

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-523384
(P2024-523384A)

(43)公表日 令和6年6月28日(2024.6.28)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J 37/02 1 0 1 D	4 G 1 4 0
B 0 1 J 23/89 (2006.01)	B 0 1 J 23/89 M	4 G 1 6 9
C 0 1 B 3/38 (2006.01)	C 0 1 B 3/38	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全24頁)

(21)出願番号	特願2023-577782(P2023-577782)	(71)出願人	523470810 ネクストケム テック エス. ピー. エー. NEXTCHEM TECH S. P. A. イタリア、00156 ローマ、ヴィア ディ ヴァンニナ 88/94 Via di Vannina 88/9 4, 00156 Roma, Italy
(86)(22)出願日	令和4年6月14日(2022.6.14)	(74)代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(85)翻訳文提出日	令和6年2月13日(2024.2.13)	(74)代理人	100159385 弁理士 甲斐 伸二
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/066105	(74)代理人	100163407 弁理士 金子 裕輔
(87)国際公開番号	WO2022/263409	(74)代理人	100166936 弁理士 稲本 潔
(87)国際公開日	令和4年12月22日(2022.12.22)		
(31)優先権主張番号	102021000015473		
(32)優先日	令和3年6月14日(2021.6.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	イタリア(IT)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温の化学プロセスのための触媒の製造方法及び得られる触媒

(57)【要約】

担体上に析出した遷移金属からなる触媒種を含む触媒の製造方法であって、前記遷移金属の金属カルボニル又は他の有機金属錯体の溶液を担体と接触させるステップ、前記担体の表面で前記遷移金属の析出及び表面相互作用を行うステップ、及び少なくとも1種の熱処理の結果として前記金属カルボニル又は有機錯体を分解させるステップを含む方法。得られる触媒は、有利には、合成ガスの製造及び他の高温の工業的化学プロセスにおいて使用される。

【選択図】 図 1

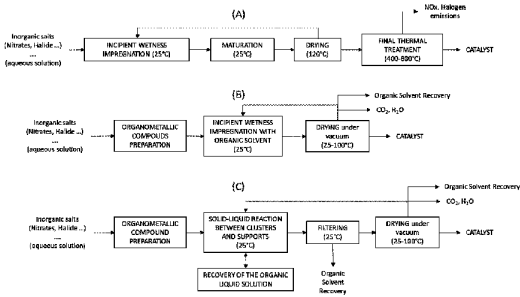


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体上に担持された、1又は2以上の遷移金属又は該遷移金属の化合物からなる触媒種を含む、化学プロセスのための触媒の製造方法であって、下記：

a)有機溶媒中の、前記触媒種を生成する前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を調製し、該溶液を前記担体と接触させること、ここで、前記有機金属化合物は金属-カルボニル及び前記遷移金属の有機配位子との錯体から選択され、前記担体は無機の酸化物、ニトリド、オキシニトリド、カーバイド、ホウ化物、及び酸化物構造がその表面に形成された金属化合物からなる群より選択され、

b)前記遷移金属の有機金属化合物の前記溶液を、化学吸着又は物理吸着プロセスで前記担体の表面に担持させること、

c)前記担体の表面に担持された、前記遷移金属の前記有機金属化合物の前記溶液中の前記有機溶媒を除去し、少なくとも1つの熱処理によって該担体の表面に残存する前記遷移金属の前記有機金属化合物を完全に又は部分的に分解することにより、前記遷移金属の1又は2以上の触媒種が前記担体上に担持されること、を含む製造方法。

10

【請求項 2】

前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を接触させる工程 a)が、該遷移金属の有機金属化合物の溶液中での前記担体のインシピエントウェットネス含浸からなるか又は前記溶液中への前記担体の分散であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を接触させる工程 a)が前記溶液中への前記担体の分散であり、前記遷移金属の有機金属化合物を少なくとも1種の熱処理で完全に又は部分的に分解する工程 c)の前に、前記担体を前記遷移金属の有機金属化合物の溶液から分離する工程を含むことを特徴とする先行請求項に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属-カルボニルが $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Co}_6(\text{CO})_{16}$ からなる群より選択される前記請求項の1又は2以上による方法。

【請求項 5】

前記遷移金属の有機配位子との前記有機金属化合物が、前記遷移金属がCo、Fe、Ni、Rh、Ru、Ir、Pt、Pdから選択され、前記配位子が $\text{RCOCHCOR}'$ -基(式中、R及びR'は同一であっても異なってもよく、C1～C6アルキル基、好ましくは少なくとも1つのメチル基を有するC1～C6アルキル基である)である錯体である、前記請求項の1又は2以上による方法。

30

【請求項 6】

前記担体がペレットの形態又はモノシリック構造の形態であり、 MgO 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAlO_x 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、ペロブスカイト、コーディエライト及びFeCrAl合金からなる群より選択される、前記請求項の1又は2以上による方法。

【請求項 7】

前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を前記担体と接触させる工程 a)を行う前に、1又は2以上の遷移金属の第1の担持が前記担体上で、該担体に前記遷移金属の無機塩の水溶液を含浸させ、続いて前記無機塩の分解及び前記遷移金属の前記担体上への担持まで乾燥及び加熱された後、該担体上で、工程 a)が行われることを特徴とする先行請求項の1又は2以上に記載の方法。

40

【請求項 8】

前記第1の担持がNi、Fe、Coから選択される遷移金属を用いて行われ、前記工程 a)がRh、Ru、Irから選択される遷移金属の有機錯体を用いて行われることを特徴とする先行請求項の1又は2以上に記載の方法。

【請求項 9】

50

前記請求項の1又は2以上に記載の方法で得られる触媒。

【請求項10】

CO₂リフォーミング、スチーム-CO₂リフォーミング、スチームリフォーミング、触媒的部分酸化及び低接触時間触媒的部分酸化プロセスにおける及び合成ガスの製造における請求項9に記載の触媒の使用。

【請求項11】

炭化残渣の形成に関する熱力学的親和性の条件を低減させ、反応剤混合物中の水蒸気の原子と炭素の原子との比及び/又は酸素原子と炭素原子との比の低減によって得られるエネルギー的及び組成的な利点をもたらす、合成ガスの製造における請求項10に記載の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高温の化学プロセスのための触媒の製造方法及び得られる触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

重要な化学プロセス及び精製プロセスの中間体である合成ガスの製造に使用される触媒など、不均一相で発生する高温の化学プロセスのための工業用触媒を調製する方法のほとんどは、インシピエントウェット含浸(IWI)法を使用している。これらの方法は下記：

(A) 無機塩の水溶液の、粉末状、様々な形状の離散粒子状(ペレット)又はモノシリック構造状(例えば、ハニカム状、発泡体状、メッシュ状)の担体材の多孔質層への物理吸着。これらの担体材(以下、単に「担体」ともいう)は：

i) 1つのカチオンのみを含む無機酸化物(例えば、Al₂O₃、MgO、ZrO₂、Ce₂O₃)と、複数のカチオンを含む混合無機酸化物、例えばMg-Al酸化物の「スピネル」、ペロブスカイト、ハイドロタルサイト、イットリウム安定化ジルコニウム酸化物など；

ii) 含浸に適した多孔質酸化層が表面に成長した金属担体(例えば、様々な方法で多孔質酸化層が表面に成長したFeCrAl合金)からなり；

(B) 通常、100℃以上の温度で、無機塩(例えば、硝酸塩、Ni、Co、Feのハロゲン化物、Rh、Ru、Ir、Pt、Pdのような遷移貴金属)の水溶液を含浸させた表面の乾燥段階；及び

(C) 無機塩を高温、例えば450～800℃で分解し、無機ガス種(例えば、NO_x、ハロゲン)と、触媒活性中心を含む触媒の担体表面上の酸化性及び/又は金属構造とを生成する焼成段階を含む。

【0003】

さらに、ほとんどの場合、使用前に触媒の更なる活性化工程が必要となる。例えば、スチームリフォーミング(SR)用のNiベース触媒は、反応器への挿入後、プラントを始動する前に、NiOの表面種を金属Ni種に還元するためのさらなる水素化工程を必要とする。記載した方法では、特に高温処理によって、分子レベルで定義された特性を備える特定の触媒中心に達することができず、さらに、適切な割合の活性金属(例えば、SR触媒は15重量%よりもさらに高い割合のNiを含む)を使用する必要があることに留意すべきである。さらに、高温の熱処理には、電気エネルギーを利用した加熱炉、又はより頻繁に炭化水素化合物の燃焼が必要である。これらの炉は、無機塩を加熱分解する際に、CO₂に加えて、適切な処理を施す前に大気中に放出することができない有毒な無機ガス種を発生させる。

【0004】

さらに、これらの方法で製造され、Niのような遷移金属を含む触媒の多くは、炭素生成反応に対する熱力学的な親和力の限界があり、例えば炭素生成反応において、合成ガス製造プロセスにおける反応剤混合物中の蒸気の水素のモル数と炭素原子のモル数との比(Steam/Carbon又はS/Cと呼ばれる比)の最小値、あるいは主な特徴を下記に記載するオー

10

20

30

40

50

トサーマルリフォーミング(ATR)、非触媒的部分酸化(POx)、触媒的部分酸化(CPO)及び低接触時間触媒的部分酸化(SCT-CPO)における酸素モル数と炭素原子モル数の比(O_2/C 比)の最小値を課す。

【0005】

[合成ガスの製造]

合成ガスは、スチームリフォーミング(SR)、非触媒的部分酸化(POx)及びオートサーマルリフォーミング(ATR)技術によって工業的に生産される。SRプロセスの比較的最近のバリエーションは、ガス加熱改質(GHR)プロセスであり、これは、少なくとも部分的に、吸熱触媒的スチームリフォーミング反応に必要な輻射熱を、通常i)全燃烧反応によって生成される高温ガス、及び／又はii) ATR或いはPOxプロセスによって生成される高温合成ガスのみからなる対流源で置き換える。さらに、SR及びGHR技術がATR又はPOx技術と統合される場合、これらは複合改質(CR)プロセスと呼ばれる。簡潔に上述した技術の特徴は、多くの文献に記載されているが、その中でも下記に言及する：

