

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4562360号
(P4562360)

(45) 発行日 平成22年10月13日(2010.10.13)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int.Cl.
C O 1 G 25/02 (2006.01)

F I
C O 1 G 25/02

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-276875 (P2003-276875)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成15年7月18日(2003.7.18)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(65) 公開番号	特開2005-35860 (P2005-35860A)	(73) 特許権者	000173924 財団法人野口研究所
(43) 公開日	平成17年2月10日(2005.2.10)		東京都板橋区加賀1-8-1
審査請求日	平成18年7月14日(2006.7.14)	(74) 代理人	100108693 弁理士 鳴井 義夫
		(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
		(74) 代理人	100151965 弁理士 松井 佳章
		(72) 発明者	小松 民邦 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質結晶性ジルコニア材料、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正方晶相と単斜晶相とからなる結晶質ジルコニア材料であり、
該材料の比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、
細孔容積が $0.3 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、かつ、
該容積の60%以上を占める細孔の細孔直径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする多孔質結晶性ジルコニア材料。

【請求項2】

水溶性の塩類を溶解した水溶液中で、メソ細孔を有する、比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の非晶質ジルコニア材料を水熱処理することを特徴とする
比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の正方晶相と単斜晶相とからなる多孔質結晶性ジルコニア材料の製造方法。

【請求項3】

メソ細孔を有する、比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の非晶質ジルコニア材料は、ジルコニウムテトラエトキシド、テトラプロポキシド、テトライソプロポキシド、テトラ(t-プトキシド)から選ばれるジルコニウムテトラアルコキシドを主剤として製造されたものであることを特徴とする請求項2記載の多孔質結晶性ジルコニア材料の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の多孔質結晶性ジルコニア材料からなる触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はメソ細孔を有する高比表面積の結晶質ジルコニア材料に関するものであり、例えば、触媒の担体として用いることができる。

【背景技術】

【0002】

多孔質材料の細孔は、IUPACによると、細孔直径が2nm以下のミクロ細孔、2～50nmのメソ細孔、及び50nm以上のマクロ細孔に分類されている。それぞれの多孔質材料として、例えば、合成ゼオライト、メソポーラス分子ふるい、及び活性炭、などが知られている。

10

【0003】

これらの多孔質材料は、触媒の担体として用いられることが多い。上記メソポーラス分子ふるいとしては、数nmの位置に細孔ピークをもち、細孔の比表面積が400～1100m²/gである結晶質のシリカ、アルミナ及びシリカアルミナ系メソポーラス分子ふるいが、特許文献1, 2及び3などに開示されている。メソポーラスジルコニアは、例えば、非特許文献1, 2, 3及び4に報告されている。

【0004】

メソポーラスジルコニアは、シリカ、アルミナ及びシリカアルミナ系メソポーラス分子ふるいよりも、耐酸性、耐アルカリ性及び機械的強度に優れるので、液相反応の触媒担体として好ましい。担体として要求されるメソポーラスジルコニアのその他の要件は、熱安定性の高い結晶質であること、触媒微粒子を分散担持するために高比表面積を有すること、液相反応での物質移動プロセスを円滑に行うために細孔分布がメソ細孔の範囲であること、などである。

20

【0005】

しかし、これまでに報告されたメソ細孔をもつ結晶質ジルコニアの比表面積の最高値は130m²/gであった(非特許文献5)。また、ゾル-ゲル法で作られる市販の結晶質ジルコニアの微粒子は、比表面積がせいぜい110m²/gであった。

【0006】

従来、結晶性ジルコニアは、非晶質状態の材料を乾熱処理することによって合成されている。乾熱法では、300以上で結晶化が始まり、400で非晶質状態がほとんどなくなり、500で結晶化がほぼ完結する。結晶化に伴って細孔が消失し、比表面積が減少する。500での処理によって、比表面積は、通常、処理前の10～13%に激減する。

30

【0007】

このように、高比表面積をもつ結晶質ジルコニア材料の合成が非常に困難であったのは、非晶質状態にある多孔質ジルコニアの結晶化方法に問題があったためと考えられる。

【0008】

【特許文献1】特開平5-254827号公報

【特許文献2】特表平5-503499号公表

【特許文献3】特表平6-509374号公表

40

【非特許文献1】J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1995年, p.2083-2084

【非特許文献2】Chem. Commun., 1997年, p.161-162

【非特許文献3】Studies in Surface Science and Catalysis(Book), 2002年, 143号, p.1035-1044

【非特許文献4】J. Ceram. Soc. Japan, 2003年, 111号, p.16-23

【非特許文献5】Chem. Commun., 1997年, p.161-162

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記の問題点を解決し、触媒の担体として用いた場合に、担持された触媒が

