

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6489892号
(P6489892)

(45) 発行日 平成31年3月27日(2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(51) Int. Cl.			F I		
BO1J	23/755	(2006.01)	BO1J	23/755	M
BO1J	23/75	(2006.01)	BO1J	23/75	M
BO1J	23/72	(2006.01)	BO1J	23/72	M
BO1J	37/16	(2006.01)	BO1J	37/16	
BO1J	37/04	(2006.01)	BO1J	37/04	102

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-63439 (P2015-63439)
(22) 出願日	平成27年3月25日 (2015.3.25)
(65) 公開番号	特開2016-182542 (P2016-182542A)
(43) 公開日	平成28年10月20日 (2016.10.20)
審査請求日	平成29年12月5日 (2017.12.5)

(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72) 発明者	岡村 淳志 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内

審査官 西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属成分含有率が60～95質量%である金属触媒の製造方法であって、
原料にアルカリ金属およびアルカリ土類金属を実質的に含まず、

以下の(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする金属触媒の製造方法。

- (1) 1種以上の金属塩からBET比表面積が50m²/g以上の金属酸化物を得る工程
- (2) 水性溶媒中に金属酸化物を添加する工程
- (3) 水性溶媒中に構造安定剤を添加する工程
- (4) 構造安定剤が添加された金属酸化物を水性溶媒と分離し、水洗、乾燥する工程
- (5) 水性溶媒と分離し、水洗、乾燥して得られた構造安定剤が添加された金属酸化物を還元処理して該金属酸化物を金属化する工程

【請求項2】

前記金属塩が、コバルト、銅、鉄、ニッケルの少なくとも1種の金属成分を含むものである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記構造安定剤が、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアの少なくとも1種である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記構造安定剤が、ケイ素、アルミ、チタン、ジルコニウムの少なくとも1種のアルコキシドの加水分解により水性溶媒中で生成されるものである請求項3記載の製造方法。

10

20

【請求項5】

前記金属触媒中の金属成分の結晶子径が50nm未満である請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化反応等の各種反応に用いることができる金属触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属触媒は、水素化、脱水素反応をはじめとする各種反応における触媒として広く利用されている。金属種としては、Pt、Pd等の貴金属、Ni、Co、Fe、Cu等の遷移金属が活性成分として利用されることが多い。なかでも、安価な遷移金属を主体とする金属触媒が工業的には重要である。

遷移金属を活性金属成分とする金属触媒の形態には、活性金属成分をシリカ、アルミナ等の金属酸化物上に担持した金属担持型触媒、主に活性金属成分のみから構成されるバルク型触媒（例えば、ラネー型触媒）があり、反応条件等を考慮して利用しやすい形態が選定される。

金属触媒は、一般的に活性金属成分の金属表面積が高いほど、その触媒活性も高くなる傾向を示す。したがって、いずれの形態の金属触媒においても、その金属表面積を高く保持することが非常に重要となる。例えば、非特許文献1において、含浸法、析出沈殿法などでニッケルをシリカ上に担持したニッケル担持シリカ触媒が開示されている。

【0003】

一方、バルク型触媒としてはラネー型触媒が広く用いられている。例えば、非特許文献2において、ニッケル-アルミ合金粉末を水酸化ナトリウム水溶液で溶出して活性金属表面を露出（以後、「展開処理」と称する場合がある）させて得たラネーニッケル触媒、および、展開処理した触媒の液中保存における保存液種が触媒活性に及ぼす影響について開示されている。

【0004】

他方、特許文献1には、シリカ、シリカ-アルミナ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、セリアから選ばれる構造的プロモーターを触媒質量に対して0.1～5質量%に調節することでニッケル含有量を高め、かつ、該構造的プロモーターにより還元処理によるニッケル凝集を抑制し、ニッケル表面積を高く保持するニッケル触媒が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2002-523230号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Applied Catalysis vol.162、No.2、269-280、1997

【非特許文献2】触媒、vol.6、No.4、342-345、1964

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、非特許文献1で開示されている金属担持型触媒では、金属成分担持量を60質量%以上に増加すると、相対的に担体成分量が低下するため、分散基材の表面積が低下して金属成分を分散担持することが困難となり、逆に金属粒子の粗大化により金属表面積が低下してしまう場合がある。また、金属粒子が担体である酸化物に担持された状態である