- “Technologies for large-scale gas conversion” Aasberg-Petersen, K., Bak Hansen, J. -H., Christensen, TS, Dybkjaer, I., Christensen, P. Seier, Stub Nielsen, C., Winter Madsen, SEL, Rostrup-Nielsen, JR, Applied Catalysis A: General, 221 (1-2), p. 379, Nov 2001;

- “Synthesis Gas production by Steam Reforming”, Dybkjaer, Ib; Seier Christensen P.; Lucassen Hansen V.; Rostrup-Nielsen J.R., EP1097105A1;

- “Catalytic Steam Reforming”; Rostrup-Nielsen J.R.; pp- 1-117, Catalysis Vol. 5, Edited by John R. Anderson and Michel Boudart

低接触時間触媒的部分酸化(SCT-CPO)技術は、まだ工業的には応用されていないが、多くの特許文献に記載されており、そのうちの下記を引用し得る：(A1)、WO 2016 016257 (A1)、WO2016016256 (A1)、WO2016016253 (A1)、WO2016016251 (A1)、WO 2011151082、WO 2009065559、WO 2011072877、US 20 09127512、WO 2007045457、WO 2006034868、US 2005211604、WO 2 005023710、WO 9737929、EP 0725038、EP 0640559。

下記文献も引用する：

- “Issues in H_2 and synthesis gas technologies for refinery, GTL and small and distributed industrial needs”; Basini, Luca, Catalysis Today, 106 (1-4), p. 34, Oct 2005,

- “Fuel rich catalytic combustion: Principles and technological developments in short contact time (SCT) catalytic processes”; Basini, L.; Catalysis Today, 117 (4), 384-393; DOI: 10.1016 / j.cattod.2006.06.043 Published: 15 October 2006,

- “Natural Gas Catalytic Partial Oxidation: A Way to Syngas and Bulk Chemicals Production | IntechOpen”; G. Iaquaniello, E. Antonetti, B. Cuccchiella, E. Palo, A. Salladini, A. Guarinoni, A. Lainati and L. Basini; <http://dx.doi.org/10.5772/48708>

- “Short Contact Time Catalytic Partial Oxidation (SCT-CPO) for Synt hesis Gas Processes and Olefins Production”; L.E. Basini, A. Guarinoni, Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17023-17037; <https://doi.org/10.1021/ie402463m>.

【0006】

合成ガスは、メタノールとその誘導体の合成、アンモニアと尿素の合成、フィッシャー・トロプシュ法による液体炭化水素の合成、水素の製造など、多くの化学プロセスで使用され、精製プロセス、石油化学プロセス、精密化学プロセス、エレクトロニクス産業、金属精錬及び食品産業で、多くの用途がある。前述の工業プロセスでは、エネルギー効率を向上させ且つ温室効果ガス(GHG)の排出を削減するために、さまざまな組成の合成ガスを必要とする。

【0007】

さらに、鉄系鉱物の還元プロセスにおける合成ガスの使用も増加しているが、これまでは直接還元（DR）プロセスでのみわずかに使用されている。この場合、合成ガスは現在、試薬混合物中の蒸気に適切な量のCO₂を添加するSRプロセス（スチーム-CO₂リフォーミング-SCRプロセス）によって製造されている。

【0008】

[触媒的部分酸化反応のための触媒]

触媒的部分酸化（CPO）反応、特に低接触時間触媒的部分酸化（SCT-CPO）反応のための最も活性のある遷移金属種は、文献にも記載されているが、Rh、Ir、Ru及びNiを含み、これらは互いに結合している。Rhは、その化学反応性の特徴と、前述の金属の中でタンマンの温度が最も高いという理由から、貴金属の中では好ましい選択である。後者は金属熔融温度の半分の温度であり、原子種の表面凝集プロセス（シンタリング）が始まる温度と考えられ、活性触媒中心の分散性の低下、及び触媒固有の反応性の悪化効果を示す、大きな金属凝集体の形成につながる。これらの点は下記にも記載されている：- R. M

10

erkle und J. Maier Stuttgart (Max Planck Institut fur Festkorperforschung), Z. Anorg. Allg. Chem. 2005, 631, 11631166 (DOI:10.1002/zaac.200400540);

20

- “Fuel rich catalytic combustion: Principles and technological developments in short contact time (SCT) catalytic processes”; L. Basini; Catalysis Today 117 (2006) 384-393;

【0009】

特筆すべきは、Rh及びIr種は、CPO又はSCT-CPO反応が行われる触媒層の初期部分に特殊の用途がある一方で、揮発性で有毒な酸化種を形成する可能性のあるRuやNiを含む触媒の使用は、反応剤混合物の酸素分圧（P_{O2}）が低く、還元性を有する分子、すなわちCOやH₂が主成分である触媒層の後続ゾーンで使用するのが好ましい。より具体的には、Ni含有触媒は、例えばUS2017173568 A1(B2)に記載されているように、SCR反応を完了させるためだけでなく、触媒層の初期に形成された不飽和炭化水素化合物をCO及びH₂に変換するためにも、触媒層の末端部分でP_{O2}がほぼゼロである場合に特に有用であることが報告されている。実際、合成ガス混合物中の不飽和化合物の生成は、反応器や、蒸気を発生させる熱交換器表面への蓄積を防ぐために避けなければならない。また、前記不飽和化合物は、例えば、前述のアンモニアや尿素の製造プロセス、メタノールやその誘導体の製造、水素の製造及びフィッシャー・トロプシュ・プロセスで発生するため、利用の前に合成ガスを冷却する反応器を下流に設置しなければならない。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上述したCPO及び／又はSCT-CPOプロセスにおける触媒活性金属は、アルミニウム、マグネシウム、セリウム、ジルコニウム、ランタン酸化物及び他の酸化物、または他の異なるカチオン種を含み、異なる構造を有する混合酸化物のような酸化性担体の表面上に様々な方法で堆積させることができるが、金属担体上にも堆積させることができる。さらに、担体は、様々な形状のペレットの形態、又はハニカム構造のもの、発泡構造のもの、金属担体の場合は様々な種類のメッシュやガーゼ構造のものなどのモノリスの形態を有することができる。

40

【0011】

既に述べたように、触媒担体上に触媒活性金属を析出させるための工業的方法は、無機塩の水溶液を用いたインシピエントウェットネス含浸（IWI）法を使用し（例えば、US 5336655を参照）、上述したように、公知のプロセスには、触媒活性金属の分散を低下

50

させ、そのため触媒活性金属を大量に使用する必要があり、無機塩の分解時に、大気中にそのまま放出できず排気ガスから除去しなければならない有害物質の排出につながる、熱処理又は高温処理での「焼成」を実施する必要性など、明らかな欠点がある。

【0012】

また、高温の熱処理には、相応のエネルギーを消費する加熱炉が必要となる。さらに、得られた触媒は、活性化処理を必要とする場合もある。例えば、SRプロセスで使用されるようなNi含有量（通常15重量%以上）の大きな触媒の場合、使用前に酸化種を金属Ni種に変換する活性化処理が必要である。触媒活性金属の低分散でありと多量であることは、炭素質種の生成反応に対する熱力学的親和性も高め、試薬混合物中のS/C比とO₂/C比に制限を課す。これは、触媒プロセスのエネルギー効率を全体的に低下させる合成ガスを利用する下流プロセスにとって、最適な合成ガス組成を生成するのに必ずしも適していない。

10

【0013】

そのため、既知の方法の欠点を解消又は軽減した、工業的化学プロセスのための触媒の新しい製造方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0014】

従って、本発明の一態様は、担体上に析出した、1若しくは好ましくは2以上の遷移金属又は該遷移金属の化合物からなる触媒種を含む、化学プロセスのための触媒の製造方法であって、下記：

20

a) 有機溶媒中の、前記触媒種を生成する前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を調製し、該溶液を前記担体と接触させること、ここで、前記有機金属化合物は金属カルボニル及び前記遷移金属の有機配位子との錯体から選択され、前記担体は無機の酸化物、ニトリド、オキシニトリド、カーバイド、ホウ化物、及び酸化物構造がその表面に形成された金属化合物からなる群より選択され、

b) 前記遷移金属の有機金属化合物の前記溶液を、化学吸着又は物理吸着プロセスで前記担体の表面に堆積させること、

c) 前記担体の表面に堆積した、前記遷移金属の前記溶液の前記有機溶媒を除去し、該担体の表面に残存する前記遷移金属の前記有機金属化合物を少なくとも1種の熱処理で完全に又は部分的に分解することにより、前記遷移金属の1又は2以上の触媒種が前記担体上に析出すること、

30

を含むことを特徴とする製造方法に関する。

【0015】

本発明の別の態様は、上記の方法で得られる触媒に関する。

【0016】

本発明のさらなる態様は、合成ガス製造のためのCO₂リフォーミング（CR）、スチームリフォーミング（SR）、スチーム-CO₂リフォーミング（SCR）、触媒的部分酸化（CPO）及び低接触時間触媒的部分酸化（SCT-CPO）プロセスにおける前記触媒の使用である。

【図面の簡単な説明】

40

【0017】

以下、添付図も参照して本発明を説明する：

【図1】 先行技術による触媒の製造方法の図である。

【図2】 本発明による触媒の製造方法の実施形態の図である。

【図3】 本発明による触媒の製造方法の実施形態の図である。

【図4】 本発明による触媒の製造方法の実施形態の図である。

【図5】 本発明による触媒の製造方法の実施形態の図である。

【図6】 本発明による触媒の製造方法の実施形態の図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

50

本発明の一態様によれば、工業用触媒を製造するための反応及び合成ガスを製造するための反応は、遷移金属の有機金属錯体の有機溶液を使用して有利に実施され、前記有機金属錯体は、金属カルボニル及び／又は遷移金属の有機配位子との錯体からなる。

本明細書では以降、遷移金属の「有機金属化合物」又は「有機金属錯体」という用語は互換的に使用される。

【0019】

カルボニル化合物は、触媒担体表面との物理的相互作用に加えて、化学的相互作用も起こすことができ、担体種の化学的活性部位、例えば配位不飽和部位(c.u.s.)やブレンステッド酸部位及び／又はルイス酸部位に触媒活性金属を選択的にグラフトさせることができる。