50

高い触媒活性を示す無機材料及びその無機材料の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、水熱処理法などのマイルドな条件下での結晶化によって上記目的を達成することを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

(1) 正方晶相と単斜晶相とからなる結晶質ジルコニア材料であり、

該材料の比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、

細孔容積が $0.3 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、かつ、

該容積の60%以上を占める細孔の細孔直径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ であることを特徴とする多孔質結晶性ジルコニア材料。

(2) 水溶性の塩類を溶解した水溶液中で、メソ細孔を有する、比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の非晶質ジルコニア材料を水熱処理することを特徴とする

比表面積が $150 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の正方晶相と単斜晶相とからなる多孔質結晶性ジルコニア材料の製造方法。

(3) メソ細孔を有する、比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ の非晶質ジルコニア材料は、ジルコニウムテトラエトキシド、テトラプロポキシド、テトライソプロポキシド、テトラ(t-ブトキシド)から選ばれるジルコニウムテトラアルコキシドを主剤として製造されたものであることを特徴とする(2)記載の多孔質結晶性ジルコニア材料の製造方法

(4) (1)に記載の多孔質結晶性ジルコニア材料からなる触媒担体。

【発明の効果】

【0012】

本発明の結晶質ジルコニア材料に触媒を担持して構成された触媒は、従来のシリカ系及びシリカアルミナ系の多孔質材料では達成できなかった極めて高い触媒活性を示す。例えば、本発明の多孔質結晶性ジルコニア材料にルテニウムを担持させてなる触媒は、同程度の比表面積と細孔容積を有するメソポーラスシリカ材料にルテニウムを同一の担持量で担持させた触媒と比較して1.3倍～2倍の高い触媒活性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

ジルコニアの既知の結晶形は、立方晶、正方晶及び単斜晶の3種類である。1000以下では単斜晶相が熱力学的に安定であり、1000以上では正方晶相が安定であることが知られている。しかし、正方晶相は準安定相であり、室温でも存在することができるので、非晶状態にあるジルコニア材料を室温から昇温していくと、往々にして最初に正方晶ができ、温度上昇に伴って正方晶から単斜晶に構造変化していくことが観察される。従来の結晶質ジルコニアにおいて、結晶相の大部分が単斜晶相であるのは、処理温度が500以上であることによる。

【0014】

本発明の結晶質ジルコニア材料を製造する場合には、従来の処理温度よりも低い温度で結晶化を行うことができるので、結晶相は、単斜晶相と正方晶相の両者からなる。本発明のジルコニア材料は、X線回折ピークの線幅が非常にブロードであるために、結晶相における単斜晶相と正方晶相の強度比率(単斜晶相/正方晶相)を正確に求めることは困難であるが、通常、その比率は0.95～0.05の範囲にある。

【0015】

本発明の主な目的は、結晶質ジルコニア材料を触媒用の担体として利用することである。したがって、多孔質材料の比表面積が重要な設計要素であり、細孔分布及び細孔容積は、それに次ぐ設計要素である。比表面積は特別な事情がない限り、高ければ高いほどよい

10

20

30

40

50

。本発明によると、メソ細孔を有する高比表面積の非晶質材料を作成し、これを以下に述べる水熱処理を行うことによって、従来よりも大きな比表面積を有する多孔質結晶性ジルコニア材料を得ることが可能になった。その結果、担体が担持できる触媒量を、実用に際して支障のない数10%にすることが可能になった。

【0016】

本発明の結晶質ジルコニア材料の比表面積は $150 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、好ましくは $200 \sim 450 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。比表面積が $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、細孔容積が小さく、触媒の担持量が少なくなるので、担持触媒の触媒活性効果が十分に発揮されない。比表面積が $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えると、材料強度が低下する。

【0017】

多孔質材料の細孔容積は、比表面積と細孔分布に依存するパラメーターであり、本発明においては $0.2 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の範囲にあるのが好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 1.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である。細孔容積が $0.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満では、担持触媒の触媒活性効果が十分に発揮されない場合があり、細孔容積が $1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ を越えると、材料強度が低下する場合がある。

