

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年12月28日 (28.12.2006)

PCT

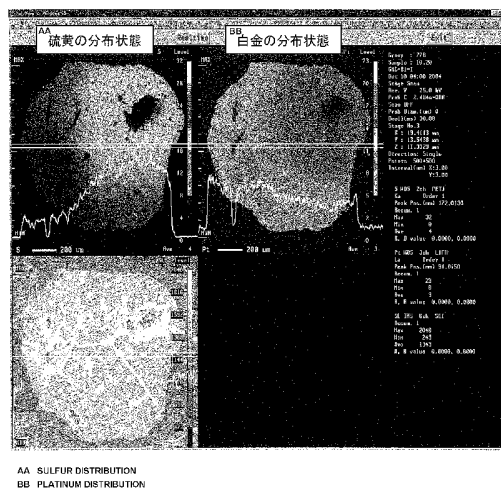
(10) 国際公開番号
WO 2006/137358 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/045 (2006.01) C07C 15/06 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 5/367 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312237
- (22) 国際出願日: 2006年6月19日 (19.06.2006)
- (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2005-178804 2005年6月20日 (20.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 千代田化工建設株式会社 (CHIYODA CORPORATION)
- [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号 Kanagawa (JP).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 西島 貴子 (NISHIJIMA, Takako) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP]; 〒2430406 神奈川県海老名市国分北一丁目2番1号、201 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 西島裕明 (NISHIJIMA, Hiroaki) (死亡).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 佳己 (OKADA, Yoshimi) [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号、千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 真壁 利治 (MAKABE, Toshiji) [JP/JP]; 〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目12番1号、千代田化工建設株式会社内 Kanagawa (JP). 斉藤 政志 (SAITO, Masashi) [JP/JP];

[続葉有]

(54) Title: HOMOGENEOUS, HIGHLY DISPERSED METAL CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 均一型高分散金属触媒及びその製造方法



(57) Abstract: A homogeneous, highly dispersed metal catalyst which comprises a catalyst support and a catalyst metal deposited thereon in an almost evenly dispersed state throughout the support. It has excellent performances with respect to catalytic activity, selectivity, life, etc. The homogeneous, highly dispersed metal catalyst is a metal catalyst comprising a catalyst support comprising a metal oxide and, deposited on the support, a catalyst metal having catalytic activity, wherein the catalyst support is a sulfurized catalyst support having sulfur or a sulfur compound almost evenly distributed throughout the support and the catalyst metal is deposited on this sulfurized catalyst support in an almost evenly dispersed state throughout the support almost according to the distribution of the sulfur or sulfur compound.

(57) 要約: 触媒担体にその担体全体に亘って触媒金属が略均一に分散した状態で担持され、触媒活性や選択性、寿命等において優れた性能を有する均一型高分散金属触媒及びその製造方法を提供する。金属酸化物からなる触媒担体に触媒活性を有する触媒金属を担持させた金属触媒において、上記触媒担体はその担体全体に亘って略均一に分布する硫黄又は硫黄化合物を含有する硫黄含有触媒担体であり、この硫黄含有触媒担体には、上記硫黄又は硫黄化合物の分布に略々応じて、触媒金属が担体全体に亘って略均一に分散して担持されている均一型高分

[続葉有]



〒2308601 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央二丁目
12番1号、千代田化工建設株式会社内 Kanagawa
(JP).

(74) 代理人: 成瀬 勝夫, 外 (NARUSE, Katsuo et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K
西新橋ビル5階 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,

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, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

均一型高分散金属触媒及びその製造方法

技術分野

- [0001] この発明は、化学品製造、水素製造、排気ガス等の環境浄化等の用途に用いられる金属触媒に係り、特に触媒担体の断面全体に亘って硫黄又は硫黄化合物が略々均一に分散して存在すると共に、触媒担体の断面全体に亘り上記硫黄又は硫黄化合物の分布に略々一致して触媒金属が分散した状態で担持されている均一型高分散金属触媒及びその製造方法、その使用方法並びにその製造に用いる硫黄含有多孔質金属酸化物に関する。

背景技術

- [0002] 金属酸化物からなる触媒担体に種々の触媒金属を担持させた金属触媒は、例えば、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、デカリン等の水素化芳香族類を対応する芳香族類と水素とに脱水素する脱水素反応を始めとして、様々な化合物の脱水素反応及び脱水素反応の逆反応である水素化反応、改質反応等による化学品や燃料の製造、自動車排ガスを始めとする環境浄化等、極めて多くの分野で用いられている。
- [0003] そして、これらの金属触媒は、一般に、アルミナやシリカ等の金属酸化物からなる多孔性触媒担体を調製し、得られた多孔性触媒担体に例えば白金を担持する場合は塩化白金酸水溶液、塩化白金アンモニウム水溶液、アセチルアセトナト白金等の有機白金化合物の溶液等の触媒金属化合物の溶液を含浸させ、次いで乾燥させて触媒金属化合物担持乾燥物とした後、例えば350～800℃及び0.5～24時間の条件で焼成し、更に必要に応じて、得られた触媒金属化合物担持焼成物を例えば250～800℃及び0.5～24時間の条件で水素還元することにより製造されている。
- [0004] しかしながら、このような方法で製造された金属触媒は、例えば触媒担体として最も広く用いられているアルミナ担体に触媒金属として代表的な活性金属種の1つである白金を担持させた白金担持アルミナ触媒を例にしてみると、このアルミナ担体に対する白金化合物の吸着力が強いため、白金化合物がアルミナ担体の内部に拡散する前にアルミナ担体の外殻部に吸着されてそのまま固定され、断面形状でみた場合に

その外周部のみに触媒金属が担持されて担体内部には触媒金属が担持されていない、いわゆるエッグシェル(egg shell)型の金属触媒となることが知られている(触媒学会関東地区事業委員会主催の第14回(2003年)「キャタリシススクールテキスト」第35～44頁及び同第15回(2004年)「キャタリシススクールテキスト」第35～44頁参照)。

[0005] 触媒を供する反応において触媒粒子内の拡散抵抗が大きな場合は反応が触媒粒子の外殻周辺で優先的に起こるため、このような反応ではエッグシェル型の触媒の方が有利である。しかしながら、触媒粒子の外殻のみに一定量の活性金属を担持することは、活性金属粒子の密度が高くなるために、活性金属粒子の分散度を十分に実現できない場合やシンタリングやコーキングによる触媒劣化が起きやすい等の場合が考えられる。従って、拡散抵抗が影響しない反応においては担体の有する表面積を十分に活用することにより、これらの影響を緩和する触媒設計が有利であると考えられる。

[0006] しかしながら、白金等の活性金属を触媒粒子内部にまで均一に分散担持することは容易ではなく、これまでに担体への吸着力が強い競争吸着剤を併用する方法等が利用されている(触媒学会編触媒講座第5巻触媒設計第134～141頁)。しかしながら、この方法においても完全に均一に活性金属が分散した触媒を調製することは比較的困難であり、触媒粒子の中心部に向かって担持金属の濃度勾配が生じる等の場合がある。

非特許文献1:触媒学会関東地区事業委員会主催の第14回(2003年)「キャタリシススクールテキスト」第35～44頁

非特許文献2:触媒学会関東地区事業委員会主催の第15回(2004年)「キャタリシススクールテキスト」第35～44頁

非特許文献3:(触媒学会編触媒講座第5巻触媒設計第134～141頁)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで、本発明者らは、アルミナやシリカ等の触媒担体に含浸法によってその内部にまで白金等の触媒金属を均一に分散させた状態で担持させることについて鋭意検討した結果、意外なことには、触媒担体に予めその担体断面全体に亘って略均一に

硫黄又は硫黄化合物を分散して存在させておくことにより、この硫黄又は硫黄化合物の分布に略々一致して触媒金属が担持され、結果として触媒金属が触媒担体の断面全体に亘って略々均一に分散して担持された均一型高分散金属触媒を容易に得ることができることを見出し、本発明を完成した。

[0008] 従って、本発明の目的は、触媒担体にその担体断面全体に亘って触媒金属が略々均一に分散した状態で担持され、触媒活性や選択性、寿命等において優れた性能を有する均一型高分散金属触媒を提供することにある。

[0009] また、本発明の他の目的は、このように触媒活性や選択性、寿命等において優れた性能を有する均一型高分散金属触媒の製造方法、使用方法及びその製造に用いる硫黄含有多孔質金属酸化物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] すなわち、本発明は、金属酸化物からなる触媒担体に触媒活性を有する触媒金属を担持させた金属触媒において、上記触媒担体はその担体断面全体に亘って分散して存在する硫黄又は硫黄化合物を含有する硫黄含有触媒担体であり、この硫黄含有触媒担体には、上記硫黄又は硫黄化合物の分布に略々一致して、触媒金属が担体断面全体に亘って分散して担持されている均一型高分散金属触媒である。

[0011] また、本発明は、担体断面全体に亘って硫黄又は硫黄化合物が分散して存在する硫黄含有触媒担体を調製し、得られた硫黄含有触媒担体に触媒金属化合物の水溶液を含浸させて乾燥し、そのまま水素雰囲気にて還元するか、又は、乾燥して得られた触媒金属化合物担持乾燥物を焼成し、次いで得られた触媒金属担持焼成物を水素で還元することを特徴とする均一型高分散金属触媒の製造方法である。

[0012] ここで、本発明の均一型高分散金属触媒において、均一型とは、触媒金属の粒子が触媒担体の断面全体に亘って略々均一に担持されている状態をいい、また、高分散とは、担持された金属の粒子径が十分に小さく、高度に分散している状態を意味する。即ち、本発明の均一型高分散金属触媒は、後述する金属の分散度の数値が高く、担持された金属の粒子径が十分に小さい高分散状態を維持したまま、金属粒子が触媒担体の断面全体に亘って略々均一に担持された均一型の高分散金属触媒を意味するものである。

