

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6450352号
(P6450352)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	
CO1B 32/30 (2017.01)	CO1B 32/30	
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1J 23/44	Z
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10	3 O 1 G
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	
BO1J 32/00 (2006.01)	BO1J 32/00	

請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-187106 (P2016-187106)
 (22) 出願日 平成28年9月26日 (2016. 9. 26)
 (65) 公開番号 特開2018-52750 (P2018-52750A)
 (43) 公開日 平成30年4月5日 (2018. 4. 5)
 審査請求日 平成30年7月19日 (2018. 7. 19)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000108410
 デクセリアルズ株式会社
 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (74) 代理人 100107733
 弁理士 流 良広
 (74) 代理人 100115347
 弁理士 松田 奈緒子
 (74) 代理人 100163038
 弁理士 山下 武志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質炭素材料、及びその製造方法、並びに合成反応用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

X線回折による回折ピーク(10X)(38°~49°)の半値幅(2)が、4.2°以下であり、

B J H法により測定されるメソ孔容積(c m³/g)と、H K法により測定されるマイクロ孔容積(c m³/g)との比率(メソ孔容積/マイクロ孔容積)が、1.20以上である、

ことを特徴とする多孔質炭素材料。

【請求項2】

植物由来である、請求項1に記載の多孔質炭素材料。

10

【請求項3】

初殻由来である、請求項1から2のいずれかに記載の多孔質炭素材料。

【請求項4】

触媒用の担体である請求項1から3のいずれかに記載の多孔質炭素材料。

【請求項5】

請求項1から4のいずれかに記載の多孔質炭素材料を製造する多孔質炭素材料の製造方法であって、

ケイ素成分を含む植物由来の原材料から、前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除いた後、炭化処理を行い、

前記炭化処理の後に、賦活処理を行い、

20

前記賦活処理の後に熱処理を行うことを特徴とする多孔質炭素材料の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の多孔質炭素材料を製造する多孔質炭素材料の製造方法であって、

ケイ素成分を含む植物由来の原材料の炭化処理を行った後に、得られた炭化物から前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除き、次に賦活処理を行い、

前記賦活処理の後に熱処理を行うことを特徴とする多孔質炭素材料の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理の温度が 1, 200 以上である請求項 5 から 6 のいずれかに記載の多孔質炭素材料の製造方法。

10

【請求項 8】

前記炭化処理の温度が 600 以上である請求項 5 から 7 のいずれかに記載の多孔質炭素材料の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 から 4 のいずれかに記載の多孔質炭素材料と、前記多孔質炭素材料に担持された金属又は金属化合物とを有することを特徴とする合成反応用触媒。

【請求項 10】

前記金属又は金属化合物が、パラジウムである請求項 9 に記載の合成反応用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、多孔質炭素材料、及びその製造方法、並びに合成反応用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

活性炭に代表される多孔質炭素材料は、植物性原料（例えば、木材パルプ、ヤシ殻、粉殻等）、鉱物性原料（例えば、石炭、タール、石油ピッチ等）、更には合成樹脂等を原料とした炭素化合物を、高温下でガスや薬品で処理して賦活化することにより微細孔が形成されて、得られる。この微細孔は炭素内部に網目状に構成されており、その微細孔が大きい表面積を生じさせることから、前記多孔質炭素材料は吸着能に優れている。そのため、前記多孔質炭素材料は、従来から悪臭の除去、液中の不純物除去、溶剤蒸気の回収、除去な

30

【0003】

前記多孔質炭素材料は、そのような用途のほか、触媒における担体としても利用されている。前記多孔質炭素材料に金属や金属化合物を担持することで、不均一触媒が得られる。例えば、酢酸ビニルの合成や塩化ビニルの合成に、金属や金属化合物を担持した活性炭が触媒として使用されている。

【0004】

多孔質炭素材料である触媒担体に関し、例えば、燃料電池電極の触媒担体として、比表面積が 1, 700 m² / g 以上の活性炭を 1, 600 ~ 2, 500 で加熱して製造された炭素材からなる触媒担体が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。また、この触媒担体に白金又は白金合金等の触媒活性成分を担持させた触媒を燃料電池の電極に使用することが提案されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008 - 290062 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以下の目的を達成することを課題とする。

50

即ち、本発明は、触媒用の担体として有用な多孔質炭素材料、及びその製造方法、並びに前記多孔質炭素材料を用いた合成反応用触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