10

20

30

40

50

ので、金属粒子を微粒子すれば、酸化物表面との過剰な相互作用や担体である酸化物との難還元性化合物形成等、により金属成分本来の触媒活性が発現しない虞がある。

【0008】

また、非特許文献2に開示されているラネーニッケル触媒では、その使用に際して、活性金属成分とアルミからなる合金をアルカリ水溶液中でアルミを溶出して、活性金属表面を露出させる展開処理が必要であり、展開処理後は空气中へ取り出すことはできないため、その適用は液相反応に限定されてしまう。

また、展開処理後の触媒は、反応に応じて適した保存液を選択しなければ保存時間の経過とともに活性が低下するという問題がある。さらには、展開処理の度にアルカリ廃液が発生するという問題もある。

10

【0009】

特許文献1に開示されているニッケル触媒は、その大部分がニッケルで構成されており、ニッケル本来の触媒活性の発現の面から好ましい形態であるが、そのニッケル表面積は、高々 $24\text{ m}^2/\text{g}$ - 触媒程度であり、十分とは言えない。また、その調製法において、沈殿させた不溶性ニッケル化合物を水洗してもアルカリ金属塩が残存するため、触媒ロット毎にアルカリ含有量が異なり触媒活性が安定しないという虞があるほか、水洗工程で多量のアルカリ性廃水が発生するという問題もある。

【0010】

かくして、本発明の目的は、活性金属成分が他成分からの影響を受けることなく、かつ、高金属表面積を有し、さらに、液相、気相のいずれにも利用可能な高活性な金属触媒を製造する方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、従来の金属触媒に見られた上記問題点を解決するため鋭意検討を重ねた結果、金属成分含有率が60～95質量%である金属触媒の製造方法において、1種以上の金属塩からBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物を得る工程、水性溶媒中に金属酸化物を添加する工程、水性溶媒中に構造安定剤を添加する工程、構造安定剤が添加された金属酸化物を水性溶媒と分離、水洗、乾燥する工程、水性溶媒と分離し、水洗、乾燥して得られた構造安定剤が添加された金属酸化物を還元処理して該金属酸化物を金属化する工程を含むことにより、活性金属成分が構造安定剤からの影響を受けることなく、かつ、高金属表面積を有し、さらに、液相、気相のいずれにも利用可能な高活性な金属触媒を得ることができることを見出して、本発明を完成した。

30

【0012】

以下、本発明を示す。

[1] 金属成分含有率が60～95質量%である金属触媒の製造方法であって、原料にアルカリ金属およびアルカリ土類金属を実質的に含まず、以下(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする製造方法。

(1) 1種以上の金属塩からBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物を得る工程

(2) 水性溶媒中に金属酸化物を添加する工程

(3) 水性溶媒中に構造安定剤を添加する工程

40

(4) 構造安定剤が添加された金属酸化物を水性溶媒と分離し、水洗、乾燥する工程

(5) 水性溶媒と分離し、水洗、乾燥して得られた構造安定剤が添加された金属酸化物を還元処理して該金属酸化物を金属化する工程

[2] 前記金属塩が、コバルト、銅、鉄、ニッケルの少なくとも1種の金属成分を含むものである上記[1]に記載の製造方法。

[3] 前記構造安定剤が、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアの少なくとも1種である上記[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 前記構造安定剤が、ケイ素、アルミ、チタン、ジルコニウムの少なくとも1種のアルコキシドの加水分解により水性溶媒中で生成されるものである上記[3]に記載の製造方法。

50

[5] 前記金属触媒中の金属成分の結晶子径が50nm未満である上記[1] ~ [4]に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、活性金属成分が構造安定剤からの影響を受けることなく、かつ、高い金属表面積を有し、さらに、液相、気相のいずれにも利用可能な高活性な金属触媒を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明にかかる金属触媒の製造方法および該方法により得られる金属触媒について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更し、実施することができる。