【0018】

本発明の多孔質材料は、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の範囲にある細孔が占める細孔容積が全細孔容積の60%以上であることが好ましい。直径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔は、細孔内での液相反応における物質移動が円滑に行われるので好ましい。細孔直径が 2 nm 未満では、原料物質及び生成物の物質移動が制限され、 50 nm を越えると、分散担持された触媒微粒子が高温・水熱条件などによるシンタリングによって巨大粒子に成長しやすくなる。

【0019】

本発明のジルコニウム材料は、以下の方法によって製造することができる。多孔質ジルコニアの作成は、テンプレートを用いる従来の方法（例えば、特開平5-254827号公報、及びStudies in Surface Science and Catalysis誌2002年143号1035-1044頁に記載の方法）に準じて行うことができるが、主剤であるジルコニウムの選定は重要である。

【0020】

主剤であるジルコニウムとしては、ジルコニウムテトラエトキシド、テトラプロポキシド、テトライソプロポキシド、テトラ(t-ブトキシド)などのジルコニウムテトラアルコキシドが好ましい。ジクロロジルコニウムオキシドなどのハロゲン含有するジルコニウム化合物は好ましくない。

【0021】

テンプレートとしては、従来のメソポア分子ふるいの作成に用いられているミセル形成性界面活性剤、例えば、長鎖の4級アンモニウム塩、長鎖のアルキルアミンN-オキシド、長鎖のスルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステルなどのいずれであってもよい。

【0022】

溶媒として、通常、水、アルコール類、ジオールの1種以上が用いられるが、水系溶媒が好ましい。反応系に金属への配位能を有する化合物を少量添加すると反応系の安定性を著しく高めることができる。このような安定剤としては、アセチルアセトン、テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、ピリジン、ピコリンなどの金属配位能を有する化合物が好ましい。

【0023】

ジルコニウム源としての主剤、テンプレート、溶媒及び安定化剤からなる反応系の組成は、主剤のモル比が $0.01 \sim 0.60$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.50$ 、主剤/テンプレートのモル比が $1 \sim 30$ 、好ましくは $1 \sim 10$ 、溶媒/テンプレートのモル比が $1 \sim 1000$ 、好ましくは $5 \sim 500$ 、安定化剤/主剤のモル比が $0.01 \sim 1.0$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.6$ である。

【0024】

反応温度は、 $20 \sim 180$ 、好ましくは $20 \sim 100$ の範囲である。反応時間は5

10

20

30

40

50

～ 100 時間、好ましくは 10 ～ 50 時間の範囲である。反応生成物は、通常、濾過により分離する。十分に水洗後、乾燥し、次いで、含有しているテンプレートをアルコールなどの有機溶媒により抽出するなどの方法で除去することによって、多孔質のジルコニアを得ることができる。この状態の材料はメソ細孔を有し高比表面積であるが、まだ非晶質である。

【 0 0 2 5 】

本発明の高比表面積を有する多孔質結晶性ジルコニア材料は、上記のメソ細孔を有する、高比表面積の非晶質ジルコニア材料を結晶化することによって製造することができる。結晶化を施す非晶質ジルコニア材料は、比表面積として $200 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ のものが適している。比表面積が $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、結晶化後の比表面積が小さくなりすぎ、 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えると、材料強度上の問題が生ずる。

10

【 0 0 2 6 】

結晶化のための好ましい方法は水熱処理法である。

水熱処理は、通常、圧力容器に上記の多孔質ジルコニア材料を入れ、これに水溶液を加え、通常、 $140 \sim 250$ 、好ましくは $160 \sim 200$ の温度範囲で行う。反応時間は、反応系の組成、反応温度などにより異なるが、通常、数分から数十時間、好ましくは $1 \sim 10$ 時間である。

【 0 0 2 7 】

水溶液 / 材料の比率は、重量比で、通常、 $2 \sim 100$ 、好ましくは $5 \sim 20$ の範囲である。水溶液としては、通常、水溶性の塩類を溶解した水溶液を用いる。硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどの水溶性の塩類を $1 \sim 30$ 重量% 含有する水溶液を用いると、結晶化が著しく促進されるので好ましい。これらの水溶液の中で、硫酸亜鉛水溶液は、非常に大きな結晶化促進効果があるので特に好ましい。

20

【 0 0 2 8 】

上記の水熱条件で処理した後、十分に水洗し、乾燥することによって、高比表面積を有する多孔質の結晶性ジルコニア材料を得ることができる。非晶質のジルコニアは、上記の温度での乾熱処理では結晶化は起こらない。

