

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6035425号
(P6035425)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月4日(2016.11.4)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 C 2/76 (2006.01)	C O 7 C 2/76	
B O 1 J 23/75 (2006.01)	B O 1 J 23/75	M
B O 1 J 23/755 (2006.01)	B O 1 J 23/755	M
B O 1 J 23/78 (2006.01)	B O 1 J 23/78	M
B O 1 J 23/83 (2006.01)	B O 1 J 23/83	M
請求項の数 13 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-533419 (P2015-533419)	(73) 特許権者	503190796
(86) (22) 出願日	平成25年7月24日 (2013.7.24)		中国科学院大▲連▼化学物理研究所
(65) 公表番号	特表2015-535830 (P2015-535830A)		DALIAN INSTITUTE OF
(43) 公表日	平成27年12月17日 (2015.12.17)		CHEMICAL PHYSICS, C
(86) 国際出願番号	PCT/CN2013/079977		HINESE ACADEMY OF S
(87) 国際公開番号	W02014/183337		C I E N C E S
(87) 国際公開日	平成26年11月20日 (2014.11.20)		中華人民共和国▲遼▼▲寧▼省大▲連▼市
審査請求日	平成27年3月30日 (2015.3.30)		中山路457号
(31) 優先権主張番号	201310174960.5		No. 457 Zhongshan Ro
(32) 優先日	平成25年5月13日 (2013.5.13)		ad Dalian, Liaoning,
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		China
早期審査対象出願		(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタンの無酸素直接変換からのオレフィンの合成とその触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタンを含むメタン原料を触媒の存在下で反応させること；並びに
オレフィン、芳香族化合物、及び水素を含む生成物ストリームを得ること
を含むオレフィンへのメタンの無酸素変換の方法であって、

該触媒は、金属元素が、C、N及びOの1個以上と結合したSiでできているアモルファス溶融状態の材料の格子内にドーピングされたものであり、

金属格子ドーピング触媒 (metal latticed-doped catalyst) のドーピング量が、触媒の総重量の0.001重量%を越えるが、10重量%未満であり、

ここで、触媒は、 $A@SiO_2$ 、 $A@SiC$ 、 $A@Si_3N_4$ 、 $A@SiC_xO_y$ ($4x+2y=4$)、又は $A@SiC_xO_yN_z$ ($4x+2y+3z=4$ ； x 、 y 及び z は同時にゼロではなく、そして x 、 y 及び z の範囲は、それぞれ0～1、0～2、及び0～4/3である) で表され、そしてAは、Al、Ti、Ce、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Pb及びMnよりなる群から選択される金属ドーパントを意味し、

該金属ドーパントは、場合によりK、Mg及びCaのうちの1種以上を更に含み、

該触媒が $A@SiC_xO_yN_z$ で表されるときは、該金属ドーパントはFe、Co、Niのうちの1種以上である、
方法。

【請求項 2】

反応温度が、750℃～1200℃の範囲である、請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

触媒を、2～10個の炭素原子を持つアルカン類、2～10個の炭素原子を持つアルケン類、2～10個の炭素原子を持つアルキン、1～10個の炭素原子を持つ一価アルコール、2～10個の炭素原子を持つ二価アルコール、1～10個の炭素原子を持つアルデヒド、1～10個の炭素原子を持つカルボン酸、及び6～10個の炭素原子を持つ芳香族化合物から選択される炭化水素を含む供給ガス中で、800℃～1000℃の範囲の温度で、0.1MPa～1MPaの範囲の圧力で、500ml/g/時～3000ml/g/時の範囲の供給ガスの重量時間当たりの空間速度で前処理する工程を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

メタン原料が、メタン、場合により不活性ガス、場合により非不活性ガスを含み、かつ実質的に無酸素であり；

この不活性ガスが、窒素(N_2)、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、及びこれらの混合物よりなる群から選択され、

この非不活性ガスが、一酸化炭素(CO)、水素(H_2)、二酸化炭素(CO_2)、水蒸気(H_2O)、1～5個の炭素原子を持つ一価アルコール、2～5個の炭素原子を持つ二価アルコール、2～8個の炭素原子を持つアルカン類、及びこれらの混合物よりなる群から選択され、

メタン原料が、5～100容量%のメタン、0～95容量%の不活性ガス、及び0～15容量%の非不活性ガスを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

メタンの変換が、流動床、移動床、又は固定床で、0.05MPa～1MPaの範囲の圧力、及び1000ml/g/時～30000ml/g/時のメタン原料の重量時間当たりの空間速度で実施される、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

オレフィンが、エチレン、プロピレン、ブチレン、及びこれらの混合物よりなる群から選択され、そして芳香族化合物が、ベンゼン、トルエン、キシレン、o-キシレン、m-キシレン、エチルベンゼン、ナフタレン、及びこれらの混合物から選択される、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

触媒が、マトリックスの表面上に支持された1種以上の金属又は金属化合物（ここで、この金属化合物は、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ化物、及び金属ケイ酸塩から選択される）を更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

触媒が、

液体ケイ素源及び金属ドーパントの塩（金属硝酸塩、金属ハロゲン化物、金属硫酸塩、金属炭酸塩、金属水酸化物、1～10個の炭素原子を有する金属有機酸塩、及び1～10個の炭素原子を有する金属アルコキシドよりなる群から選択される）を水とエタノールの混合物（混合物中の重量含水率は10～100%である）に溶解する工程；

加水分解及び縮合後、この溶液からゾルゲルを得る工程；

このスラリーを乾燥することにより、粉末を得る工程；

この粉末を1300℃～2000℃の範囲の温度で溶融して溶融混合物にする工程；

この溶融混合物を冷却して固体にする工程；並びに

この固体を粉砕して粒子にする工程

を含むゾルゲル法により調製される、請求項1に記載の方法。

【請求項 9】

触媒が、

シリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、及びこれらの混合物よりなる群から選択される、多孔質固体ケイ素系材料を用意する工程；

この多孔質固体ケイ素系材料を、金属ドーパントの塩を含む溶液に含浸することにより、スラリーを得る工程；

このスラリーを乾燥することにより、粉末を得る工程；
この粉末を $1300^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ の範囲の温度で溶融して溶融混合物にする工程；
この溶融混合物を冷却して固体にする工程；並びに
この固体を粉砕して粒子にする工程
を含む含浸法により調製される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

ドーパント金属が、化学気相成長法、気相軸付け法、又はレーザー誘起化学気相成長法により触媒に導入される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

粒子を所望の形状に成形することを更に含む、請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 12】

メタンをオレフィンに無酸素変換するための触媒であって、
該触媒は、金属元素が、C、N 及び O の 1 個以上と結合した Si でできているアモルファス溶融状態の材料の格子内にドーパされたものであり、

金属格子ドーパ触媒 (metal latticed-doped catalyst) のドーピング量が、触媒の総重量の 0.001 重量% を越えるが、10 重量% 未満であり、

ここで、触媒は、 $A@SiO_2$ 、 $A@SiC$ 、 $A@Si_3N_4$ 、 $A@SiC_xO_y$ ($4x + 2y = 4$)、又は $A@SiC_xO_yN_z$ ($4x + 2y + 3z = 4$ ； x 、 y 及び z は同時にゼロではなく、そして x 、 y 及び z の範囲は、それぞれ $0 \sim 1$ 、 $0 \sim 2$ 、及び $0 \sim 4/3$ である) で表され、そして A は、Li、Na、Al、La、Ti、Ce、Mo、W、Fe、Co、Ni、Zn、Sn、Pb 及び Mn よりなる群から選択される金属ドーパントを意味し、

20

該金属ドーパントは、場合により K、Mg 及び Ca のうちの 1 種以上を更に含み、

該触媒が $A@SiC_xO_yN_z$ で表されるときは、該金属ドーパントは Fe、Co、Ni のうちの 1 種以上である、
触媒。

【請求項 13】

触媒が、マトリックスの表面上に支持された 1 種以上の金属又は金属化合物（ここで、この金属化合物は、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ化物、及び金属ケイ酸塩から選択される）を更に含む、請求項 12 に記載の触媒。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、連続フロー条件下でのメタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法及び使用される触媒に関するが、この方法は、コーク沈着のない原子効率的な変換を提示している。

