(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2013-537847
(P2013-537847A)
(43)公表日　平成25年10月7日(2013.10.7)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 37/00	***(2006.01)***	B01J	37/00	Z	4D048
B01J 35/04	***(2006.01)***	B01J	35/04	331B	4G169
B01D 53/86	***(2006.01)***	B01D	53/36	E	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2013-527680 (P2013-527680)
(86)(22)出願日　平成23年8月22日 (2011.8.22)
(85)翻訳文提出日　平成25年5月7日 (2013.5.7)
(86)国際出願番号　PCT/GB2011/051582
(87)国際公開番号　WO2012/032325
(87)国際公開日　平成24年3月15日 (2012.3.15)
(31)優先権主張番号　1014950.8
(32)優先日　平成22年9月8日 (2010.9.8)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

(71)出願人　590004718
ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
ＪＯＨＮＳＯＮ　ＭＡＴＴＨＥＹ　ＰＵＢＬＩＣ　ＬＩＭＩＴＥＤ　ＣＯＭＰＡＮＹ
イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、２５、フィフス、フロア
(74)代理人　100109726
弁理士　園田　吉隆
(74)代理人　100101199
弁理士　小林　義教
(72)発明者　クープランド，　ダンカン　ロイ
イギリス国　ハイ　ワイクーム　バッキンガムシャー　エイチピー１１　１イーエー，　ワーレン　ウッド　ドライブ　６８
最終頁に続く

(54)【発明の名称】触媒製造方法

(57)【要約】
添加剤層法を使用する触媒の製造方法であって、（ｉ）粉末化触媒又は触媒担体材料の層を形成し、（ｉｉ）予め定められたパターンに従って上記層中の粉末を結合又は融合させ、（ｉｉｉ）（ｉ）及び（ｉｉ）を繰り返して何層も重ねて成形ユニットを形成し、（ｉｖ）場合によっては上記成形ユニットに触媒材料を適用する工程を含む方法。

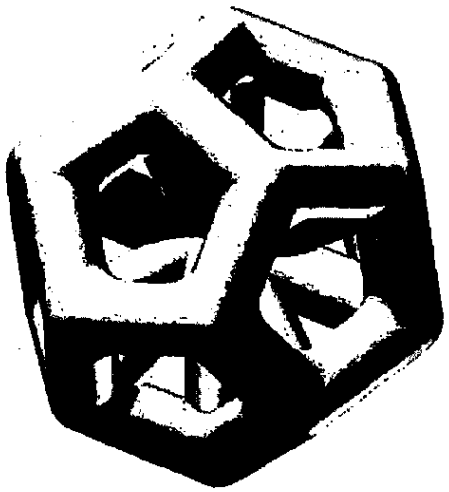


Figure 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
添加剤層法を使用する触媒の製造方法であって、
（ｉ）粉末化触媒又は触媒担体材料の層を形成し、
（ｉｉ）予め定められたパターンに従って上記層中の粉末を結合又は融合させ、
（ｉｉｉ）（ｉ）及び（ｉｉ）を繰り返して何層も重ねて成形ユニットを形成し、
（ｉｖ）場合によっては上記成形ユニットに触媒材料を適用する
ことを含む方法。
【請求項２】
粉末化材料が触媒粉末である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
触媒粉末が金属粉末又は粉末化金属化合物を含む請求項２に記載の方法。
【請求項４】
触媒粉末が、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｗ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ、又はＣｅからなる群から選択される金属を含む一又は複数の金属又は金属化合物を含む請求項２又は請求項３に記載の方法。
【請求項５】
触媒粉末が、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｒｕ又はＲｅの一又は複数を含む、貴金属触媒粉末を含む請求項２から４の何れか一項に記載の方法。
【請求項６】
触媒粉末が、金属酸化物、金属水素化物、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩又はその混合物から選択される遷移金属化合物を含む請求項２から４の何れか一項に記載の方法。
【請求項７】
遷移金属酸化物が単一の又は混合された金属酸化物か又は二以上の遷移金属酸化物を含む組成物を含む請求項６に記載の方法。
【請求項８】
触媒粉末が一又は複数の不活性材料を更に含む請求項２から７の何れか一項に記載の方法。
【請求項９】
不活性材料が、アルミナ、シリカ、窒化珪素、炭化珪素、炭素及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
触媒粉末がゼオライトを含む請求項２に記載の方法。
【請求項１１】
粉末化材料が触媒担体粉末であり、上記成形ユニットに触媒材料を適用することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
触媒担体粉末が一又は複数の不活性材料を含む請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
不活性材料が、アルミナ、シリカ、窒化珪素、炭化珪素、炭素及びそれらの混合物からなる群から選択される請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
触媒担体粉末が、一又は複数の金属酸化物、金属水素化物、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩又はそれらの混合物から選択される、ランタニド金属化合物及びアクチニド金属化合物を含む一又は複数の遷移金属化合物を含む請求項１１から１３の何れか一項に記載の方法。
【請求項１５】
遷移金属化合物が単一又は混合された金属酸化物か又は二以上の遷移金属酸化物を含む

