

(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2018-532572  
(P2018-532572A)

(43) 公表日 平成30年11月8日(2018.11.8)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
B01J 23/825 (2006.01)	B01J 23/825	ZABZ	4D148
B01J 35/10 (2006.01)	B01J 35/10	3O1J	4G169
B01J 37/08 (2006.01)	B01J 37/08		4H006
B01J 37/18 (2006.01)	B01J 37/18		4H039
B01J 23/84 (2006.01)	B01J 23/84	Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-509584 (P2018-509584)	(71) 出願人	508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア BASF SE ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ ィヒスハーフェン・アム・ライン カール 一ボッシュシュトラーゼ 38 Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigsha fen am Rhein, Germany
(86) (22) 出願日	平成28年8月10日 (2016.8.10)		
(85) 翻訳文提出日	平成30年4月12日 (2018.4.12)		
(86) 國際出願番号	PCT/EP2016/069031		
(87) 國際公開番号	W02017/029165		
(87) 國際公開日	平成29年2月23日 (2017.2.23)		
(31) 優先権主張番号	15181268.2		
(32) 優先日	平成27年8月17日 (2015.8.17)		
(33) 優先権主張國	歐州特許庁 (EP)		
		(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】三元金属間化合物触媒

## (57) 【要約】

本発明は、下記式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒であって、



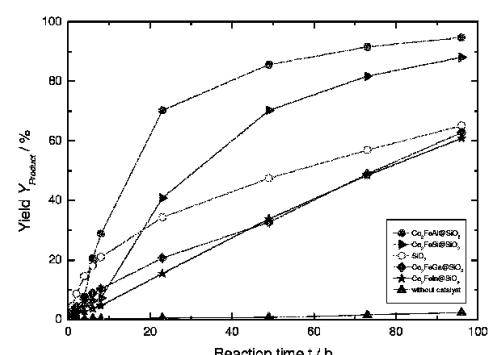
(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものであり；Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され；

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され；

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される。)

該三元金属間化合物の粒子が支持体材料上に担持されている触媒、並びにその製造方法及び触媒としてのその使用方法に関する。より詳細には、カルボニル化合物をメチレン基含有化合物で縮合する方法、又は排ガス中の窒素酸化物を選択的接触還元する方法の触媒として使用する方法に関する。

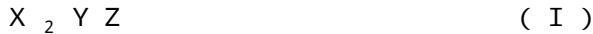
Fig. 19



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の式(Ⅰ)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒であって、



(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものであり；

Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され；

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され；

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される)

該三元金属間化合物の粒子が支持体材料上に担持されていることを特徴とする触媒。

## 【請求項 2】

前記三元金属間化合物が、 $Co_2FeAl$ 、 $Co_2FeSi$ 、 $Co_2FeGa$ 、 $Co_2FeIn$ 、 $Cu_2FeAl$ 、 $Cu_2FeSi$ 、 $Fe_2MnGa$ 、 $Fe_2MnSi$ 、 $Co_2CuAl$ 、 $Fe_2TiGa$ 、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 3】

前記金属間化合物がホイスラー相である、請求項1又は2に記載の触媒。

## 【請求項 4】

前記三元金属間化合物粒子の平均粒子径D50が3nm～2μmの範囲にある、請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。

## 【請求項 5】

前記支持体材料が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、1種以上の金属酸化物及び/又はメタロイド酸化物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の触媒。

## 【請求項 6】

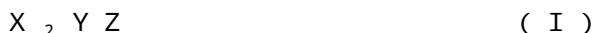
前記支持体材料に含まれる1種以上の金属酸化物及び/又はメタロイド酸化物のBET表面積が150～500m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、該BET表面積がISO 9277又はDIN 66131に従って決定されたものである、請求項5に記載の触媒。

## 【請求項 7】

前記支持体材料に含まれる、三元金属間化合物X<sub>2</sub>YZの1種以上の金属酸化物及び/又はメタロイド酸化物に対する質量比が、0.5：99.5～50：50の範囲である、請求項5又は6に記載の触媒。

## 【請求項 8】

下記の式(Ⅰ)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒を製造する方法であって、



(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものであり；

Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され；

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され；

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される)

(1) Xについての1種以上の前駆体化合物、Yについての1種以上の前駆体化合物、Zについての1種以上の前駆体化合物、及び1種以上の溶媒を含有する溶液を準備すること；

(2)(1)で準備した溶液に支持体材料を添加すること；

(3)(2)で得た混合物を蒸発させて乾燥させること；及び

(4)(3)で得た混合物を水素含有雰囲気中で加熱することを含むことを特徴とする方法。

## 【請求項 9】

前記支持体材料が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、1種以上の金属酸化物及び/又はメタロイド酸化物を含む、請求項8に記載の方法。

## 【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記 1 種以上の金属酸化物及び / 又はメタロイド酸化物の BET 表面積が 150 ~ 500 m<sup>2</sup> / g の範囲にあり、該 BET 表面積は ISO 9277 又は DIN 66131 に従って決定されたものである、請求項 9 に記載の方法。

**【請求項 11】**

請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られた及び / 又は得ることができる触媒。

**【請求項 12】**

カルボニル化合物とメチレン基含有化合物との縮合方法であって、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を請求項 1 ~ 7 及び 11 のいずれか 1 項に記載の触媒と同時に接触させることを含むことを特徴とする方法。 10

**【請求項 13】**

前記カルボニル化合物が、アルデヒド及びケトン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】**

前記カルボニル化合物及び前記メチレン基含有化合物と触媒との接触が、30 ~ 150 の範囲の温度で実施される、請求項 12 又は 13 に記載の方法。

**【請求項 15】**

触媒及び / 又は触媒支持体として請求項 1 ~ 7 及び 11 のいずれか 1 項に記載の触媒を使用する方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、三元金属間化合物の粒子を含む触媒及びその製造方法に関する。さらに、本発明は、本発明の触媒を用いてカルボニル化合物をメチレン基含有化合物と縮合させる方法、並びに本発明の触媒の一般的な使用に関し、特に、本発明の触媒を上記の方法に及び排ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元に使用する方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

**序論**

ホイスラー (Heusler) 相は、X<sub>2</sub>YZ 組成を有する金属間化合物である。X 及び Y は遷移金属 (Co、Cu、Fe、Mn) であり、Z は第 3 / 第 4 列主族元素 (Ge、Si、Al、Ga) である。当該化合物の発見以来、その主な関心は、主として、スピントロニクス、熱電 (サーモエレクトリックス)、巨大磁気抵抗などの強磁性用途に向けられてきた。特に、当該化合物の触媒特性にはほとんど触れられることはなかった。例えば、Hedinらの Z. physik. Chem. 1935、B 30 280 - 288。なお、この文献は、ニッケル上での一酸化炭素とエチレンの水素化及びホイスラー合金 MnAlCu<sub>2</sub> 上での一酸化炭素の二酸化炭素への酸化のような接触反応に、強磁性の変化がどのように影響するかに関する研究である。 30

**【0003】**

しかしながら、X<sub>2</sub>YZ 組成を有する三元金属間化合物にあっては、磁気特性に焦点を当てた分野以外の分野における新たな用途の開発が依然として求められている。 40

**【先行技術文献】**

**【非特許文献】**

**【0004】**

**【非特許文献 1】** Hedin et al. Z. physik. Chem. 1935、B 30 280 - 288

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0005】**

**詳細な説明**

したがって、本発明の目的は、 $X_2YZ$ 組成を有する三元金属間化合物、特に前記組成のホイスラー合金について新規な用途を提供することであった。ここで、上記組成の三元金属間化合物が、支持体材料上に担持された粒子の形態で使用する場合、クネーフェナーゲル(Knoevenagel)縮合のような、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物との縮合などの複雑な化学反応又は排気ガス中の窒素酸化物の選択的触媒還元の反応に対して触媒として効果的に機能することができる事が見出されたことは、極めて驚くべきことである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明は、下記式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒であって、



(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものであり；

Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され；

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され；

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される)

該三元金属間化合物の粒子が支持体材料上に担持されていることを特徴とする触媒に関する。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1aは、実施例1から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図1bは、実施例1で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図2】図2aは、実施例2から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図2bは、実施例2で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図3】図3aは、実施例3から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図3bは、実施例3で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図4】図4aは、実施例4から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図4bは、実施例4で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図5】図5aは、実施例5から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図5bは、実施例5で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図6】図6aは、実施例6から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図6bは、実施例6で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図7】図7aは、実施例7から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図7bは、実施例7で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を示す。

【図8】図8aは、実施例8から得られた触媒試料のX線回折(XRD)パターンを示す。図中、横軸に回折角2(単位°)をとり、縦軸に強度をプロットしている。図8bは、実施例8で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真

10

20

30

40

50

(S E M) を示す。

【図 9】図 9 a は、実施例 9 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。図 9 b は、実施例 9 で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) を示す。

【図 10】図 1 a は、実施例 10 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。図 10 b は、実施例 10 で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) を示す。

【図 11】図 11 a は、実施例 11 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。図 11 b は、実施例 11 で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) を示す。

【図 12】図 12 a は、実施例 12 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。図 12 b は、実施例 12 で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) を示す。

【図 13】図 13 a は、実施例 13 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。図 13 b は、実施例 13 で得た触媒試料に含まれる三元金属間化合物の粒子の走査型電子顕微鏡写真 (S E M) を示す。

【図 14】図 14 a は、実施例 14 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。図 14 b は、ガンマ - アルミナの XRD パターンを示しており、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) を示し、縦軸に強度をプロットしている。

【図 15】図 15 は、実施例 15 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。

【図 16】図 16 は、実施例 16 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。

【図 17】図 17 は、実施例 17 から得られた触媒試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。図中、横軸に回折角 2 $^{\circ}$  (単位 $^{\circ}$ ) をとり、縦軸に強度をプロットしている。

【図 18】ベンズアルデヒドをマロノニトリルとクネーフェナーゲル縮合させベンジリデンマロノニトリル (BMDN) を得る反応で、実施例 1 ~ 3 の触媒試料に対して行った触媒試験の結果を示す。図中、BMDN の収率 (%) を縦軸に示し、反応時間 (単位: 時間) を横軸にプロットしている。実施例 1 の結果は記号「」、実施例 2 の結果は記号「」、実施例 3 の結果は記号「」

【数 1】

〔▶〕

で示す。支持体材料 ( $\text{SiO}_2$ ) を単独で使用した試験の結果は記号「」で示し、触媒が存在しない対照実験の結果は記号「」で示す。

【図 19】ベンズアルデヒドをマロノニトリルとクネーフェナーゲル縮合させベンジリデンマロノニトリル (BMDN) を得る反応で、実施例 4 ~ 7 の触媒試料について行った触媒試験の結果を示す。図中、BMDN の収率 (%) を縦軸に示し、反応時間 (単位: 時間) を横軸にプロットしている。実施例 4 の結果は記号「」、実施例 5 の結果は記号「」、実施例 6 の結果は記号「」、実施例 7 の結果は記号「」

【数 2】

〔▶〕

で示す。支持体材料 ( $\text{SiO}_2$ ) を単独で使用した試験の結果は記号「」で示し、触媒

10

20

30

40

50

が存在しない対照実験の結果は記号「」で示す。

【図20】ベンズアルデヒドをマロノニトリルとクネーフェナーゲル縮合させベンジリデンマロノニトリル(BMDN)を得る反応で、実施例4～7の触媒試料について行った触媒試験の結果を示す。図中、BMDNの収率(%)を縦軸に示し、反応時間(単位：時間)を横軸にプロットしている。実施例4の結果は記号「」、実施例5の結果は記号「」、実施例6の結果は記号「」、実施例7の結果は記号

【数3】



で示す。支持体材料(SiO<sub>2</sub>)を単独で使用した試験の結果は記号「」で示し、触媒が存在しない対照実験の結果は記号「」で示す。 10

【図21】ベンズアルデヒドをマロノニトリルとクネーフェナーゲル縮合させベンジリデンマロノニトリル(BMDN)を得る反応で、実施例8～10の触媒試料に対して実施したように実施例18で実施した触媒試験の結果をそれぞれ示す。図中、BMDNの収率(%)を縦軸に示し、反応時間(単位：時間)を横軸にプロットしている。実施例8の結果は記号「」、実施例9の結果は記号「」、実施例10の結果は記号

【数4】



で示す。支持体材料(SiO<sub>2</sub>)を単独で使用した試験の結果は記号「」で示し、触媒が存在しない対照実験の結果は記号「」で示す。 20

【図22】ベンズアルデヒドをマロノニトリルとクネーフェナーゲル縮合させベンジリデンマロノニトリル(BMDN)を得る反応で、実施例8～10の触媒試料に対して実施したように実施例18で実施した触媒試験の結果をそれぞれ示す。図中、BMDNの収率(%)を縦軸に示し、反応時間(単位：時間)を横軸にプロットしている。実施例8の結果は記号「」、実施例9の結果は記号「」、実施例10の結果は記号

【数5】



で示す。支持体材料(SiO<sub>2</sub>)を単独で使用した試験の結果は記号「」で示し、触媒が存在しない対照実験の結果は記号「」で示す。 30

【図23】実施例12～17の触媒試料に対して実施したように実施例19において実施した選択的接触還元(SCR)試験の結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub>転化率の値を記号「」で示し、N<sub>2</sub>Oの収率を記号「」で示す。また、転化率/収率(%)を縦軸に示し、反応温度(℃)を横軸にプロットする。各図において、新鮮な触媒試料で実施したSCR試験の結果を左側に、750℃で5時間老化(エージング)させた触媒試料で実施した試験結果を中央に、850℃で6時間老化させた触媒試料で実施した試験結果を右側に、それぞれ表示する。

【図24】実施例12～17の触媒試料に対して実施したように実施例19において実施した選択的接触還元(SCR)試験の結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub>転化率の値を記号「」で示し、N<sub>2</sub>Oの収率を記号「」で示す。また、転化率/収率(%)を縦軸に示し、反応温度(℃)を横軸にプロットする。各図において、新鮮な触媒試料で実施したSCR試験の結果を左側に、750℃で5時間老化(エージング)させた触媒試料で実施した試験結果を中央に、850℃で6時間老化させた触媒試料で実施した試験結果を右側に、それぞれ表示する。 40

【図25】実施例12～17の触媒試料に対して実施したように実施例19において実施した選択的接触還元(SCR)試験の結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub>転化率の値を記号「」で示し、N<sub>2</sub>Oの収率を記号「」で示す。また、転化率/収率(%)を縦軸に示し、反応温度(℃)を横軸にプロットする。各図において、新鮮な触媒試料で実施したSCR試験の結果を左側に、750℃で5時間老化(エージング)させた触媒試料で実施した試

験結果を中央に、850で6時間老化させた触媒試料で実施した試験結果を右側に、それぞれ表示する。

【図26】実施例12～17の触媒試料に対して実施したように実施例19において実施した選択的接触還元(SCR)試験の結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub>転化率の値を記号「」で示し、N<sub>2</sub>Oの収率を記号「」で示す。また、転化率/収率(%)を縦軸に示し、反応温度(℃)を横軸にプロットする。各図において、新鮮な触媒試料で実施したSCR試験の結果を左側に、750で5時間老化(エージング)させた触媒試料で実施した試験結果を中央に、850で6時間老化させた触媒試料で実施した試験結果を右側に、それぞれ表示する。

【図27】実施例12～17の触媒試料に対して実施したように実施例19において実施した選択的接触還元(SCR)試験の結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub>転化率の値を記号「」で示し、N<sub>2</sub>Oの収率を記号「」で示す。また、転化率/収率(%)を縦軸に示し、反応温度(℃)を横軸にプロットする。各図において、新鮮な触媒試料で実施したSCR試験の結果を左側に、750で5時間老化(エージング)させた触媒試料で実施した試験結果を中央に、850で6時間老化させた触媒試料で実施した試験結果を右側に、それぞれ表示する。

【図28】実施例12～17の触媒試料に対して実施したように実施例19において実施した選択的接触還元(SCR)試験の結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub>転化率の値を記号「」で示し、N<sub>2</sub>Oの収率を記号「」で示す。また、転化率/収率(%)を縦軸に示し、反応温度(℃)を横軸にプロットする。各図において、新鮮な触媒試料で実施したSCR試験の結果を左側に、750で5時間老化(エージング)させた触媒試料で実施した試験結果を中央に、850で6時間老化させた触媒試料で実施した試験結果を右側に、それぞれ表示する。

【図29】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図30】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図31】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図32】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図33】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図34】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図35】実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。各画像では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図36】後方散乱電子を検出して得た走査電子顕微鏡(SEM-BSE)画像を示す。図36では、ホイスラー相Co<sub>2</sub>FeGaの個々の三元金属間化合物粒子の選択例を矢印で示す。

【図37】後方散乱電子を検出して得た走査電子顕微鏡(SEM-BSE)画像を示す。

【図38】後方散乱電子を検出して得た走査電子顕微鏡(SEM-BSE)画像を示す。

【図39】図29～図35のHAADF-STEM画像から得た主として400nm未満

10

20

30

40

50

の粒径を有する粒子の粒子径分布を示す。粒子の最小直径( nm )を横軸に示し、所定の最小直径を有する粒子の相対数を縦軸にプロットしている。

【図40】図36～図38のSEM-BSE画像から得られた主に400nm以上の粒子直径を有する粒子の粒子径分布を示す。粒子の最小直径( nm )を横軸に、所定の最小直径を有する粒子の相対数を縦軸にプロットしている。

【発明を実施するための形態】

【0008】

式( I )の三元金属間化合物中の元素Xに関して、該元素は、Mn、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択されることが好ましく、より好ましいのは、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択されることである。本発明によれば、Xは、Fe、Co、及びCuからなる群から選択されることが特に好ましく、XがCo及び/又はCuであることがさらにより好ましい。しかし、本発明によれば、式( I )の三元金属間化合物中の当該元素はCuであることが特に好ましい。

【0009】

本発明の触媒に含まれる式( I )の三元金属間化合物に含まれる元素Yに関して、該元素は、Cu、Mn、Fe及びTiからなる群から選択されることが好ましい。本発明によれば、YはMn及び/又はFeであることが特に好ましい。しかし、本発明によれば、式( I )の三元金属間化合物に含まれる元素YはFeであることが特に好ましい。

【0010】

本発明の触媒に含まれる式( I )の三元金属間化合物の元素Zに関して、該元素は、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択されることが好ましく、好ましくは、Zは、Al、Si、Ga、及びInからなる群から選択される。本発明によれば、式( I )の三元金属間化合物に含まれる元素Zは、Al、Si、及びGaからなる群から選択されることがさらに好ましく、また、Al及び/又はSiであることがさらにより好ましい。しかし、本発明によれば、本発明の触媒に含まれる式( I )の三元金属間化合物に含まれる元素ZはAlであることが特に好ましい。