【0002】

発明の背景

天然ガスは、主成分がメタン (CH_4) である、優れたクリーンなエネルギー資源である。特に、北米大陸のシェールガス及び海底の堆積物中のメタンハイドレートの相当な埋蔵物の最近の発見により、世界は、メタンの豊富な埋蔵量を有すると考えられるが、この量は、他の全ての既知の化石燃料の炭素量の少なくとも 2 倍と推定されている。

40

【0003】

過去数十年にわたり、世界の天然ガスの生産及び消費量の両方が継続的に増加している。世界の一次エネルギー生産における天然ガスの割合は、1950 年には 9.8% から現在 24% に上昇し、2020 年には 29% に達すると推定された。その頃までには、天然ガスは 21 世紀の重要なエネルギー資源となる。しかし、天然ガスの消費はなお成熟しておらず、化学工業で使用する天然ガスの部分は低い。メタン活性化の難しさ及び原油の変動市場に起因する化学原料（オレフィン、芳香族化合物など）のコスト高のために、価値ある製品への効率的なメタン変換の研究は、科学的挑戦というだけでなく、エネルギー

50

危機を緩和するため及び持続可能な開発を確保するための急務である。

【0004】

メタンから価値ある化学物質を生産するには、二つの基本的なルートである間接及び直接変換がある。現在、最も広く用いられている方法は、間接変換、即ち、メタンが最初に改質又は部分酸化のいずれかによって種々のC/H比を持つ合成ガスに変換され、次に化学原料及び精製石油製品が、Fischer-Tropsch合成、合成ガスからオレフィン、合成ガスからガソリン、アンモニア合成又は多くの他のプロセスを介して、合成ガスから変換される。しかし、メタンの間接変換は、常に複雑な設備、製造コスト高、及び特に大量のCO₂排出を伴う。したがって、価値ある化学物質への直接メタン変換の研究は、最近特に注目を受けている。

10

【0005】

メタンの直接変換は、現在、3つのルートに分類することができる：エチレンへのメタンの酸化カップリング（OCM）、メタノール及びホルムアルデヒドへのメタンの選択的部分酸化（SOM）、並びに芳香族化合物へのメタン脱水素芳香族化（MDA）。UCCのKeller及びBhasinは、1982年にメタンの直接変換の最初のケースであって、1023 Kでエチレンへと酸化的結合したメタンが、14%のメタン変換率及び5%のエチレン選択性をもたらしたケースを報告した。このプロセスは、20～40%までのメタン変換率、50～80%までのエチレン選択性、及び14～25%のエチレン収率と最適化してきたが、スケールアップ応用はなお、高温酸化条件、メタンからCO₂への過度の酸化、生成物の分離などのような多くの不都合に悩まされている。SOMプロセスは、同様の困難に遭遇している：メタノール及びホルムアルデヒドは、更に酸化する傾向があり、低い選択性につながる。

20

【0006】

1993年に、Dalian Institute of Chemical Physics（DICP）の研究者が、芳香族化合物（主にC₆H₆）とH₂の形成のための、フロー反応器内で非酸化条件下で973 Kで、モリブデン修飾ゼオライト触媒（HZSM-5）を用いた、6%のメタン変換率及び90%以上の芳香族化合物選択性（炭素堆積物を除く）を結果とする、メタン脱水素芳香族化（MDA）を報告した。この画期的な発見以来、多くの研究者がこのプロセスに取り組み、そして触媒調製、反応機構、失活機構などにおいて、豊富な量の有望な進展があった。それにもかかわらず工業的応用は、触媒の急速な炭素析出によって制限されている。

30

【0007】

発明の詳細な説明

本発明は、連続フロー条件下でのメタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法とその触媒に関する。このいわゆる無酸素変換は、分子酸素（O₂）、元素硫黄（S）、又は酸化硫黄化合物（SO₂など）の非存在下でメタンを直接変換できることである。

【0008】

該触媒は、金属元素が、C、N及びO元素の1個又は2個と結合したSiでできているアモルファス溶融状態の材料の格子内にドーピングされたものである。該ドーピングは、格子ドーピングである。このいわゆる格子ドーピングは、ドーパント金属元素が、ドーピング材料の格子元素と交換することであり、そしてこのドーパント金属元素が、交換元素を除く他の元素と特異的の化学結合（イオン結合など）を形成し又は形成しえず、そしてこれが、ドーピング材料の格子内に閉じ込められて、特異的触媒パフォーマンスになる、金属ドーパント元素に導くであろう。

40

【0009】

触媒の総重量を100%とすると、ドーパント金属の量は、0.001重量%を越えるが10重量%未満である。

【0010】

このいわゆるアモルファス溶融状態材料は、触媒調製中、金属及びケイ素系材料が、全て溶融状態にあるか、表面が溶融状態にあるものであり、そして次に長距離無秩序及び短

50

距離秩序を持つアモルファス材料が、冷却後に形成される。

【0011】

好ましくは、該触媒のドーパント金属元素は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び遷移金属の1種以上である。

【0012】

好ましくは、該金属元素は、Li、Na、K、Mg、Al、Ca、Sr、Ba、Y、La、Ti、Zr、Ce、Cr、Mo、W、Re、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、In、Sn、Pb、Bi、Mnの1種以上であり；そして好ましくはLi、K、Mg、Al、Ca、Sr、Ba、Ti、Ce、Mn、Zn、Co、Ni、Feの1種以上である。

【0013】

好ましくは、金属化合物のタイプは、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ化物、及び金属ケイ酸塩の1種以上である。

【0014】

該触媒は、O、C、及びNの1個以上を含むケイ素系材料であって、その格子内に金属ドーパントをドープリ、溶融状態を形成し、そしてこの溶融材料を固化することにより得られる材料である。

【0015】

好ましくは、ドーパント金属元素の前駆体は、元素金属、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、金属カルボニル、1～5個のC原子を持つ有機金属アルコキシド、及び1～5個のC原子を持つ有機酸塩の1種以上を包含する。

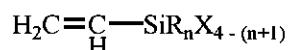
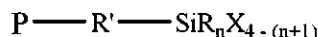
【0016】

ドーピング用ケイ素系材料を調製するためのケイ素源は、液体ケイ素源又は固体ケイ素源を包含する。

【0017】

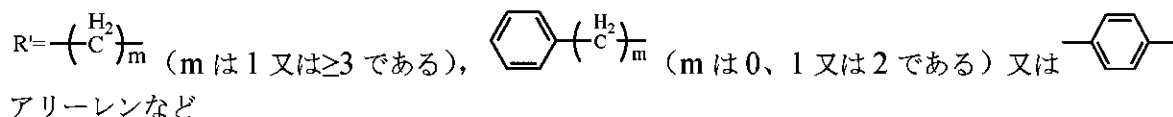
該液体ケイ素源は、特に限定されないが、好ましくはケイ酸テトラエチル、四塩化ケイ素及び有機シラン化合物の1種以上を包含する。この有機シラン化合物の化学式は、以下のとおりである：

【化1】



[式中、n = 0、1、2であり；R' は下記式：

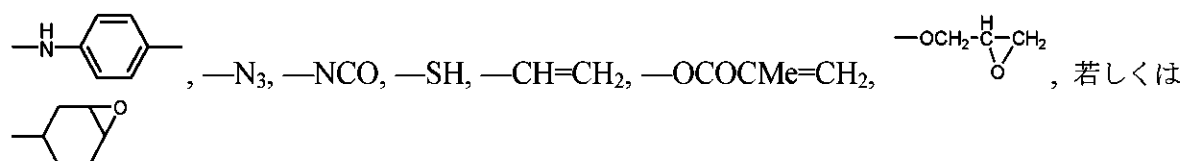
【化2】



で示され；Rは、ヒドロキシル基又はメチル基の一方を表し；

P = -Cl、-NH₂、-HNCH₂CH₂NH₂、-NHR (Rは、1～5個の炭素原子を持つ、アルキル、アルケン又はアリールを意味する)、又は下記式：

【化3】



10

20

30

40

50

で示される基であり；

Xは、C1、-OMe、-OCH₂CH₃、-OCH₂CH₂OCH₃、又は-OAcのように、加水分解又は縮合できる、炭素含有官能基を意味する】。

【0018】

該固体ケイ素源は、特に限定されないが、好ましくはシリカ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、元素ケイ素の1種以上を包含するが、ここで、この固体ケイ素源の粒径は、好ましくは10nm～200μmであり、非表面積は、好ましくは10～500m²/gである。