- [0013] 本発明において、触媒担体として用いられる金属酸化物については、例えばアルミニウム(Al)、珪素(Si)、ジルコニウム(Zr)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、イットリウム(Y)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ランタン(La)、及びセリウム(Ce)から選ばれた1種又は2種以上の金属を含む金属酸化物を挙げることができ、好ましくはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、及びセリア等を挙げることができる。
- [0014] そして、上記触媒担体がアルミナである場合には、例えば特公平6-72,005号公報に開示されているように、アルミニウム塩の中和により生成した水酸化アルミニウムのスラリーを濾過洗浄し、得られたアルミナヒドロゲルを脱水乾燥した後、400～800℃で1～6時間程度焼成することにより得られる多孔性 γ -アルミナ担体であるのがよく、より好ましくはアルミナヒドロゲルのpH値をアルミナヒドロゲル溶解pH領域とベーマイトゲル沈殿pH領域との間で交互に変動させると共に少なくともいずれか一方のpH領域から他方のpH領域へのpH変動に際してアルミナヒドロゲル形成物質を添加してアルミナヒドロゲルの結晶を成長させるpHスイング工程を経て得られた多孔性 γ -アルミナ担体であるのがよい。このpHスイング工程を経て得られた多孔性 γ -アルミナ担体は、細孔分布の均一性に優れ成形後のアルミナ担体ペレットにおいても物理性状のばらつきが少なく、個々のペレット毎の物理性状が安定しているという点で優れている。
- [0015] そして、このような触媒担体に予め分散させて含有せしめる硫黄又は硫黄化合物としては、硫黄元素を有し、かつ、触媒担体の調製時にあるいは触媒担体の調製後に、この触媒担体中に均一に分散した状態で含有させることができるものであれば特に制限はないが、例えば、硫黄の結晶粉末や、硫酸、硫酸アンモニウム等の硫酸塩等の硫黄含有化合物を挙げることができ、担体上に硫黄が分散しやすい観点から水又は有機溶媒に溶解性がある硫黄化合物が好ましく、そのような硫黄化合物として硫酸、硫酸アンモニウム等を挙げることができる。
- [0016] 担体に含有せしめる硫黄の量は、硫黄(S)分として0.15重量%以上5重量%以下が好ましく、更に好ましくは0.15重量%以上3.0重量%以下が好ましい。0.15重量%未

満の硫黄含有量では、金属が触媒の中心部に亘ってまで均一に担持される度合いにおいて効果が低く、硫黄含有量が5重量%を超えると局部的に硫黄が凝集し易く、そのような局部には金属が分散して担持されないという問題点が生じ易くなる。これらより、金属を均一に分散担持する効果において最も好適な硫黄含有量の範囲は0.15～3.0重量%が好ましい。

[0017] 本発明において、上記硫黄又は硫黄化合物を含有する硫黄含有触媒担体を調製する方法については、それが担体断面全体に亘って分散した状態で硫黄又は硫黄化合物を含有させることができればよく、例えば、A:触媒担体の調製時に得られた金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルに硫黄粉末を混練し、所定の形状に成形した後、乾燥し焼成して調製する方法、B:触媒担体の調製時に金属硫酸塩及び／又は硫酸を用いて硫黄分を含有する金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを調製し、所定の形状に成形した後、乾燥し焼成して調製する方法、C:触媒担体の調製時に金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを所定の形状に成形し、次いで乾燥して乾燥金属水酸化物ゲルとし、この乾燥金属酸化物に硫黄化合物溶液を含浸させた後に焼成して調製する方法、D:触媒担体の調製時に金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを所定の形状に成形し、次いで乾燥して乾燥金属水酸化物とし、この乾燥金属水酸化物に硫黄化合物溶液を含浸させた後に焼成して調製する方法、E:金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを所定の形状に成形し、次いで乾燥して乾燥金属水酸化物ゲルとし、次いでこの乾燥金属水酸化物ゲルを焼成して得られた焼成金属酸化物とし、この焼成金属酸化物に例えば硫酸水溶液、硫酸アンモニウム水溶液等の硫黄化合物溶液を含浸させた後に再び焼成して調製する方法、等を例示することができる。

[0018] また、この硫黄含有触媒担体を調製する際の焼成条件については、通常その焼成温度が100℃以上1000℃以下、好ましくは350℃以上800℃以下であって、その焼成時間が0.5時間以上48時間以下、好ましくは1時間以上24時間以下である。焼成温度が350℃より低いと水酸化物から酸化物への転化が十分に行われない場合があり、反対に、800℃より高くなると焼成後の表面積が著しく低下する場合がある。

- [0019] 本発明において、上記の硫黄含有触媒担体に担持させる触媒金属については、特に制限はないが、好ましくは白金(Pt)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)及び亜鉛(Zn)から選ばれた1種又は2種以上の金属であり、より好ましくは白金である。また、触媒金属の担持量については、例えば触媒担体が上記多孔性 γ -アルミナ担体であって触媒金属が白金である場合、0.05重量%以上5.0重量%以下、好ましくは0.1重量%以上3.0重量%以下である。この白金の担持量が0.05重量%より少ないと活性が低いという問題があり、反対に、5.0重量%より多くなると白金の粒子径が大きくなり、選択性が低下すると共にシンタリングし易くて劣化し易いという問題が生じる。
- [0020] 上記のように調製される触媒は、その成形過程において一般的なペレットとして成形されてもよく、あるいはハニカムやプレート等の種々の形態の支持体に固定して利用することもできる。即ち、上記に示した硫黄含有触媒担体の調製過程で支持体に固定されても良いし、触媒金属を担持した後の触媒粉末を固定してもよい。これらの支持体への硫黄含有触媒担体または触媒の固定は、ハニカムやプレート等への酸化物触媒の固定に一般的に用いられているバインダーによる固定や、焼成または焼結等による方法等を適用することができる。
- [0021] 本発明において、触媒金属が均一型であるかどうか、言い換えれば、触媒金属が担体の断面全体に亘って略々均一に分散しているかどうかは、触媒をEPMA(Electron probe micro analyzer)によって、触媒断面における触媒金属元素の濃度分布を定量的に観察することで確認することができる。EPMAは、サンプルに電子線を照射することによって発生する元素に特有の蛍光X線を検出することによって電子線照射部分の特定元素の濃度をその検出強度から定量するものである。通常は、電子線を照射する位置を移動させてサンプル断面全体の特定元素の分布状態をその検出強度の範囲によって色分けして断面全体の分布状態を示す面分析と共に、サンプル断面を直線的に横断する測定位置での検出強度を相対値としてグラフ表示する線分析が可能である。
- [0022] そして、エッグシェル型の触媒の断面では、断面の外殻にのみ触媒金属が検出され、外殻より内側の測定箇所における検出強度は非常に小さく、外殻部分比べて中

心部分の触媒金属濃度は1/2程度以下となる。これに対して、本発明の均一型高分散金属触媒では、外殻のみならず担体断面の中心部分にまで金属が高い濃度で担持されており、外殻部分に対する中心部分の金属濃度は、その検出強度において、好ましくは±50%、より好ましくは±30%、更に好ましくは±15%の範囲で担体断面の外殻から中心部分にまで触媒金属を均一に分散させることができる。

[0023] また、触媒金属が高分散であるかどうか、言い換えれば、金属粒子径が十分に小さく高分散であるかどうかについては、次のようなCOパルス吸着法により測定される金属の分散度(%)によって定量的に把握することができる。ここで、金属の分散度は、担持されている金属原子の全体数に対して、担持されている金属粒子の外表面に存在している金属原子数の割合をもって定義される。例えば100個の原子からなる金属粒子が担持されており、このうちの40個の金属原子が外表面に存在している場合には、その金属分散度は40%となる。金属分散度の測定は、通常、COパルス吸着法によって測定され、外表面に存在する金属原子数を吸着したCO分子の数から求める方法によって実施される。この結果と金属粒子の形状を立方体や正八面体等の形状に仮定すると、その仮定に基づく金属粒子径を推算することができる。

[0024] すなわち、本発明による触媒金属の分散度は、40%以上、更に好ましくは60以上80%以下である。60%以上の分散度に相当する金属粒子の平均サイズは10 Å以下であり、70%の分散度では7 Å程度となる。このように金属の分散度を向上させて担持されている金属粒子のサイズを小さくすることの意義は、主として次の2点である。最初に、金属の分散度が向上するにつれて、金属粒子の外表面に存在する原子の割合が増えることによって、活性金属の表面積が増大して活性が向上することが挙げられる。次に、小さな貴金属粒子のクラスターでは、平面部分を形成する白金原子の数は少ないことから、反応原料等の成分が金属上に平面吸着しづらいことが考えられる。例えば、10 Å以下のサイズに高度に分散した白金担持アルミナ触媒を用いて水素化芳香族類の脱水素反応を行う場合、その分子サイズを考慮すると、これらの芳香族類の分子が平面的に吸着してしまう貴金属表面の平面は著しく少ないものと考えられる。従って、芳香族類の炭素原子が複数吸着することが著しく少ないためにこれらの分解反応を抑制することができるものと推定される。

- [0025] 白金を例にした場合、通常に市販されている白金担持アルミナ触媒の粒子サイズは20～30 Å程度であり、その金属分散度は20～40%程度であることが多く、20 Å以下の高い分散度で担持することは比較的困難と言われている。更に10 Å以下の高分散な触媒は、触媒の高活性化の観点からばかりでなく、白金資源の有効利用の観点からも望まれていたが、これまではそのような高い分散度を有する金属触媒を調製することができなかった。
- [0026] 本発明において、硫黄又は硫黄化合物を存在させる多孔質金属酸化物はその細孔分布がシャープになるように細孔のサイズをできるだけ均一に制御したものが好ましい。具体的には、硫黄含有多孔性金属酸化物が表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔径40～300 Å、及び全細孔容積に対して平均細孔径 ± 30 Åの細孔が占める割合が60%以上である多孔性金属酸化物が好ましい。このように細孔のサイズが揃えられた結果、その細孔分布がシャープに制御された多孔性金属酸化物はその粉末及び成形体の全体に亘って、細孔のサイズが均一であり、硫黄を分散担持して存在させる工程、及び金属を硫黄の分布に一致して全体に亘って分散担持する工程において有利となる。
- [0027] また、白金やパラジウム等の貴金属類をアルミナ担体に含浸担持する場合において、焼成担持後の貴金属類の分散度は含浸水溶液のpH値によって異なる。本発明において、その最適なpH値の範囲は、1.0～5.0、好ましくは1.8～3.0の範囲である。含浸溶液のpH値が1.0より低い場合には、担持後の貴金属類の分散度が低く、pH値が5.0より高い場合も分散度は低下する。このことは、含浸時のpH値によりアルミナ担体への金属化合物分子の吸着力が異なり、焼成時にシンタリングして粒子成長する際に大きな影響を与えていると推定される。
- [0028] 上記のように細孔のサイズが揃えられた結果、その細孔分布がシャープに制御された多孔性金属酸化物を担体として用いた場合、細孔が制御されていない金属酸化物を担体に用いた場合に比べて、金属の分散度は高くなる。更に、白金を含浸するときの水溶液のpH値を最適な値に調整して含浸することにより、分散度はより向上する。しかしながら、このように調製した白金担持アルミナ触媒はその断面の外殻部分のみに白金が担持されたエッグシェル型となる。例えば、アルミナを用いて白金を担