【0011】

本発明の触媒に含まれる式( I )の三元金属間化合物に関し、XがMn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され、YがV、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され、ZがAl、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択され、また、X、Y、及びZが互いに異なるものであることを条件として、化合物 $X_2YZ$ を提供するのに含むことができる元素の組合せについて、特に制限はない。したがって、上記の元素X、Y及びZの考えられる任意の組合せが、前記元素X、Y及びZが互いに異なるものであることを条件として、本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物を構成することができる。しかし、本発明によれば、この触媒は、XがMn、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択され、YがCu、Mn、Fe及びTiからなる群から選択され、ZがAl、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される式( I )の三元金属間化合物の粒子を含むことが好適である。本発明によれば、本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物は、XがFe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択され、YがCu、Mn、Fe、及びTiからなる群から選択され、ZはAl、Si、及びGaからなる群から選択される式( I )を有することが、より一層好適である。さらに一層好ましいのは、本発明の触媒は、XがFe、Co、及びCuからなる群から選択され、YがCu、Mn、Fe、及びTiからなる群から選択され、ZがAl、Si、及びGaからなる群から選択される式( I )の三元金属間化合物の粒子を含むことである。本発明によれば、本発明の触媒に含まれる式( I )の三元金属間化合物は、XがCo及び/又はCuであり、YはMn及び/又はFeであり、ZはAl及び/又はSiである組成を有することが格別好適である。

【0012】

したがって、一例として、本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物は、 $Co_2FeAl$ 、 $Co_2FeSi$ 、 $Co_2FeGa$ 、 $Co_2FeIn$ 、 $Cu_2FeAl$ 、 $Cu_2FeS$

10

20

30

40

50

i、 $\text{Fe}_2\text{MnGa}$ 、 $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{CuAl}$ 、 $\text{Fe}_2\text{TiGa}$ 、及び、これらの任意の2種以上の混合物からなる群から選択することができる。しかし、本発明の触媒の三元金属間化合物は、好ましくは、 $\text{Co}_2\text{FeAl}$ 、 $\text{Co}_2\text{FeSi}$ 、 $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ 、 $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{CuAl}$ 、 $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ 、及び、これらの任意の2種以上の混合物からなる群から選択することができる。より好ましくは、 $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ 、 $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ 、 $\text{Co}_2\text{CuAl}$ 、 $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ 、及び、これらの任意の2種以上の混合物からなる群から選択することができる。本発明によれば、本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物が、 $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ 及び／又は $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ を含むものであり、好ましくは $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ を含むものであることが格別好適である。さらにより好ましくは、本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物が $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ 及び／又は $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ であり、好ましくは $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ である。

10

## 【0013】

本発明の触媒に含まれる式(I)の三元金属間化合物の構造に関しては、特別な制限はなく、金属間化合物が少なくとも1つの結晶相を形成することができるものであるという条件で、金属間化合物が任意の適切な構造を示すことができる。式(I)の三元金属間化合物によって形成され得る結晶相に関しては、先と同様に、特に制限はないが、金属間化合物がホイスラー相であることが好適である。

## 【0014】

本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物の粒子の大きさに関し、特別な限定はない。したがって、任意の考えられる粒子径を採用することができ、本発明の触媒中の特定の金属間化合物の平均粒子径D<sub>50</sub>は、好ましくは3nm～2μmの範囲内にある。しかし、式(I)の金属間化合物の粒子の平均粒子径D<sub>50</sub>は、好ましくは5nm～1.5μmの範囲、より好ましくは10nm～1μmの範囲、より好ましくは20nm～700nmの範囲、より好ましくは30nm～500nmの範囲、より好ましくは40nm～300nmの範囲、より好ましくは50nm～200nmの範囲、より好ましくは60nm～150nmの範囲、より好ましくは70nm～120nmの範囲、より好ましくは80nm～100nmの範囲、より好ましくは85nm～90nmの範囲内である。

20

## 【0015】

本発明によれば、本発明の触媒に含まれる式(I)の三元金属間化合物の粒子の平均粒子径D<sub>50</sub>を求める方法は、特に限定されない。本発明によれば、粒子径の測定は、小角X線散乱法(SAXS)によって、又はそうする代わりに、三元金属間化合物の粒子のX線回折パターンにおける反射の広がりを分析することによって、好ましくは、フーリエ法(例えば、Warren及びAverbach、J. Appl. Phys. 1950、21、596(1950)参照)又はDouble Voigt Methods(例えば、D. Balzar, "Voigt - Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis", in Effect and Microstructure Analysis from Diffraction, edited by R. L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography No. 10 (Oxford University Press, New York, 1999) pp. 94～126参照)によって行うことが好適である。この目的のため、本発明の触媒の三元金属間化合物の粒子を支持体から分離し、次いで前述の方法の1つによって分析する。本発明の触媒から粒子を単離するためには、任意の適切な方法を使用することができ、本発明によれば、格別好適なのは、この目的で金属間化合物の粒子をまず炭素で被覆することであり、すなわち、触媒を75分以内850まで加熱し、この温度を5時間維持し、その後5分間850でメタン流(例えば100ml·min<sup>-1</sup>の流速で)に暴露することにより試料を炭素被覆し、試料を室温まで冷却させ、その後、触媒の基体材料と適切に反応する試薬を用いて支持体を化学的に溶解又は崩壊させることができる。支持体材料としてシリカを用いる、本発明の特に好適な実施形態によれば、

30

40

50

シリカ支持体を除去するためには、炭素被覆粒子を含有する触媒をHF溶液(10%水溶液)中に1時間懸濁させることが特に好適である。その後、6,000r.p.mで30分間遠心分離し、HF溶液を除去し、独立した炭素被覆粒子を蒸留水で繰り返し洗浄し(3×)、上清を除去する前に上記の方法で遠心分離した後、SAXSによって、あるいは、粒子のX線回折パターンにおける反射の広がりを分析することによって、粒子の解析を行うことができる。

#### 【0016】

本発明の特定の好ましい実施形態に係る本発明の触媒の支持体材料上に担持された金属間化合物の粒子の平均粒子径D50の値は、ISO 17867:2015に従って本発明の触媒上で実施する小角X線散乱法によって決定したものである。

10

#### 【0017】

本発明によれば、本発明の触媒に含まれる式(I)の三元金属間化合物の粒子の平均粒子径D50は、走査型電子顕微鏡法(SEM)又は透過型電子顕微鏡法(TEM)、好ましくは高角度環状暗視野-走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)によって、及び/又は、20kVで後方散乱電子(SEM-BSE)の検出を伴う走査電子顕微鏡法(SEM-BSE)によって、より好ましくはHAADF-STEMによって、決定することが別法として好適である。本発明によれば、特定の好適な実施形態のいずれかに係るSEM又はTEMによる分析は、支持体材料を含む本発明の触媒そのものに対して、あるいは、こうする代わりに、本発明の触媒の三元金属間化合物の粒子を支持体から分離した後の粒子に対して実施することができる。本発明の触媒から上記の粒子を単離するためには、この場合も先と同様に、任意の適切な方法を用いることができ、本発明によれば、SAXS及びX線回折線プロードニング方法に関して上述したような特定の好ましい方法に従って三元金属間化合物の粒子を単離することが特に好ましい。本発明によれば、三元金属間化合物の粒子を分離した後、独立した粒子をエタノール中に分散させ、次いでその混合物を銅グリッド上に載せ、空気中で乾燥させて、その後SEM又はTEMにより分析することが特に好適である。

20

#### 【0018】

上記の特定の好適な方法に従って平均粒子径D50を測定するためのSEM又はTEM画像を測定及び評価するために使用される方法に関して、特に限定されないが、ISO 13322-1:2014に準拠して分析及び評価を実施することが特に好適である。本発明の触媒に含まれる式(I)の三元金属間化合物の粒子の平均粒子径D50がHAADF-STEMによって決定される、本発明の好適な実施形態によれば、本特許出願における実験の欄で一般的に定義したように解析及び評価を実施することが特に好適である。

30

#### 【0019】

三元金属間化合物粒子の平均粒子径D50を、本出願で規定した特定の好適な方法のいずれかに従いSEM又はTEMによって決定する場合、平均粒子径D50は、好ましくは最小粒子直径を指す。また、平均粒子径D50は、体積基準又は個数基準の粒子径であることが好ましく、特に好ましくは個数基準の粒子径である。SEM又はTEMによる三元金属間化合物粒子のD50値を決定するために考慮される粒子径の範囲に関しては、特別な範囲はなく、本発明の触媒中に存在する三元金属間化合物粒子径の全てが主としてD50の値を決定するものと考えられる。しかしながら、本発明では、三元金属間化合物粒子の平均粒子径D50が、平均粒子径D50又は最小直径が1μm以下、より好ましくは800nm以下、より好ましくは600nm以下、より好ましくは500nm以下、より好ましくは450nm以下、さらに好ましくは400nm以下の粒子画分を指すことが特に好適である。

40

#### 【0020】

したがって、本発明によれば、本発明の触媒に含まれる式(I)の三元金属間化合物の粒子の平均粒子径D50の特定の好適な値は、本出願で定義するような平均粒子径を決定するための特定の好適な方法のいずれかに従い得たD50を指すことが好適である。

#### 【0021】

50

三元金属間化合物の粒子を含む本発明の触媒は、三元金属間化合物を設けるための支持体材料をさらに含むものである。この目的のために、任意の適切な支持体材料をこの趣旨で使用することができる。しかし、本発明によれば、支持体材料は、1種以上の金属酸化物及び／又は1種以上のメタロイド（半金属）酸化物を含むことが好適である。この目的のために、任意の適切な金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物をこの趣旨で使用することができる。したがって、一例として、本発明の触媒の担体材料に好ましくは含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物として、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及び前述の酸化物の任意の2つ以上の混合物からなる群から選択することができる。しかし、本発明の触媒の支持体材料は、シリカ、ガンマ・アルミナ、シリカ・アルミナからなり、当該酸化物の任意の2つ以上の混合物を含む群から選択される1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物を含むことが好ましい。しかし、本発明によれば、支持体材料がシリカ及び／又はガンマ・アルミナを含むことが特に好ましく、支持体材料がシリカ、ガンマ・アルミナ、又はシリカとガンマ・アルミナの両者の混合物であることがさらにより好ましい。本発明によれば、本発明の触媒に含まれる支持体材料は、シリカ又はガンマ・アルミナのいずれかであることが特に好適である。

#### 【0022】

本発明の触媒に含まれる支持体材料の化学的及び物理的特性、特に該支持体材料に含まれる好適な1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の化学的及び物理的特性に関しては、特別な制限はなく、原則として、考えられるあらゆる支持体材料、特に考えられるあらゆる金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物が含まれてもよい。したがって、一例として、好ましくは支持体材料中に含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積は $150\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のいずれかであることができ、1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の表面積が、 $200\sim450\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $220\sim410\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $250\sim380\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であることが好適である。本発明によれば、1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積は $280\sim350\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが特に好ましい。本発明の意味において、支持体材料中に含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の表面積は、その上に三元金属間化合物が設けられていない、すなわち三元金属間化合物が載置される前のそのものの表面積を指し、好ましくは、仮焼状態の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の表面積、例えば、空气中550で2時間仮焼した後のような金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の表面積を意味する。また、本発明によれば、BET表面積の値は、ISO 9277又はDIN 66131に従って決定した値を指し、また、BET表面積の値は、ISO 9277に従って得た値を指す。

#### 【0023】

本発明の触媒に含まれる三元金属間化合物及び支持体材料のそれぞれの量に関しても、先と同様に、特別な制限はなく、本発明の触媒には、考えられる任意の量が含まれ、したがって式(I)の三元金属間化合物の支持体材料に対する考えられる質量比、本発明の特定の好適な実施形態に従えば、三元金属間化合物の支持体材料中に好ましくは含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物に対する考えられる質量比で存在することができる。したがって、一例として、本発明の特定の好適な実施形態のいずれかに係る式(I)の第三元金属間化合物の1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物に対する質量比について、 $0.5:99.5\sim50:50$ の範囲内のいずれかであってもよく、好ましくは三元金属間化合物の1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物に対する質量比が $1:99\sim30:70$ 、より好ましくは $3:97\sim20:80$ 、より好ましくは $5:95\sim15:85$ 、より好ましくは $6:94\sim12:88$ 、より好ましくは $7:93\sim11:89$ にあることが好ましい。本発明によれば、式(I)の三元金属間化合物の、好ましくは支持体材料中に含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物に対する質量比が $8:92\sim10:90$ の範囲にあることが特に好適である。

#### 【0024】

本発明は、さらに、上記の特定の好適な実施形態のいずれかに係る支持体材料に担持され

10

20

30

40

50

た下記式(Ⅰ)で表される三元金属間化合物を含有する本発明の触媒の製造方法に関する。特に、本発明は、さらに、下記の式(Ⅰ)



(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものである)の三元金属間化合物を含有する触媒の製造方法に関する。この方法は、

(1) Xについての1種以上の前駆体化合物、Yについての1種以上の前駆体化合物、Zについての1種以上の前駆体化合物、及び1種以上の溶媒を含有する溶液を準備すること;

(2)(1)で準備した溶液に支持体材料を添加すること;

(3)(2)で得た混合物を蒸発乾固すること;及び

(4)(3)で得た混合物を水素含有雰囲気中で加熱すること  
を含む。

#### 【0025】

式中、Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され;

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され;

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される。

#### 【0026】

式(Ⅰ)の三元金属間化合物を含有する本発明の触媒の製造方法の工程(1)で用意するXについての1種以上の前駆体化合物の元素Xに関して、該元素はMn、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択されることが好適であり、より好ましくは、Xは、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択される。本発明によれば、Xは、Fe、Co、及びCuからなる群から選択されることが特に好適であり、XがCo及び/又はCuであることがさらにより好ましい。しかし、本発明によれば、式(Ⅰ)の三元中間化合物の当該元素はCuであることが特に好適である。

#### 【0027】

式(Ⅰ)の三元金属間化合物を含有する本発明の触媒の製造方法の工程(1)で準備するYについての1種以上の前駆体化合物の元素Yに関して、該元素はCu、Mn、Fe、及びTiからなる群から選択されることが好適である。本発明によれば、YはMn及び/又はFeであることが特に好適である。しかし、本発明によれば、式(Ⅰ)の三元金属間化合物に含まれる元素YがFeであることが特に好適である。

#### 【0028】

式(Ⅰ)の三元金属間化合物を含有する本発明の触媒の製造方法の工程(1)で準備するZについての1種以上の前駆体化合物の元素Zに関して、該元素はAl、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択されることが好適であり、より好ましくは、Zは、Al、Si、Ga、及びInからなる群から選択される。本発明によれば、式(Ⅰ)の三元金属間化合物に含まれる元素Zは、Al、Si、及びGaからなる群から選択されることがさらに好ましく、より一層好ましくは、ZはAl及び/又はSiである。しかし、本発明によれば、本発明の触媒に含まれる式(Ⅰ)の三元金属間化合物に含まれる元素ZがAlであることが特に好適である。

#### 【0029】

X、Y、及びZについてそれぞれ使用される1種又はそれ以上の前駆体化合物に関して、本発明の工程(1)で溶液を用意するために使用することができる前駆体化合物の数に関しても、又はその種類に関しても、式(Ⅰ)の三元金属間化合物を得ることができ限り、特に制限はない。したがって、一例として、X、Y、及びZの1種又はそれ以上の前駆体化合物は、互いに独立して、それぞれの元素X、Y、及び/又はZの塩類からなる群から選択することができる。このようにして、Xについての1種又はそれ以上の前駆体化合物に関して、該前駆体化合物は、Xの塩類からなる群から選択され、例えば、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸二水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、ハロゲン化物、シアン化物、シアン酸塩、イソシアネート、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択さ

10

20

30

40

50

れるXの塩類であることができる。しかし、本発明の方法によれば、Xの好適な塩類は、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、及びこれらの任意の2つ以上の混合物からなる群から選択されることが好適であり、より好ましくは、Xの塩類は、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、塩化物、及びこれらの任意の2つ以上の混合物からなる群から選択される。本発明の方法によれば、工程(1)においてXの1種以上の前駆体化合物として、1種以上の、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、及び/又は塩化物を使用することが特に好ましい。

#### 【0030】

上記に応じて、工程(1)で使用するYについての1種以上の前駆体化合物についても同様である。この目的のために使用するYの好適な塩類に関しては、該塩類は、好ましくは、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸二水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、ハロゲン化物、シアン化物、シアン酸塩、イソシアネート、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。しかし、本発明の方法によれば、Yの1種以上の前駆体化合物として、好ましく使用されるYの塩類は、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択されることが好適である。本発明によれば、本発明の方法において、Yの1種以上の前駆体化合物として1種以上の、酢酸塩、アセチルアセトネート、及び/又は硝酸塩を使用することが特に好適である。

#### 【0031】

本発明の方法で使用するZについて1種以上の前駆体化合物に関して、該前駆体化合物は、この場合も先と同様に、Zの塩類からなる群から選択されることが好ましく、より好ましくは、Zの塩類はC1～C4アルコキシド、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸二水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、ハロゲン化物、シアン化物、シアン酸塩、イソシアネート、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。より好ましくは、本発明の方法の工程(1)における1種以上の前駆体化合物として好ましく使用されるZの塩類は、C2～C3アルコキシド、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明によれば、Zについての1種以上の前駆体化合物は、エトキシド、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されるZの1種以上の塩類であることが特に好適である。

#### 【0032】

本発明の方法の工程(1)で用意する溶媒に関して、X、Y、及び/又はZについての1種以上の前駆体化合物の少なくとも一部を溶解することができるものであることを条件として、好ましくは、X、Y、及びZについての1種以上の前駆体化合物を全部溶解することができるものであることを条件として、特に制限がない。したがって、特に、工程(1)においてX、Y、及びZについての1種以上の前駆体化合物として使用する、好適なX、Y、及び/又はZの塩類に関して、工程(1)で用意する1つ以上の溶媒が極性溶媒からなる群から選択されることが好適であり、より好ましくは、1種以上の溶媒が極性プロトン性溶媒からなる群から選択される。本発明の方法の工程(1)において1種以上の溶媒として用意する好適な極性プロトン性溶媒の中で、該溶媒は、水、C1～C4アルコール、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択されることが好適であり、より好ましくは、好適な1種以上の極性プロトン性溶媒は、水、C1～C3アルコール、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明の方法によれば、工程(1)で用意する1種以上の溶媒は、水、メタノール、エタノール及びこれらの2種又は3種の混合物からなる群から選択されることが特に好適であり、さらに一層好ましいのは、1種以上の溶媒が水及び/又はメタノールを含み、好ましくは水を含むことである。本発明によれば、本発明の方法の溶媒として蒸留水を用いることが特に好適である。

#### 【0033】

本発明の方法の工程(2)で加えることができる支持体に関して、格別の制限はない。

10

20

30

40

50

原理的には、考えられる任意の支持体材料を使用することができる。しかし、本発明によれば、支持体材料としては、1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物を含むことが好適である。前記の好ましい支持体材料に関して、工程(2)において支持体材料として用意することができる金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の数及び／又は種類には特に何も制限はない。したがって、一例として、支持体材料中に含まれる好適な1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物は、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されることがある。しかし、本発明の方法によれば、好適な1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物は、シリカ、ガンマ・アルミナ、シリカ・アルミナ、及び任意の2種以上の混合物からなる群から選択されることが好適である。本発明によれば、本発明の方法の工程(2)で加える支持体材料が、シリカ及び／又はガンマ・アルミナを含むものであることが特に好適であり、ここで支持体材料が、シリカ、ガンマ・アルミナ、又はシリカとガンマ・アルミナとの混合物であることがより好ましく、また、より好ましいのは、シリカ、又はガンマ・アルミナである。