【0019】

該触媒の調製方法は、以下の固相ドーピング法、又は2種以上のこのような手法の組合せのうちの1つである。

【0020】

以下の触媒調製の目的は、ケイ素系材料中の金属元素の分散性を向上させ、そして金属元素を、C、N、及びO元素の1個以上と結合したSiからできているアモルファス溶融状態材料の格子内に効果的にドーピングすることである。

【0021】

該固相ドーピング法は、以下を包含する：

【0022】

金属格子ドーピングケイ素系触媒の調製方法は、以下の固相ドーピング法：化学気相成長法(CVD)、気相軸付け法(VAD)、レーザー誘起化学気相成長法(LCVD)、ドーピングゾルゲル法、多孔質Si化合物含浸法を包含する。

【0023】

化学気相成長法(CVD)：特定温度(1100～2000℃)及び真空(10⁻⁴Pa～10⁴Pa)下で、金属ドーパントを持つケイ素系触媒は以下の手順により得られる：

1) キャリアガス(即ち、N₂、He、H₂、Ar及びKrの1種以上)に搬送されるケイ素蒸気又はSiCl₄と金属蒸気又は揮発性金属塩(即ち、金属カルボニル、1～5個のC原子数の金属アルコキシド、及び1～5個のC原子数の有機酸塩の1種以上)との混合物を水蒸気と反応させる；2) 次に手順1)からの生成物を空気、不活性ガス、又は真空中で溶融する；3) 最後に手順2)からの生成物を固化することにより、目的触媒を得る。

【0024】

気相軸付け法(VAD)：特定温度(1100～2000℃)及び真空(10⁻⁴Pa～10⁴Pa)下で、金属ドーパントを持つケイ素系触媒は以下の手順により得られる：1) H₂に搬送されるケイ素蒸気又はSiCl₄と金属蒸気又は揮発性金属塩(即ち、金属カルボニル、1～5個のC原子数の金属アルコキシド、及び1～5個のC原子数の有機酸塩の1種以上)との混合物を水蒸気と反応させる；2) 次に手順1)からの生成物を高温デバイス(即ち、コランダム、炭化ケイ素、窒化ケイ素の1種以上)の表面に蒸着させる。このデバイスの温度は、500と1300℃の間のある温度に制御する；3) 更に、脱水及び乾燥のためにSiOCl₂ガスを通す；4) 次に手順3)からの生成物を空気、不活性ガス、又は真空中で溶融する；5) 手順4)からの生成物を固化することにより、目的触媒を得る。

【0025】

レーザー誘起化学気相成長法(LCVD)：熱源としてレーザーを用いて、レーザー活性化により技術強化CVDを達成する。特定温度(1100～2000℃)及び真空(10⁻⁴Pa～10⁴Pa)下で、金属ドーパントを持つケイ素系触媒は以下の手順により得られる：1) キャリアガス(即ち、N₂、He、H₂、Ar、及びKrの1種以上)に搬送されるケイ素蒸気又はSiCl₄と金属蒸気又は揮発性金属塩(即ち、金属カルボニル、1～5個のC原子数の金属アルコキシド、及び1～5個のC原子数の有機酸塩の1種以上)との混合物を水蒸気と反応させる；2) 次に手順1)からの生成物を空気、不活性ガス、又は真空中で溶融する；3) 最後に手順2)からの生成物を固化することにより、目的触媒を得る。

【0026】

ドープゾルゲル法：液体ケイ素源及び有機又は無機金属塩（硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、水酸化物、1～10個のC原子数の有機酸塩、及び1～10個のC原子数の金属アルコキシドの1種以上など）を前駆体として使用し、これらを水とエタノールの混合物（混合物中の重量含水率は10～100%である）に溶解する。前駆体の加水分解及び縮合後、安定な透明ゾルシステムが上記溶液から形成される。ゾルの熟成後、ゾル粒子間の重合により、ゲルの三次元ネットワーク構造がゆっくり形成される。乾燥、空气中、不活性ガス中又は真空下での溶融及び次に固化後、目的触媒を得る。

【0027】

多孔質Si系材料含浸法：多孔質固体ケイ素系材料（シリカ、炭化ケイ素、及び窒化ケイ素の1種以上など）を触媒支持体として用いて、金属添加のためにこの支持体を金属塩の溶液に含浸する。含浸後、このスラリーを乾燥させる。生じる粉末を空气中、不活性ガス中又は真空下で溶融し、次に固化して、目的触媒を得る。

10

【0028】

該触媒の調製方法は、重要な溶融プロセスを包含するが、このプロセスは、高温空気溶融プロセス、高温不活性ガス溶融プロセス、又は高温真空溶融プロセスのような、溶融工程を包含する。溶融プロセスの適温は、1300～2200℃である。

【0029】

好ましくは、高温不活性ガス溶融プロセスにおける不活性ガスは、N₂、He、Ar、及びKeの1種以上を包含する。

20

【0030】

溶融時間は、好ましくは2～10時間である。

【0031】

高温真空溶融プロセスにおける真空は、好ましくは0.01～100Paである。

【0032】

溶融プロセスの目的は、ケイ素系材料に金属元素をドープすること、及び調製プロセスで導入した-OH基を効果的に脱離することである。

【0033】

好ましくは、該固化は、触媒調製が、溶融プロセス後に重要な冷却プロセスを伴うことであり；そして該冷却プロセスは、急速冷却又は自然冷却を包含する。

30

【0034】

該急速冷却プロセスは、ガス冷却、水冷、油冷及び液体窒素冷却の1種以上のプロセスを包含する。急速冷却プロセスの速度は、好ましくは50～800℃/秒である。

【0035】

好ましくは、該油冷プロセスにおける油のタイプは、鉱油（飽和炭化水素含量50～95%、S含量≤0.03%、粘度指数（VI）80～170）、ナタネ油、シリコーン油、PAO（ポリ- α -オレフィン）の1種以上を包含する。該ガス冷却プロセスにおけるガスのタイプは、不活性ガス（He、Ne、Ar、Ke）、N₂及び空気の1種以上を包含する。

【0036】

溶融及び固化後、アモルファス溶融状態触媒は、研削又は成形プロセスの重要な工程に関わる。

40

【0037】

研削後の粒径は、好ましくは10nm～10cmである。

【0038】

該成形プロセスは、溶融されたアモルファス溶融状態触媒が、種々の反応プロセスを満足させるよう特定の形状（ハニカム形モノリス触媒など）を獲得するために製造されるか、又は管型反応装置中に直接製造される（触媒の添加なしに）ことである。

【0039】

C、N及びO元素の1個以上と結合したSiでできている1種以上のアモルファス溶融

50

状態材料中に金属ドーパントを有する該触媒は、 $A@SiO_2$ 、 $A@SiC$ 、 $A@Si_3N_4$ 、 $A@SiC_xO_y$ ($4x+2y=4$)、 $A@SiO_yN_z$ ($2y+3z=4$)、 $A@SiC_xN_z$ ($4x+3z=4$)、 $A@SiC_xO_yN_z$ ($4x+2y+3z=4$; x 、 y 及び z は同時にゼロではなく、そして x 、 y 及び z の範囲は、それぞれ $0\sim1$ 、 $0\sim2$ 、及び $0\sim4/3$ である) と表現することができる。「A」は、金属ドーパントを意味する。

【0040】

$A@SiO_2$ では、Si 原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、シリカ (Si) の格子に挿入され、隣接O原子と結合する (A-O)。 $A@SiC$ 触媒では、Si 原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、炭化ケイ素 (SiC) の格子に挿入され、隣接C又はSi原子と結合する (A-C又はSi-A)。 $A@Si_3N_4$ では、Si 原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、窒化ケイ素 (Si_3N_4) の格子に挿入され、隣接N原子と結合する (A-N)。 $A@SiC_xO_y$ では、Si又はC原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、 SiC_xO_y の格子に挿入され、隣接C、O又はSi原子と結合する (A-C、A-O又はA-Si)。 $A@SiO_yN_z$ では、Si又はN原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、 SiO_yN_z の格子に挿入され、隣接N、O又はSi原子と結合する (A-N、A-O又はA-Si)。 $A@SiC_xN_z$ では、Si又はC原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、 SiC_xN_z の格子に挿入され、隣接C、N又はSi原子と結合する (A-C、A-N又はA-Si)。 $A@SiC_xO_yN_z$ では、Si、N又はC原子を部分的に置換することにより、金属元素Aは、 $SiC_xO_yN_z$ の格子に挿入され、隣接C、N、O又はSi原子と結合する (A-C、A-O、A-N又はA-Si)。

