

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月25日(25.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/016359 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/13 (2006.01) C01B 15/029 (2006.01)
B01J 27/135 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025067

(22) 国際出願日: 2017年7月10日(10.07.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-141392 2016年7月19日(19.07.2016) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州大学(KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).

(72) 発明者: 石原 達己 (ISHIHARA Tatsumi); 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 池田 英俊(IKEDA Hidetoshi); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 君塚 健一(KIMIZUKA Ken-ichi); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 奥田 典和(OKUDA Norikazu);

〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外 (TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町5-3-1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, RO, RS,

(54) Title: NOBLE METAL CATALYST FOR MANUFACTURING HYDROGEN PEROXIDE, AND METHOD FOR MANUFACTURING HYDROGEN PEROXIDE

(54) 発明の名称: 過酸化水素製造用貴金属触媒および過酸化水素の製造方法

(57) Abstract: Provided are a noble metal catalyst and a method for manufacturing hydrogen peroxide, with which it is possible to manufacture high-concentration hydrogen peroxide. A noble metal catalyst used in a method for directly reacting hydrogen and oxygen to obtain hydrogen peroxide, the noble metal catalyst containing palladium, gold, oxygen atoms, and bromine atoms, the oxygen atoms and the bromine atoms being present on the outermost surface of the noble metal catalyst; and a method for manufacturing hydrogen peroxide, the method including introducing air containing hydrogen and oxygen into a reaction medium, bringing the hydrogen and oxygen introduced in the reaction medium into contact with the noble metal catalyst under a pressure of 0.1 MPa or more to obtain hydrogen peroxide.

(57) 要約: 高濃度の過酸化水素を製造することができる貴金属触媒及び過酸化水素の製造方法を提供すること。水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を得る方法に用いる貴金属触媒であって、パラジウムと金と酸素原子と臭素原子とを含み、前記酸素原子及び臭素原子は貴金属触媒の最表面に存在する、貴金属触媒、ならびに反応媒体中に水素及び酸素を含む気体を導入することと、反応媒体中、導入された水素及び酸素と、上記の貴金属触媒とを0.1 MPa以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得ることを含む、過酸化水素の製造方法。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

過酸化水素製造用貴金属触媒および過酸化水素の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を得る方法に用いる貴金属触媒、及びそれを使用する過酸化水素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 過酸化水素は、酸化力を有し強力な漂白・殺菌作用を持つことから、紙、パルプ、繊維等の漂白剤、殺菌剤として利用されており、また、エポキシ化及びヒドロキシル化をはじめとする酸化反応に広範囲に用いられる重要な工業製品である。

[0003] 更に過酸化水素は、半導体産業において半導体基板等の表面の清浄に、銅、錫及び他の銅合金表面の化学的研磨に、及び電子回路の蝕刻等に用いられる。そして、過酸化水素は分解生成物が水と酸素であるため、グリーンケミストリーの観点から重要な位置付けがなされており、塩素系漂白剤の代替材料としても注目されている。

[0004] 従来、過酸化水素の製造法としてはアントラキノン法、電解法、イソプロピルアルコールの酸化による方法などが知られており、工業的には主にアントラキノン法が採用されている。しかし、アントラキノン法は、アントラキノンの水素添加、空気による酸化、水による生成した過酸化水素の抽出、更には精製、濃縮等といったように多段階からなる方法である。そのため当該方法は、設備投資が高くなること、エネルギーを多量に使用すること、およびアントラキノン溶解するための有機溶剤の大気への放出があることから、必ずしも理想的な過酸化水素の製造法とはいえない。

[0005] 上記の問題点を解決する方法として、反応媒体中で触媒を用いて、酸素と水素から直接的に過酸化水素を製造する方法がある。例えば、水と酸と非酸性の酸素含有有機化合物との存在下に液相で金属成分として金、白金又はパ

ラジウムを含有する固体触媒に対して水素と酸素を接触させて過酸化水素を製造する方法が提案されており、ある程度の過酸化水素が生成する事が知られている（特許文献1）。

[0006] 特許文献2は、反応媒体中で、水素と酸素から接触的に過酸化水素を製造する方法において、酸化物担体に担持された白金族金属触媒を用いる過酸化水素の製造方法を開示している。当該文献は、反応媒体については通常水が好適であり、生成する過酸化水素の分解抑制のために、塩酸水溶液、臭化水素酸水溶液、りん酸水溶液、硫酸水溶液など、特に塩酸水溶液、臭化水素酸水溶液を好適に用いることができることを報告している。また塩酸水溶液のかわりに塩化物イオン成分として塩化ナトリウム、塩化カリウム等と水素イオン成分である硫酸、りん酸等の混合水溶液の組み合わせも好適に採用することができる旨記載されている。さらには、臭化水素酸水溶液のかわりに臭化物イオン成分として臭化ナトリウム、臭化カリウム等と水素イオン成分である硫酸、りん酸等との混合水溶液の組み合わせも好適に採用することができる旨記載されている。

[0007] 特許文献3は、攪拌型反応器において水素及び酸素から直接過酸化水素水溶液を製造する方法であって、水素及び酸素を別々に小さな気泡形態で、無機酸を添加して予め酸性とし且つ水素及び酸素の導入量を一定のモル比とする方法を提案している。当該文献はまた、前記水性反応媒体は、過酸化水素に対する安定剤（例えば、ホスホネートまたはスズ）及び分解抑制剤（例えば、ハロゲン化物）を含み得ると記載している。さらに前記文献は、ハロゲン化物の内、臭化物が特に好ましい分解抑制剤であり、有利には遊離状態の臭素（ Br_2 ）との組み合わせで使用される旨記載している。

