

明 細 書

発明の名称：

複合体および複合体の製造方法、ならびに触媒構造体

技術分野

[0001] 本開示は、複合体および複合体の製造方法、ならびに触媒構造体に関する。

背景技術

[0002] ゼオライトを用いた技術が様々な分野にわたって検討されている。

[0003] 原油の重質化に伴い、重質油を直脱装置、間脱装置などの水素化脱硫装置にて水素化脱硫処理して得られる脱硫重油、脱硫重質軽油などを更に分解して、脱硫ナフサ、脱硫灯油、脱硫軽油などを増産する水素化分解処理では、ゼオライトと多孔性無機酸化物とを特定の割合で含む水素化分解触媒が提案されている。

[0004] また、特許文献1には、自動車排ガスなどの排ガス浄化用のハニカム構造体が記載されている。特許文献1のハニカム構造体は、ゼオライトおよび無機バインダーを含み、長手方向に沿って、第1の端面から第2の端面に延伸する複数のセルがセル壁によって区画された柱状のハニカムユニットを複数個、接着層を介して接合することにより構成されている。

[0005] 上記のような触媒は、アルミナなどのバインダーにゼオライトなどを混練されて所定の形状に成型させてなる成型体触媒や、不活性な金属や金属酸化物などの支持体の表面にゼオライトなどを付着させてなる構造体触媒などの形態で活用される。

[0006] しかしながら、このような触媒は、高温反応、特に H_2O を添加あるいは生成する反応において、大きな密度変化を引き起こす。触媒が密度変化を引き起こすと、触媒の体積が変化するため、例えば、成型体触媒では亀裂が入る、構造体触媒ではゼオライトが支持体から剥離する、などの問題を生じることがある。このように、成型体触媒および構造体触媒では、構造を維持する

ことが困難であるため、長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を実施することは容易ではない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2011-56328号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本開示の目的は、高温下における密度変化を抑制し、長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を行うことができる、複合体およびその製造方法、ならびに複合体を用いてなる触媒構造体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] [1] 結晶性 SiO_2 化合物を含む、多孔質構造の骨格体と、前記骨格体に内在する、金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む微粒子とを備える複合体。

[2] 前記結晶性 SiO_2 化合物は、クリストバライト、トリジマイト、石英、スティショバイト、およびコーサイトからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、上記[1]に記載の複合体。

[3] 前記骨格体における前記結晶性 SiO_2 化合物の存在比が40%以上である、上記[1]または[2]に記載の複合体。

[4] 前記微粒子の平均粒径が0.08nm以上50.00nm以下である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の複合体。

[5] 前記金属酸化物微粒子の平均粒径は0.10nm以上50.00nm以下である、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の複合体。

[6] 前記金属微粒子の平均粒径は0.08nm以上30.00nm以下である、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の複合体。

[7] フィッシャー・トロプシュ合成、水蒸気改質、ドライ改質、部分酸化改質、メタノール改質、メタノール合成、水素化分解、接触分解、水素化

脱硫、アンモニア分解、アンモニア合成、COシフト反応、逆シフト反応、排ガス浄化、流動接触分解、 N_2O 分解、CO処理、NO分解、揮発性有機物質合成、揮発性有機物質除去、 NO_x 還元、アルカンの脱水素化、オレフィン合成または芳香族合成に用いられる上記〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の複合体。

〔8〕 上記〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の複合体を用いてなる触媒構造体。

〔9〕 金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む微粒子が SiO_2 系骨格体に内包された構造を有する前駆体材料を、 H_2O が存在する高温雰囲気下で熱処理する、複合体の製造方法。

〔10〕 前記 SiO_2 系骨格体は、ゼオライトである、上記〔9〕に記載の複合体の製造方法。

発明の効果

〔0010〕 本開示によれば、高温下における密度変化を抑制し、長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を行うことができる、複合体およびその製造方法、ならびに複合体を用いてなる触媒構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0011〕 〔図1〕図1は、比較例1の複合体を用いて得られたペレットの触媒活性試験後の画像である。

発明を実施するための形態

〔0012〕 以下、実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

〔0013〕 本発明者らは、高温反応などで大きな密度変化を引き起こす原因は、結晶構造が変化する相変化であることに着目した。そして、本発明者らは、複合体を構成する骨格体に含まれる成分について検討し、高温下でも安定である結晶性 SiO_2 化合物にすることで、高温下における密度変化を伴う骨格体の結晶構造の変化を制御し、長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を行うことを見出し、かかる知見に基づき本開示を完成させるに至った。

〔0014〕 〔複合体の構成〕

実施形態の複合体は、結晶性 SiO_2 化合物を含む、多孔質構造の骨格体と、骨格体に内在する、金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む微粒子とを備える。

[0015] 複合体を構成する骨格体は、1種以上の結晶性 SiO_2 化合物を含み、多孔質構造を有する。骨格体に含まれる結晶性 SiO_2 化合物は、ゼオライトではない。すなわち、結晶性 SiO_2 化合物には、ゼオライトが含まれない。

[0016] 複合体には、1つ以上の微粒子が含まれている。微粒子は、金属酸化物微粒子または金属微粒子を含み、骨格体に内在する。また、微粒子は、一次粒子である場合と、一次粒子が凝集して形成した二次粒子である場合とがある。

[0017] 微粒子は、単独で、または骨格体と協働することで、一又は複数の機能を発揮する。このような機能の例としては、触媒機能、発光機能、蛍光機能、吸光機能、識別機能などが挙げられる。微粒子は、例えば触媒機能を有する触媒物質であることが好ましい。微粒子が触媒物質であるとき、骨格体は、触媒物質を担持する担体である。

[0018] 複合体の触媒機能に係る具体的な用途としては、フィッシャー・トロプシュ合成、水蒸気改質、ドライ改質（ドライリフォーミング）、部分酸化改質、メタノール改質、メタノール合成、水素化分解、接触分解、水素化脱硫、アンモニア分解、アンモニア合成、COシフト反応、逆シフト反応、排ガス浄化、流動接触分解、 N_2O 分解、CO処理、NO分解、揮発性有機物質合成、揮発性有機物質除去、 NO_x 還元、アルカンの脱水素化、オレフィン合成、芳香族合成などが挙げられる。