乾熱処理では、 300 以上で結晶化が始まり、非晶質状態が完全になくなるには 400 以上に加熱する必要があるので、急激な体積収縮によって比表面積が激減する。

30

本発明の水熱処理法は、乾熱温度よりも 150 も低い温度で、しかも数分間の処理で非晶質のジルコニア材料を結晶化できるので、従来にない高比表面積とメソ細孔を有する結晶質ジルコニア材料を製造することができる。

【 0 0 2 9 】

以上の方法によって、高比表面積の多孔質材料が製造できるようになり、担体が担持できる触媒量を実用に際して支障のない数 10% にすることが可能になる。さらに、本発明の多孔質結晶性ジルコニア材料を用いると、メソ細孔に貴金属触媒を担持することによって、予想外の触媒活性が得られる。

【 0 0 3 0 】

これは、従来のシリカ系及びシリカアルミナ系の多孔質材料では達成できなかった非常に高い触媒活性である。例えば、本発明の高比表面積を有する多孔質結晶性ジルコニア材料にルテニウムを担持させてなる触媒と、同程度の比表面積と細孔容積を有するメソポーラスシリカ材料にルテニウムを同一の担持量で担持させた触媒の触媒活性を比較すると、本発明の多孔質結晶性ジルコニア材料に担持した触媒のほうが 1.3 倍～ 2 倍高い触媒活性を示す。その理由は、恐らくジルコニア担体と触媒原子との化学的な吸着作用が働いているためと考えられ、高比表面積にしたことによってこの効果が顕著に現れたものと推察される。

40

【 0 0 3 1 】

本発明多孔質材料の特性は、以下の方法によって評価される。

材料の化学組成は、原子吸光法などによって決定される。結晶形は、粉末 X 線回折によ

50

って測定した回折パターンから決定することができる。非晶質相の存在の有無と結晶質であるかどうかは、D T A測定によって確認することができる。比表面積は、窒素の物理吸着を利用したB E T式から求める。

【0032】

細孔直径と細孔容積は、気体吸着法による細孔分布から求める。細孔分布の測定は、気体の細孔内への毛管凝縮がK e l v i n式にしたがって細孔径に依存することを利用して求められる。窒素吸着法で測定される細孔直径は、通常、1 ~ 200 nmの範囲である。本発明における細孔径とは、窒素吸着法によって測定される1 ~ 200 nmの範囲の中の2 ~ 50 nmの細孔径を意味する。細孔容積を細孔径で一次微分して求められる細孔分布には、指数関数的に左肩上がりの分布もあれば、指数関数的に左肩上がりの分布のなかに特定の細孔径の位置にピークを示すような分布もある。このピークを、便宜上、細孔ピーク径と呼ぶことにする。

10

【実施例】

【0033】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

実施例中の粉末X線回折パターンは理学電機社製R I N T 2 0 0 0型X線回折装置によって測定した。比表面積及び細孔分布は、脱吸着の気体として窒素を用い、カルロエルバ社製ソープトマチック1800型装置によって測定した。比表面積はB E T法によって求めた。細孔分布はB J H法で求められる微分分布で示した。熱分析は、島津製作所製D T A - 5 0型熱分析装置によって、昇温速度20 / m i nで測定した。

20

【0034】

[比較例1]

市販の結晶質ジルコニア粉末である、U E P (第一稀元素(株)製、ジルコニア粉末)、U E P - 1 0 0 (第一稀元素化学工業(株)製、ジルコニア粉末)、R S C (第一稀元素化学工業(株)製、ジルコニア粉末)、及び酸化ジルコニウム(和光純薬(株)製、ジルコニア粉末)の比表面積と細孔分布を測定した。その結果を表1に示した。なお、以上の市販品は、X線回折の結果、結晶相の90%以上が単斜晶相であることが確認された。

【0035】

[比較例2]

メソポーラスシリカ材料の調製

1リットルのビーカーに、蒸留水200 g、エタノール160 g及びドデシルアミン20 gを入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエチルオルトシリケート83 gを加えて30分間攪拌した後、室温に20時間静置した。生成物を濾過、水洗し、110 - 5時間乾燥した後、空气中で550 - 4時間仮焼して、含有するドデシルアミンを除去した。これを、空气中で、600 - 20時間焼成して、結晶質のメソポーラスシリカ材料を得た。窒素吸脱着法による比表面積及び細孔分布測定の結果、このシリカ材料はメソ細孔を有し、比表面積が650 m² / g、細孔容積が1.22 cm³ / g、2 ~ 50 nmの細孔が占める容積は1.04 cm³ / gであった。