[0008] 特許文献4では直接合成法による有機過酸化水素溶液または有機過酸化水素水溶液の製造法であって、その際、水素および酸素を含有する非爆発性のガス状の混合物と液体反応媒体とを、貴金属触媒を含む混合物からなる固定床に導通させる製造法が開示されている。当該文献はまた、前記液体反応媒体が、強酸及びハロゲン化物を含有することを開示している。

[0009] 特許文献5は、水素と酸素からの、三相系における不均質触媒作用による過酸化水素の水溶液の直接合成方法であって、液体水相に粒体状態で懸濁されている固形不均質触媒の表面で直接反応し、該触媒は純粋パラジウム又はパラジウムと少なくとも1種の他の貴金属との組合せから選ばれる金属化合物からなる直接合成法を開示している。さらに当該文献は、この方法において前記金属化合物が二酸化ジルコニウム及び超酸性二酸化ジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の化合物を含む担体上に担持されていること、前記液体水相が水相に対して0.05～3mmol／リットルの濃度で臭化物イオンを含有し、且つそのpHが0～4の範囲にあることを開示している。

[0010] 特許文献6及び7は、ハロゲンイオンを分解抑制剤として用いることなく、反応媒体中、貴金属触媒及びラジカル捕捉剤の存在下で水素と酸素を反応させる、過酸化水素の製造方法を開示している。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特公昭40－19006号公報
特許文献2：特許第3394043号公報
特許文献3：特表2002－503617号公報
特許文献4：特表2007－537119号公報
特許文献5：特開平05－213607号公報
特許文献6：特開2014－15353号公報
特許文献7：国際公開第2014／01372号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、かかる従来の過酸化水素の直接製造法では、いずれも高濃度の過酸化水素を得ることができず、実用化への課題の一つとなっている。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の構成を有する貴金属触媒を、水素

と酸素を直接反応させて過酸化水素を得る方法に使用することにより、高濃度の過酸化水素の製造が達成されることを見出し、本発明を完成した。

[0014] すなわち、前記課題を解決するための具体的手段は、以下のとおりである。

[0015] 本発明の第1の実施形態は、水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を得る方法に用いる貴金属触媒であって、

パラジウムと金と酸素原子と臭素原子とを含み、前記酸素原子及び臭素原子は貴金属触媒の最表面に存在する、貴金属触媒である。

[0016] 本発明の第2の実施形態は、反応媒体中に水素及び酸素を含む気体を導入することと、

反応媒体中、導入された水素及び酸素と、上記第1の実施形態の貴金属触媒とを0.1 MPa以上の圧力で接触させて過酸化水素を得ることを含む、過酸化水素の製造方法である。

発明の効果

[0017] 本発明の貴金属触媒を使用することにより、水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を得る方法において、高濃度の過酸化水素を製造することができる。また、本発明の過酸化水素の製造方法により、高濃度の過酸化水素を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の貴金属触媒及び過酸化水素の製造方法について詳細に説明する。なお、本明細書中において、高濃度の過酸化水素とは、例えば、5重量%以上の、より好ましくは10重量%以上の過酸化水素をいう。

[0019] 実施形態1：貴金属触媒

本発明の貴金属触媒は、パラジウムと金と酸素原子と臭素原子とを含み、前記酸素原子及び臭素原子は貴金属触媒の最表面に存在する。

[0020] 本発明の貴金属触媒は、貴金属として、パラジウム及び金を含む。パラジウムと金のモル比（パラジウム／金）は、0.1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。本発明の貴金属触媒は、パラジウム

及び金の他に、白金又は銀等のその他の貴金属を含んでいてもよい。なお、本明細書中において、酸素原子及び臭素原子を含んでいない状態のパラジウム及び金を含む貴金属を、貴金属触媒前駆体とも呼ぶ。

[0021] 貴金属は、触媒効率及び反応効率を高めるために、炭素、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、酸化チタン又は酸化ジルコニアなどの担体に担持させることができる。担体としては、好ましくはルチル型酸化チタンが用いられる。

[0022] 上記貴金属を担体に担持する方法としては、従来公知の方法を特に制限なく採用することができるが、含浸法またはイオン交換法が好ましい。前記含浸法としては、蒸発乾固法、平衡吸着法、ポアフィリング法などを採用することができる。

[0023] 前記貴金属の担体への担持量は、担体 100 重量部に対して、貴金属 0.01～10 重量部が好ましく、0.05～5 重量部がより好ましい。そして、本発明の過酸化水素の製造方法において、貴金属触媒（担体に担持されている場合は担持触媒）の使用量は、反応媒体 1 L に対して 1～100 g が好ましく、1 L に対して 1～40 g がより好ましい。

[0024] 貴金属は、単体には担持させることなく使用することもでき、例えば、ポリビニルピロリドン等の分散剤中に貴金属を分散させたナノコロイドの状態で使用することもできる。

[0025] 本発明の貴金属触媒は、その最表面に酸素原子及び臭素原子が存在する。
「その最表面に酸素原子及び臭素原子が存在する」とは、貴金属触媒の最も外側に酸素原子及び臭素原子が存在することを意味するが、貴金属触媒の最表面に酸素原子及び臭素原子以外の原子が存在すること、及び貴金属触媒の内側に酸素原子及び臭素原子が存在することを排除するものではない。本発明の貴金属触媒は、その最表面に酸素原子及び臭素原子が存在することにより、これを用いる過酸化水素の製造方法において、高濃度の過酸化水素の製造を達成することができる。従来の貴金属触媒を用いて酸素と水素から直接的に過酸化水素を製造する方法においては、前記触媒は過酸化水素の分解触