持する場合、本発明のように硫黄又は硫黄化合物を存在させなくとも、細孔分布がシャープに制御された多孔性 γ -アルミナを担体に用い、かつ、含浸水溶液のpH値を最適な値に調整して含浸することにより調製されたエッグシェル型白金担持アルミナ触媒の白金の分散度は60～80%の高い分散度を有する。しかしながら、触媒の内部にアルミナの酸点が残留するため、分解反応等を高度に抑制したい反応に用いるためには、残留酸点をアルカリ金属でマスキングする等の処理が必要となる。

[0029] 本発明は、細孔分布が制御されたアルミナ担体とpH値を最適化した白金水溶液を用いることに加えて、細孔分布が制御されたアルミナ担体の断面全体に亘って硫黄又は硫黄化合物を分散して存在させておくことによって、触媒の断面全体に亘って白金が60～80%の高い分散度を維持して担持された均一型の高分散白金担持アルミナ触媒の調製を初めて可能にするものである。均一型であることの意義は、前述したように触媒内での拡散抵抗を与えた方が反応にとって好ましい系に適用する場合に適する他、金属粒子が担体内部全般に亘って分散していることから、金属粒子間に距離があるためにシンタリングによる金属粒子の凝集が起こり難く、シンタリングによる活性劣化が生じ難い点が考えられる。

[0030] 一般的に、改質触媒や脱水素触媒では、白金等の貴金属粒子をレニウムやスズ等の第2金属成分でバイメタル化して白金等の分解活性を有する原子の連続的な配列を断つことによって、原料や生成物の炭素原子の平面的な吸着を阻害して分解反応を抑制することが行われるが、本発明に係る触媒系は貴金属粒子が高分散状態で粒子径が十分に小さいため、バイメタル化を行わなくとも白金粒子上で起こる分解反応を抑制することが可能と考えられる。

[0031] しかしながら、アルミナを担体とした触媒を利用する場合は、白金粒子上で起こる分解反応を抑制しただけでは十分ではなく、アルミナ上の酸点で起こる分解反応の抑制も必要となる。従って、これらの酸点をカリウムやリチウム等のアルカリ金属を用いてマスキングすることでアルミナ表面での分解反応を抑制することが行われることが多い。しかしながら、本発明による硫黄又は硫黄化合物を含有させたアルミナ担体を利用した触媒では、アルカリ金属による酸点のマスキングを実施しない場合でもそれと同等以上の分解反応抑制効果があることが判明した。詳細なメカニズムは現時点で

は不明であるが、硫黄元素がアルミナと共に複合酸化物を形成し、アルミナ単独の場合に残留する酸点を異なる構造に変化させているものと考えられる。硫黄元素がアルミナと複合酸化物を形成した場合の形態は一般的に硫酸根形態であることが考えられる。硫酸根はそれ自体が酸性質であり、その存在によって酸点の数、即ち酸量は増加していることが考えられるが、これらの酸点が比較的到低い反応温度では分解反応を進行させないものと推定される。

[0032] これらより、本発明は酸点をアルカリ金属でマスキングする必要がない金属触媒を提供することができる。アルカリ金属による酸点のマスキングは、通常、貴金属等の活性金属を含浸担持した後に残留する酸点の量に応じて、改めて含浸担持することが触媒の性能上好ましい。しかしながら、再度に亘る含浸・乾燥・焼成の工程は触媒を工業的に製造する場合のコストを高価にすることから、アルカリ金属によるマスキングが必要のない触媒の場合は、その分のコストを低減することが可能となる。硫黄化合物を担体に含有せしめる工程は、前述のように様々な形態が可能であり、例えば、アルミナ担体を製造する工程において硫黄化合物を利用することでアルミナ担体に好適な範囲の硫黄化合物を含有せしめることが可能であり、硫黄化合物が一般的に安価な化合物であることからアルミナ担体の製造コストにほとんど影響を与えることなく硫黄分を含有させた担体を製造することが可能である。従って、触媒の製造コストはアルカリ金属によるマスキングを実施する場合と比較して、総合的に安価となる。

[0033] 本発明において、触媒担体に触媒金属を担持させる場合、上記の触媒担体に上記の触媒金属の溶液を含浸させ、乾燥したのち所定の温度で焼成すればよく、触媒金属の化合物の溶液としては、触媒金属の塩化物、臭化物、アンモニウム塩、カルボニル化合物、アミン及びアンミン錯体やアセチルアセトナト錯体等の各種の錯体化合物等を挙げることができ、例えば触媒金属が白金である場合、塩化白金酸、アセチルアセトナト白金、白金酸アンモニウム塩、臭化白金酸、二塩化白金、四塩化白金水和物、二塩化カルボニル白金二塩化物、ジニトロジアミン白金酸塩等の白金化合物が挙げられる。

[0034] 例えば、触媒担体が上記の多孔性 γ -アルミナ担体であって触媒金属が白金である脱水素触媒を調製する場合、多孔性 γ -アルミナ担体に上記の白金化合物の溶液

を含浸させ、好ましくは50℃以上200℃以下、0.5時間以上48時間以下の条件で乾燥した後、好ましくは350℃以上600℃以下、0.5時間以上48時間以下、より好ましくは350℃以上450℃以下の温度で0.5時間以上5時間以下の条件で焼成し、次いで、水素ガスの雰囲気下に、350℃以上600℃以下及び0.5時間以上48時間以下、好ましくは350℃以上550℃以下及び3時間以上24時間以下の還元条件で水素還元処理を行う。この水素還元時の温度が350℃未満であると十分に白金が還元されないという問題があり、反対に、600℃を超えると還元時に白金粒子がシンタリングして金属分散度が低下するという問題が生じる。

[0035] 本発明の均一型高分散金属触媒は、触媒担体の表面だけでなく、担体断面全体に亘って触媒金属が担持され、それだけ触媒金属の担持量を高い分散度を維持したまま増加させることが可能なため、触媒活性が向上し、例えば触媒担体の多孔性 γ -アルミナ担体に触媒金属の白金を担持させた場合、白金担持量2重量%程度まで50%以上という高い分散度で担持させることができ、例えばケミカルハイドライド法による水素供給システム等で用いられる水素貯蔵体としてのシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等の単環式水素化芳香族類や、テトラリン、デカリン、メチルデカリン等の2環式水素化芳香族類や、テトラデカヒドロアントラセン等の3環式水素化芳香族類等の脱水素触媒として好適に用いられる。

[0036] また、本発明の均一型高分散金属触媒の担体となる硫黄又は硫黄化合物をその担体断面全体に亘って略々均一に分散した状態で含有する硫黄含有多孔質金属酸化物は、触媒担体の用途のみではなく、吸着剤等としても有効に利用することができる。担体全体に亘って硫黄が存在することによって、金属イオン等の吸着において、吸着剤の内部にまで迅速に吸着を進行させることが可能なため、金属イオンの回収等に用いる吸着剤としても有用である。

発明の効果

[0037] 本発明の均一型高分散金属触媒は、触媒担体にその担体断面全体に亘って触媒金属が分散した状態で担持されるので、それだけ触媒金属の担持量が増加し、触媒活性や選択性、寿命等においてより優れた性能を発揮する。

また、本発明の均一型高分散金属触媒の製造方法によれば、このように触媒担体

にその担体断面全体に亘って触媒金属が分散した状態で担持された均一型高分散金属触媒を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0038] [図1]図1は、金属担持触媒の触媒断面にて観察される金属の担持状態による分類において、エッグシェル型と均一型の担持状態を示した図である。
- [図2]図2は、本発明の比較例に係る担体Aの水銀圧入法により測定した細孔分布を示す図である。
- [0039] [図3]図3は、本発明の比較例1に係る担体Aを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.1)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [図4]図4は、本発明の実施例1に係る担体Bを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.2)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [0040] [図5]図5は、本発明の実施例1に係る担体Cを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.3)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [図6]図6は、本発明の実施例2に係る担体Dの水銀圧入法により測定した細孔分布を示す図である。
- [0041] [図7]図7は、本発明の実施例2に係る担体Dを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.4)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [図8]図8は、本発明の実施例3に係る担体Eを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.5)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [0042] [図9]図9は、本発明の実施例3に係る担体Fを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.6)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [図10]図10は、本発明の実施例3に係る担体Gを用いた0.6wt%白金担持アルミナ触媒(触媒No.7)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。
- [0043] [図11]図11は、本発明の比較例に係る硫黄分を含まない担体A、及び実施例2に係る硫黄分を含む担体Dを用いて調製した0.6wt%ロジウム担持アルミナ触媒(触媒No.8)のEPMAによる硫黄元素及び白金元素の分布測定図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0044] 先ず、図1を用いて、本発明でいうエッグシェル型と均一型の金属担持状態を説明

する。エッグシェル型とは、成形された触媒の1つの断面において担持される金属種が断面の外殻部分にのみ分散担持されている状態を指す。また、均一型は断面全体に亘って金属種が分散し、触媒の成形体の内部全般にわたって金属種が担持されている状態をいう。

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の好適な実施の形態を具体的に説明する。

[0045] [比較例]

濃度2.67mol/リットルの硝酸アルミニウム水溶液を3900cc調製すると共に、14%アンモニア水溶液を3900cc用意した。30リットルのホーロー容器に純水20リットルを入れ、攪拌しながら70℃に加温した。攪拌を続けながら、硝酸アルミニウム水溶液1300ccを投入して5分間攪拌(pH=2.0)したのちにアンモニア水溶液1300ccを投入して5分間攪拌(pH=7.4)するpHスイング操作を4回行った。得られた水酸化アルミニウムのスラリー水溶液を濾過してケーキを回収し、次いでこのケーキを純水20リットルに再分散させて再び濾過する洗浄操作を3回行い、洗浄ゲルを得た。

[0046] 洗浄ケーキを風乾により水分を調整した後に押出成形機で直径1.6mmの棒状に成形し、乾燥(120℃、3時間)後、長さ約1cm程度に粉砕し、マッフル炉にて焼成(500℃、3時間)して硫黄分を含まないアルミナ担体Aを得た。

[0047] このようにして得たアルミナ担体AはBET表面積 $275\text{m}^2/\text{g}$ 、水銀圧入法による細孔容積 $0.65\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔径8.9nmであり、ほとんどの細孔が平均細孔径付近に集中したシャープな細孔分布を有しており、7~10nmの細孔径を有する細孔が占める容積は全細孔容積の80%以上であった。担体Aの細孔分布を図2に示す。