30

【0036】

[実施例1]

蒸留水210 ml、エタノール114 ml及び1-ヘキサデシルトリメチルアミンプロマイド32.7 gからなる溶液を攪拌しながら、これに、70%ジルコニウムテトラプロポキシド140.1 g、エタノール150 ml及びアセチルアセトン12 mlの混合溶液をゆっくり滴下した。室温で2時間攪拌後、80 で48時間静置した。これをステンレスのオートクレーブに移し、160 で24時間攪拌して反応混合物を得た。

40

【0037】

反応混合物を濾過し、水洗し、80 で乾燥を行った後、0.1規定塩酸酸性のエタノール溶液によってテンプレートを抽出除去した。次いで、110 で1時間真空乾燥を行い、白色の微粉末を30 g得た。この白色の微粉末の、窒素吸脱着法による比表面積、細

50

孔分布、及びX線回折を測定した結果、比表面積が $546\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔分布における細孔直径が 3.5 nm の位置に小さいピークを示し、細孔容積が $0.77\text{ cm}^3/\text{g}$ である非晶質材料であった。

【0038】

次に、この非晶質材料 30 g のうち 5 g をステンレス製のオートクレーブに入れ、硫酸亜鉛 5 g を溶解した水溶液 50 g を加え、 160°C で2時間処理した。処理後の粉末を 500 ml の純水に入れ、1時間煮沸し、濾過、水洗し、 110°C で1時間真空乾燥し、微粉末を得た。

【0039】

[実施例2]

実施例1で作成した非晶質材料 5 g をオートクレーブに入れ、 10% 硫酸亜鉛水溶液 50 g を加えて、実施例1と同様に水熱法によって 160°C 3時間処理した。処理後の粉末を洗浄し、乾燥し、微粉末を得た。

【0040】

[実施例3]

実施例1で作成した非晶質材料 5 g をオートクレーブに入れ、 10% 硫酸亜鉛水溶液 50 g を加え実施例1と同様に、水熱法によって 160°C 4時間処理した。処理後の粉末を洗浄し、乾燥し、微粉末を得た。

実施例1～3で得られた生成物について、窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布、X線回折パターン及びDTA挙動を測定した。比表面積及び細孔容積の結果を表2に示した。細孔分布の結果を図1～3に示した。X線回折の結果は図4～6に示すように、正方晶相と単斜晶相から成るパターンを示した。DTA測定の結果は、水熱処理を行う前の原料である非晶質ジルコニアは、 474°C において結晶化による発熱ピークを示したが、上記水熱処理を行った試料には、非晶質ジルコニアに由来する発熱ピークは観測されなかった。

【0041】

[実施例4]

蒸留水 150 ml 、エタノール 150 ml 及び1-ヘキサデシルトリメチルアミンプロマイド 32.7 g の溶液を攪拌しながら、これに、 70% ジルコニウムテトラプロポキシド 140.1 g 、エタノール 150 ml 及びアセチルアセトン 6 ml の混合溶液をゆっくり滴下し、室温で2時間攪拌した。これをステンレスのオートクレーブに入れ、 120°C で16時間攪拌して反応混合物を得た。

【0042】

反応混合物を濾過し、水洗し、 80°C で乾燥を行った後、 0.1 規定塩酸酸性のエタノール溶液によってテンプレートを抽出除去した。次いで、 110°C で1時間真空乾燥を行い、白色の微粉末を 30 g 得た。この白色の微粉末の、窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布、及びX線回折を測定した結果、比表面積が $504\text{ m}^2/\text{g}$ 、メソ細孔を有し、細孔容積が $0.70\text{ cm}^3/\text{g}$ である非晶質材料であった。

【0043】

次に、この非晶質材料 30 g のうち 5 g をステンレス製のオートクレーブに入れ、硫酸亜鉛 5 g を溶解した水溶液 50 g を加え、 160°C で1時間処理した。処理後の粉末を 500 ml の純水に入れ、1時間煮沸し、濾過し、水洗し、 110°C で1時間真空乾燥して微粉末を得た。

【0044】

[実施例5]

実施例4で作成した非晶質材料 5 g をオートクレーブに入れ、 10% 硫酸亜鉛水溶液 50 g を加え、実施例4と同様に水熱法によって 160°C 6時間処理した。処理後の粉末を洗浄し、乾燥し、微粉末を得た。実施例4～5で得られた生成物について、窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布、X線回折パターン、及びDTA挙動を測定した。比表面積及び細孔分布の結果を表3に示した。

