

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140358 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/44 (2006.01) C07C 33/34 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) C07C 41/30 (2006.01)
C07C 1/207 (2006.01) C07C 43/205 (2006.01)
C07C 5/08 (2006.01) C07C 201/12 (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01) C07C 205/06 (2006.01)
C07C 15/16 (2006.01) C07C 213/02 (2006.01)
C07C 15/18 (2006.01) C07C 217/82 (2006.01)
C07C 15/52 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 29/145 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056879
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (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 2015-041888 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大橋 隆志(OHASHI Takashi); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小野 貴正(ONO Takamasa); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 門口 泰也(MONGUCHI Yasunari); 〒5011196 岐阜県岐阜市大学西 1-25-4 Gifu (JP). 澤間 善成(SAWAMA Yoshinari); 〒5011196 岐阜県岐阜市大学西 1-25-4 Gifu (JP). 佐治木 弘尚(SAJIKI Hironao); 〒5011196 岐阜県岐阜市大学西 1-25-4 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CATALYST COMPOSITE BODY

(54) 発明の名称: 触媒複合体

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a catalyst composite body which has an excellent reducing action. The above-described problem is able to be solved by a catalyst composite body according to the present invention, which is obtained by having a spherical activated carbon support a platinum group metal, and which is characterized by having a bulk density of 0.54 g/cm³ or less. This catalyst composite body according to the present invention is capable of efficiently reducing various compounds.

(57) 要約: 本発明の目的は優れた還元作用を示す触媒複合体を提供することである。前記課題は、本発明の球状活性炭に白金族金属が担持された触媒複合体であって、嵩密度が 0.54 g/cm³ 以下であることを特徴とする触媒複合体によって解決することができる。本発明の触媒複合体によれば、様々な化合物を効率的に還元することができる。



WO 2016/140358 A1

明 細 書

発明の名称：触媒複合体

技術分野

[0001] 本発明は、活性炭に白金族金属を担持させた触媒複合体及びそれを用いた還元方法に関する。本発明の触媒複合体によれば、様々な化合物を効率的に還元することができる。

背景技術

[0002] 金属を担体に担持させた金属担持触媒は、自動車排ガス浄化、化成品合成、又は燃料電池などの広範な分野で使用されている。前記金属担持触媒は固相で用いられるため、不均一系触媒と呼ばれ、液相又は気相に含まれる化合物の反応を触媒する。

金属担持触媒に用いられる担体としては、主に活性炭、アルミナなどのセラミック、ゼオライト、又はシリカゲルが用いられる。例えば、活性炭を担体として用いた金属担持触媒として、塩化亜鉛賦活炭にルテニウムなどを担持させたカルボン酸水添触媒（特許文献1）、細孔径20～200ナノメートルの範囲に細孔分布をもつ成形活性炭に金属を担持した水素化分解触媒（特許文献2）、及び押出し造粒で製造された活性炭に金属触媒を担持させた触媒複合体（特許文献3）などが開示されている。更に、造粒炭にパラジウムを担持させた脱ハロゲン化触媒（特許文献4）及び破碎炭にパラジウムを担持させた水素添加用触媒（特許文献5）が開示されており、様々な反応系において、活性炭を担体とする金属担持触媒が使用されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2001-157840号公報
特許文献2：特開2005-154664号公報
特許文献3：特表2005-514191号公報
特許文献4：特開2008-183558号公報

特許文献5：特開平 1 1 - 1 3 7 9 9 7 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らは、球状活性炭に白金族金属を担持させた触媒複合体を作製し、還元触媒としての効果を検討した。しかしながら、得られた触媒複合体は比較例 1 及び 2 に記載したように、十分な活性を示すものではなかった。

従って、本発明の目的は優れた還元作用を示す触媒複合体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、優れた還元作用を示す触媒複合体について、鋭意研究した結果、驚くべきことに、特定の嵩密度を示す球状活性炭に白金族触媒を担持した触媒複合体が、優れた還元作用を示すことと見出した。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