[0048] このようにして調製したアルミナ担体AにpH=2.0に調製した塩化白金酸水溶液を用いて焼成後の白金担持量が0.6重量%となるように含浸させた後、エバポレーターにて水分を除去し、乾燥(120℃、3時間)、焼成(400℃、3時間)した後に、流通式水素還元装置に充填して水素気流下に450℃、15時間の条件で水素還元し、0.6wt%白金担持アルミナ触媒No.1を得た。

[0049] 得られた触媒No.1について、EPMA(Electron probe micro analyzer; 日本電子社製JXA-8900R)を用いて触媒断面上の硫黄元素及び白金元素の存在濃度を面分析

及び線分析により定量した結果を図3に示す。

この図3に示す結果から明らかなように、硫黄分を含有しない担体を用いて調製した触媒では、白金元素が断面の外殻部に分散担持されていることがわかる。

[0050] [実施例1]

アルミナ担体Aの調製と同様にpHスイング操作を3回行い、同様に洗浄を行って洗浄ゲルを得た。このゲルに焼成後のアルミナ重量基準で0.5重量%となるように硫黄粉末を添加して均一に混練した。その後は担体Aの場合と同様に成形・乾燥・焼成を行い、硫黄粉末を含むアルミナ担体Bを得た。また、洗浄ゲルに硫黄粉末を添加する際に、ケーキに対して混練するのではなく、ケーキを純水に分散した高濃度のスラリー状態のゲルに対して攪拌しながら硫黄粉末を添加した後に濾過を行い、このケーキを混練器によって十分の混練したゲルから担体Bと同様に調製した硫黄粉末を含むアルミナ担体Cを得た。

[0051] このようにして調製したアルミナ担体B及びCにpH=2.0に調製した塩化白金酸水溶液を用いて焼成後の白金担持量が0.6重量%となるように含浸させた後、エバポレーターにて水分を除去し、乾燥(120℃、3時間)、焼成(400℃、3時間)した後に、流通式水素還元装置に充填して水素気流下に450℃、15時間の条件で水素還元し、0.6wt%白金担持アルミナ触媒No.2及びNo.3を得た。

[0052] 得られた触媒No.2及びNo.3について、EPMAを用いて触媒断面上の硫黄元素及び白金元素の存在濃度を面分析及び線分析により定量した結果を図4(触媒No.2)及び図5(触媒No.3)に示す。図4(触媒No.2)に示す結果から明らかなように、硫黄が適度に分散した部分に白金の元素が略均一に分散しており、硫黄粉末を混練したアルミナ担体においても外殻部分だけでなく触媒断面の内部にわたって白金元素を分散できることがわかる。しかしながら、ケーキに対して直接混練した担体では、硫黄の粉末が十分に分散しづらいことから、硫黄粉末が集中して存在する部分が局部的に存在し、このような部分には白金が分散していないことから、硫黄の濃度が高過ぎる場合は白金の分散に好ましくないことがわかる。

[0053] 一方、図5(触媒No.3)に示す結果から明らかなように、高濃度のスラリー状態のケーキに対して添加した硫黄の粉末は十分に分散しており、このような担体から調製し

た触媒No.3においては、硫黄元素と白金元素とは共に担体全体に亘って略均一に分散し、白金元素の分布パターンは硫黄元素の分布パターンと略一致していることが分かる。

[0054] [実施例2]

濃度0.9mol/リットルの硫酸アルミニウム水溶液を3900cc調製すると共に、14%アンモニア水溶液を3900cc用意した。10リットルのホーロー容器に純水7リットルを入れ、攪拌しながら70℃に加温した。攪拌を続けながら、硫酸アルミニウム水溶液400ccを投入して5分間攪拌(pH=2.0)したのちにアンモニア水溶液300ccを投入して5分間攪拌(pH=7.4)するpHスイング操作を3回行った。得られた水酸化アルミニウムのスラリー水溶液を濾過してケーキを回収し、次いでこのケーキを純水7リットルに再分散させて再び濾過する洗浄操作を2回行い、洗浄ゲルを得た。

[0055] 洗浄ケーキを風乾により水分を調整した後に押出成形機で直径1.6mmの棒状に成形し、乾燥(120℃、3時間)後、長さ約1cm程度に粉砕し、マッフル炉にて焼成(500℃、3時間)して硫黄分を含むアルミナ担体Dを得た。このとき、担体Dに残留している硫黄分は約0.5%であった。

[0056] このようにして得たアルミナ担体DはBET表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 、水銀圧入法による細孔容積 $0.46\text{cm}^3/\text{g}$ 、平均細孔径5.6nmであり、ほとんどの細孔が平均細孔径付近に集中したシャープな細孔分布を有しており、4~6nmの細孔径を有する細孔が占める容積は全細孔容積の80%以上であった。担体Dの細孔分布を図6に示す。

[0057] このようにして調製したアルミナ担体DにpH=2.0に調製した塩化白金酸水溶液を用いて焼成後の白金担持量が0.6重量%となるように含浸させた後、エバポレーターにて水分を除去し、乾燥(120℃、3時間)、焼成(400℃、3時間)した後に、流通式水素還元装置に充填して水素気流下に450℃、15時間の条件で水素還元し、0.6wt%白金担持アルミナ触媒No.4を得た。

[0058] 得られた触媒No.4について、EPMAを用いて触媒断面上の硫黄元素及び白金元素の存在濃度を面分析及び線分析により定量した結果を図7に示す。

図7に示す結果から明らかなように、アルミナ担体の調製工程においてアルミナ源に硫酸塩を利用して合成した後に過剰の硫酸根を洗浄除去することによって硫黄分

を含有させた担体を用いて調製した触媒中においても硫黄元素と白金元素とは共に担体全体に亘って略均一に分散し、白金元素の分布パターンは硫黄元素の分布パターンと略一致していることが分かる。

[0059] [実施例3]

硫黄分を含まない担体Aに濃度0.38mol/リットルの硫酸アンモニウム水溶液を焼成後の硫黄含有量が各々0.1重量%、0.5重量%、1.2重量%となるように含浸して、エバポレーターにて溶媒を除去した後に乾燥(120℃、3時間)、焼成(500℃、3時間)して硫黄分を含むアルミナ担体E(0.1重量%)、F(0.5重量%)、及びG(1.2重量%)を得た。

[0060] このようにして調製したアルミナ担体E、F及びGにpH=2.0に調製した塩化白金酸水溶液を用いて焼成後の白金担持量が0.6重量%となるように含浸させた後、エバポレーターにて水分を除去し、乾燥(120℃、3時間)、焼成(400℃、3時間)した後に、流通式水素還元装置に充填して水素気流下に450℃、15時間の条件で水素還元し、0.6wt%白金担持アルミナ触媒No.5、No.6及びNo.7を得た。得られた触媒No.5、No.6及びNo.7について、EPMAを用いて触媒断面上の硫黄元素及び白金元素の存在濃度を面分析及び線分析により定量した結果を図8(触媒No.5)、図9(触媒No.6)及び図10(触媒No.7)に示す。

[0061] 図8(触媒No.5)に示す結果から明らかなように、触媒中において硫黄元素の含有量が0.1重量%程度では硫黄自体が触媒内に均一に分散することが比較的困難であり、硫黄含有量が0.1重量%程度では不十分であることがわかる。このような担体を用いて白金を担持した場合は、硫黄が存在する比較的厚い外殻部に白金が分散し、硫黄が存在しない触媒内部に白金は担持されずにエッグシェル型となる。しかしながら、低い硫黄含有量では均一型の担持を実現することはできないが、逆にこれを利用して、白金が分散担持されるエッグシェル型の外殻部分の厚さをコントロールすることが可能であることがわかる。

[0062] 図9(触媒No.6)に示す結果から明らかなように、触媒中において硫黄元素の含有量が0.5重量%の場合は硫黄自体が触媒内に均一に分散し、硫黄元素と白金元素とは共に担体全体に亘って略均一に分散し、白金元素の分布パターンは硫黄元素

の分布パターンと略一致していることが分かる。

[0063] 図10(触媒No.7)に示す結果から明らかなように、触媒中において硫黄元素の含有量が1.2重量%においても硫黄自体が触媒内に均一に分散し、硫黄元素と白金元素とは共に担体全体に亘って略均一に分散し、白金元素の分布パターンは硫黄元素の分布パターンと略一致していることが分かる。

[0064] [実施例4]

上記の比較例及び実施例1～3にて調製された触媒No.1～No.7の白金の分散度をCOパルス吸着法によって測定した。

以下にCOパルス吸着法について説明する。触媒に対してCOをパルスの試料に注入すると、導入初期はCOが担持金属表面に吸着され、溶出するCOは少ないが、やがて、ほとんどの担持金属表面にCOが吸着し、定常状態になると、注入したCOのほとんどが溶出されるようになる。このとき、定常時に溶出されるCO量から始めの吸着時の溶出CO量を差し引き、その差分の和をCO吸着量として求める。COパルス吸着法は、この吸着量と担持金属含有量から金属表面積、分散率、粒子径を算出する方法である。以下に具体的な算出方法を説明する。

[0065] 触媒の試料量W(g)が測定温度で吸着したCOガス量V_tより、0℃における触媒1g当たりの吸着ガス量Vを次の(1)式から求めた。

$$V = (V_t / W) \times \{273 / (273 + t)\} \text{ (ml/g} \cdot \text{cat)} \cdots (1)$$

ここで、試料の金属含有率をC(%)、担持金属の原子量をMとすると、試料1g当たりの担持金属のモル数Rは、

$$R = (C / 100) \times (1 / M) \text{ (mol/g} \cdot \text{cat)} \cdots (2)$$

試料1g当たりの吸着ガス量のモル数Kは、

$$K = V / (22.4 \times 10^{-3} \times 10^6) \text{ (mol/g} \cdot \text{cat)} \cdots (3)$$