【0015】

本発明の金属触媒の製造方法は、金属成分含有率が60～95質量%である触媒を製造するにあたり、以下(1)～(5)の工程を含む方法である。

(1) 1種以上の金属塩からBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物を得る工程

(2) 水性溶媒中に金属酸化物を添加する工程

(3) 水性溶媒中に構造安定剤を添加する工程

(4) 構造安定剤が添加された金属酸化物を水性溶媒と分離し、水洗、乾燥する工程

(5) 水性溶媒と分離し、水洗、乾燥して得られた構造安定剤が添加された金属酸化物を還元処理して該金属酸化物を金属化する工程

ここで、前記金属成分含有率とは、金属触媒に対する活性金属成分の質量割合のことであり、本発明においては、高い金属表面積を発現させる目的から当該範囲は60～95質量%の範囲であり、好ましくは、65～90質量%の範囲である。金属成分含有率が、95質量%を超えると、還元処理による金属酸化物を金属化する工程での金属成分の凝集が進行する。一方、金属成分含有率が60質量%未満であると、金属成分含有量が低下して金属表面積が低下するとともに、構造安定剤との相互作用も増加するため、得られる金属触媒の活性が低下する。

【0016】

本発明の製造方法における(1)～(5)の各工程について、以下に説明する。

(1) 1種以上の金属塩からBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物を得る工程

当該工程において、1種以上の金属塩からBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物が得られる方法である限り特に限定はなく、例えば、金属塩を乾燥あるいは焼成など加熱処理する方法を挙げることができる。加熱処理により金属酸化物を得る際の雰囲気、加熱温度や加熱時間などの条件は、得られる金属酸化物のBET比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるよう設定すればよいが、例えば、200以上で1時間程度加熱すればよい。

また、その加熱装置については特に限定はなく、加熱装置の特性によって適宜選択すればよく、例えば、スプレードライヤー、ドラムドライヤー、箱型焼成炉、管型焼成炉、トンネル型焼成炉等を用いることができる。

【0017】

得られる金属酸化物の形状としては、特に限定はないが、金属酸化物を水性溶媒中に添加、分散させることから、粉体状であることが好ましい。ブロック状である場合には、適宜粉碎することで、粉体状としてもよい。

前記金属塩としては、触媒活性の観点から、コバルト、銅、鉄、ニッケルの少なくとも1種の金属成分を含むものが好ましいが、なかでも、コバルト、銅、ニッケルの少なくとも1種の金属成分を含むものが好ましい。

【0018】

(2) 金属酸化物を水性溶媒中に添加する工程

10

20

30

40

50

当該工程においては、水性溶媒中に金属酸化物を添加すればよく、例えば、所定量をまとめて添加してもよいし、少量ずつ添加してもよく、その方法は特に限定されない。また、添加した金属酸化物が水性溶媒中に分散するように攪拌装置を用いたり、超音波により分散させることが好ましい。金属酸化物を水性溶媒中に分散させておくことで、構造安定剤を金属酸化物表面に均一に添加することができ、還元処理による金属酸化物の金属化工程において、生成金属粒子同士の合一による粒子凝集を抑制することができる。

【0019】

なお、本発明でいう分散とは、水性溶媒中に金属酸化物が必ずしも均一に存在する必要はなく、一部が容器等に付着したり、一部が容器等の底に沈殿していてもよく、実質的に水性溶媒中で全体的に分散している状態であることをいう。

前記水性溶媒としては、水溶液である限り特に限定はなく、例えば、水、アルコール水溶液などを用いることができる。

【0020】

(3) 水性溶媒中に構造安定剤を添加する工程

当該工程においては、水性溶媒中に構造安定剤を添加すればよく、例えば、所定量をまとめて添加してもよいし、少量ずつ添加してもよく、その方法は特に限定されない。また、添加した構造安定剤が水性溶媒中に分散するように攪拌装置を用いたり、超音波により分散させることが好ましい。前記構造安定剤を添加した後は、前記した金属酸化物表面に構造安定剤がある程度均一に付着あるいは析出するまで十分に攪拌・混合することが好ましく、例えば、1～24時間程度攪拌・混合すればよい。