10

## 【0034】

本発明に係る触媒の製造方法の工程(2)で用意することができる支持体材料の化学的及び物理的特性、特に、当該支持体材料に含まれる好ましい1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の化学的及び物理的特性に関して、特別な制限はなく、原則として、考えられる任意の支持体材料、特に、考えられる任意の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物が支持体材料中に含まれてもよい。したがって、一例として、好ましくは支持体材料中に含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積は150～500m<sup>2</sup>/gの範囲のいずれかであることができ、1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物の表面積が、200～450m<sup>2</sup>/g、より好ましくは220～410m<sup>2</sup>/g、より好ましくは250～380m<sup>2</sup>/gの範囲であることが好適である。本発明によれば、1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積は280～350m<sup>2</sup>/gの範囲内であることが特に好適である。また、本発明によれば、BET表面積の値はISO 9277又はDIN 66131に従って決定した値を指し、また、BET表面積の値はISO 9277に従って得た値を指す。

20

## 【0035】

本発明の方法の工程(3)では、工程(2)で得た混合物を蒸発乾固させる。この目的のためには、考えられる任意の方法を用いることができるが、本発明によれば、(2)で得た混合物を工程(3)で蒸発乾固させるには、その混合物を加熱することを含むことが好適である。工程(2)で得た混合物を工程(3)で好ましくは加熱して蒸発乾固させるときの温度に関しては、特別な制限はなく、工程(2)で得た混合物に含まれる1種以上の溶媒を完全に除去することができる限り、この目的に任意の適切な温度を採用することができる。したがって、一例として、工程(2)で得た混合物の蒸発乾固は、30～140の範囲内の温度に加熱することによって行うことができ、この方法によれば、工程(2)の混合物の好適な加熱は、50～130、より好ましくは70～120、より好ましくは90～110の範囲内の温度で実施することが好適である。本発明の方法によれば、工程(3)において、工程(2)で得た混合物を蒸発乾固するのに、該混合物を95～105の範囲の温度に加熱することを含むことが特に好適である。

30

40

## 【0036】

工程(3)で得た混合物を水素含有雰囲気中で加熱することを包含する本発明の方法の工程(4)に関して、そのとき採用する温度には特に制約がない。したがって、一例として、工程(4)における加熱温度は、300～1,200のいずれかの範囲にあればよく、本発明によれば、工程(4)で、その混合物を500～1,100、より好ましくは600～1,000、より好ましくは750～950、より好ましくは800～900の範囲の温度まで加熱することが好適である。本発明によれば、工程(4)で混合物を加熱するには、825～875の範囲の温度で実施することが特に好適である。

## 【0037】

50

工程(4)において、工程(3)で得た混合物を加熱するのに用いる雰囲気中の水素の含有量について、特に制限(限定)はなく、一例として、工程(4)の雰囲気中には50体積%以下の水素を含ませることができる。工程(4)で使用する雰囲気中に水素に加えて1種以上のガスをさらに含む場合、式(I)の三元金属間化合物が本発明の方法に従って得ることができる限り、該1種以上の追加のガスについて特に制限はない。しかし、本発明によれば、工程(4)で使用する雰囲気が水素から成っていない場合には、該雰囲気中に含まれる該1種以上の更なるガスが少なくとも1種の不活性ガスを含むことが好適である。なお、該特定の好適な実施形態に係る雰囲気が、水素に加えて、不活性ガスを含むものであることが好ましい。工程(4)で使用する雰囲気中に含まれる好適な不活性ガスについては、その種類についても、水素に加えて含有させることができるものとし、1種以上の不活性ガスの数及び/又は含有量についても、特に制限はない。したがって、一例として、該不活性ガスは、窒素及び/又は1種以上の希ガスを含むことができ、好ましくは、窒素、ヘリウム、アルゴン、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される1種以上のガスを含むことができ、ここでは、水素以外に不活性ガスとして窒素が含まれることが好ましい。

10

## 【0038】

本発明によれば、工程(4)の雰囲気は、不活性ガスに加えて30体積%以下、より好ましくは10体積%以下の水素を含有することができる。また、本発明によれば、工程(4)の雰囲気は、不活性ガスの他に5体積%以下の水素を含有することができる。

20

## 【0039】

本発明の方法の工程(4)における加熱の継続時間については、式(I)の三元金属間化合物が本発明の方法で得ることができるものであるという条件で、特に制限はない。したがって、一例として、工程(3)で得た混合物を工程(4)の水素含有雰囲気中で加熱する工程は、0.5~24時間の範囲のいずれかの継続時間に実施することができる。この加熱工程は1~18時間の継続時間実施することができる、また、より好ましくは2~12時間、より好ましくは3~8時間の継続時間実施する。本発明によれば、工程(3)で得た混合物を工程(4)で水素含有雰囲気中で加熱する工程を4~6時間の範囲の継続時間実施することができる。

30

## 【0040】

本発明は、本出願に記載した特定の実施形態及び好適な実施形態のいずれかに係る支持体材料上に担持された式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒に関するに加え、さらに、本出願に記載されている本発明の方法の特定の好適な実施形態のいずれかに従って得られた及び/又は得ることができる触媒に関する。特に、本発明は、その特定の好適な実施形態のいずれかに係る本発明の方法によって直接得ることができる、支持体材料上に担持された式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒、すなわち直接生成物に関するだけでなく、触媒を得るために方法が実際には何であれ、式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒であって、特定の好適な実施形態のいずれかに定義された、本発明の方法によって得ることができる(すなわち得られる)支持体材料上に担持された式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒にも関する(ただし、当該触媒が特定の好適な実施形態のいずれかに係る本発明の方法で得られる可能性があることが条件である)。

40

## 【0041】

さらに、本発明は、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物との縮合方法であって、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物とを、本願に記載した特定の好適な実施形態のいずれかに係る触媒に、同時に接触させることを含む方法に関する。

## 【0042】

本発明の方法に用いることのできるカルボニル化合物に關し、本発明に係る触媒と接觸するとメチレン化合物と反応することができるものである限り、特に限定されない。したがって、一例として、カルボニル化合物は、アルデヒド及びケトンからなる群から選択することができ、好ましくは、カルボニル化合物はアルデヒドからなる群から選択され、よ

50

り好ましくは、アリールアルデヒドからなる群から選択される。本発明によれば、ベンズアルデヒドを本発明の方法においてカルボニル化合物として使用することが特に好適である。

#### 【0043】

本発明の方法に使用されるメチレン基含有化合物に関しては、本発明の触媒と接觸するとカルボニル化合物と反応して縮合生成物を形成することができるものである限り、特に限定されない。したがって、一例として、メチレン基含有化合物は、塩基との反応の際にカルバニオンを形成し得る活性水素化合物からなる群から選択することができ、好ましくは、メチレン基含有化合物は、ジフェニルメタン、キサンテン、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>アルコール、チオキサンテン、アルデヒド、ケトン、フルオレン、インデン、シクロペニタジエン、マロノニトリル、アセチルアセトン、ジメドン、及びC<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>カルボン酸、並びに、これらの2種以上の混合物を含むことからなる群から選択し、より好ましくは、メチレン基含有化合物は、ジフェニルメタン、キサンテン、エタノール、プロパノール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロペニタジエン、マロノニトリル、アセチルアセトン、酢酸、及びプロピオン酸、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される。本発明の方法によれば、メチレン基含有化合物は、プロパノール、プロピオンアルデヒド、メチルエチルケトン、シクロペニタジエン、マロノニトリル、アセチルアセトン、プロピオン酸、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から、より好ましくは、プロピオンアルデヒド、メチルエチルケトン、マロノニトリル、アセチルアセトン、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されることが特に好適である。また、メチレン基含有化合物がマロノニトリルであることがより一層好適である。

10

20

30

40

50

#### 【0044】

カルボニル化合物をメチレン基含有化合物と本発明の方法で縮合させる条件に関して、特に限定されることではなく、これら化合物が本発明の触媒と接觸するとき、これらの化合物の縮合が達成できる限り、任意の適切な条件を用いることができる。そこで、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物とを触媒と接觸させるとの温度は、特に限定されず、任意の適切な温度を採用することができる。したがって、一例として、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を本発明の特定の好適な実施形態のいずれかに係る触媒に接觸させる工程は、30～150のいずれかの範囲の温度で実施することができ、ここで、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を触媒と接觸させる工程は、50～120、より好ましくは60～100、より好ましくは70～90の範囲の温度で実施することが好ましい。本発明によれば、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物とを触媒と接觸させる工程は、75～85の範囲の温度で実施することが特に好適である。

#### 【0045】

本発明によれば、カルボニル化合物をメチレン基含有化合物で縮合させるための本発明の方法は、1種以上の溶媒の存在下で実施することが好適である。この目的で使用することができる1種以上の溶媒に関しては、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を本発明の触媒と接觸させることにより両化合物の縮合生成物を得ることができる限り、特別な制限はない。したがって、一例として、カルボニル化合物及びメチレン基含有化合物を溶媒の存在下で触媒と接觸させるときの1種以上の溶媒としては、非極性溶媒からなる群から選択することができる。ここで、1種以上の溶媒はペンタン、シクロペニタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、クロロホルム、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択することが好ましい。本発明の方法によれば、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物とを触媒と接觸させる工程は、ペンタン、シクロペニタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から、より好ましくはペンタン、シクロペニタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、1種以上の溶媒の存在下で実施することがさらに好適である。本発明によ

れば、本発明の方法でカルボニル化合物とメチレン基含有化合物を本発明の触媒に接触させると、トルエンの存在下で実施することが特に好ましい。

#### 【0046】

最後に、本発明は、本出願に記載した本発明の方法の特定の好適な実施形態のいずれかに係る、支持体材料上に担持された式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒の使用方法に、また、本出願に記載した本発明の方法の特定の好適な実施形態のいずれかに従つて得られた及び/又は得ることができる触媒の使用方法に関する。本発明の使用方法に関しては、上記触媒を使用することができる応用例について何らの制限もない。そこで、当該触媒を、それ自体そのまで及び/又は触媒支持体として、好ましくはそれ自体そのまで、すなわち化学反応の触媒として使用することができる。本発明の触媒を用いることができる反応に関しては、何ら特別の制限もなく、本発明の触媒が活性化エネルギーを低下させ無触媒の化学反応と比較して反応速度を加速させることができるものである限り、考えられる化学反応の触媒として本発明の触媒を使用することができる。しかしながら、本発明によれば、本出願に記載した特定の好適な実施形態のいずれかに係る本発明の触媒は、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物との縮合反応用の触媒として使用するか、排ガス中の窒素酸化物を選択的に接触還元するのに使用することができる。本発明によれば、特定の好適な実施形態のいずれかに係る本発明の触媒を、クネーフェナーゲル縮合反応用の触媒として使用することができる。

10

#### 【0047】

本発明は、下記の特定の好適な実施形態によって、また、各々の従属関係により提示される実施形態の組合せによって、さらに特徴づけられる。

20

#### 【0048】

1. 下記の式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒であって、



(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものであり；

Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され；

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され；

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される)  
該三元金属間化合物の粒子が支持体材料上に担持されている触媒。

30

#### 【0049】

2. Xが、Mn、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から、好ましくはFe、Co、Ni、及びCuからなる群から、より好ましくはFe、Co、及びCuからなる群から選択されるものあり、また、より好ましくは、XがCo及び/又はCuであり、好ましくはCuである、実施形態1の触媒。

#### 【0050】

3. YがCu、Mn、Fe、及びTiからなる群から選択される、また、より好ましくは、YがMn及び/又はFeであり、好ましくはFeである、実施形態1又は2の触媒。

#### 【0051】

4. Zが、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から、好ましくはAl、Si、Ga、及びInからなる群から、より好ましくはAl、Si、及びGaからなる群から選択されるものあり、また、より好ましくは、ZがAl及び/又はSiであり、好ましくはAlである、実施形態1～3のいずれかに記載の触媒。

40

#### 【0052】

5. 三元金属間化合物が、 $Co_2FeAl$ 、 $Co_2FeSi$ 、 $Co_2FeGa$ 、 $Co_2FeIn$ 、 $Cu_2FeAl$ 、 $Cu_2FeSi$ 、 $Fe_2MnGa$ 、 $Fe_2MnSi$ 、 $Co_2CuAl$ 、 $Fe_2TiGa$ 、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から、好ましくは、 $Co_2FeAl$ 、 $Co_2FeSi$ 、 $Cu_2FeAl$ 、 $Cu_2FeSi$ 、 $Co_2CuAl$ 、 $Fe_2MnSi$ 、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から、より好ましくは、 $Cu_2FeAl$ 、 $Cu_2FeSi$ 、 $Co_2CuAl$ 、 $Fe_2MnSi$ 、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択されるものあり、また、より好ましくは、三元金属

50

間化合物が、 $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ 、及び／又は $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ 、好ましくは $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ を含むものであり、また、より好ましくは、三元金属間化合物が $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ 、及び／又は $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ 、好ましくは $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ である、実施形態1～4のいずれかに記載の触媒。

## 【0053】

6. 金属間化合物がホイスラー相である、実施形態1～5のいずれかに記載の触媒。

## 【0054】

7. 三元金属間化合物粒子の平均粒径D50が3nm～2μmの範囲、好ましくは5nm～1.5μmの範囲、より好ましくは10nm～1μmの範囲、より好ましくは20nm～700nmの範囲、より好ましくは30nm～500nmの範囲、より好ましくは40nm～300nmの範囲、より好ましくは50nm～200nmの範囲、より好ましくは60nm～150nmの範囲、より好ましくは70nm～120nmの範囲、より好ましくは80nm～100nmの範囲、より好ましくは85nm～90nmの範囲にある、実施形態1～6のいずれかに記載の触媒。

10

## 【0055】

8. 前記支持体材料が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群、好ましくはシリカ、ガンマ・アルミナ、シリカ・アルミナ、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され、また、より好ましくは、前記支持体材料が、シリカ及び／又はガンマ・アルミナを含み、より好ましくは、前記支持体材料が、シリカ、ガンマ・アルミナ、又はシリカとガンマ・アルミナとの混合物、より好ましくはシリカ又はガンマ・アルミナである、実施形態1～7のいずれかに記載の触媒。

20

## 【0056】

9. 支持体材料に含まれる1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積が、150～500m<sup>2</sup>/g、好ましくは200～450m<sup>2</sup>/g、より好ましくは220～410m<sup>2</sup>/g、より好ましくは250～380m<sup>2</sup>/g、より好ましくは280～350m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、該BET表面積がISO 9277又はDIN 66131にしたがって、好ましくはISO 9277にしたがって決定されたものである、実施形態8に記載の触媒。

30

## 【0057】

10. 前記支持体材料に含まれる、三元金属間化合物 $X_2YZ$ の1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物に対する質量比が、0.5：99.5～50：50、好ましくは1：99～30：70、より好ましくは3：97～20：80、より好ましくは5：95～15：85、より好ましくは6：94～12：88、より好ましくは7：93～11：89、より好ましくは8：92～10：90の範囲である、実施形態8又は9に記載の触媒。

## 【0058】

11. 下記の式(I)の三元金属間化合物の粒子を含む触媒を製造する方法であって、



40

(式中、X、Y、及びZは互いに異なるものである)

(1) Xについての1種以上の前駆体化合物、Yについての1種以上の前駆体化合物、Zについての1種以上の前駆体化合物、及び1種以上の溶媒を含有する溶液を準備すること；

(2)(1)で準備した溶液に支持体材料を添加すること；

(3)(2)で得た混合物を蒸発乾固すること；及び

(4)(3)で得た混合物を水素含有雰囲気中で加熱すること

(式中、Xは、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、及びPdからなる群から選択され；

Yは、V、Mn、Cu、Ti、及びFeからなる群から選択され；

Zは、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択される)を含む方法。

50

## 【0059】

12. Xが、Mn、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択され、好ましくはFe、Co、Ni、及びCuからなる群から選択され、より好ましくはFe、Co、Cuからなる群から選択されるものであり、より好ましくは、XはCo及び/又はCu、好ましくはCuである、実施形態11に記載の触媒。

## 【0060】

13. Yが、Cu、Mn、Fe及びTiからなる群から選択され、より好ましくは、YがMn及び/又はFe、好ましくはFeである、実施形態11又は12に記載の方法。

## 【0061】

14. Zが、Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、及びSbからなる群から選択され、好ましくは、Al、Si、Ga、及びInからなる群から選択される、より好ましくはAl、Si、及びGaからなる群から選択され、より好ましくはZはAl及び/又はSi、好ましくはAlである。実施形態11～13のいずれかに記載の方法。10

## 【0062】

15. Xについての1種以上の前駆体化合物が、Xの塩からなる群から選択され、ここで、好ましくは、Xの塩が、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸二水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、ハロゲン化物、シアン化物、シアン酸塩、イソシアネート及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくは酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択されるものであり、より好ましくは、1種以上の酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩及び/又は塩化物をXの1種以上の前駆体化合物として使用する、実施形態11～14のいずれかに記載の方法。20

## 【0063】

16. Yについての1種以上の前駆体化合物が、Yの塩からなる群から選択され、Yの塩が、好ましくは、酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸二水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、ハロゲン化物、シアン化物、シアン酸塩、イソシアネート及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくは酢酸塩、アセチルアセトネート、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくは、1種以上の酢酸塩、アセチルアセトネート、及び/又は硝酸塩をYの1種以上の前駆体化合物として使用する、実施形態11～15のいずれかの方法。30

## 【0064】

17. Zについての1種以上の前駆体化合物が、Zの塩からなる群から選択され、前記Zの塩が、C1～C4アルコキシド、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、硫酸水素塩、硫酸二水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、リン酸塩、リン酸水素塩、リン酸二水素塩、ハロゲン化物、シアン化物、シアン酸塩、イソシアネート及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、さらに好ましくは、C2～C3アルコキシド、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、臭化物、フッ化物、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され、ここで、より好ましくはエトキシド、酢酸塩、硝酸塩、塩化物、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、実施形態11～16のいずれかに記載の方法。40

## 【0065】

18. 前記1種以上の溶媒が、極性溶媒からなる群から選択され、好ましくは極性プロトン性溶媒からなる群から選択される、より好ましくは水、C1～C4アルコール、及びそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくは、水、C1～C3アルコール、及びそれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくは、水、メタノール、エタノール、及びそれらの2又は3種の混合物からなる群から選択され、ここで、より好ましくは、前記1種以上の溶媒が水及び/又はメタノール、好ましくは水を含むものであり、より好ましくは蒸留水を1種以上の溶媒として使用する、実施形態11～17のいずれかに記載の方法。50

## 【0066】

19. 支持体材料が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群、好ましくはシリカ、ガンマ・アルミナ、シリカ・アルミナ、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択され、また、より好ましくは、支持体材料が、シリカ及び／又はガンマ・アルミナを含み、より好ましくは、支持体材料が、シリカ、ガンマ・アルミナ、又はシリカとガンマ・アルミナとの混合物、より好ましくはシリカ又はガンマ・アルミナである、実施形態11～18のいずれかに記載の方法。

## 【0067】

20. 前記1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積が、 $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 450 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $220 \sim 410 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $250 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $280 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、ここで、BET表面積を、ISO 9277又はDIN 66131に従って、好ましくはISO 9277に従って決定する、実施形態19に記載の方法。10