これらより、分散度B(担持金属中の有効担持金属の割合)は、

$$B = (K / R) \times 100 \text{ (\%)} \cdots (4)$$

担持金属触媒の格子定数をa(Å)とした時、格子定数面積a²に対して吸着ガス分子1個が吸着するとすれば、金属の比表面積Sは、

$$S = \text{試料1gに吸着したガス分子数} \times a^2$$

$$=K \times 6.02 \times 10^{23} \times (a \times 10^{-10})^2 \dots (5)$$

でそれぞれ計算される。

[0066] また、担持金属粒子を一辺の長さをD(m)とする立方体と仮定すると、粒子の6面のうち有効な面は5面であることから、

$$\text{粒子1個の有効面積 } S = 5D^2 \text{ (m}^2\text{)} \dots (6)$$

$$\text{粒子1個の体積 } v = D^3 \text{ (m}^3\text{)} \dots (7)$$

試料1g当たりの担持金属の粒子数をnとすると

$$\text{担持金属の比表面積 } S = ns = n5D^2 \text{ (m}^2\text{)} \dots (8)$$

$$\text{担持金属の体積 } V_c = nv = Nd^3 \text{ (m}^3\text{)} \dots (9)$$

式(10～11)及び式(10～12)より、

$$S/V_c = 5/D \quad \therefore D = 5V_c/S \text{ (m)} \dots (10)$$

担持金属の含有率C(%)、比重をd(g/cm³)とすると、試料1g当たりの担持金属の体積V_cは、

$$\begin{aligned} V_c &= \text{試料1g当たりの担持金属重量(g/g)} / \text{担持金属の比重(g/cm}^3\text{)} \\ &= C/100/d \text{ (g/cm}^3\text{)} \dots (11) \end{aligned}$$

$$\text{粒子径} = 5V_c/S$$

$$= \{5(C/100/d) \times 10^{-6}\} / S \text{ (m)}$$

$$= \{5(C/100/d) \times 10^{-6} \times 10^{10}\} / S \text{ (Å)}$$

として計算される。

[0067] 上記の比較例及び実施例1～3において調製された触媒No.1～No.7のCOパルス吸着法による白金の分散度測定の結果を、下記の表1(COパルス吸着法による分散度と粒子径)に示す。

[表1]

触媒 No.	担体	硫黄分 (%)	白金担持量 (wt%)	分散度 (%)	粒子径 (Å)
1	A	0	0.6	69	7.1
2	B	0.5	0.6	46	11
3	C	0.5	0.6	68	7.2
4	D	0.5	0.6	74	6.7
5	E	0.1	0.6	67	7.4
6	F	0.5	0.6	76	6.5
7	G	1.2	0.6	71	6.9

[0068] [実施例5]

硫黄分を含まない担体A、及び硫黄分を含む担体Dを用いて、六塩化ロジウムアンモニウム水溶液を50時間含浸した後に、エバポレーターにて溶媒を除去、乾燥(120℃、3時間)後、焼成(400℃、3時間)して、0.6wt%ロジウム担持アルミナ触媒を得た。EPMAを用いて触媒断面上の硫黄元素及び白金元素の存在濃度を面分析及び線分析により定量した結果を図11に示す。

[0069] 図11に示す結果から明らかなように、硫黄分を含まない担体Aを用いた場合は、ロジウム(Rh)が担体断面の外殻部のみに担持されたエッグシェル型となる。一方、硫黄分を含有する担体Bから調製した触媒ではエッグシェル型ではあるが外殻部が深く中心付近までロジウムが分散していることがわかる。これよりアルミナ担体の成形体の直径を小さくすることで中心部まで略均一に分散したロジウム担持アルミナ触媒を調製することが可能であることがわかる。

[0070] [実施例6]

上記各実施例で得られた0.6重量%白金担持アルミナ触媒のうち、触媒No.3(実施例1)、触媒No.4(実施例2)、触媒No.6(実施例3)、触媒No.7(実施例3)及び触媒No.1(比較例)について、メチルシクロヘキサン(MCH)の脱水素反応試験を実施した。内径12.6mmφ×300mmサイズで、反応管断面の中心に外形1/8インチの熱電対用保護管を備えたステンレス製反応管の長さ方向の中心に、触媒層の中心が位置するように上記各触媒10ccを充填し、触媒の上側に予熱層として1mmφの球状α-アルミナビーズ10ccを充填した。水素流通(LHSV=5.0; 50cc/hr)下に触媒層の中心温度が320℃になるまで昇温した。次いでメチルシクロヘキサン(MCH)を高速液体クロマ

トグラフィ(HPLC)用送液ポンプ(HPLCポンプ)によってLHSV=2.0(20cc/hr)に相当する量を反応器に供給し、直に水素の流量をMCHと水素のガス量の合計量に対して水素のガス量が5mol%になるように調節した。反応中は触媒層の中心温度が320℃になるように電気炉の出力を調整して反応試験を行った。

[0071] 反応管の出口には気液分離器を設け、この脱水素反応により生成したトルエン等の液状生成物と水素ガス等の気体とを分離し、回収された液状生成物と気体とを各々ガスクロマトグラフィで分析した。

反応開始2時間後と300時間後におけるMCH転化率(%)、トルエン選択率(%)、トルエン収率(%)、及び水素発生量(cc/h/cc-cat)を求めた。結果を表2に示す。

[0072] 上記の比較例及び実施例1～3において調製された触媒No.3(実施例1)、触媒No.4(実施例2)、触媒No.6(実施例3)、触媒No.7(実施例3)及び触媒No.1(比較例)について実施したメチルシクロヘキサンの脱水素反応試験の結果を、下記の表2に示す。

[表2]

	触媒 No.				
	1	3	4	6	7
担体	A	C	D	F	G
硫黄分 (wt%)	0	0.5	0.5	0.5	1.2
白金担持量 (wt%)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
反応開始 24 時間後					
MCH 転化率 (%)	98.2	98.0	98.0	98.2	97.9
トルエン選択率 (%)	99.88	99.97	99.94	99.92	99.95
トルエン収率 (%)	98.1	98.0	97.9	98.1	97.9
生成メタン濃度 (ppm)	180	70	55	50	45
反応開始 300 時間後					
MCH 転化率 (%)	94.5	97.83	97.68	97.7	97.4
トルエン選択率 (%)	99.9	99.97	99.93	99.93	99.97
トルエン収率 (%)	94.4	97.8	97.6	97.6	97.4
生成メタン濃度 (ppm)	115	55	40	35	30

[0073] 表2に示す結果から明らかなように、本発明の脱水素触媒は、カリウム等のアルカリ金属を用いて酸点をマスキングしなくても、非常に高い選択性を示し、副反応によって生成するメタンの濃度は硫黄分を含まないアルミナ担体から調製した触媒に比べて、格段に低いことがわかる。また、300時間に亘って安定した性能を維持しており、

触媒性能の劣化が観察されないことから、長期に安定して選択性良く水素を発生させることができる。

産業上の利用可能性

[0074] 本発明の均一型高分散金属触媒は、触媒担体にその担体全体に亘って触媒金属が略均一に分散した状態で担持されるので、それだけ触媒金属の担持量が増加し、触媒活性や選択性、寿命等においてより優れた性能を発揮するので、例えばケミカルハイドライド法水素供給システム等で用いられる水素貯蔵体の脱水素触媒としての用途や、化学品製造、水素製造、排気ガス等の環境浄化等の用途に好適に用いられる。また、本発明の均一型高分散金属触媒の製造方法によれば、このような均一型高分散金属触媒を工業的に容易に製造することができる。

請求の範囲

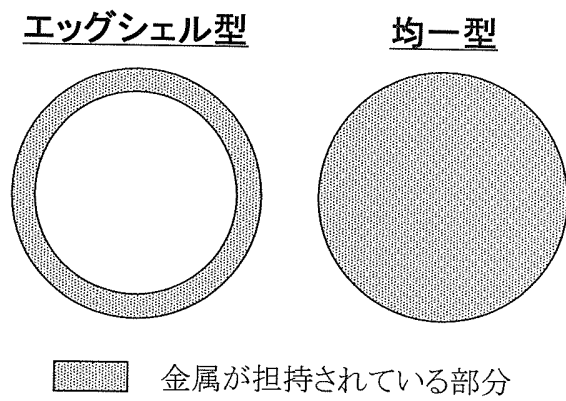
- [1] 金属酸化物からなる触媒担体に触媒活性を有する触媒金属を担持させた金属触媒において、上記触媒担体はその担体断面全体に亘って分散して存在する硫黄又は硫黄化合物を含有する硫黄含有触媒担体であり、この硫黄含有触媒担体には、触媒金属が担体断面全体に亘って上記硫黄又は硫黄化合物の分布に略々一致して分散して担持されている均一型高分散金属触媒。
- [2] 硫黄含有触媒担体が、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、及びセリウム(Ce)から選ばれた1種又は2種以上の金属を含む金属酸化物からなる請求項1に記載の均一型高分散金属触媒。
- [3] 触媒金属が、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)及び亜鉛(Zn)から選ばれた1種又は2種以上の金属である請求項1又は2に記載の均一型高分散金属触媒。
- [4] 触媒金属が白金である請求項3に記載の均一型高分散金属触媒。
- [5] 硫黄又は硫黄化合物が、硫黄(S)、硫酸、硫酸塩及び有機硫黄化合物から選ばれた1種又は2種以上である請求項1～4のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒。
- [6] 硫黄又は硫黄化合物の含有量が、硫黄元素(S)として0.15～3.0重量%である請求項1～5のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒。
- [7] 触媒金属の担持量が、触媒金属(Me)として0.1～3.0重量%である請求項1～6のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒。
- [8] 硫黄含有触媒担体が、硫黄含有多孔性 γ -アルミナからなる成形体若しくは粉末である請求項1～7のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒。
- [9] 硫黄含有多孔性 γ -アルミナ担体が、表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔径 $40\sim 300\text{\AA}$ 、及び全細孔容積に対して平均細孔径 $\pm 30\text{\AA}$ の細孔が占める割合が60%以上の多孔性 γ -アルミナ担体である請求項1～8のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒。
- [10] 触媒金属は、COパルス吸着法により測定された分散度40%以上で、硫黄含有触媒担体に分散している請求項1～9のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒。

- [11] 担体断面全体に亘って硫黄又は硫黄化合物が分散して存在する硫黄含有触媒担体を調製し、得られた硫黄含有触媒担体に触媒金属化合物の水溶液を含浸させて乾燥し、そのまま水素雰囲気にて還元するか、又は、乾燥して得られた触媒金属化合物担持乾燥物を焼成し、次いで得られた触媒金属担持焼成物を水素で還元することを特徴とする均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [12] 触媒金属化合物が、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)及び亜鉛(Zn)から選ばれた少なくとも1種の触媒金属の化合物である請求項11に記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [13] 硫黄含有触媒担体に触媒金属化合物の溶液を含浸させる際に、含浸溶液のpH値を1.8～3.0の間に調整して行う請求項12に記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [14] 硫黄含有触媒担体は、金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルに硫黄粉末を混練し、所定の形状に成形した後、乾燥し焼成して調製される請求項11～13のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [15] 硫黄含有触媒担体は、金属硫酸塩及び／又は硫酸を用いて金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを調製し、所定の形状に成形した後、乾燥し焼成して調製される請求項11～13のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [16] 硫黄含有触媒担体は、金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルに硫黄化合物溶液を混合し、次いで、成形及び乾燥後に焼成するか、金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを所定の形状に成形し、次いで乾燥して乾燥金属水酸化物とし、この乾燥金属水酸化物に硫黄化合物溶液を含浸させた後に焼成して調製される請求項11～13のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [17] 硫黄含有触媒担体は、金属酸化物の前駆体となる金属水酸化物ゲルを所定の形状に成形し、次いで乾燥して乾燥金属水酸化物とし、次いでこの乾燥金属水酸化物を焼成して得られた焼成金属酸化物とし、この焼成金属酸化物に硫黄化合物溶液を含浸させた後に再び焼成して調製される請求項11～13のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [18] 硫黄化合物溶液が、硫酸水溶液または硫酸アンモニウム水溶液である請求項16