媒としても機能するために生成した過酸化水素の分解も同時に起こる。このため、このような方法では分解を抑制するために何らかの化合物を用いることが多く、従来技術では塩素イオンや臭素イオンなどのハロゲンイオンを反応媒体の液相中に存在させることが知られている。しかしながら、本発明の貴金属触媒のように、貴金属触媒自体に酸素原子及び臭素原子が存在している構成は知られていなかった。本発明者らは、この本発明の貴金属触媒の構成を初めて見出し、この本発明の貴金属触媒が存在する条件下において高濃度の過酸化水素の製造を達成することを見出した。その機構としては、明らかではないが、本発明の貴金属触媒では、その最表面に酸素原子及び臭素原子が存在することにより、製造された過酸化水素の貴金属触媒への再吸着が抑制されて、過酸化水素の分解が抑制され、結果として過酸化水素の製造濃度が増加することが考えられる。

[0026] 貴金属触媒の最表面に酸素原子及び臭素原子が存在することは、低エネルギーイオン散乱 (Low Energy Ion Scattering : L E I S) 分析により確認することができる。低エネルギーイオン散乱 (L E I S) 分析法とは、数 100 e V から数 k e V の希ガスまたはアルカリ元素のイオンビームを固体表面に照射し、散乱されたイオンのエネルギースペクトルと角度スペクトルを測定することにより試料を分析する方法であり、最表層原子の定性、定量が可能である。低エネルギーイオン散乱分光装置 (L E I S) としては、例えば I O N - T O F 社製の Q t a c 100 を用いることができる。

[0027] 本発明の貴金属触媒において、好ましくは、低エネルギーイオン散乱 (L E I S) 分析により測定される、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比が、0.10 以上であり、より好ましくは 0.15 以上であり、より好ましくは 0.3 以上である。また、低エネルギーイオン散乱 (L E I S) 分析により測定される、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比は、0.45 以下であることが好ましく、0.40 以下であることがより好ましい。この低エネルギーイオン散乱 (L E I S) 分析により測定される、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比は、後述する過酸化水素の製造方法の過程におい

て一定の値を保つことが好ましく、水素と酸素の直接反応開始から反応終了までの間の変化量が $\Delta 0.5$ 以下であることが好ましく、 $\Delta 0.30$ 以下であることがより好ましく、 $\Delta 0.25$ 以下あることがより好ましい。貴金属触媒の最表面にこの特定量の臭素が存在することにより、高濃度の過酸化水素を製造することができる。

[0028] 本発明の貴金属触媒において、好ましくは、低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の比が、 1.5 以上であり、より好ましくは 1.7 以上である。また、低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の比は、 4.0 以下であることが好ましく、 3.5 以下であることがより好ましい。酸素原子がこの量で貴金属触媒の最表面に存在することにより、パラジウムが酸化状態となり、結果として臭素原子が貴金属触媒の最表面に存在しやすくなっていることが考えられる。この低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の検出量の比は、後述する過酸化水素の製造方法の過程において変化しないこと又は微増していくことが好ましく、 1 時間当たり $0 \sim 0.25$ の変化量で増加していくことがより好ましく、 1 時間当たり $\Delta 0 \sim 0.1$ の変化量で増加していくことがより好ましく、 1 時間当たり $\Delta 0 \sim 0.05$ の変化量で増加していくことが好ましい。水素と酸素の直接反応開始から反応終了までの間、貴金属触媒最表面の酸素原子の量が変化しないこと又は微増していくことにより、反応後期においても過酸化水素の分解抑制が維持され、高濃度の過酸化水素を製造することができる。反応媒体に臭素成分を過剰に添加することにより類似の効果は得られるが、貴金属触媒の表面を酸化状態にすることで、効率よく臭素原子の吸着量を維持することができると考えられる。

[0029] 本発明の貴金属触媒は、貴金属触媒前駆体を、媒体中において、酸素成分及び臭素成分と接触させることにより製造することができる。例えば、臭素成分を含む液相媒体に酸素を含む気体を導入し、液相媒体中の臭素成分と、導入された酸素と、貴金属触媒前駆体とを 0.1 MPa 以上の圧力下で接触

させることにより、貴金属触媒を得ることができる。導入される気体中の酸素分圧は、20%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがより好ましく、60%以上であることがより好ましく、70%以上であることがより好ましく、80%以上であることがより好ましい。導入される気体中の酸素分圧の上限としては、95%、90%等と、他の気体成分の分圧を勘案して適宜設定することができる。導入される気体は、酸素ガスの他に、水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス又は二酸化炭素を含んでもよい。液相媒体は、水、メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン等のケトン、及びこれらの混合溶媒が挙げられ、これらの中でも、水及びアルコールが好ましい。臭素成分としては、臭素酸、臭素酸塩、臭化ナトリウム等の臭化物が挙げられるが、これらの中でも、臭化ナトリウムが好ましい。臭素成分の使用量は、反応媒体中0.01mM~10mMであることが好ましく、0.02mM~5mMであることがより好ましく、0.02mM~1mMであることがさらに好ましい。反応の圧力は、好ましくは0.1MPa~10MPaであり、より好ましくは0.5MPa~5MPaであり、さらに好ましくは1MPa~2MPaである。また、反応時間は通常0.01~100時間であり、好ましくは0.5~10時間である。

[0030] 本発明の貴金属触媒は、後述する実施形態2の過酸化水素の製造方法によって、用時調製的に製造することもできる。例えば、臭素成分を含む反応媒体中に上記の貴金属触媒前駆体を添加し、反応媒体中に導入された酸素と、貴金属触媒前駆体とを0.1MPa以上の圧力下で接触させることにより、反応系において貴金属触媒を製造することができる。そして、そのまま過酸化水素の製造工程において、水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を得るための貴金属触媒として使用することができる。

