

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5090367号
(P5090367)

(45) 発行日 平成24年12月5日(2012.12.5)

(24) 登録日 平成24年9月21日(2012.9.21)

(51) Int.Cl.	F I
CO 1 B 13/18 (2006.01)	CO 1 B 13/18
CO 1 G 51/04 (2006.01)	CO 1 G 51/04
CO 1 G 53/04 (2006.01)	CO 1 G 53/04
BO 1 J 23/75 (2006.01)	BO 1 J 23/74 3 1 1 Z
BO 1 J 23/755 (2006.01)	BO 1 J 23/74 3 2 1 Z
請求項の数 14 (全 19 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-546563 (P2008-546563)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成18年11月17日(2006.11.17)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2009-520674 (P2009-520674A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成21年5月28日(2009.5.28)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2006/004277	(74) 代理人	100140109
(87) 国際公開番号	W02007/071899		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開日	平成19年6月28日(2007.6.28)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成21年10月19日(2009.10.19)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	0525887.6	(74) 代理人	100075270
(32) 優先日	平成17年12月21日(2005.12.21)		弁理士 小林 泰
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100080137
(31) 優先権主張番号	0611464.9		弁理士 千葉 昭男
(32) 優先日	平成18年6月12日(2006.6.12)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属硝酸塩転化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

濃度 0.001～15 体積%の一酸化窒素を含み 5 体積%未満の酸素含有量を有した混合ガスの下で、金属硝酸塩を、それ自体が分解するように加熱することを含む、担持金属硝酸塩に対応する担持金属酸化物に転化する方法。

【請求項 2】

金属硝酸塩が溶液から支持物質に含浸され、乾燥されて前記溶媒が取り除かれた後、前記金属硝酸塩が加熱され、前記金属硝酸塩に対応する金属酸化物に転化させる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記混合ガスが、1 種又は 2 種以上の不活性ガス及び一酸化窒素を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記不活性ガスが、窒素、ヘリウム又はアルゴンから選択される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記担持金属硝酸塩が 100℃～1200℃の範囲の温度まで加熱される、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記金属硝酸塩が遷移金属硝酸塩である、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の方法

。

【請求項 7】

前記金属硝酸塩が、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、CuまたはZnの硝酸塩である、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記支持体が、金属、炭素、金属酸化物、混合金属酸化物又は固体ポリマー支持体である、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記支持体が、アルミナ、金属アルミン酸塩、シリカ、アルミノケイ酸塩、チタニア、ジルコニア又はこれらの混合物から選択される、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記担持金属酸化物が還元できる金属酸化物であり、該担持金属酸化物を還元ガス流下で加熱して該金属酸化物の少なくとも一部を還元することを更に含む、請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記還元ガス流が一酸化炭素及び／又は水素を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記担持金属酸化物が、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅又は酸化鉄であり、前記還元は水素含有ガスで行われる、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

20

【請求項 13】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の方法により得られる担持酸化物。

【請求項 14】

請求項 10 乃至 12 のいずれか一項に記載の方法により得られる担持還元金属酸化物。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、金属硝酸塩を転化し対応する金属酸化物を形成する方法に関する。

金属硝酸塩は、比較的低コストで、製造が容易な為、有用な金属酸化物前駆体である。これらは多くの場合、触媒又は吸着剤の製造において、対応する金属酸化物に転化される。触媒又は吸着剤の製造において、典型的には 1 種又は 2 種以上の可溶性の金属硝酸塩が、適切な支持物質に含浸され、乾燥されて溶媒が留去される。次いで、この含浸された支持体は、通常、多くの場合、か焼と呼ばれる工程において、空気下で金属硝酸塩の分解温度以上の高温まで加熱され、金属酸化物を形成する。しかし、このような方法により、常に満足のいく酸化物が得られるわけではない。特に、金属酸化物が還元可能な金属酸化物の場合、金属酸化物の結晶子の分散及び分布、そしてこれらの工程で得られた還元された金属は、多くの場合低品質である。

30

【0002】

この調製方法については、種々の方法が試みられている。欧州特許第 0 4 2 1 5 0 2 号に、多孔質の不活性キャリアーに担持された硝酸コバルトを、少なくとも 20 体積%の窒素酸化物を含む（雰囲気中の含水量は対象としない）雰囲気下でか焼した、触媒又は触媒前駆体を調製するための方法が記載されている。該窒素酸化物は、好ましくは、か焼炉がパージされていない条件下又は低速でパージされた条件下で硝酸コバルトの分解により生成した。このようなか焼により、1 から 10 マイクロメートルの大きさの酸化コバルト結晶の集塊が得られることが示された。

40

【0003】

前記の欧州特許第 0 4 2 1 5 0 2 号において、硝酸コバルトのか焼は金属硝酸塩自体から窒素酸化物の供給を受けながら空気中で行われた。特定の窒素酸化物は記載されていないが、このようなか焼における主な窒素酸化物は二酸化窒素（NO₂）であろう。

【0004】

50

担持された金属酸化物には、その効率が、支持体上の金属酸化物の分散に関する触媒、触媒前駆体及び吸着剤としての用途が見いだせる。従って、金属硝酸塩から生じる金属酸化物の分散を改善する要求がある。

【0005】

本発明者らは、特に窒素酸化物を含み、酸素を含まないか少量含む混合ガスの下で熱処理をすることにより、非常によく分散し、均一に分布し担持された金属酸化物が得られることを見出した。欧州特許第0421502号の方法と対照的に、高濃度の窒素酸化物は、本発明の方法において必要とされず、この方法により結晶子の大きさが10ナノメートル未満の非常に小さい金属酸化物の集塊を提供することができる。

【0006】

従って、本発明により、窒素酸化物を含み酸素含有量が5体積%未満である混合ガスの下で、金属硝酸塩を、それ自身が分解するように加熱することを含む、担持された金属硝酸塩に対応する担持金属酸化物に転化する方法が提供される。

【0007】

本発明は上述の方法により得ることができる担持された金属酸化物を更に提供する。

このように、本発明の方法は、窒素酸化物を含み酸素含有量が5体積%未満である混合ガスを担持金属硝酸塩上に通過させること、及び、この混合ガスに暴露された金属硝酸塩を少なくともその分解温度まで加熱すること、を含む。故に、本発明において、窒素酸化物は金属硝酸塩の分解によって生成しないが、分解中に金属硝酸塩が暴露される混合ガス流中に窒素酸化物が存在するべきである。

【0008】

金属硝酸塩は、乾燥混合、溶融硝酸塩混合、沈澱及び含浸を含む、多くの方法で担持されることができる。含浸が好ましい。例えば、金属硝酸塩は水溶液又は非水溶液、例えば、エタノール（他の物質を含んでもよい）から支持物質へ含浸され、次に乾燥させ、その溶媒又はその複数の溶媒を除去することができる。1種又は2種以上の金属硝酸塩が、前記溶液に存在していてもよい。金属担持量を増加させ、又は異なる金属硝酸塩の連続層を設けるために、乾燥の前に1又は2以上の含浸ステップを行うことができる。含浸は、触媒製造又は吸着剤製造の当業者に公知のいずれの方法を用いても行うことができるが、好ましくは、用いられる溶媒の量が最小限となり乾燥する際に除去されることから、いわゆる「乾燥」含浸又は「初期湿潤（incipient wetness）」含浸によって行うことができる。初期湿潤含浸は、多孔質の支持物質に特に適しており、この含浸は、支持体の細孔を満たすのに十分な量の溶液のみと共に支持物質を混合することを含む。