[0019] 骨格体は、多孔質構造を有することから、貫通孔や有底孔を含む多数の細孔を備える。骨格体に内在する複数の微粒子は、1つ以上の細孔を介して、骨格体の外部と連通している。

[0020] 骨格体を構成する結晶性 SiO_2 化合物は、多孔質構造を有する。複数の微粒子は、結晶性 SiO_2 化合物に内在する。結晶性 SiO_2 化合物は、シリカライトをはじめとするゼオライトや、アモルファスシリカとは異なる SiO_2

の結晶構造（結晶相）を有する。そのため、複合体を高温反応、特に H_2O を添加あるいは生成する反応に曝されても、当該反応に起因する、結晶性 SiO_2 化合物の密度変化が低減されるもしくは結晶性 SiO_2 化合物の密度変化が生じないことから、骨格体の結晶構造の変化に起因する骨格体の密度変化を抑制できる。

- [0021] そのため、複合体を成形体触媒に適用した場合には、成形体触媒の亀裂などを抑制でき、複合体を構造体触媒に適用した場合には、支持体からの剥離などを抑制でき、長期間に亘って構造を安定して維持できる。その結果、複合体を工業的に使用しても、長期間に亘って、強度を保ちながら、反応系内の反応管の閉塞を抑制できるため、複合体は長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を行うことができる。
- [0022] 高温などの環境下における密度変化を低減する観点から、結晶性 SiO_2 化合物は、クリストバライト、トリジマイト、石英、スティショバイト、およびコーサイトからなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることが好ましく、クリストバライト、トリジマイト、および石英からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることがより好ましく、クリストバライトであることがさらに好ましい。このような化合物は、高温などの環境下でも構造的に安定である。
- [0023] また、骨格体における結晶性 SiO_2 化合物の存在比は、40%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましく、95%以上であることがさらに好ましい。結晶性 SiO_2 化合物の存在比が高くなるにしたがい、高温などの環境下でも構造的に安定になる。
- [0024] また、骨格体には、結晶性 SiO_2 化合物の他に、ゼオライト型化合物などの成分が含まれてもよい。
- [0025] ゼオライト型化合物は、多孔質構造であり、分子篩能を有する。複数の微粒子は、ゼオライト型化合物に内在してもよい。ゼオライト型化合物は、複数の孔が形成されることにより、互いに連通する通路を有する。微粒子は、ゼオライト型化合物の通路に存在してもよく、好ましくはゼオライト型化合

物の少なくとも通路に保持されている。

[0026] このような構成により、ゼオライト型化合物内での微粒子の移動が規制され、微粒子同士の凝集が有効に防止される。その結果、微粒子としての有効表面積の減少を効果的に抑制することができ、微粒子の機能は長期にわたって持続される。すなわち、微粒子の凝集による機能の低下を抑制でき、複合体の長寿命化を図ることができる。また、複合体の長寿命化により、複合体の交換頻度を低減でき、使用済みの複合体の廃棄量を大幅に低減することができ、省資源化を図ることができる。

[0027] ゼオライト型化合物としては、例えば、ゼオライト（アルミノケイ酸塩）、陽イオン交換ゼオライト、シリカライト等のケイ酸塩化合物、アルミノホウ酸塩、アルミノヒ酸塩、ゲルマニウム酸塩等のゼオライト類縁化合物、リン酸モリブデン等のリン酸塩系ゼオライト類似物質などが挙げられる。中でも、ゼオライト型化合物はケイ酸塩化合物であることが好ましい。

[0028] ゼオライト型化合物の骨格構造は、F A U型（Y型またはX型）、M T W型、M F I型（Z S M-5）、F E R型（フェリエライト）、L T A型（A型）、M W W型（M C M-22）、M O R型（モルデナイト）、L T L型（L型）、B E A型（ベータ型）などの中から選択され、好ましくはM F I型であり、より好ましくはZ S M-5である。ゼオライト型化合物には、各骨格構造に応じた孔径を有する孔が複数形成されており、例えばM F I型の最大孔径は0.636 nm（6.36 Å）、平均孔径0.560 nm（5.60 Å）である。

[0029] 結晶性S i O₂化合物の存在比は、以下の条件でX R D（X線回折法）で測定することができる。以下はクリストバライトの存在比を算出する場合の例である。

- ・測定条件：装置はD 8 A D V A N C E（B r u k e r製）、光源はX線（ターゲット：C u）、検出器はL Y N X E Y E／S S D 1 6 0検出器（1次元半導体）を用いて、反射法により測定する。

- ・クリストバライトのピーク：22°付近のピーク

- ・ MF I 型ゼオライトのピーク： 8° 付近のピーク
- ・ 結晶性 SiO_2 化合物の存在比 = (結晶性 SiO_2 化合物のピーク高さ) / (結晶性 SiO_2 化合物のピーク高さ + MF I ゼオライトのピーク高さ) $\times 100$

[0030] 結晶性 SiO_2 化合物のピークが他物質のピークと被る場合は、結晶性 SiO_2 化合物のピーク角度は、上記ピーク角度ではなく、結晶性 SiO_2 化合物固有のピーク角度を選択すれば良い。選択するピークは、他の結晶性物質由来のピークから分離可能で、高いピークを用いることが好ましい。

したがって、上記のピークは一例であり、各結晶性物質に帰属されるピークを用い、周知の方法でピーク高さを算出し、その比から存在比を求めることができる。

[0031] 通常、複合体を、流体（例えば、重質油や、 NO_x 等の改質ガスなど）の中で用いる場合、流体から外力を受ける可能性がある。この場合、微粒子が骨格体の外表面のみに付着状態で保持されていると、流体からの外力の影響で骨格体の外表面から微粒子が離脱しやすいという問題がある。これに対し、実施形態の複合体では、微粒子は、骨格体に内在する、すなわち結晶性 SiO_2 化合物に内在し、且つ／又はゼオライト型化合物の少なくとも通路に存在している。そのため、複合体が流体による外力の影響を受けたとしても、微粒子は骨格体から離脱しにくい。さらに、複合体が流体内にある場合、流体は、結晶性 SiO_2 化合物では細孔から内部に流入し、ゼオライト型化合物では孔から通路に流入するため、結晶性 SiO_2 化合物の細孔内およびゼオライト型化合物の通路内を流れる流体の速さは、流路抵抗（摩擦力）により、複合体の外表面を流れる流体の速さに比べて、遅くなると考えられる。このような流路抵抗の影響により、骨格体に内在している微粒子が流体から受ける圧力は、骨格体の外表面に存在している微粒子が流体から受ける圧力に比べて低くなる。そのため、骨格体に内在する微粒子が離脱することを効果的に抑制でき、微粒子の機能を長期的に安定して維持することが可能となる。