組成物を含む請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
触媒担体粉末がアルミナ、金属アルミネート、シリカ、アルミノ-シリケート、チタニア、ジルコニア、亜鉛酸化物、又はそれらの混合物を含む請求項１２から１５の何れか一項に記載の方法。
【請求項１７】
触媒担体粉末が金属粉末を含む請求項１１に記載の方法。
【請求項１８】
金属粉末が貴金属粉末又は非貴金属粉末を含む請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】
非貴金属粉末がフェライト合金又は鋼を含む請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
触媒担体粉末がゼオライトを含む請求項１１に記載の方法。
【請求項２１】
成形ユニットに適用される触媒材料が金属、金属化合物又はゼオライトを含む請求項１１から２０の何れか一項に記載の方法。
【請求項２２】
金属が成形ユニットに金属蒸着によって適用される請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
金属、金属化合物又はゼオライトが、金属、金属化合物又はゼオライトの溶液又は分散体から成形ユニットに適用される請求項２１に記載の方法。
【請求項２４】
金属又は金属化合物が、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｗ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ、又はＣｅからなる群から選択される一又は複数の金属を含む請求項２２又は請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
粉末化材料が１から２００マイクロメートルの平均粒径D_{50}を有する請求項１から２４の何れか一項に記載の方法。
【請求項２６】
添加剤層法が３Ｄプリンティング、ステレオリソグラフィー又はレーザ焼結法を含む請求項１から２５の何れか一項に記載の方法。
【請求項２７】
各層の粉末がレーザーによって融合される請求項１から２６の何れか一項に記載の方法。
【請求項２８】
各層の粉末がバインダーと共に結合される請求項１から２７の何れか一項に記載の方法。
【請求項２９】
バインダーが無機バインダー又は有機バインダーである請求項２８に記載の方法。
【請求項３０】
得られる成形ユニットの細孔度を制御するために触媒粉末又はバインダー中にバーンアウト添加剤が含まれる請求項２８又は請求項２９に記載の方法。
【請求項３１】
成形ユニットが加熱工程に供される請求項１から３０の何れか一項に記載の方法。
【請求項３２】
一又は複数の還元性金属化合物を含む成形ユニットが還元工程に供される請求項１から３１の何れか一項に記載の方法。
【請求項３３】
還元工程が、成形ユニットを１５０～８００℃の温度範囲の水素含有ガス流に曝露する

ことによって実施される請求項３３に記載の方法。
【請求項３４】
成形ユニット中の還元された金属が、酸素含有ガス流への成形ユニットの制御された曝露によって不動態化されて、上記還元金属上に不動態化層が形成される請求項３３に記載の方法。
【請求項３５】
成形ユニットが、内部に複数の内部強化ロッドを有しうる空隙空間を含むワイヤフレーム構造又は骨格フレームワークである請求項１から３４の何れか一項に記載の方法。
【請求項３６】
請求項１から３５の何れか一項に記載の方法によって得られた触媒。
【請求項３７】
請求項３６に記載の又は請求項１から３５の何れか一項に記載の方法に従って調製された触媒を使用する方法であって、反応物混合物を触媒成形ユニットに触媒反応又は収着を行わしめる条件下で接触させることを含む方法。
【請求項３８】
水素化脱硫を含む水素化処理、水素化、プレリフォーミング、接触スチームリフォーミング、オートサーマルリフォーミング及び二次リフォーミングを含むスチームリフォーミング及び鉄の直接還元に使用されるリフォーミングプロセス、接触部分酸化、等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中間温度シフト、中温シフト及び高温シフト反応を含む水性ガスシフト、メタン化合成、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素合成、メタノール合成、アンモニア合成、アンモニア酸化及び亜酸化窒素分解反応、又は内燃機関又は発電所排気ガスの選択的酸化又は還元反応から選択される触媒反応を含む請求項３７に記載の方法。
【請求項３９】
汚染ガス又は液体流体流からの水銀及びヒ素等の重金属又は硫黄化合物、又は内燃機関又は発電所の排気ガスからのパティキュレートマターの回収から選択される収着を含む請求項３７に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は添加剤層製造法による触媒の製造に関する。
【背景技術】
【０００２】
不均一系触媒は、典型的には、粉末化された触媒金属化合物をペレット化し、押出し又は造粒した後、か焼及び／又は場合によっては還元段階を経て、製造される。あるいは、触媒的に不活性な材料をペレット化又は押出することによって形成される触媒担体に、触媒化合物の溶液が含浸させられ、か焼及び還元段階の前に乾燥されうる。ペレット化、押出及び造粒法は効果的ではあるが、提供される触媒の幾何構造及び物性の多様性が制限される。
【０００３】
添加剤層製造法（Additive layer manufacturing：ＡＬＭ）は、粉末化材料の二次元層が逐次的に積層され、融合又は結合されて、三次元の固体物品を形成する技術である。その技術は航空宇宙及び医療分野において使用される金属及びセラミック部品の製造のために開発されたものである。
【０００４】
我々は、ＡＬＭが従来の成形法ではできなかった複雑な幾何構造と性質を持つ触媒構造をつくり出す可能性をもたらすことを知見した。
【発明の開示】
【０００５】
従って、本発明は、添加剤層法を使用する触媒の製造方法であって、