【0041】

本発明は、メタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法であって、3つの反応方式、即ち、流動床方式、移動床方式、及び固定床方式を包含する方法を含む。

【0042】

本発明は、メタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法であって、供給ガスが、メタンに加えて不活性及び非不活性ガスの1種以上を包含する方法を含む。 $0\sim95\%$ の体積含量で、不活性ガスは、窒素 (N_2)、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar)、及びクリプトン (Kr) の1種又は2種を包含する。非不活性ガスは、一酸化炭素 (CO)、水素 (H_2)、二酸化炭素 (CO_2)、水 (H_2O)、一価アルコール (炭素原子の数が $1\sim5$ である)、二価アルコール (炭素原子の数が $2\sim5$ である)、アルカン類 (炭素原子の数が $2\sim8$ である) の1種又は2種を包含する；メタンに対する非不活性ガスの体積比は $0\sim15\%$ であり、そして供給ガス中のメタンの体積含量は $5\sim100\%$ である。

【0043】

本発明は、メタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法であって、反応前に触媒への前処理が必要である方法を含む。前処理プロセスの雰囲気は、供給ガス又は炭化水素及びその誘導体であって、これらは、 $2\sim10$ 個の炭素原子数のアルカン類、 $2\sim10$ 個の炭素原子数のアルケン類、 $2\sim10$ 個の炭素原子数のアルキン、 $1\sim10$ 個の炭素原子数の一価アルコール、 $2\sim10$ 個の炭素原子数の二価アルコール、 $1\sim10$ 個の炭素原子数のアルデヒド、 $1\sim10$ 個の炭素原子数のカルボン酸、 $6\sim10$ 個の炭素原子数の芳香族化合物の1種又は混合物を含有する。前処理温度は $800\sim1000^\circ\text{C}$ であり；前処理圧力は $0.1\sim1\text{ MPa}$ 、好ましくは大気圧下である。供給ガスの重量時間当たりの空間速度は、 $500\sim3000\text{ ml/g/時}$ 、好ましくは $800\sim2400\text{ ml/g/時}$ である。

【0044】

本発明は、メタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法であって、反応プロセスが、連続フロー反応方式又はバッチ反応方式を包含する方法を含む。連続フロー反応方式下で、反応温度は $750\sim1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $800\sim1150^\circ\text{C}$ であり；反応圧力は $0.1\sim1\text{ MPa}$ 、好ましくは大気圧下であり；供給ガスの重量時間当たりの空間速度は

1000～30000 ml/g/時、そして好ましくは4000～20000 ml/g/時である。バッチ反応方式下で、反応圧力は好ましくは1～20 MPaであり；反応時間は好ましくは≥5分である。

【0045】

本発明は、メタンの無酸素直接変換によるオレフィン合成方法であって、オレフィン生成物が、エチレン、プロピレン、又はブチレンの1種又は2種を包含し、そしてこの反応における同時産物（joint products）が、芳香族化合物及び水素を包含する方法を含む。芳香族生成物は、ベンゼン、トルエン、キシレン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、エチルベンゼン、及びナフタレンの1種以上を包含する。

【0046】

メタン脱水素芳香族化プロセスの研究に基づいて、本発明は、無酸素及び連続フロー反応方式下のメタンの直接変換による、オレフィン、芳香族化合物及び水素生産用の金属ドーパケイ素系触媒を開示する。先の無酸素メタン変換プロセスと比較して、本方法は、以下の特徴を有する：

1. 反応プロセス

- 1) 高オレフィン選択性（30～90%）；
- 2) 10～70%までの芳香族副産物（co-products）の選択性が達成される；
- 3) 初期のわずかなコーク沈着以外に、後続の反応プロセスはコーク沈着ゼロを示す；
- 4) 生成物は容易に分離できる。

2. 触媒

- 1) 簡単な調製法及び低コスト；
- 2) 高い機械的強度及び良好な熱伝導度；
- 3) 微多孔質又はメソ多孔質材料を必要としない；
- 4) 反応条件及び反応プロセスに応じた、加工で任意に異なる形状及び仕様；
- 5) 800～1150℃のレドックス及び熱水条件の雰囲気下の高安定性；
- 6) コーク沈着ゼロ及び触媒の独自構造に起因する触媒長寿命（>100時間）。

【0047】

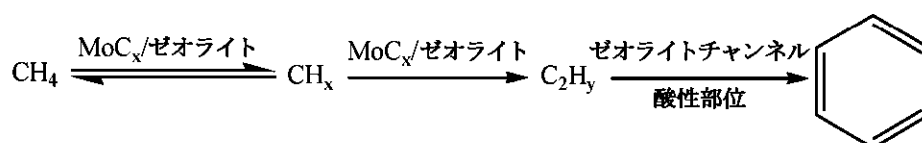
要約すると、該反応プロセスは、触媒の長寿命、高安定性、目的生成物の高選択性、コーク沈着ゼロ、生成物の容易な分離、良好な再現性、安全かつ確実な稼働等のような、多くの利点を有しており、これらは産業上の利用には非常に重要である。

【0048】

本発明とメタン脱水素芳香族化との間には生成物分布に幾つかの類似点があると考えられるが、触媒及び反応機構などにおいて、根本的な違いがある。第1に、メタン脱水素芳香族化プロセスには、微多孔質ゼオライト支持体が必要である。第2に、メタン脱水素芳香族化の現在認められている反応機構はスキーム1に示される。メタンは、生じる活性部位（ MoC_x 、 WC 、 Re など）の表面に解離することにより、 CH_x 種が生成する；次いで、 CH_x 種はゼオライト支持触媒の表面に結合することにより、 C_2H_y 種が形成される；次に C_2H_y 種はゼオライトのブレンステッド酸性部位に結合して環化し、ここでゼオライトチャネルの形状選択性により芳香族化合物が形成される（J. Energy Chem. 2013, 22, 1-20）。

【0049】

【化4】



スキーム1 MoC_x /ゼオライト触媒上のメタン脱水素芳香族化の反応機構

【0050】

10

20

30

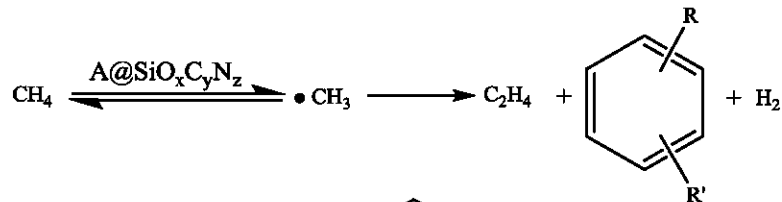
40

50

しかし、本特許の触媒は、金属元素が、C、N及びO元素の1個以上と結合したSiでできているアモルファス溶融状態の材料の格子内にドーパされたものである。この反応機構により、メタンは活性種（格子内のドーパント金属）により誘導されて、 $\cdot\text{CH}_3$ ラジカルが生成し、これが更に結合及び脱水素することにより、オレフィン、芳香族化合物及び水素が得られる（スキーム2）。

【0051】

【化5】



R=アルキル(C原子=1又は2個)又は, R'=アルキル(C原子=0又は1個)

スキーム2 A@SiO_xC_yN_z触媒上のメタン脱水素芳香族化のラジカル機構

【0052】

本発明とメタン脱水素芳香族化との違いは、以下のとおりである： 1) メタン脱水素芳香族化には、特定のサイズと構造のゼオライトのチャンネル、更には一定量及びタイプのゼオライトの酸性部位を持つことが必要である。これに対して本特許における触媒は、チャンネル及び酸のないアモルファス溶融状態材料である； 2) メタン脱水素芳香族化の機構は、活性Mo種とゼオライトの酸性部位の間の相乗的相互作用であり、一方、本特許は、ラジカル誘導機構である。