【0009】

乾燥は、減圧下、大気圧下又は高圧下で、噴霧乾燥及び凍結乾燥を含む公知の方法を用いて行うことができる。乾燥ステップの温度は、金属硝酸塩の早発的な分解を最小限にするため、好ましくは200℃以下、より好ましくは160℃以下である。乾燥ステップは、空気若しくは他の酸素含有ガス、又は窒素、ヘリウム若しくはアルゴンのような不活性ガスで行うことができる。

【0010】

従って、この担持金属硝酸塩は、支持体の表面及び／又は細孔内に、1種又は2種以上の金属硝酸塩を含むであろう。

金属硝酸塩が金属酸化物を形成する金属硝酸塩の分解温度にまで、又は所望により分解温度以上にまで加熱することにより、金属硝酸塩は加熱により分解される。この加熱ステップは、金属硝酸塩から対応する金属酸化物への物理化学的転化を引き起こすという点で、乾燥（主に溶媒を除去する働きをする）と異なる。本発明の方法において、担持金属硝酸塩は、所望により、乾燥し、加熱して分解することを単一の操作で行うことができることが理解されるであろう。金属硝酸塩の分解を引き起こすために、金属硝酸塩が加熱される温度は100℃から1200℃の範囲であり得るが、酸化物の焼結を最小限にすると同時に硝酸塩を酸化物に転化することを確保するため、この温度は、好ましくは、200℃

10

20

30

40

50

から600℃の範囲である。この範囲で、例えば、200℃から450℃の間、特に200℃から300℃の間の低い温度での焼により、より小さな金属酸化物結晶子が得られ得ることが分かった。しかし、支持体上又は支持体と共に、スピネル又はペロブスカイト酸化物相が形成されることが望まれる場合、500℃から1200℃の範囲の温度を用いることが望ましいであろう。担持金属硝酸塩がこれらの範囲の温度である時間は、好ましくは16時間未満であり、より好ましくは8時間未満である。例えば、4時間以下、特に2時間以下の短い焼時間が最も好ましい。

【0011】

好ましくは、少なくとも90重量%の金属硝酸塩が、より好ましくは95重量%の金属硝酸塩が、最も好ましくは少なくとも99重量%の金属硝酸塩が、対応する金属酸化物に転化される。

10

【0012】

遊離酸素は、硝酸塩から生成された物質中における金属酸化物が分散性に劣る原因であると分かっているため、加熱中に担持金属硝酸塩が暴露される雰囲気、極僅かしか又は全く遊離酸素を含まないことが、本発明の特徴である。従って、ガス流の酸素(O_2)含有量は5体積%未満であり、好ましくは1体積%未満、最も好ましくは0.1体積%未満である。

【0013】

金属硝酸塩が暴露されるガス流は、窒素酸化物を含み5体積%未満の酸素を有した、いかなるガス流であってもよい。好ましくは、このガス流は、一酸化炭素、二酸化炭素又は不活性ガスから選択される1種又は2種以上のガスを含む。好ましくは、不活性ガスは窒素、ヘリウム又はアルゴンから選択される1種又は2種以上である。好ましくは、担持金属酸化物が暴露されるガス流は1種又は2種以上の不活性ガス及び窒素酸化物よりなる。

20

【0014】

担持金属硝酸塩が暴露される前記混合ガスは、大気圧であるか、または大気圧より高くてもよく、典型的には、最大約10バール(abs)でよい。加熱ステップを行うための当該分野において公知の種々の方法を用いることができる。例えば、還元ガス流を微粒子担持金属硝酸塩のベッド中に通してよい。前記加熱ステップが担持金属酸化物のベッド中に前記混合ガスを通すことにより行われる場合、該混合ガスのガス毎時空間速度(gas-hourly-space-velocity)(GHSV)は、好ましくは100~600000 h^{-1} であり、より好ましくは600~100000 h^{-1} であり、最も好ましくは1000~60000 h^{-1} である。

30

【0015】

前記ガス流中の前記窒素酸化物濃度は、洗浄の必要性を最小限とするために、好ましくは、0.001~15体積%の範囲にあり、より好ましくは0.01~10体積%、最も好ましくは0.1~5体積%の範囲にある。

【0016】

前記金属硝酸塩は、いずれの金属硝酸塩であってもよいが、好ましくは、触媒、触媒前駆体又は吸着剤の製造において用いられる金属の硝酸塩である。該金属硝酸塩はアルカリ、アルカリ金属又は、遷移金属硝酸塩である。好ましくは、金属硝酸塩は、遷移金属硝酸塩、即ち、元素周期表の3族から12族より選択される金属の硝酸塩である。触媒、触媒前駆体又は吸着剤製造のための、金属の容易に入手可能な適切な硝酸塩として、La、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu及びZnの硝酸塩が挙げられ、より好ましくは、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu及びZnの硝酸塩が挙げられる。1種又は2種以上の金属硝酸塩が存在してよい。「金属硝酸塩」という用語には、化学式 $M(NO_3)_x \cdot (H_2O)_a$ (xは金属Mの価数、「a」は0又は1以上の整数である)で表わされる金属硝酸塩化合物、及び、金属ヒドロキシ硝酸塩のような、例えば、先の乾燥ステップ中に形成される化合物のような部分分解生成物も含まれる。

40

【0017】

50

本発明の工程は、よく分散した還元できる金属酸化物、即ち、一酸化炭素及び／又は水素の様な還元ガス流を用いて、少なくとも前記金属の一部を還元して元素の形態にすることのできる金属酸化物を製造するのに、特に有用であることを見出した。このような還元できる金属酸化物にはNi、Co、Cu及びFeの酸化物が含まれ、そして、それ故、好ましい形態においては、金属硝酸塩は、ニッケル、コバルト、銅又は鉄の硝酸塩であり、より好ましくはニッケル又はコバルトの硝酸塩であり、特に好ましくはニッケルの硝酸塩である。1種又は2種以上の金属硝酸塩が存在してよく、例えば、Cu/Ni、Co/Ni材料が含まれる。

【0018】

金属硝酸塩が担持される支持体は、金属、炭素、金属酸化物、混合金属酸化物又は固体ポリマー支持体であってよい。例えば、該支持体は、シリカ若しくはケイ酸塩を含む、単一又は混合した金属酸化物、又は触媒若しくは吸着剤の製造に有用な別の種類の支持体、例えば、金属、金属合金又は炭素であってよい。1種又は2種以上の支持体が本発明に用いられてよい。

【0019】

粉末状、ペレット状又は粒状で、例えば、0.1ml/gを超える適切な空孔度を有した、活性炭、高表面積グラファイト、炭素ナノ繊維及びフラーレンのような炭素支持体は、好ましくは、ガス流が0.1体積%未満の酸素を含む場合に、本発明の支持体として用いることができる。このような支持体は、空気か焼が用いられる先行技術の方法において用いることができない。

【0020】

好ましくは、該支持体は酸化物支持体であり、これは、セラミックス、ゼオライト、ペロブスカイト、スピネル等を含む、単一の又は混合した金属酸化物材料であってよい。該酸化物支持体は、セラミック、金属、炭素又はポリマー物質上の薄め塗膜(wash-coat)の形態であってもよい。

【0021】

支持体は、1~200ミクロンの範囲の表面積加重平均径D[3, 2]を有した粉末の形態であってよい。「表面積加重平均径D[3, 2]」という用語は、他にザウター平均径とも称され、M. Alderliestenによる論文「A Nomenclature for Mean Particle Diameters」(Anal. Proc, vol 21, May 1984, pages 167-172)により定義され、粒径分析によって計算され、この分析は、例えば、Malvern Mastersizerを用いたレーザー回折によって好都合に実行することができる。200ミクロンから1mmの範囲の粒径を有したこのような粉体の塊もまた、支持体として用いることができる。また、該支持体は、一般に1から25mmの範囲の粒径、及び2未満のアスペクト比を有したペレット、押し出し物又は顆粒のような成形単位の形態であってもよい。(粒径は、幅、長さ、直径のような最少の粒子寸法を意味する。)さらに、該支持体は、モノリス、例えば、ハニカム、又はオープンフォーム構造のような気泡材料形態であってもよい。