< 1 > X線回折による回折ピーク(10X)(38°~49°)の半値幅(2)が、4.2°以下であり、

B J H法により測定されるメソ孔容積(cm^3/g)と、H K法により測定されるマイクロ孔容積(cm^3/g)との比率(メソ孔容積/マイクロ孔容積)が、1.20以上である、

10

ことを特徴とする多孔質炭素材料である。

< 2 > 植物由来である、前記< 1 >に記載の多孔質炭素材料である。

< 3 > 初殻由来である、前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料である。

< 4 > 触媒用の担体である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料である。

< 5 > 前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料を製造する多孔質炭素材料の製造方法であって、

ケイ素成分を含む原材料から、前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除いた後、炭化処理を行うことを特徴とする多孔質炭素材料の製造方法である。

20

< 6 > 前記炭化処理の後に、賦活処理を行う前記< 5 >に記載の多孔質炭素材料の製造方法である。

< 7 > 前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料を製造する多孔質炭素材料の製造方法であって、

ケイ素成分を含む原材料の炭化処理を行った後に、得られた炭化物から前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除き、次に賦活処理を行うことを特徴とする多孔質炭素材料の製造方法である。

< 8 > 前記賦活処理の後に熱処理を行う前記< 6 >から< 7 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料の製造方法である。

< 9 > 前記熱処理の温度が1,200 以上である前記< 8 >に記載の多孔質炭素材料の製造方法である。

30

< 10 > 前記炭化処理の温度が600 以上である前記< 5 >から< 9 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料の製造方法である。

< 11 > 前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の多孔質炭素材料と、前記多孔質炭素材料に担持された金属又は金属化合物とを有することを特徴とする合成反応用触媒である。

< 12 > 前記金属又は金属化合物が、パラジウムである前記< 11 >に記載の合成反応用触媒である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、前記目的を達成することができ、触媒用の担体として有用な多孔質炭素材料、及びその製造方法、並びに前記多孔質炭素材料を用いた合成反応用触媒を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、多孔質炭素材料の製造方法の一例のフローチャートである。

【図2】図2は、多孔質炭素材料の製造方法の他の一例のフローチャートである。

【図3】図3は、実施例2のX線回折結果である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

50

(多孔質炭素材料)

本発明の多孔質炭素材料は、以下の(1)及び(2)を満たす。

(1) X線回折による回折ピーク(10X)(38°~49°)の半値幅(2)は、4.2°以下である。

(2) BJH法により測定されるメソ孔容積(cm^3/g)と、HK法により測定されるマイクロ孔容積(cm^3/g)との比率(メソ孔容積/マイクロ孔容積)は、1.20以上である。

【0011】

本発明者らは、化学反応を効率的に行うことが可能な触媒の担体として有用な多孔質炭素材料を提供するため鋭意検討を行った。

その結果、多孔質炭素材料が、上記(1)及び(2)の両方を満たすことにより、化学反応(特に水素化還元反応)を効率的に行うことが可能な触媒の担体として有用であることを見出し、本発明の完成に至った。

【0012】

本発明者らは、多孔質炭素材料が、上記(1)及び(2)の両方を満たすことにより、化学反応(特に水素化還元反応)を効率的に行うことが可能な触媒の担体として有用である理由を、以下のように考えている。

化学反応の効率や反応収率には、金属元素等を多孔質炭素材料に担持した触媒の電気伝導度と細孔分布とが大きく影響する。即ち、多孔質炭素材料の電気伝導度が高いと、触媒担体中の電子の流れが速くなるので、担持した金属や金属化合物が再利用される速度が速くなり、反応性が向上すると考えられる。

X線回折による回折ピーク(10X)(38°~49°)は、炭素密度が上がった時に現れる疑似黒鉛のピークと考えられる。前記半値幅(2)が、4.2°以下であると、電気伝導性が高くなり、触媒担体中の電子の流れが速くなるので、担持した金属や金属化合物が再利用される速度が速くなり、反応性が向上すると考えられる。前記半値幅は、材料の比抵抗値を表していると推測される。

また、多孔質炭素材料において、相対的にメソ孔容積が大きくなること(言い換えれば、相対的にマイクロ孔容積が小さくなること)は、不均一系触媒の担体として効果を発現する。即ち、多孔質炭素材料に担持される金属や金属化合物等の触媒粒子は、一般的に5nm以下と小さいため、マイクロ孔内に入り込み、その金属触媒粒子は、活性に寄与しないものとなる。そのため、相対的にメソ孔容積を大きくし、相対的にマイクロ孔容積を小さくした担体は、触媒用途として有効であると考えられる。