（ｉ）粉末化触媒又は触媒担体材料の層を形成し、
（ｉｉ）予め定められたパターンに従って上記層中の粉末を結合又は融合させ、
（ｉｉｉ）（ｉ）及び（ｉｉ）を繰り返して何層も重ねて成形ユニットを形成し、
（ｉｖ）場合によっては上記成形ユニットに触媒材料を適用する
工程を含む方法を提供する。

【０００６】

本発明は更に上記方法によって得ることができる触媒と触媒反応での該触媒の使用を提供する。

【０００７】

ＡＬＭ法は、改善された体積に対する幾何表面積比（geometric surface area to volume ratio）、低い体積に対する質量比、制御された細孔幾何形状、制御された気体／流体流路、制御された気体／流体乱流、制御された気体／流体滞留時間、向上した充填、制御された熱質量、制御された熱移動、制御された熱消失、及び高い転換効率及び良好な触媒選択性を含む触媒性能及び新しい範囲の設計選択肢において大きな改善をもたらす。

【０００８】

レイヤー製造法、構成的製造法、生成的製造法、直接的デジタル製造法、自由形状製作法、固体自由形状製作法又はファビング（fabbing）としても知られているＡＬＭ法は既知の技術を使用して触媒設計に応用することができる。全ての場合、ＡＬＭ法は、３Ｄ形状の単純なメッシュ描写であるいわゆる「ＳＴＬファイル」として成形ユニットの設計を可能にする一般的な３Ｄ設計コンピュータパッケージによって可能になる。ＳＴＬファイルは、製造プロセスのベースである複数の二次元層に設計ソフトウェアを使用して分けられる。二次元パターンを読み取る製造装置は、ついで２Ｄスライスに対応して粉末材料の層を連続的に付着させる。成形ユニットが構造的一体性を有しているためには、粉末材料は層が付着されるに応じて互いに結合され又は融合される。層付着及び結合又は融合のプロセスは堅牢な成形ユニットが作製されるまで繰り返される。未結合又は未融合の粉末は、例えば重力又はブロー操作によって成形ユニットから直ぐに分離される。

【０００９】

多くのＡＬＭ結合及び融合体製造技術が利用でき、特に３Ｄプリンティング及びレーザー焼結法である。しかしながら、該技術の何れもを使用することができる。

【００１０】

レーザー焼結法では、該方法は３つの工程を含み、最初に粉末材料の薄層がブレード、ローラー又は移動ホッパーを使用して基板に適用される。層厚は制御される。レーザー照射が二次元で印加され、層が融合される。レーザー位置は、所望のパターンに従って、例えば検流計ミラーを使用して制御される。層が融合された後、層が上に形成されているプレートが一層の厚み分下方に移動させられ、融合層上が新しい粉末層で隠される。該手順が繰り返され、よって三次元の成形ユニットが製造される。形状が形成された後、未融合の粉末が単に重力によって又はそれを吹き飛ばすことにより、成型ユニットから分離させられる。

【００１１】

直接的レーザー焼結では、固体ファイバーレーザーを使用して上昇した温度でのプロセスが実施される。そのようなシステムは、例えば国際公開第２００５００２７６４号に記載されているようにＰｈｅｎｉｘ Ｓｙｓｔｅｍｓから市販されている。

【００１２】

代替アプローチは、高分子コーティングと共に粉末材料を又は粉末材料と高分子バインダーを含む組成物を使用することである。この場合、レーザーがバインダーを溶融させるように作用する。この技術は、レーザー出力が融合法レーザーよりもかなり低い場合があるという利点を有している。高分子コーティング技術はＥＯＳ ＧｍｂＨから商業的に入手できる。

【００１３】

ステレオリソグラフィーとして知られている更なる代替法は、ＵＶレーザーを使用する

光重合によってそれが層中において「硬化」される場合にバインダーとして作用するモノマー中の分散物として粉末を使用する。粉末材料はモノマー中に約６０体積％までであり得る。この方法を実施するために適切な装置はＣｅｒａｍｐｉｌｏｔから市販されている。