【0022】

支持体は、好ましくは、粉末、成形単位、モノリス又は気泡型のいずれかの形態の、アルミナ、金属アルミン酸塩、シリカ、アルミノケイ酸塩、チタニア、ジルコニア又はコゲル(cogel)を含むこれらの混合物から選択される。

【0023】

支持体はシリカ支持体であってよい。シリカ支持体は、例えば、珪藻土のような天然源から形成してよく、焼成シリカ若しくはヒュームドシリカであってよく、又は、例えば、沈降シリカ若しくはシリカゲルのような合成物質であってもよい。SBA-15のような、構造化されたメソ多孔質シリカは支持体として用いることができる。沈降シリカが好ましい。該シリカは、粉末の形態又は例えば、押し出し形態、ペレット形態、若しくは顆粒形態のシリカ断片のような成形材料の形態であってよい。適切な粉末シリカは、典型的には表面積加重平均径D[3, 2]が3~100µmの範囲である粒子を有している。成形

されたシリカは、その製造で用いられるモールド又はダイに依存して種々の形状及び粒径を有し得る。例えば、該粒子は、円状、浅裂状、又は他の形状の断面形状を有し、約1～10mm超の長さを有してよい。適切な粉末状又は顆粒状のシリカのBET表面積は、一般的に10～500m²/gの範囲であり、好ましくは、100～400m²/gの範囲である。細孔容積は一般的に約0.1ml/g～4ml/gの間であり、好ましくは0.2ml/g～2ml/gの間であり、平均細孔径は好ましくは0.4～約30nmの範囲である。所望により、前記シリカは別の金属酸化物、例えば、チタニア又はジルコニアと共に混合してよい。該シリカは、また、成形単位上の被覆として存在してよく、この被膜は、好ましくはアルミナである、基礎をなす支持体上のシリカの0.5～5の単層の被膜である。

10

【0024】

前記支持体はチタニア支持体であってよい。チタニア支持体は、好ましくは、合成物質、例えば、沈降チタニアである。該チタニアは、例えば、最大20重量%の別の耐火性の酸化物材料、典型的にはシリカ、アルミナ、又はジルコニアを含んでもよい。また、該チタニアは、好ましくはシリカ又はアルミナよりなる支持体上の被膜として存在してもよく、例えば、基礎をなすアルミナ又はシリカの支持体上に、0.5から5のチタニアの単層の被膜として存在してよい。適切なチタニアのBET表面積は、一般的に10～500m²/gの範囲にあり、好ましくは100～400m²/gの範囲にある。チタニアの細孔容積は好ましくは約0.1～4ml/gの間であり、より好ましくは、0.2～2ml/gの範囲であり、平均孔径は好ましくは2～約30nmの範囲である。

20

【0025】

同様に、ジルコニア支持体は、合成物質、例えば、沈降ジルコニアであってよい。該ジルコニアも、例えば、別の耐火性の酸化物材料、典型的にはシリカ、アルミナ又はチタニアを最大20重量%含んでもよい。また、該ジルコニアは安定化させたジルコニア、例えば、イットリア安定化ジルコニア又はセリア安定化ジルコニアであってよい。また、該ジルコニアは、好ましくはシリカ又はアルミナよりなる支持体上の被膜として存在してよく、例えば基礎をなすアルミナ又はシリカ支持体上に、0.5から5のジルコニアの単層の被膜として存在してよい。該支持体は金属アルミン酸塩、例えば、アルミン酸カルシウムであってよい。

【0026】

30

前記支持物質は遷移アルミナであってよい。遷移アルミナは「“Ullmans Enzyklopaedie der technischen Chemie”, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 7 (1974), pp. 298–299」において定義されている。適切な遷移アルミナは、γ-アルミナグループ、例えば、η-アルミナ又はχ-アルミナであってよい。これらの材料は400℃～750℃での水酸化アルミニウムのか焼により形成されてよく、一般的に、150～400m²/gの範囲のBET表面積を有している。また、該遷移アルミナが、約800℃を超える温度までγグループのアルミナを加熱することにより形成され得るδ-アルミナ及びθ-アルミナのような高温形態を含むδ-アルミナ群であってよい。δグループのアルミナは一般的に50～150m²/gの範囲のBET表面積を有している。また、遷移アルミナはα-アルミナであってよい。該遷移アルミナは、Al₂O₃ 1モルあたり0.5モル未満の水を含み、実際の水分量は、これらが加熱された温度に依存する。適切な遷移アルミナ粉末は、一般的に、1～200μmの範囲の表面積加重平均径D[3, 2]を有している。例えば、スラリー反応での使用を意図された触媒向けのような特定の用途において、好ましくは平均20μm未満、例えば、10μm以下の非常に細かい粒子を用いることは有利である。他の用途について、例えば、流動床で行われる反応のための触媒としての用途について、より大きな粒径、好ましくは50～150μmの範囲の粒径を用いることが望ましい。アルミナ粉末が比較的大きな平均孔径を有することは、このようなアルミナの使用により、触媒に特に良好な選択性が与えられると思われるため、好ましい。好ましいアルミナは、少なくとも10nm、特に15～30nmの

40

50

範囲の平均孔径を有する。〔平均孔径という用語は、 $4 \times$ （相対圧力 0.98 における窒素物理吸着等温線の脱着分岐線（desorption branch）から計測される細孔容積） $\div$ （BET 表面積）を表す。〕好ましくは、アルミナ材料は、 γ アルミナ又は θ アルミナであり、より好ましくは、 $90 \sim 120 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積及び $0.4 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有する、 θ アルミナである。前記アルミナ支持物質は、噴霧乾燥粉末の形態であってよく、球、ペレット、円柱、リング又は多孔ペレットのような成形単位に形成されてもよく、これらの成形単位は、多葉性の（multi-lobed）又は溝付き、例えば、クローバーの葉型の断面積の、又は当業者に公知の押し出し形態であってよい。高い濾過性及び摩損抵抗に有利となるように該アルミナ支持体を選択してよい。

10

【0027】

本発明は、あらゆる支持物質上の金属硝酸塩を転化させるために用いてよいが、特定の金属硝酸塩／支持体の組み合わせがより好ましい。例えば、該金属に依存して、該金属硝酸塩と、該金属硝酸塩を分解するために用いられる加熱条件の下で、得られる担持金属酸化物との金属酸化物化合物の混合物を形成することのできる支持体と組み合わせることが、好ましいかもしれないし、好ましくないかもしれない。炭素又は α -アルミナのような低活性の支持体は、支持体との混合した金属酸化物の形成が好ましくない場合、そのような形成を減少又は防止するために用いることができる。

【0028】

上記のように、本発明の方法は、支持体上の良く分散した還元できる金属酸化物の調製に特に有用であることが見出された。従って、一つの態様において、該方法は、金属酸化物の少なくとも一部を還元する還元ガス流の下で、担持された還元できる金属酸化物を加熱することを更に含む。いずれの還元ガス流も用いることができるが、好ましくは、該還元ガス流は一酸化炭素及び／又は水素を含む。

20

【0029】

従って、本発明は上記の方法で得ることができる担持された還元された金属酸化物を更に提供する。担持された還元された金属酸化物は、元素形態の金属、そして、おそらく、還元されない金属酸化物を、前記支持物質上に含むであろう。加えて、他の還元できる又は還元できない金属酸化物は該支持体上に存在し得る。

【0030】

この態様において、前記担持された金属酸化物は、少なくとも 1 種の還元できる金属酸化物を含み、好ましくは、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅又は酸化鉄から選択される 1 種又は 2 種以上を含み、そして該還元は好ましくは水素含有ガスで行われる。