【0053】

本特許において、メタン変換率は8～50%であり；オレフィン選択性は30～90%であり；芳香族化合物選択性は10～70%である。特許請求される触媒を用いる該反応プロセスは、触媒の長寿命(>100時間)、高温におけるレドックス及び熱水条件の高安定性、目的生成物の高選択性、コーク沈着ゼロ、生成物の容易な分離、良好な再現性、安全かつ確実な稼働等のような、多くの利点を有しており、これらは産業上の利用には非常に望ましい。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】 0.5重量% Ca-0.5重量% Fe@SiO₂触媒のXRDパターンである。

【図2】 Feドーピング6H-SiC(0001)のXPSスペクトルである。

【図3】 金属格子ドーピング触媒のHRTEM画像である。

【0055】

実施態様

1. 触媒調製

金属ドーパントを持つケイ素系触媒の調製方法は、化学気相成長法(CVD)、気相軸付け法(VAD)、レーザー誘起化学気相成長法(LCVD)、金属ドーピングゾルゲル法、多孔質Si系材料含浸法、粉末ドーピング法などのような、以下の固相ドーピング法を包含する。触媒は、A@SiO_xC_yN_zと示される。

【0056】

A@SiO₂触媒の調製(実施例1、2、3、4、5、7)；A@SiOC_{0.5}触媒の調製(実施例6)；A@Si₃C₄触媒の調製(実施例8、9、10)；A@Si₃N₄触媒の調製(実施例11)；A@SiOC_{0.35}N_{0.2}触媒の調製(実施例12)；A/SiO₂触媒の調製(実施例13)(活性種が支持体に高度に分散している)。

【0057】

実施例1

10

20

30

40

50

化学気相成長法 (CVD)

高温反応炉内の気相は、30 mL/分のキャリアガス（10容量%の H_2 及び90容量%の He ）を、 $SiCl_4$ 17 g及び $Co_2(CO)_8$ 94 mgを溶解したエタノール溶液30 mL中にバブリングすることにより生成する。燃焼器の中心から噴霧される霧状蒸気混合物を加水分解して、溶融することにより、1200℃で Co をドーピングした均一な SiO_2 材料が生成する。この材料を1400℃で真空（10 Pa）で6時間溶融する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co ドーピングシリカ触媒の0.5重量% $Co@SiO_2$ を得る。

【0058】

実施例 2

10

化学気相成長法 (CVD)

高温反応炉内の気相は、30 mL/分のキャリアガス（10容量%の H_2 及び90容量%の He ）を、 $SiCl_4$ 17 g、 $Co_2(CO)_8$ 94 mg及び $Ni(CO)_4$ 86.9 mgを溶解したエタノール溶液30 mL中にバブリングすることにより生成する。燃焼器の中心から噴霧される霧状蒸気混合物を加水分解して、1200℃で溶融することにより、 Co 及び Ni をドーピングした均一な SiO_2 材料が生成する。この材料を1400℃で真空（10 Pa）で6時間更に溶融する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co/Ni ドーピングシリカ触媒の0.5重量% $Co-0.5$ 重量% $Ni@SiO_2$ を得る。

【0059】

実施例 3

20

気相軸付け法 (VAD)

高温反応炉内の気相は、30 mL/分のキャリアガス（10容量%の H_2 及び90容量%の He ）を、 $SiCl_4$ 17 g、 $Co_2(CO)_8$ 94 mgを溶解したエタノール溶液30 mL中にバブリングすることにより生成する。燃焼器の中心から噴霧される霧状蒸気混合物を加水分解して、1200℃でアルミナ支持体の表面上に軸付けすることにより、 Co をドーピングした均一な SiO_2 材料が生成する。この材料を1400℃で真空（10 Pa）で6時間溶融する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co ドーピングシリカ触媒の0.5重量% $Co@SiO_2$ を得る。

【0060】

実施例 4

30

気相軸付け法 (VAD)

高温反応炉内の気相は、30 mL/分のキャリアガス（10容量%の H_2 及び90容量%の He ）を、 $SiCl_4$ 17 g、 $Co_2(CO)_8$ 94 mg及び $Ni(CO)_4$ 86.9 mgを溶解したエタノール溶液30 mL中にバブリングすることにより生成する。燃焼器の中心から噴霧される霧状蒸気混合物を加水分解して、1200℃でアルミナ支持体の表面上に軸付けすることにより、 Co 及び Ni をドーピングした均一な SiO_2 材料が生成する。得られた材料を1400℃で真空（10 Pa）で6時間溶融する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co/Ni ドーピング (Co doping) シリカ触媒の0.5重量% $Co-0.5$ 重量% $Ni@SiO_2$ を得る。

【0061】

40

実施例 5

金属ドーピングゾルゲル法

金属ドーピングシリカゲルは、15%硝酸溶液24 g中のテトラエトキシシラン ($TEOS$) 20 mL、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 120 mg、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 117.1 mg及びエタノール30 mLを60℃で24時間攪拌することにより生成する。このゲルをロータリーエバポレーターで80℃で2時間乾燥させ、1400℃で He 雰囲気中で6時間溶融する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co/Ca ドーピングシリカ触媒の0.5重量% $Ca-0.5$ 重量% $Co@SiO_2$ を得る。

【0062】

実施例 6

50

高温反応炉内の気相は、30 mL/分のキャリアガス（10容量%の H_2 及び90容量%の He ）を、 $SiCl_4$ 17 g、 $Co_2(CO)_8$ 94 mgを溶解したエタノール溶液30 mL中にバブリングすることにより生成する。燃焼器の中心から噴霧される霧状蒸気混合物を加水分解して、1200℃で溶融することにより、 Co をドーブした均一な SiO_2 材料が生成する。この材料を2000℃で混合ガス（10容量%の CH_4 及び90容量%の He ）中で処理し、その後1400℃で真空（10 Pa）で6時間溶融する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co ドーブ触媒の0.5重量% $Co@SiOC_{0.5}$ を得る。

【0063】

実施例7

多孔質 Si 系材料含浸法

触媒は、多孔質シリカ粉末6 gを水10 mL中の $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 117 mg及び $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 137.3 mgの溶液に含浸することにより調製する。このスラリーは、120℃で24時間、攪拌及び熟成することにより乾燥させ、その後1400℃で真空（10 Pa）で6時間溶融する。続いて1400℃で真空（10 Pa）で6時間の溶融プロセス後に、 Co/Ca ドーブ触媒の0.5重量% $Ca-0.5$ 重量% $Co@SiO_2$ を得る。

【0064】

実施例8

多孔質 Si 系材料含浸法

ドーブ金属は、多孔質炭化ケイ素粉末6 gを水10 mL中の $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 216 mgの溶液に含浸することにより調製する。このスラリーは、120℃で24時間、攪拌及び熟成することにより乾燥させる。この乾燥粉末を2000℃で真空（10 Pa）で6時間溶融することにより、 Fe をドーブした均一な SiC 材料が生成する。続いてナタネ油中でのクエンチ後に、 Fe ドーピング触媒の0.5重量% $Fe@SiC$ を得る。

【0065】

実施例9

金属ドーブシリカゲルは、15%硝酸溶液24 g中のテトラエトキシシラン（TEOS）20 mL、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 120 mg、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 117.1 mg及びエタノール30 mLを60℃で24時間攪拌することにより生成する。このゲルをロータリーエバポレーターで80℃で2時間乾燥させ、2000℃で2.5時間、炭素と一緒に溶融することにより、 Co 及び Ca をドーブした均一な SiC 材料を生成する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co/Ca ドーピングシリカ触媒の0.5重量% $Ca-0.5$ 重量% $Co@SiOC_{0.5}$ を得る。

【0066】

実施例10

金属ドーブシリカゲルは、15%硝酸溶液24 g中のテトラエトキシシラン（TEOS）20 mL、 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 120 mg、 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 117.1 mg及びエタノール30 mLを60℃で24時間攪拌することにより生成する。このゲルをロータリーエバポレーターで80℃で2時間乾燥させ、2000℃で12時間、炭素と一緒に焼することにより、 Co 及び Ca をドーブした均一な SiC 材料を生成する。続いて冷水中でのクエンチ後に、 Co/Ca ドーピングシリカ触媒の0.5重量% $Ca-0.5$ 重量% $Co@SiC$ を得る。