## 【0068】

21. (3)において、(2)で得た混合物を蒸発乾固するには、該混合物を加熱することを含み、ここで該混合物は、好ましくは、 $30 \sim 140$ 、より好ましくは $50 \sim 130$ 、より好ましくは $70 \sim 120$ 、より好ましくは $90 \sim 110$ 、より好ましくは $95 \sim 105$ の範囲の温度まで加熱する、実施形態11～20のいずれかに記載の方法。20

## 【0069】

22. (4)において、該混合物を $300 \sim 1,200$ 、より好ましくは $500 \sim 1,100$ 、より好ましくは $600 \sim 1,000$ 、より好ましくは $750 \sim 950$ 、より好ましくは $800 \sim 900$ 、より好ましくは $825 \sim 875$ の範囲の温度まで加熱する、実施形態11～21のいずれかに記載の方法。

## 【0070】

23. (4)の雰囲気が、不活性ガスに加えて、50体積%以下の水素を含有する、好ましくは30体積%以下の水素、より好ましくは10体積%以下、より好ましくは5体積%以下の水素を含有する、実施実施形態11～22のいずれかに記載の方法。30

## 【0071】

24. (4)の水素含有雰囲気中で(3)で得た混合物を加熱する工程を、 $0.5 \sim 2.4$ 時間、より好ましくは $1 \sim 1.8$ 時間、より好ましくは $2 \sim 1.2$ 時間、より好ましくは $3 \sim 8$ 時間、より好ましくは $4 \sim 6$ 時間の継続期間の間実施する、実施形態11～23のいずれかに記載の方法。

## 【0072】

25. 実施形態11～24のいずれかに記載の方法によって得られた及び／又は得ることができる触媒。

## 【0073】

26. カルボニル化合物をメチレン基含有化合物で縮合する方法であって、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を実施形態1～10及び25のいずれか1項に記載の触媒に同時に接触させることを含む方法。40

## 【0074】

27. カルボニル化合物が、アルデヒド及びケトンからなる群から、好ましくはアルデヒドからなる群から選択され、より好ましくは、アリールアルデヒドからなる群から選択されるものであり、より好ましくは、ベンズアルデヒドをカルボニル化合物として用いる、実施形態26に記載の方法。

## 【0075】

28. メチレン基含有化合物が、塩基との反応の際にカルバニオンを形成することができる活性水素化合物からなる群から選択され、ここで好ましくは、前記メチレン基含有化

1020304050

合物が、ジフェニルメタン、キサンテン、C 2 ~ C 4 アルコール、チオキサンテン、アルデヒド、ケトン、フルオレン、インデン、シクロペンタジエン、マロノニトリル、アセチルアセトン、ジメドン、C 2 ~ C 4 カルボン酸、及びこれらの2種以上の混合物からなる群、より好ましくは、ジフェニルメタン、キサンテン、エタノール、プロパノール、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタジエン、マロノニトリル、アセチルアセトン、酢酸、及びプロピオン酸からなる群から選択され、より好ましくはプロパノール、プロピオンアルデヒド、メチルエチルケトン、シクロペンタジエン、マロノニトリル、アセチルアセトン、プロピオン酸、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、より好ましくはプロピオンアルデヒド、メチルエチルケトン、マロノニトリル、アセチルアセトン及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択されるものであり、ここで、より好ましくはメチレン基含有化合物はマロノニトリルである、実施実施形態26又は27に記載の方法。

10

## 【0076】

29. カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を触媒に接触させる工程を、30~150、好ましくは50~120、より好ましくは60~100、より好ましくは70~90、より好ましくは75~85の範囲の温度で実施する、実施形態26~28のいずれかに記載の方法。

20

## 【0077】

30. カルボニル化合物とメチレン基含有化合物とを触媒に接触させる工程を、1種以上の溶媒の存在下で実施し、ここで前記1種以上の溶媒が、好ましくは非極性溶媒からなる群から、より好ましくはペンタン、シクロ pentan、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、クロロホルム、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジクロロメタン及びこれらの2種以上の混合物からなる群から、より好ましくは、ペンタン、シクロ pentan、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から、より好ましくはペンタン、シクロ pentan、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択され、ここで、より好ましくはカルボニル化合物とメチレン基含有化合物とを触媒に接触させる工程をトルエンの存在下で実施する、実施形態26~29のいずれかに記載の方法。

30

## 【0078】

31. 触媒及び/又は触媒支持体として、好ましくは触媒として、より好ましくはカルボニル化合物をメチレン基含有化合物と縮合させる反応用又は排気ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元用の触媒として、より好ましくはクネーフェナーゲル縮合反応用の触媒として、実施形態1~10及び25のいずれかに記載の触媒を使用する方法。

## 【実施例】

## 【0079】

## 実験の欄

試料の構造について、室温で40kV及び30mA(Siemens D5005)でCuK線を用いる粉末X線回折(XRD)によって特性解析を行った。触媒の粉末パターンについて、ステップサイズを0.05°とし32~100°の範囲で測定した。

40

## 【0080】

ホイスラー(Heusler)化合物のBET表面積は、Quantachrome AUTOSORB-1を用いて77Kでの窒素物理吸着によって分析した。試料を200(実施例1~10)又は100(実施例11及び12)で12時間予備活性化させた。純粋な-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fa. Sasol Puralox SCFa-230)のBET表面積は230m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>である。金属付着(metal-loaded)材料のBET表面積は、170~180m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>まで減少する。

## 【0081】

走査型電子顕微鏡(SEM、SU8000 Hitachi)を使用して、ナノ粒子の粒子径及び表面形態について観察した。その材料には、5nmのクロム層を被覆し、電

50

圧 5 kV (実施例 1 ~ 10) 又は 20 kV (実施例 11 及び 12) で測定した。

#### 【0082】

##### 粒子径解析

三元金属間化合物粒子の粒子径 D<sub>50</sub> は、20 kV で、高角度環状暗視野 - 走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) と走査型電子顕微鏡 (後方散乱電子の検出を伴う) (SEM-BSE) とを併用することにより決定した。

#### 【0083】

HAADF-STEM 分析を実施するにあたり、試料をエタノール中に分散させた。粒子直径が 400 nm 未満の粒子と粒子直径が 400 nm 以上の粒子とに分割することができるという、本発明の試料中の三元金属間化合物粒子の粒子径の二峰性分布の観点から、粒子直径 400 nm 未満の粒子の粒子直径は HAADF-STEM で分析し、一方、粒子直径 400 nm 以上の粒子の粒子直径は SEM-BSE で分析した。10

#### 【0084】

平均粒子直径 D<sub>50</sub> を決定するに際し、HAADF-STEM 及び SEM-BSE 多重画像を調製し、画像中の粒子を技術者の手により分析した。統計的な解析を行うため、合計 10 ~ 20 の HAADF-STEM 及び SEM-BSE 画像を作成し評価した。試料の各画像を、最小粒子寸法が少なくとも 10 画素で表されるように拡大した。次いで、画像中で特定された個々の粒子について測定を行い、その最小直径をそれぞれ欧州委員会の勧告 2011 / 696 / EU に従って記録した。粒子の凝集塊は粒子として処理した。すなわち、凝集塊の最小直径を記録した。不規則な形状の粒子又は凝集塊の場合には、最小フェレ径を測定した。20

#### 【0085】

次いで、各 HAADF-STEM 及び SEM-BSE 画像の分析の結果を収集し、0 nm ~ 400 nm 未満及び 400 nm ~ 7 μm の粒子直径の範囲について、平均直径の D<sub>50</sub> 値を計算した。

#### 【0086】

実施例 1 : SiO<sub>2</sub> 上の (に担持された) Co<sub>2</sub>FeGa (「Co<sub>2</sub>FeGa@SiO<sub>2</sub>」)

メタノール (500 ml) を CoCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (2.57 g, 10.8 mmol) 、 Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (1.62 g, 4.0 mmol) 及び Ga (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O (1.21 g, 3.2 mmol) に供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5 分間処理した。ヒュームドシリカ (10.00 g、一次粒子平均粒子径 = 14 nm) をその前駆体溶液に加え、その懸濁液を室温で 2 時間超音波処理した。次いで、その橙色懸濁液から当該メタノールをロータリーエバポレーターで除去した。水浴温度を 40 に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、100 で 12 時間乾燥させた。砂色の固体を室温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉末の一部を 3 個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で 10 分間、窒素 (36 ml · min<sup>-1</sup>) で十分に rinsed した。アニーリングを流速が 50 ml · min<sup>-1</sup> の水素雰囲気下で行った。金属付着 (metal-loaded) シリカを 75 分以内に 850 まで加熱し、この温度を 5 時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで冷却し、その特性につき評価した。3040

#### 【0087】

ホイスラー化合物の結晶構造を、粉末 X 線回折によって決定した。角度範囲 2θ = 3 ~ 100° の SiO<sub>2</sub> 上の Co<sub>2</sub>FeGa の X 線回折パターンを図 1 a に示す。2θ = 40 ~ 100° の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。シミュレーション計算の結果に基づいて、実験で観測した反射の帰属を行うことができた。その反射 (reflexes) は、規則超格子構造を示す。しかし、2θ = 10 ~ 40° の範囲に強いノイズと小さな強度があるため、L<sub>2</sub>1 相の特性信号は観測できない可能性がある。

#### 【0088】

10

20

30

40

50

図 1 b は、実施例 1 の試料についての走査電子顕微鏡分析法から得た  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeGa}$  の粒子を示す。

#### 【0089】

実施例 2 :  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  (「 $\text{Co}_2\text{FeAl@SiO}_2$ 」)  
 メタノール (250 ml) を  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.28 g, 5.4 mmol)、  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.81 g, 2.0 mmol) 及び  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 (0.39 g, 1.6 mmol) に供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴  
 に置き、5 分間処理した。ヒュームドシリカ (5.03 g、一次粒子平均粒子径 = 14 nm)  
 を前駆体溶液に加え、その懸濁液を室温で 2 時間超音波処理した。次いで、その橙色  
 懸濁液から当該メタノールをロータリーエバポレーターで除去した。水浴温度を 40°  
 に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、100° で 12 時間乾燥させた。砂色の固体を室  
 温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉末の一部を 3 個のセラミックシェルに分配し  
 、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温  
 で 10 分間、窒素 (36 ml · min⁻¹) で十分に rinsed した。アニーリングを流速が  
 50 ml · min⁻¹ の水素雰囲気下で行った。金属付着シリカを 75 分以内に 850°  
 まで加熱し、この温度を 5 時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで冷却し、そ  
 の特性につき評価した。  
10

#### 【0090】

角度範囲  $2\theta = 3 \sim 100^\circ$  の  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  の X 線回折パターンを図 2  
 a に示す。 $2\theta = 40 \sim 100^\circ$  の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであ  
 り、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。  
20

#### 【0091】

図 2 b は、実施例 2 の試料についての走査電子顕微鏡分析法から得た  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  の粒子を示す。

#### 【0092】

実施例 3 :  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  (「 $\text{Co}_2\text{FeSi@SiO}_2$ 」)  
 メタノール (250 ml) を  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.29 g, 5.4 mmol)、  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.81 g, 2.0 mmol) 及び TEOS (テトラエチルオルトシリケート) (0.33 g, 1.6 mmol) に供給した。その溶液を入れた丸  
 底フラスコを超音波浴に置き、5 分間処理した。ヒュームドシリカ (5.02 g、一次  
 粒子の平均粒子径 = 14 nm) をこの前駆体溶液に加え、その懸濁液を室温で 2 時間音波  
 処理した。次いで、その橙色懸濁液から当該メタノールをロータリーエバポレーターで除去  
 した。水浴温度を 40° に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、100° で 12 時間乾  
 燥させた。砂色の固体を室温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉末の一部を 3 個の  
 セラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入  
 れた。最初に、反応器を室温で 10 分間、窒素 (36 ml · min⁻¹) で十分に rinsed した。  
 アニーリングを流速が 50 ml · min⁻¹ の水素雰囲気下で行った。金属付着シリカを 75 分  
 以内に 850° まで加熱し、この温度を 5 時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで  
 冷却し、その特性につき評価した。  
30

#### 【0093】

角度範囲  $2\theta = 3 \sim 100^\circ$  の  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  の X 線回折パターンを図 3  
 a に示す。 $2\theta = 40 \sim 100^\circ$  の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであ  
 り、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。  
40

#### 【0094】

図 3 b は、実施例 3 の試料の走査電子顕微鏡から得た  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  の粒  
 子を示す。

#### 【0095】

実施例 4 :  $\text{SiO}_2$  上の  $\text{Co}_2\text{FeIn}$  (「 $\text{Co}_2\text{FeIn@SiO}_2$ 」)  
 メタノール (250 ml) を  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.29 g, 5.4 mmol)、  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0.81 g, 2.0 mmol) 及び  $\text{InCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$   
50

(0.38 g、1.6 mmol)に供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5分間処理した。ヒュームドシリカ(5.04 g、一次粒子の平均粒子径=7 nm)をその前駆体溶液に加え、懸濁液を室温で2時間超音波処理した。次いで、その橙色懸濁液から当該メタノールをロータリーエバポレーターで除去した。水浴温度を40℃に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、100℃で12時間乾燥させた。砂色の固体を室温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉末の一部を3個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素(36 ml·min⁻¹)で十分に rinsed した。アニーリングを流速が50 ml·min⁻¹の水素雰囲気下で行った。金属付着シリカを75分以内に850℃まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで冷却し、その特性につき評価した。

10

## 【0096】

角度範囲 $2\theta = 3 \sim 100^\circ$ の $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeIn}$ のX線回折パターンを図4aに示す。 $2\theta = 40 \sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

## 【0097】

図4bは、実施例4の試料の走査電子顕微鏡から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeIn}$ の粒子を示す。

## 【0098】

実施例5： $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeGa}$ (「 $\text{Co}_2\text{FeGa@SiO}_2$ 」)  
典型的な例では、蒸留水(500 ml)を $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.57 g、10.8 mmol)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.62 g、4.0 mmol)及び $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1.21 g、3.2 mmol)に供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5分間処理した。この前駆体溶液にヒュームドシリカ(10.02 g、一次粒子の平均粒子径=7 nm)を加え、その懸濁液を室温で2時間超音波処理した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いて、橙色の懸濁液から水を除去した。水浴温度を60℃に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、100℃で12時間乾燥させた。砂色の固体を室温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉末の一部を3個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素(36 ml·min⁻¹)で十分に rinsed した。アニーリングを流速が50 ml·min⁻¹の水素雰囲気下で行った。金属付着シリカを75分以内に850℃まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで冷却し、その特性につき評価した。

20

30

## 【0099】

角度範囲 $2\theta = 3 \sim 100^\circ$ の $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeGa}$ のX線回折パターンを図5aに示す。 $2\theta = 40 \sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

## 【0100】

図5bは、実施例5の試料の走査電子顕微鏡分析法から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeG}$ aの粒子を示す。

40

## 【0101】

実施例6： $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeAl}$ (「 $\text{Co}_2\text{FeAl@SiO}_2$ 」)  
蒸留水(500 ml)を $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.57 g、10.8 mmol)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.62 g、4.0 mmol)及び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.77 g、3.2 mmol)に加えた。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5分間処理した。ヒュームドシリカ(10.07 g、一次粒子の平均粒子径=7 nm)をこの前駆体溶液に加え、その懸濁液を室温で2時間超音波処理した。次いで、ピンク色の懸濁液から水をロータリーエバポレーターで除去した。その後、この懸濁液の色はピンクから橙色に変化した。水浴温度を60℃に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、100℃で12時間乾燥させた。砂色の固体を室温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉

50

末の一部を3個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素( $36\text{ m l}\cdot\text{min}^{-1}$ )で十分にリノンスした。アニーリングを流速が $50\text{ m l}\cdot\text{min}^{-1}$ の水素雰囲気下で行った。金属付着シリカを75分以内に850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで冷却し、その特性につき評価した。

## 【0102】

角度範囲 $2 = 3 \sim 100^\circ$ の $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeAl}$ のX線回折パターンを図6aに示す。 $2 = 40 \sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

## 【0103】

図6bは、実施例6の試料の走査電子顕微鏡分析法から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeAl}$ の粒子を示す。

10

## 【0104】

実施例7： $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeSi}$ (「 $\text{Co}_2\text{FeSi@SiO}_2$ 」)  
蒸留水( $500\text{ m l}$ )を $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $2.57\text{ g}$ 、 $10.8\text{ mmol}$ )、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $1.61\text{ g}$ 、 $4.0\text{ mmol}$ )及びTEOS(テトラエチルオルトシリケート)( $0.67\text{ g}$ 、 $3.2\text{ mmol}$ )に供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5分間処理した。ヒュームドシリカ( $10.07\text{ g}$ 、一次粒子の平均粒子径= $7\text{ nm}$ )をこの前駆体溶液に加え、その懸濁液を室温で2時間音波処理した。次いで、ピンク色の懸濁液から水をロータリーエバポレーターで除去した。その間、この懸濁液の色はピンクから橙色に変化した。水浴温度を $60^\circ\text{C}$ に調整した。橙色の残渣を結晶皿に移し、 $100^\circ\text{C}$ で12時間乾燥させた。砂色の固体を室温まで冷却し、粉碎して粉末とした。この粉末の一部を3個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素( $36\text{ m l}\cdot\text{min}^{-1}$ )で十分にリノンスした。アニーリングを流速が $50\text{ m l}\cdot\text{min}^{-1}$ の水素雰囲気下で行った。金属付着シリカを75分以内に850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、灰色試料を室温まで冷却し、その特性につき評価した。

20

## 【0105】

角度範囲 $2 = 3 \sim 100^\circ$ の $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeSi}$ のX線回折パターンを図7aに示す。 $2 = 40 \sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

30

## 【0106】

図7bは、実施例7の試料の走査電子顕微鏡から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeSi}$ の粒子を示す。

## 【0107】

実施例8： $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeGa}$ (「 $\text{Co}_2\text{FeGa@SiO}_2$ 」)  
 $\text{SiO}_2$ 上に担持された $\text{Co}_2\text{FeGa}$ ナノ粒子を、実施例5に記載した合成法によって調製した。試料を石英ガラス管反応器に入れ、窒素( $36\text{ m l}\cdot\text{min}^{-1}$ )で10分間十分にリノンスし、次いで流速 $50\text{ m l}\cdot\text{min}^{-1}$ の水素/窒素( $5/95$ )雰囲気でアニーリングした。金属付着シリカを75分以内に850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。

40

## 【0108】

角度範囲が $2 = 3 \sim 100^\circ$ の $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeGa}$ のX線回折パターンを図8aに示す。 $2 = 40 \sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

## 【0109】

図8bは、実施例8の試料の走査電子顕微鏡分析法から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeGa}$ の粒子を示す。

## 【0110】

50

図29～図35は、実施例8の試料について得た高角度環状暗視野・走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)画像を示す。

【0111】

図36～図38は、実施例8の試料についての、後方散乱電子を検出して得た走査電子顕微鏡(SEM-BSE)画像を示す。

【0112】

図39は、HAADF-STEM画像から得た、主として400nm未満の粒子直径を有する粒子の粒子径分布を示す。この結果の解析によると、実施例8の試料の三元金属間化合物粒子についての平均粒子径D<sub>50</sub>は86.6nmである。