従って、本発明は、

[1] 球状活性炭に白金族金属が担持された触媒複合体であって、嵩密度が 0.54 g/cm^3 以下であることを特徴とする触媒複合体、

[2] 前記球状活性炭の炭素源が、石油ピッチ、石油タール、石炭ピッチ、石炭タール、熱溶融性樹脂、及び熱不融性樹脂からなる群から選択される炭素源である、[1] に記載の触媒複合体、

[3] 白金族金属の担持量が 30 重量%以下である、[1] 又は [2] に記載の触媒複合体、

[4] 嵩密度が $0.45 \sim 0.54 \text{ g/cm}^3$ である、[1] ～ [3] のいずれかに記載の触媒複合体、

[5] 圧潰強力が 800 g/個 である、[1] ～ [4] のいずれかに記載の触媒複合体、

[6] 硫黄含有量が 0.05 重量%以下である、[1] ～ [5] のいずれかに記載の触媒複合体、

[7] 細孔直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ の細孔容積が $0.03 \sim 0.10 \text{ cm}^3/$

gである、[1]～[6]のいずれかに記載の触媒複合体、
[8]全酸性基が0.3 mmol/g以上である、[1]～[7]のいずれかに記載の触媒複合体、
[9]カーボングスト法による微粉化量が800 ppm以下である、[1]～[8]のいずれかに記載の触媒複合体、及び
[10][1]～[9]のいずれかに記載の触媒複合体を破碎することを特徴とする破碎された触媒複合体、
[11][1]～[10]のいずれかに記載の触媒複合体を、被還元化合物に混合することを特徴とする、還元方法、
に関する。

発明の効果

[0006] 本発明の触媒複合体は、優れた還元作用を有しており、芳香族ケトンなどの化合物を効率的に還元することができる。また、本発明の触媒複合体は、ピッチ、タール、又は樹脂を炭素源として得られた球状活性炭であるため、真球状に成型することができる。従って、造粒によって成形されたものと比較すると優れた強度（耐摩耗性）を示す。従って触媒としての寿命を延長させることができ、長期の利用が可能である。更に、本発明の触媒複合体によれば、高い流動性を示し、そして操作性に優れているため、多様なリアクターに用いることができる。また、本発明の触媒複合体によれば、不純物含有量、特に硫黄含有量が少ないため、優れた触媒活性を示す。更には、本発明の触媒複合体は特定の細孔構造を有しており、この細孔構造に白金族触媒が担持されていることにより、更に優れた還元作用を示すものと考えられる。更に、酸化した球状活性炭を用いた触媒複合体は、反応速度が向上し、優れた還元作用を示す。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例7で得られた触媒複合体の（A）表面近傍、（B）深さ55.4 μm 、（C）深さ113.5 μm 、及び（D）深さ185.2 μm におけるパラジウム粒子の担持を示した写真である。

[図2]比較例5で得られた触媒複合体の（A）表面近傍、（B）深さ60.8 μm 、（C）深さ110.2 μm 、及び（D）深さ187.6 μm におけるパラジウム粒子の担持を示した写真である。