【0021】

前記構造安定剤としては、特に限定はないが、難還元性、高耐熱性の理由からシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアの少なくとも1種であることが好ましい。特に、金属触媒の前駆体となる金属酸化物表面へ偏りなく均一に付着あるいは析出させるため、ケイ素、アルミ、チタン、ジルコニウムの少なくとも1種のアルコキシドの加水分解により水性溶媒中で生成されるものであることが好ましい。

【0022】

前記構造安定剤の添加量としては、還元処理による金属酸化物を金属化する工程での活性金属成分の凝集を抑制し、かつ、活性金属成分と相互作用をもつ構造安定剤を増加させないために、その添加量は、5～40質量%の範囲であることが好ましい。

なお、前記(2)の工程と(3)の工程においては、その順序はどちらが先であってもよい。すなわち、金属酸化物を添加した水性溶媒中に構造安定剤を添加してもよいし、構造安定剤を添加した水性溶媒中に金属酸化物を分散させてもよい。

【0023】

(4) 構造安定剤が添加された金属酸化物を水性溶媒と分離し、水洗、乾燥する工程

当該工程においては、まず、構造安定剤が添加された金属酸化物を水性溶媒から分離する。分離する方法としては、液体と固体とを分離できる操作であれば特に限定はないが、簡便性の面から、ろ過法により分離するのが好ましい。なお、ここで「構造安定剤が添加された金属酸化物」とは、前記した(2)、(3)の工程を経て表面に前記構造安定剤が付着あるいは析出した金属酸化物のことをいう。

次いで、水性溶媒から分離された構造安定剤が添加された金属酸化物を水洗する。水洗する方法は特に限定されず、通常、純水あるいはイオン交換水等で3～5回程度水洗すればよい。

【0024】

その後、水洗後の構造安定剤が添加された金属酸化物を乾燥させる。乾燥させる方法は特に限定されず、例えば、箱型乾燥機、管型乾燥機、トンネル型乾燥機等を用いて乾燥させればよい。この時、乾燥条件としても特に限定はなく、金属酸化物が十分乾燥できればよく、例えば、80～150程度で乾燥させればよい。なお、ここでいう「十分乾燥」とは、乾燥された金属酸化物を再度同条件で1時間乾燥させたときの質量変化が10質量%未満であることをいう。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

十分乾燥された金属酸化物の形状としては、粉体状であることが好ましいが、場合によっては一部が塊状になっていてもよい。その場合、塊状の金属酸化物は、適宜粉碎することで、粉体状とすればよい。

【 0 0 2 6 】

(5) 水性溶媒と分離し、水洗、乾燥して得られた構造安定剤が添加された金属酸化物を還元処理して該金属酸化物を金属化する工程

当該工程においては、水性溶媒と分離し、水洗、乾燥して得られた構造安定剤が添加された金属酸化物を還元処理する。還元処理の方法としては、特に限定されず、例えば、水素気流下、200～600、好ましくは250～400で1～24時間還元処理すればよい。還元に必要な温度は金属種により異なるため、予め昇温還元測定(TPR)等により金属化に要する還元温度域を確認することが好ましい。使用できる装置としては、特に限定はなく、例えば、箱型還元炉、管型還元炉、トンネル型還元炉等を用いることができる。

10

また、当該工程においては、還元後に不動態化処理を行っても良い。例えば、還元後の金属触媒を1%程度の酸素を含む窒素ガスと室温下で1～20時間接触させることで、不動態化することができる。

【 0 0 2 7 】

上述の(1)～(5)の工程を含む製造方法により得られた金属触媒は、高いBET比表面積、高い金属表面積、細かい金属結晶子径を有し、液相、気相いずれの反応にも用いることが可能である。

20

【 0 0 2 8 】

また、該金属触媒はアルカリ金属、アルカリ土類金属を実質的に含まないことが好ましい。その理由としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属は微量でも触媒活性等に大きな影響を与えるため、触媒ロット毎にアルカリ金属、アルカリ土類金属の含有量が異なることで、触媒活性が安定しなくなるなどの虞があるためである。ここで、「実質的に含まない」とは、元素分析における検出下限未満であることをいい、本発明においては、蛍光X線分析装置(株式会社リガク社製RIX-2000)の測定において、アルカリ金属、アルカリ土類金属がその検出下限未満であることをいう。