【００１４】

これらの方法では、特に後者を除くが、成形ユニットが続く加熱処理に供せられる場合があり、この加熱処理は高分子バインダーを燃焼させて除去するため、及び／又はその強度のような成形ユニットの物理化学的特性を変化させるために実施される場合がある。

【００１５】

レーザー焼結法又はステレオリソグラフィーに対する代替法として、ＡＬＭ法は、続く加熱を伴うか又は伴わないで粉末化材料上にバインダーをプリントすることに基づく。一般に、この方法は、液体バインダー層を噴霧して粒子を一緒に保持するために複数のアレイインクジェットプリンターヘッドを使用する。支持体プレートは過去のものと同じようにして下方に移動し、再び該手順が繰り返され、前のように成形ユニットが構築される。この場合の層は０．０２から５．０ｍｍ厚の範囲であり得る。続く加熱処理が、バインダーを除去するために通常適用される。この方法を実施するために適切な装置は米国ではＺ-Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから市販されている。

【００１６】

ＡＬＭ法によって製造される触媒成形ユニットは断面サイズが１－５０ｍｍの範囲の粒子状であり得、又は成形ユニットは断面が１００－１０００ｍｍの範囲のモノリス、例えばハニカムの形態でありうる。粒子状の成形ユニット又はモノリス成形ユニットのアスペクト比、つまり長さ／幅は０．５から５の範囲であり得る。

【００１７】

ＡＬＭ法を使用して製作されうる触媒成形ユニットの幾何構造には殆ど制限はない。複雑さは、骨格フレーム及び格子又はレース品構造から複数の特徴を持ちファセット面のある堅牢な構造までの範囲でありうる。例えば、成形ユニットは、内部に空間を含むワイヤフレーム又は骨格フレームワーク構造の形態であり得、あるいは成形ユニットは任意の形態のハニカム又は中実のユニット、例えばドーム状端部、複数の突出部（ローブ）及び／又は貫通孔を伴って構成されうるシリンダーでありうる。

【００１８】

骨格フレームワーク構造が好ましく、三角形、四角形、五角形又は他の多角形形状の３又はそれ以上の開口面を有しうる。よって、得られた構造は四面体、五面体（ピラミッド形）六面体（立方体又は正四角反柱）、七面体、八面体、九面体、十面体、十二面体、正二十面体等でありうる。骨格構造はまた外部ロッドによって連結されて二次元又は三次元構造をつくり出してもよい。

好ましくは、成形ユニットは、断面が円形、楕円形又は多角形、例えば三角形、正方形、長方形又は六角形であってもよい一又は複数の貫通孔を有する。貫通孔は成形ユニットの長軸に対して、平行に走る二以上の貫通孔、又は様々な角度で成形ユニットを貫通して走る非平行の孔を含みうる。一般的なペレット化及び押出技術を使用すると現在はできない、湾曲した貫通孔もまたＡＬＭ法を使用して作製することができる。

【００１９】

成形ユニットは触媒材料から製造することができ、あるいは非触媒担体材料から製造し、触媒材料でコーティングされて、触媒が提供されうる。一を越える触媒材料を単一又は複数回の適用で担体に適用することができる。所望される場合は、触媒材料から調製される成形ユニットは同じ又は異なった触媒材料で更にコートされうる。

【００２０】

一実施態様では、粉末化材料は触媒粉末である。触媒粉末は金属粉末又は粉末化金属化合物を含みうる。好ましくは、触媒粉末は、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｗ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ、又は

Ｃｅからなる群から選択される金属を含む一又は複数の金属又は金属化合物を含む。
触媒が金属粉末である場合、好ましくは金属粉末は、場合によっては一又は複数の遷移金属と混合されて、例えばＰｔ、Ｐｄ、Ｉｒ、Ｒｕ、Ｒｅの一又は複数を含む貴金属触媒粉末を含む。

【００２１】
触媒粉末が粉末化金属化合物ある場合、好ましくは、触媒粉末は、ランタニド金属化合物及びアクチニド金属化合物を含む一又は複数の遷移金属化合物を含む。遷移金属化合物は、金属酸化物、金属水素化物、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩又はそれらの混合物でありうる。遷移金属は単一又は混合された金属酸化物、例えばスピネル又は灰チタン石（ペロブスカイト）か又は二以上の遷移金属酸化物を含む組成物を含みうる。

【００２２】
触媒粉末は、アルミナ、シリカ、窒化珪素、炭化珪素、炭素及びそれらの混合物のような一又は複数の粉末化不活性材料を含みうる。菫青石（コーディエライト）のようなセラミックスがまた存在してもよい。
あるいは、触媒粉末はゼオライトを含みうる。