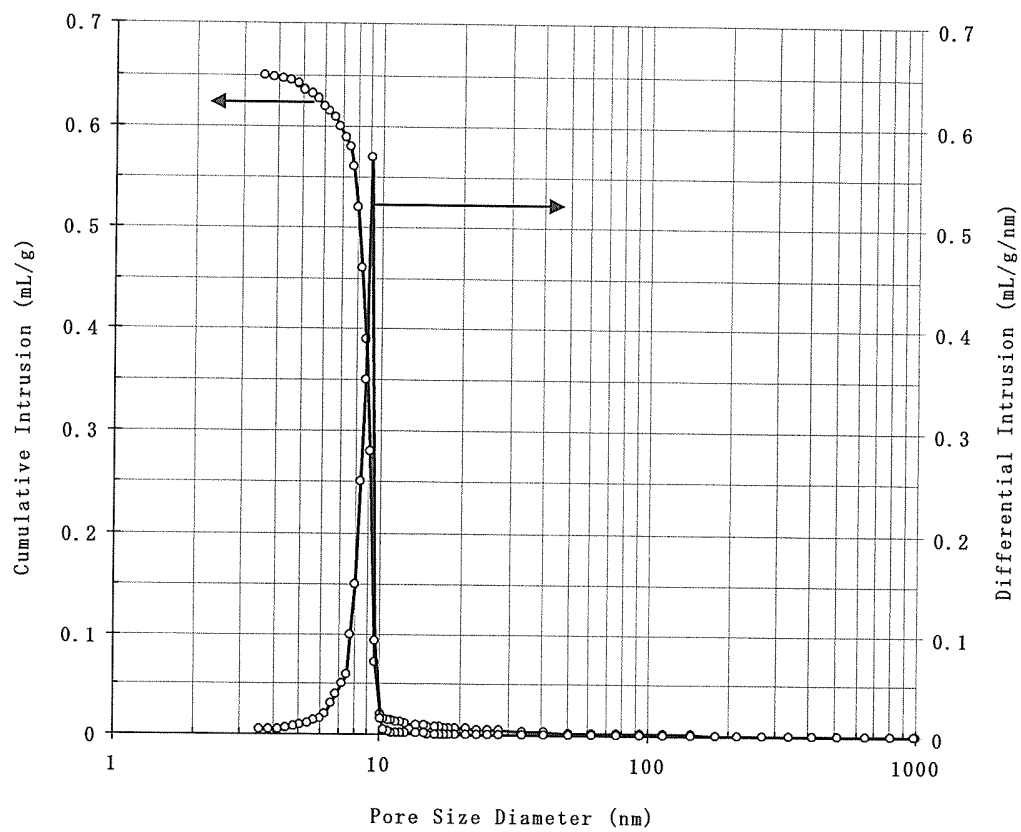
又は17に記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。

- [19] 硫黄含有触媒担体が、硫黄含有多孔性 γ -アルミナ担体である請求項11～18のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [20] 硫黄含有多孔性 γ -アルミナ担体が、表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔径 $40\sim 300\text{\AA}$ 、及び全細孔容積に対して平均細孔径 $\pm 30\text{\AA}$ の細孔が占める割合が60%以上である請求項19に記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [21] 硫黄含有触媒担体を調製する際の焼成条件が、焼成温度 $350\sim 800^\circ\text{C}$ 及び焼成時間 $1.0\sim 24$ 時間である請求項14～20のいずれかに記載の均一型高分散金属触媒の製造方法。
- [22] 請求項1～10のいずれかに記載された均一型高分散金属触媒を用いて水素化芳香族類を脱水素することを特徴とする水素化芳香族類の脱水素方法。
- [23] 水素化芳香族類が、単環芳香族類の水素化物、2環芳香族類の水素化物、及び3環以上の芳香環を有する化合物の水素化物から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項22に記載の水素化芳香族類の脱水素方法。
- [24] 請求項1～10のいずれかに記載された均一型高分散金属触媒を用いて芳香族類を水素化することを特徴とする芳香族類の水素化方法。
- [25] 芳香族類が、単環芳香族類の水素化物、2環芳香族類、3環以上の芳香環を有する化合物から選ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項24に記載の芳香族類の水素化方法。
- [26] 請求項14～18のいずれかに記載の方法によって、アルミニウム(Al)、珪素(Si)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、及びセリウム(Ce)から選ばれた1種又は2種以上の金属を含む金属酸化物からなる多孔質担体に硫黄又は硫黄化合物を担持させて得られた硫黄含有多孔質金属酸化物。
- [27] 金属酸化物からなる多孔質担体が、表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、平均細孔径 $40\sim 300\text{\AA}$ 、及び全細孔容積に対して平均細孔径 $\pm 30\text{\AA}$ の細孔が占める割合が60%以上の多孔性 γ -アルミナ担体である請求項26に記載の方法によって製造された硫黄含有多孔質金属酸化物。

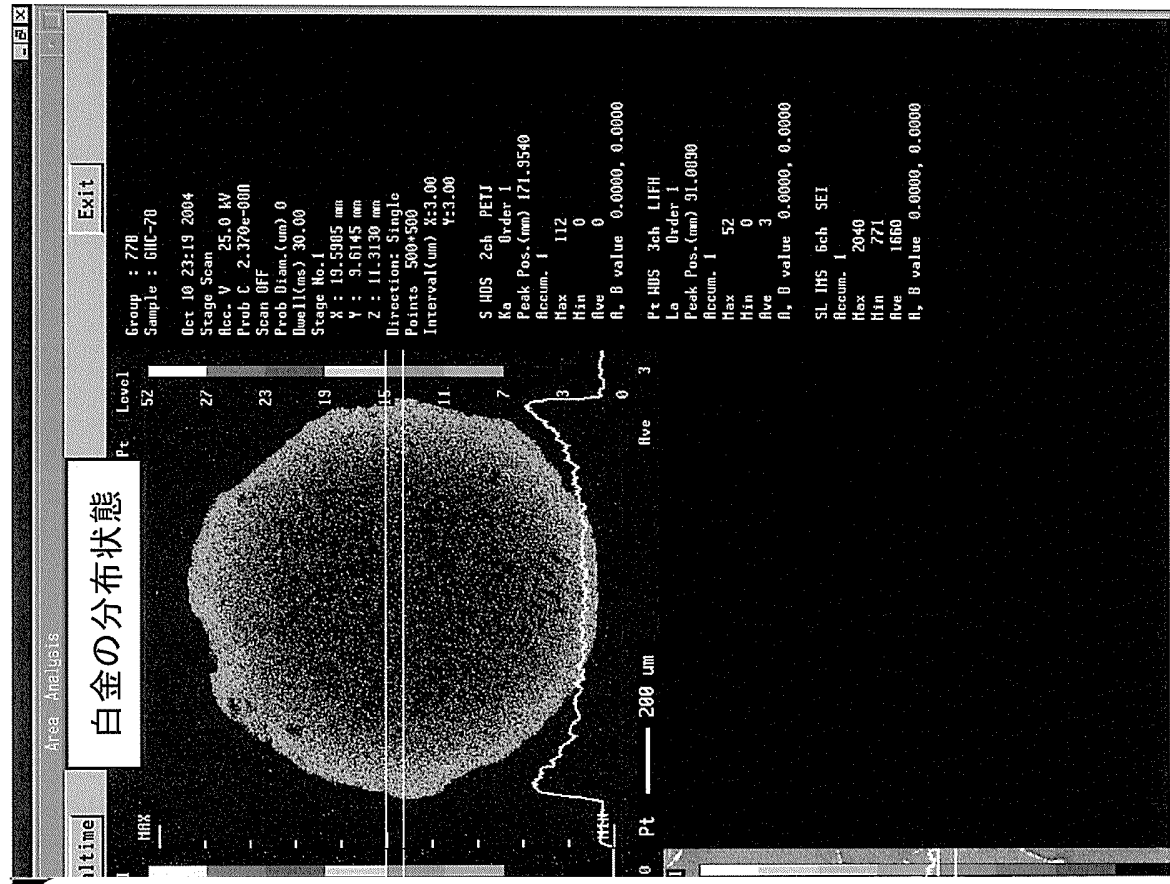
[図1]