【0067】

実施例11

実施例5に言及された触媒（0.5重量% $Ca-0.5$ 重量% $Co@SiO_2$ ）は、窒化炉中で1150～1200℃で NH_3 雰囲気中で4時間、次に1350～1450℃で NH_3 雰囲気中で18～36時間、全てが窒化物になるまで処理することにより、 Co 及び Ca をドーブした均一な Si_3N_4 材料が生成する。生じる粉末は、0.5重量% $Ca-0.5$ 重量% $Co@Si_3N_4$ である。

【0068】

10

20

30

40

50

実施例 1 2

実施例 6 に言及された触媒 (0.5 重量% $\text{Co}@ \text{SiO}_2$) は、窒化炉中で $1150 \sim 1200^\circ\text{C}$ で NH_3 雰囲気中で 4 時間、次に $1350 \sim 1450^\circ\text{C}$ で NH_3 雰囲気中で 7.5 時間処理することにより、 Co をドーブした均一な $\text{SiO}_2 \cdot 3.5 \text{N}_2$ 材料が生成する。生じる粉末は、 0.5 重量% $\text{Ca}-0.5$ 重量% $\text{Co}@ \text{SiO}_2 \cdot 3.5 \text{N}_2$ である。

【0069】

実施例 1 3

金属添加触媒は、シリカ支持体 6 g を水 10 mL 中の $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 94 mg の溶液に含浸することにより調製する。このスラリーは、 12 時間激しく攪拌して、 60°C で 24 時間熟成させる。続いて 550°C で空気中で 6 時間のか焼後に、 Co 添加触媒の 0.5 重量% Co/SiO_2 を得る。

【0070】

本発明を更に理解するために、説明のみを目的として以下の実施例が与えられるが、これは何ら限定するものと見なすべきではない。

【0071】

2. 触媒性状解析

a) 0.5 重量% $\text{Ca}-0.5$ 重量% $\text{Fe}@ \text{SiO}_2$ 触媒の XRD 性状解析

この触媒の XRD パターンは、 23° に唯一のブロード回折ピークであって、 SiO_2 のアモルファス特性ピークを示すピークが存在することを示している (図 1)。その一方で、 Fe 及び Ca の回折ピークは観測できない。これらの結果全ては、ゼオライト触媒システムとは著しく異なる。

【0072】

b) 誘導結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-AES) 浸出性状解析

いわゆる ICP-AES 酸浸出法は、 Si 系支持体の外側の金属原子が、希硝酸に溶解されうることである (この希硝酸は、金属のみを溶解できるが、支持体を溶解できない) が、 Si 系支持体格子又は Si 系支持体により保護される金属原子は、溶解することができず、そしてその一方で、ICP-AES 結果は、ある程度の酸浸出を獲得できる (即ち、表面添加 + ドーピング添加に対する表面添加の比)。第 1 に、 0.5 重量% $\text{Co}@ \text{SiO}_2$ 触媒は、希硝酸により浸出したが、この結果は、ICP-AES により Co 原子が検出できなかったことを示し、更には Co 原子が Si 系支持体の格子に挿入されていることを明らかにした。次に、 0.5 重量% $\text{Co}@ \text{SiO}_2$ 触媒は、 HF 酸 (HF 酸は、金属原子又は Si 系支持体のいずれかを溶解できる) により浸出したが、この結果は、全ての Co 原子が ICP-AES により検出できること、及びこの浸出量が $\text{Co}@ \text{SiO}_2$ 触媒の添加量に等しいことを示した。上記結果は、全ての Co 原子が Si 系支持体の格子の中に挿入されていること、及び Si 系支持体の表面上にほぼ Co 原子を検出できないことを示している。

【0073】

c) Fe ドープ $6 \text{H}-\text{SiC}$ (0001) の XPS 性状解析

XPS $\text{Si } 2p$ の結果 (図 2) から分かるとおり、 99.6 eV の結合エネルギーで明確なショルダーピークが存在し、このピークは FeSi_x 種に帰属される。更には、この結果は、 Fe 原子が格子 C 原子を置換しうること、及び次に Fe 原子が Si 原子と結合することにより FeSi_x 種を形成しうることを示している。

【0074】

d) 0.5 重量% Co/SiO_2 触媒の ICP-AES 浸出性状解析

第 1 に、 0.5 重量% Co/SiO_2 触媒は、希硝酸により浸出したが、この結果は、全ての Co 原子が ICP-AES により検出できること、及び浸出量が触媒添加量に等しいことを示した。更には、この結果は、全ての Co 原子が Si 系支持体の表面上に分散していること、及び Si 系支持体の格子の中には Co 原子をほぼ挿入できないことを示している。

10

20

30

40

50

【0075】

e) 金属格子ドーピング触媒の高分解能透過顕微鏡 (HR-TEM) 画像

更には、HR-TEMを使用して、金属ドーピングゾルゲル法 (触媒調製の実施例 5) により調製した金属格子ドーピング触媒の分散及び配置を性状解析した (図 3)。この画像から分かるとおり、我々は、明らかな結晶構造 (白色円) を観測できる (図 3A 及び 3B)。この HR-TEM 結果により、いわゆるアモルファス溶融状態触媒が、長距離無秩序及び短距離秩序を持つ構造を示すことを証明した。

【0076】

3. 無酸素及び連続フロー条件下で、メタンは、オレフィン、芳香族化合物及び水素に直接変換される。

使用前の上記全ての触媒は、予備として研削して 20~30 メッシュまで篩過する必要がある。

全ての以下の反応実施例は、ガス流量計、ガスデオキシ及び脱水ユニット、及びオンライン生成物分析クロマトグラフィーを取り付けた、連続フロー微量反応装置で実現する。反応装置の排ガスは、クロマトグラフィーの絞り弁に接続されているため、こうして定期的かつリアルタイムのサンプリング及び分析が達成される。供給ガスは、10 容量%の N_2 及び 90 容量%の CH_4 からなり (仕様なし)、ここで窒素 (N_2) は、内部標準として使用される。オンライン生成物分析を実現するために、FID 及び TCD のデュアル検出器を備えた Agilent 7890A クロマトグラフィーを利用する。HP-1 毛管カラムを持つ FID 検出器を使用することにより、軽質オレフィン、軽質アルカン及び芳香族化合物を分析し；そして Haysep D 充填カラムを持つ TCD 検出器を使用することにより、軽質オレフィン、軽質アルカン、メタン、水素及び N_2 内部標準を分析する。反応前後の炭素収支により、メタン変換率、生成物選択性及びコーク沈着選択性は、2つの中国特許 (CN 1247103A、CN 1532546A) からの方法により算出される。

【0077】

実施例 1

触媒調製法の実施例 1 により調製された 0.5 重量% $Co@SiO_2$ 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：8.2% のメタン変換率、47.6% 及び 1.0 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、26.1% 及び 0.2 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、26.2% 及び 0.1 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、並びに 5.4 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0078】

実施例 2~7

触媒調製法の実施例 2~7 により調製された 0.5 重量% $Co@SiO_2$ 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から以下の温度 (表 1) まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は以下の値 (表 1) に調整した。メタン変換率及び生成物の選択性の結果は以下のとおりである：

【0079】

【表 1】

表 1

実施例	Temp. ¹ (°C)	WHSV ² (ml/g/h)	メタン Conv. ³ (%)	エチレン Sel. ⁴ (%)	ベンゼン Sel. (%)	ナフタレン Sel. (%)
2	750	1600	2.5	70	16	14
3	850	2200	5.6	65	20	15
4	900	3600	6.4	55	22	23
5	950	5100	7.9	52	23	25
6	980	8400	15.2	48	24	28
7	1050	15200	9.8	46	25	29

¹Temp.は温度を意味する；²WHSVは重量時間当たりの空間速度を意味する；³Conv.は変換率を意味する；⁴Sel.は選択性を意味する。

【0080】

実施例 8

触媒調製法の実施例 10 により調製された 0.5 重量% Ca-0.5 重量% Co@SiC 触媒 1.5 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：8.02% のメタン変換率、46.4% 及び 1.2 μmol/g_{触媒}/秒のエチレン選択性及びエチレン生成速度、26.2% 及び 0.2 μmol/g_{触媒}/秒のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、27.3% 及び 0.1 μmol/g_{触媒}/秒のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、並びに 6.4 μmol/g_{触媒}/秒の水素生成速度。