そのため、上記(1)及び(2)の両方を満たすことで、化学反応(特に水素化還元反応)を効率的に行うことが可能な触媒の担体として有用な多孔質炭素材料が得られる。

【0013】

<半値幅>

前記多孔質炭素材料において、X線回折による回折ピーク(10X)(38°~49°)の半値幅(2)は、4.2°以下であり、4.0°以下が好ましい。前記半値幅の上限値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記半値幅(2)は、3.0°以上が好ましく、3.5°以上がより好ましい。

【0014】

ここで、「10X」とは、黒鉛における101面近傍に見られる疑似ピークを意味する。

【0015】

前記X線回折測定、及び半値幅の測定は、公知のX線回折装置により行うことができ、例えば、PANalytical社製のPHILIPS X'Pertにより行うことができる。

【0016】

前記半値幅(2)を4.2°以下にする方法としては、例えば、多孔質炭素材料を熱処理する方法が挙げられる。熱処理については、後述する。

10

20

30

40

50

【0017】

< 孔容積 >

前記多孔質炭素材料は、細孔（ポア）を多く有している。細孔は、メソ孔、マイクロ孔、マクロ孔に分類される。ここで、メソ孔は孔径が2 nm ~ 50 nmの細孔をいい、マイクロ孔は孔径が2 nmよりも小さい細孔をいい、マクロ孔は孔径が50 nmよりも大きい細孔をいう。

【0018】

前記多孔質炭素材料において、前記メソ孔容積（ cm^3/g ）と、前記マイクロ孔容積（ cm^3/g ）との比率（メソ孔容積/マイクロ孔容積）は、1.20以上であり、1.30以上がより好ましい。前記比率の上限値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記比率は、5.00以下が好ましく、2.00以下がより好ましい。

10

【0019】

<< メソ孔容積 >>

前記メソ孔容積としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $1.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下が好ましく、 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $1.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $1.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下が特に好ましい。前記メソ孔容積が、 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であると、前記比率1.20以上を達成しにくい。

【0020】

前記メソ孔容積は、例えば、以下の装置を使用して測定することができる。

マイクロメリテックスジャパン合同会社製の3 Flexを使用して、窒素吸着等温線を測定し、BJH法で算出することができる。

20

前記BJH法は、細孔分布解析法として広く用いられている方法である。BJH法に基づき細孔分布解析をする場合、先ず、多孔質炭素材料に吸着分子として窒素を吸脱着させることにより、脱着等温線を求める。そして、求められた脱着等温線に基づき、細孔が吸着分子（例えば窒素）によって満たされた状態から吸着分子が段階的に着脱する際の吸着層の厚さ、及び、その際に生じた孔の内径（コア半径の2倍）を求め、下記式（1）に基づき細孔半径 r_p を算出し、下記式（2）に基づき細孔容積を算出する。そして、細孔半径及び細孔容積から細孔径（ $2r_p$ ）に対する細孔容積変化率（ dV_p/dr_p ）をプロットすることにより細孔分布曲線が得られる（日本ベル株式会社製BELSORP-mini及びBELSORP解析ソフトウェアのマニュアル、第85頁～第88頁参照）。

30

【0021】

$$r_p = t + r_k \quad (1)$$

$$V_{pn} = R_n \cdot dV_n - R_n \cdot dt_n \cdot c \cdot A_{pj} \quad (2)$$

$$\text{但し、} R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn-1} + dt_n)^2 \quad (3)$$

【0022】

ここで、

r_p ：細孔半径

r_k ：細孔半径 r_p の細孔の内壁にその圧力において厚さ t の吸着層が吸着した場合のコア半径（内径/2）

40

V_{pn} ：窒素の第 n 回目の着脱が生じたときの細孔容積

dV_n ：そのときの変化量

dt_n ：窒素の第 n 回目の着脱が生じたときの吸着層の厚さ t_n の変化量

r_{kn} ：その時のコア半径

c ：固定値

r_{pn} ：窒素の第 n 回目の着脱が生じたときの細孔半径

である。また、 A_{pj} は、 $j = 1$ から $j = n - 1$ までの細孔の壁面の面積の積算値を表す。

【0023】

50

<< マイクロ孔容積 >>

前記マイクロ孔容積としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上 $1.00 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $0.20 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上 $0.90 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下がより好ましく、 $0.30 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上 $0.80 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下が特に好ましい。前記マイクロ孔容積が、大きすぎると、前記比率 1.20 以上を達成しにくい。