[図3]実施例1～3並びに比較例1及び2で製造した球状活性炭の細孔容積の分布を示した図である。

発明を実施するための形態

[0008] [1] 触媒複合体

本発明の触媒複合体は、球状活性炭に白金族金属が担持された触媒複合体であって、嵩密度が0.54 g/cm^3 以下である。

[0009] 《嵩密度》

本発明の触媒複合体の嵩密度は、0.54 g/cm^3 以下である限りにおいて、特に限定されるものではない。しかしながら、嵩密度の上限は、好ましくは0.53 g/cm^3 以下であり、より好ましくは0.52 g/cm^3 以下であり、更に好ましくは0.51 g/cm^3 以下である。真密度が0.54 g/cm^3 以下であることによって、白金族金属の担持において、金属の拡散速度が高くなり、従って球状活性炭に均一に白金族金属が担持される。また、触媒反応においても、触媒される化合物の白金族金属までの拡散速度が高くなり、従って触媒反応の速度が上昇する。すなわち、還元反応において優れた触媒作用を示すことができる。また、嵩密度の下限も特に限定されるものではないが、好ましくは0.35 g/cm^3 以上であり、より好ましくは0.40 g/cm^3 以上であり、更に好ましくは0.43 g/cm^3 以上であり、最も好ましくは0.44 g/cm^3 以上である。嵩密度が小さすぎると、触媒複合体の強度が低下し、従って触媒反応中に微粉が生じることがある。

[0010] 《比表面積》

本発明の触媒複合体の比表面積は、特に限定されるものではないが、好ましくは500～2500 m^2/g であり、より好ましくは1000～2200 m^2/g であり、更に好ましくは1300～2000 m^2/g である。比表面積が500 m^2/g 未満であると活性金属の吸着点が減少し、触媒活性が低下

する。

[0011] 《細孔容積》

本発明の触媒複合体の全細孔容積は、限定されるものではないが、好ましくは $0.250 \sim 1.000 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。全細孔容積の下限は、より好ましくは $0.300 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.350 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、もっとも好ましくは $0.400 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。全細孔容積の上限は、より好ましくは $0.950 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $0.900 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、もっとも好ましくは $0.850 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

本発明の触媒複合体の細孔直径 10 nm 以下の細孔容積は、限定されるものではないが、好ましくは $0.100 \sim 0.550 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。細孔直径 10 nm 以下の細孔容積の下限は、より好ましくは $0.150 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.180 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、もっとも好ましくは $0.200 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。細孔直径 10 nm 以下の細孔容積の上限は、より好ましくは $0.500 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $0.450 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、もっとも好ましくは $0.400 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

本発明の触媒複合体の細孔直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の細孔容積は、限定されるものではないが、好ましくは $0.060 \sim 0.350 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。細孔直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の細孔容積の下限は、より好ましくは $0.070 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.080 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、もっとも好ましくは $0.090 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。細孔直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の細孔容積の上限は、より好ましくは $0.320 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $0.290 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、もっとも好ましくは $0.260 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

本発明の触媒複合体の細孔直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ の細孔容積は、限定されるものではないが、好ましくは $0.030 \sim 0.100 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。細孔直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ の細孔容積の下限は、より好ましくは 0.03

$3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.035 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、もっとも好ましくは $0.038 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。細孔直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ の細孔容積の上限は、より好ましくは $0.085 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、更に好ましくは $0.070 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、もっとも好ましくは $0.060 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

[0012] 本発明の触媒複合体の全細孔容積（ d ）に対する、細孔直径 10 nm 以下の細孔容積（ a ）の割合（ a/d ）は、限定されるものではないが、好ましくは $43 \sim 65\%$ である。下限はより好ましくは 45% 以上であり、上限はより好ましくは 60% 以下である。

本発明の触媒複合体の全細孔容積（ d ）に対する、細孔直径 $10 \sim 100 \text{ nm}$ の細孔容積（ b ）の割合（ b/d ）は、限定されるものではないが、好ましくは $15 \sim 45\%$ である。下限はより好ましくは 20% 以上であり、上限はより好ましくは 35% 以下である。

本発明の触媒複合体の全細孔容積（ d ）に対する、細孔直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ の細孔容積（ c ）の割合（ c/d ）は、限定されるものではないが、好ましくは $2 \sim 20\%$ である。下限はより好ましくは 3% 以上であり、上限はより好ましくは 15% 以下である。

本発明の触媒複合体の細孔容積が、前記の範囲であると、白金族金属の担持において、金属の拡散速度が高くなり、従って球状活性炭に均一に白金族金属が担持される。また、触媒反応においても、触媒される化合物の白金族金属までの拡散速度が高くなり、従って触媒反応の速度が上昇する。すなわち、還元反応において優れた触媒作用を示すことができる。