10

20

30

40

50

【0045】

X線回折パターンは、実施例1～3と同様に、正方晶相と単斜晶相からなるパターンであった。DTA測定の結果は、水熱処理を行う前の原料である非晶質ジルコニアは474において結晶化による発熱ピークを示したが、上記水熱処理を行った試料には、非晶質ジルコニアに由来する発熱ピークは観測されなかった。

【0046】

[実施例6]

蒸留水50ml、エタノール50ml及び1-ヘキサデシルトリメチルアミンプロマイド10.9gの溶液を攪拌しながら、これに、70%ジルコニウムテトラプロポキシド46.7g、エタノール50ml及びアセチルアセトン12mlの混合溶液をゆっくり滴下した。室温で2時間攪拌後、80℃で48時間静置した。これをステンレスのオートクレーブに移し、120℃で3時間攪拌して反応混合物を得た。

10

【0047】

反応混合物を濾過し、水洗し、80℃で乾燥を行った後、0.1規定塩酸酸性のエタノール溶液によってテンプレートを抽出除去した。次いで、110℃で1時間真空乾燥を行って白色の微粉末を10g得た。窒素吸脱着法による比表面積、細孔分布、及びX線回折を測定した結果、メソ細孔を有し、比表面積が538m²/g、細孔容積が0.75cm³/gの非晶質材料であった。

【0048】

次に、この非晶質材料5gをステンレス製のオートクレーブに入れ、硫酸亜鉛5gを溶解した水溶液50gを加え、200℃で1時間処理した。処理後の粉末を500mlの純水に入れ、1時間煮沸し、濾過し、水洗し、110℃で1時間真空乾燥して微粉末を得た。窒素吸脱着法による比表面積及び細孔分布の結果は、メソ細孔を有し、比表面積が160m²/g、細孔容積が0.43cm³/g、2～50nmの細孔が占める容積は0.40cm³/gであった。X線回折パターンは正方晶相と単斜晶相からなるパターンを示した。DTA測定の結果、非晶質ジルコニアに由来する発熱ピークは観測されなかった。

20

【0049】

[参考例1]

実施例1で作成した非晶質ジルコニア材料5gを石英管に入れ、窒素ガス気流下で400℃1時間処理した。X線回折パターンは図7に示すように、正方晶相と単斜晶相からなるパターンを示した。DTA測定の結果、非晶質ジルコニアに由来する発熱ピークは観測されなかった。窒素吸脱着法による比表面積及び細孔分布の結果は、図8に示すようにメソ細孔を有し、比表面積が169m²/g、細孔容積が0.40cm³/g、2～50nmの細孔が占める容積は0.38cm³/gであった。

30

【0050】

[実施例7]

実施例1の多孔質結晶性ジルコニア材料2.5gに、5%塩化ルテニウム水溶液と5%硝酸亜鉛水溶液の混合溶液を含浸させ、乾燥した。次いで、水素気流下、200℃で3時間処理して、触媒を20重量%担持させたジルコニア粉末を得た。得られた粉末をオートクレーブに入れ、5%硫酸亜鉛水溶液280mlとトルエン140mlを加え、160℃に保った後、水素ガスを50気圧で導入した。2時間後の、トルエンの反応率と、生成したメチルシクロヘキセン(4種類の異性体の混合物)の収率を求めた。

40

【0051】

比較として、比較例1のジルコニア粉末であるUEP 100と比較例2のメソポーラスシリカ材料をそれぞれ2.5g用いて同様にして触媒を20重量%担持させた触媒をそれぞれ作成し、同様にしてトルエンの水素付加を行った。結果を表4に示した。

以上の結果から、本発明のジルコニア材料を触媒の担体として用いると、触媒活性が飛躍的に向上することがわかる。また、ジルコニア以外の担体に担持した時よりも触媒活性が著しく向上することがわかる。

【0052】

50

【表 1】

試料	比表面積 (m^2/g)	細孔ピーク径 (nm)	細孔容積 (cm^3/g)
UEP	30	95	0.20
UEP-100	126	10	0.47
RSC	109	6	0.37
酸化ジルコニウム	13	100	0.19

【0053】

10

【表 2】

試料	比表面積 (m^2/g)	2~50nmの細孔が 占める容積 (cm^3/g)	全細孔容積 (cm^3/g)
実施例1の生成物	464	1.04	1.09
実施例2の生成物	228	0.32	0.35
実施例3の生成物	237	0.32	0.38