10

上記で定義した方法の工程b)を参照すると、「化学吸着」という用語は、吸着した有機金属化合物の化学変化を伴う吸着を示し、「物理吸着」という用語は、吸着した化合物の化学変化及び分解を伴わない吸着を示す。

【0020】

本発明の一態様によれば、カルボニル化合物は、その分解中にCO₂とH₂Oのみが脱着するように選択することもできる。

さらに、これらの有機金属化合物と担体との間の相互作用は、室温で有機溶媒を真空処理して除去し、100℃以下の温度でも適度な乾燥工程を経るだけで、触媒活性金属表面種の単層又は単層未満の層を生成するように適合させることができる。

【0021】

20

有機金属化合物が適切に選択される場合、その有機溶液と触媒担体の表面との間の反応は、溶液中の有機金属化合物又は同じ遷移金属の無機塩の水溶液を用いたインシピエントウェットネスプロセスにより、同じ触媒担体の表面で得られる金属化合物の既知の特徴に基づいて、特異で予測不可能な反応特性を有する2つ以上の金属原子を有する単金属種又は表面クラスターの形成に向けることができる。

【0022】

カルボニル化合物は、無機塩の前駆体の簡単なカルボニル化反応で得られるもの、例えば：Rh₄(CO)₁₂、Rh₆(CO)₁₆、Ru₃(CO)、Ir₄(CO)₁₂、Fe₂(CO)₉、Fe₃(CO)₁₂、Co₂(CO)₈、Co₄(CO)₁₂、Co₆(CO)₁₆から選択できる。

【0023】

30

或いは、遷移金属と、アセチルアセトナート(Acac=CH₃COCHCOCH₃⁻)などの有機配位子との錯体も使用でき、この場合、遷移金属は例えば、Ni、Fe、Co、又はRh、Ru、Ir、Pt、Pdなどの遷移貴金属である。

【0024】

本発明の方法は、触媒の既知の製造方法を改善するだけでなく、得られる触媒の性能も改善する。特に、i)CO₂リフォーミング(CR)、ii)スチーム-CO₂リフォーミング(SCR)、iii)触媒的部分酸化(CPO)又は低接触時間触媒的部分酸化(SCT-CPO)のプロセスで触媒を使用することが有利であり、これらのプロセスでは、アンモニア/尿素、メタノール及びその誘導体、水素の製造プロセスで使用できる合成ガスを製造することができ、また、鉄系鉱物の還元プロセスなど、これらの方法で製造された合成ガスを限定的に使用する他のプロセスにおいても有利である。

40

【0025】

本発明によれば、触媒の製造において、有機金属化合物、特にCOのみからなる配位子を含む化合物、例えばRh₄(CO)₁₂、Rh₆(CO)₁₆、Ru₃(CO)₁₂、Ir₄(CO)₁₂、Fe₂(CO)₉、Fe₃(CO)₁₂、Co₂(CO)₈、Co₄(CO)₁₂、Co₆(CO)₁₆を使用することにより、以下の利点を得ることができる：

i) 有機金属クラスターと触媒担体表面の反応性部位との間の選択的相互作用による触媒金属の堆積により、同じ遷移金属の無機塩の水溶液を使用するインシピエントウェットネスプロセスで得られる触媒に対して、触媒活性の値、したがって反応剤とCO及びH₂に対する選択性との複合転換値と同等又はそれ以上の性能を維持しながら遷移金属の量を低

50

減することが可能な高分散触媒部位の材料が得られ；

ii) 温熱処理を用いる反応器において使用する最終触媒を得ることができるため、水溶液を使用するインシピエントウェットネス法による吸着無機塩の分解に必要な高温焼成工程を回避することができ、NO_x排出や他の汚染無機ガス化合物を回避することができ；

iii) 大量の工業用触媒を製造する際に、無機塩の水溶液を触媒担体のインシピエントウェットネス値に達するまで噴霧し、その後、水溶液を蒸発させて乾燥させる方法に比べ、金属廃棄物を削減でき；

iv) ペレットの形態の担体を使用される場合と、モノシリック構造の担体を使用される場合の両方において、活性金属したがつて触媒中心を高分散させたモノシリック触媒を製造でき、特に、反応器内の圧力損失の低減が重要であるCPO及び／又はSCT-CPO反応器での使用に有用であり、したがって、例えば鉄系鉱物の還元プロセスにおいて、より有利な低圧運転条件の実施を可能にする。

10

【0026】

カルボニルクラスターの有機溶液を使用することで、

i) 有機溶液を用いたインシピエントウェットネス含浸（IWI）法による活性金属の堆積；及び

ii) カルボニルクラスターを含む有機溶液中に固体担体を分散させることによって得られる固液反応による活性金属の堆積の両方が可能になることが強調されるべきである。

【0027】

20

この点に関して、n-ヘキサン又はTHF溶媒に分散させたRh₁₂(CO)₁₂、Ir₄(CO)₁₂、Ru₃(CO)₁₂クラスターと、MgO、α-Al₂O₃、CeO₂、La₂O₃、ZrO₂及びTiO₂の活性表面部位との固液反応によって生成する表面金属種の形成と反応性の特徴に関する広範な研究が、科学文献に公開されている。

この点に関して、以下を参照されたい：

- “Drift and Mass Spectroscopic Studies on the Reactivity of Rhodium Clusters at the Surface of Polycrystalline Oxides” L. Basini, M. Marchionna and A. Aragno; J. Phys. Chem., Vol. 96, No. 23, 1992

- “Molecular and Temperature Aspects in Catalytic Partial Oxidation of Methane”; L. Basini, A. Guarinoni, A. Aragno; J.Catalysis, 190 (2000) p p. 284-295

30

- “Catalytic partial oxidation of natural gas at elevated pressure and low residence time”; L. Basini, K. Aasberg-Petersen, A. Guarinoni, M. Ostberg; Catalysis Today 64 (2001) 9-20

“In Situ EXAFS Study of Rh/Al₂O₃ Catalysts for Catalytic Partial Oxidation of Methane”; J.D. Grunwaldt, L. Basini, B.S. Clausen*; J. Catal. 200 (2001) pp. 321-329

“DRIFT and Mass Spectrometric Experiments on the Chemistry and Catalytic Properties of Small Ir Clusters at the Surfaces of Poly-crystalline α-Al₂O₃”, L. Basini and A. Aragno, J. C.S. Faraday Trans. 1994, 90(5), 787-795;

40

- “Molecular Aspects in Syngas Production: the CO₂ Reforming Case”; L. Basini, D. Sanfilippo, J.Catal 157(1995) pp. 162-178

【0028】

[鉄鉱石の還元プロセスと合成ガスの利用]

鉄鋼生産のための鉄鉱物の還元プロセスには、主に高炉（BF）が使用され、直接還元（DR）プロセスや、溶融還元法ではあまり使用されない。

より具体的には、高炉（BF）を使用する鉄鋼生産プロセスでは、コークスの生産と使用、及び破碎、焼結、ペレット化を必要とする鉄鉱物の製造に伴う汚染排出に関連する持続可能性の問題がある。

50

全体として、汚染物質の排出には、単環及び多環芳香族炭化水素、硫黄化合物、粒子状物質及び無機酸が含まれ、高炉では大量の CO_2 と NO_x も発生する。高炉は、炭素含有量の高い熔融金属（鑄鉄）を製造し（通常、重量比約4%）、塩基性酸素炉（BOF）で鋼鉄に転換される。コークス炉（COG）と高炉（BFG）のガスも使用し、高炉の外で生産された合成ガスを使用することで、特にコークスの生産と使用が削減され、熱エネルギーと電気エネルギーを生産するために燃焼されるはずだったCOGとBFGの割当量が再利用されるため、上記の汚染物質の排出と温室効果ガスの生成が低減される。

【0029】

一方、鉄鉱物の直接還元（DR）プロセスでは、コークスは使用されない。還元ガスは通常、天然ガス（GN）から製造され、直接DRリアクターに供給されるか、スチーム- CO_2 リフォーミング装置で最初に合成ガスに変換され得る。直接還元鉄（DRI）は、鉄スポンジ（冷間直接還元鉄（CDRI）、熱間成型還元鉄（HBI）、熱間直接還元鉄（HDRI））を製造し、通常、電気アーチ炉（EAF）で熔融され、鉄鋼に転換される。一方、熔融還元プロセスは、コークスもNGも使用せず、反応器内で合成ガスを発生させる純酸素で燃焼させた石炭を使用する。この解決策はDRと同様、BFを使用するプロセスよりも環境負荷が低く、その使用は拡大している。したがって、鉄鉱物の還元プロセスで合成ガスを使用する技術は、これらの産業活動による環境への影響を低減するための有利な解決策を構成し、今後ますます比重が大きくなると考えられている。しかし、このような場合、合成ガスの製造が有利であるためには、多くの場合、CO含有量の高い混合物が必要である。この混合ガスは、既知の触媒が炭化残渣の生成のための反応に対して高い熱力学的親和性を有する条件下で、S/C比が低く CO_2/C 比が高い混合物を反応器に供給することによって得ることができる。熱力学的親和性は、後述するように、本発明による触媒の使用によって低下する。

【0030】

[金属カルボニルクラスターの製造]

カルボニル誘導体の製造は通常、対応する無機化合物の還元によって行われる。還元剤の選択は、この製造において最も重要な点であるが、COを使用する場合、追加の還元剤は不要であり得る。出発物質が金属酸化物又は金属塩化物の場合、酸化生成物は CO_2 ($\text{DG}^\circ_f = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$) 又は COCl_2 ($\text{DG}^\circ_f = -206 \text{ kJ mol}^{-1}$) である。水素分子は、COの存在下で還元剤としても使用できる。

【0031】

乾式法では溶剤を使用しない。湿式法では、無水有機溶媒が使用され、通常は炭化水素又はエーテルである。例外的に、Pt(II)、Pd(II)及びAu(I)のカルボニル誘導体の場合、溶媒として塩化チオニル (SOCl_2) を使用することができるが、塩化チオニルが反応生成物の残存のために厳密に無水の条件を提供するからである。場合によっては、特定の還元剤の添加の有無にかかわらず、水を反応媒体として使用することもできる。後者の場合、COは還元剤であり、炭酸塩は対応する酸化生成物である。