[0032] 骨格体に内在する微粒子が離脱することを抑制する観点から、微粒子が骨

格体の平均細孔径より大きな平均粒径を有することが好ましい。なかでも、骨格体は、0.05 nm以上25.00 nm以下の平均細孔径を有することが好ましい。また、微粒子の平均粒径は、0.08 nm以上50.00 nm以下であることが好ましい。

[0033] また、ゼオライト型化合物の通路は、ゼオライト型化合物の骨格構造によって画定される一次元孔、二次元孔および三次元孔のうちのいずれかと、上記一次元孔、上記二次元孔および上記三次元孔のうちのいずれとも異なる拡張部とを有していることが好ましい。ここでいう一次元孔とは、一次元チャンネルを形成しているトンネル型またはケージ型の孔、もしくは複数の一次元チャンネルを形成しているトンネル型またはケージ型の複数の孔（複数の一次元チャンネル）を指す。また、二次元孔とは、複数の一次元チャンネルが二次元的に連結された二次元チャンネルを指し、三次元孔とは、複数の一次元チャンネルが三次元的に連結された三次元チャンネルを指す。

[0034] より詳細には、ゼオライト型化合物の一次元孔、二次元孔、および三次元孔とは、Database of Zeolite Structuresで公表されている各種ゼオライトに固有の孔構造を指す。ゼオライト型化合物の拡張部とは、これに公表されていない孔構造を指す。

[0035] 微粒子の平均粒径がゼオライト型化合物により画定される一次元孔、二次元孔および三次元孔の平均細孔径よりも大きいことが好ましい。また、微粒子は、少なくとも拡張部に存在していることが好ましく、微粒子が少なくとも拡張部に包接されていることがより好ましい。

[0036] これにより、微粒子の骨格体内での移動がさらに規制され、微粒子の離脱や、微粒子同士の凝集をさらに有効に防止することができる。拡張部への微粒子の包接とは、微粒子がゼオライト型化合物に内包されている状態を指す。このとき、微粒子とゼオライト型化合物とは、必ずしも直接的に互いが接触している必要はなく、微粒子とゼオライト型化合物との間に他の物質（例えば、界面活性剤など）が介在した状態で、微粒子がゼオライト型化合物に間接的に保持されていてもよい。

- [0037] また、ゼオライト型化合物に内在する微粒子は、その一部が拡径部の外側にはみ出した状態で通路に存在していてもよい。また、微粒子は、拡径部以外の通路の部分（例えば通路の内壁部分）に部分的に埋設され、または固着などによって保持されていてもよい。
- [0038] また、ゼオライト型化合物の拡径部は、上記一次元孔、上記二次元孔および上記三次元孔のうちのいずれかを構成する複数の孔同士を連通しているのが好ましい。これにより、ゼオライト型化合物の内部に、一次元孔、二次元孔または三次元孔とは異なる別途の通路が設けられるので、微粒子の機能をより発揮させることができる。
- [0039] また、通路は、ゼオライト型化合物の内部に、分岐部または合流部を含んで三次元的に形成されており、拡径部は、通路の上記分岐部または合流部に設けられるのが好ましい。
- [0040] ゼオライト型化合物に形成された通路の平均内径は、上記一次元孔、二次元孔および三次元孔のうちのいずれかを構成する孔の短径および長径の平均値から算出され、例えば0.1 nm以上25.0 nm以下であり、好ましくは0.5 nm以上5.0 nm以下である。また、ゼオライト型化合物の拡径部の内径は、例えば0.5 nm以上50.0 nm以下であり、好ましくは1.1 nm以上40.0 nm以下、より好ましくは1.1 nm以上3.3 nm以下である。拡径部の内径は、例えば後述する前駆体材料（A）の細孔径、および包接される微粒子の平均粒径に依存する。拡径部の内径は、微粒子を包接し得る大きさである。
- [0041] また、微粒子の平均粒径は、好ましくは通路の平均内径よりも大きく、かつ、拡径部の内径以下である。このような微粒子は、通路内では、好適には拡径部に包接されており、ゼオライト型化合物内での移動がさらに規制される。そのため、微粒子が流体から外力を受けた場合であっても、ゼオライト型化合物内での微粒子の移動がさらに抑制され、通路に分散配置された拡径部のそれぞれに包接された微粒子同士が接触するのを有効に防止することができる。

[0042] また、骨格体に内在する微粒子が金属酸化物微粒子である場合には、金属酸化物微粒子の平均粒径は、一次粒子および二次粒子のいずれの場合も、好ましくは、0.10 nm以上50.00 nm以下、0.10 nm以上30.00 nm未満、0.50 nm以上14.00 nm以下、1.00 nm以上12.00 nm以下である。また、ゼオライト型化合物の通路の平均内径に対する金属酸化物微粒子の平均粒径の割合は、好ましくは0.06以上500.00以下であり、より好ましくは0.10以上36.00以下であり、さらに好ましくは1.10以上36.00以下であり、特に好ましくは1.70以上4.50以下である。

[0043] また、金属酸化物微粒子の金属元素（M）は、複合体に対して0.5質量%以上2.5質量%以下で含有されているのが好ましく、複合体に対して0.5質量%以上1.5質量%以下で含有されているのがより好ましい。例えば、金属元素（M）がCoである場合、Co元素の含有量（質量%）は、 $\{ (Co \text{ 元素の質量}) / (複合体の全元素の質量) \} \times 100$ で表される。

[0044] 上記金属酸化物微粒子は、金属酸化物で構成されていればよく、例えば、単一の金属酸化物で構成されていてもよく、あるいは2種以上の金属酸化物の混合物で構成されていてもよい。なお、本明細書において、金属酸化物微粒子を構成する（材質としての）「金属酸化物」は、1種の金属元素（M）を含む酸化物と、2種以上の金属元素（M）を含む複合酸化物とを含む意味であり、1種以上の金属元素（M）を含む酸化物の総称である。