【0113】

図40は、SEM-BSE画像から得た、粒子直径が主に400nm以上の粒子の粒子径分布を示す。

【0114】

実施例9：SiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeAl(「Co<sub>2</sub>FeAl@SiO<sub>2</sub>」)  
SiO<sub>2</sub>上に担持されたCo<sub>2</sub>FeAlナノ粒子を、実施例6に記載した合成法によって調製した。試料を石英ガラス管反応器に入れ、窒素(36ml·min<sup>-1</sup>)で10分間に十分にリーンスし、次いで流速50ml·min<sup>-1</sup>の水素/窒素(5/95)雰囲気でアニーリングした。金属付着シリカを75分以内に850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。

【0115】

角度範囲が2θ=3～100°のSiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeAlのX線回折パターンを図9aに示す。2θ=40～100°の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

【0116】

図9bは、実施例9の試料の走査電子顕微鏡分析法から得たSiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeAlの粒子を示す。

【0117】

実施例10：SiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeSi(「Co<sub>2</sub>FeSi@SiO<sub>2</sub>」)  
SiO<sub>2</sub>上に担持されたCo<sub>2</sub>FeSiナノ粒子を、実施例7に記載した合成法によって調製した。試料を石英ガラス管反応器に入れ、窒素(36ml·min<sup>-1</sup>)で10分間に十分にリーンスし、次いで流速50ml·min<sup>-1</sup>の水素/窒素(5/95)雰囲気でアニーリングした。金属付着シリカを75分以内に850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。

【0118】

角度範囲が2θ=3～100°のSiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeSiのX線回折パターンを図10aに示す。2θ=40～100°の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

【0119】

図10bは、実施例10の試料の走査電子顕微鏡から得たSiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeSiの粒子を示す。

【0120】

実施例11：SiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeIn(「Co<sub>2</sub>FeIn@SiO<sub>2</sub>」)  
SiO<sub>2</sub>上に担持されたCo<sub>2</sub>FeInナノ粒子を、実施例4に記載した合成法によって調製した。試料を石英ガラス管反応器に入れ、窒素(36ml·min<sup>-1</sup>)で10分間に十分にリーンスし、次いで流速50ml·min<sup>-1</sup>の水素/窒素(5/95)雰囲気でアニーリングした。金属付着シリカを75分以内に850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。

【0121】

角度範囲が2θ=3～100°のSiO<sub>2</sub>上のCo<sub>2</sub>FeInのX線回折パターンを図11aに示す。2θ=40～100°の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するもの

10

20

30

40

50

であり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。

【0122】

図11bは、実施例11の試料の走査電子顕微鏡から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Co}_2\text{FeIn}$ の粒子を示す。

【0123】

実施例12： $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ (「 $\text{Cu}_2\text{FeAl@SiO}_2$ 」)  
蒸留水(500ml)を $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.51g, 10.8mmol)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.62g, 4.0mmol)及び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.77g, 3.2mmol)に供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5分間処理した。ヒュームドシリカ(10.03g、一次粒子の平均粒子径=7nm)をその前駆体溶液に加え、その懸濁液を室温で2時間超音波処理した。次いで、薄緑色懸濁液から水をロータリーエバポレーターで除去した。水浴温度を60℃に調整した。緑色残渣を結晶皿に移し、100℃で12時間乾燥させた。黄褐色赤色(yellow brown red)に着色した固体を室温まで冷却し、粉末状に粉碎した。この粉末の一部を3個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素(43ml·min⁻¹)で十分にリーンスした。アニーリングを、流速が50ml·min⁻¹の水素/窒素(5/95)雰囲気中で行った。金属付着シリカを75分以内に850℃まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、赤色試料を室温まで冷却し、特性解析した。

10

【0124】

角度範囲 $2\theta = 3\sim 100^\circ$ における、 $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ のX線回折パターンを図12aに示す。 $2\theta = 40\sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。シミュレーション計算の結果に基づいて、実験で観測した反射の帰属判断を行うことができた。その反射は規則超格子構造を示す。しかし、 $2\theta = 10\sim 40^\circ$ の範囲に強いノイズと小さな強度があるため、 $L_{21}$ 相の特性信号は観測されない可能性がある。

20

【0125】

図12bは、実施例12の試料の走査電子顕微鏡から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Cu}_2\text{FeAl}$ の粒子を示す。

30

【0126】

実施例13： $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ (「 $\text{Cu}_2\text{FeSi@SiO}_2$ 」)  
典型的な例では、蒸留水(500ml)を $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2.51g, 10.8mmol)、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.62g, 4.0mmol)及びTEOS(テトラエチルオルトリケート)(0.67g, 3.2mmol)へ供給した。その溶液を入れた丸底フラスコを超音波浴に置き、5分間処理した。この前駆体溶液にヒュームドシリカ(10.02g、一次粒子の平均粒子径=7nm)を加え、その懸濁液を室温で2時間超音波処理した。次いで、薄緑色懸濁液から水をロータリーエバポレーターで除去した。水浴温度を60℃に調整した。緑色残渣を結晶皿に移し、100℃で12時間乾燥させた。褐色-赤色(brown red)に着色した固体を室温まで冷却し、粉末状に粉碎した。この粉末の一部を3個のセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間窒素(45ml·min⁻¹)で十分にリーンスした。アニーリングを、流速が50ml·min⁻¹の水素/窒素(5/95)雰囲気中で行った。金属付着シリカを75分以内に850℃まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、赤色試料を室温まで冷却し、特性解析した。

40

【0127】

角度範囲 $2\theta = 3\sim 100^\circ$ における、 $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ のX線回折パターンを図13aに示す。 $2\theta = 40\sim 100^\circ$ の間の鋭い反射は、結晶性ナノ粒子に起因するものであり、ホイスラー化合物の結晶構造を示す。シミュレーション計算の結果に基づいて、実験で観測した反射の帰属決定を行うことができた。その反射は規則超格子構造を

50

示す。しかし、 $2\theta = 10 \sim 40^\circ$  の範囲に強いノイズと小さな強度があるため、 $\text{L}_{2,1}$  相の特性信号は観測されない可能性がある。

#### 【0128】

図13bは、実施例13の試料の走査型電子顕微鏡から得た $\text{SiO}_2$ 上の $\text{Cu}_2\text{FeSi}$ の粒子を示す。

#### 【0129】

実施例14： $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{Fe}_2\text{MnGa}$ （「 $\text{Fe}_2\text{MnGa}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 」）典型的な例では、水（1.5 mL）を $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （0.36 g、0.89 mmol）、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （0.11 g、0.45 mmol）及び $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ （0.19 g、0.45 mmol）に供給した。<sup>10</sup>この混合物を超音波浴に入れ、5分間処理して溶液を形成した。結晶皿に酸化アルミニウム（ $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.00 g、粒子径 $D_{50} = 25\text{ }\mu\text{m}$ 、Fa. Sasol、Puralox SCFa-230）を供給し、攪拌を継続しながら前駆体溶液を滴下した（初期湿潤含浸）。湿潤した固体を100℃で18時間乾燥させた。その固体を室温まで冷却させ、粉碎して粉末状にした。この粉末を3つのセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素（45 mL·min<sup>-1</sup>）で十分にリーンスした。アニーリングを窒素中10容量%の水素を用いて50 mL·min<sup>-1</sup>の流速で行った。金属付着した酸化アルミニウムを11.5 K·min<sup>-1</sup>の速度で850℃まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、砂色の試料を室温まで受動的に冷却し、特性解析した。<sup>20</sup>

#### 【0130】

角度範囲 $2\theta = 3 \sim 100^\circ$ における、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{Fe}_2\text{MnGa}$ のX線回折パターンを図14aに示す。図14aの回折パターンと図14bに示す純粋な $-\text{Al}_2\text{O}_3$ のXRDパターンとの比較から分かるように、後者のパターンは三元金属間化合物 $\text{Fe}_2\text{MnGa}$ の反射に重なり合っている。

#### 【0131】

実施例15： $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ （「 $\text{Fe}_2\text{MnSi}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 」）典型的な例では、水（1.4 mL）を $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ （0.44 g、1.08 mmol）、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （0.14 g、0.54 mmol）及び $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ （0.11 g、0.54 mmol）に加えた。<sup>30</sup>この混合物を超音波浴に入れ、5分間処理して溶液を形成した。結晶皿に酸化アルミニウム（ $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、2.00 g、粒子径 $D_{50} = 25\text{ }\mu\text{m}$ 、Fa. Sasol、Puralox SCFa-230）を供給し、攪拌を継続しながら前駆体溶液を滴下した（初期湿潤含浸）。湿潤した固体を100℃で18時間乾燥させた。その固体を室温まで冷却させ、粉碎して粉末状にした。この粉末を3つのセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素（45 mL·min<sup>-1</sup>）で十分にリーンスした。アニーリングを窒素中10容量%の水素を用いて50 mL·min<sup>-1</sup>の流速で行った。金属付着した酸化アルミニウムを11.5 K·min<sup>-1</sup>の速度で850℃まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、ライトグレーの試料を室温まで受動冷却した。<sup>40</sup>

#### 【0132】

角度範囲 $2\theta = 3 \sim 100^\circ$ における、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ のX線回折パターンを図15に示す。図15の回折パターンと図14bに示す純粋な $-\text{Al}_2\text{O}_3$ のXRDパターンとの比較から分かるように、後者のパターンは三元金属間化合物 $\text{Fe}_2\text{MnSi}$ の反射に重なっている。

#### 【0133】

実施例16： $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の $\text{Co}_2\text{CuAl}$ （「 $\text{Co}_2\text{CuAl}@\text{Al}_2\text{O}_3$ 」）典型的な例では、水（1.5 mL）を $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （0.24 g、1.01 mmol）、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ （0.12 g、0.51 mmol）及び $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （0.18 g、0.51 mmol）に加えた。<sup>50</sup>この混合物を超音波浴に

入れ、5分間処理して溶液を形成した。結晶皿に酸化アルミニウム(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.00g、粒子径D50=25μm、Fa.Sasol、Puralox SCFa-230)を供給し、攪拌を継続しながら前駆体溶液を滴下した(初期湿潤含浸)。湿潤した固体を100で18時間乾燥させた。その固体を室温まで冷却させ、粉碎して粉末状にした。この粉末を3つのセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素(45ml·min<sup>-1</sup>)で十分にリーンスした。アニーリングを窒素中10容量%の水素を用いて50ml·min<sup>-1</sup>の流速で行った。金属付着した酸化アルミニウムを11.5K·min<sup>-1</sup>の速度で850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、淡青色試料を室温まで受動的に冷却し、特性解析した。

10

## 【0134】

角度範囲2=3~100°における、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のCo<sub>2</sub>CuAlのX線回折パターンを図16に示す。図16の回折パターンと図14bに示す純粋な-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXRDパターンとの比較から分かるように、後者のパターンは三元金属間化合物Co<sub>2</sub>CuAlの反射に重なっている。

## 【0135】

実施例17: -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のFe<sub>2</sub>TiGa(「Fe<sub>2</sub>TiGa@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>」)  
典型的な例では、水(1.5mL)をFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(0.37g、0.92mmol)、TiCl<sub>4</sub>(0.07g、0.46mmol)及びGa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O(0.18g、0.46mmol)に加えた。この混合物を超音波浴に入れ、5分間処理して溶液を形成した。結晶皿に酸化アルミニウム(-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.00g、粒子径D50=25μm、Fa.Sasol、Puralox SCFa-230)を供給し、攪拌を継続しながら前駆体溶液を滴下した(初期湿潤含浸)。湿潤した固体を100で18時間乾燥させた。その固体を室温まで冷却させ、粉碎して粉末状にした。この粉末を3つのセラミックシェルに分配し、加熱炉に取り付け水平に配置した石英ガラス管反応器に入れた。最初に、反応器を室温で10分間、窒素(45ml·min<sup>-1</sup>)で十分にリーンスした。アニーリングを窒素中10容量%の水素を用いて50ml·min<sup>-1</sup>の流速で行った。金属付着した酸化アルミニウムを11.5K·min<sup>-1</sup>の速度で850まで加熱し、この温度を5時間一定に維持した。最後に、砂色の試料を室温まで受動的に冷却し、特性解析した。

20

## 【0136】

角度範囲2=3~100°における、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上のFe<sub>2</sub>TiGaのX線回折パターンを図17に示す。図17の回折パターンと図14bに示す純粋な-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXRDパターンとの比較から分かるように、後者のパターンは三元金属間化合物Fe<sub>2</sub>TiGaの反射に重なっている。

30

## 【0137】

実施例18: クネーフェナーゲル縮合反応に基づく触媒試験の実験例

実施例1~10で得た、SiO<sub>2</sub>上に担持された合成ナノ粒子を、ベンズアルデヒドをマロノニトリルと反応させてベンジリデンマロノニトリル(BMDN)を生成するクネーフェナーゲル縮合に使用し、その生成物混合物の組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。典型的な触媒実験では、マロノニトリル0.26g(4mmol)、新たに蒸留したベンズアルデヒド0.42g(4mmol)、溶媒としてのトルエン10ml、及び内部標準としての1,4-ジクロロベンゼン0.2gを、還流冷却器を備えた50ml二口フラスコ内で混合した。この混合物を80の油浴中で加熱した。全般的に、乾燥した(100で12時間)触媒0.2gを添加した。一定の時間間隔で反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した。各試料(0.2μl)を、HP6890シリーズガスクロマトグラフィー(Hewlett-Packard)の加熱GCインジェクターブロックに注入した。分析した混合物のピークの帰属については、較正のピークの帰属と比較した。トルエン及び1,4-ジクロロベンゼンを含む反応混合物の各成分からの溶液をGCに注入し分析した。そのガスクロマトグラフィー条件を下記の表1に示す。

40

50

## 【0138】

## 【表1】

表1：実施例18で使用したガスクロマトグラフィー条件

試料体積量	0.2 $\mu$ l
インジェクター温度	250 °C
加熱速度	70 °Cで開始、2分等温 加熱速度10 K · min <sup>-1</sup> で250 °Cまで
キャリアガス	ヘリウム
流量	2.3 ml · min <sup>-1</sup>
カラムヘッド圧力	0.8 bar
分割比	50:1
カラム	H P - 5 微量分析 5 % フェニルメチルキャビラリー（ 長さ30 m、内径320 $\mu$ m、膜厚0.25 $\mu$ m）
検出器	FID

## 【0139】

それぞれの実施例から合成されたホイスラー化合物の活性をについて塩基触媒反応で試験した。試験シリーズを開始する前に、ベンズアルデヒドを減圧下で蒸留して安息香酸を除去した。新たに蒸留したベンズアルデヒドを不活性ガス雰囲気下で貯蔵した。さらに、比較のために、ベンズアルデヒドとマロノニトリルとの反応はSiO<sub>2</sub>上でのみ実施した。グラフ解析を行う目的で、生成物の収率を反応時間に対して適用した。実施例1～3で得た結果を図18に示し、実施例4～6で得た結果を図19及び図20にそれぞれ示し、実施例9～10で得た結果をそれぞれ図21及び図22に示す。

## 【0140】

この結果、図18から分かるように、SiO<sub>2</sub>のみを用いた参考反応では、生成物の収率が低いことが認められた。Co<sub>2</sub>FeGa@SiO<sub>2</sub>（実施例1）及びCo<sub>2</sub>FeSi@SiO<sub>2</sub>（実施例3）にあっては、触媒活性が低いものであることが認められた。Co<sub>2</sub>FeAl@SiO<sub>2</sub>（実施例2）のもつ著しく高い活性は、暫定的には、アルミニウムの高い触媒活性に起因すると思料される。

## 【0141】

図19から分かるように、ベンズアルデヒドとマロノニトリルとの触媒反応で、溶媒としての水中で調製した触媒試料（それぞれ実施例4～6の合成手順を参照）を用いる場合は、メタノール中で調製したもの触媒試料と比較して、全触媒試料について、総じて生成物収率が増加したことが観察される。最も活性な触媒は、BMDNの収率が約95%のCo<sub>2</sub>FeAl@SiO<sub>2</sub>（実施例6）であり、次に、その収率が88%のCo<sub>2</sub>FeSi@SiO<sub>2</sub>（実施例7）、その収率が62%のCo<sub>2</sub>FeGa@SiO<sub>2</sub>（実施例5）、及びその収率が60%のCo<sub>2</sub>FeIn@SiO<sub>2</sub>（実施例4）と続いている。反応を反復するとき、調製した化合物の活性の順序はほぼ同じであることが観察される（図20に示す結果を参照）。しかし、この点に関して、図20において、使用したCo<sub>2</sub>FeIn@SiO<sub>2</sub>触媒試料は、メタノールの代わりに水を使用する実施例4に従って得たものであることに留意されたい。

## 【0142】

水中で調製しH<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>雰囲気中でアニーリングした化合物についても、クネーフェナーゲル反応で検討した。図21では、アルミニウム含有化合物Co<sub>2</sub>FeAl@SiO<sub>2</sub>（実施例9）が最も活性であることが分かる。次いで、Co<sub>2</sub>FeGa@SiO<sub>2</sub>（実施例8）が生成物の収率82%で続き、Co<sub>2</sub>FeSi@SiO<sub>2</sub>（実施例10）が収率48%で続いている。反応を反復したときの結果を図22に示す。他の試料（図18～20における実施例1～7）との1つの相違点は、Co<sub>2</sub>FeGa@SiO<sub>2</sub>（実施例8）を用いる反応では、Co<sub>2</sub>FeSi@SiO<sub>2</sub>（実施例10）を用いる反応よりも多くの生

成物が形成することである。

【0143】

実施例19：SCR（選択的触媒還元）試験

SCR試験に際し、実施例12～17の触媒試料を、最初に、事前粉碎したガンマアルミナ（30質量% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、70質量%触媒）のスラリーと混合した。スラリーを100の磁気攪拌プレート上で攪拌しながら乾燥させ、仮焼し（1時間、600、空気）、得られたケーキを粉碎し、試験のために250～500 $\mu\text{m}$ の目標画分にふるい分けした。それぞれの成形した粉末の画分をマップルオープン中で750、10%蒸気／空气中で5時間、及び、850、10%蒸気／空气中で6時間、老化させた。

【0144】

次に、ABB LIMAS NOx/NH3及びABB URAS N2O分析器を備えた48倍平行試験装置を用いてSCR試験を実施した。新鮮で老化した各触媒について、全体積1mLまでコランダムで希薄化した170mgの成形粉末を各反応器に入れた。等温条件（T=150、200、250、300、450、500、575）下で、500ppmのNO、500ppmのNH3、5%のO2、10%のH2O、残部N2からなる供給ガスを80,000 $\text{h}^{-1}$ のGHSVで触媒床に通した。各温度で平行反応器を熱平衡化するのに要する30分の平衡時間に加えて、あらゆる位置を3.5分間平衡化し、サンプリング時間を30秒とした。1Hzの周波数で分析器が記録したデータを、サンプリング間隔について平均化し、NO変換率及びN2O収率を計算するのに使用した。

実施例12～17で調製した試料について得られた結果を、それぞれ図23～28に示す。その結果から分かるように、シリカ上の実施例12及び13の試料（「Cu2FeAl@SiO2」及び「Cu2FeSi@SiO2」）は、SCRに使用した場合、中程度の活性しか示さないが、老化後にあっては低下しない。さらに、N2Oの変換に対して、上記の試料は一定の活性を示すが、ガンマ・アルミナ上に調製した実施例14～17の試料によっては観察されない。