[0031] また、本発明の貴金属触媒は、担体に担持させることにより、反応後期における高濃度の過酸化水素の分解抑制効果が高まるので、好ましい。

[0032] 実施形態2：過酸化水素の製造方法

本発明の過酸化水素の製造方法は、反応媒体中に水素及び酸素を含む気体を導入することと、

反応媒体中、導入された水素及び酸素と、上記第１の実施形態の貴金属触媒とを０．１ＭＰa以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得ることとを含む。本発明の過酸化水素の製造方法により、高濃度の過酸化水素を製造することができる。

[0033] 本発明の過酸化水素の製造方法で使用される貴金属触媒は、上記第１の実施形態の貴金属触媒である。そのため、上記と重複する記載について、適宜記載を割愛する。本発明の過酸化水素の製造方法において、貴金属触媒（担体に担持されている場合は担持触媒）の使用量は、反応媒体１Ｌに対して１～１００ｇが好ましく、１Ｌに対して１～４０ｇがより好ましい。

[0034] 本発明の過酸化水素の製造方法において、導入される気体中の酸素分圧は、２０％以上であることが好ましく、３０％以上であることがより好ましく、４０％以上であることがより好ましく、５０％以上であることがより好ましく、６０％以上であることがより好ましく、７０％以上であることがより好ましく、８０％以上であることがより好ましい。導入される気体中の酸素分圧の上限としては、９５％、９０％等と、他の気体成分の分圧を勘案して適宜設定することができる。導入される気体中の酸素分圧が上記割合であることにより、製造される過酸化水素の濃度を増加することができる。この機構としては、明らかではないが、貴金属触媒表面に酸素量を増加することにより、過酸化水素生成の速度を向上することができるためと考えられる。

[0035] また、導入される気体中の酸素分圧が上記割合である場合は、臭素成分を含む反応媒体中に上記の貴金属触媒前駆体を添加し、反応媒体中に導入された水素及び酸素と、貴金属触媒前駆体とを０．１ＭＰa以上の圧力下で接触させることにより、反応系において上記第１の実施形態の貴金属触媒を用時調製的に製造することができ、そのまま水素及び酸素と第１の実施形態の貴金属触媒とを０．１ＭＰa以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得る工程を進めることができるため、好ましい。

- [0036] 導入される気体中の水素分圧は、爆発範囲を避け、かつ、水素に対して酸素が過剰となるような割合（例えば水素ガスと酸素ガスの流量の体積割合が 1 : 2 ~ 1 : 10 となるような割合）が好ましく、例えば 5 ~ 20 %、好ましくは 10 ~ 15 % である。さらに安全性の観点から爆発の危険性をより低下させるため、水素及び酸素は希釈することが好ましい。この場合使用できる希釈ガスは、水素と酸素の反応に影響しない不活性ガスであり、例えば窒素ガス、アルゴンガス及びヘリウムガスが使用できる。コストの点からは窒素ガスが好ましい。なお、酸素は圧縮空気希釈して酸素混合ガスとして使用してもよい。また、気体中に二酸化炭素を含んでいてもよく、その場合の気体中の二酸化炭素分圧は、例えば 0.01 ~ 5 %、好ましくは 1 ~ 2 % である。
- [0037] 水素及び酸素を含む気体は、反応媒体中に導入されるが、反応効率の点から通常液相、すなわち反応溶液中に導入される。
- [0038] 本発明の過酸化水素の製造方法において、反応媒体が臭素成分を含むことが好ましい。臭素成分としては、臭素酸、臭素酸塩、臭化ナトリウム等の臭化物が挙げられるが、これらの中でも、臭化ナトリウムが好ましい。反応媒体が臭素成分を含む場合は、反応媒体中に上記の貴金属触媒前駆体を添加し、反応媒体中に導入された分圧 20 % 以上の酸素と、貴金属触媒前駆体とを 0.1 MPa 以上の圧力下で接触させることにより、反応系において上記第 1 の実施形態の貴金属触媒を用時調製的に製造することができ、そのまま水素及び酸素と第 1 の実施形態の貴金属触媒とを 0.1 MPa 以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得る工程を進めることができるため、好ましい。
- [0039] 臭素成分の使用量は、反応媒体中 0.01 mM ~ 10 mM であることが好ましく、0.02 mM ~ 5 mM であることがより好ましく、0.02 mM ~ 1 mM であることがさらに好ましい。
- [0040] 本発明の過酸化水素の製造方法においては、過酸化水素の分解抑制のために従来使用されている、臭素以外のハロゲン又はハロゲンイオン（例えば、塩素又は塩素イオン）を使用してもよい。