30

【0031】

従って、還元ステップは、高温で担持された還元できる金属酸化物上を、水素、合成ガス又は水素と窒素、メタン若しくは他の不活性ガスとの混合物のような水素含有ガスを通すことによって行うことができ、例えば、該組成物上に水素含有ガスを、 $150^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲の温度、好ましくは、 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ で、0.1 時間 $\sim$ 24 時間、大気圧から最大約 25 バールまでの圧力で通すことによって行うことができる。酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化銅又は酸化鉄の最適な還元条件は当業者に公知である。

40

【0032】

本発明の方法により調製される担持された還元された金属酸化物において、好ましくは少なくとも 70%、より好ましくは 80% を超える、最も好ましくは 90% を超える還元できる金属酸化物が、元素の活性形態にまで還元できる。触媒のグラム当たり又は還元された材料中の金属のグラム当たりの金属表面積で表わされる非常に高い金属分散を有した還元された金属酸化物は、本発明の方法により得ることができる。金属表面積は当業者に公知方法を用いて化学吸着（例えば、水素吸着）により便利に測定することができる。

【0033】

本発明の担持金属酸化物及び還元された金属酸化物は、従来技術の方法を用いて得ることができる金属酸化物及び還元された金属酸化物に比べてかなり高い金属酸化物及び金属

50

の分散を有している。これは、5体積%未満の酸素を有しているガス流中で窒素酸化物の存在下で金属硝酸塩を分解することにより、そうでない場合に起きるであろう金属酸化物の焼結が抑制されるからである。

【0034】

本発明の担持金属酸化物は、走査透過電子顕微鏡（STEM）及びX線回折（XRD）により、結果として生じる前記支持体上の金属酸化物担持量が最大30重量%であるとき、10ナノメートル未満、好ましくは5ナノメートル未満の大きさの金属酸化物結晶子を有していることが見出された。担持された還元された金属酸化物の結晶子の大きさも、10ナノメートル未満、好ましくは5ナノメートル未満である。

【0035】

前記担持金属酸化物及び担持還元金属酸化物は多くの技術分野において用いることができる。このような分野には、触媒、触媒前駆体、吸着剤、半導体、超伝導体、磁気記録媒体、ソリッドステート記録媒体、顔料及び紫外線吸収剤が含まれる。好ましくは、前記担持金属酸化物及び担持還元金属酸化物は、触媒、触媒前駆体、又は吸着剤として用いられる。「吸着剤」という用語は、吸着剤及び吸収剤を包含する。

【0036】

例えば、Cu/ZnO/Al₂O₃のような還元された担持酸化銅は、メタノール合成触媒及び水性ガスシフト触媒として用いられる。還元された担持酸化ニッケル、酸化銅及び酸化コバルトは、単独又は他の金属酸化物、例えば、酸化亜鉛と組み合わせて、水素化反応の触媒として用いられ、還元された酸化鉄又は酸化コバルトは炭化水素のフィッシャー・トロプシュ合成のための触媒として用いることができる。還元鉄触媒は、高温でのシフト反応及びアンモニア合成でも用いられる。

【0037】

好ましい態様において、前記担持金属酸化物及び担持還元金属酸化物は、水素化反応及び炭化水素のフィッシャー・トロプシュ合成における触媒として用いられる。これらの触媒は、Ni、Cu、Co又はFeに加えて、更に、水素化反応及び／又はフィッシャー・トロプシュ触媒反応において有用な、適切な添加物及び／又は助触媒を1種又は2種以上含むことができる。例えば、フィッシャー・トロプシュ触媒は、物理特性を変える1種又は2種以上の添加物、及び／又は触媒の還元性、活性又は選択性をもたらす助触媒を含んでよい。適切な添加物は、カリウム（K）、モリブデン（Mo）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、鉄（Fe）、マンガン（Mn）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、クロム（Cr）、マグネシウム（Mg）又は亜鉛（Zn）の化合物から選択される。適切な助触媒としては、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ルテニウム（Ru）、レニウム（Re）、白金（Pt）及びパラジウム（Pd）が挙げられる。好ましくは、前記触媒前駆体には、Ru、Re、Pt又はPdから選択される1種又は2種の助触媒が含まれる。前記触媒には、酸、例えば、過レニウム酸；金属塩、例えば、金属硝酸塩若しくは金属酢酸塩のような適切な化合物、又は金属アルコキシド若しくは金属アセチルアセトナートのような適切な有機金属化合物を用いることにより、添加剤及び／又は助触媒を含ませることができる。助触媒金属の量は、還元できる金属上で、3から50重量%の間で異なり、好ましくは、5から20重量%である。

【0038】

上記のように、担持還元金属酸化物触媒は、例えば、水素化反応では特にNi及びCo触媒を、炭化水素のフィッシャー・トロプシュ合成では特にCo及びFe触媒を用いることができる。典型的な水素化反応には、アルデヒド及びニトリルをそれぞれアルコール及びアミンにする水素化、及び環状の芳香族化合物又は不飽和の炭化水素の水素化が含まれる。本発明の触媒は、不飽和有機化合物、特に油、脂肪、脂肪酸及びニトリルのような脂肪酸誘導体の水素化に、特に適している。このような水素化反応は、典型的には、水素化される化合物を、オートクレーブによる加圧下で、周囲温度又は高温で、触媒の存在下、水素含有ガスで処理することにより、連続的な様式又はバッチ式の様式で行われ、例えば、該水素化は80℃～250℃で、0.1～5.0×10⁶ Paの圧力で水素により行う

10

20

30

40

50

ことができる。

【0039】

炭化水素のフィッシャー・トロプシュ合成は確立したものである。フィッシャー・トロプシュ合成において、一酸化炭素及び水素の混合物は炭化水素に転化される。一酸化炭素及び水素の混合物は、典型的には、水素：一酸化炭素比が1.7～2.5：1の範囲である合成ガスである。この反応は、攪拌スラリー相反応器、気泡塔反応器、ループ型反応器又は流動層反応器のうち1種又は2種以上を用いて、連続工程又はバッチ工程で行うことができる。該工程は0.1～10Mpaの範囲の圧力及び150～350℃の範囲の温度で行うことができる。連続オペレーションでのガス毎時空間速度（GHSV）は100～25000hr⁻¹の範囲である。本発明の触媒は、触媒のグラム当たりの金属表面積が大きい

10

【0040】

本発明は、以下の実施例を参照することにより、及び図1から図7を参照することにより、更に詳細に説明される。

実施例1：SBA-15担持酸化ニッケル及び酸化コバルト

初期湿潤含浸ステップを、SBA-15粉末（BET表面積＝637m²g⁻¹、全細孔容積＝0.80cm³g⁻¹）上で、種々濃度の硝酸コバルト（II）又は硝酸ニッケル（II）水溶液で行い、15重量%のCo/SiO₂（試料A）並びに12及び20重量%のNi/SiO₂（試料B及び試料C）を得た。15分の平衡時間の後、該試料を、1℃分⁻¹の加熱速度で、25℃から試料Aについては最終温度70℃まで、試料B及びCについては最終温度120℃まで加熱することにより、含浸固体を乾燥させた。該試料を720分間最終温度に保った。少量（60mg）の試料A、B及びCに、栓流（plug flow）反応器（直径1cm、長さ17cm）において、1体積%窒素酸化物（NO）を含むヘリウム流中で又は空気中で（すなわち、か焼）、加熱速度1℃分⁻¹で25℃から450℃まで加熱し、そして450℃で240分間保って、第二の熱処理を加えた。1体積%の窒素酸化物（NO）を含むヘリウムガス流中において本発明に従って熱処理した該試料をA-1、B-1及びC-1と名付け、一方、本発明に従わない空気か焼試料をA-2、B-2及びC-2と表示した。調製用の条件を表1から表3にまとめる。