【0145】

一方、ガンマ・アルミナ上に設けた実施例14～17の各試料について得られた結果について、これら試料は、NOxの転化に関して驚くほど高い活性を示し、Feを含む試料はNOx放出を低減する能力に漸進的增加を示すことが観察されるが、Coを含む試料は、高温では低下する活性度に関し、低温では急激な増加を示す。特に、実施例12及び13の試料については、本発明の触媒の活性が老化に伴って低下しないことが見出されているが、これは全く予想外のことである。実際のところ、試験例16のCo含有試料に関して言えば、選択的触媒還元に使用する場合、NOxの還元の最大活性レベルが、新鮮な試料と比較するとき老化に伴って実質的に増加することさえ観察できる。

10

20

30

【図1】

図1a

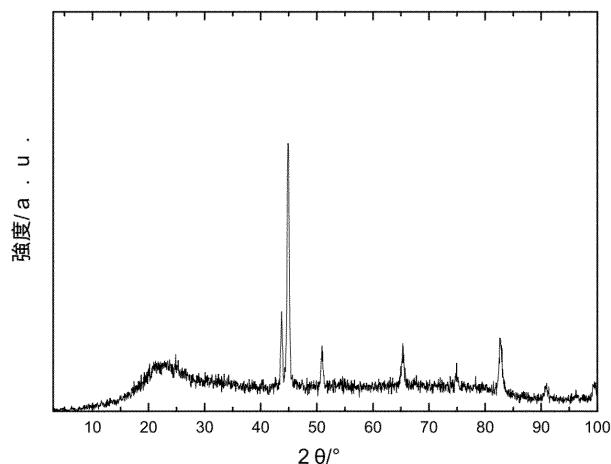
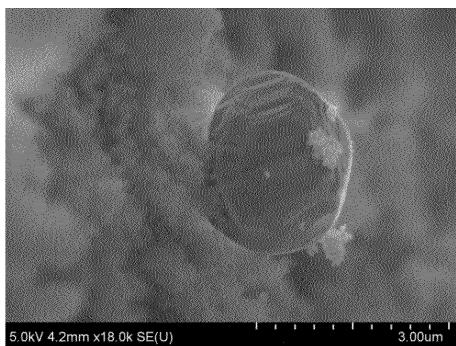


図1b



【図2】

図2a

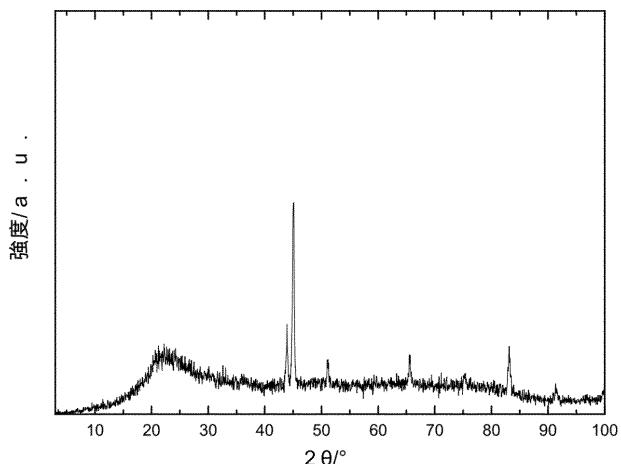
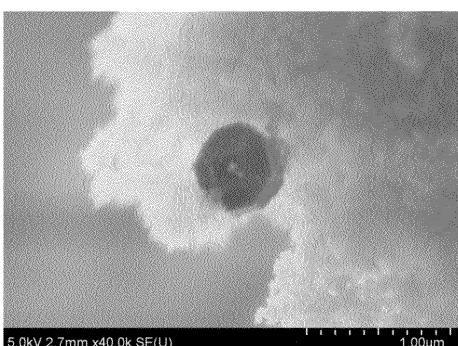


図2b



【図3】

図3a

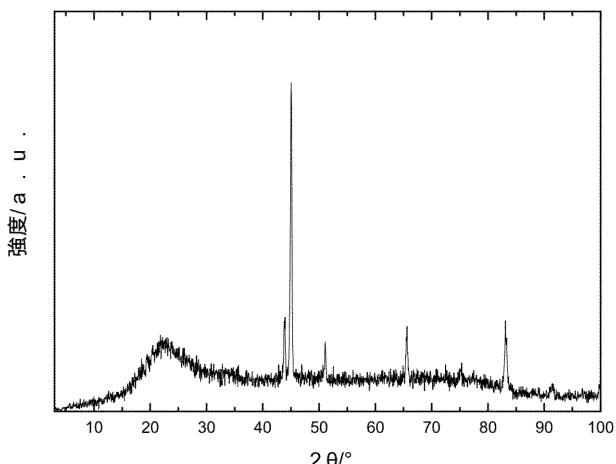
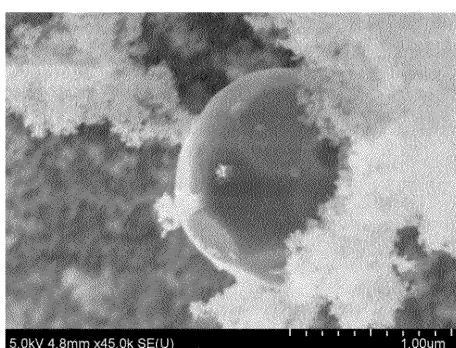


図3b



【図4】

図4a

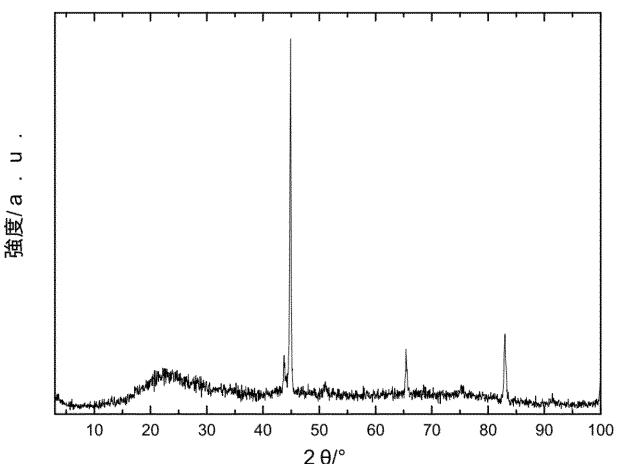
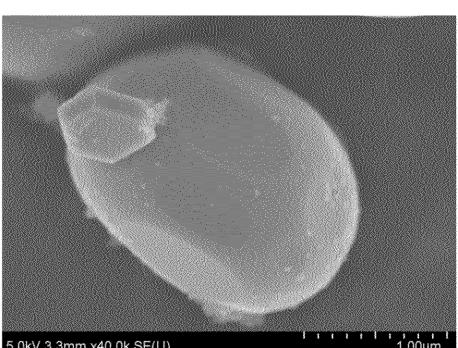


図4b



【図5】

図5a

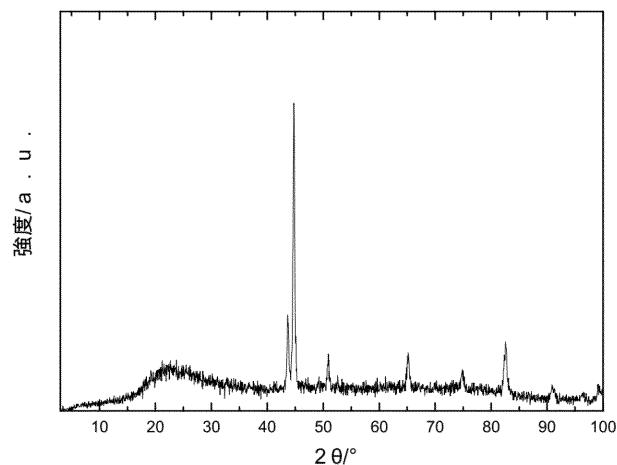


図5b



【図6】

図6a

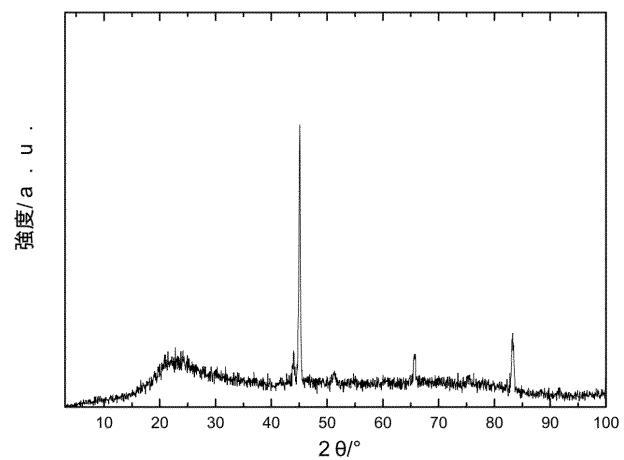
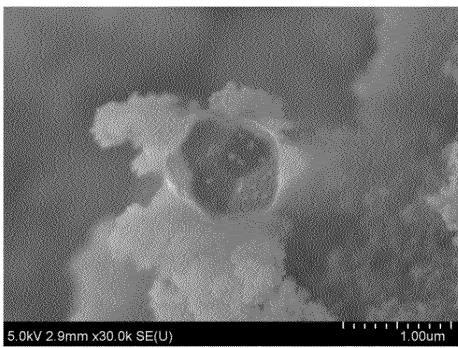


図6b



【図7】

図7a

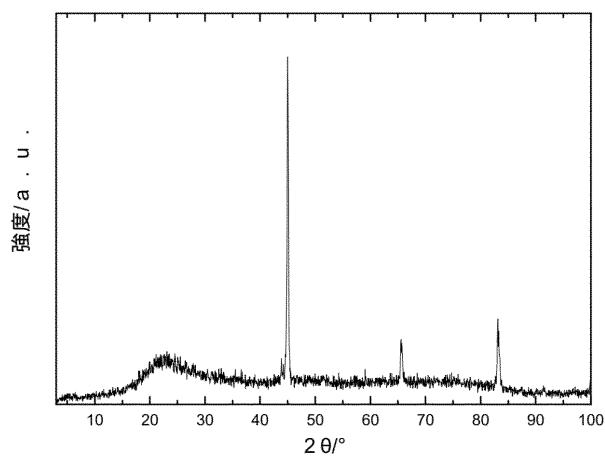
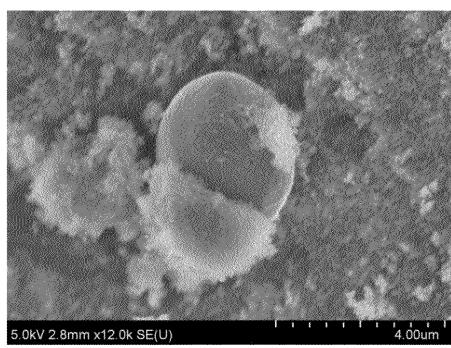


図7b



【図8】

図8a

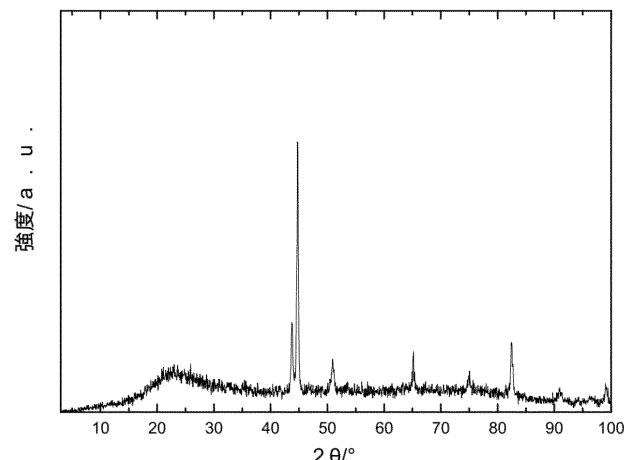


図8b



【図9】

図9a

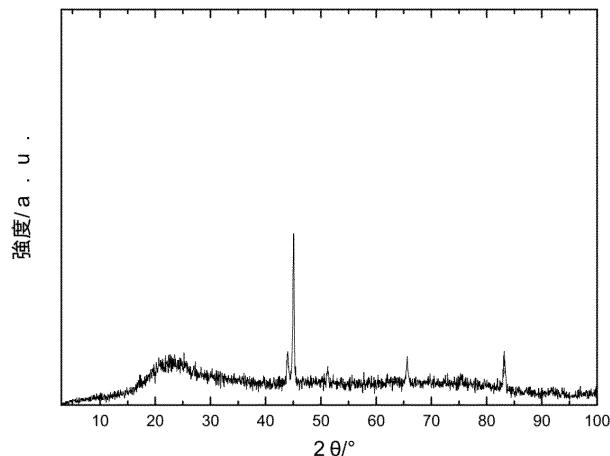
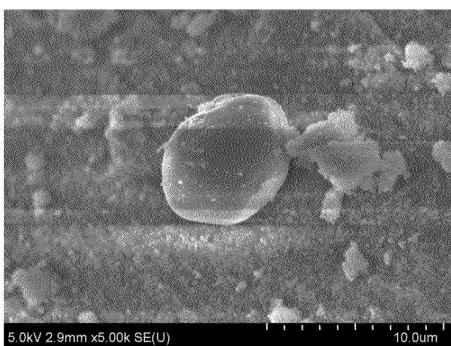


図9b



【図10】

図10a

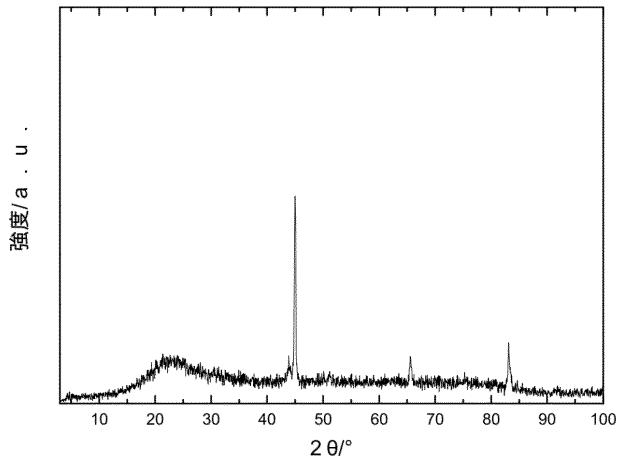


図10b



【図11】

図11a

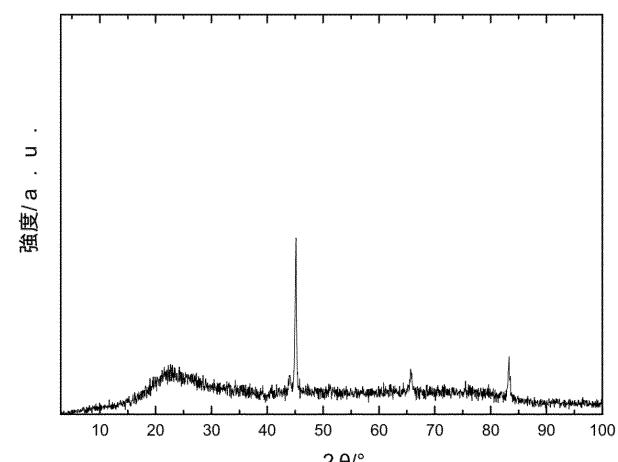
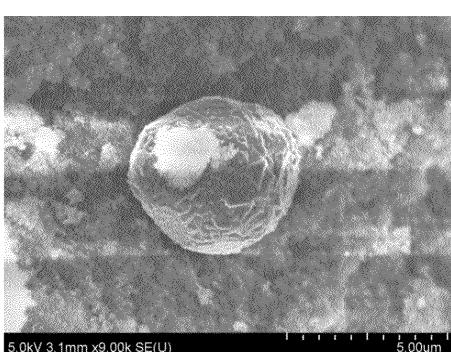


図11b



【図12】

図12a

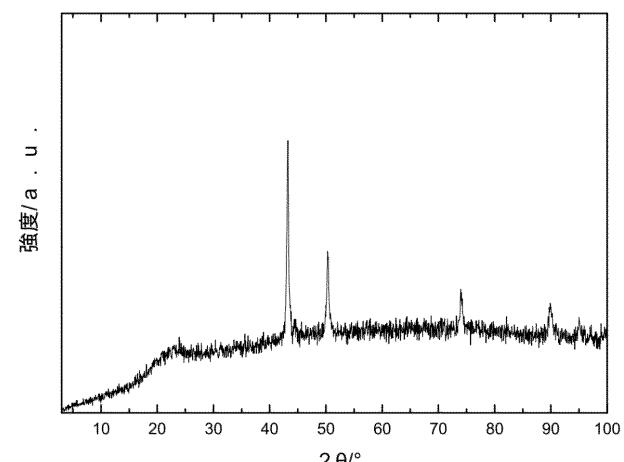
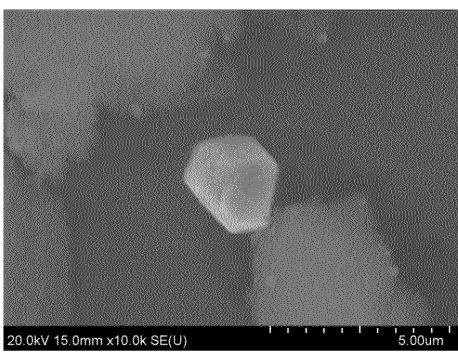


図12b



【図 1 3】

図 13a

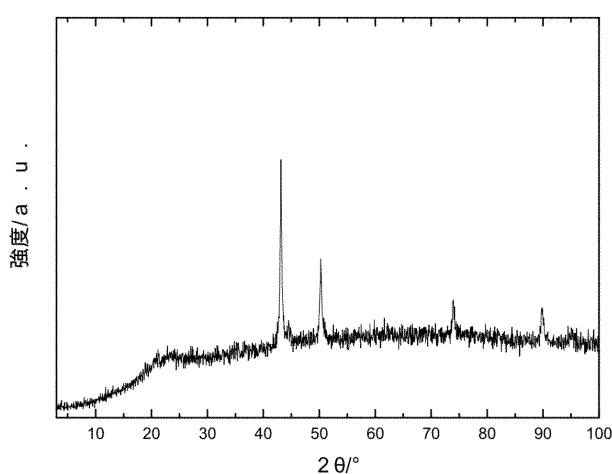
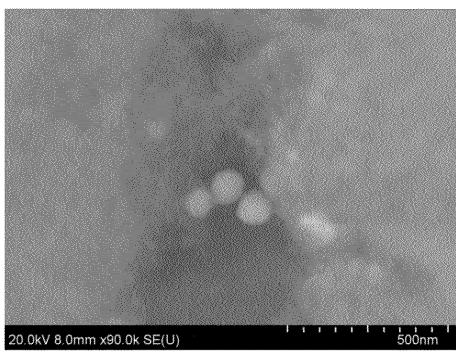