【0032】

文献に報告されている製造方法は、通常、高温（50～200℃）と高圧（50～200気圧）を必要とするものもある。しかし、最近の製造方法のほとんどは、室温かそれより少し高い温度及び大気圧で作動する。

特に、

i) $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ は、多くの場合、銅、銀、カドミウム又は亜鉛などのハロゲンアクセプターの存在下、非常に広い圧力範囲（ $\text{PCO} = 1\text{--}20 \text{ MPa}$ ）で RhCl_3 とCOから生成することができる。生成物の性質は温度に左右される。50～80℃では、四核体化合物が主に形成され、80～230℃では $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ が好ましい生成物となる。 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 塩を用いて大気圧で80～90%の収率でクラスターを得るための詳細な方法は、“Tri-m-Carbonyl-Nonacarbonyl-Tetra-Rhodium; $\text{Rh}_4(\text{CO})_9(\text{pCO})_3$ ”; S. Martinengo et Al.; Inorganic Syntheses, Volume 28, 1990, pages 243-245に記載されている。

ii) $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ は、ハロゲンアクセプター（銅又は銀）の存在下の、通常高温高圧でハ

ロゲン化イリジウムをカルボニル化することにより生成することができる。しかし、低 P_{CO} 、例えば0.1 MPaを必要とする製造方法もある。ここでは、“Dodeca-carbonyl-tetra-Iridium: $Ir_4(CO)_{12}$ ” ; S. Martinengo et Al.; Inorganic Syntheses, Volume 28, 1990, pages 245-248に記載されている、2つの段階を含む方法について述べる。第一段階で、 $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ は高温カルボニル化により $[Ir(CO)_2Cl_2]^-$ に変換され、第二段階で $[Ir(CO)_2Cl_2]^-$ は形成された酸の部分的緩衝により室温で $Ir_4(CO)_{12}$ に変換される。

iii) 2-エトキシエタノール又はイソプロパノール中の水和塩化ルテニウム(III) $RuCl_3 \cdot xH_2O$ を用いる、CO大気圧における $Ru_3(CO)_{12}$ の生成も報告されている。“Dodeca-carbonyl-tri-Ruthenium: $Ru_3(CO)_{12}$ ” di M. Faure et al., in “Transition Metal Carbonyl Compounds; 2004” ; pp.110-115; <https://doi.org/10.1002/0471653683.ch3>”に記載されている「ワンポット」法は、中程度の量の $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ を1気圧のCO下で $Ru_3(CO)_{12}$ に素早く変換(3~4時間)するのに理想的であり、収率は90%以上である。実際、簡便さ、スピード、高効率、湿度への無感受性という利点を兼ね備えているため、すべての市販試薬をそのまま使用することができる。

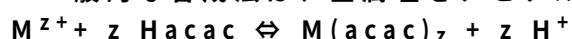
iv) $Co_2(CO)_8$ は、炭化水素溶媒中で、有機酸又は無機酸のコバルト(II)塩を、温和な温度と高圧(10~18 MPa)で合成ガスを用いてカルボニル化することにより生成することができる。しかし、より穏やかな条件を必要とし $[Co(CO)_4]^-$ を形成する合成経路があり、制御された酸化によって $[Co(CO)_4]^-$ から $Co_2(CO)_8$ を得ることができる。このモノメタルアニオンは、還元剤として一酸化炭素を用いて、コバルト(II)塩のアルカリ水溶液を大気圧、室温でカルボニル化することにより生成される。エチレングリコールのジエチルエーテル(1,2-ジエトキシエタン)中で、Li/ナフタレンと任意のコバルトのハロゲン化物から得られるように、細かく分割されたコバルトは、100℃、95気圧の圧力で良好な収率で $Co_2(CO)_8$ に変換される。 $Co_4(CO)_{12}$ は、 $Co_2(CO)_8$ の熱脱炭酸反応による生成物である。

【0033】

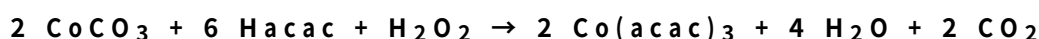
[アセチルアセトナートの生成]

金属アセチルアセトナートは、アセチルアセトナートアニオン($CH_3COCHCOCH_3^-$)と金属イオン、通常は遷移金属、から誘導される配位錯体である。二座アセチルアセトナート配位子はしばしば「acac」と略される。通常、両方の酸素原子が金属に結合して六員環のキレート環を形成する。しかし、場合によっては、acacは中心炭素原子を介して金属とも結合する。そのため、この結合様式は、白金(II)やイリジウム(III)のような第三遷移金属でより一般的である。最も単純な錯体は、 $M(acac)_3$ と $M(acac)_2$ という式である。アセチルアセトナートの多くのバリエーションは、メチルの代わりに様々な置換基R及びR'を有するもの(一般式 $R'COCH_2COR$ を有する)も開発されており、この場合、R及びR'は同一であっても異なってもよく、それぞれ最大6個の炭素原子を含む。これらの錯体の多くは、関連するハロゲン化金属とは異なり、有機溶媒に可溶である。以下は既知のacac化合物の一部である： $Fe(acac)_3$ 、 $Co(acac)_3$ 、 $Ni(acac)_2$ and $[Ni(acac)_2]_3$ 、e $Rh(acac)_3$ 、 $Ru(acac)_3$ 、 $Ir(acac)_3$ 、e $Ir(acac)(CO)_2$ 、 $Pt(acac)_2$ 、 $Pd(acac)_2$ 。

一般的な合成法は、金属塩をアセチルアセトン(acacH)で処理することである。



しかしながら、場合によっては、次の反応のように遷移金属の炭酸塩を使用することもできる：



【0034】

[$Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 及びNi、Co、Fe、Rh、Ir、Ru、Pd、Pt A cac錯体の有機溶液と触媒担体との固液反応]

カルボニルクラスター $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ のn-ヘキサン及びTHF溶液と、低表面積(約10 m²/g)の多結晶MgO表面、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 CeO_2 、 La_2O_3 、Zr

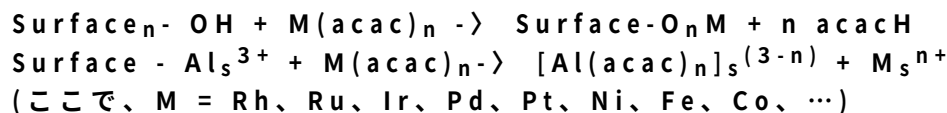
O₂及びTiO₂との固液反応性については、上記で広く述べられている。要するに、 α -Al₂O₃担体に議論を限定すると、この方法では、M-O-Rh'(CO)₂、M-HIr₄(CO)₁₁、[M-O-Ru(CO)₂]_n (n > 2) の単層又は単層未満が生成された。この点に関して、以下を参照されたい：“Reactivity of Ruthenium Carbonyls on Metal Oxide Surfaces: Effects of the Surface Acid-Base Chemistry”; S. Uchiyama, B.C. Gates; *Inorganica Chimica Acta*, 147 (1988) 65-70; and “Surface characterization of the Ru₃(CO)₁₂-Al₂O₃ system: I. Interaction with the hydroxylated surface”; A. Zecchina et al., *J. Catal.*, 74 (1982), pp. 225-239; 1707439768459_0

。

また、単金属種におけるクラスターの解離反応は、CeO₂やTiO₂表面でより効果的であり、MgOやLa₂O₃ではあまり効果的でないことにも注意すべきである。いずれにせよ、適度な真空条件下での乾燥及び／又は温熱処理によって、表面のカルボニル種が分解され、触媒担体上に裸の金属原子が残る。しかし、乾燥後に得られるカルボニル化合物は、SR、SCR、CPO及びSCT-CPOの反応において既に活性を有しており、初期反応中に触媒表面で裸の金属クラスターの最終種に転換することも注目される。

有機溶媒（例えば、MeOH、THF、CHCl₃）に可溶な実質ほとんどすべてのacac錯体は、担体の配位不飽和表面部位（c.u.s.）と液固相互作用を介して反応することができる。表面のOH基に関しては、acac錯体の酸／塩基感受性とこれらの基に対する反応性の間に相関関係があるようだ。すなわち、OH⁻の存在下で不安定なacac錯体は塩基性OHと反応し、H⁺に感受性のあるものは（ある程度）酸性OHと反応する。“Interaction of Transition-metal Acetylacetonates with γ -Al₂O₃ Surfaces”; J. A. Rob van Veen, Gert Jonkers and Wim H. Hesselink, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1989, 85(2), 389413を参照されたい。

これらの反応のいくつかは、Al₂O₃担体の場合、以下の式で表すことができる：



【0035】

[Rh₄(CO)₁₂、Ir₄(CO)₁₂、Ru₃(CO)₁₂ の有機溶液及び触媒担体のNi、Co、Fe、Rh、Ru、Ir、Pt、Pd Acac錯体を用いたインシピエントウェットネス含浸 (IWI)]

この場合、カルボニルクラスターの濃縮有機溶液（例えば、N-ヘキサン又はTHF）又はacac錯体の他の溶液（MeOH、THF、CHCl₃）を、ネブライザーで噴霧するか、又は触媒担体上に滴下したままにし、その後、中程度の温度、通常は25～100℃で真空乾燥する。この方法は、無機塩（例えば、Rh(NO₃)₃、Ir(NO₃)₃、Ru(NO₃)₃）の水溶液とともに使用されるIWI法に類似しているが、含浸後、乾燥及び熱処理は、触媒性能を得るために高温で熱分解する必要がある無機アニオン性物質を触媒が含まないため、はるかに低温で、又は単に真空下で実施される。IWI法は、化学吸着現象（有機金属化合物が分解して担体の活性部位と化学反応する）と物理吸着現象（有機金属化合物が担体に吸着されるが化学変化しない）の両方を引き起こす可能性があることに注意すべきである。

【0036】

[触媒の革新的な製造方法とそれによって得られる新製品についての説明]