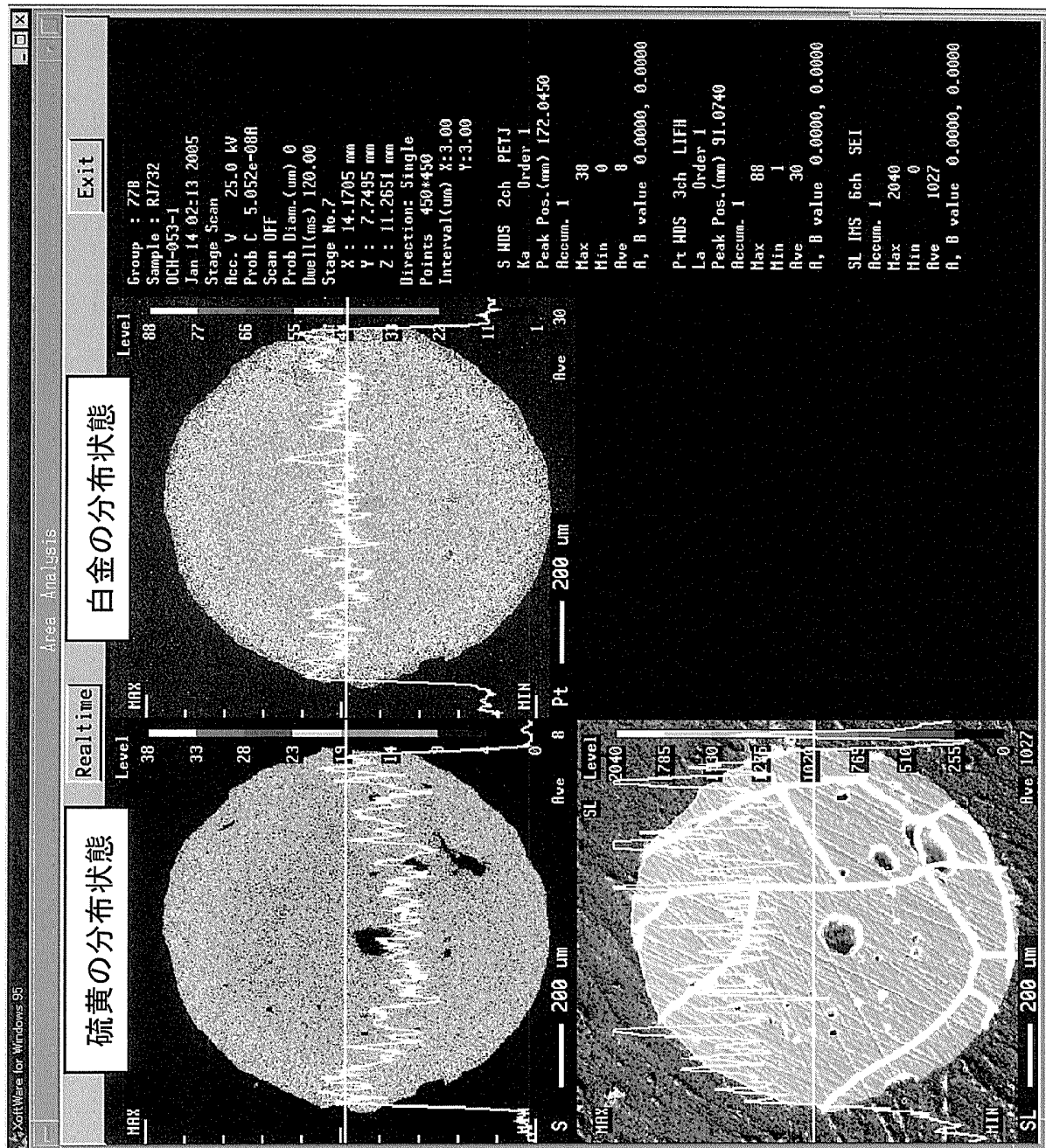
[図2]



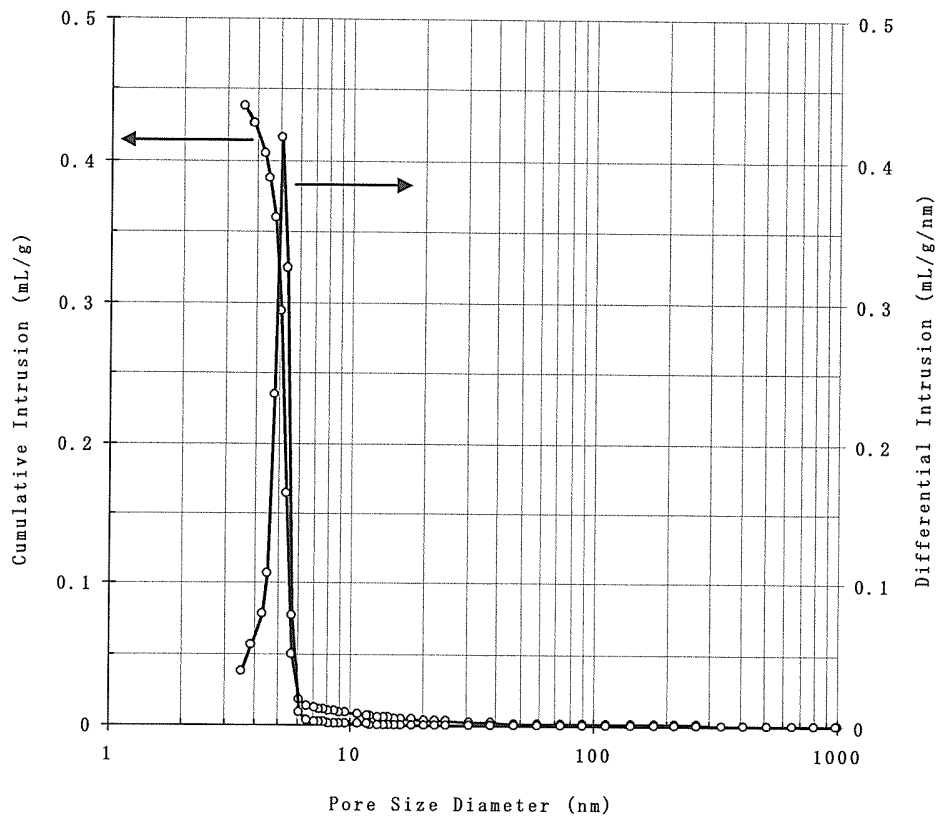
[図3]



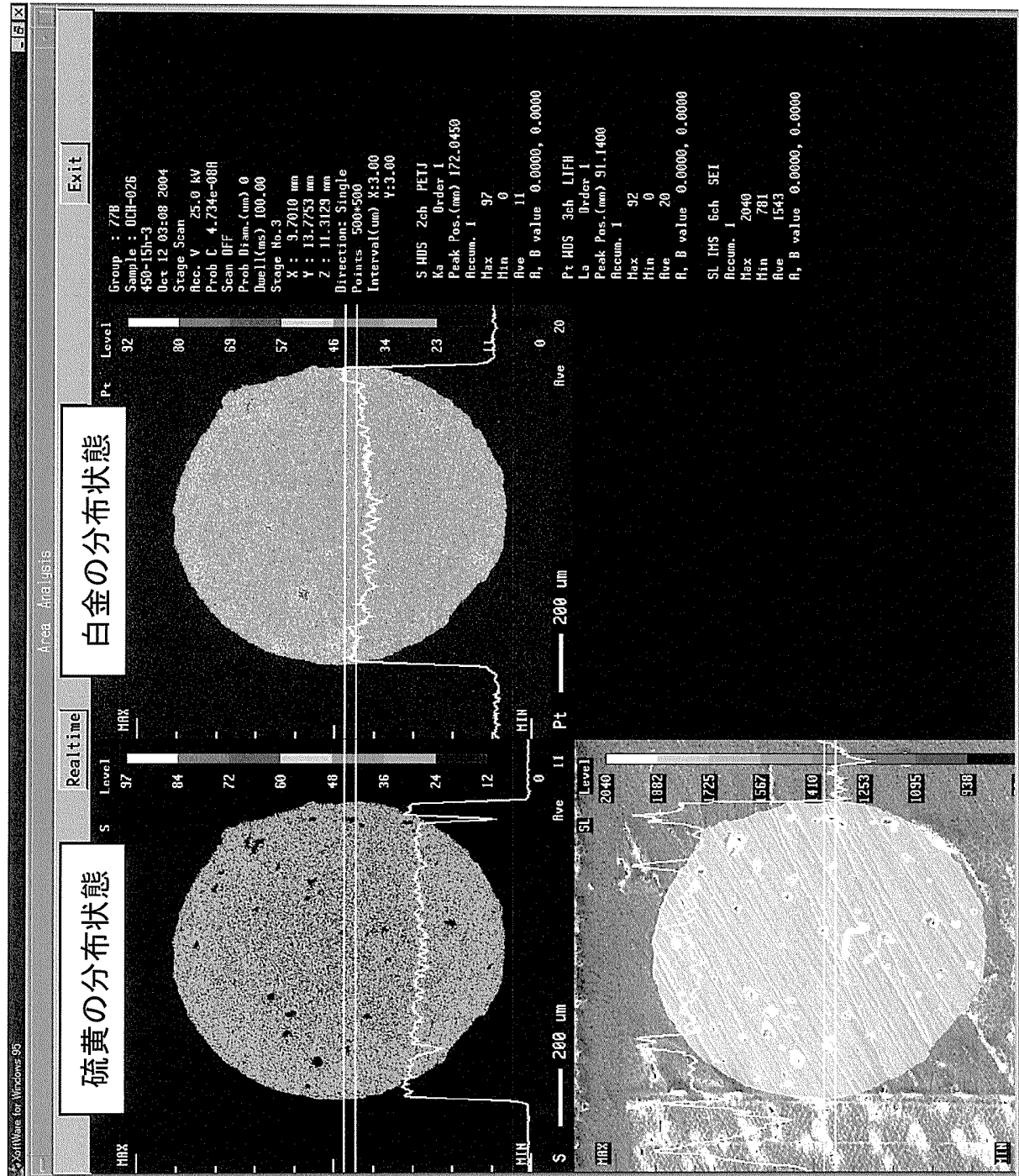
[図5]



[図6]



[7]