[0045] このような金属酸化物としては、例えば酸化コバルト（ CoO_x ）、酸化ニッケル（ NiO_x ）、酸化鉄（ FeO_x ）、酸化銅（ CuO_x ）、酸化銀（ AgO_x ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_x ）、酸化セリウム（ CeO_x ）、酸化アルミニウム（ AlO_x ）、酸化ニオブ（ NbO_x ）、酸化チタン（ TiO_x ）、酸化ビスマス（ BiO_x ）、酸化モリブデン（ MoO_x ）、酸化バナジウム（ VO_x ）、酸化クロム（ CrO_x ）、酸化マグネシウム（ MgO ）、酸化カルシウム（ CaO ）、酸化ガリウム（ GaO_x ）などが挙げられ、上記のいずれか1種以上を主成分とすることが好ましい。

[0046] また、骨格体に内在する微粒子が金属微粒子である場合には、金属微粒子の平均粒径は、一次粒子および二次粒子のいずれの場合も、好ましくは、0.08 nm以上30.00 nm以下、0.08 nm以上25.00 nm未満、0.40 nm以上11.00 nm以下、0.80 nm以上11.20 nm以下である。また、ゼオライト型化合物の通路の平均内径に対する金属微粒子の平均粒径の割合は、好ましくは0.05以上300.00以下であり、より好ましくは0.10以上30.00以下であり、さらに好ましくは1.10以上30.00以下であり、特に好ましくは1.40以上3.60以下である。

[0047] また、金属微粒子の金属元素(M)は、複合体に対して0.5質量%以上2.5質量%以下で含有されているのが好ましく、複合体に対して0.5質量%以上1.5質量%以下で含有されているのがより好ましい。

[0048] 上記金属微粒子は、酸化されていない金属で構成されていればよく、例えば、単一の金属で構成されていてもよく、あるいは2種以上の金属の混合物で構成されていてもよい。なお、本明細書において、金属微粒子を構成する(材質としての)「金属」は、1種の金属元素(M)を含む単体金属と、2種以上の金属元素(M)を含む金属合金とを含む意味であり、1種以上の金属元素を含む金属の総称である。

[0049] このような金属としては、例えば白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、セリウム(Ce)、銅(Cu)、銀(Ag)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、ガリウム(Ga)などが挙げられ、上記のいずれか1種以上を主成分とすることが好ましい。

[0050] また、微粒子は、耐久性の観点では、金属酸化物微粒子であることが好ましい。

[0051] [複合体の機能]

複合体は、骨格体に内在する微粒子が流体と接触することにより、微粒子

に応じた機能を発揮する。具体的には、複合体の外表面に接触した流体は、外表面に形成された孔から骨格体の内部に流入し、骨格体の内部を移動し、外表面に形成された他の孔から骨格体の外部へ出る。流体が骨格体内を移動する経路において、微粒子と接触することによって、微粒子の機能に応じた反応（例えば、触媒反応）が生じる。また、骨格体が多孔質構造であることにより、複合体は分子篩能を有する。

[0052] まず、複合体の分子篩能について、流体がベンゼン、プロピレンおよびメシチレンを含む液体である場合を例として説明する。孔や細孔の大きさ以下のサイズを有する分子で構成される化合物（例えば、ベンゼン、プロピレン）は、骨格体内に浸入することができる。一方、孔や細孔の大きさを超えるサイズを有する分子で構成される化合物（例えば、メシチレン）は、骨格体内へ浸入することができない。このように、流体が複数種類の化合物を含んでいる場合に、骨格体内に浸入することができない化合物の反応は規制され、骨格体内に浸入することができる化合物を反応させることができる。

[0053] 反応によって骨格体内で生成した化合物のうち、孔や細孔の大きさ以下のサイズを有する分子で構成される化合物のみが骨格体の外部へ出ることができ、反応生成物として得られる。一方、孔や細孔から骨格体の外部へ出ることができない化合物は、骨格体の外部へ出ることができるサイズの分子で構成される化合物に変換させれば、骨格体の外部へ出ることができる。このように、複合体を用いることにより、特定の反応生成物を選択的に得ることができる。

[0054] また、ゼオライト型化合物では、好適には通路の拡張部に微粒子が包接されている。微粒子の平均粒径が、ゼオライト型化合物の通路の平均内径よりも大きく、拡張部の内径よりも小さい場合には、微粒子と拡張部との間に小通路が形成される。小通路に浸入した流体は、微粒子と接触する。微粒子は、拡張部に包接されているため、ゼオライト型化合物内での移動が制限されている。これにより、骨格体のゼオライト型化合物内における微粒子同士の凝集が防止される。その結果、微粒子と流体との大きな接触面積を安定して

維持することができる。

[0055] 次に、微粒子が触媒機能を有する場合について説明する。一例として、微粒子が酸化鉄 (FeO_x) 微粒子であり、複合体の骨格体内に、重質油であるドデシルベンゼンを浸入させた場合について説明する。骨格体内にドデシルベンゼンが浸入すると、ドデシルベンゼンが、酸化分解反応によって種々のアルコールおよびケトンに分解される。さらに、分解物の1つであるケトン（ここではアセトフェノン）から、軽質油であるベンゼンが生成される。これは、酸化鉄微粒子が酸化分解反応における触媒として機能することを意味する。このように、複合体を用いることにより、重質油を軽質油に変換することができる。従来、重質油を軽質油に変換するためには、水素を用いた水素化分解処理が行われていた。これに対して、複合体を用いれば、水素が不要となる。そのため、水素の供給が難しい地域においても重質油を軽質油に変換するために利用することができる。また、水素が不要となることで、低コスト化を実現でき、これまで十分に利用することができなかった重質油の利用が促進されることが期待できる。

[0056] また、複合体を触媒として使用するとき、複合体は粉体の形態で使用してもよいが、複合体を用いてなる触媒構造体の形態で使用する方が好ましい。触媒構造体は、所定量の複合体を所定の型で成型させてなる成型体でもよいし、所定量の複合体を支持体の表面に付着させてなるものでもよい。このとき、触媒構造体には、複合体に加えて、各種の添加物が含まれてもよい。