更に、限定されるものではないが、本発明の触媒複合体の全細孔容積に対する細孔直径 $2 \sim 200 \text{ nm}$ の細孔容積は、好ましくは 30% 以下、又は 30% 未満である。更に本発明の触媒複合体の全細孔容積に対する細孔直径 20 nm 以上の細孔容積は、好ましくは 40% 以下、又は 40% 未満である。更に、本発明の触媒複合体の細孔直径 $2 \sim 20 \text{ nm}$ の細孔容積は、好ましくは $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、又は $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である。

[0013] 《平均粒子径》

本発明の触媒複合体の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.02～2mmであり、より好ましくは0.03～1.5mmであり、更に好ましくは0.05～1mmである。また、前記触媒複合体の粒径（直径）の範囲も限定されるものではないが、好ましくは0.01～3mmであり、より好ましくは0.02～2.5mmであり、更に好ましくは0.03～2mmである。平均粒子径及び粒子径範囲が前記の範囲であることによって、良好な操作性が担保される。

[0014] 《圧潰強力》

本発明の触媒複合体の圧潰強力は特に限定されるものではないが、好ましくは500g／個以上、より好ましくは600g／個以上、更に好ましくは700g／個以上、最も好ましくは800g／個以上である。上限は特に限定されないが、例えば、1300g／個以上程度で充分である。圧潰強力が500g／個未満になると、触媒複合体の強度が不足するため、触媒反応中に微粉が生じることがある。

[0015] 《硫黄含有量》

本発明に用いる球状活性炭は、通常活性炭に含まれている不純物の含有量が少ない。特に、硫黄の含有量が少ないために、触媒活性が優れているものと考えられる。本発明の触媒複合体の硫黄含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.05重量%以下であり、より好ましくは0.04重量%であり、更に好ましくは0.03重量%である。

[0016] 《カーボンドラスト》

本発明の触媒複合体に用いる球状活性炭は、石油ピッチなどの炭素源を溶解して、球状に成形すること、又は熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂などの樹脂を乳化重合、塊状重合、又は溶液重合などによって、球状ポリマーとすることによって得ることができるものである。すなわち、粉末状又は粒子状の活性炭を、結合剤を用いて造粒することによって製造される球状の造粒炭ではない。本発明に用いる球状活性炭と、造粒炭とは、カーボンドラスト法によ

って測定される微粉化量によって区別することができる。

本発明の触媒複合体のカーボダスト法による微粉化量は、限定されるものではないが、好ましくは800 ppm以下であり、より好ましくは750 ppm以下であり、更に好ましくは700 ppm以下であり、更に好ましくは650 ppm以下であり、最も好ましくは600 ppm以下である。微粉化量が800 ppm以下であることにより、本発明の触媒複合体は、高強度で、且つ優れた耐摩耗性を示す。

[0017] 《全酸性基》

本発明の触媒複合体に用いる球状活性炭は、酸性基が少ないものでもパラジウムを担持して、本発明の効果を示すことができる。しかしながら、酸化により全酸性基が増加した球状活性炭を用いることにより、本発明の触媒複合体は、更に優れた還元作用を示すことができる。この場合、本発明の触媒複合体の全酸性基は、0.1 mmol/g以上が好ましく、より好ましくは0.2 mmol/g以上で、更に好ましくは0.03 mmol/g以上である。

[0018] 《粉砕触媒複合体》

本発明の粉砕触媒複合体は、前記触媒複合体を粉砕することによって得ることができる。粉砕により、対象の化合物と白金族金属との接触が増加する。従って、反応速度を向上させ、そして反応時間を短縮することができる。

[0019] 前記触媒複合体は、公知の粉砕方法に従って粉砕することができる。粉砕に用いる粉砕機は、特に限定されるものではなく、例えばジェットミル、ロッドミル、振動ボールミル、又はハンマーミルを用いることができる。