【００２３】
別の実施態様では、粉末化材料は触媒担体粉末であり、該方法は、触媒材料を上記成形ユニットに塗布することを含む。触媒担体粉末は、アルミナ、シリカ、窒化珪素、炭化珪素、炭素及びそれらの混合物のような一又は複数の不活性材料を含みうる。一般的なセラミック触媒担体もまた使用されうる。触媒担体粉末は、金属酸化物、金属水素化物、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩又はそれらの混合物から選択されるランタニド金属化合物及びアクチニド金属化合物を含む一又は複数の遷移金属化合物をまた含みうる。遷移金属化合物は二以上の遷移金属酸化物を含む単一又は混合された金属酸化物を含みうる。好ましくは、触媒担体粉末は、アルミナ、金属アルミネート、シリカ、アルミノ-シリケート、チタニア、ジルコニア、亜鉛酸化物、又はそれらの混合物を含む。

【００２４】
あるいは、触媒担体粉末は金属粉末、例えば貴金属粉末又は非貴金属粉末、例えばフェライト合金又は鋼粉末でありうる。
あるいは、触媒担体粉末はゼオライトを含みうる。
成形ユニットに塗布される触媒材料は金属、金属化合物又はゼオライトを含みうる。

【００２５】
触媒材料は金属蒸着によって成形ユニットに適用されうる。あるいは、金属、金属化合物又はゼオライトは、金属、金属化合物又はゼオライトの溶液又は分散物から成形ユニットに塗布されうる。溶液からの塗布に特に適した金属化合物は水溶性塩、例えば金属硝酸塩、金属酢酸塩、ギ酸塩又はシュウ酸塩である。

【００２６】
成形触媒担体ユニットに塗布されうる金属又は金属化合物は好ましくはＮａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｗ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ、又はＣｅからなる群から選択される一又は複数の金属を含む。

【００２７】
ＡＬＭ法は粉末化材料を利用する。材料は粉末として形成することができ、又は材料は様々な技術、例えば噴霧乾燥法を使用して粉末に転換させることができる。噴霧乾燥は、異なった粉末材料の混合物を製造することができ、又はバインダー材料を適用し又は自由流動性粉末を調製することができるという利点を有している。

【００２８】
如何にして粉末化材料が調製されようとも、粉末化材料は好ましくは１から２００マイクロメートルの粒径D_{50}を有する。

【００２９】
添加剤層製造法は好ましくは３Ｄプリンティング又はレーザー焼結技術を含む。よって

、一実施態様では、各層中の粉末はレーザーによって融合される。他の実施態様では、各層中の粉末は、アルミン酸カルシウムセメントのような無機バインダー又はフェノール性ポリマーセルロース、ガム又はポリサッカライドバインダーのような有機バインダーでありうるバインダーを用いて互いに結合される。

バーンアウト添加剤を触媒粉末又はバインダーに含めて、得られる成形ユニットの孔隙率を制御してもよい。

【００３０】

どんな方法で成形ユニットが形成されようとも、バインダー又は細孔改変（pore-modifying）材料のような有機材料を燃え尽きさせ、及び／又は物理化学的性質を改変し、例えば非酸化物金属化合物を対応する金属酸化物に転換させ、及び／又は粉末化材料を融合させるために実施されうる次の加熱工程に供することが望ましい場合がある。加熱工程は３００から１４００℃、好ましくは５００から１２００℃の範囲の最大温度で実施されうる。

【００３１】

成形ユニットが一又は複数の還元性金属化合物を含む場合、成形ユニットに金属化合物を対応する金属に転換させる還元工程を施してもよい。これは、先の加熱工程を行わないで成形ユニットに対して直接実施してもよいし、又は加熱工程後に実施して、還元性金属酸化物を対応する金属に転換させてもよい。還元は、成形ユニットを１５０から８００℃、好ましくは１５０から６００℃の範囲の温度の水素含有ガス流に曝露することによって達成されうる。

【００３２】

還元された金属を含む触媒は自然発火性である場合があり、よって成形ユニット中の還元された金属を、成形ユニットを酸素含有ガスに制御下で曝露することによって不動態化させ、上記還元金属に不動態化層を形成することが望ましい。

【００３３】

本発明はＡＬＭ法を使用して調製される触媒を含む。

ＡＬＭ法を使用して調製される触媒は、反応物質混合物が触媒反応を行わしめる条件下で触媒成形ユニットと接触させる。あるいは、成形ユニットが収着プロセスにおいて使用され、液体又は気体でありうるプロセス流体から物質を触媒的に除去されうる。