[0057] [複合体の製造方法]

次に、実施形態の複合体の製造方法について説明する。実施形態の複合体の製造方法は、金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む微粒子が SiO_2 系骨格体に内包された構造を有する前駆体材料を、 H_2O が存在する高温雰囲気下で熱処理する。この前駆体材料は、後述の前駆体材料 (D) である。実施形態の複合体の製造方法で製造される複合体は、上記実施形態の複合体である。

[0058] (ステップ S 1 : 準備工程)

先ず、結晶性 SiO_2 化合物を含む多孔質構造の骨格体を得るための前駆体材料（A）を準備する。前駆体材料（A）は、好ましくは規則性メソ細孔物質であり、複合体の骨格体を構成する結晶性 SiO_2 化合物の種類に応じて適宜選択できる。

[0059] 規則性メソ細孔物質は、細孔径 1 nm 以上 50 nm 以下の細孔が1次元、2次元または3次元に均一な大きさかつ規則的に発達した Si-O 骨格からなる化合物であることが好ましい。このような規則性メソ細孔物質は、合成条件によって様々な合成物として得られるが、合成物の具体例としては、例えば SBA-1 、 SBA-15 、 SBA-16 、 KIT-6 、 FSM-16 、 MCM-41 などが挙げられ、中でも MCM-41 が好ましい。なお、 SBA-1 の細孔径は 10 nm 以上 30 nm 以下、 SBA-15 の細孔径は 6 nm 以上 10 nm 以下、 SBA-16 の細孔径は 6 nm 、 KIT-6 の細孔径は 9 nm 、 FSM-16 の細孔径は 3 nm 以上 5 nm 以下、 MCM-41 の細孔径は 1 nm 以上 10 nm 以下である。また、このような規則性メソ細孔物質としては、例えばメソポーラスシリカ、メソポーラスアルミノシリケート、メソポーラスメタロシリケートなどが挙げられる。

[0060] 前駆体材料（A）は、市販品および合成品のいずれであってもよい。前駆体材料（A）を合成する場合には、公知の規則性メソ細孔物質の合成方法により行うことができる。例えば、前駆体材料（A）の構成元素を含有する原料と、前駆体材料（A）の構造を規定するための鋳型剤とを含む混合溶液を調製し、必要に応じて pH を調整して、水熱処理（水熱合成）を行う。その後、水熱処理により得られた沈殿物（生成物）を回収（例えば、ろ別）し、必要に応じて洗浄および乾燥し、さらに焼成することで、粉末状の規則性メソ細孔物質である前駆体材料（A）が得られる。ここで、混合溶液の溶媒としては、例えば水、またはアルコールなどの有機溶媒、もしくはこれらの混合溶媒などを用いることができる。また、原料は、骨格体の種類に応じて選択されるが、例えばテトラエトキシシラン（ TEOS ）などのシリカ剤、フュームドシリカ、石英砂などが挙げられる。また、鋳型剤としては、各種界

面活性剤、ブロックコポリマーなどを用いることができ、規則性メソ細孔物質の合成物の種類に応じて選択することが好ましく、例えばMCM-41を作製する場合にはヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドなどの界面活性剤が好適である。水熱処理は、例えば、密閉容器内で、80℃以上800℃以下、5時間以上240時間以内、101kPa超2000kPa以下の処理条件で行うことができる。焼成処理は、例えば、空気中で、350℃以上850℃以下、2時間以上30時間以内の処理条件で行うことができる。

[0061] (ステップS2：含浸工程)

次に、準備した前駆体材料(A)に、金属含有溶液を含浸させ、前駆体材料(B)を得る。

[0062] 金属含有溶液は、複合体の金属酸化物微粒子または金属微粒子を構成する金属元素(M)に対応する金属成分(例えば、金属イオン)を含有する溶液であればよく、例えば、溶媒に、金属元素(M)を含有する金属塩を溶解させることにより調製できる。このような金属塩としては、例えば、塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、硝酸塩などの金属塩が挙げられ、中でも硝酸塩が好ましい。溶媒としては、例えば水、またはアルコールなどの有機溶媒、もしくはこれらの混合溶媒などを用いることができる。

[0063] 前駆体材料(A)に金属含有溶液を含浸させる方法は、特に限定されないが、例えば、後述する焼成工程の前に、粉末状の前駆体材料(A)を攪拌しながら、金属含有溶液を複数回に分けて少量ずつ添加することが好ましい。また、前駆体材料(A)の細孔内部に金属含有溶液がより浸入し易くなる観点から、前駆体材料(A)に、金属含有溶液を添加する前に予め、添加剤として界面活性剤を添加しておくことが好ましい。このような添加剤は、前駆体材料(A)の外表面を被覆する働きがあり、その後に添加される金属含有溶液が前駆体材料(A)の外表面に付着することを抑制し、金属含有溶液が前駆体材料(A)の細孔内部により浸入し易くなると考えられる。

[0064] このような添加剤としては、例えばポリオキシエチレンオレイルエーテル

、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどの非イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、分子サイズが大きく前駆体材料（A）の細孔内部には浸入できないため、細孔の内部に付着することは無く、金属含有溶液が細孔内部に浸入することを妨げないと考えられる。非イオン性界面活性剤の添加方法としては、例えば、後述する焼成工程の前に、非イオン性界面活性剤を、前駆体材料（A）に対して50質量%以上500質量%以下添加するのが好ましい。非イオン性界面活性剤の前駆体材料（A）に対する添加量が50質量%未満であると上記の抑制作用が発現し難く、非イオン性界面活性剤を前駆体材料（A）に対して500質量%よりも多く添加すると粘度が上がりすぎるので好ましくない。よって、非イオン性界面活性剤の前駆体材料（A）に対する添加量を上記範囲内の値とすることが好ましい。