30

【 0 0 2 9 】

アルカリ金属、アルカリ土類金属を実質的に含まないようにするためには、触媒調製の過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入を避けるとともに、(a)原料等にアルカリ金属やアルカリ土類金属を実質的に含まないものを用いる、(b)原料等にアルカリ金属やアルカリ土類金属を含んだとしても不純物程度の質量割合(1000ppm以下)のものを用いる、(c)多量の純水あるいはイオン交換水で水洗するといった方法が挙げられるが、アルカリ金属、アルカリ土類金属の完全な除去は難しく、多量の廃水処理が必要になるといったことから、(a)の方法が好ましい。

【 0 0 3 0 】

得られた金属触媒の形状としては、粉体状であることが好まし。また、得られた粉体状の金属触媒を、さらに成型加工して、例えばリング状、あるいはペレット状にすることもできる。

40

【 0 0 3 1 】

前記した金属触媒のBET比表面積としては、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。さらに、その金属触媒の金属成分の表面積として $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、もしくは、金属触媒中の金属成分の結晶子径として50nm未満であることがより好ましい。これら値を満足することで、より高活性な金属触媒となる。

【 0 0 3 2 】

前記したBET比表面積は、窒素ガスを用いたBET法により測定することができる。また、前記した金属触媒中の金属成分の表面積は、金属成分がNiの場合は、Ni金属表面へのCOガス吸着量からNi金属表面積を算出することができる。COガスの吸着量の

50

測定は、例えば、COパルス吸着法により測定することができる。また、前記した金属触媒中の金属成分の結晶子径は、還元処理により金属触媒とした試料を、1体積%の酸素を含有させた窒素にて不動態化した後に、XRD測定して得られる金属成分由来の回折ピークのうち、最大強度を示す回折ピークにscherrer式を適用することで求めることができる。

【0033】

本発明の金属触媒の製造方法により得られる金属触媒は、水素化反応、脱水素反応など様々な反応に用いることができる。

[実施例]

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例により制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0034】

[BET比表面積の測定方法]

株式会社マウンテック社製の全自動BET比表面積測定装置 Macsorb 1210を用いて、以下の測定条件にてBET1点法で測定した。

前処理温度：200

前処理時間：1時間

測定手法：流動法

吸着ガス：窒素(30vol% N₂ / He)

測定温度：-195.8

【0035】

[COパルス吸着量の測定方法]

マイクロトラックベル株式会社製 触媒分析装置 BELCATを用いて、以下の測定条件にて測定した。

前処理還元温度：300~400

測定手法：流動法

吸着ガス：CO(10vol% CO / He)

測定温度：50

【0036】

[X線回折の測定方法]

スペクトリス株式会社製 全自動多目的X線回折装置 Xpert Proを用いて測定した。測定条件は以下の通りである。

X線源：CuK (0.154nm)

X線出力設定：45kV、40mA

ステップサイズ：0.017°

スキャンステップ時間：50.2秒

測定範囲：10~90°

測定温度：25

【0037】

[実施例1]

塩基性炭酸ニッケル(キシダ化学株式会社製)を空気流通下、5 /分で300 まで昇温し、1時間保持して酸化ニッケルとした。得られた酸化ニッケル粉末のBET比表面積を測定したところ、330m² / gであった。この酸化ニッケル粉末5gを、50質量%エタノール水溶液40g中に加え、超音波により十分に分散させた。次いで、酸化ニッケル分散エタノール水溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、ケイ酸テトラエチル0.87gを加え、1時間攪拌を継続した。次いで、25質量%アンモニア水1.42gを加えて12時間攪拌を行った後、ろ過、水洗により粉末を回収し、120 で乾燥させた。次に、100体積%の水素気流下、350 で1時間還元処理した後、窒素気流に切り替えて室温まで降温し、1体積%の酸素を含有させた窒素にて不動態化して、金属

10

20

30

40

50

触媒 1 を得た。このようにして得られた金属触媒 1 の組成を蛍光 X 線分析装置で測定したところ、Ni 94.0 質量%、SiO₂ 6.0 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍光 X 線分析装置での分析において検出下限未満であった。この金属触媒 1 の BET 比表面積は、97 m² / g であった。X 線回折測定では金属 Ni に帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強い Ni [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、9.5 nm であった。また、CO パルス吸着法により測定した Ni 金属表面積は、22 m² / g であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 8 】