【0054】

20

【表 3】

試料	比表面積 (m^2/g)	2~50nmの細孔が 占める細孔容積 (cm^3/g)	全細孔容積 (cm^3/g)
実施例4の生成物	457	0.90	0.95
実施例5の生成物	282	0.47	0.68

【0055】

30

【表 4】

触媒としての使用例	トルエンの反応率	メチルシクロヘキサンの収率
本発明のジルコニア材料に ルテニウムを担持した触媒	58%	43%
比較例1のUEP-100に ルテニウムを担持した触媒	6%	40%
比較例2のメソポーラスシリカ材料 にルテニウムを担持した触媒	38%	40%

【産業上の利用可能性】

40

【0056】

本発明の多孔質結晶性ジルコニア材料は、触媒担持用の担体として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0057】

【図1】実施例1で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料の細孔分布図。

【図2】実施例2で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料の細孔分布図。

【図3】実施例3で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料の細孔分布図。

【図4】実施例1で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料のX線回折パターン図。

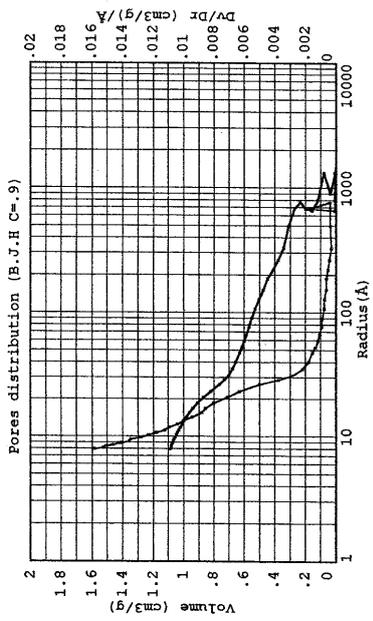
【図5】実施例2で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料のX線回折パターン図。

【図6】実施例3で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料のX線回折パターン図。

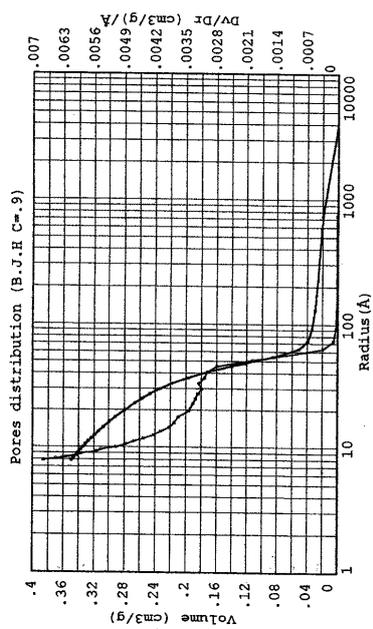
50

【図7】参考例1で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料のX線回折パターン図。
【図8】参考例1で得られた多孔質結晶性ジルコニア材料の細孔分布図。