【0024】

前記マイクロ孔容積は、例えば、以下の装置を使用して測定することができる。

マイクロメリテックスジャパン合同会社製の3Flexを使用して、窒素吸着等温線を測定し、HK法で算出することができる。

10

【0025】

前記HK法とは、「Horvath-Kawazoeの方法」の略称である。本法は、細孔をスリット状と仮定の上、細孔への吸着エネルギーをスリット壁面と吸着分子の距離で表わすことにより、吸着エネルギーは吸着分子量から熱力学的にも表わせるため、スリット間の距離すなわち細孔径と吸着分子量の関係が求められるというものである。本法は、スリット間の距離すなわち細孔径が十分小さい場合に適用できるため、数nm以下の比較的小さい径の細孔分布の解析に用いられる。なお、HK法の詳細は、Horvath-Kawazoe, J. Chem. Eng. Jpn., 16, 470 (1983)にも記載されている。

【0026】

20

< BET比表面積 >

前記多孔質炭素材料のBET比表面積としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $2,000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が好ましく、 $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $1,800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下がより好ましく、 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $1,500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下が特に好ましい。

【0027】

[メソ孔容積、マイクロ孔容積、BET比表面積の具体的な測定方法]

多孔質炭素材料を 30 mg 用意し、相対圧(P/P_0) 0.0000001 から 0.995 の範囲を測定する条件に設定した3FLEXを使用して、メソ孔容積、マイクロ孔容積、BET比表面積を測定することができる。

30

【0028】

< 多孔質炭素材料の原材料 >

前記多孔質炭素材料の原材料は、植物由来の材料であることが好ましい。即ち、前記多孔質炭素材料は、植物由来であることが好ましい。植物由来であると、メソ孔容積値、及び前記比率を上記所望の値に調整することが容易となる。また、環境負荷が少ない点でも、植物由来とする利点がある。

【0029】

前記植物由来の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、米(稲)、大麦、小麦、ライ麦、稗(ヒエ)、粟(アワ)等の籾殻や藁、あるいは、葦、茎ワカメを挙げることができる。更には、例えば、陸上に植生する維管束植物、シダ植物、コケ植物、藻類、海草を挙げることができる。尚、これらの材料を、原料として、単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。また、植物由来の材料の形状や形態も特に限定はなく、例えば、籾殻や藁そのものでもよいし、あるいは乾燥処理品でもよい。更には、ビールや洋酒等の飲食品加工において、発酵処理、焙煎処理、抽出処理等の種々の処理を施されたものを使用することもできる。特に、産業廃棄物の資源化を図るという観点から、脱穀等の加工後の藁や籾殻を使用することが好ましい。これらの加工後の藁や籾殻は、例えば、農業協同組合や酒類製造会社、食品会社から、大量、且つ、容易に入手することができる。

40

【0030】

前記多孔質炭素材料の用途としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すること

50

ができ、例えば、吸着剤、触媒用の担体などが挙げられる。これらの中でも、前記多孔質炭素材料は、触媒用の担体として好適に用いることができる。

【0031】

前記多孔質炭素材料の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、後述する多孔質炭素材料の製造方法が好ましい。

【0032】

(多孔質炭素材料の製造方法)

本発明の多孔質炭素材料の製造方法の一例では、ケイ素成分を含む原材料から、前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除いた後、炭化処理を行う。即ち、多孔質炭素材料の製造方法の一例では、ケイ素成分除去処理と、炭化処理とをこの順で含む。

本発明の多孔質炭素材料の製造方法の他の一例では、ケイ素成分を含む原材料の炭化処理を行った後に、得られた炭化物から前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除き、次に賦活処理を行う。即ち、多孔質炭素材料の製造方法の他の一例では、炭化処理と、ケイ素成分除去処理と、賦活処理とをこの順で含む。

【0033】

本発明の多孔質炭素材料の製造方法は、例えば、炭化処理と、賦活処理と、ケイ素成分除去処理とを含み、好ましくは熱処理を含み、更に必要に応じて、その他の処理を含む。

【0034】

前記多孔質炭素材料の製造方法は、本発明の前記多孔質炭素材料を製造する方法である。

【0035】

<ケイ素成分除去処理>

前記ケイ素成分除去処理としては、ケイ素成分を含む原材料から、又は、炭化処理後の、ケイ素成分を含む炭化物から、前記ケイ素成分を酸処理又はアルカリ処理により取り除く処理であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、酸水溶液又はアルカリ水溶液に前記原材料、又は前記炭化物を浸漬する方法などが挙げられる。