本発明の粉砕触媒複合体の平均粒子径は、効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、好ましくは0.01～100 μmであり、より好ましくは0.05～50 μmであり、更に好ましくは0.1～30 μmである。

本発明の粉砕触媒複合体の真密度、及び硫黄含有量は、粉砕前の触媒複合体と同じである。

[0020] 《球状活性炭》

本発明の触媒複合体は担体として球状活性炭を用いる。本発明に用いる球状活性炭は、粉末状又は粒子状の活性炭を、結合剤によって造粒することによって製造される造粒炭ではない。具体的には、石油ピッチなどの炭素源を溶融して、球状に成形することによって得ることができる。また、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂などの樹脂を乳化重合、塊状重合、又は溶液重合などによって、球状ポリマーとすることによって得ることができる。本発明に用いる球状活性炭は、造粒された活性炭又は粉末状の活性炭と比較すると、高強度で、且つ微粉の発生が少ない。従って、前記の球状活性炭を用いることによって、優れた耐摩耗性を有する触媒複合体を得ることができる。

[0021] 球状活性炭の炭素源としては、タール、ピッチ、熱溶融性樹脂、又は熱不融性樹脂を挙げることができる。本発明の触媒複合体は、前記の炭素源を用いることにより、高強度及び優れた耐摩耗性を示すことができる。

タール、又はピッチとして、エチレン製造時に副生する石油系のタール又はピッチ、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタルの低沸点成分を蒸留除去した重質成分又はピッチ、石炭の液化により得られるタール及びピッチを挙げることができる。また、これらのタール又はピッチの2種以上を混合して使用してもよい。

熱溶融性樹脂は、熱を加えることによって溶融する樹脂であり、例えば熱可塑性樹脂を挙げることができる。熱可塑性樹脂としては、架橋ビニル樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアクリロニトリル、スチレン／ジビニルベンゼン共重合体、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニルスルフィド、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリアミドイミド、アミド樹脂（例えば、ナイロン樹脂又はアラミド樹脂）又はポリエーテルエーテルケトンを挙げることができる。

タール、ピッチ、又は熱溶融性樹脂は、不融化処理（酸化処理）によって

、熱を加えても溶融せず不融化する。この不融化処理を行うことにより、球形を維持したまま、熱処理することができる。

[0022] 熱不融性樹脂は、熱を加えても溶融しない樹脂であり、酸化処理（不融化処理）なしに、球状活性炭を製造することができる。例えば、熱不融性樹脂として、熱硬化性樹脂を挙げることができる。熱硬化性樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、フラン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、及びアミノ樹脂を挙げることができる。また熱硬化性樹脂として、イオン交換樹脂を用いることもできる。イオン交換樹脂は、一般的に、ジビニルベンゼンと、スチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、又はメタクリル酸との共重合体（すなわち、熱硬化性樹脂）からなり、基本的には三次元網目骨格をもつ共重合体母体に、イオン交換基が結合した構造を有する。イオン交換樹脂は、イオン交換基の種類により、スルホン酸基を有する強酸性イオン交換樹脂、カルボン酸基又はスルホン酸基を有する弱酸性イオン交換樹脂、第四級アンモニウム塩を有する強塩基性イオン交換樹脂、第一級又は第三級アミンを有する弱塩基性イオン交換樹脂に大別され、このほか特殊な樹脂として、酸及び塩基両方のイオン交換基を有するいわゆるハイブリッド型イオン交換樹脂を挙げることができる。更に、架橋ビニル樹脂に官能基を付与することによって製造されるイオン交換樹脂を用いることも可能である。架橋ビニル樹脂は、熱溶融性樹脂であるが、官能基付与処理や導入された官能基によって、加熱により硬化する熱硬化性樹脂の機能を得るものと考えられる。