新しい触媒製造プロセスと新しい触媒製品は、3つの製造方法、すなわち：

(A) 無機塩の水溶液を用いたIWIプロセス；

(B) 有機金属化合物の有機溶液を用いたIWIプロセス；及び

(C) 有機金属錯体の有機溶液と同一溶媒中に分散させた触媒担体との固液反応を適切に組み合わせることで得られる。

これらの方法を説明するブロック図を図1に模式的に示す。

【0037】

方法(A)は、最も高い焼成温度を必要とし、大気中に自由に放出できない汚染無機ガス

化合物（例えば、NO_xやハロゲン）の排出につながる。

方法(B)は、焼成工程を必要としないが、有機金属化合物の製造工程を含み、その後、固体担体と有機金属化合物との化学的及び／又は物理的相互作用を可能にし、多量の触媒活性金属も含み得る触媒を得ることができる。

方法(C)は、手順(B)と同様に、焼成工程を必要とせず、有機金属化合物の製造工程を含むが、固液反応によって触媒活性金属を選択的に堆積させることができ、触媒の担体上に触媒活性種の単分子膜又は単分子膜未満の析出物を得ることもできる。

方法(B)及び(C)は、NO_x及びハロゲン化合物の排出を回避し、焼成工程を必要としないだけでなく、特に活性金属の量が少なく（すなわち、単分子層より低い単分子層）、触媒部位の分散性が高いことが有用な場合に、触媒表面に特定の組成の特徴を得る上で非常に効果的である。さらに、方法(B)と(C)では、より簡単で効果的な方法でバイメタル触媒やトリメタル触媒を製造することができる。

10

【0038】

図2、図3及び図4には、方法(A) + (B) = (D)又は(A) + (C) = (E)及び(B) + (C) = (F)の組み合わせが含まれており、方法(A)によるNi、Fe、Coのような比較的多量の遷移金属の堆積と、方法(B)又は(C)によるRh、Ru、Irのような比較的少量の貴金属の堆積とを組み合わせるのに特に有用である。方法(B)と(C)の組み合わせは、プロセス(A)と(B)又は(A)と(C)の組み合わせと同じ可能性があるが、高温処理の必要性とNO_x放出又はハロゲン化合物化合物及び同じ濃度の活性金属を含む大きな表面金属凝集体の形成を回避する。

20

図5及び図6には、他の組み合わせ方法論(B) + (A) = (G)及び(C) + (A) = (H)が含まれており、方法(A)でNi、Fe、Coのような遷移金属を、方法(B)又は(C)でRh、Ru、Irのような貴金属を同程度量堆積させるのに有用であり、触媒の表面に金属合金を生成する可能性もある。

【0039】

これらの製造方法は、ペレットの形態の粉末状触媒担体、又はモノリス担体又はその他の形態の構造化担体に使用することができる。後者は、既に述べたように、触媒層全体の圧力損失を低減するために特に有用である。実際、構造化触媒を使用した場合の圧力損失は、充填層を使用した場合よりも2桁低くなることがわかっている。さらに、モノシリック担体は、より大きな実効熱伝導率と内部経路の規則性により、半径方向と軸方向の温度勾配を低減することもでき、層状領域での運用が可能になる。

30

【0040】

コーディエライトは、Mg、Si、Alの酸化物の混合物であり、自動車の排ガス処理用にモノリスとして成形され、高温構造化担体として一般的に使用されており、この点に関して、“Nano-Array Integrated Structured Catalysts: A New Paradigm upon Conventional Wash-Coated Monolithic Catalysts?”; Weng, J.; Lu, X.; Gao, P.-X. *Catalysts* 7(2017) pp. 253-280を参照されたい。

他のモノシリックセラミック材料は、異なる酸化物、例えばAl₂O₃やZrO₂、ニトリ土、例えばSi₃N₄、ホウ化物、例えばBN、及びカーバイド、例えばSiCで構成される発泡構造を有する。さらに、触媒層内の伝導性熱伝達能力を高めることが有利な場合には、FeCrAl合金のようなモノシリック金属担体も使用され、この点に関して、“FeCrAl as a Catalyst Support”; Gianluca Pauleto, Angelo Vaccari, Gianpiero Groppi, Lauriane Bricaud, Patricia Benito, Daria C. Boffito, Johannes A. Lercher, and Gregory S. Patience; *Chemical Reviews*, 2020; <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00149>を参照されたい。

40

【0041】

これらの構造化触媒は多くの反応に使用される。最初の用途は、排気ガスの処理、NO_xの電解触媒還元(SCR)、揮発性有機化合物(VOC)の破壊及び触媒燃焼であった。その他の反応としては、天然ガスやメタノールの水蒸気とCO₂によるSRやSCR(SCR)、天然ガスの触媒的部分酸化(CPO)、水ガスシフト(WGS)プロセス、フィッシャー・

50

トロブシュ合成 (FT)、メタンの酸化のカップリング反応 (OCM) などが現在開発されている。

【0042】

FeCrAl合金担体上で触媒を製造する最新の方法は、しばしば手間と時間がかかる。これらは、例えば、FeCrAl合金の外面上の Al_2O_3 層の成長、場合によっては安定剤で修飾された γ -アルミナ粉末の製造、貴金属の塩を含む水溶液による含浸、空気中での焼成、水素による還元、貴金属-アルミナ粉末の懸濁液の調製、懸濁液中へのFeCrAl合金担体の反復浸漬と乾燥、及び最終的な焼成などの一連の工程を含む方法であり、この点に関して、“Premixed metal fibre burners based on a Pd catalyst”; I. Cerri, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia; Catal. Today 83 (2003); 19-31を参照されたい。

10

【0043】

他の方法としては、貴金属を含むハイドロタルサイト化合物を調製し、次いで焼成し、ガルバニック置換反応又は電着反応によって自然堆積させる方法があり、この点に関して、“Preparation of 3D electrocatalysts and catalysts for gas-phase reactions, through electrodeposition or galvanic displacement”; M. Musiani, S. Cattarin, S. Cimino, N. Comisso, L. Mattarozzi, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato; J. Appl. Electrochem.; 45(2015) pp. 715-725. DOI 10.1007/s10800-015-0808-1を参照されたい。

【0044】

本発明の方法において、カルボニルクラスター及び／又はアセチルアセトナートのような有機金属化合物の有機溶液の使用は、IWI法及び上述の固液反応法を用いて、セラミック担体（例えばコーディエライト）上及び金属担体（例えばFeCrAl合金）上の両方における貴金属種の析出に特に適用することができる。これらの方法を用いることで、乾燥・焼成処理や還元処理の複雑さを軽減することができ、完全に回避することも可能である。また、貴金属の分布やグラフト化に対して触媒特性の質を改善することができ、性能と寿命を向上させることができる。

20

【0045】

同様に、説明した方法論は、触媒種でコーティングされた壁を含む壁反応器にも適用できる。場合によっては、これらの反応器は、壁の片側で燃焼などの発熱反応を行い、もう片側で吸熱反応を行うように設計されており、この点に関して、“Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane”; Yu Guo, Lu Zhou, Hideo Kameyama; Chem. Eng. J. 168 (2011) 341-350; doi:10.1016/j.cej.2011.01.036を参照されたい。

30

【0046】

この場合、発熱反応によって放出された熱は、壁の反対側に直接伝わり、吸熱反応を促進する。この構成により、境界層の伝熱抵抗が大幅に減少するため、触媒反応が行われる環境への熱伝達の速度と効率が向上する。最近では、メタンのスチームリフォーミング (SR) 用にこのタイプの電化リアクターも提案されており、この点に関して、“Electrified methane reforming: A compact approach to greener industrial hydrogen production”; Wismann et al., Science 364 (2019) 756-759; e “Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane”; Yu Guo, Lu Zhou, Hideo Kameyama; Chemical Engineering Journal 168 (2011) 341-350; doi:10.1016/j.cej.2011.01.03を参照されたい。

40

【0047】

有機金属化合物を用いた製造方法は、これらの用途にも特に適している。

一般に、記載された方法は、高分散金属種（分散度100%）を有する触媒を製造することを可能にし、したがって、活性金属、特に貴金属の含有量が低い触媒系を使用したい場合に特に好都合であることが報告されている。

50

さらに、これらの触媒は、SR、CR、大量のCO₂存在下でのSCR及び低接触時間（SCT-CPO）での触媒的部分酸化（CPO）に対してより高い活性を示した。これらの場合、有機金属前駆体を用いて製造された触媒は、既知の材料よりも高い固有の活性を示し、炭素種形成に対する熱力学的親和性が高い反応条件、例えば、S/C比の値が低く、したがって試薬混合物中のスチーム量が少ない条件において、合成ガス製造反応に対して良好な反応特性を示す。

実際、Ni、Co、Feのような元素と、Rh、Ir、Ruのような比較的少量の貴金属の有機金属前駆体を使用する方法によって製造された触媒は、既知の方法で製造された触媒が炭化残渣の生成によって不活性化される条件下で、SR、CPOのSCR、SCT-CPOの反応を実施できることが判明している。

10

【0048】

次に、本発明を、非限定的な例として提供される以下の実施例を参照して説明する。

【実施例】

【0049】

[実施例1（比較）]

Ni/ α -Al₂O₃試料は、図1Aのスキームに代表されるスキームに従って、インシピエントウェットネス（IWI）による含浸法及びその後の乾燥・焼成処理によって得られた。インシピエントウェットネス含浸は、直径2 mm、表面積11 m²/g、気孔率0.57 cm³/g（平均気孔径350 Å）の球体からなる α -Al₂O₃試料上に滴下させたNi(NO₃)₂（Ni 27 % wt）の水溶液を用いて行った。表面積は、市販の装置を用い、Brunauer, Emmet and Teller（BET）法（J. Am. Chem. Soc. 1938, 60 (2), 309）に従って測定し、気孔率と孔径の測定には水銀ポロシメトリーとガス種（N₂）の物理吸着測定を用いた。試料を120°C、加熱速度3°C/分で2時間乾燥させた。IWIと乾燥の手順を2回繰り返した後、試料を750°C、昇温速度3°C/分で2時間加熱し、硝酸塩を分解した。