[0065] また、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量は、前駆体材料（A）に含浸させる金属含有溶液中の金属元素（M）の量（すなわち、前駆体材料（B）に内在させる金属元素（M）の量）を考慮して、適宜調整することが好ましい。例えば、後述する焼成工程の前に、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量を、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液に含まれる金属元素（M）に対する、前駆体材料（A）を構成するケイ素（Si）の比（原子数比Si/M）に換算して、10以上1000以下となるように調整することが好ましく、50以上200以下となるように調整することがより好ましい。例えば、前駆体材料（A）に金属含有溶液を添加する前に、添加剤として界面活性剤を前駆体材料（A）に添加した場合、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量を、原子数比Si/Mに換算して50以上200以下とすることで、金属酸化物微粒子または金属微粒子の金属元素（M）を、複合体に対して0.5質量%以上2.5質量%以下で含有させることができる。前駆体材料（B）の状態、その細孔内部に存在する金属元素（M）の量は、金属含有溶液の金属濃度や、上記添加剤の有無、その他温度や圧力などの諸条件が同じであれば、前駆体材料（A）に添加

する金属含有溶液の添加量に概ね比例する。また、前駆体材料（B）に内在する金属元素（M）の量は、複合体の骨格体に内在する金属酸化物微粒子または金属微粒子を構成する金属元素の量と比例関係にある。したがって、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量を上記範囲に制御することにより、前駆体材料（A）の細孔内部に金属含有溶液を十分に含浸させることができ、ひいては、複合体の骨格体に内在させる金属酸化物微粒子または金属微粒子の量を調整することができる。

[0066] 前駆体材料（A）に金属含有溶液を含浸させた後は、必要に応じて、洗浄処理を行ってもよい。洗浄溶液として、水、またはアルコールなどの有機溶媒、もしくはこれらの混合溶液を用いることができる。また、前駆体材料（A）に金属含有溶液を含浸させ、必要に応じて洗浄処理を行った後、さらに乾燥処理を施すことが好ましい。乾燥処理としては、一晩程度の自然乾燥や、150℃以下の高温乾燥が挙げられる。なお、金属含有溶液に含まれる水分や、洗浄溶液の水分が、前駆体材料（A）に多く残った状態で、後述の焼成処理を行うと、前駆体材料（A）の規則性メソ細孔物質としての骨格構造が壊れる恐れがあるので、十分に乾燥するのが好ましい。

[0067] （ステップS3：焼成工程）

次に、前駆体材料（A）に金属含有溶液が含浸された前駆体材料（B）を焼成して、前駆体材料（C）を得る。

[0068] 焼成処理は、例えば、空气中で、350℃以上850℃以下、2時間以上30時間以内の熱処理条件で行うことが好ましい。このような焼成処理により、規則性メソ細孔物質の孔内に含浸された金属成分が結晶成長して、孔内で金属酸化物微粒子が形成される。

[0069] （ステップS4：水熱処理工程）

次に、前駆体材料（C）と構造規定剤とを混合した混合溶液を調製し、前駆体材料（C）を水熱処理して、複数の金属酸化物微粒子を通路に内在する多孔質構造のSiO₂系骨格体である前駆体材料（D）を得る。

[0070] 構造規定剤は、SiO₂系骨格体の骨格構造を規定するための鋳型剤であり

、例えば界面活性剤を用いることができる。構造規定剤は、 SiO_2 系骨格体の骨格構造に応じて選択することが好ましく、例えばテトラメチルアンモニウムブロミド (TMABr)、テトラエチルアンモニウムブロミド (TEABr)、テトラプロピルアンモニウムブロミド (TPABr) などの界面活性剤が好適である。

[0071] 前駆体材料 (C) と構造規定剤との混合は、水熱処理工程時に行ってもよいし、水熱処理工程の前に行ってもよい。また、上記混合溶液の調製方法は、特に限定されず、前駆体材料 (C) と、構造規定剤と、溶媒とを同時に混合してもよいし、溶媒に前駆体材料 (C) と構造規定剤とをそれぞれ個々の溶液に分散させた状態にした後に、それぞれの分散溶液を混合してもよい。溶媒としては、例えば水、またはアルコールなどの有機溶媒、もしくはこれらの混合溶媒などを用いることができる。また、混合溶液は、水熱処理を行う前に、酸または塩基を用いて pH を調整しておくことが好ましい。

[0072] 水熱処理は、公知の方法で行うことができ、例えば、密閉容器内で、 80°C 以上 800°C 以下、5 時間以上 240 時間以内、 101 kPa 超 2000 kPa 以下の処理条件で行うことが好ましい。また、水熱処理は、塩基性雰囲気下で行われることが好ましい。

[0073] また、上記水熱処理工程において、前駆体材料 (C) と構造規定剤とを混合した混合溶液を調製して、前駆体材料 (C) を水熱処理しているが、これに限らず、前駆体材料 (C) と構造規定剤とを混合すること無く、前駆体材料 (C) を水熱処理してもよい。

[0074] 水熱処理後に得られる沈殿物である前駆体材料 (D) は、回収 (例えば、ろ別) 後、必要に応じて洗浄、乾燥および焼成することが好ましい。洗浄溶液としては、水、またはアルコールなどの有機溶媒、もしくはこれらの混合溶液を用いることができる。乾燥処理としては、一晚程度の自然乾燥や、 150°C 以下の高温乾燥が挙げられる。なお、沈殿物に水分が多く残った状態で、焼成処理を行うと、前駆体材料 (D) の骨格構造が壊れる恐れがあるので、十分に乾燥するのが好ましい。また、焼成処理は、例えば、空气中で、

350℃以上850℃以下、2時間以上30時間以内の処理条件で行うことができる。このような焼成処理により、前駆体材料(D)に付着していた構造規定剤が焼失する。また、前駆体材料(D)は、使用目的に応じて、回収後の沈殿物を焼成処理しなくてもよい。

[0075] (ステップS5:還元工程)

ステップS5は任意工程である。複数の金属酸化物微粒子を通路に内在する多孔質構造のSiO₂系骨格体である前駆体材料(D)を水素ガスなどの還元ガス雰囲気下で還元処理する。還元処理によって、金属酸化物微粒子が還元され、金属酸化物微粒子を構成する金属元素に対応する金属微粒子が形成される。こうして、複数の金属微粒子を通路に内在する多孔質構造のSiO₂系骨格体である前駆体材料(D)を得る。前駆体材料(D)は、多孔質構造のSiO₂系骨格体の細孔径よりも大きな平均粒子径を有する金属微粒子を内在していることが好ましい。前駆体材料(D)を得る方法は上記の方法に限定されない。