【0081】

実施例 9～13

触媒調製法の実施例 4 により調製された 0.5 重量% Ni-0.5 重量% Co@SiO₂ 触媒 1.5 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から以下の温度 (表 1) まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は以下の値 (表 2) に調整した。メタン変換率及び生成物選択性の結果は以下のとおりであった：

【0082】

【表 2】

表 2

実施例	Temp. ¹ (°C)	WHSV ² (ml/g/h)	メタン Conv. ³ (%)	エチレン Sel. ⁴ (%)	ベンゼン Sel. (%)	ナフタレン Sel. (%)
9	750	1600	2.2	68	16	16
10	850	2200	5.9	62	23	15
11	900	3600	6.8	51	24	25
12	950	5100	7.5	50	25	25
13	980	8400	14.3	49	23	28

¹Temp.は温度を意味する；²WHSVは重量時間当たりの空間速度を意味する；³Conv.は変換率を意味する；⁴Sel.は選択性を意味する。

【0083】

実施例 14

触媒調製法の実施例 5 により調製された 0.5 重量% Ca-0.3 重量% Al@SiO₂ 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃ まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。100 時間後、結果は以下のとおりであった：7.8% のメタン変換率、46.8% 及び 0.9 μmol/g_{触媒}/秒のエチレン選択性及びエチレン生成速度、27.2% 及び 0.2 μmol/g_{触媒}/秒のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、25.8% 及び 0.1 μmol/g_{触媒}/秒のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、並びに 5.2 μmol/g_{触媒}/秒の水素生成速度。

10

【0084】

実施例 15

触媒調製法の実施例 6 により調製された 0.5 重量% Co@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃ まで 10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：8.2% のメタン変換率、47.3% 及び 1.2 μmol/g_{触媒}/秒のエチレン選択性及びエチレン生成速度、22.0% 及び 0.23 μmol/g_{触媒}/秒のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、29.2% 及び 0.14 μmol/g_{触媒}/秒のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、並びに 6.4 μmol/g_{触媒}/秒の水素生成速度。

20

【0085】

実施例 16 ~ 20

触媒調製法の実施例 6 により調製された 0.5 重量% Co@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から以下の温度 (表 1) まで 10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は以下の値 (表 3) に調整した。メタン変換率及び生成物選択性の結果は以下のとおりであった：

30

【0086】

【表 3】

表 3

実施例	Temp. ¹ (°C)	WHSV ² (ml/g/h)	メタン Conv. ³ (%)	エチレン Sel. ⁴ (%)	ベンゼン Sel. (%)	ナフタレン Sel. (%)
16	750	1600	3.0	72	12	16
17	850	2200	5.3	64	21	15
18	900	3600	7.1	53	24	23
19	950	5100	7.9	47	25	28
20	980	8400	15.5	45	23	32

40

¹Temp. は温度を意味する；²WHSV は重量時間当たりの空間速度を意味する；³Conv. は変換率を意味する；⁴Sel. は選択性を意味する。

【0087】

実施例 21

触媒調製法の実施例 6 により調製された 0.5 重量% Ca-0.3 重量% Zn@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 1000℃ まで 10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの

50

空間速度 (WHSV) は 10000 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：31% のメタン変換率、52.1% 及び 5.7 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、21.3% 及び 0.8 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、26.4% 及び 0.6 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、並びに 28 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0088】

実施例 22

触媒調製法の実施例 9 により調製された 0.5 重量% Ca-0.3 重量% Co@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃ まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガス (10 容量% CH₄、5 容量% N₂ 及び 85 容量% He) の重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：7.1% のメタン変換率、51.3% 及び 0.1 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、14.3% 及び 0.01 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、7.4% 及び 0.003 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、26.6% のコーク選択性、並びに 0.5 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0089】

実施例 23

触媒調製法の実施例 6 により調製された 0.5 重量% Ca-0.6 重量% Co@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃ まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガス (88 容量% CH₄、2 容量% CO、8 容量% N₂ 及び 2 容量% He) の重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：8.5% のメタン変換率、40.4% 及び 0.8 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、25.6% 及び 0.2 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、31.4% 及び 0.1 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、0.4% のコーク選択性、並びに 5.5 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0090】

実施例 24

触媒調製法の実施例 9 により調製された 0.2 重量% Mg-0.3 重量% Zn@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分) により 20 分間パージした。Ar の一定流量を維持しながら、この反応器を室温から 950℃ まで 10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガス (5.4 容量% CH₃OH、85 容量% CH₄ 及び 9.6 容量% N₂) の重量時間当たりの空間速度 (WHSV) は 4840 ml/g/時に調整した。WHSV を 20 分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：6% のメタン変換率、64.5% 及び 0.9 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、15.1% 及び 0.07 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、8.9% 及び 0.02 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、3.6% 及び 0.05 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエタン選択性、7.8% のコーク選択性、並びに 9.3 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0091】

実施例 25

触媒調製法の実施例 9 により調製された 0.5 重量% Ca-0.3 重量% Co@SiOC_{0.5} 触媒 0.75 g を固定床反応器に添加し、そして次に Ar ガス (25 ml/分

により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガス(5.4容量% CH₃OH、85容量% CH₄及び9.6容量% N₂)の重量時間当たりの空間速度(WHSV)は10000ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 22%のメタン変換率、60.9%及び6.6μmol/g触媒/秒のエチレン選択性及びエチレン生成速度、14.3%及び0.5μmol/g触媒/秒のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、7.6%及び0.2μmol/g触媒/秒のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、2.3%及び0.3μmol/g触媒/秒のエタン選択性、14.1%のコーク選択性、並びに39μmol/g触媒/秒の水素生成速度。

10

【0092】

実施例26

触媒調製法の実施例6により調製された0.5重量% Mn-1.1重量% Fe@SiOC_{0.5}触媒0.75gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガス(5容量% CO₂、85容量% CH₄及び10容量% N₂)の重量時間当たりの空間速度(WHSV)は4840ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 8.3%のメタン変換率、42.2%及び0.8μmol/g触媒/秒のエチレン選択性及びエチレン生成速度、25.3%及び0.2μmol/g触媒/秒のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、23.6%及び0.1μmol/g触媒/秒のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、3.2%及び0.06μmol/g触媒/秒のエタン選択性、7.1%のコーク選択性、並びに2.0μmol/g触媒/秒の水素生成速度。

20

【0093】

実施例27

触媒調製法の実施例5(Co(NO₃)₂・6H₂O及びCa(NO₃)₂・4H₂OをKNO₃及びFe(NO₃)₃・9H₂Oで置換)により調製された0.2重量% K-0.6重量% Fe@SiO₂触媒0.5gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度(WHSV)は10800ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 9.8%のメタン変換率、43%のエチレン選択性、25%のベンゼン選択性、27%のナフタレン選択性、2%のエタン選択性、及び3%のコーク選択性。

30

【0094】

実施例28

触媒調製法の実施例6(Co(NO₃)₂・6H₂O及びCa(NO₃)₂・4H₂OをKNO₃及びPb(NO₃)₂で置換)により調製された0.1重量% K-0.6重量% Pb@SiOC_{0.5}触媒0.65gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度(WHSV)は10800ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 7.4%のメタン変換率、47%のエチレン選択性、23%のベンゼン選択性、28%のナフタレン選択性、及び2%のエタン選択性。

40

【0095】

実施例29

触媒調製法の実施例5(Co(NO₃)₂・6H₂O及びCa(NO₃)₂・4H₂OをKNO₃及びチタン酸テトラブチルで置換)により調製された0.1重量% K-0.