[実施例 2]

実験例 1 において、ケイ酸テトラエチル 0.87 g、25 質量%アンモニア水 1.42 g をケイ酸テトラエチル 2.04 g、25 質量%アンモニア水 3.33 g に変更した以外は、実験例 1 と同様にして金属触媒 2 を調製した。得られた金属触媒 2 の組成を蛍光 X 線分析装置で測定したところ、Ni 87.0 質量%、SiO₂ 13.0 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍光 X 線分析装置での分析において検出下限未満であった。この金属触媒 2 の BET 比表面積は、187 m² / g であった。X 線回折測定では金属 Ni に帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強い Ni [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、5.0 nm であった。また、CO パルス吸着法により測定した Ni 金属表面積は、38 m² / g であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

[実施例 3]

実験例 1 において、ケイ酸テトラエチル 0.87 g、25 質量%アンモニア水 1.42 g をケイ酸テトラエチル 3.84 g、25 質量%アンモニア水 6.28 g に変更した以外は、実験例 1 と同様にして金属触媒 3 を調製した。得られた金属触媒 3 の組成を蛍光 X 線分析装置で測定したところ、Ni 78.0 質量%、SiO₂ 22.0 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍光 X 線分析装置での分析において検出下限未満であった。この金属触媒 3 の BET 比表面積は、249 m² / g であった。X 線回折測定では金属 Ni に帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強い Ni [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、5.0 nm であった。また、CO パルス吸着法により測定した Ni 金属表面積は、38 m² / g であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】

[実験例 4]

実験例 1 において、ケイ酸テトラエチル 0.87 g、25 質量%アンモニア水 1.42 g をケイ酸テトラエチル 12.1 g、25 質量%アンモニア水 19.7 g に変更した以外は、実験例 1 と同様にして金属触媒 4 を調製した。得られた金属触媒 4 の組成を蛍光 X 線分析装置で測定したところ、Ni 53.0 質量%、SiO₂ 47.0 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍光 X 線分析装置での分析において検出下限未満であった。この金属触媒 4 の BET 比表面積は、138 m² / g であった。X 線回折測定では金属 Ni に帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強い Ni [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、8.2 nm であった。また、CO パルス吸着法により測定した Ni 金属表面積は、20 m² / g であった。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 1 】

[実施例 5]

実験例 1 において、ケイ酸テトラエチル 0.87 g、25 質量%アンモニア水 1.42 g をともに使用しなかった以外は、実験例 1 と同様にして金属触媒 5 を調製した。得られた金属触媒 5 の組成を蛍光 X 線分析装置で測定したところ、Ni 100 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍

10

20

30

40

50

光X線分析装置での分析において検出下限未満であった。この金属触媒5のBET比表面積は、 $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。X線回折測定では金属Niに帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強いNi [111]による回折線より算出された結晶子径は、 50 nm であった。また、COパルス吸着法により測定したNi金属表面積は、 $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。結果を表1に示す。

【0042】

[実施例6]

塩基性炭酸コバルト(ナカライテスク株式会社製)を空気流通下、 5 /分 で 250 まで昇温し、1時間保持して酸化コバルトとした。得られた酸化コバルトのBET比表面積を測定したところ、 $224 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。この酸化コバルト粉末 5 g を、 50 質量%エタノール水溶液 40 g に加え、超音波により十分に分散させた。次いで、酸化コバルト分散エタノール水溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、ケイ酸テトラエチル 2.34 g を加え、1時間攪拌を継続した。次いで、 25 質量%アンモニア水 3.83 g を加えて12時間攪拌を行った後、ろ過、水洗により粉末を回収し、 120 で乾燥させた。次に、 100 体積%の水素気流下、 450 で1時間還元後、窒素気流に切り替えて室温まで降温し、1体積%の酸素を含有させた窒素にて不動態化して金属触媒6を得た。このようにして得られた金属触媒6の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ、Co 84.5 質量%、 SiO_2 15.5 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍光X線分析装置での分析においても検出下限未満であった。この金属触媒6のBET比表面積は、 $109 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。X線回折測定では金属Coに帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強いCo [111]による回折線より算出された結晶子径は、 4.3 nm であった。結果を表1に示す。