20

X線回折（XRD）と走査型電子顕微鏡（SEM）測定によって、Ni種は主に15~25 nmのNiOクラスターとして存在していることが明らかになった。

得られた原料は、Niを2.9重量%含有し、H₂を10 v/v%含有するH₂+N₂流で還元処理する必要がある、3°C/分の加熱速度で温度を25~500°Cの間で上昇させ、触媒を500°Cで3時間放置した。この処理により、 α -Al₂O₃担体表面のNiの酸化種が金属Niの凝集体に変化し、合成ガス製造のための触媒活性部位を生成した。

30

【0050】

[実施例2（比較）]

直径2 mm、表面積11 m²/g、気孔率0.57 cm³/g、平均気孔径350 Åの球状からなる α -Al₂O₃試料に、Rh(NO₃)₂（Rh 12.5重量%）を含む水溶液を滴下し、図1Aのスキームに従ってIWIプロセス及び乾燥・焼成熱処理を行い、Rh/ α -Al₂O₃試料を得た。含浸後、120°C、加熱速度3°C/分で2時間乾燥させた。IWIと乾燥の手順を3回繰り返した後、試料を3°C/分の加熱速度で750°Cまで加熱し、最高到達温度で2時間放置して硝酸塩を分解した。室温まで冷却した最終材料は、1.0重量%のRhを含んでいた。XRD及びSEM測定から、Rh種は表面Rh₂O₃クラスターとして存在し、その大きさは10~50 nmであることが明らかになった。合成ガス製造反応に使用する前に、10 v/v%のH₂を含むH₂+N₂フローで還元し、3°C/分の加熱速度で温度を25~500°Cの間で上昇させ、触媒を500°Cで3時間放置した。

40

【0051】

[実施例3（比較）]

直径2 mm、表面積11 m²/g、気孔率0.57 m³/g、平均細孔直径350 Åの球体からなる α -Al₂O₃試料に、Ni(NO₃)₃（Ni 27重量%）とRh(NO₃)₂（Rh 12.5重量%）の2つの水溶液を滴下し、図1Aに記載したスキームに従ってIWI手順及び乾燥・焼成熱処理を行い、Rh-Ni/ α -Al₂O₃試料を得た。Ni(NO₃)₃とRh(NO₃)₃の溶液の体積は、Rh/Ni比が0.25 g/gと0.14 mol/molになるように調整した。試料を120°C、加熱速度3°C/分で2時間乾燥し、IWIと乾燥手順を2回繰り返した後、試料を750°C、加熱速度3

50

°C/分で2時間加熱し、硝酸塩を分解した。

10°C/分で室温まで冷却した最終材料は、2.6重量%のNiと0.7重量%のRhを含んでいた。XRD及びSEM測定により、Ni種はほとんどの場合10~15 nmのサイズを持つNiO種として存在し、Rh種はほとんどが推定困難な大きさを持つ表面Rh₂O₃クラスターとして存在することが明らかになった。合成ガス製造反応に使用する前に、10 v/v%のH₂を含むH₂+N₂フローで還元し、3°C/分の加熱速度で温度を25~500°Cの間で上昇させ、触媒を500°Cで3時間放置した。

【0052】

[実施例4~6]

Rh、Ru、Irをα-Al₂O₃担体に堆積させた試料（実施例1~3に記載したものと同一特徴を持つ）を調製し、貴金属を1重量%含む触媒を得た。従った手順は図1Bの図に記載されており、貴金属Rh₄(CO)₁₂（実施例4）、Ru₃(CO)₁₂（実施例5）又はIr₄(CO)₁₂（実施例6）を10重量%含む無水THFの溶液をα-Al₂O₃の担体上に滴下することによって実施されるIWI工程を含んでいた。より具体的には、回転容器（20 rpm）内で、インシピエントウェットネスによる含浸工程を行った。貴金属クラスターは表面と反応して、配位不飽和表面部位（cus）が消費されるまで、主にM（I）ジカルボニル（M=Rh、Ru、Ir）の表面種の単分子膜を生成し、余剰の金属クラスターは物理吸着種として表面に蓄積した。この情報は、こうして得られた試料に拡散反射赤外スペクトル（DRIFT）を実施することによって得られた。溶媒をわずかな真空下で除去し、材料を空气中で加熱速度3°C/分で150°Cまで加熱した。熱処理中、カルボニルクラスターは分解し、主にCO₂とH₂O種を生成し、α-Al₂O₃の表面には小さなRhの凝集体が残った。こうして得られた材料は、水素を含む混合物の流動処理において焼成や還元を必要とせず、そのまま合成ガス（SR、SCR、CPO、SCT-CPO）の製造反応に使用された。

【0053】

[実施例7~12]

Rhを含む試料は、図1Cのスキームに従って、n-ヘキサン中のRh₄(CO)₁₂（Rh 5重量%）の赤色溶液を、同じ溶媒でペレット化した酸化物の懸濁液に滴下することにより、室温で調製した。ペレットは粒径2 mmで、5~20 m²/gの低表面積であった。ペレットは、i) α-Al₂O₃（実施例7）、ii) スピネル酸化物MgAlO_x（実施例8）、iii) CeO₂（実施例9）、La₂O₃（実施例10）、iv) ZrO₂・3Y₂O₃・CeO₂（実施例11~12）からなった。有機金属化合物を含む溶液と酸化表面との固液反応後、カルボニルクラスターを含む溶液の脱色を行った。2時間後、固体を濾過により単離し、真空下、室温で乾燥させた。こうして得られた試料のDRIFTスペクトル（拡散反射赤外フーリエ変換分光法）により、Rh/MgAlO_x試料では2085 cm⁻¹と2008 cm⁻¹に、Rh/α-Al₂O₃試料では2090 cm⁻¹と2010 cm⁻¹に、カルボニル基の伸縮吸収帯が観察された。これらのバンドは、多結晶酸化物表面のOH基が関与するロジウムクラスターの酸化的解離によって形成されたRh（I）（CO）₂表面種に帰属された。



CeO₂、ZrO₂・3Y₂O₃・CeO₂及びZrO₂・3Y₂O₃の担体上に堆積したRh試料のIRスペクトルでは、2095 cm⁻¹と2010 cm⁻¹に同じRhの単金属種に帰属されるピークが見つかり、2110 cm⁻¹付近に+I以上の酸化状態のロジウム原子を持つカルボニル錯体に帰属されるショルダーが見つかった。この触媒は、合成ガス製造反応に使用する前に、それ以上の熱処理を必要としなかった。

La₂O₃とZrO₂・3Y₂O₃に吸着されたRhの量は0.15重量%に相当した。ZrO₂・3Y₂O₃・CeO₂に吸着したRhは0.2%に相当した。MgAlO_xの試料中のRhの含有量は0.5重量%に相当し、α-Al₂O₃とCeO₂の試料中のRhの量はそれぞれ0.3重量%と0.4重量%に相当した。これらのRh含有量と分光学的情報から、この方法で各試料上にRh分散液が100%生成され、その表面は1層以下のRh単分子層を含むことが示された。

【0054】

[実施例13]

図 2 に記載した製造手順 (D) を採用し、最初に、実施例 1 及び 3 と同様に、直径 2 mm、表面積 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、気孔率 $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の球状試料に滴下した $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Ni 27 重量%) の水溶液を用いて、IWI によって得られた $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の試料を作製した。含浸工程を 2 回繰り返し、各含浸工程の後に、実施例 1 及び 3 に記載したように、 120°C で 2 時間の熱処理を行った。その後、試料を 750°C で 2 時間焼成した。冷却後、得られた材料を、実施例 4 と同様に、THF 中の $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ の溶液を用いて IWI 相で再度処理した。最後の含浸工程の後、実施例 4 に記載したように、真空乾燥工程と、加熱速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で、空气中 120°C で 2 時間の熱処理を行った。最終的に得られた触媒は、Ni が 2.9 重量%、Rh が 0.9 重量% 含まれており、それ以上の還元工程を経ることなく合成ガス製造反応に使用された。

10

【0055】

[実施例 14]

図 3 に記載した製造手順 (E) を採用し、最初に、実施例 13 と同様に、直径 2 mm、表面積 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 、気孔率 $0.57 \text{ cm}^3/\text{g}$ を有する $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の球状試料に滴下した $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Ni 27 重量%) の水溶液を用いて、IWI によって $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の試料を作製した。含浸工程を 2 回繰り返し、各含浸工程の後に、実施例 13 に記載したように、 120°C で 2 時間の熱処理を行った。その後、試料を 750°C で 2 時間焼成し、冷却後、n-ヘキサン中の $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 溶液に浸漬し、実施例 7 ~ 12 と同様に化学吸着させ、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}$ 表面の配位不飽和部位 (cus) と反応させた。2 時間後、固体を濾過により単離し、真空下、室温で乾燥させた。この触媒を合成ガス製造反応に使用するにあたり、他の熱処理や還元処理は必要なかった。最終材料は、2.9 重量% の Ni と 0.5 重量% の Rh を含んでいた。

20

【0056】

[実施例 15]

図 4 に記載した製造手順 (F) を採用し、最初の IWI 工程には先の実施例 1 ~ 14 に記載した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球体を使用した。THF 中の $\text{Ni}(\text{acac})_3$ の溶液を使用した。真空下で乾燥させ、その後 150°C に 2 時間、加熱速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した試料を得た。冷却後、球体を n-ヘキサン中の $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 溶液に浸し、Ni を含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の表面の配位不飽和部位 (cus) とカルボニルクラスターとの固液反応を可能にした。2 時間後、固体を濾過により単離し、真空下、室温で乾燥させた。こうして製造された Ni を 2.7 重量%、Rh を 0.5 重量% 含む触媒を合成ガス製造反応に使用する前に、他の熱処理や還元処理は行わなかった。

30

【0057】

[実施例 16]