【0036】

前記ケイ素成分除去処理を経ることにより、炭化処理、賦活処理において、前記比率を高くしやすくなる。

【0037】

<炭化処理>

前記炭化処理としては、原材料、又はケイ素成分除去処理が行われた原材料を炭化(炭素化)し、炭化物(炭素質物質)を得る処理であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記炭化(炭素化)とは、一般に、有機物質(本発明においては、例えば、植物由来の材料)を熱処理して炭素質物質に変換することを意味する(例えば、JIS M0104-1984参照)。尚、炭素化のための雰囲気として、酸素を遮断した雰囲気を挙げることができ、具体的には、真空雰囲気、窒素ガスやアルゴンガスといった不活性ガス雰囲気を挙げることができる。炭素化温度に至るまでの昇温速度として、係る雰囲気下、1 / 分以上、好ましくは3 / 分以上、より好ましくは5 / 分以上を挙げることができる。また、炭素化時間の上限として、10時間、好ましくは7時間、より好ましくは5時間を挙げることができるが、これに限定するものではない。炭素化時間の下限は、前記原材料が確実に炭素化される時間とすればよい。

【0038】

前記炭化処理の温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、600 以上が好ましく、600 以上1,000 以下がより好ましい。

【0039】

<賦活処理>

前記賦活処理としては、前記炭化物を賦活する処理であれば、特に制限はなく、目的に

10

20

30

40

50

応じて適宜選択することができ、例えば、ガス賦活法、薬品賦活法などが挙げられる。

ここで、賦活とは、炭素材料の細孔構造を発達させ、細孔を付加することをいう。

【0040】

前記ガス賦活法とは、賦活剤として酸素や水蒸気、炭酸ガス、空気等を用い、係るガス雰囲気下、例えば、700 以上1,000 以下にて、数十分～数時間、前記炭化物を加熱することにより、前記炭化物中の揮発成分や炭素分子により微細構造を発達させる方法である。尚、加熱温度は、植物由来の材料の種類、ガスの種類や濃度等に基づき、適宜、選択すればよいが、好ましくは、850 以上1,000 以下である。

前記薬品賦活法とは、ガス賦活法で用いられる酸素や水蒸気の代わりに、塩化亜鉛、塩化鉄、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、硫酸等を用いて賦活させ、塩酸で洗浄、アルカリ性水溶液でpHを調整し、乾燥させる方法である。

10

【0041】

前記賦活処理の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5時間以上20時間以下が好ましく、1時間以上10時間以下がより好ましい。

前記多孔質炭素材料において、前記比率を高くするには、前記賦活処理の時間を長くすることも有効である。

【0042】

<熱処理>

20

前記熱処理としては、前記賦活処理の後の前記炭化物を加熱する処理であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。この処理により、前記炭化物の炭素密度を上げることができ、製造される前記多孔質炭素材料の電気伝導性を向上させることができる。

【0043】

前記熱処理の温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1,200 以上が好ましく、1,200 以上2,800 以下が好ましく、1,200 以上2,700 以下がより好ましく、1,200 以上2,500 以下が特に好ましい。

【0044】

30

前記熱処理の時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1時間以上24時間以下が好ましく、5時間以上15時間以下がより好ましい。

【0045】

前記熱処理は、炉への負荷を低減させるために還元性ガス存在下で行われることが好ましい。前記還元性ガスとしては、例えば、水素ガス、一酸化炭素ガス、有機物の蒸気（例えば、メタンガス）などが挙げられる。

前記還元性ガスは、不活性ガスと共に使用されることが好ましい。前記不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどが挙げられる。