[0023] 前記タール、ピッチ、又は熱溶融性樹脂を炭素源として用いる場合、不融化処理を行う。不融化処理の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、酸化剤を用いて行うことができる。酸化剤も特に限定されるものではないが、気体としては、 O_2 、 O_3 、 SO_3 、 NO_2 、これらを空気、窒素などで希釈した混合ガス、又は空気などの酸化性気体を用いることができる。また、液体としては、硫酸、硝酸、若しくは過酸化水素等の酸化性液体、又はそ

これらの混合物を用いることができる。酸化温度も、特に限定されるものではないが、好ましくは、 $120\sim400^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは、 $150\sim350^{\circ}\text{C}$ である。温度が 120°C 未満であると、十分に架橋構造ができず熱処理工程で粒子同士が融着してしまう。また温度が 400°C を超えると、架橋反応よりも分解反応のほうが多くなり、得られる炭素材料の収率が低くなる。

また、不融化処理として、架橋剤を用いることができる。架橋剤を用いる場合は、石油タール若しくはピッチ、又は石炭タール若しくはピッチなどに対し、架橋剤を加えて加熱混合し架橋反応を進め炭素前駆体を得る。例えば、架橋剤としては、ラジカル反応により架橋反応が進行するジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジメタクリレート、又はN，N－メチレンビスアクリルアミド等の多官能ビニルモノマーが使用できる。多官能ビニルモノマーによる架橋反応は、ラジカル開始剤を添加することにより反応が開始する。ラジカル開始剤としては、 α ， α' アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、過酸化ベンゾイル（BPO）、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、1－ブチルヒドロペルオキシド、又は過酸化水素などが使用できる。

[0024] 石油系又は石炭系ピッチを用い、空気などの酸化剤で処理して架橋反応を進める場合は、限定されるものではないが、以下のような方法で炭素前駆体を得ることができる。すなわち石油系又は石炭系のピッチ等に対し、添加剤として沸点 200°C 以上の2乃至3環の芳香族化合物又はその混合物を加えて加熱混合した後、成形しピッチ成形体を得る。次にピッチに対し低溶解度を有し、且つ添加剤に対して高溶解度を有する溶剤で、ピッチ成形体から添加剤を抽出除去し、多孔性ピッチとした後、酸化剤を用いて酸化し、炭素前駆体を得る。前記の芳香族添加剤の目的は、成形後のピッチ成形体から前記添加剤を抽出除去して成形体を多孔質とし、酸化による架橋処理を容易にし、また炭素化後に得られる炭素質材料を多孔質にすることにある。このような添加剤は、例えばナフタレン、メチルナフタレン、フェニルナフタレン、

ベンジルナフタレン、メチルアントラセン、フェナンスレン、又はビフェニル等の1種又は2種以上の混合物から選択することができる。ピッチに対する添加量は、ピッチ100重量部に対し、30～70重量部の範囲が好ましい。ピッチと添加剤の混合は、均一な混合を達成するため、加熱し溶融状態で行う。ピッチと添加剤の混合物は、添加剤を混合物から容易に抽出できるようにするため、粒径1mm以下の粒子に成形することが好ましい。成形は溶融状態で行ってもよく、また混合物を冷却後粉砕することにより行ってもよい。ピッチと添加剤の混合物から添加剤を抽出除去するための溶剤としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、又はヘプタン等の脂肪族炭化水素、ナフサ、又はケロシン等の脂肪族炭化水素主体の混合物、メタノール、エタノール、プロパノール、又はブタノール等の脂肪族アルコール類が好適である。このような溶剤でピッチと添加剤の混合物成形体から添加剤を抽出することによって、成形体の形状を維持したまま添加剤を成形体から除去することができる。この際に成形体中に添加剤の抜け穴が形成され、均一な多孔性を有するピッチ成形体を得られるものと推定される。