20

【0041】

【表1】

30

表1：含浸条件

	コバルト（A）	ニッケル（B及びC）
担体量（g）	0.25	0.25
前駆体	Co（NO ₃ ） ₂ ・6H ₂ O	Ni（NO ₃ ） ₂ ・6H ₂ O
前駆体溶液濃度（M）	3.01	1.26（B）及び 4.23（C）
含浸	60ミリパール 初期湿潤 回転なし	60ミリパール 初期湿潤 回転なし
平衡時間（分）	15	15

40

【0042】

【表2】

表2：乾燥条件

	コバルト（A）	ニッケル（B）
開始温度（℃）	25	25
終温度（℃）	70	120
加熱速度（℃分 ⁻¹ ）	1	1
終温度での時間（分）	720	720
雰囲気	空気	空気

50

【0043】

【表3】

表3：第2の熱処理の温度及びガス流のプロファイル

ステップ 番号	継続時間 (分)	T _{開始} (℃)	T _{最終} (℃)	加熱速度 (℃分 ⁻¹)	He (ml分 ⁻¹)	NO/He* 又は空気 (ml分 ⁻¹)
1	10	25	25	0	90	0
2	425	25	450	1	0	90
3	240	450	450	0	0	90
4	45	450	25	-10	90	0

*ガス容器中の予混合された濃度は1v/v%NO/Heである

10

【0044】

試料A-1、B-1、C-1、A-2、B-2及びC-2は、粉末X線回折(XRD)、走査型透過電子顕微鏡法(STEM)及び窒素物理吸着を用いて特徴づけられた。XRDパターンは、室温において、Bruker-Nonius D8 Advance X-ray DiffractometerによりCo-K_{α12}(λ=1.79026 Å)放射を用いた設定で、35°から80°までの2θにおいて得られた。酸化コバルト及び酸化ニッケルの平均結晶径は、シュラーの式(Scherrer, P. Gottlinger Nachrichten 2 (1918) 98を参照されたい。)に従い、2θ=43.1°及び50.8°における、それぞれ最も強い反射を用いて計算した。STEM像は、200kVで稼働するTecnai 20 FEG顕微鏡を用いて得られた。酸化コバルト及び酸化ニッケルの平均粒径は、典型的な50粒子の直径によって測定された。

20

【0045】

窒素物理吸着測定を、Micromeritics Tristar 3000装置を用いて77Kで行った。試料を分析前にヘリウム流中で14時間、120℃で乾燥させた。表面積及び全細孔容積を、それぞれ、BET法(Brunauer, S.; Emmett, P. H. 及びTeller, E. J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309を参照されたい。)及び相対圧力0.995において吸着された窒素の量を用いて測定した。細孔径分布を、標準的なBJH理論(Barrett, P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373を参照されたい)を用いた等温線の吸着分岐線により計算した。

30

【0046】

図1に示されるXRDパターンは、大きなCo₃O₄及びNiO結晶子は、試料A、B及びCが空气中で熱処理(か焼)される時に形成されることを示している。しかし、非常に小さなCo₃O₄及びNiO結晶子は、乾燥させた試料A、B及びCを本発明のプロセスに従って処理した時に形成される。平均結晶子サイズの比較は表4で与えられる。

【0047】

【表4】

表4：酸化コバルト及び酸化ニッケルの平均結晶子サイズの概要

試料	熱処理の際のガス組成	d _{XRD} (nm)	d _{TEM} (nm)
A-1	NO/He	5	4-5
A-2	空気	10	10-100*
B-1	NO/He	3	#
B-2	空気	9	7-40*
C-1	NO/He	4	4-5
C-2	空気	10	8-60*

*SBA-15の細孔内の結晶子は、ほとんど異方性である

#NiO粒子の直径は小さすぎるため測定不可

40

【0048】

試料A-1、A-2、B-1、B-2、C-1及びC-2(図2)の典型的な明視野S

50

TEM像は、開放メソ細孔により形成されるSBA-15の細孔構造が保たれることを示す。この顕微鏡写真は、か焼処理により調製された試料（A-2、B-2及びC-2）により、SBA-15のメソ細孔にわたって酸化コバルト及び酸化ニッケル粒子が不均一に分散及び分布したSBA-15担持材料が得られることを明白に示している。更に、この顕微鏡写真は、SBA-15のメソ多孔質チャンネル内に存在する酸化コバルト及び酸化ニッケル粒子の大部分が、SBA-15の細孔を塞ぐメソ細孔を生み出す異方性粒子の細孔壁により、1次元の成長に制限されていることを示している。更に、これらの試料のSTEM像は、該細孔径よりも大きな酸化コバルト及び酸化ニッケル粒子が存在することを示している。このことは、これらの粒子は支持体の外表面に位置していることを示す。

【0049】

10

しかし、本発明に従って調製された試料（A-1、B-1及びC-1）のSTEM像は、本発明の手法により、SBA-15の細孔全体に均一に分布し、よく分散した酸化コバルト及び酸化ニッケル粒子が生み出されることを明確に示している。更に、支持体の外表面に、酸化コバルト及び酸化ニッケル粒子は見出されない。試料A-1、A-2、B-1、B-2、C-1及びC-2の酸化コバルト及び酸化ニッケルの粒径分布の比較は表4に見ることができる。

【0050】

試料A-1の窒素物理吸着等温線（図3）は、本発明の方法によってその構造が損傷を受けないことを示すSBA-15について報告された、すべての典型的な特徴を含む。この等温線と、か焼された試料A-2の等温線との比較により、後者については、SBA-15の典型的な特徴の他に、脱着分岐線の強制的な閉鎖が観察される。この強制的な閉鎖は、酸化コバルト結晶子によるSBA-15のメソ多孔質チャンネルの閉塞に帰することができ。これらの酸化コバルトの栓により、脱着中の等温線に強制的な閉鎖が観測される原因となる、インク瓶型細孔が形成される。試料A-1の等温線にこの特徴が存在しないことから、SBA-15のメソ細孔を塞ぐのに十分大きな結晶子が存在しないため、本発明の方法により非常に小さい酸化コバルト結晶子が形成されていることが更に確認される。

20

【0051】

Ni/SiO₂ 試料とCo/SiO₂ 試料との窒素物理吸着等温線の比較により、同様の傾向、即ち、SBA-15担持酸化ニッケル材料がか焼により調製される際にSBA-15のメソ細孔の細孔閉塞が観測されることが示される一方、本発明の方法を適用することにより、塞がれていないメソ多孔質チャンネルを有したSBA-15に期待されるように、脱着分岐線は通常通りに閉じる結果となる。

30

【0052】

実施例2：シリカゲル担持酸化コバルト及び酸化ニッケル

Davicat SI 1404シリカゲル（BET表面積=540m²g⁻¹、全細孔容積=0.90cm³g⁻¹）を、水溶液により、コバルト（II）硝酸塩又はニッケル（II）硝酸塩で含浸し、18重量%のCo/SiO₂（試料D）又は24重量%のNi/SiO₂（試料E）を得た。15分間のエイジング後、試料D及び試料Eを実施例1で用いたものと同様の熱処理を用いて乾燥させた。少量（100mg）の試料D及びEに、栓流反応器（直径1cm、長さ17cm）において、1体積%窒素酸化物（NO）を含むヘリウム流中で、又は空気中で、加熱速度1℃分⁻¹で25℃から450℃まで加熱し、そして450℃で240分間保って、第二の熱処理を加えた。次に、これらの試料をヘリウムの下で25℃まで冷却した。1体積%の窒素酸化物（NO）を含むヘリウムガス流中において本発明に従って熱処理した該試料D及びEをD-1及びE-1と名付ける一方、本発明に従わない、空気流中でか焼した部分をD-2及びE-2と表示した。調製用の条件を表2、3、及び5にまとめる。これらの試料は、XRD及びSTEMを用いることで特性が明らかになった。