【００３４】

触媒化反応は、水素化処理（hydroprocessing）、例えば水素化脱硫、水素化（hydrogenation）、スチームリフォーミング、例えば プレリフォーミング、接触スチームリフォーミング、オートサーマルリフォーミング及び二次リフォーミング及び鉄の直接還元に使用されるリフォーミングプロセス、 接触部分酸化、水性ガスシフト、例えば等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中間温度シフト（intermediate temperature shift）、中温シフト（medium temperature shift）及び高温シフト反応、フィッシャー・トロプシュ反応によるメタン化合成、メタノール合成、アンモニア合成、アンモニア酸化及び亜酸化窒素分解反応、又は内燃機関又は発電所排気ガスの選択的酸化又は還元反応から選択されうる。

【００３５】

ＡＬＭ法はアンモニア酸化及びスチームリフォーミングのための粒状触媒、及び内燃機関エンジン又は発電所からの排気ガスの選択的酸化還元反応のためのモノリス触媒を製造するのに特に適している。

【００３６】

収着プロセスは、汚染ガス又は液体流体流からの水銀及びヒ素のような重金属又は硫黄化合物、又は内燃機関及び発電所の排気ガスからの粒状物質（パティキュレートマター）の回収から選択される収着でありうる。特に、該方法は触媒スートフィルターとして知られているハニカムタイプのモノリス構造を製造するために適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【００３７】

本発明は次の図面を参照して更に例証される。
【図１】本発明の方法によって得ることができるワイヤフレーム触媒構造を示す。
【図２】本発明の方法によって調製された図１の十二面体フレームワーク構造を持つレーザー焼結アルミナ触媒担体の画像である。
【図３】本発明の方法によって調製された四面体フレームワークの形態のか焼３Ｄプリントアルミノシリケート触媒担体の画像である。
【００３８】
図１及び２には、１２の内部「ロッド」で構造の中心に連結された１２の五角形の面を含む「ワイヤフレーム」触媒構造が示されている。このような構造は、一般的なペレット化、押出又は造粒法を使用して製造することはできない。
【００３９】
本発明は次の実施例を参照して更に例証される。
【実施例】
【００４０】
実施例１
図１に図示したワイヤフレームアンモニア酸化触媒を、市販のペレット化アンモニア酸化触媒と比較した。
図１に係る成形ユニットにおける有効面積はおよそ５４５ｍｍ^{2}である。形状体積はおよそ１３５ｍｍ^{3}である。充填体積はおよそ９０ｍｍ^{3}と推定される。
これを元にすると、同じ操作条件下で同じ変換効率が一般的なペレットの数の１５－１６％で得られうることが予想される。
【００４１】
実施例２
図２の１２面体フレーム構造を、Ｐｈｅｎｉｘ Ｓｙｓｔｅｍｓ ＰＸシリーズのレーザー焼結機を使用して調製した。およそ１０ミクロンの平均粒径の未変性アルミナ粉末を用い、レーザー溶融前にそれぞれの新粉末層を圧密化し、およそ１００ミクロンのステップを使用して、ビルドが達成された。３００Ｗのファイバーレーザーを使用し、標準的なソフトウェアによって駆動されるトラックに沿ってアルミナを溶融させた。ビルド完了時は部品は壊れやすく、粉末床から注意して取り除いた。強度の増強は約１８００℃までの温度でのビルド後焼結によって達成されうる。
【００４２】
実施例３
図３のアルミナ－シリカ１２面体形状の「３Ｄプリンティング」を、Ｚ－Ｃｏｒｐ ３Ｄプリンターと標準的な市販の結合媒を使用して達成した。中央値がおよそ３０ミクロンの粒径の粉末を、常套的な加工条件を使用して１００ミクロンステップでプリントした。製造した未焼結（green）構造体を、およそ8時間にわたってゆっくりした温度の立ち上がりとしておよそ１０００℃まで燃やし続け、結合剤を燃やして除去し、完全な状態を損ねないで部品を緻密化（収縮）させた。完了時に、十分に強く触媒コーティングに耐える多量の３Ｄ形状体が製造された。