- [0041] 本発明の過酸化水素の製造方法は、通常液相である反応媒体中で実施される。反応媒体は、水素と酸素の反応を阻害しないものであれば特に制限なく使用することができる。このような反応媒体は当業者に周知である。
- [0042] 前記反応媒体の例としては、水、メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン等のケトン、及びこれらの混合溶媒が挙げられる。これらの中でも、水及びアルコールが好ましい。さらに水溶解度が0.1 g/L以下のヘプタン、ヘキサン、ペンタン等の炭化水素溶剤、パーフルオロカーボン構造を持つフッ素系液体を補助溶媒として用いてもよい。
- [0043] さらに、これらの反応媒体は、pH調整、安定剤効果又はガス溶解性向上などのために添加物を含有していてもよく、例えばリン酸、硫酸等の酸や、フッ素系不活性液体などを含有していてもよい。反応媒体がこれらの添加物を含有する場合には、反応媒体の重量は、添加物を含めた重量とする。
- [0044] これらの反応媒体は、ラジカル補足剤を含有していてもよい。ラジカル補足剤としては、ラジカル補足機能を有する限りいずれのものでもよいが、例えば、二酸化炭素や、特開2014-15353号公報に例示されるようなニトロ化合物、ニトロソ化合物、ジチオカルバメート誘導体及びアスコルビン酸誘導体が挙げられる。これらのラジカル捕捉剤は、塩の形態であってもよく、また水和物が可能である場合には、その形態であってもよい。前記塩としては、ナトリウム塩やカリウム塩などが挙げられる。
- [0045] 本発明においては、反応媒体中、導入された水素及び酸素と、上記第1の実施形態の貴金属触媒とを0.1 MPa以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得る。
- [0046] この反応は圧力を高く設定することによって、水中に溶存できる水素濃度および酸素濃度を増加でき、過酸化水素の収率を高めることができるため、通常耐圧性のあるオートクレーブなどの反応装置を使用して実施される。
- [0047] 前記反応装置は攪拌槽型、気泡塔型、固定床型、マイクロリアクターなど、いずれの型式も使用可能であり、また反応は回分式でも連続式でも行うことができる。前記反応装置はガス導入部及びガス放出部を備え、さらに通常

、温度計及び圧力計などを備えている。

[0048] また、本発明の反応においては腐食性のハロゲンが使用されることもあるので、反応装置としてはテフロン（登録商標）ライニングのステンレス鋼、インコネル又はハステロイで形成されたものが好適に使用される。ステンレス鋼や、ガラスライニングで形成された反応装置を使用してもよい。

[0049] 本発明において過酸化水素合成時の水素と酸素の反応温度は、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、特に $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。反応の圧力は、 0.1 MPa 以上であり、好ましくは $0.1 \text{ MPa} \sim 10 \text{ MPa}$ であり、より好ましくは $0.5 \text{ MPa} \sim 5 \text{ MPa}$ であり、さらに好ましくは $1 \text{ MPa} \sim 2 \text{ MPa}$ である。また、反応時間は通常 $0.01 \sim 100$ 時間であり、好ましくは $0.5 \sim 50$ 時間である。

[0050] 本発明の過酸化水素の製造方法は、

臭素成分を含む反応媒体中に水素及び酸素を含む気体を、導入される気体中の酸素分圧 20% 以上で導入することと、

反応媒体中、導入された酸素と、上記の貴金属触媒前駆体とを 0.1 MPa 以上の圧力下で接触させて貴金属触媒を得ることと、

反応媒体中、導入された水素及び酸素と、上記工程により得られた貴金属触媒とを 0.1 MPa 以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得ることとを含む、過酸化水素の製造方法の態様を包含する。この態様によれば、反応系において上記第1の実施形態の貴金属触媒を用時調製的に製造することができ、そのまま貴金属触媒が存在する条件において次の過酸化水素を得る工程を進めることができるため、好ましい。この態様において、臭素成分の量、酸素分圧、反応圧力等の反応条件は、上記定義のとおりである。

[0051] 本発明の過酸化水素の製造方法において、貴金属触媒は、低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比が、好ましくは 0.10 以上であり、より好ましくは 0.15 以上であり、より好ましくは 0.3 以上である。また、低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する臭素原子の検

出量の比は、0.45以下であることが好ましく、0.40以下であることがより好ましい。ここの低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の検出量の比は、過酸化水素の製造方法の過程において一定の値を保つことが好ましく、水素と酸素の直接反応開始から反応終了までの間の変化量が $\Delta 0.5$ 以下であることが好ましく、 $\Delta 0.3$ 以下であることがより好ましく、 $\Delta 0.25$ 以下であることがより好ましい。水素と酸素の直接反応開始から反応終了までの間、貴金属触媒の最表面にこの特定量の酸素が存在することにより、高濃度の過酸化水素を製造することができる。

[0052] 本発明の過酸化水素の製造方法において、貴金属触媒は、低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の比が、好ましくは1.5以上であり、より好ましくは1.7以上である。また、低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の比は、4.0以下であることが好ましく、3.5以下であることがより好ましい。酸素原子がこの量で貴金属触媒の最表面に存在することにより、パラジウムが酸化状態となり、結果として酸素原子が貴金属触媒の最表面に存在しやすくなっていることが考えられる。この低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の検出量の比は、過酸化水素の製造方法の過程において変化しないこと又は微増することが好ましく、1時間当たり0～0.25の変化量で増加していくことがより好ましく、1時間当たり $\Delta 0 \sim 0.1$ の変化量で増加していくことがより好ましく、1時間当たり $\Delta 0 \sim 0.05$ の変化量で増加していくことが好ましい。水素と酸素の直接反応開始から反応終了までの間、貴金属触媒最表面の酸素原子の量が変化しないこと又は微増することにより、反応後期においても過酸化水素の分解抑制が維持され、高濃度の過酸化水素を製造することができる。反応媒体に酸素成分を過剰に添加することにより類似の効果は得られるが、貴金属触媒の表面を酸化状態にすることで、効率よく酸素原子の吸着量を維持することができると考えられる。

実施例

[0053] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0054] (実施例 1)

(1) 担体担持貴金属触媒の製造

エタノールと水の混合溶媒 200 ml (水：エタノール = 1 : 1) にシュウ酸 2 g を加え攪拌した。そこに堺化学製チタニア (ルチル型酸化チタン (IV)) 10 g、 HAuCl_4 0.05 g および PdCl_2 0.12 g を加え、リービッヒ冷却器を用いながら 80℃ で 1 時間還流した。

