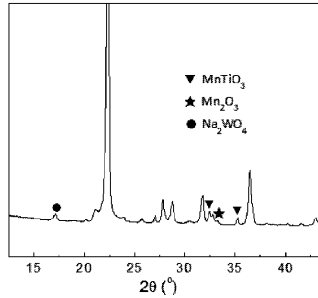


图 1

【 図 3 】

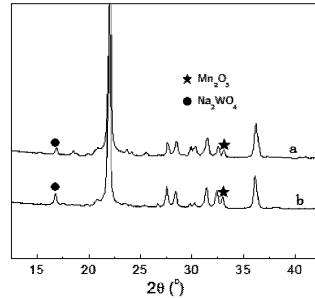


图 3

【 図 2 】

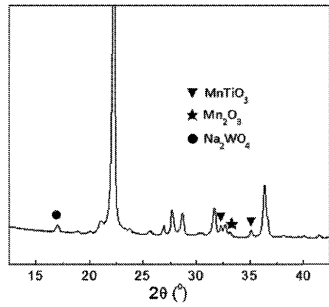
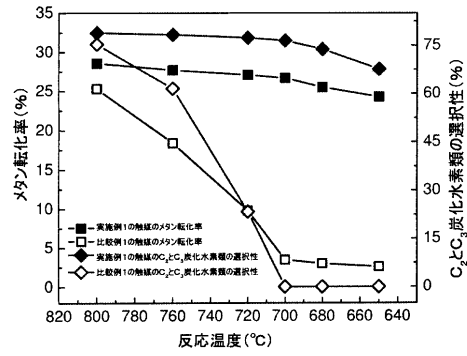
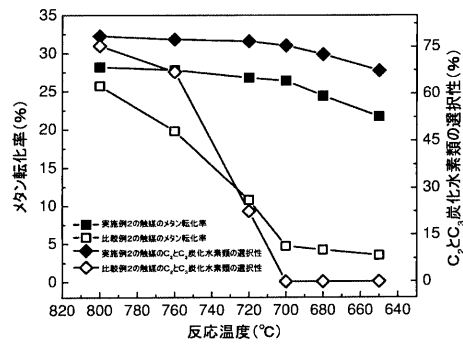


图 2

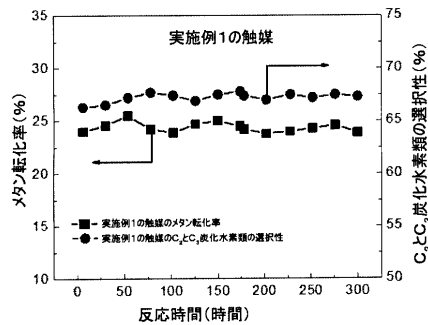
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	23/889	(2006.01)	B 0 1 J	35/10 3 0 1 G
C 0 7 C	2/82	(2006.01)	B 0 1 J	23/889 M
C 0 7 C	9/06	(2006.01)	C 0 7 C	2/82
C 0 7 C	9/08	(2006.01)	C 0 7 C	9/06
C 0 7 C	11/04	(2006.01)	C 0 7 C	9/08
C 0 7 C	11/06	(2006.01)	C 0 7 C	11/04
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 C	11/06
			C 0 7 B	61/00 3 0 0

(73)特許権者 519330401

チェーチャン ジールイトン ニュー マテリアル カンパニー リミテッド  
 ZHEJIANG JIRUITONG NEW MATERIAL CO., LTD.  
 中華人民共和国 323000 チェーチャン,リーシュイ,リエンドウ ディストリクト,シュ  
 イグエ インダストリアル ゾーン,リュグー アベニュー,ナンバー 335  
 No. 335, Lvgu Avenue, Shuige Industrial Zone  
 , Liandu District Lishui, Zhejiang 323000 Ch  
 ina

(74)代理人 110002837

特許業務法人アスフィ国際特許事務所

(72)発明者 ルー, ヨン

中華人民共和国, 200241, シャンハイ, ミンハン ディストリクト, ドンチャン ロード  
 ナンバー 500

(72)発明者 チャン, シン

中華人民共和国, 200241, シャンハイ, ミンハン ディストリクト, ドンチャン ロード  
 ナンバー 500

(72)発明者 ワン, ボンウェイ

中華人民共和国, 200241, シャンハイ, ミンハン ディストリクト, ドンチャン ロード  
 ナンバー 500

(72)発明者 チャオ, グオフォン

中華人民共和国, 200241, シャンハイ, ミンハン ディストリクト, ドンチャン ロード  
 ナンバー 500

(72)発明者 リウ, イエ

中華人民共和国, 200241, シャンハイ, ミンハン ディストリクト, ドンチャン ロード  
 ナンバー 500

(72)発明者 ホー, ミンユアン

中華人民共和国, 200241, シャンハイ, ミンハン ディストリクト, ドンチャン ロード  
 ナンバー 500

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 中国特許出願公開第104759291(CN, A)

中国特許出願公開第105170138(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

C 0 7 C 2 / 8 2

C 0 7 C 9 / 0 6

C 0 7 C     9 / 0 8  
C 0 7 C     1 1 / 0 4  
C 0 7 C     1 1 / 0 6  
C 0 7 B     6 1 / 0 0