[0076] (ステップS6:熱処理工程)

次に、ステップS4で得られた、金属酸化物微粒子がSiO₂系骨格体に内包された構造を有する前駆体材料、またはステップS5で得られた、金属微粒子がSiO₂系骨格体に内包された構造を有する前駆体材料について、H₂Oが存在する高温雰囲気下で熱処理することで、複合体を得ることができる。

[0077] 前駆体材料(D)の熱処理としては、H₂Oが存在する高温雰囲気を容易に制御できる観点から、H₂Oが存在する雰囲気下において100℃以上1500℃以下で熱処理することが好ましく、そのなかでも、ドライリフォーミング処理、類似のリフォーミング反応系である部分酸化法による処理、スチームリフォーミング前処理、または100℃以上1500℃以下で加熱している前駆体材料(D)に対して所定の水分含有量を有するガス(窒素ガスなど)を24時間以上流通させる水蒸気処理であることが好ましい。

[0078] 多孔質構造のSiO₂系骨格体は、ゼオライトでもよいし、アモルファスシ

リカでもよい。

[0079] ステップS 6の上記熱処理によって、前駆体材料(D)における多孔質構造の SiO_2 系骨格体の一部または全部が結晶性 SiO_2 化合物へ相変化する。

[0080] ステップS 6で得られた複合体では、骨格体に内在する微粒子は、金属酸化物微粒子である。また、ステップS 6で得られた複合体を水素ガスなどの還元ガス雰囲気下で還元処理することで、金属微粒子を内在する骨格体を備える複合体を得ることができる。この還元処理によって、骨格体に内在していた金属酸化物微粒子が還元され、金属酸化物微粒子を構成する金属元素に対応する金属微粒子が形成される。

[0081] [複合体の変形例]

上記では、複合体が骨格体に内在する微粒子(以下、内在微粒子ともいう)を備える例を説明しているが、複合体は骨格体の外表面に保持された少なくとも1つの微粒子(以下、外側微粒子ともいう)を更に備えていてもよい。外側微粒子は、金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む。

[0082] 外側微粒子は、一または複数の機能を発揮する物質である。外側微粒子が有する機能は、内在微粒子が有する機能と同一であってもよいし、異なってもよい。外側微粒子が有する機能の具体例は、内在微粒子が有する機能と同様であり、なかでも触媒機能を有することが好ましく、このとき外側微粒子は触媒物質である。また、外側微粒子と内在微粒子の双方が同一の機能を有する物質である場合、外側微粒子の材料は、内在微粒子の材料と同一であってもよいし、異なってもよい。このような構成によれば、複合体に保持された微粒子の含有量を増大することができ、微粒子の機能発揮を更に促進することができる。

[0083] 以上説明した実施形態によれば、高温下でも安定である結晶性 SiO_2 化合物を骨格体の構成成分とすることで、高温下における密度変化を伴う骨格体の結晶構造の変化を制御できるため、複合体は長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を行うことができる。

[0084] 以上、実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本開示の概念および特許請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本開示の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0085] 次に、実施例および比較例について説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0086] (実施例 1)

[前駆体材料 (A) の合成]

シリカ剤 (テトラエトキシシラン (TEOS)、和光純薬工業株式会社製) と鑄型剤としての界面活性剤とを混合した混合水溶液を作製し、適宜 pH 調整を行い、密閉容器内で、100℃、100時間、水熱処理を行った。その後、生成した沈殿物をろ別し、水およびエタノールで洗浄し、さらに60℃、24時間、空气中で焼成してMCM-41である、前駆体材料 (A) を得た。なお、界面活性剤は、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) (和光純薬工業株式会社製) を使用した。

[0087] [前駆体材料 (B) および (C) の作製]

次に、Ni元素を含有する金属塩を水に溶解させて、金属含有水溶液を調製した。なお、金属塩は、NiO_x : 硝酸ニッケル (II) 六水和物 (和光純薬工業株式会社製) を用いた。次に、粉末状の前駆体材料 (A) に、金属含有水溶液を複数回に分けて少量ずつ添加し、105℃で12時間以上乾燥させて、前駆体材料 (B) を得た。

[0088] なお、金属含有水溶液を添加する前の前駆体材料 (A) に対して、添加剤としてのポリオキシエチレン (15) オレイルエーテル (NIKKOL BO-15V、日光ケミカルズ株式会社製) の水溶液を添加する前処理を行い、その後、上記のように金属含有水溶液を添加した。

[0089] また、前駆体材料 (A) に添加する金属含有水溶液の添加量は、該金属含有水溶液中に含まれる金属元素 (M) に対する、前駆体材料 (A) を構成するケイ素 (Si) の比 (原子数比 Si / M) に換算したときの数値が100

になるように調整した。

[0090] 次に、上記のようにして得られた金属含有水溶液を含浸させた前駆体材料（B）を、600℃、24時間、空气中で焼成して、前駆体材料（C）を得た。

[0091] [前駆体材料（D）の合成]

上記のようにして得られた前駆体材料（C）と構造規定剤であるテトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）（東京化成工業株式会社）とを混合して混合水溶液を作製し、密閉容器内で、pHを7.0に調整した後に150℃、72hの条件で、水熱処理を行った。その後、生成した沈殿物をろ別し、水洗し、100℃で12時間以上乾燥させ、さらに600℃、24時間、空气中で焼成して、MFI型ゼオライト構造をもつ骨格体と金属酸化物微粒子とを有する前駆体材料（D）を得た。

[0092] [複合体の合成]

続いて、固定床流通式反応器内に前駆体材料（D）0.2gを仕込み、水素ガス流通下、750℃、90分の還元処理を行った。続いて、表1に示すように、前駆体材料（D）を800℃に昇温し、前駆体材料（D）に対して水分含有量1%の窒素ガスを10ml/分で流通させ、90日間の水蒸気処理を行った。こうして、実施例1の複合体を得た。

[0093] （実施例2）

表1に示すように、前駆体材料（D）を800℃に昇温し、前駆体材料（D）に対して水分含有量6%の窒素ガスを10ml/分で流通させ、8日間の水蒸気処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして、実施例2の複合体を得た。