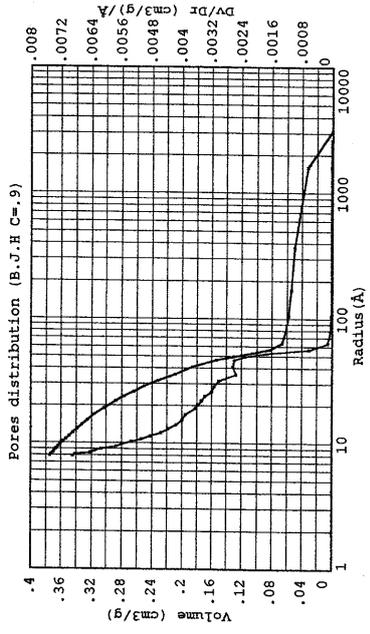
【図1】



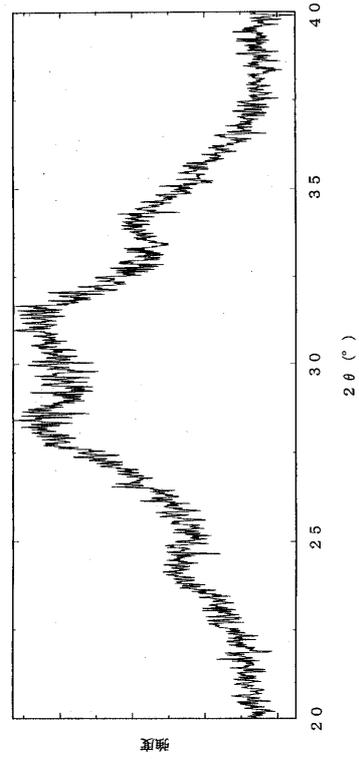
【図2】



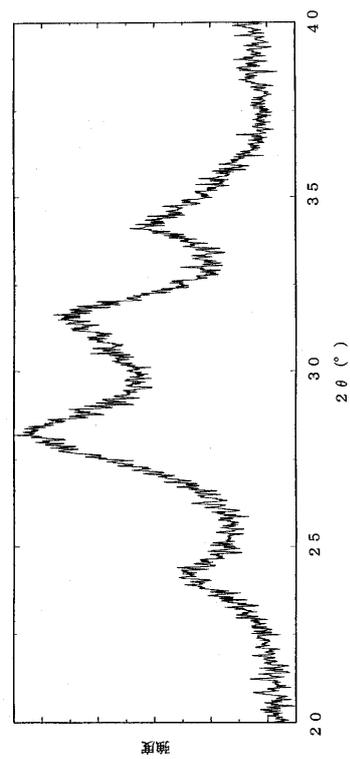
【 3 】



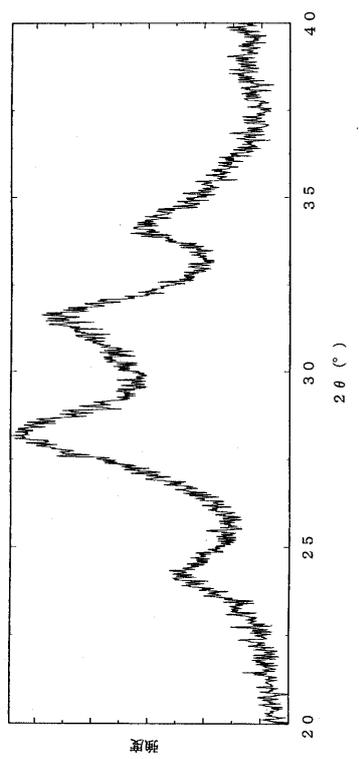
【 4 】



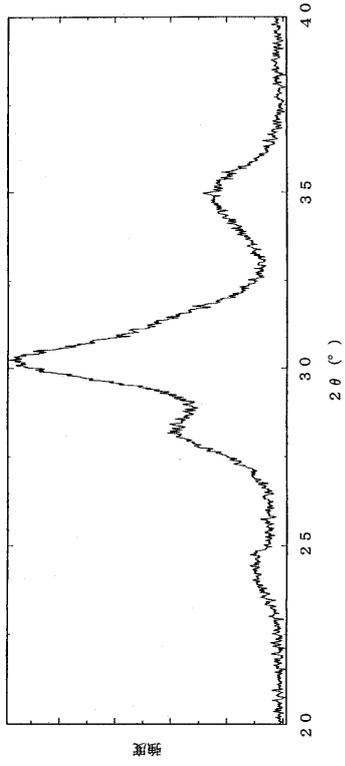
【 5 】



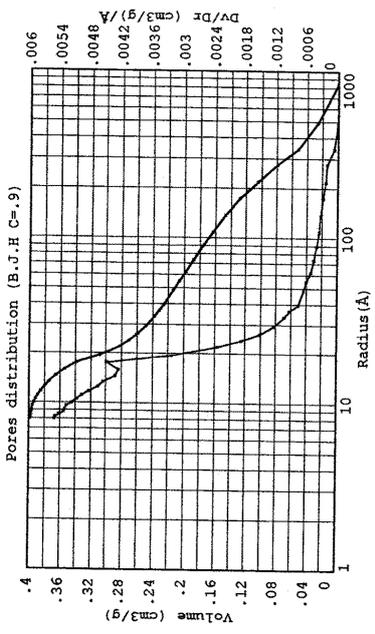
【 6 】



【 7 】



【 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 友国 敬三
東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開平03-050121(JP,A)
特開平01-294532(JP,A)
特開平01-153530(JP,A)
特開昭63-040725(JP,A)
特開昭61-083603(JP,A)
特表2001-519771(JP,A)
特開平03-202151(JP,A)
特開2001-353444(JP,A)
特表2004-522570(JP,A)
特開平03-170332(JP,A)
特開平10-212122(JP,A)
特表平05-501102(JP,A)
特表平09-503989(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G25/00-47/00, 49/10-99/00
B01J21/00-38/74