40

【0053】

【表 5】

表 5 : 含浸条件

	コバルト (D)	ニッケル (E)
担体	Davicat SI 1404*	Davicat SI 1404*
担体量 (g)	1	1
溶媒	脱塩水	脱塩水
前駆体	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
前駆体溶液濃度 (M)	3.01	4.23
含浸	60ミリパール 細孔容積 回転なし	60ミリパール 細孔容積 回転なし
平衡時間 (分)	15	15

*Grace Davison として市販されている。平均孔径 6.5 nm

【0054】

図 5 に表示された試料 D-1、D-2、E-1 及び E-2 の XRD パターンにより、実施例 1 の試料 A-1、A-2、B-1、B-2、C-1 及び C-2、即ち、 Co_3O_4 及び NiO について観測されたものと同様の、酸化コバルト及び酸化ニッケルの相が形成されることが示された。試料 D-1 及び E-1 の回折図 (diffractogram) は、小さい酸化コバルト及び酸化ニッケルの結晶子が形成されていることを示す一方、か焼された試料 D-2 及び E-2 は、大きな酸化コバルト及び酸化ニッケルの結晶子を含む。平均結晶子径を表 6 に示す。

【0055】

【表 6】

表 6 : 酸化コバルト及び酸化ニッケルの平均結晶子サイズの概要

試料	熱処理の際のガス組成	d_{XRD} (nm)	d_{TEM} (nm)
D-1	NO/He	5	4-5
D-2	空気	11	8-60
E-1	NO/He	4	3-4
E-2	空気	15	20-80

【0056】

図 6 に示されるような典型的な明視野 STEM 像により、本発明に従って処理された試料 D-1 及び E-1 に、よく分散した酸化コバルト及び酸化ニッケルの結晶子が見出される XRD 結果が裏付けられる。更に、酸化コバルト及び酸化ニッケルの結晶子は、前記支持体中に均一に分布している。観測された酸化コバルト及び酸化ニッケルの平均粒径は表 6 に報告されている。

【0057】

実施例 3 : 一酸化炭素及び水素から炭化水素を調製するための触媒

実施例 2 のシリカゲル上の酸化コバルト触媒試料 D-1 について、一酸化炭素及び水素の混合物から炭化水素を調製する際の触媒活性を試験した。試験の前に、該試料は、33 体積 % の水素を含有するヘリウムガス流中で、120 分間 450 °C で還元された。還元条件は表 7 にまとめた。

【0058】

【表 7】

表 7 : 還元条件

ステップ 番号	継続時間 (分)	$T_{\text{開始}}$ (°C)	$T_{\text{最終}}$ (°C)	加熱速度 (°C分 ⁻¹)	ヘリウム (ml分 ⁻¹)	水素 (ml分 ⁻¹)
1	85	25	450	5	40	20
2	240	450	450	0	40	20

10

20

30

40

50

【0059】

触媒活性試験は、1パール、220℃、水素／一酸化炭素の体積比2、GHSVがほぼ6500h⁻¹において、栓流反応器（直径0.5cm、長さ4cm）を用いて行った。等温栓流（plug-flow）条件を達成するために、少量（20.5mg）の試料を250mgのSiC粒子（0.2mm）と混合した。出力ガス流をガスクロマトグラフィーを用いて分析した。これらの結果から、メタンに対する重量選択性（C₁/C_{tot}）及び鎖長5以上の生成物に対する重量選択性（C₅₊/C_{tot}）を計算した。図7は、反応の最初の15時間の間に記録された結果を示す。本発明に従って調製された試料D-1が、高い総合的な活性を有していることが明らかである。2%のCO転化率（3400h⁻¹のGSHVにおける）において、18重量%の高いCoの担持量にもかかわらず、 $3.44 \times 10^{-5} \text{ mol CO} \cdot \text{g Co} \cdot \text{s}^{-1}$ という良好なコバルト時間収率が得られた。

10

【0060】

実施例4：一酸化炭素及び水素からの炭化水素の調製

シリカゲル上の酸化コバルト触媒の少量（およそ20mg）について、一酸化炭素及び水素の混合物から炭化水素を調製する際の触媒活性を試験した。実施例2に記載されるように、触媒は本発明に従い（試料D-1）、又は従来の空気中のか焼により（試料D-2）調製された。試験の前に、これらの試料は、異なる終温度及び33体積%の水素を含むヘリウムガス流を用いて120分間、その場で還元した。これらの試料は室温から終温度まで5℃分⁻¹の加熱速度を用いて加熱した。還元条件の詳細は表8にまとめた。D-1の一連の試料は、最終還元温度350℃、400℃、450℃、500℃、550℃及び600℃を用いて作製された。D-2の一連の試料は、最終還元温度350℃、450℃及び550℃を用いて調製された。

20

【0061】

【表8】

表8：還元条件

ステップ 番号	継続時間 (分)	T _{最終} (℃)	加熱速度 (℃・分 ⁻¹)	ヘリウム (ml・分 ⁻¹)	水素 (ml・分 ⁻¹)
1	可変	350-600	5	40	20
2	120	350-600	0	40	20

30

終温度350℃、400℃、450℃、500℃、550℃及び600℃を用いた

【0062】

触媒活性試験は、1パール及び220℃において、栓流反応器（直径0.5cm、長さ4cm）及び水素／一酸化炭素の体積比2を用いて行った。等温栓流条件を達成するために、少量の試料（20mg）を、直径0.2mmの炭化ケイ素粒子250mgと混合した。出力ガス流を、ガスクロマトグラフィーを用いて分析した。これらの結果から前記活性を計算した。該活性は、コバルトグラム当たりの秒当たりの転化された一酸化炭素のモル数として定義され、コバルト時間収率（CTY）と称される。

【0063】

図8は、反応の最初の18時間乃至22時間後及び転化率2乃至3%の後に得られた活性の結果を示す。本発明に従って調製された試料D-1の結果は、還元温度を350℃から550℃まで上げると該活性が大幅に増加することを明確に示している。還元温度が350℃から550℃になると、 $0.84 \times 10^{-5} \text{ mol CO} \cdot \text{g Co} \cdot \text{s}^{-1}$ から $6.29 \times 10^{-5} \text{ mol CO} \cdot \text{g Co} \cdot \text{s}^{-1}$ へのCTYの増加が観測される。還元温度を更に600℃まで増加させると、活性は $5.39 \times 10^{-5} \text{ mol CO} \cdot \text{g Co} \cdot \text{s}^{-1}$ まで低下した。

40

【0064】

従来の空気中でのか焼に次いで350℃、450℃及び550℃での還元により調製された試料D-2について得られた触媒の結果は、還元温度を上昇させた際の活性の増加が比較的小さいことを示す。還元温度を350℃から550℃に増加させた結果、CTYが

50

1. $3.2 \times 10^{-5} \text{ mol CO} \cdot \text{g CO}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ から 2. $4.1 \times 10^{-5} \text{ mol CO} \cdot \text{g CO}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ へ増加するのみである。550℃で還元された試料D-1とD-2の比較により、試料D-1の活性が、従来のように調製された触媒（試料D-2）の活性より2倍以上高いため、本発明の効果が明確に示される。

【0065】

実施例5：大豆油の水素化のための触媒

24重量%ニッケル担持シリカ触媒を、実施例2に記載された本発明の方法に従って調製した（触媒E-1）。必要とされる触媒の量をガラス容器に量り入れ、大気圧の水素ガス圧力下400℃～450℃で1時間還元した。該還元された触媒は、水素化試験のために大豆油の中へ移された。