【0046】

前記多孔質炭素材料の製造方法の一例を、図1を用いて説明する。

40

図1は、多孔質炭素材料の製造方法の一例のフローチャートである。

まず、原材料としての植物を用意する(S1)。植物にはケイ素成分が含まれている。

続いて、原材料について、アルカリを用いてケイ素成分除去処理を行い、原材料からケイ素成分を除去する(S2)。

続いて、ケイ素成分が除去された原材料を炭化処理に供する(S3)。炭化処理に供することにより、炭化物が得られる。

続いて、得られた炭化物を賦活処理に供する(S4)。賦活処理に供することにより、炭化物中の細孔構造を発達させる。

続いて、賦活処理後の炭化物を熱処理に供する(S5)。熱処理に供することにより、炭化物の炭素密度を上げ、電気伝導性を向上させる。

50

以上により多孔質炭素材料が得られる。

【0047】

前記多孔質炭素材料の製造方法の他の一例を、図2を用いて説明する。

図2は、多孔質炭素材料の製造方法の一例のフローチャートである。

まず、原材料としての植物を用意する(S11)。植物にはケイ素成分が含まれている。

続いて、原材料を炭化処理に供する(S12)。炭化処理に供することにより、炭化物が得られる。

続いて、得られた炭化物について、アルカリを用いてケイ素成分除去処理を行い、炭化物からケイ素成分を除去する(S13)。

続いて、ケイ素成分が除去された炭化物を賦活処理に供する(S14)。賦活処理に供することにより、炭化物中の細孔構造を発達させる。

続いて、賦活処理後の炭化物を熱処理に供する(S15)。熱処理に供することにより、炭化物の炭素密度を上げ、電気伝導性を向上させる。

以上により多孔質炭素材料が得られる。

【0048】

(合成反応用触媒)

本発明の合成反応用触媒は、本発明の前記多孔質炭素材料と、前記多孔質炭素材料に担持された金属又は金属化合物とを有し、更に必要に応じて、その他の成分を有する。

【0049】

前記金属としては、触媒活性成分であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、白金族元素(白金、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム)、レニウム、金、銀などが挙げられる。

前記金属化合物としては、触媒活性成分であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記金属の合金などが挙げられる。

これらの中でも、前記金属又は前記金属化合物としては、パラジウムが価格及び入手容易性の点で好ましい。

【0050】

前記多孔質炭素材料に前記金属又は前記金属化合物を担持させる方法としては、例えば、以下の方法などが挙げられる。

(1) 触媒活性成分である金属の溶液に、触媒担体である前記多孔質炭素材料を分散し、さらに還元剤を加えて、前記溶液中の金属イオンを還元して、触媒担体である前記多孔質炭素材料に金属を析出させる方法

(2) 触媒担体である前記多孔質炭素材料を分散させた、触媒活性成分である金属の溶液を加熱攪拌して、触媒活性成分を触媒担体上に析出させた後に、ろ過、洗浄、乾燥などを適宜行い、水素ガスなどにより還元処理する方法

【0051】

前記合成反応用触媒における前記多孔質炭素材料と、前記金属又は前記金属化合物との割合としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0052】

(化合物の合成方法)

本発明の化合物の合成方法は、還元工程を少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

【0053】

<還元工程>

前記還元工程としては、本発明の前記合成反応用触媒を用いて、化合物を還元する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0054】

前記化合物としては、還元可能な結合又は基を有する化合物であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、還元可能な二重結合又は三重結合を有

10

20

30

40

50

する化合物などが挙げられる。

【0055】

前記還元としては、例えば、二重結合の単結合への還元、三重結合の二重結合又は単結合への還元などが挙げられる。

【0056】

前記化合物としては、例えば、アセチレン基(- C ≡ C -)を有する化合物などが挙げられる。前記アセチレン基を有する化合物としては、例えば、ジフェニルアセチレンなどが挙げられる。

【0057】

前記化合物の合成方法において、ジフェニルアセチレンを還元させると、例えば、ビベンジルが得られる。

10

【0058】

前記化合物の合成方法における前記合成反応用触媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記化合物100質量部に対して、0.5質量部以上5.0質量部以下が好ましく、1.0質量部以上3.0質量部以下がより好ましい。

【0059】

前記化合物の合成方法においては、加熱を行ってもよいし、常温で反応を行ってもよい。

【0060】

20

前記化合物の合成方法は、還元性ガス存在下で行われることが好ましい。前記還元性ガスとしては、例えば、水素ガス、一酸化炭素ガス、有機物の蒸気(例えば、メタンガス)などが挙げられる。