[0055] 1 時間後、懸濁溶液を 300 ml ビーカーに移し、加熱して溶媒を除去した。その後得られた固体を 85℃ 乾燥機で 1 日間乾燥させ、担体担持貴金属触媒前駆体 (Pd-Au/TiO_2) を得た。

[0056] 次に、攪拌装置およびガス吹き込み管を備えたテフロン (登録商標) で内張りした 270 ml のオートクレーブに、上記で製造した担体担持貴金属触媒前駆体 (Pd-Au/TiO_2) 1.125 g、反応溶液 270 ml (0.5 mM リン酸及び 0.05 mM 臭化ナトリウム含有、反応媒体は水である) を加えた。

[0057] オートクレーブ内温度を 25℃ に調整しながら、ガスを 250 ml/min (水素 10%、酸素 80%、窒素 10%) の速度でオートクレーブに吹き込みながら (気体中の酸素分圧 80%)、圧力を 1 MPa に調整し、回転数 1000 rpm で攪拌しながら反応させ、貴金属触媒を製造した。この反応の過程で、過酸化水素も製造された。反応溶液に貴金属触媒前駆体を導入後一定時間毎に、貴金属触媒を反応溶液から取り出し、各反応時間における貴金属触媒の表面を低エネルギーイオン散乱 (LEIS) 分析により測定した。なお、表 1 中において反応時間 0 時間とは、反応溶液に貴金属触媒前駆体を導入後直ぐに貴金属触媒を取り出した状態をいう。

[0058] (貴金属触媒の表面分析)

貴金属触媒の表面分析は以下のように行った。

低エネルギーイオン散乱分光装置（LEIS）Qtac100（ION-TOF社製）により、2 KeV～5 KeVのヘリウムイオン又はネオンイオンビーム照射の条件下で、貴金属触媒表面の元素分析を行った。得られたエネルギースペクトラムにおいて各元素を同定した。各元素の検出量（積分値）を算出し、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比（Br/Pd）、及びパラジウムに対する酸素原子の検出量の比（O/Pd）を求めた。これら検出量の比を表1に示す。

[0059] （実施例2）

実施例1のガスの組成を水素10%、酸素18%、窒素72%のガス組成（気体中の酸素分圧18%）に変更した以外は、実施例1と同様にして、貴金属触媒を製造し、各反応時間における貴金属触媒の表面を低エネルギーイオン散乱（LEIS）分析により測定した。結果を表1に示す。反応の過程で、過酸化水素も製造された。

[0060] [表1]

酸素分圧 (%)	反応時間 (hr)	Br / Pd	O / Pd
80	0	0.352	1.95
80	2	0.327	2.45
80	16	0.159	3.36
18	0	0.001	1.25
18	2	0.498	0.71
18	8	0.295	1.02
18	11	0.203	—
18	14	0.248	0.97

[0061] 表1に示した結果から明らかとなっており、貴金属触媒の最表面に酸素原子及び臭素原子が存在することが確認された。なお、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比が0.10以上であり、かつパラジウムに対する酸素原子の比が1.5以上である場合、反応においてより高濃度の過酸化水素が製造された。

[0062] （実施例3）

(1) 担体担持貴金属触媒前駆体の製造

エタノールと水の混合溶媒 200 ml (水 : エタノール = 1 : 1) にシュウ酸 2 g を加え攪拌した。そこに堺化学製チタニア (ルチル型酸化チタン (I V)) 10 g、 HAuCl_4 0.05 g および PdCl_2 0.12 g を加え、リービッヒ冷却器を用いながら 80°C で 1 時間還流した。

[0063] 1 時間後、懸濁溶液を 300 ml ビーカーに移し、加熱して溶媒を除去した。その後得られた固体を 85°C 乾燥機で 1 日間乾燥させ、担体担持貴金属触媒前駆体 ($\text{Pd}-\text{Au}/\text{TiO}_2$) を得た。

[0064] (2) 過酸化水素の製造

実験においては、攪拌装置およびガス吹き込み管を備えたテフロン (登録商標) で内張りした 270 ml のオートクレーブに、上記で製造した担体担持貴金属触媒前駆体 ($\text{Pd}-\text{Au}/\text{TiO}_2$) 1.125 g、反応溶液 270 ml (0.5 mM リン酸及び 0.05 mM 臭化ナトリウム含有、反応媒体は水である) を加えた。

[0065] オートクレーブ内温度を 25°C に調整しながら、ガスを 250 ml/min (水素 10%、酸素 25%、窒素 64%、二酸化炭素 1%) の速度でオートクレーブに吹き込みながら (気体中の酸素分圧 25%)、圧力を 1 MPa に調整し、回転数 1000 rpm で攪拌しながら反応させた。反応溶液に貴金属触媒前駆体を導入後一定時間毎に、過酸化水素濃度を過酸化水素自動滴定装置 (機器名 : HP-300、製造会社 : 平沼産業、よう素電量滴定法を用いる測定方式) を用いて定量し、過酸化水素濃度が低下し始めたのを確認してから、反応を終了させた。過酸化水素濃度のピークは、反応開始 30 時間後に見られ、6.0 wt% であった。結果を表 2 に示す。

上記の過酸化水素製造の過程で、担体担持貴金属触媒も製造された。

[0066] (実施例 4)

実施例 3 のガスの組成を水素 10%、酸素 30%、窒素 59%、二酸化炭素 1% のガス組成 (気体中の酸素分圧 30%) に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開