THF 中の $\text{Ni}(\text{acac})_3$ の溶液を用いた最初の IWI 工程に先の実施例 15 に記載した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球体を用いて、図 4 及び 2 に記載した製造手順 (F 及び D) を採用した。得られた試料を真空下で乾燥させ、その後 150°C まで 2 時間、加熱速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した。冷却後、球体を n-ヘキサン中の $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 溶液に最初に浸し、Ni を含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面の配位不飽和部位 (cus) とカルボニルクラスターとの固液反応を可能にした。2 時間後、固体を濾過により単離し、真空下、室温で乾燥させた。乾燥させた試料を、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ の n-ヘキサン溶液を用いて IWI 法で処理した。こうして製造された Ni を 2.6 重量%、Rh を 0.4 重量%、Ru を 0.3 重量% 含む触媒を合成ガス製造反応に使用する前に、他の熱処理や還元処理は行わなかった。

40

【0058】

[実施例 17]

THF 中の $\text{Ni}(\text{acac})_3$ の溶液を用いた最初の IWI 工程に、先の実施例 15 及び 16 に記載した $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球体を用いて、図 4 及び 2 に記載した製造手順 (F 及び D) を採用した。得られた試料を真空下で乾燥させ、その後 150°C まで 2 時間、加熱速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で加熱した。冷却後、球体を n-ヘキサン中の $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 溶液に最初に浸し、Ni を含む $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面の配位不飽和部位 (cus) とカルボニルクラスターとの固液反応を可能にした。2 時間後、固体を濾過により単離し、真空下、室温で乾燥させた。乾燥させた試料を、 Ir_4

50

(CO)₁₂のn-ヘキサン溶液を用いてIWI手順で処理した。こうして製造されたNiを2.6重量%、Rhを0.4重量%、Ruを0.3重量%含む触媒を合成ガス製造反応に使用する前に、他の熱処理や還元処理は行わなかった。

【0059】

[実施例18]

THF中のNi(acac)₃及びCo(acac)の溶液を用いた最初のIWI工程に、先の実施例15～17に記載したα-Al₂O₃球体を用いて、図4及び2に記載した製造手順(F及びD)を採用した。得られた試料を真空下で乾燥させ、その後、加熱速度3℃/分で150℃まで2時間加熱した。冷却後、球体をn-ヘキサン中のRh₄(CO)₁₂溶液に最初に浸し、Niを含むα-Al₂O₃の表面の配位不飽和部位(cus)とカルボニルクラスターとの固液反応を可能にした。2時間後、固体を濾過により単離し、真空下、室温で乾燥させた。こうして製造されたNiを2重量%、Coを1重量%、Rhを0.5重量%含む触媒を合成ガス製造反応に使用する前に、他の熱処理や還元処理は行わなかった。

10

【0060】

[実施例19～36：CO₂リフォーミング及び触媒的部分酸化の反応性試験]

CO₂リフォーミングとCPO反応による合成ガス製造反応における触媒組成と反応性試験で観察された主な特徴を表1に示す。

【0061】

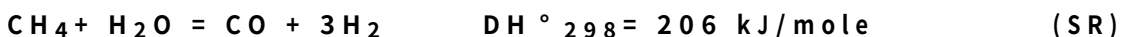
[CO₂リフォーミング試験]

各試験は100時間で、0.5 Mpaの圧力下、内径15 mmのプラグフロー反応器内で行い、触媒層の長さは100 mmであった。予熱したCH₄/CO₂=1/1v/vの混合物を反応器に供給することにより、ガスの時間空間速度値[GHSV = (NL x hours⁻¹ of reagent) / L CAT]を5000時間¹に調整した。電気的予熱と反応器加熱は、触媒層の第1層の入口温度を750℃に維持するように調整した。実施例1～3で製造した触媒を、H₂+90% N₂、10%の流量で、25～400℃の加熱サイクルで、約5時間かけて予備還元した。実施例1と同様に製造したNi系触媒は、炭化残渣の形成反応によって1時間以内に失活した。実施例3で製造したNi-Rh触媒は部分的に失活しており、排出後100時間の反応中に10.4重量%の炭化残渣を含んでいた。対照的に、有機金属カルボニル化合物を用いて製造した同量のNi-Rh金属を含む触媒は、コークス形成反応に対する親和性のはるかに低かった(実施例13、14、15及び表1を参照)。実施例4～15のように、Rhを含む触媒(有機金属前駆体からα-Al₂O₃及びMgAlO_x上に0.1～0.5%のRhを堆積)は、H₂+N₂での還元の前処理で活性化されていないにもかかわらず失活せず、平衡アプローチ値が5℃より低い反応性の特徴を維持していたことに留意すべきである。

20

30

この点に関して、CO₂リフォーミング及びスチームリフォーミング反応の平衡へのアプローチ温度(T_{approach CR}及びT_{approach SR})は、反応器を出るガスの実際の温度(T_g)と反応器を出るガスの実験組成が平衡になる温度(T_{eq})の差として定義されることが報告されている。



$$\Delta T_{\text{approach SR}} = T_g - T_{\text{eq SR}}$$

$$\Delta T_{\text{approach CR}} = T_g - T_{\text{eq CR}}$$

40

【0062】

[SCT-CPO低接触時間触媒的部分的酸化試験]

反応性試験は100時間で、0.5 MPaの圧力下、反応器出口温度750～850℃で実施され、CH₄/O₂/H₂O = 2/1.2/1 v/v o CH₄/O₂/CO₂ = 2/1.2/1 v/v及びGHSV = 85,000 h⁻¹を含む試薬混合物を供給した。試薬混合物は、WO97/37929及びdx.doi.org/10.1021/ie402463m, Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17023-17037に記載されているように、円錐台形に設計された触媒床に入る前に150℃に予熱された。特に、円錐台の入口直径は5 mm、出口直径は25 mm、円錐台の高さは30 mmに相当した。炭化残渣の形成による不活性化現象は、実施例1及び3で強調され、実施例10

50

及び 11 ではより少ない程度である（表 1 参照）。いくつかの反応性試験では、平衡温度への接近が負の値を示したが、これは、[dx.doi.org/10.1021/ie402463m](https://doi.org/10.1021/ie402463m), Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 17023-17037 に論述されているように、触媒の表面温度が気体出口温度よりも高い局所領域で反応が起きたことを示していることに留意すべきである。

【表 1】

CO ₂ リフォーミングおよび部分的触媒酸化（CPO）反応性試験の結果									
製造方法	担体酸化物	金属含有率	前処理	炭素の形態		CPO reforming [ΔT CR]	CPO (ΔT CR/ ΔT SR)	ΔT app. at Eq. (開始前後)	
				CO ₂ リフォーミング	CPO				
実施例 1	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.92% w.)	YES	YES (massive)	YES (massive)	---	---	---	
実施例 2	α-Al ₂ O ₃	Rh (1.11% w.)	YES	NO	NO	9°C - 10°C	{-1°C/-2°C} - {-1°C/-2°C}		
実施例 3	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.62% w.)-Rh (0.71% w.)	YES	YES (10.4% w. 100時間後)	YES (5.2% w. 100時間後)	12°C - 15°C	{3°C/5°C} - {10°C/15°C}		
実施例 4	α-Al ₂ O ₃	Rh (1.02% w.)	NO	NO	NO	6°C-7°C	{-3°C/-5°C} - {-3°C/-5°C}		
実施例 5	α-Al ₂ O ₃	Ru (1.10% w.)	NO	YES (1.5% w. 100時間後)	NO	7°C-9°C	{-4°C/-5°C} - {-1°C/-2°C}		
実施例 6	α-Al ₂ O ₃	Ir (1.05% w.)	NO	NO	NO	7°C-7°C	{-2°C/-3°C} - {-2°C/-3°C}		
実施例 7	α-Al ₂ O ₃	Rh (0.35% w.)	NO	NO	NO	6°C-7°C	{-4°C/-8°C} - {-4°C/-8°C}		
実施例 8	MgAlOx (スピネル)	Rh (0.52% w.)	NO	NO	NO	5°C-6°C	{-10°C/-15°C} - {-10°C/-15°C}		
実施例 9	CeO ₂	Rh (0.46% w.)	NO	NO	NO	8°C-9°C	{-4°C/-5°C} - {-4°C/-5°C}		
実施例 10	La ₂ O ₃	Rh (0.15% w.)	NO	YES (4.2% w. 100時間後)	YES (1.5% w. 100時間後)	8°C-11°C	{10°C/9°C} - {-15°C/10°C}		
実施例 11	ZrO ₂ -3Y ₂ O ₃	Rh (0.15% w.)	NO	YES (3.8% w. 100時間後)	YES (2.0% w. 100時間後)	9°C-12°C	{12°C/9°C} - {-15°C/12°C}		
実施例 12	ZrO ₂ -3Y ₂ O ₃ -CeO ₂	Rh (0.25% w.)	NO	YES (1.8% w. 100時間後)	YES (1.8% w. 100時間後)	9°C-11°C	{10°C/7°C} - {-12°C/10°C}		
実施例 13	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.93% w.)-Rh (0.91% w.)	NO	YES (0.5% w. 100時間後)	NO	5°C-7°C	{-5°C/-10°C} - {-5°C/-10°C}		
実施例 14	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.91% w.)-Rh (0.51% w.)	NO	NO	NO	5°C-6°C	{-15°C/-20°C} - {-15°C/-20°C}		
実施例 15	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.81% w.)-Rh (0.63% w.)	NO	NO	NO	4°C-5°C	{-25°C/-30°C} - {-25°C/-30°C}		
実施例 16	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.61% w.) _{80%} -Rh (0.42% w.) _{20%} -Ru (0.32% w.)	NO	NO	NO	2°C	{-30°C/-35°C} - {-25°C/-30°C}		
実施例 17	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.61% w.) _{80%} -Rh (0.42% w.) _{20%} -Co (1.35% w.)	NO	NO	NO	3°C	{-32°C/-35°C} - {-24°C/-31°C}		
実施例 18	α-Al ₂ O ₃	Ni (2.31% w.) _{80%} -Co (1.33% w.) _{20%}	NO	NO	NO	1°C	{-30°C/-33°C} - {-23°C/-29°C}		