図 13b



【図 1 4】

図 14a

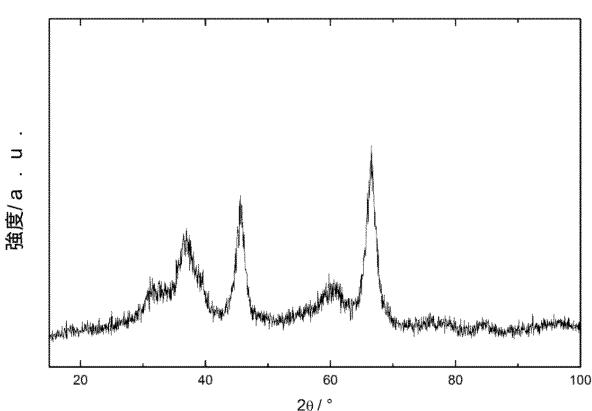
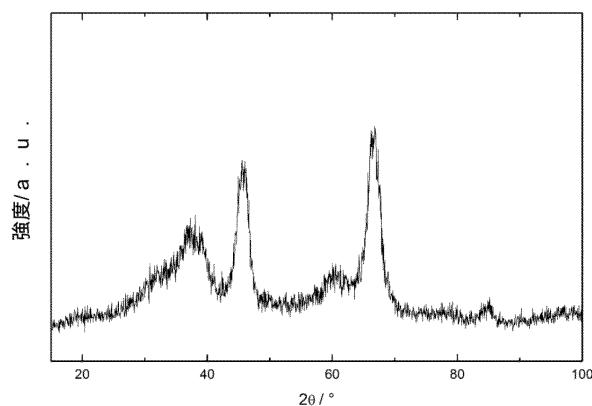
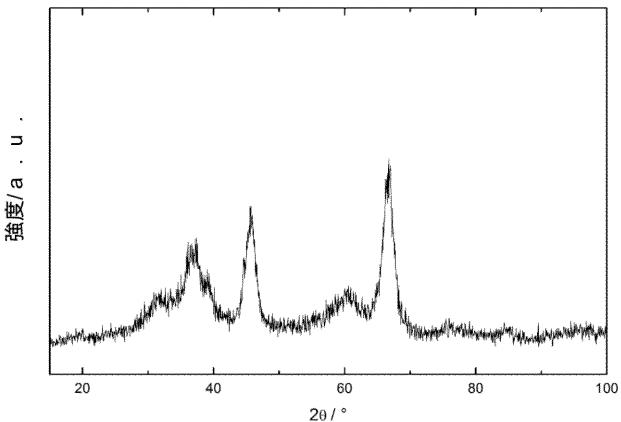