始 4 5 時間後に見られ、7. 7 w t %であった。

[0067] (実施例 5)

実施例 3 のガスの組成を水素 1 0 %、酸素 5 0 %、窒素 3 9 %、二酸化炭素 1 % のガス組成 (気体中の酸素分圧 5 0 %) に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開始 3 0 ~ 4 0 時間後に見られ、9. 0 w t %であった。

[0068] (実施例 6)

実施例 3 のガスの組成を水素 1 0 %、酸素 7 0 %、窒素 1 9 %、二酸化炭素 1 % のガス組成 (気体中の酸素分圧 7 0 %) に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開始 4 0 時間後に見られ、1 1. 0 w t %であった。

[0069] (実施例 7)

実施例 3 のガスの組成を水素 1 0 %、酸素 8 9 %、二酸化炭素 1 % のガス組成 (気体中の酸素分圧 8 9 %) に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開始 4 5 時間後に見られ、1 1. 5 w t %であった。

[0070] (比較例 1)

実施例 3 のガスの組成を水素 1 0 %、酸素 1 9. 2 %、窒素 6 9. 8 %、二酸化炭素 1 % のガス組成 (気体中の酸素分圧 1 9. 2 %) に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開始 2 5 時間後に見られ、4. 7 w t %であった。

[0071] (実施例 8)

(1) ナノコロイド貴金属触媒前駆体の製造

ポリビニルピロリドン (PVP) を分散剤として PdCl_2 と HAuCl_4 をシュウ酸により還元し、ナノコロイド貴金属触媒前駆体 (Pd-Au ナノコロイド) を調製した。

(2) 過酸化水素の製造

実験においては、攪拌装置およびガス吹き込み管を備えたテフロン (登録

商標)で内張りした270mlのオートクレーブに、上記で製造したナノコロイド貴金属触媒前駆体(Pd-Auナノコロイド)74.52mg、反応溶液130ml(0.5mMりん酸及び2.0mM臭化ナトリウム含有、反応媒体は水及びエタノールである)を加えた。

[0072] オートクレーブ内温度を20℃に調整しながら、ガスを600ml/min(水素10%、酸素30%、窒素60%)の速度でオートクレーブに吹き込みながら(気体中の酸素分圧30%)、圧力を1MPaに調整し、回転数1000rpmで攪拌しながら反応させた。反応溶液に貴金属触媒前駆体を導入後一定時間毎に、過酸化水素濃度を過酸化水素自動滴定装置(機器名:HP-300、製造会社:平沼産業、よう素電量滴定法を用いる測定方式)を用いて定量し、過酸化水素濃度が低下し始めたのを確認してから、反応を終了させた。過酸化水素濃度のピークは、反応開始8時間後に見られ、7.0wt%であった。結果を表3に示す。

[0073] (実施例9)

実施例8のガスの組成を水素10%、酸素60%、窒素29%、二酸化炭素1%のガス組成(気体中の酸素分圧60%)に変更した以外は、実施例8と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開始8時間後に見られ、8.0wt%であった。

[0074] (実施例10)

実施例8のガスの組成を水素10%、酸素80%、窒素9%、二酸化炭素1%のガス組成(気体中の酸素分圧80%)に変更した以外は、実施例8と同様にして、過酸化水素を製造した。過酸化水素濃度のピークは、反応開始14時間後に見られ、10.0wt%であった。

[0075]

[表2]

	酸素分圧 (%)	H ₂ O ₂ 濃度 (wt%)
実施例 3	25	6.0
実施例 4	30	7.7
実施例 5	50	9.0
実施例 6	70	11.0
実施例 7	89	11.5
比較例 1	19.2	4.7

[0076] [表3]

	酸素分圧 (%)	H ₂ O ₂ 濃度 (wt%)
実施例 8	30	7.0
実施例 9	60	8.0
実施例 10	80	10.0

[0077] 表2及び表3に示した結果から明らかなとおり、本発明の過酸化水素の製造方法は、高濃度の過酸化水素を製造することができる。また、過酸化水素の製造方法において導入する気体中の酸素分圧を制御することにより、本発明の貴金属触媒を得ることができると同時に、本発明の貴金属触媒が存在する条件下で過酸化水素の製造を行うことができ、高濃度の過酸化水素が得られることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] 水素と酸素を直接反応させて過酸化水素を得る方法に用いる貴金属触媒であって、
- パラジウムと金と酸素原子と臭素原子とを含み、前記酸素原子及び臭素原子は貴金属触媒の最表面に存在する、貴金属触媒。
- [請求項2] 低エネルギーイオン散乱（L E I S）分析により測定される、パラジウムに対する臭素原子の検出量の比が0.10以上である、請求項1に記載の貴金属触媒。
- [請求項3] 低エネルギーイオン散乱（L E I S）分析により測定される、パラジウムに対する酸素原子の比が1.5以上である、請求項1又は2に記載の貴金属触媒。
- [請求項4] 反応媒体中に水素及び酸素を含む気体を導入することと、
- 反応媒体中、導入された水素及び酸素と、請求項1～3のいずれかに記載の貴金属触媒とを0.1MPa以上の圧力下で接触させて過酸化水素を得ることを含む、過酸化水素の製造方法。
- [請求項5] 導入される気体中の酸素分圧が20%以上である、請求項4に記載の製造方法。
- [請求項6] 反応媒体が臭素成分を含む、請求項4又は5に記載の過酸化水素の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/13(2006.01)i, B01J27/135(2006.01)i, C01B15/029(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, C01B15/029