50

6重量% Ti@SiO_2 触媒0.65gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度(WHSV)は10800ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：7.4%のメタン変換率、47%のエチレン選択性、23%のベンゼン選択性、28%のナフタレン選択性、及び2%のエタン選択性。

【0096】

実施例30

触媒調製法の実施例5($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で置換)により調製された0.1重量% $\text{Mg}-0.6$ 重量% Ce@SiO_2 触媒0.65gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度(WHSV)は10800ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：10.2%のメタン変換率、49%のエチレン選択性、23%のベンゼン選択性、25%のナフタレン選択性、3%のエタン選択性、及び3%のコーク選択性。

【0097】

実施例31

触媒調製法の実施例5($\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ で置換)により調製された0.1重量% $\text{Mg}-0.3$ 重量% Sn@SiO_2 触媒0.65gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度(WHSV)は11200ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：6.2%のメタン変換率、43%のエチレン選択性、24%のベンゼン選択性、28%のナフタレン選択性、2%のエタン選択性、及び3%のコーク選択性。

【0098】

実施例32

触媒調製法の実施例5により調製された0.5重量% Fe@SiC 触媒0.75gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガスの重量時間当たりの空間速度(WHSV)は15200ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：12.5%のメタン変換率、44%のエチレン選択性、22%のベンゼン選択性、24%のナフタレン選択性、2%のエタン選択性、6%のコーク選択性、及び7.0 $\mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0099】

実施例33

触媒調製法の実施例9により調製された0.8重量% $\text{Ca}-1.1$ 重量% $\text{Fe@SiOC}_{0.5}$ 触媒0.75gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガス(5.0容量% H_2O 、85.5容量% CH_4 及び9.5容量% N_2)の重量時間当たりの空間速度(WHSV)は10000ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった：12.1%のメ

10

20

30

40

50

タン変換率、34.7%及び $1.2 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、25.6%及び $0.3 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、25.1%及び $0.2 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、2.4%及び $0.08 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエタン選択性、5.3%のCO選択性、並びに $12 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0100】

実施例34

触媒調製法の実施例11により調製された0.5重量% Ca-0.5重量% Co@Si₃N₄触媒0.75gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムする。次に供給ガス(90容量% CH₄及び10容量% N₂)の重量時間当たりの空間速度(WHSV)は5000ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 14%のメタン変換率、40.1%及び $1.3 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、22.3%及び $0.3 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、26.2%及び $0.2 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、11.4%のコーク選択性、並びに $8 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0101】

実施例35

触媒調製法の実施例12により調製された0.5重量% Co@SiOC_{0.35}N_{0.2}触媒0.75gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガス(90容量% CH₄及び10容量% N₂)の重量時間当たりの空間速度(WHSV)は4840ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 16.2%のメタン変換率、46%及び $1.4 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のエチレン選択性及びエチレン生成速度、27.5%及び $0.35 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のベンゼン選択性及びベンゼン生成速度、26.5%及び $0.3 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ のナフタレン選択性及びナフタレン生成速度、並びに $8 \mu\text{mol/g}_{\text{触媒}}/\text{秒}$ の水素生成速度。

【0102】

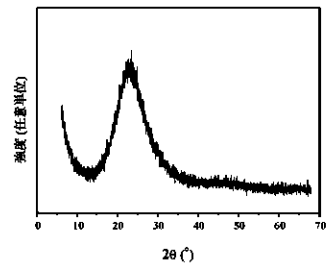
実施例36

触媒調製法の実施例13により調製された0.5重量% Co/SiO₂触媒0.75gを固定床反応器に添加し、そして次にArガス(25ml/分)により20分間パージした。Arの一定流量を維持しながら、この反応器を室温から950℃まで10℃/分の加熱速度でプログラムした。次に供給ガス(90容量% CH₄及び10容量% N₂)の重量時間当たりの空間速度(WHSV)は4840ml/g/時に調整した。WHSVを20分保持後、反応結果はオンラインクロマトグラフィーにより分析した。結果は以下のとおりであった: 18.5%のメタン変換率、<3%のエチレン選択性、<1%のベンゼン選択性及びナフタレン選択性、並びに>96%のコーク選択性。

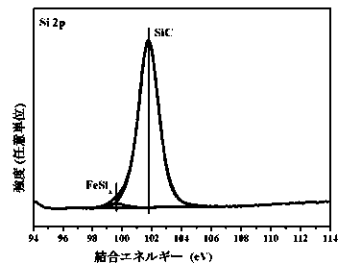
【0103】

要約すると、固定床反応器において直面する条件下で(即ち、反応温度: 750~1200℃; 反応圧力: 大気圧; 供給ガスの重量時間当たりの空間速度: 1000~3000ml/g/時; 及び固定床)、メタンの変換率は、8~50%である。オレフィンの選択性は、30~90%である。そして芳香族化合物の選択性は、10~70%である。コークス化はない。この反応プロセスは、触媒の長寿命(>100時間)、高温下レドックス及び熱水特性の高安定性、目的生成物の高選択性、コーク沈着ゼロ、生成物の容易な分離、良好な再現性、安全かつ確実な稼働など(これらは全て、産業上の利用には非常に望ましい)を包含する、多くの利点を有する。

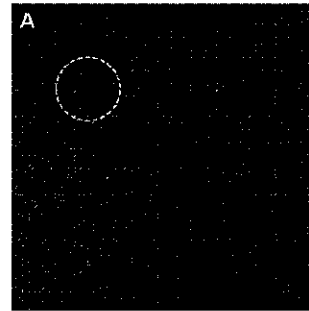
【図 1】



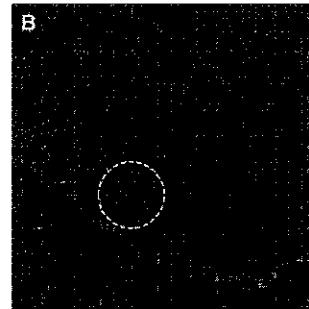
【図 2】



【図 3 A】



【図 3 B】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.		F I		
B 0 1 J	23/835	(2006. 01)	B 0 1 J	23/835 M
B 0 1 J	27/224	(2006. 01)	B 0 1 J	27/224 M
B 0 1 J	27/24	(2006. 01)	B 0 1 J	27/24 M
B 0 1 J	37/03	(2006. 01)	B 0 1 J	37/03 Z
B 0 1 J	37/08	(2006. 01)	B 0 1 J	37/08
B 0 1 J	37/34	(2006. 01)	B 0 1 J	37/34
B 0 1 J	37/02	(2006. 01)	B 0 1 J	37/02 1 0 1 Z
C 0 7 C	11/04	(2006. 01)	B 0 1 J	37/02 3 0 1 P
C 0 7 C	15/04	(2006. 01)	B 0 1 J	37/02 3 0 1 M
C 0 7 C	15/24	(2006. 01)	C 0 7 C	11/04
C 0 7 B	61/00	(2006. 01)	C 0 7 C	15/04
			C 0 7 C	15/24
			C 0 7 B	61/00 3 0 0

(74)代理人 100116528
弁理士 三宅 俊男

(74)代理人 100146031
弁理士 柴田 明夫

(74)代理人 100145104
弁理士 膝館 祥治

(74)代理人 100122736
弁理士 小國 泰弘

(74)代理人 100122747
弁理士 田中 洋子

(74)代理人 100132540
弁理士 生川 芳徳

(72)発明者 パオ, シンホ
中華人民共和国、リャオニン 1 1 6 0 2 3、ダーリエン、チョンシャン・ロード 4 5 7

(72)発明者 グオ, シャオグアン
中華人民共和国、リャオニン 1 1 6 0 2 3、ダーリエン、チョンシャン・ロード 4 5 7

(72)発明者 ファン, グアンソフン
中華人民共和国、リャオニン 1 1 6 0 2 3、ダーリエン、チョンシャン・ロード 4 5 7

(72)発明者 ドン, ドーフィ
中華人民共和国、リャオニン 1 1 6 0 2 3、ダーリエン、チョンシャン・ロード 4 5 7

(72)発明者 マ, ハオ
中華人民共和国、リャオニン 1 1 6 0 2 3、ダーリエン、チョンシャン・ロード 4 5 7

(72)発明者 タン, ダリ
中華人民共和国、リャオニン 1 1 6 0 2 3、ダーリエン、チョンシャン・ロード 4 5 7

審査官 村守 宏文

(56)参考文献 特表2003-510179 (JP, A)

特開2006-249065 (JP, A)

特開昭63-099025 (JP, A)

特表2009-528968 (JP, A)

国際公開第2012/162526 (WO, A1)

Rival, Olivier et al., Oxygen-free methane aromatization in a catalytic membrane react

or, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2001年, vol.40 no.10, pp.2212-2219

Anggoro, D. D. et al., Methane to liquid fuels over metal loaded HZSM-5 catalyst, Journal of Sustainable Energy & Environment, 2011年, vol.2, pp.57-59

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C

B01J

CAPLUS/REGISTRY (STN)