Software for Windows 95

Area Analysis

硫黄の分布状態

Realtime

S Level

MAX

MIN

200 μm

白金の分布状態

Pt Level

MAX

MIN

200 μm

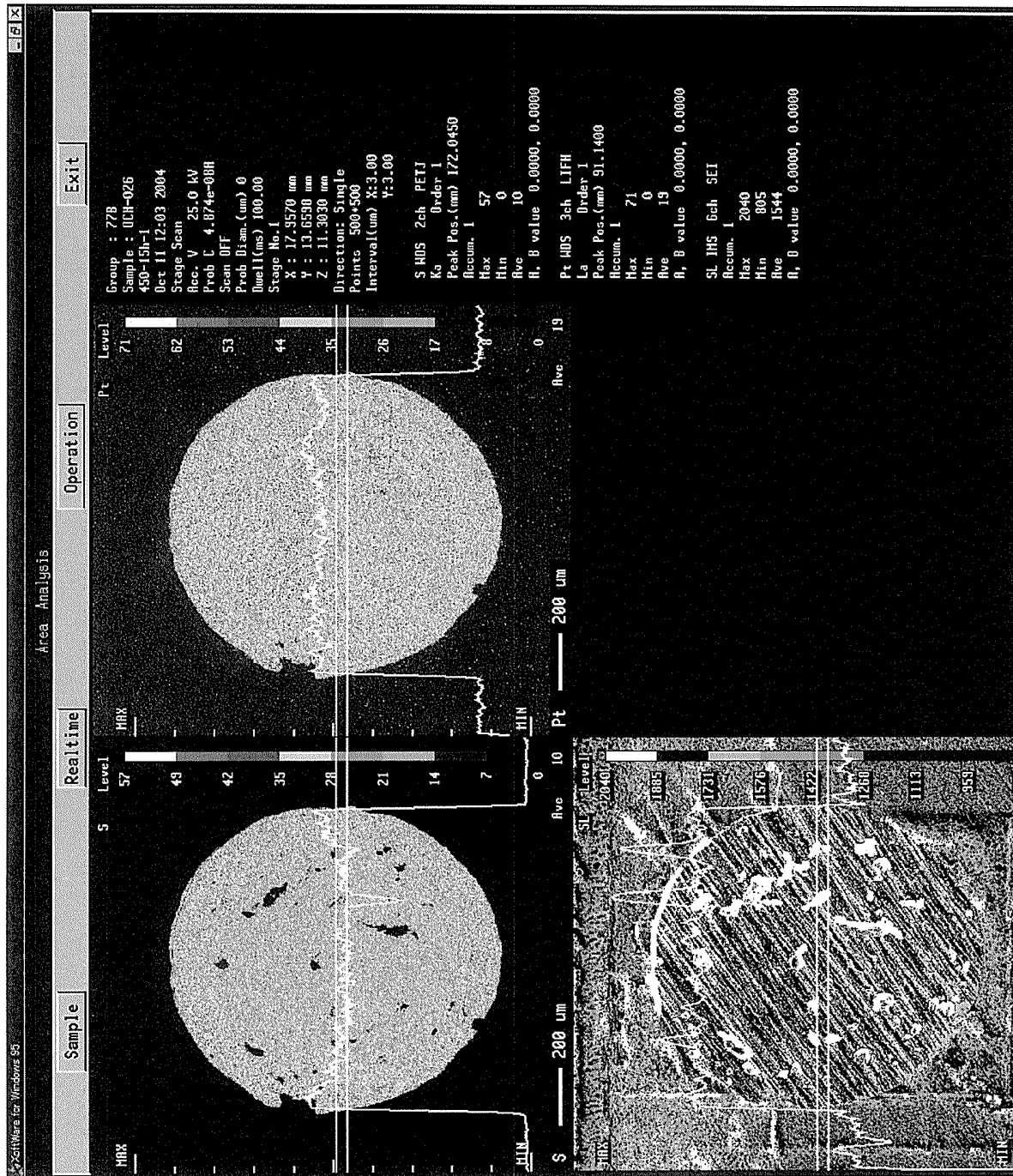
Group : 77B
Sample : 77B-077
OCH-039-1
Jan 7 17:08 2005
Stage Scan
Acc. V 25.0 kV
Prob C 5.903e-08A
Scan OFF
Prob Diam. (um) 0
Dwell(ms) 120.00
Stage No.5
X : 67.6827 mm
Y : 67.2450 mm
Z : 11.5023 mm
Direction: Single
Points 470*470
Interval(um) 8*3.00
Y:3.00

S HDS 2ch PETJ
Ka Order 1
Peak Pos.(mm) 172.0450
Accum. 1
Max 154
Min 0
Ave 6
R, B value 0.0000, 0.0000

Pt HDS 3ch LIFH
La Order 1
Peak Pos.(mm) 91.0740
Accum. 1
Max 199
Min 1
Ave 42
R, B value 0.0000, 0.0000

SL IMS 6ch SEI
Accum. 1
Max 2040
Min 0
Ave 1418
R, B value 0.0000, 0.0000

[9]



Area Analysis

Sample Realtime Operation Exit

Group : 778
Sample : 0Ch-026
450-150-2
Dec 11 19:36 2004
Stage Scan
Acc. V 25.0 kV
Prob C 4.700e-080
Scan OFF
Prob Diam. (um) 0
DwellTime 100.00
Stage No. 2
X : 13.9700 mm
Y : 14.0238 mm
Z : 11.3145 mm
Direction: Single
Points 500-500
Interval(um) X:3.00
Y:3.00

S H05 2ch PETJ
Ka Order 1
Peak Pos.(mm) 172.0450
Recum. 1
Hax 57
Hin 0
Rve 10
R, B value 0.0000, 0.0000

Pt H05 3ch LIFH
La Order 1
Peak Pos.(mm) 91.1400
Recum. 1
Hax 149
Hin 0
Rve 20
R, B value 0.0000, 0.0000

SL JHS 6ch SEI
Recum. 1
Hax 2040
Hin 792
Rve 1571
R, B value 0.0000, 0.0000

Level 149
Level 130
Level 111
Level 93
Level 74
Level 55
Level 37
Level 18
Level 0

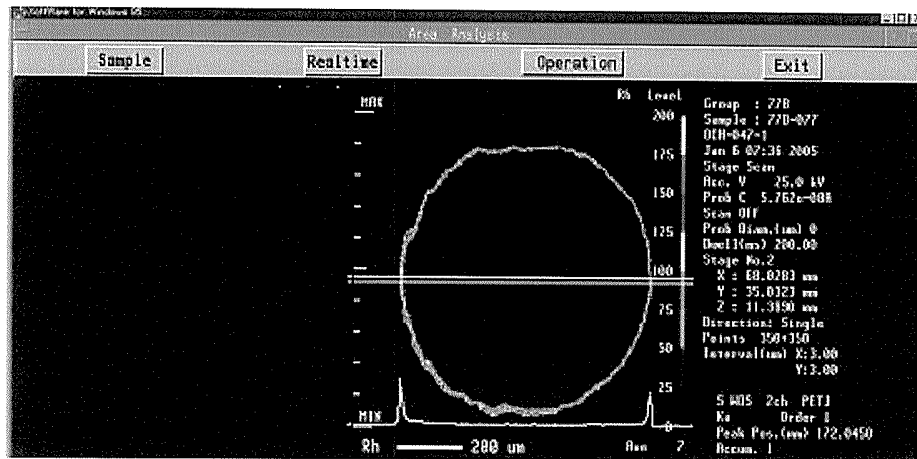
Level 57
Level 49
Level 42
Level 35
Level 28
Level 21
Level 14
Level 7
Level 0

Level 2040
Level 1684
Level 1720
Level 1372
Level 1415
Level 1260
Level 1104
Level 948
Level 0

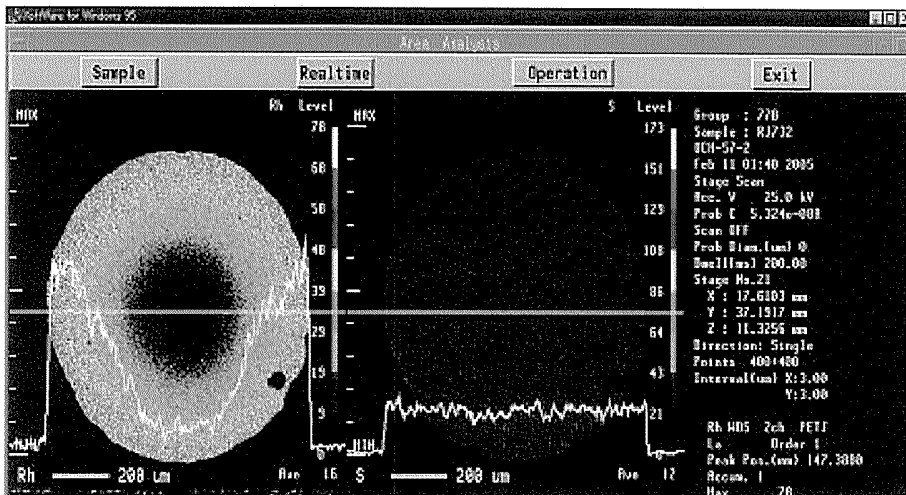
MAX
MIN
MAX
MIN
MAX
MIN

200 um
200 um

[図11]



A : 硫黄を存在させない場合の Rh の担持状態



B : 硫黄を存在させた場合の Rh の担持状態

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/045(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C5/367(2006.01)i, C07C15/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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-.37/36, C07C5/367, C07C15/06, C07B61/00

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-353444 A (Petroleum Energy Center), 25 December, 2001 (25.12.01), Full descriptions (Family: none)	1-8,10-13, 15-19,21-26 9,14,20,27
X A	JP 2001-70794 A (Japan Energy Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Par. Nos. [0044], [0045], [0048], [0049] (Family: none)	1-8,10-13, 15-19,21-26 9,14,20,27
X A	JP 2001-179105 A (Petroleum Energy Center), 03 July, 2001 (03.07.01), Full descriptions (Family: none)	1-8,10-13, 15-19,21-26 9,14,20,27

☒ 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
18 July, 2006 (18.07.06)

Date of mailing of the international search report
01 August, 2006 (01.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-200296 A (Eniricerche S.p.A.), 10 August, 1993 (10.08.93), Full descriptions & EP 520543 A1 & IT 1248591 B & CA 2071604 A1	1-8, 10-13, 15-19, 21-26 9, 14, 20, 27
X A	JP 51-77593 A (Japan Gasoline Co., Ltd.), 05 July, 1976 (05.07.76), Full descriptions & US 4119568 A & GB 1515417 A & DE 25590009 A & FR 2295793 A & NL 7515075 A	1-8, 10-13, 15-19, 21-26 9, 14, 20, 27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J27/045(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C07C5/367(2006.01)i, C07C15/06(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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 (I P C))

Int.Cl. B01J21/00-, 37/36, C07C5/367, C07C15/06, C07B61/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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)

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 請求の範囲の番号
X	JP 2001-353444 A (財団法人石油産業活性化センター) 2001. 12. 25, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-8, 10-13, 15-19, 21-26
A		9, 14, 20, 27
X	JP 2001-70794 A (株式会社ジャパンエナジー) 2001. 03. 21, 【0044】, 【0045】, 【0048】, 【0049】 (ファミリーなし)	1-8, 10-13, 15-19, 21-26
A		9, 14, 20, 27
X	JP 2001-179105 A (財団法人石油産業活性化センター) 2001. 07. 03, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-8, 10-13, 15-19, 21-26
A		9, 14, 20, 27

☒ 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

1 8 . 0 7 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

9 3 4 2

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 請求の範囲の番号
X A	JP 5-200296 A (エニリチエルヘ・ソシエタ・ペル・アチオニ) 1993. 08. 10, 明細書全体 & EP 520543 A1 & IT 1248591 B & CA 2071604 A1	1-8, 10-13, 15 -19, 21-26 9, 14, 20, 27
X A	JP 51-77593 A (日本揮発油株式会社) 1976. 07. 05, 明細書全体 & US 4119568 A & GB 1515417 A & DE 25590009 A & FR 2295793 A & NL 7515075 A	1-8, 10-13, 15 -19, 21-26 9, 14, 20, 27