【実施例】

【0061】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0062】

<原材料>

原材料として、宮城県産のもみ殻を使用した。

30

【0063】

<アルカリ処理>

ケイ素成分を除去するためのアルカリ処理(ケイ素成分除去処理)は、もみ殻を水酸化ナトリウム5.3質量%水溶液90 ℓに14時間浸漬することで行った。

【0064】

<炭化処理>

炭化処理は、炭化炉にて、窒素雰囲気下($N_2 = 30 L / min$)、600 ℃、3時間で行った。

【0065】

<賦活処理>

40

賦活処理は、ロータリーキルンを使用し、窒素バブリング($N_2 = 5 L / min$)条件下、水蒸気により、950 ℃、所定時間で行った。

【0066】

<熱処理>

熱処理は、水素・窒素混合ガス(窒素に対して水素4質量%)供給下($30 L / min$)、所定温度、10時間で行った。

【0067】

(比較例1~4)

もみ殻に対する処理を、表1に示すと通りの条件で、アルカリ処理、炭化処理、及び賦活処理の順で行い、多孔質炭素材料を得た。

50

【 0 0 6 8 】

(実施例 1 ~ 4)

もみ殻に対する処理を、表 1 に示すと通りの条件で、アルカリ処理、炭化処理、賦活処理、及び熱処理の順で行い、多孔質炭素材料を得た。

【 0 0 6 9 】

得られた多孔質炭素材料について、以下の評価を行った。

【 0 0 7 0 】

< 半値幅 >

X線回折による(10X)(38°~49°)の半値幅(2θ)の測定には、PANalytical社製のPHILIPS X'Pertを用いた。

ここで、実施例 2 の多孔質炭素材料のX線回折結果を図 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

< BET比表面積、マイクロ孔容積、メソ孔容積 >

BET比表面積、マイクロ孔容積、及びメソ孔容積の測定には、マイクロメリテックス社製の多検体高性能比表面積・細孔分布測定装置 3 Flexを用いた。

【 0 0 7 2 】

< 触媒性能 >

<< パラジウム炭素触媒の製造 >

多孔質炭素材料 1 g に対して、Pd 金属が 5 質量% になるように調整された塩酸溶液に、多孔質炭素材料を浸漬させた。その後、100℃ で 2 時間減圧乾燥させた。更に、水素含有ガス雰囲気内で、400℃、3 時間還元処理を行った。その結果、多孔質炭素材料にパラジウムが担持されたパラジウム炭素触媒を得た。

【 0 0 7 3 】

<< ビベンジルの合成 >>

下記組成を 10 ml 試験管に投入し、水素ガスをバルーン供給しながら、500 rpm の回転数で攪拌し 1 時間水素化反応を行った。

主生成物は、ビベンジルであり、反応収率は、その生成量をジフェニルアセチレンの投入量から算出した。反応収率は、Agilent 6890N / 5975MSD を用いて求めた。

〔 組成 〕

- ・ジフェニルアセチレン：89.1 mg
- ・上記パラジウム炭素触媒：1.6 mg
- ・溶媒としての重メタノール：1 ml

【 0 0 7 4 】

【 表 1 】

項目	製造方法							
	原料	アルカリ処理	炭化処理		賦活処理		熱処理	
			温度 ℃	時間 H r	温度 ℃	時間 H r	温度 ℃	時間 H r
比較例 1	粃殻	有	600	3	950	3	—	—
実施例 1						3	1200	10
実施例 2						3	1500	10
比較例 2						6	—	—
実施例 3						6	1500	10
比較例 3						8	—	—
実施例 4						8	1500	10
比較例 4						3	1200	5

【 0 0 7 5 】

【表 2】

	(10X) 半値幅(°) 38° ~ 49°	BET 比表面積 (m ² /g)	マイクロ孔 容積 (cm ³ /g)	メソ孔 容積 (cm ³ /g)	メソ孔容積/ マイクロ孔容積 比率	触媒性能 反応収率 (%)
比較例1	4.7	1002	0.43	0.47	1.09	65.7
実施例1	4.0	936	0.40	0.49	1.23	80.2
実施例2	3.7	820	0.36	0.50	1.39	84.1
比較例2	4.5	1420	0.61	0.82	1.34	61.6
実施例3	3.7	1117	0.49	0.75	1.53	86.9
比較例3	4.4	1660	0.72	1.11	1.54	60.1
実施例4	3.7	1429	0.65	1.13	1.74	80.3
比較例4	4.1	951	0.42	0.47	1.12	67.2

10

【0076】

実施例1～4で作製した多孔質炭素材料は、比較例1～4で作製した多孔質炭素材料と比較して、触媒とした場合に、優れた触媒性能を示した。

即ち、X線回折による(10X)(38°～49°)の半値幅(2°)が、4.2°より高い場合は、メソ孔容積/マイクロ孔容積比率が1.20以上であっても、ビベンジルの反応収率は低い結果となった(比較例2、3)。また、メソ孔容積/マイクロ孔容積比率が1.20未満の場合も、ビベンジルの反応収率は低い結果となった(比較例1、4)