【0043】

[実施例7]

実験例6において、ケイ酸テトラエチル 2.34 g 、 25 質量%アンモニア水 3.83 g をケイ酸テトラエチル 6.29 g 、 25 質量%アンモニア水 10.3 g に変更した以外は、実験例6と同様にして金属触媒7を調製した。得られた金属触媒7の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ、Co 67.0 質量%、 SiO_2 33.0 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、蛍光X線分析装置での分析において、これらの含有率は検出下限未満であった。この金属触媒7のBET比表面積は、 $77 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。X線回折測定では金属Coに帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強いCo [111]による回折線より算出された結晶子径は、 5.1 nm であった。結果を表1に示す。

【0044】

[実施例8]

塩基性炭酸ニッケル(キング化学株式会社製)を空気流通下、 5 /分 で 300 まで昇温し、1時間保持して酸化ニッケルとした。得られた酸化ニッケルのBET比表面積を測定したところ、 $330 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。この酸化ニッケル粉末 35 g を、 50 質量%エタノール水溶液 280 g に加え、超音波により十分に分散させた。次いで、酸化ニッケル分散エタノール水溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、アルミニウム-s-プトキシド 14.3 g を加え、1時間攪拌を継続した。次いで、 28 質量%アンモニア水 3.8 g を加えて12時間攪拌を行った後、ろ過、水洗により粉末を回収し、 120 で乾燥させた。次に、 100 体積%の水素気流下、 300 で1時間還元後、窒素気流に切り替えて室温まで降温し、1体積%の酸素を含有させた窒素にて不動態化して金属触媒8を得た。このようにして得られた金属触媒8の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ、Ni 90.3 質量%、 Al_2O_3 9.7 質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、蛍光X線分析装置での分析において、これらの含有率は検出下限未満であった。この金属触媒8のBET比表面積は、 $123 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。X線回折測定では金属Niに帰属される回折線が検出され、もっとも強度

の強いNi [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、7.2 nmであった。結果を表1に示す。

【 0 0 4 5 】

[実施例 9]

塩基性炭酸コバルト（ナカライテクス株式会社製）を空気流通下、5 /分まで250まで昇温し、1時間保持して酸化コバルトとした。得られた酸化コバルトのBET比表面積を測定したところ、224 m² / gであった。この酸化コバルト粉末35 gを、50質量%エタノール水溶液280 g中に加え、超音波により十分に分散させた。次いで、酸化コバルト分散エタノール水溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、アルミニウム - s - ブトキシド14.5 gを加え、1時間攪拌を継続した。次いで、28質量%アンモニア水3.7 gを加えて12時間攪拌を行った後、ろ過、水洗により粉末を回収し、120 で乾燥させた。次に、100体積%の水素気流下、450 で1時間還元後、窒素気流に切り替えて室温まで降温し、1体積%の酸素を含有させた窒素にて不動態化して金属触媒9を得た。このようにして得られた金属触媒9の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ、Co 90.3質量%、Al₂O₃ 9.7質量%であった。また、調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、蛍光X線分析装置での分析において、これらの含有率は検出下限未満であった。この金属触媒9のBET比表面積は、59 m² / gであった。X線回折測定では金属Coに帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強いCo [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、13 nmであった。結果を表1に示す。

【 0 0 4 6 】

[実施例 10]

実験例6において、ケイ酸テトラエチル2.34 g、25質量%アンモニア水3.83 gをとともに使用しなかった以外は、実験例6と同様にして金属触媒10を調製した。得られた金属触媒10の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ、Co 100質量%であった。調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、これらの含有率は蛍光X線分析装置での分析において検出下限未満であった。この金属触媒10のBET比表面積は、1.2 m² / gであった。X線回折測定では金属Coに帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強いCo [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、139 nmであった。結果を表1に示す。

【 0 0 4 7 】

[実施例 11]