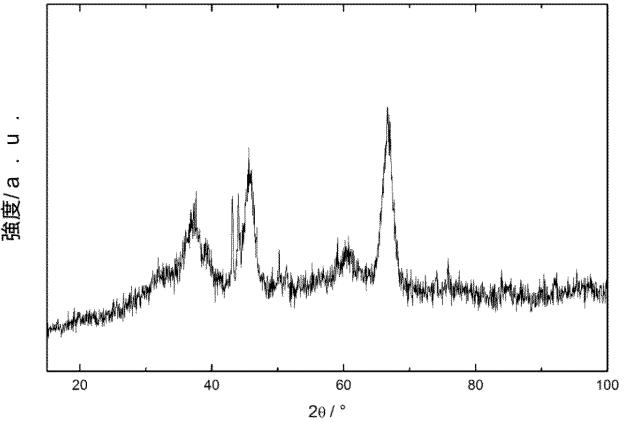
図 14b



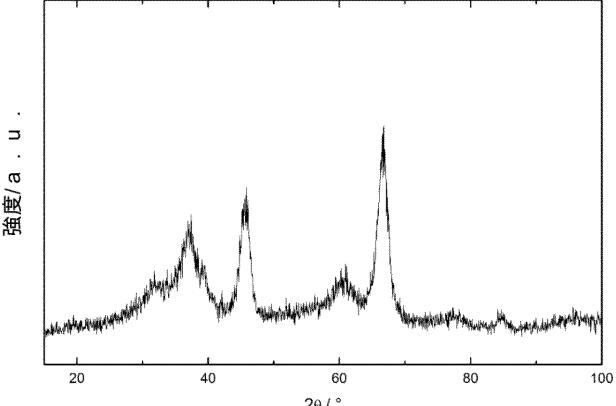
【図 1 5】



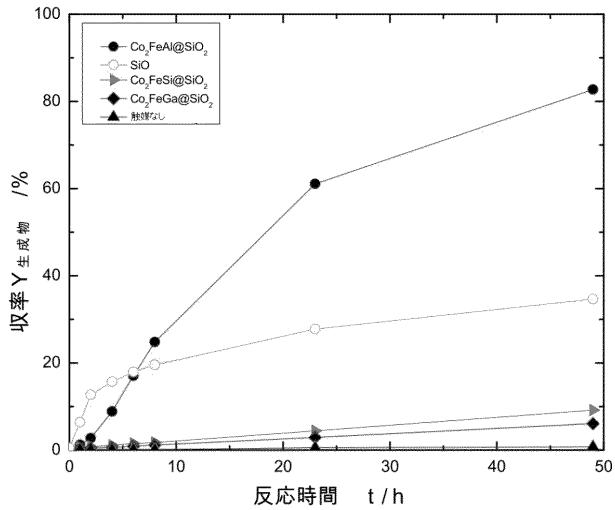
【図 1 6】



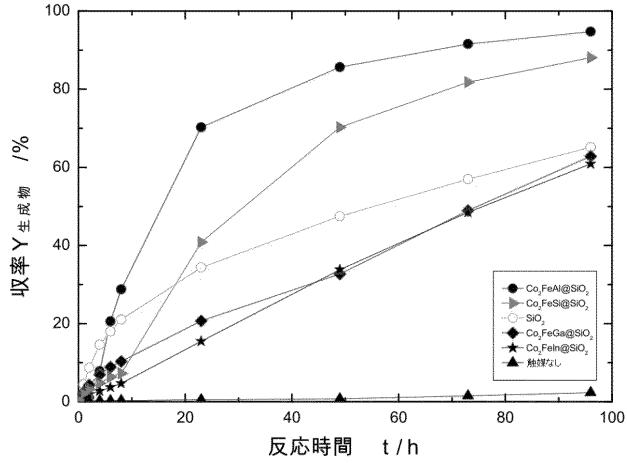
【図 1 7】



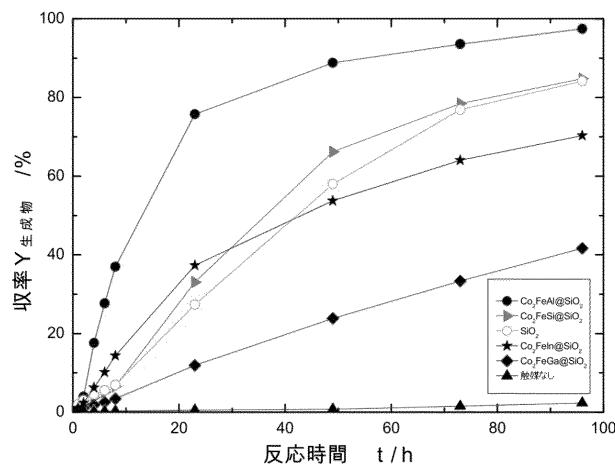
【図 18】



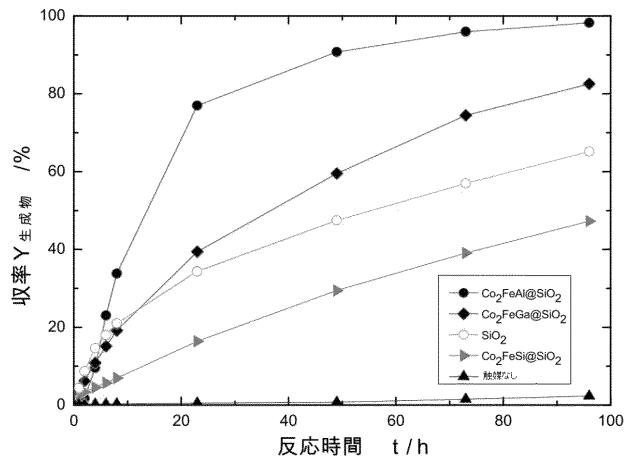
【図 19】



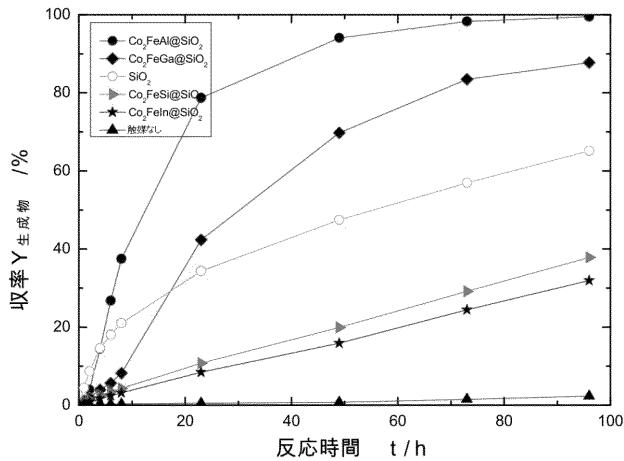
【図 20】



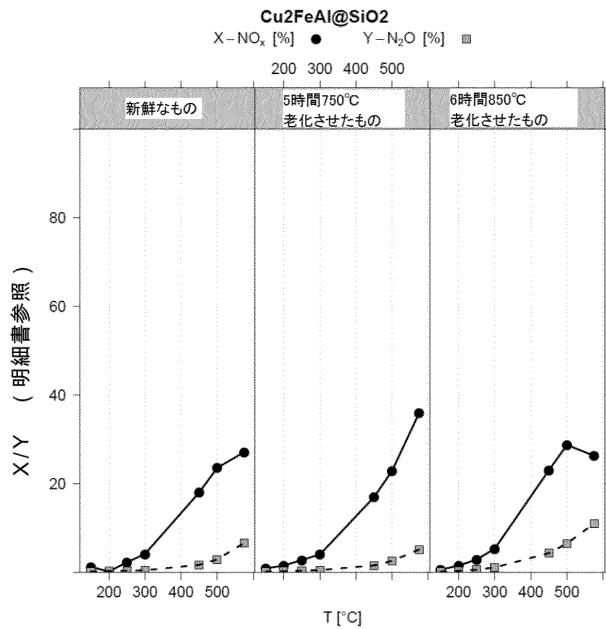
【図 21】



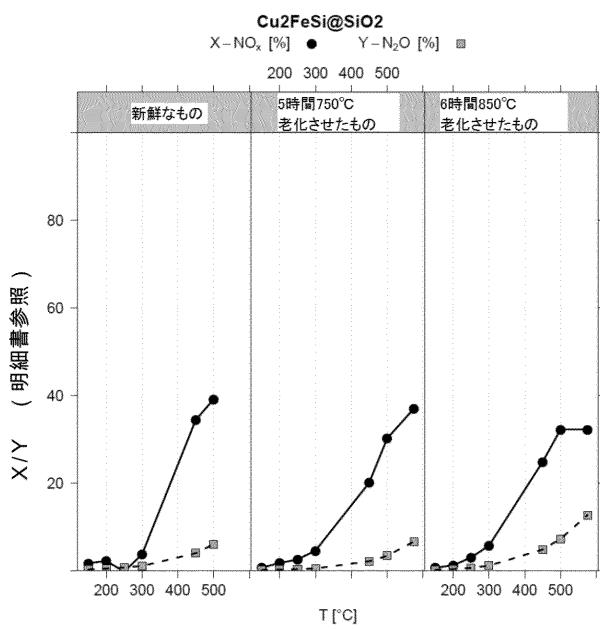
【図22】



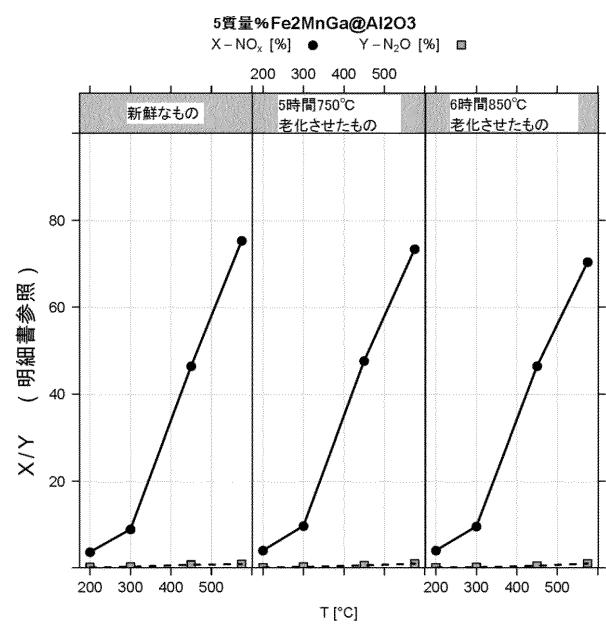
【図23】



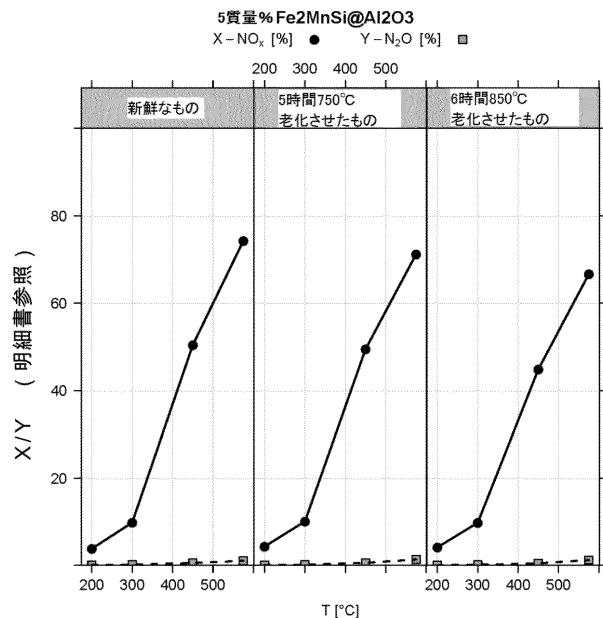
【図24】



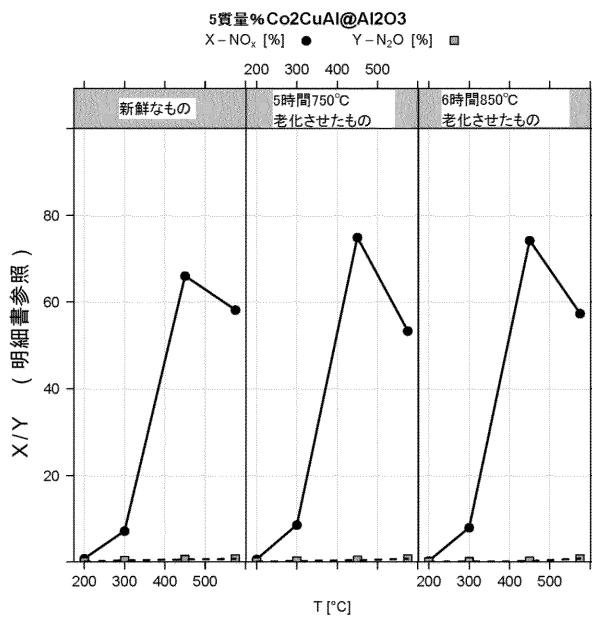
【図25】



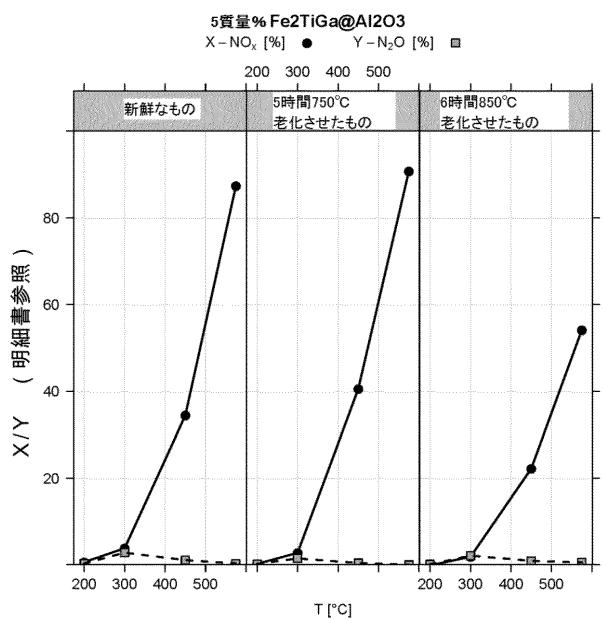
【図26】



【図27】



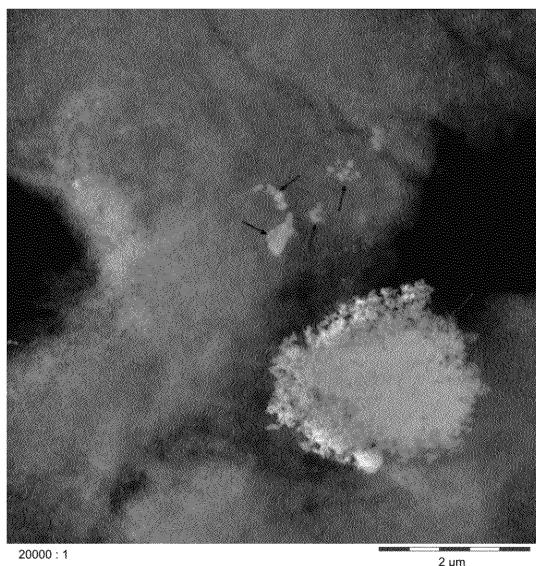
【図28】



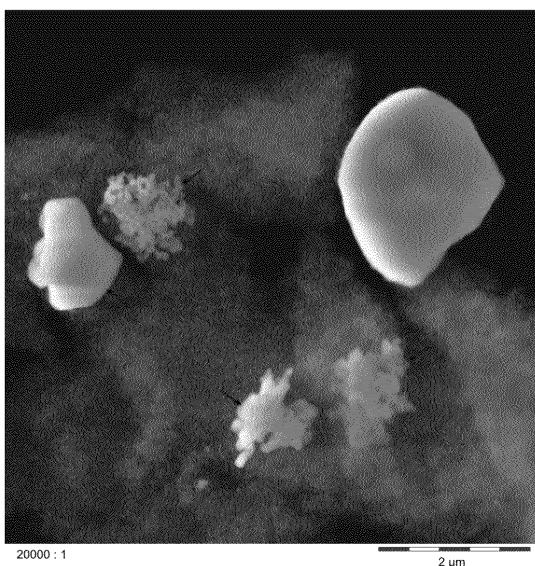
【図29】



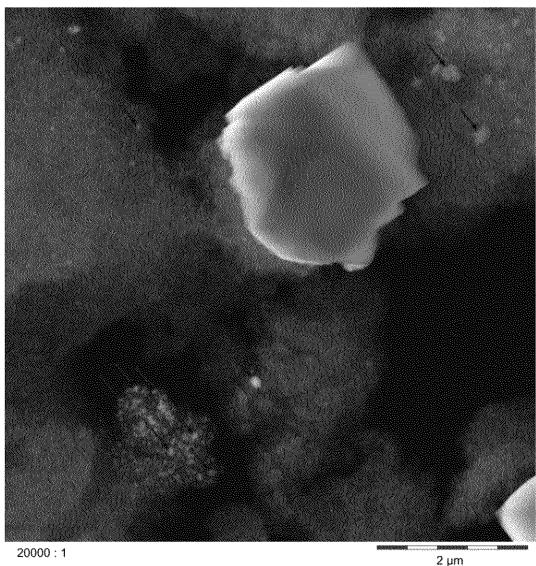
【図30】



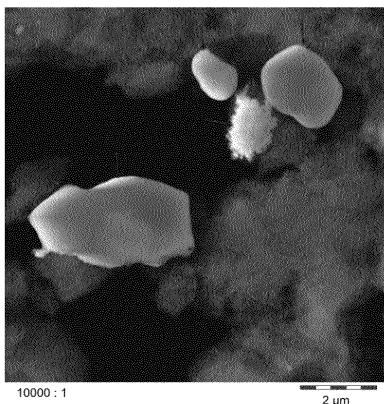
【図31】



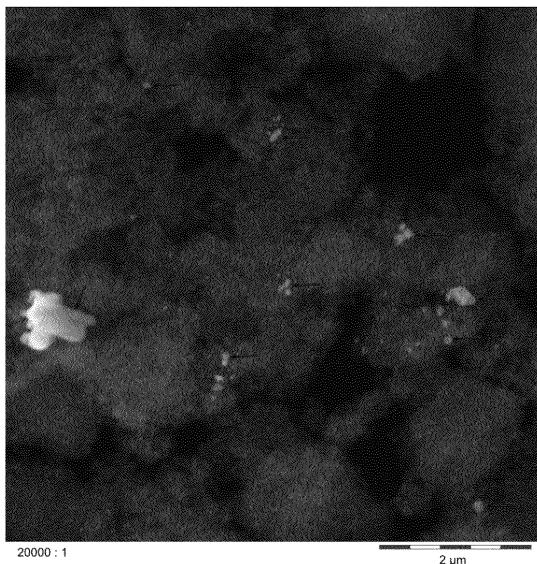
【図32】



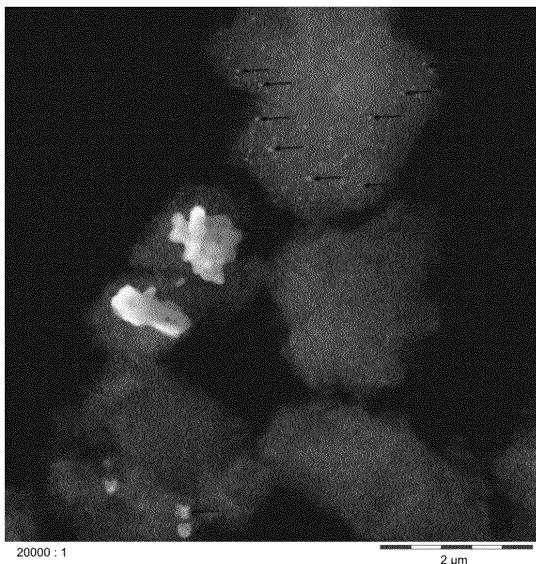
【図33】



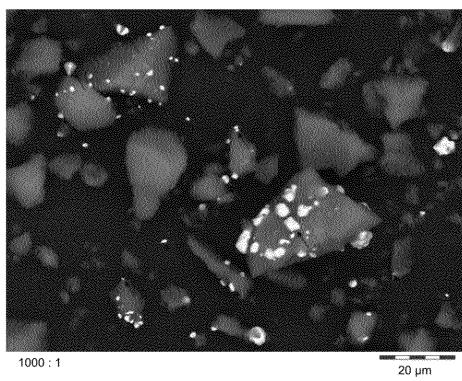
【図34】



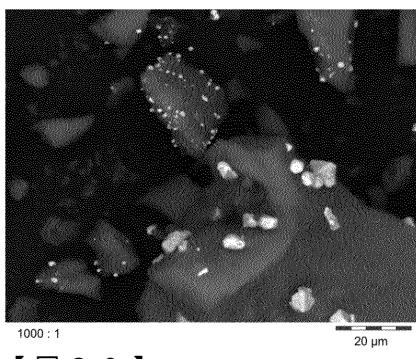
【図35】



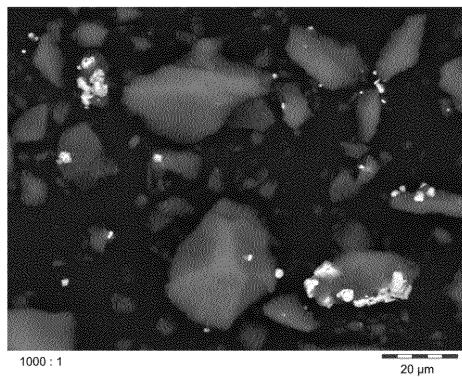
【図36】



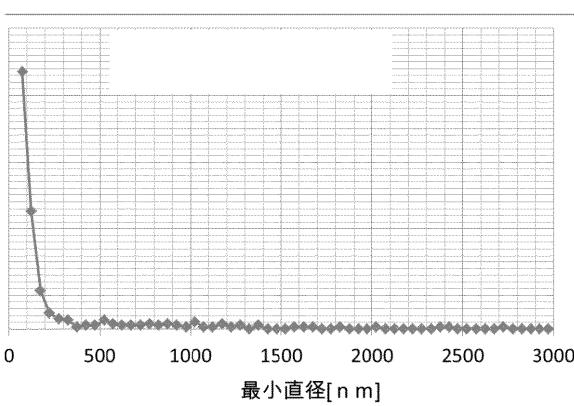
【図38】



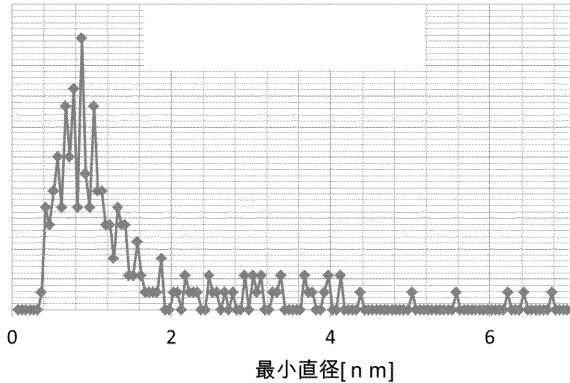
【図37】



【図39】



【図 4 0】



## 【手続補正書】

【提出日】平成29年9月28日(2017.9.28)

## 【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】

Co<sub>2</sub>FeAl、Co<sub>2</sub>FeSi、Co<sub>2</sub>FeIn、Cu<sub>2</sub>FeAl、Cu<sub>2</sub>FeSi  
、Fe<sub>2</sub>MnGa、Fe<sub>2</sub>MnSi、Co<sub>2</sub>CuAl、Fe<sub>2</sub>TiGa及びこれらの2種  
以上の混合物からなる群から選択される三元金属間化合物の粒子を含む触媒であって、  
該三元金属間化合物の粒子が支持体材料上に担持されており、三元金属間化合物粒子の平均  
粒子径D50が3nm～2μmの範囲にあることを特徴とする触媒。

## 【請求項2】

前記金属間化合物がホイスラー相である、請求項1に記載の触媒。

## 【請求項3】

前記支持体材料が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、1種以上の金属酸化物及び/又はメタロイド酸化物を含む、請求項1又は2に記載の触媒。

## 【請求項4】

前記支持体材料に含まれる1種以上の金属酸化物及び/又はメタロイド酸化物のBET表面積が150～500m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、該BET表面積がISO 9277又はDIN 66131に従って決定されたものである、請求項3に記載の触媒。

## 【請求項5】

前記支持体材料に含まれる、三元金属間化合物の1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物に対する質量比が、0.5：99.5～50：50の範囲である、請求項3又は4に記載の触媒。

【請求項6】

C o , F e A l、C o , F e S i、C o , F e I n、C u , F e A l、C u , F e S i、F e , M n G a、F e , M n S i、C o , C u A l、F e , T i G a及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される三元金属間化合物の粒子を含む触媒を製造する方法であつて、

(1) F e、C o、及びC uについての1種以上の前駆体化合物、M n、C u、T i及びF eについての1種以上の前駆体化合物、A l、S i、G a及びI nについての1種以上の前駆体化合物、及び1種以上の溶媒を含有する溶液を準備すること；

(2) (1)で準備した溶液に支持体材料を添加すること；

(3) (2)で得た混合物を蒸発させて乾燥させること；及び

(4) (3)で得た混合物を水素含有雰囲気中で加熱することを含むことを特徴とする方法。

【請求項7】

前記支持体材料が、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニア、ジルコニア、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選択される、1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物を含む、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記1種以上の金属酸化物及び／又はメタロイド酸化物のBET表面積が150～500m<sup>2</sup>/gの範囲にあり、該BET表面積がISO 9277又はDIN 66131に従って決定されたものである、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

請求項6～8のいずれか1項に記載の方法によって得られた及び／又は得ることができる触媒。

【請求項10】

カルボニル化合物とメチレン基含有化合物との縮合方法であつて、カルボニル化合物とメチレン基含有化合物を請求項1～5及び9のいずれか1項に記載の触媒と同時に接触させることを含むことを特徴とする方法。

【請求項11】

前記カルボニル化合物が、アルデヒド及びケトンからなる群から選択される、請求項1～0に記載の方法。

【請求項12】

前記カルボニル化合物及び前記メチレン基含有化合物と触媒との接触が、30～150の範囲の温度で実施される、請求項1～0又は1～1に記載の方法。

【請求項13】

カルボニル化合物のメチレン基含有化合物との縮合反応用の触媒として、又は排ガス中の窒素酸化物の選択的接触還元用の触媒として請求項1～5及び9のいずれか1項に記載の触媒を使用する方法。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
International application No <b>PCT/EP2016/069031</b>				
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01J23/825 B01J23/889 B01J23/745 B01J23/75 B01J23/72 B01J21/02 B01J21/04 B01J21/06 B01J21/08 B01D53/94 C07C253/30				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>B01J B01D C07C</b>				
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) <b>EPO-Internal, CHEM ABS Data, INSPEC</b>				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages			Relevant to claim No.
X	LUBNA BASIT ET AL: "Heusler compounds as ternary intermetallic nanoparticles: Co <sub>2</sub> FeGa; Heusler nanoparticles", JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING LTD, GB, vol. 42, no. 8, 084018, 21 April 2009 (2009-04-21), pages 1-7, XP020149447, ISSN: 0022-3727, DOI: 10.1088/0022-3727/42/8/084018 abstract page 2; figures 2,5			1-11
A	-----			15
				-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> 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 application or patent 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		
8 December 2016		02/01/2017		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Goebel, Matthias</b>		

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/069031

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHANGHAI WANG ET AL: "Probing the Size Effect of Co <sub>2</sub> FeGa-SiO <sub>2</sub> @C Nanocomposite Particles Prepared by a Chemical Approach", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 22, no. 24, 1 December 2010 (2010-12-01), pages 6575-6582, XP055326581, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm1023579 page 6576, paragraph 5; figure 1 -----	1-11
A	OKAMURA S ET AL: "Large tunnel magnetoresistance at room temperature with a Co <sub>2</sub> FeAl full-Heusler alloy electrode", APPLIED PHYSICS LETTERS, A I P PUBLISHING LLC, US, vol. 86, no. 23, 232503, 2 June 2005 (2005-06-02), pages 1-3, XP012065815, ISSN: 0003-6951, DOI: 10.1063/1.1944893 pages 1-3 -----	15
X	Balke, Benjamin et al.: "Rational design of new materials for spintronics: Co <sub>2</sub> FeZ (Z= Al, Ga, Si, Ge)", Science and Technology of Advanced Materials, vol. 9, no. 1, 014102, 13 March 2008 (2008-03-13), pages 1-13, XP055325741, DOI: 10.1088/1468-6996/9/1/014102 Retrieved from the Internet: URL: <a href="http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/9/1/014102/pdf">http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1468-6996/9/1/014102/pdf</a> [retrieved on 2016-12-02] abstract page 6, right-hand column page 9, left-hand column page 10, paragraph 4 pages 11-12, paragraph bridg -----	1-5,11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; YILGIN, R. ET AL: "Anisotropy of ferromagnetic heusler alloys thin films", XP002765030, retrieved from STN Database accession no. 2009:186802 abstract -----	1,3-5,11
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/069031

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MOTOHIKO SUZUKI ET AL: "Smart Materials-Fundamentals and Applications. Effect of Aging Time on Shape Memory Properties of Sputtered Ni-rich Ni <sub>2</sub> MnGa Alloy Films.", MATERIALS TRANSACTIONS, vol. 43, no. 5, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 861-866, XP055326558, JP ISSN: 1345-9678, DOI: 10.2320/matertrans.43.861 abstract page 861, paragraph 3 -----	1,3-5,7, 11
X	TOBIAS EICHORN ET AL: "Structure and Microscopic Magnetism of Epitaxial Ni-Mn-Ga Films". ADVANCED ENGINEERING MATERIALS., vol. 14, no. 8, 23 May 2012 (2012-05-23), pages 687-695, XP055326606, DE ISSN: 1438-1656, DOI: 10.1002/adem.201200042 abstract page 688, paragraph 5-6 -----	1,3-5,11
X	DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; GRUNIN, A. I. ET AL: "Optimization of thin films formation of Ni - Mn - In Heusler alloy prepared by pulsed laser deposition", XP002765031, retrieved from STN Database accession no. 2013:1451245 abstract -----	1,3-5,11
X	ARVID HEDVALL; RUNE HEDIN: "Ferromagnetische Umwandlung und katalytische Aktivitaet. IV. Hydrierung von CO und C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ueber Nickel und CO <sub>2</sub> Bildung aus CO ueber der Heuslerlegierung MnAlCu <sub>2</sub> ", ZEITSCHRIFT FUR PHYSIKALISCHE CHEMIE. ABTEILUNG B, CHEMIE DERELEMENTARPROZESSE, AUFBAU DER MATERIE, AKADEMISCHE VERLAGGESELLSCHAFT BECKER & ERLER, LEIPZIG, DE, vol. 30, 1 November 1935 (1935-11-01), pages 280-288, XP009192691, ISSN: 0372-9664 cited in the application pages 285-287 -----	1,11,15
1	-----	-/-

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/069031

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DENIS BRILLON ET AL: "Silica gel-catalyzed Knoevenagel condensation of peptidyl cyanomethyl ketones with aromatic aldehydes and ketones. A novel Michael acceptor functionality for C-modified peptides: the benzylidene and alkylidene cyanomethyl ketone function", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 57, no. 6, 1 March 1992 (1992-03-01), pages 1838-1842, XP055327235, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo00032a042 page 1839; table I; compounds 6a,8 page 1842, right-hand column</p> <p>-----</p> <p>MARC ARMBRÜSTER ET AL: "Synthesis and Catalytic Properties of Nanoparticulate Intermetallic Ga-Pd Compounds", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 133, no. 23, 9 May 2011 (2011-05-09), pages 9112-9118, XP055325739, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja202869d the whole document</p> <p>-----</p> <p>RAJASEKHAR PULLABHOTLA V S R ET AL: "Selective catalytic Knoevenagel condensation by Ni-SiO<sub>2</sub> supported heterogeneous catalysts: An environmentally benign approach", CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 4, 10 January 2009 (2009-01-10), pages 365-369, XP025691783, ISSN: 1566-7367, DOI: 10.1016/J.CATCOM.2008.09.021 [retrieved on 2008-10-01] abstract pages 365-366; table 1</p> <p>-----</p> <p>FARZANEH FAEZEH ET AL: "Multifunctional Cu(II) organic-inorganic hybrid as a catalyst for Knoevenagel condensation", REACTION KINETICS, MECHANISMS AND CATALYSIS, AKADEMIAI KIADÓ RT, HU, vol. 117, no. 1, 14 August 2015 (2015-08-14), pages 87-101, XP035929906, ISSN: 1878-5190, DOI: 10.1007/S11144-015-0919-Z [retrieved on 2015-08-14] see Schemes 2, 4; table 2 page 88, paragraph 5 page 100</p> <p>-----</p>	12-14
A		12-15
A		12-15
A		12-14
1	-/-	

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/069031

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>YOHEI OGAWA ET AL:          "Indium(III)-Catalyzed Knoevenagel Condensation of Aldehydes and Activated Methylenes Using Acetic Anhydride as a Promoter",          THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY,          vol. 80, no. 6,          17 February 2015 (2015-02-17), pages          3101-3110, XP055327086,          ISSN: 0022-3263, DOI:          10.1021/acs.joc.5b00011          abstract; table 3; compound 3af          -----</p> <p>A</p> <p>TAKASHI MURASE ET AL: "Cage-Catalyzed Knoevenagel Condensation under Neutral Conditions in Water",          JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY,          vol. 134, no. 1,          6 December 2011 (2011-12-06), pages          162-164, XP055327049,          US          ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/ja210068f          abstract; table 1; compound 1          -----</p>	12-14
1		

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) [April 2005]

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 C 255/32	(2006.01)	C 0 7 C 255/32
C 0 7 C 253/30	(2006.01)	C 0 7 C 253/30
B 0 1 D 53/86	(2006.01)	B 0 1 D 53/86 2 2 2
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 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,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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,C1,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

- (72)発明者 ミュラー, ウルリヒ  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8
- (72)発明者 ズンダーマン, アンドレアス  
ドイツ、6 9 1 2 3 ハイデルベルク、クルップファルツリンク 1 0 4
- (72)発明者 トゥルカン, ナターリア  
ドイツ、6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラーセ 3 8
- (72)発明者 マウレル, シュテファン  
中国、2 0 1 2 0 6 シャンハイ、ルーチヤオ ロード、ナンバー 2 3 9
- (72)発明者 エルнст, シュテファン  
ドイツ、6 1 3 5 0 バート ホムブルク、フーザーシュトラーセ 1 1
- (72)発明者 パルーフ, ナターリヤ  
ドイツ、6 7 6 6 3 カイザースラウテルン、コンラッド - アデナウアー - シュトラーセ 4 9
- (72)発明者 マルター, オリファー  
ドイツ、6 7 6 6 3 カイザースラウテルン、エルヴィン - シュレディンガー - シュトラーセ 5 4
- (72)発明者 シエスラー, アクセル  
ドイツ、6 7 6 6 3 カイザースラウテルン、エルヴィン - シュレディンガー - シュトラーセ 5 4

F ターム(参考) 4D148 AA06 AB02 AC04 BA03X BA06X BA07X BA08Y BA17X BA28X BA35X  
BA36X BA37X BA41X BB01 DA03 DA11 DA20  
4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BA02A BA02B BA03A BA04A BA05A  
BA20A BB04A BC16A BC16B BC17A BC17B BC18A BC18B BC22A BC23A  
BC26A BC31A BC31B BC50A BC50B BC54A BC62A BC62B BC66A BC66B  
BC67A BC67B BC68A BC72A BD05A BD05B CA02 CA03 CA08 CA13  
CB25 DA05 EA02X EA02Y EB18X EB18Y EC03X EC03Y EC22X EC22Y  
FA01 FB29 FB31 FB37 FB44 FB58 FC02 FC08  
4H006 AA02 AC25 BA05 BA09 BA10 BA16 BA18 BA33 BA55 BA81  
BC10 QN30  
4H039 CA29 CG10