10

20

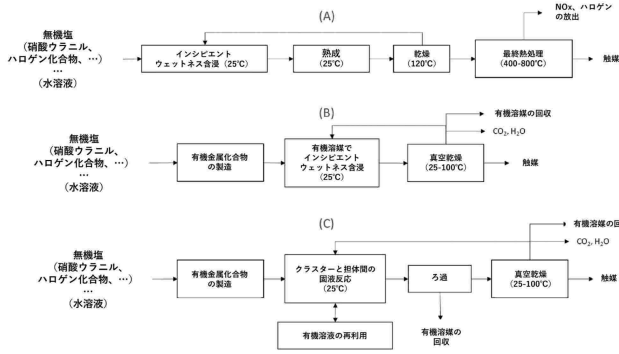
30

40

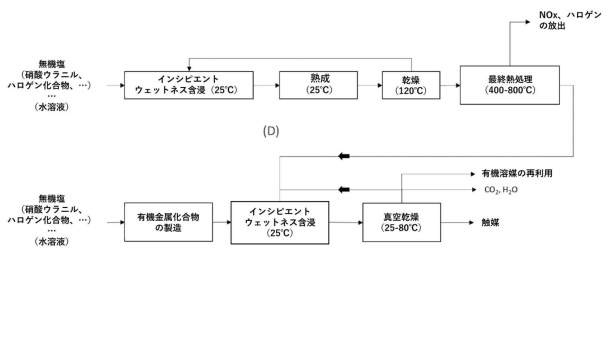
50

【図面】

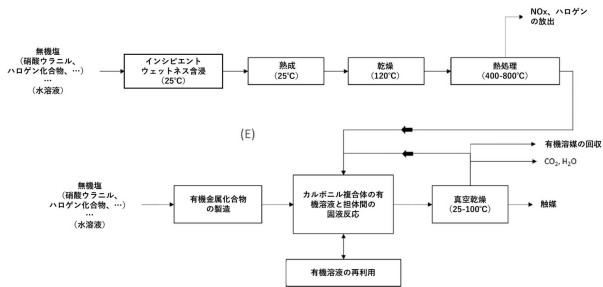
【図 1】



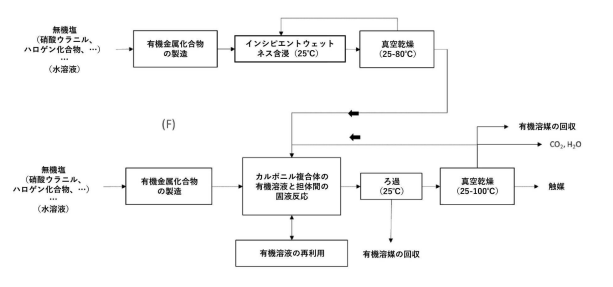
【図 2】



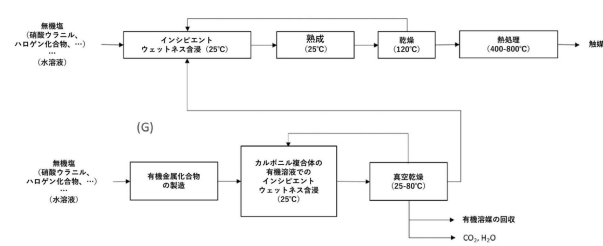
【図 3】



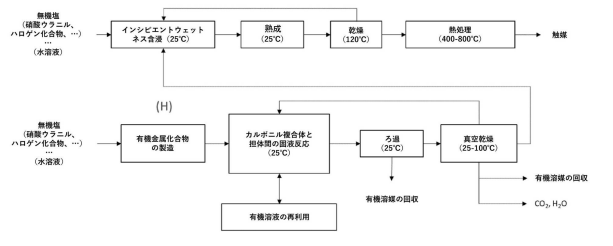
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】令和5年7月12日(2023.7.12)

【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】

担体上に担持された、1又は2以上の遷移金属又は該遷移金属の化合物からなる触媒種を含む、化学プロセスのための触媒の製造方法であって、下記： 10

a)有機溶媒中の、前記触媒種を生成する前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を調製し、該溶液を前記担体と接触させること、ここで、前記有機金属化合物は金属-カルボニル及び前記遷移金属の有機配位子との錯体から選択され、前記担体は無機の酸化物、ニトリド、オキシニトリド、カーバイド、ホウ化物、及び酸化物構造がその表面に形成された金属化合物からなる群より選択され、

b)前記遷移金属の有機金属化合物の前記溶液を、化学吸着又は物理吸着プロセスで前記担体の表面に担持させること、ここで、前記担持は

(i)前記遷移金属の前記有機金属化合物の前記溶液での前記担体のインシピエントウェットネス含浸によって前記遷移金属の前記有機金属化合物の前記溶液を接触させるか、又は 20

(ii)前記担体を、前記遷移金属の前記有機金属化合物の前記溶液中に分散させることにより行われ、

c)前記担体の表面に担持された、前記遷移金属の前記有機金属化合物の前記溶液中の前記有機溶媒を除去し、少なくとも1つの熱処理によって該担体の表面に残存する前記遷移金属の前記有機金属化合物を完全に又は部分的に分解することにより、前記遷移金属の1又は2以上の触媒種が前記担体上に担持されること、ここで、前記熱処理の前に、前記担体と前記遷移金属の有機金属化合物の前記溶液とを分離する工程が行われる、を含み、

ここで、前記遷移金属の有機金属化合物の溶液を前記担体と接触させる工程a)を行う前に、1又は2以上の遷移金属の第1の担持が前記担体上で、該担体を前記遷移金属の無機塩の水溶液又は該遷移金属の有機金属化合物の有機溶液に含浸させ、続いて前記有機塩又は前記有機金属化合物の分解及び前記遷移金属の前記担体上への担持まで乾燥及び加熱された後、該担体上で、工程a)がRh、Ru、Irから選択される遷移金属の有機複合体を用いて行われる、製造方法。 30

【請求項2】

前記金属-カルボニルが $Rh_4(CO)_{12}$ 、 $Rh_6(CO)_{16}$ 、 $Ru_3(CO)_{12}$ 、 $Ir_4(CO)_{12}$ 、 $Fe_2(CO)_9$ 、 $Fe_3(CO)_{12}$ 、 $Co_2(CO)_8$ 、 $Co_4(CO)_{12}$ 、 $Co_6(CO)_{16}$ からなる群より選択される請求項1による方法。

【請求項3】

前記遷移金属の有機配位子と前記有機金属化合物が、前記遷移金属がCo、Fe、Ni、Rh、Ru、Ir、Pt、Pdから選択され、前記配位子が $RCOCHCOR'$ -基(式中、R及びR'は同一であっても異なってもよく、C1～C6アルキル基、好ましくは少なくとも1つのメチル基を有するC1～C6アルキル基である)である錯体である、前記請求項の1又は2以上による方法。

【請求項4】

前記担体がペレットの形態又はモノシリック構造の形態であり、 MgO 、 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $MgAlO_x$ 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、ペロブスカイト、コーディエライト及びFeCrAl合金からなる群より選択される、前記請求項の1又は2以上による方法。

【請求項5】

前記請求項の 1 又は 2 以上による方法で得られる触媒。

【請求項 6】

CO₂リフォーミング、スチーム-CO₂リフォーミング、スチームリフォーミング、触媒的部分酸化及び低接触時間触媒的部分酸化プロセスにおける及び合成ガスの製造における請求項 5 に記載の触媒の使用。

【請求項 7】

炭化残渣の形成に関する熱力学的親和性の条件を低減させ、反応剤混合物中の水蒸気の原子と炭素の原子との比及び / 又は酸素原子と炭素原子との比もまた低減させる、合成ガスの製造における請求項 6 に記載の触媒の使用。

10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/066105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J23/46	B01J23/89
	B01J35/02	B01J37/02
ADD.	C01B3/32	C01B3/38
	B01J35/00	
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 C01C C01B		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2005/023710 A2 (ENI SPA [IT]; ENITECNOLOGIE SPA [IT] ET AL.) 17 March 2005 (2005-03-17) cited in the application page 13, line 14 - line 22	1-11
X	EP 0 892 760 B1 (SNAM PROGETTI [IT]) 31 May 2000 (2000-05-31) paragraphs [0031], [0032]	1-11
☐ 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		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 28 September 2022		Date of mailing of the international search report 06/10/2022
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Zieba, Roman

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International application No	
Information on patent family members				PCT/EP2022/066105	
Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2005023710	A2	17-03-2005	AT	474809 T	15-08-2010
			CA	2538404 A1	17-03-2005
			DK	1663856 T3	15-11-2010
			EP	1663856 A2	07-06-2006
			ES	2349139 T3	28-12-2010
			PT	1663856 E	22-10-2010
			US	2007105962 A1	10-05-2007
			WO	2005023710 A2	17-03-2005

EP 0892760	B1	31-05-2000	AR	006611 A1	08-09-1999
			AU	2384597 A	29-10-1997
			DE	69702190 T2	14-12-2000
			DK	0892760 T3	21-08-2000
			EP	0892760 A1	27-01-1999
			IT	MI960690 A1	11-10-1997
			NO	320525 B1	19-12-2005
			RU	2175636 C2	10-11-2001

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,J
O,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,M
Z,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100174883

弁理士 富田 雅己

(74)代理人 100189429

弁理士 保田 英樹

(74)代理人 100213849

弁理士 澄川 広司

(72)発明者 バシーニ, ルカ エウジェーニオ リッカルド

イタリア、20129 ミラノ、ヴィア アルペサーニ、6

(72)発明者 イカニエッロ, ガエターノ

イタリア、00153 ローマ、ヴィア アンニア ファウスティーナ、27

(72)発明者 サッラディーニ, アンナリタ

イタリア、テラモ ロゼート デッリ アブルッツィ、ヴィア チロ ロムアルディ、94

Fターム(参考) 4G140 EA03 EA05 EA06 EA07 EC02 EC03

4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BA04A BA05A BA05B BA06A BA13A

BA17 BA20A BA27C BB04A BB04B BB11A BB15A BB18A BC40B BC42A BC42B

BC43A BC43B BC66A BC67A BC67B BC68A BC68B BC70A BC70B BC71A BC71B

BC72A BC74A BC74B BC75A BE11C BE42C CB81 CC01 CC21 CC29 DA06

EA02X EA02Y EA18 EC02Y EC23 EC24 FA02 FB14 FB19 FB34 FC02