塩基性炭酸銅（キシダ化学株式会社製）を空気流通下、5 /分まで300まで昇温し、1時間保持して酸化銅とした。得られた酸化銅のBET比表面積を測定したところ、69 m² / gであった。この酸化銅粉末5 gを、50質量%エタノール水溶液40 g中に加え、超音波により十分に分散させた。次いで、酸化銅分散エタノール水溶液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、ケイ酸テトラエチル 3.45 gを加え、1時間攪拌を継続した。次いで、25質量%アンモニア水5.6 gを加えて12時間攪拌を行った後、ろ過、水洗により粉末を回収し、120 で乾燥させた。次に、100体積%の水素気流下、300 で1時間還元後、窒素気流に切り替えて室温まで降温し、1体積%の酸素を含有させた窒素にて不動態化して金属触媒11を得た。このようにして得られた金属触媒11の組成を蛍光X線分析装置で測定したところ、Cu 80質量%、SiO₂ 20質量%であった。調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、蛍光X線分析装置での分析において、これらの含有率は検出下限未満であった。この金属触媒11のBET比表面積は、79 m² / gであった。X線回折測定では金属Cuに帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強いCu [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、18 nmであった。結果を表1に示す。

【 0 0 4 8 】

[実施例 12]

実験例11において、ケイ酸テトラエチル3.45 g、25質量%アンモニア水5.6

10

20

30

40

50

g をとも使用しなかった以外は、実験例 1 1 と同様にして金属触媒 1 2 を調製した。このようにして得られた金属触媒 1 2 の組成を蛍光 X 線分析装置で測定したところ、Cu 100 質量%であった。調製過程でアルカリ金属、アルカリ土類金属の混入はなく、蛍光 X 線分析装置での分析において、これらの含有率は検出下限未満であった。この金属触媒 1 2 の BET 比表面積は、 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。X 線回折測定では金属 Cu に帰属される回折線が検出され、もっとも強度の強い Cu [1 1 1] による回折線より算出された結晶子径は、124 nm であった。結果を表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

触媒	金属成分	金属成分含有率 (質量%)	金属酸化物比表面積 (m^2 / g)	構造安定剤	金属触媒比表面積 (m^2 / g)	金属成分表面積 (m^2 / g)	結晶子径 (nm)
1	Ni	94	330	SiO ₂	97	22	9.5
2	Ni	87	330	SiO ₂	187	38	5
3	Ni	78	330	SiO ₂	249	38	5
4	Ni	53	330	SiO ₂	138	20	8.2
5	Ni	100	330	なし	2	0.5	50
6	Co	85	224	SiO ₂	109	—	4.3
7	Co	67	224	SiO ₂	77	—	5.1
8	Ni	90	330	Al ₂ O ₃	123	37	7.2
9	Co	90	224	Al ₂ O ₃	59	—	13
10	Co	100	224	なし	1.2	—	139
11	Cu	80	69	SiO ₂	79	—	18
12	Cu	100	69	なし	1.5	—	124

【産業上の利用可能性】

【0050】

本発明は、活性金属成分が他成分からの影響を受けることなく、かつ、高金属表面積を有し、さらに、液相、気相のいずれにも利用可能な高活性な金属触媒を得ることができる。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0111684 (US, A1)

特開2013-146652 (JP, A)

特表平08-501490 (JP, A)

特表2005-520689 (JP, A)

中国特許出願公開第102671665 (CN, A)

国際公開第2011/122331 (WO, A1)

国際公開第2010/061623 (WO, A1)

特表2014-523481 (JP, A)

PHAM, H.N. et al., Improving the attrition resistance of slurry phase heterogeneous catalysts, Powder Technology, NL, Elsevier, 2000年 6月 8日, Vol.110, pp.196-203

SUDSAKORN, K et al., Preparation of Attrition-Resistant Spray-Dried Fe Fischer-Tropsch Catalysts Using Precipitated SiO₂, Industrial & Engineering Chemistry Research, 米国, ACS Publications, 2001年 9月10日, Vol.40, pp.4778-4784

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

C10G 1/00 - 99/00

DWPI (Derwent Innovation)

JSTPlus / JST7580 / JSTChina (JDreamIII)

CPlus / REGISTRY (STN)