20

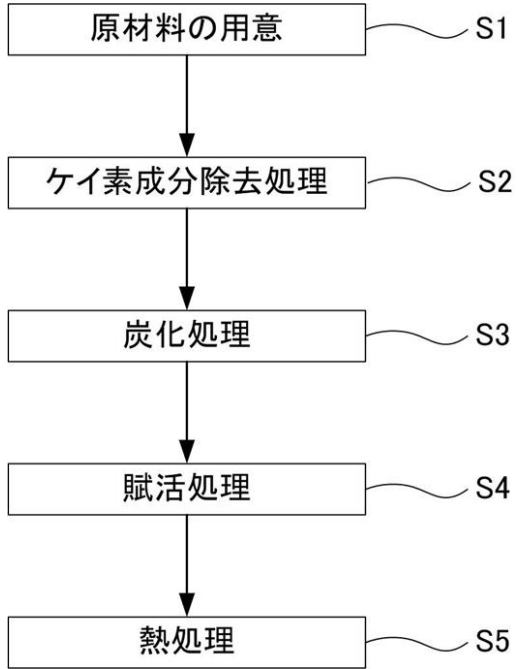
一方、X線回折による(10X)(38°～49°)の半値幅(2°)が、4.2°以下であり、かつメソ孔容積/マイクロ孔容積比率が1.20以上の場合は、ビベンジルの反応収率が80%以上と、良好な結果を示した。

【産業上の利用可能性】

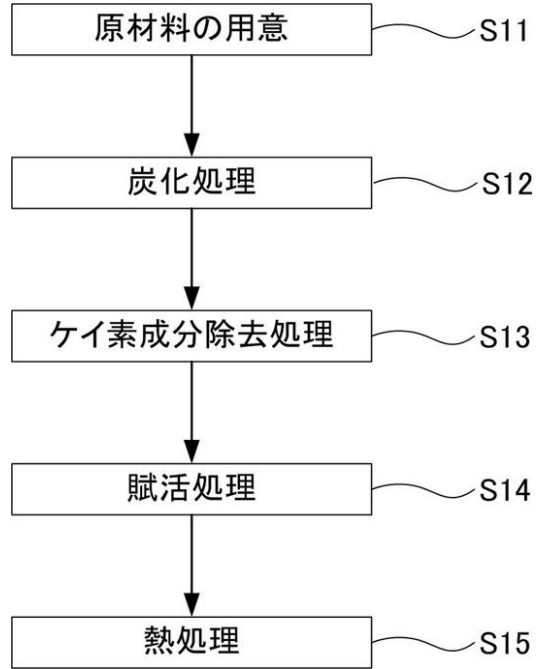
【0077】

本発明の多孔質炭素材料は、触媒用の担体等に好適に使用することができる。

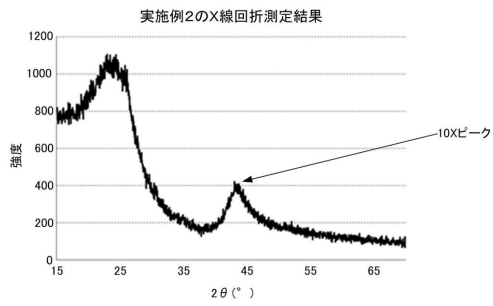
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C	15/18	(2006.01)	C 0 7 C 15/18
C 0 7 C	5/08	(2006.01)	C 0 7 C 5/08
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72)発明者 丹羽 勝也
東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8階 デクセリアルズ株式会社内

(72)発明者 奥田 芳春
東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8階 デクセリアルズ株式会社内

(72)発明者 黒田 貞子
東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー 8階 デクセリアルズ株式会社内

審査官 神 崎 賢一

(56)参考文献 国際公開第2014/112401(WO, A1)
特開平11-090223(JP, A)
特開平10-000355(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 1 B	3 2 / 3 0
B 0 1 J	2 3 / 4 4
B 0 1 J	3 2 / 0 0
B 0 1 J	3 5 / 1 0
B 0 1 J	3 7 / 0 8
C 0 7 C	5 / 0 8
C 0 7 C	1 5 / 1 8
C 0 7 B	6 1 / 0 0