【図１】

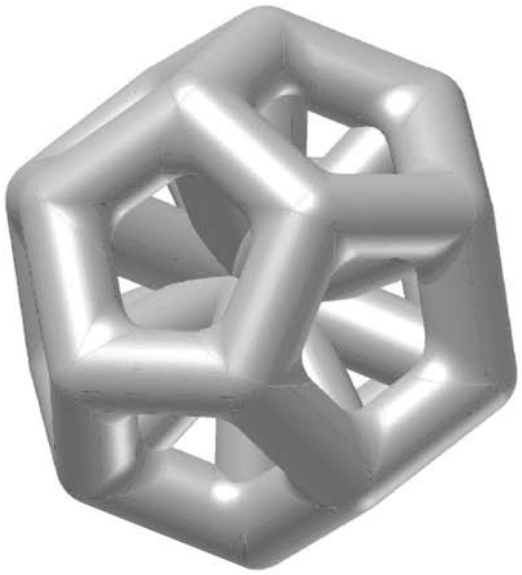


Figure 1

【図２】

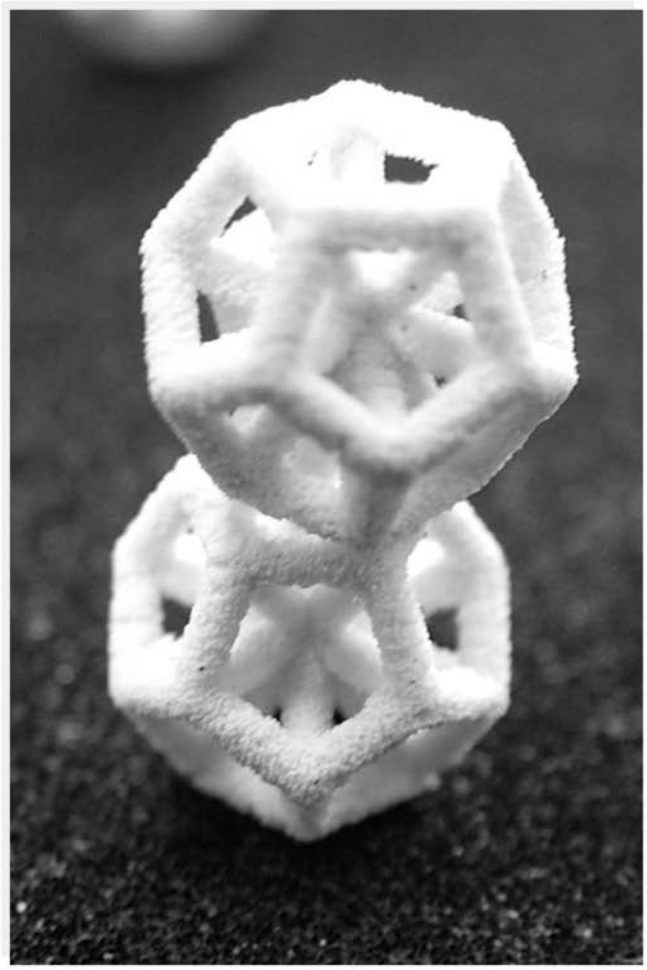


Figure 2

【図３】

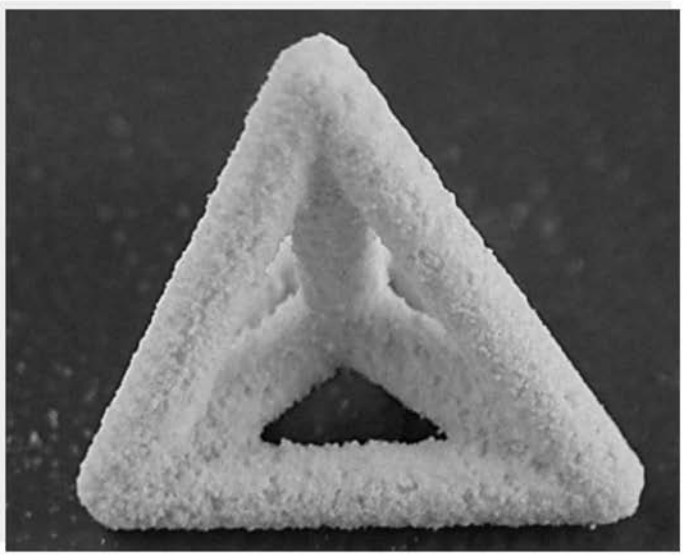


Figure 3

【手続補正書】
【提出日】平成25年5月8日(2013.5.8)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
添加剤層法を使用する断面サイズ範囲１－５０ｍｍでアスペクト比範囲０．５から５の粒子触媒の製造方法であって、
（ｉ）粉末化触媒又は触媒担体材料の層を形成し、
（ｉｉ）予め定められたパターンに従って上記層中の粉末を結合又は融合させ、
（ｉｉｉ）（ｉ）及び（ｉｉ）を繰り返して何層も重ねて成形ユニットを形成し、
（ｉｖ）場合によっては上記成形ユニットに触媒材料を適用する
ことを含む方法。
【請求項２】
粉末化材料が触媒粉末である請求項１に記載の方法。
【請求項３】
触媒粉末が、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｗ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ、又はＣｅからなる群から選択される金属を含む一又は複数の金属又は金属化合物を含む請求項２に記載の方法。
【請求項４】
粉末化材料が触媒担体粉末であり、上記成形ユニットに触媒材料を適用することを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
触媒担体粉末がアルミナ、金属-アルミネート、シリカ、アルミノ-シリケート、チタニア、ジルコニア、亜鉛酸化物、又はそれらの混合物を含む請求項４に記載の方法。
【請求項６】
成形ユニットに適用される触媒材料が金属、金属化合物又はゼオライトを含む請求項４又は請求項５に記載の方法。
【請求項７】
金属、金属化合物又はゼオライトが、金属、金属化合物又はゼオライトの溶液又は分散体から成形ユニットに適用される請求項６に記載の方法。
【請求項８】
金属又は金属化合物が、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｂａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｗ、Ｒｅ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｐｂ、又はＣｅからなる群から選択される一又は複数の金属を含む請求項７に記載の方法。
【請求項９】
添加剤層法が３Ｄプリンティング、ステレオリソグラフィー又はレーザー焼結法を含む請求項１から８の何れか一項に記載の方法。
【請求項１０】
各層の粉末がバインダーと共に結合される請求項１から９の何れか一項に記載の方法。
【請求項１１】
得られる成形ユニットの細孔度を制御するために触媒粉末又はバインダー中にバーンアウト添加剤が含まれる請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
成形ユニットが、内部に複数の内部強化ロッドを有しうる空隙空間を含むワイヤフレー