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Kohei MURAKAMI et al., "Pd-Au Shokubai o Mochiita H ₂ O ₂ Chokusetsu Gosei -TiO ₂ Tantai no Koka", Dai 117 Kai CatsJ Meeting Koen Yokoshu, 10 March 2016 (10.03.2016), page 190, ISSN 2187-5928, particularly, 2.Experiment, 3. Results and Study, fig. 1, 2	1-6 3, 5
X Y	Yuki OISHI et al., "Tanji Pd-Au Shokubai ni yoru H ₂ no O ₂ Sanka ni yoru H ₂ O ₂ Gosei (6) Halogen no Yakuwari no Kento", Dai 110 Kai CatsJ Meeting Toronkai A Yokoshu, 14 September 2012 (14.09.2012), page 386, ISSN 1343-9936, particularly, 2.Experiment, 3.Results and Study, fig. 1, table 1	1, 2, 4, 6 3, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ 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
15 September 2017 (15.09.17)Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025067

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-520662 A (ATOFINA), 08 July 2003 (08.07.2003), claims; examples 1, 8; paragraphs [0048] to [0055]; table 1 & US 6958138 B1 claims; examples 1, 8; column 6, lines 10 to 48; table 1 & WO 2001/005501 A1 & EP 1204477 A1 & CN 1378484 A	1-6
X	JP 2007-537119 A (Degussa GmbH), 20 December 2007 (20.12.2007), claims; paragraphs [0023], [0025], [0032]; example 1 & WO 2005/108285 A1 claims, page 9, lines 7 to 21; page 10, lines 1 to 20; page 12, lines 16 to 23; example 1 & US 2005/0276744 A1 & EP 1744987 A1 & CN 1950294 A & KR 10-1158940 B	1-6
X	JP 6-510514 A (Solvay Interlox), 24 November 1994 (24.11.1994), claims; page 4, upper right column, lines 12 to 23; examples 1 to 50 & US 5505921 A claims, column 3, lines 19 to 30; examples 1 to 50 & WO 1992/015521 A1 & EP 574443 A1	1-6
A	US 2006/0120949 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH), 08 June 2006 (08.06.2006), claim 1; paragraphs [0042], [0045], [0051] (Family: none)	1-6
A	JP 2014-526378 A (Solvay (S.A.)), 06 October 2014 (06.10.2014), claims & WO 2013/037697 A1 claims & US 2014/0227166 A1 & EP 2755760 A1 & CN 103874540 A & KR 10-2014-0063799 A	1-6
A	US 2002/0103080 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH), 01 August 2002 (01.08.2002), claims 1, 8; paragraph [0001] (Family: none)	1-6
P,X	Kohei MURAKAMI et al., "Pd-Au Shokubai o Mochiita H ₂ O ₂ Chokusetsu Gosei -Hyomen eno Br Kyuchaku Jotai to H ₂ O ₂ Gosei-", Dai 118 Kai CatSJ Meeting Toronkai A Yokoshu, 14 September 2016 (14.09.2016), page 367, ISSN 1343-9936	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J27/13(2006.01)i, B01J27/135(2006.01)i, C01B15/029(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J21/00-38/74, C01B15/029

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580 /JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	村上幸平, 他, Pd - Au 触媒を用いた H ₂ O ₂ 直接合成 - TiO ₂ 担体の効果, 第 117 回触媒討論会講演予稿集, 2016.03.10, Page.190, ISSN 2187-5928, 特に、2. 実験、3. 結果と考察, Figs. 1, 2	1-6 3, 5
X Y	大石侑毅, 他, 担持 Pd - Au 触媒による H ₂ の O ₂ 酸化による H ₂ O ₂ 合成 (6) ハロゲンの役割の検討, 第 110 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2012.09.14, Page.386, ISSN 1343-9936, 特に、2. 実験、3. 結果と考察, Fig.1, 表 1	1, 2, 4, 6 3, 5

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋 美佐子

4 G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-520662 A (アトフィナ) 2003.07.08, 特許請求の範囲, 実施例 1, 8, [0048] - [0055], 表 1 & US 6958138 B1, Claims, Examples 1, 8, 6 欄 10-48 行, TABLE 1 & WO 2001/005501 A1 & EP 1204477 A1 & CN 1378484 A	1-6
X	JP 2007-537119 A (デグサ ゲーエムベーハー) 2007.12.20, 特許請求の範囲, [0023], [0025], [0032], 実施例 1 & WO 2005/108285 A1, claims, 9 頁 7-21 行, 10 頁 1-20 行, 12 頁 16-23 行, Example 1 & US 2005/0276744 A1 & EP 1744987 A1 & CN 1950294 A & KR 10-1158940 B	1-6
X	JP 6-510514 A (ゾルヴァイ アンテロクス) 1994.11.24, 請求の範囲, 4 頁右上欄 12 - 23 行, 例 1 - 50 & US 5505921 A, claims, 3 欄 19-30 行, Examples 1-50 & WO 1992/015521 A1 & EP 574443 A1	1-6
A	US 2006/0120949 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 2006.06.08, claim 1, [0042], [0045], [0051] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-526378 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)) 2014.10.06, 特許請求の範囲 & WO 2013/037697 A1, claims & US 2014/0227166 A1 & EP 2755760 A1 & CN 103874540 A & KR 10-2014-0063799 A	1-6
A	US 2002/0103080 A1 (COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH) 2002.08.01, claims 1, 8, [0001] (ファミリーなし)	1-6
P, X	村上幸平, 他, Pd - Au 触媒を用いた H ₂ O ₂ 直接合成-表面への Br 吸着状態と H ₂ O ₂ 合成-, 第 118 回触媒討論会討論会 A 予稿集, 2016.09.14, p. 367, ISSN 1343-9936	1-6