【0066】

水素化試験において、ヨード価（IV）が133の大豆油を用いた。200gの油、及び必要量の還元された触媒を、閉鎖した水素化反応器に攪拌下で添加した。該混合物を140℃まで加熱し、該スラリーに3バール（abs）の圧力のもと水素を散布した。温度を2℃/分の割合で200℃まで上げ、その温度を保った。該油に吸収された水素の量はモニターされ、IVが79まで落ちた時に試験を一旦停止した。IVが79に到達するまでの水素化時間を、触媒の活性の尺度として用いた。これらの結果、及び比較用の空気中か焼触媒の結果を以下に示す。

【0067】

【表9】

表9：水素化試験結果

触媒	量 (g)	水素化時間 (分)	終IV ($\text{g I}_2 / 100 \text{ g}$)	転化率 (%)	融点 (℃)
比較	0.0706	148	79.0	34.8	45.4
E-1	0.0707	101	79.2	37.7	45.0

【0068】

この結果は、本発明の方法により調製された触媒のかなり高い活性を示す。

実施例6：コバルト担持アルミナ触媒

20重量%コバルト担持アルミナ触媒を以下のように調製した。20.05gのγ-アルミナ粉末（BET 148 m^2 / g 、細孔容積 1.04 ml / g ）を、25.04gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 及び4.95gの脱イオン化した水を含む加熱した溶液を用いて初期湿潤含浸法により含浸した。該含浸された粉末を30分間110℃で乾燥し、次いで1体積%のNOを含むヘリウム流（35L/時及び40L/時の流速）の下、240℃で1時間（加熱速度2℃/分）か焼した。比較のため、か焼を、対応する空気流の下で行った。XRD測定をか焼した該材料について行い、酸化コバルト結晶の大きさを測定した。本発明の触媒前駆体はまた、水素を用いて425℃での還元も行い、コバルトの表面積を、公知の方法に従い、150℃での水素の化学吸着を用いて測定した。結果を表10に示す。

【0069】

【表10】

表10：XRDにより得られた酸化コバルトの結晶子サイズ

ガス	流量 (L/時)	か焼温度 (℃)	か焼時間 (時間)	コバルトの 結晶子サイズ (nm)	Co表面積 (m^2 / g 触媒)
He/NO	35	240	1	10.5	10.9
He/NO	40	240	1	8.8	12.4
空気	35	240	1	12.9	
空気	40	240	1	13.0	

【0070】

この結果は、本発明のか焼方法が酸化コバルトの結晶子サイズを減ずるのに効果的であり、これにより、結果として得られるコバルトの表面積が同じ材料の空気か焼に比べて増加することを示す。

【0071】

比較実施例：空気中のか焼中、雰囲気をパージしないことにより調製したSBA-15担持酸化ニッケル

この実験は、欧州特許第0421502号の開示に対する、本発明の有効性を示すために行った。

【0072】

BET表面積 $637\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 及び全細孔容積 $0.80\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ を有するSBA-15粉末の 0.25 g を、 $4.23\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ の硝酸ニッケル(II)水溶液を用いて初期湿潤まで含浸し、20重量%のNi/SiO₂(試料F)を得た。15分の平衡時間の後、該含浸された固体をオープン皿(体積 0.062 dm^3 、高さ 4 cm 、直径 6 cm)に移し、該試料を加熱速度 $1^\circ\text{C}\cdot\text{分}^{-1}$ で 25°C から終温度 120°C まで加熱することにより乾燥させた。該試料を終温度で720分間保持した。次に、オープン皿に蓋を置き、該試料を加熱速度 $1^\circ\text{C}\cdot\text{分}^{-1}$ で 25°C から 450°C まで加熱し 450°C の温度に240分間保つことにより、該試料に空気中で第2の熱処理(即ち、か焼)を加えた。従って、か焼処理中、試料雰囲気の積極的なパージは行わなかった。この試料にはF-1と表示した。

【0073】

試料F-1のXRDパターンを図9に示す。この回折図は、試料Fが積極的にパージされていない空気雰囲気中で熱処理される場合、非常に大きな酸化ニッケル(NiO)結晶子が形成されることを示す。この試料F-1の観測された平均結晶サイズは 32 nm である。

【0074】

試料F-1の典型的な明視野STEM像を図10に示す。この電子顕微鏡写真は、調製におけるステップの間中、SBA-15の秩序あるメソ細孔構造が保たれていたことを示す。更に、この像は、酸化ニッケル粒子が、か焼処理により、前記支持体にわたって不均一に分散し、広いサイズ分布を有した試料となったことを示している。更に詳細には、 $25\text{ nm}\sim 200\text{ nm}$ の範囲のサイズを有した比較的大きな酸化ニッケル粒子が、SBA-15粒子の外表面に存在することが確認される。更に、異方性の酸化ニッケル粒子が、前記支持体のメソ多孔質チャンネル内に確認される。後者のタイプの粒子は、その成長が、該メソ多孔質支持体の壁により制限されていると見られる。

【0075】

試料F-1の窒素物理吸着等温線の吸着分岐線(図11)は、SBA-15について報告されたすべての典型的な特徴を含む。このことは、該構造が調製におけるステップにより有意な損傷を受けていないことを示す。該等温線の吸着分岐は、インク瓶型細孔に典型的な特徴、即ち、相対圧力約 0.48 での強制的な閉鎖、を含む。これらのインク瓶型細孔は、SBA-15のメソ多孔質チャンネルを塞ぐ酸化ニッケル結晶子から生じる。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図1a】図1aは、(a)本発明に従って調製されたシリカ担持酸化コバルト(A-1)及び本発明に従わずに調製されたシリカ担持酸化コバルト(A-2)のXRDパターンである。

【図1b】図1bは、(b)本発明に従って調製されたシリカ担持酸化ニッケル(B-1、C-1)、及び本発明に従わずに調製されたシリカ担持酸化ニッケル(B-2、C-2)のXRDパターンである。

【図2】図2は、シリカ担持酸化コバルト(A-1、A-2)及びシリカ担持酸化ニッケル(B-1、B-2、C-1、C-2)の明視野STEM顕微鏡写真である。

【図3】図3は、シリカ担持酸化コバルト(A-1、A-2)の窒素物理吸着等温線であ

10

20

30

40

50

る。

【図４a】図４aは、（a）シリカ担持酸化ニッケル（B－１、B－２）の窒素物理吸着等温線である。

【図４b】図４bは、（b）シリカ担持酸化ニッケル（C－１、C－２）の窒素物理吸着等温線である。

【図５】図５は、本発明に従って調製されたシリカ担持酸化コバルト（D－１）及び本発明に従わずに調製されたシリカ担持酸化コバルト（D－２）、並びに（b）本発明に従って調製されたシリカ担持酸化ニッケル（E－１）、及び本発明に従わずに調製されたシリカ担持酸化ニッケル（E－２）のXRDパターンである。

【図６】図６は、シリカ担持酸化コバルト（D－１、D－２）及びシリカ担持酸化ニッケル（E－１、E－２）の明視野STEM顕微鏡写真である。

10

【図７】図７は、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素の実験室規模の合成で試験された触媒D－１についての、時間に対する転化率％、並びにC１及びC５＋の選択率％を表す。

【図８】図８は、触媒D－１及びD－２の触媒還元温度に対する、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素の実験室規模の合成における触媒活性を、コバルト時間収率（ $\text{mol Co} \cdot \text{g Co}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ）により表す。