[0094] （実施例3）

表1に示すように、前駆体材料（D）を900℃に昇温し、前駆体材料（D）に対して水分含有量2%の窒素ガスを10ml/分で流通させ、7日間の水蒸気処理を行ったこと以外、実施例1と同様にして、実施例3の複合体を得た。

[0095] (比較例 1)

ルテニウム (Ru) 微粒子を含浸法により Silicalite-1 上に担持させた。Silicalite-1 に硝酸 Ru 溶液 (Ru 50 g/L : 田中貴金属株式会社) を用いて 2 wt % となるように担持させ、骨格体としての Silicalite-1 の外表面に、Ru 微粒子を付着させた複合体を得た。

[0096] [測定および評価]

上記実施例および比較例で得られた前駆体材料 (D) および複合体について、下記の測定および評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0097] [1] 前駆体材料 (D) の構造

ICP (誘導結合プラズマ) 発光分光分析装置および XRD 装置を用いて、前駆体材料 (D) の構造を解析した。その結果、前駆体材料 (D) は、酸化ニッケル微粒子を内包する MF I 型ゼオライトであり、酸化ニッケル微粒子の金属元素である Ni が前駆体材料 (D) に対して 1 wt % 含有していた。

[0098] [2] 触媒活性試験

複合体の触媒活性試験として、上記で合成した各複合体を用いてドライリフォーミング反応を行った。具体的には、表 1 に示すように、所定温度に加熱している複合体に対して、混合ガスを所定の流量および時間で流通させて、ドライリフォーミング反応を行った。生成ガスは、GC-TCD、GC-FID で定量分析を実施し、触媒活性試験の 1 日目と 7 日目における CO₂ 転化率 (%) を測定した。複合体の触媒活性の増減として、1 日目の CO₂ 転化率から 7 日目の CO₂ 転化率を差し引いた値を算出した。

[0099] [3] 複合体の構造

TEM を用いて、触媒活性試験前後の複合体を観察し、ニッケル微粒子またはルテニウム微粒子の平均粒径を測定した。また、XRD 装置を用いて、触媒活性試験前後の複合体の構造を解析し、複合体に含まれるクリストバライトの存在比を測定した。そして、触媒活性試験前後のクリストバライト存

在比の変化について、以下のランク付けを行った。

×：触媒活性試験前後のクリストバライト存在比の差が30%以上。

○：触媒活性試験前後のクリストバライト存在比の差が3%以上30%未満。

◎：触媒活性試験前後のクリストバライト存在比の差が3%未満。

[0100]

[表1]

	前駆体材料の熱処理条件			試験前の微粒子の 平均粒径	触媒活性試験（ドライリフォーミング）			試験後の微 粒子の平均 粒径	クリストバライト 存在比の差	1日目～7日目の 触媒活性の増減 (CO ₂ 転化率の変化)
	N ₂ ガス中の 水分含有量	加熱温度	加熱時間		混合ガスの流量	温度	時間			
実施例 1	1%	800℃	90日間	5.22nm	CH ₄ : CO ₂ =5: 5(m/min)	800℃	7日間	6.85nm	◎	- 1%
実施例 2	6%	800℃	8日間	6.77nm	CH ₄ : CO ₂ =5: 5(m/min)	800℃	7日間	7.71nm	○	0%
実施例 3	2%	900℃	7日間	3.14nm	CH ₄ : C ₂ H ₆ : CO ₂ : CO =3.5: 0.6: 5.3: 0.6	900℃	7日間	3.88nm	○	1%
比較例 1	-	-	-	19.3nm	CH ₄ : CO ₂ =5: 5(m/min)	800℃	7日間	21.5nm	×	0%

- [0101] 表 1 に示すように、実施例 1 ～ 3 では、結晶性 SiO_2 化合物であるクリストバライトを含む多孔質構造の骨格体の内部に微粒子が存在していたため、複合体が高温下に曝されてもクリストバライト存在比の変化が抑制された。これらの結果から、複合体を成形体触媒や構造体触媒に適用しても、高温下における密度変化を抑制し、長期間に亘って安定的かつ安全に所定の反応を行うことが可能であることが示唆された。一方、比較例 1 では、複合体の骨格体は結晶性 SiO_2 化合物を含有せず、結晶性 SiO_2 化合物ではないゼオライトの内部に微粒子が存在していた。その結果、複合体が高温下に曝されると、ゼオライトがクリストバライトに変化し、クリストバライト存在比が増大し大きな密度変化が生じた。
- [0102] 図 1 は、比較例 1 で合成した複合体の所定量を加圧成形して得られたペレットの触媒活性試験後の画像である。このように、結晶性 SiO_2 化合物ではないゼオライトの外周部に微粒子が存在していた比較例 1 のペレットは、一部で割れが発生した。

請求の範囲

- [請求項1] 結晶性 SiO_2 化合物を含む、多孔質構造の骨格体と、
前記骨格体に内在する、金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む微粒子と
を備える複合体。
- [請求項2] 前記結晶性 SiO_2 化合物は、クリストバライト、トリジマイト、石英、スティショバイト、およびコーサイトからなる群より選択される少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項3] 前記骨格体における前記結晶性 SiO_2 化合物の存在比が40%以上である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項4] 前記微粒子の平均粒径が0.08nm以上50.00nm以下である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項5] 前記金属酸化物微粒子の平均粒径は0.10nm以上50.00nm以下である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項6] 前記金属微粒子の平均粒径は0.08nm以上30.00nm以下である、請求項1に記載の複合体。
- [請求項7] フィッシャー・トロプシュ合成、水蒸気改質、ドライ改質、部分酸化改質、メタノール改質、メタノール合成、水素化分解、接触分解、水素化脱硫、アンモニア分解、アンモニア合成、COシフト反応、逆シフト反応、排ガス浄化、流動接触分解、 N_2O 分解、CO処理、 NO_x 還元、アルカンの脱水素化、オレフィン合成または芳香族合成に用いられる、請求項1に記載の複合体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の複合体を用いてなる触媒構造体。
- [請求項9] 金属酸化物微粒子または金属微粒子を含む微粒子が SiO_2 系骨格体に内包された構造を有する前駆体材料を、 H_2O が存在する高温雰囲気下で熱処理する、複合体の製造方法。

[請求項10] 前記 SiO_2 系骨格体は、ゼオライトである、請求項9に記載の複合体の製造方法。