ム構造又は骨格フレームワークである請求項１から１１の何れか一項に記載の方法。
【請求項１３】
成形ユニットが貫通孔を有する中実ユニットである請求項１から１１の何れか一項に記載の方法。
【請求項１４】
請求項１から１３の何れか一項に記載の方法に従って調製された触媒を使用する方法であって、反応物混合物を触媒成形ユニットに触媒反応又は収着を行わしめる条件下で接触させることを含む方法。
【請求項１５】
水素化脱硫を含む水素化処理、水素化、プレリフォーミング、接触スチームリフォーミング、オートサーマルリフォーミング及び二次リフォーミングを含むスチームリフォーミング及び鉄の直接還元に使用されるリフォーミングプロセス、接触部分酸化、等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中間温度シフト、中温シフト及び高温シフト反応を含む水性ガスシフト、メタン化合成、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素合成、メタノール合成、アンモニア合成、アンモニア酸化及び亜酸化窒素分解反応、又は内燃機関又は発電所排気ガスの選択的酸化又は還元反応から選択される触媒反応を含むか、あるいは汚染ガス又は液体流体流からの水銀及びヒ素等の重金属又は硫黄化合物、又は内燃機関又は発電所の排気ガスからのパティキュレートマターの回収から選択される収着を含む請求項１４に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2011/051582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J35/02 B01J37/00 B22F3/105 B29C67/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J B22F B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/156316 A1 (SIEMENS AG [DE]; DOYE CHRISTIAN [DE]; PYRITZ SVEN [DE]; PYRITZ UWE [DE]) 30 December 2009 (2009-12-30) abstract; claims; figures	1-39
X	WO 2009/047141 A1 (BASF SE [DE]; KATASHANI-SHIRAZI NAWID [DE]; WLOKA VERONIKA [DE]; GERLI) 16 April 2009 (2009-04-16) abstract; claims; examples	1-39
X	EP 1 366 808 A2 (UNIV CLAUSTHAL TECH [DE]) 3 December 2003 (2003-12-03) claims; figures	1-39
X	EP 0 431 924 A2 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY [US]) 12 June 1991 (1991-06-12) abstract; claims	1-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 November 2011	29/11/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schoofs, Bart

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2011/051582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009156316 A1	30-12-2009	CN 102076456 A	25-05-2011
		DE 102008030186 A1	31-12-2009
		EP 2291260 A1	09-03-2011
		JP 2011525428 A	22-09-2011
		US 2011135840 A1	09-06-2011
		WO 2009156316 A1	30-12-2009
WO 2009047141 A1	16-04-2009	CA 2701851 A1	16-04-2009
		CN 101952023 A	19-01-2011
		EP 2200736 A1	30-06-2010
		JP 2011501691 A	13-01-2011
		US 2010222209 A1	02-09-2010
		WO 2009047141 A1	16-04-2009
EP 1366808 A2	03-12-2003	DE 10223796 C1	10-07-2003
		EP 1366808 A2	03-12-2003
		US 2003228432 A1	11-12-2003
EP 0431924 A2	12-06-1991	CA 2031562 A1	09-06-1991
		DE 69025147 D1	14-03-1996
		DE 69025147 T2	05-09-1996
		EP 0431924 A2	12-06-1991
		JP 2729110 B2	18-03-1998
		JP 6218712 A	09-08-1994
		US 5204055 A	20-04-1993
		US 5340656 A	23-08-1994
		US 5387380 A	07-02-1995

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM

Fターム(参考) 4D048 AA08 AB01 BA03X BA10X BA11Y BA41X BB02 BB09 BB12 CA02
CC57
4G169 AA01 AA08 BA01B BA07A BA13B BB04B CA02 CA03 CA07 DA05
EA19 EA20 EB07 EB11 EB12Y EB14X FA01 FB66