【図９】図９は、欧州特許第0421502号に開示された方法に従って調製された、比較のシリカ触媒（F－１）上の酸化ニッケルのXRDパターンを表す。

【図１０】図１０は、比較の触媒F－１の明視野STEM顕微鏡写真である。

20

【図１１】図１１は、比較の触媒F－１の窒素物理吸着等温線である。

【図１a】

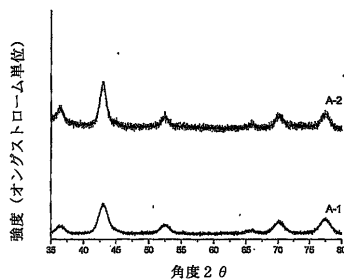


図 1 a

【図１b】

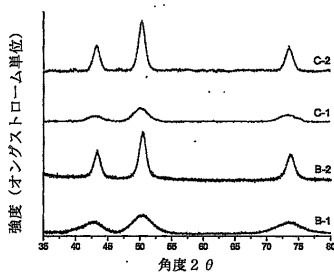


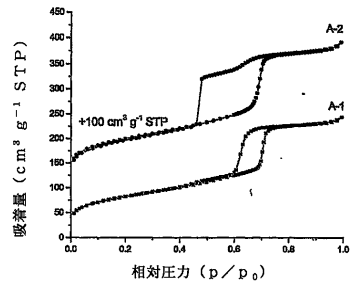
図 1 b

【図２】



Figure 2

【図 3】



【図 4 b】

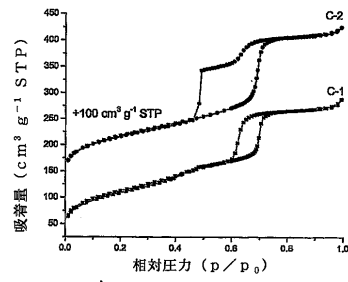


図 4 b

【図 4 a】

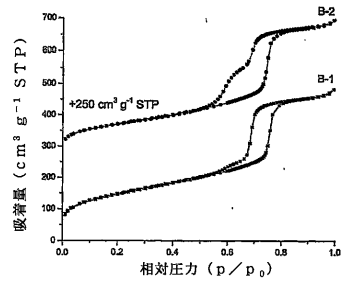
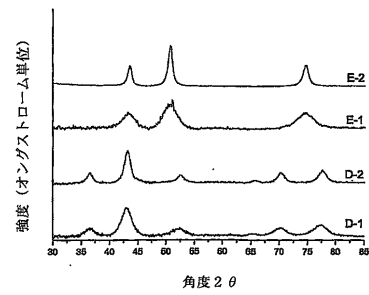


図 4 a

【図 5】



【図 6】

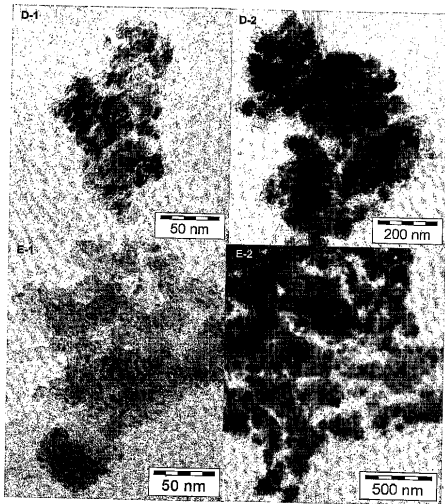
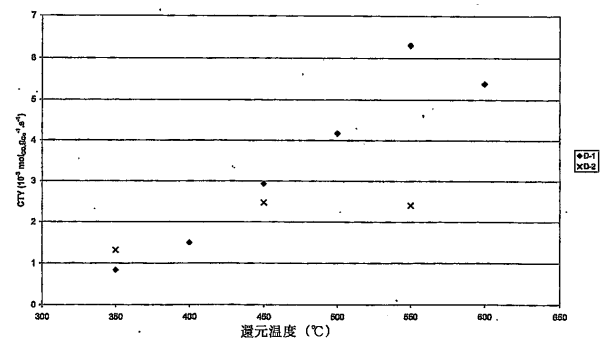
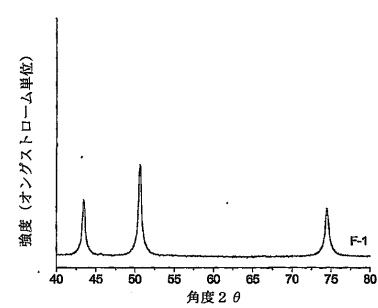


Figure 6

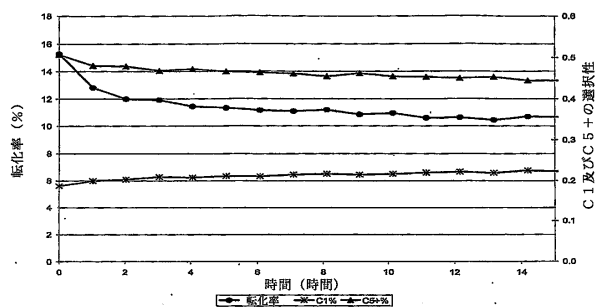
【図 8】



【図 9】



【図 7】



【図 10】

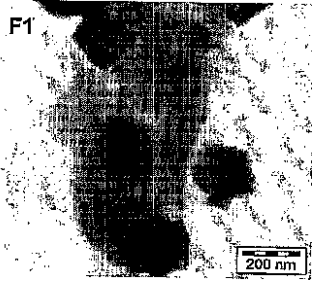
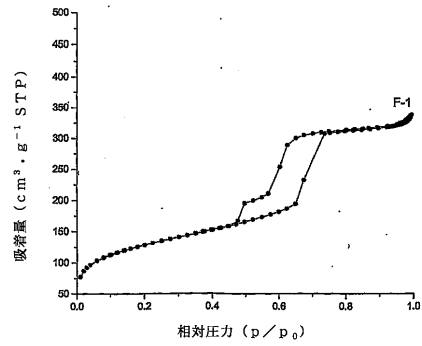


Figure 10

【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 J	37/08	(2006.01)	B 0 1 J 37/08
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J 37/02 1 0 1 E
B 0 1 J	37/18	(2006.01)	B 0 1 J 37/18
C 0 7 C	1/04	(2006.01)	C 0 7 C 1/04
C 0 7 C	9/14	(2006.01)	C 0 7 C 9/14
C 0 7 C	67/303	(2006.01)	C 0 7 C 67/303
C 0 7 C	69/30	(2006.01)	C 0 7 C 69/30
B 0 1 J	20/06	(2006.01)	B 0 1 J 20/06 A
B 0 1 J	20/02	(2006.01)	B 0 1 J 20/02 A
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100133765

弁理士 中田 尚志

(72)発明者 シエツマ, イエレ・ルドルフ・アンネ

オランダ国ユトレヒト, ビスーエイ 3 5 3 1 エックスケイ, クラカオストラート 2 3

(72)発明者 ヴァン・ディレン, アドリアヌス・ヤコブス

オランダ国 4 1 0 2 エイビー・クレムボルグ, ウェイドステーク 5 1

(72)発明者 デ・ヨング, ペトラ・エリザベス

オランダ国 3 5 3 2 ブイエイ・ユトレヒト, ビルデルディークストラート 1 7 ビス

(72)発明者 デ・ヨング, クリイン・ピエテル

オランダ国 3 9 9 1 ビーケイ ホウテン, コニンギン・エムマヴェーク 2 ビー

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開昭50-002691 (JP, A)

特開平03-106447 (JP, A)

特開平07-185347 (JP, A)

BENGOA, MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, 米国, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, 2005年9月15日, P153-160

S.G. MARCHETTI, HYPERFINE INTERACTIONS, 2002年, V139-140, P33-40

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 13/00 - 13/36

B01J 21/00 - 38/74

B01J 20/02

B01J 20/06

C01G 51/04

C01G 53/04

C07C 1/04

C07C 9/14

C07C 67/303

C07C 69/30

C07B 61/00