[0025] 熱溶融性樹脂、及び熱不融性樹脂は、乳化重合、塊状重合、若しくは溶液重合によって得られる球状ポリマーを固形の炭素前駆体として用いることができるが、懸濁重合によって得られる球状ポリマーが好ましい。熱溶融性樹脂から得られた球状ポリマーは、前記の通り、不融化処理を行い、次いで賦活化することにより、球状活性炭を調製することができる。熱不融性樹脂から得られた球状ポリマーは、加熱によって溶融しないため、そのまま賦活化することにより、球状活性炭とすることができる。

[0026] 本発明の本発明の触媒複合体に用いる球状活性炭は、限定されるものではないが、全酸性基を適量保持しているものが好ましい。全酸性基量は酸化処理で調整可能である。酸化処理方法は、特に限定されるものではないが、例えば酸素含有量0.1～50vol%（好ましくは1～30vol%、特に好ましくは3～20vol%）の雰囲気下、300～800℃（好ましくは320～600℃）の温度で熱処理することによって行うことができる。こ

の酸化処理によって、球状活性炭の表面に酸性点を付加することにより、得られる触媒複合体の還元作用を向上させることができる。

[0027] 球状活性炭の物性は、基本的に本発明の触媒複合体のそれらの物性と同じである。

[0028] 《白金族金属》

本発明の触媒複合体は触媒として白金族金属を用いる。白金族金属としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、又は白金を挙げることができる。本発明の触媒複合体はこれらの白金族金属を単独、又は混合して担持してもよい。

本発明の触媒複合体における白金族金属の担持量は、本発明の効果が得られる限りにおいて、特に限定されるものではないが、好ましくは0.1～30重量%であり、より好ましくは0.2～20重量%であり、更に好ましくは0.3～10重量%である。

[0029] 《触媒複合体の製造》

本発明の触媒複合体は、前記の物性を有する球状活性炭を用いることを除けば、浸漬法、イオン交換法、又は含浸法などの公知の担持触媒の製造方法に従って製造することができる。

例えば、浸漬法は以下のように行うことができる。担持させる白金族金属を含有する化合物（白金族金属化合物）を水又は有機溶媒などの溶媒に溶解して金属化合物の溶液を調製する。この溶液に球状活性炭を浸漬し、白金族金属を担持させる。

白金族金属化合物としては、例えば鉍酸塩（例えば硝酸塩、硫酸塩、又は塩酸塩）、有機酸塩（例えば酢酸塩）、水酸化物、酸化物、又は有機金属化合物などを用いることができる。より具体的には、白金族金属化合物として、硝酸パラジウム、硝酸イリジウム、硝酸ロジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、ペンタアンミンアクアロジウム硝酸塩、ヘキサアンミンイリジウム水酸化物、塩化パラジウム酸、塩化イリジウム酸、又は塩化ロジウム酸など）などを用いることができる。これらの白金族金属化合物は、水溶性で

ある場合が多く、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0030] 白金族金属化合物を担持した球状活性炭は、乾燥させ、触媒として用いることができる。乾燥は通常100℃未満の温度で、減圧下に保持するか、又は窒素、空気などの乾燥気体を流通させて行うことができる。また、乾燥させた担持触媒は、焼成及び還元を行って、触媒として用いてもよい。

[0031] 《本発明の機構》

本発明の触媒複合体の還元作用が優れている理由は、完全に解明されてはいないが、以下のように考えられる。しかしながら、本発明は、以下の説明によって限定されるものではない。

本発明の触媒複合体に用いられている球状活性炭は、特定の嵩密度又は特定の細孔構造を有している。球状活性炭が、特定の嵩密度又は特定の細孔構造を有しているため、触媒複合体を製造する過程において、パラジウムが球状活性炭の細孔に均一に拡散し、パラジウム粒子が均一に担持されるものと考えられる。また、触媒複合体を用いた還元反応時においても、特定の嵩密度又は特定の細孔構造によって、還元対象の化合物が球状活性炭の細孔に均一に拡散し、パラジウム粒子との反応が短時間で進むものと考えられる。

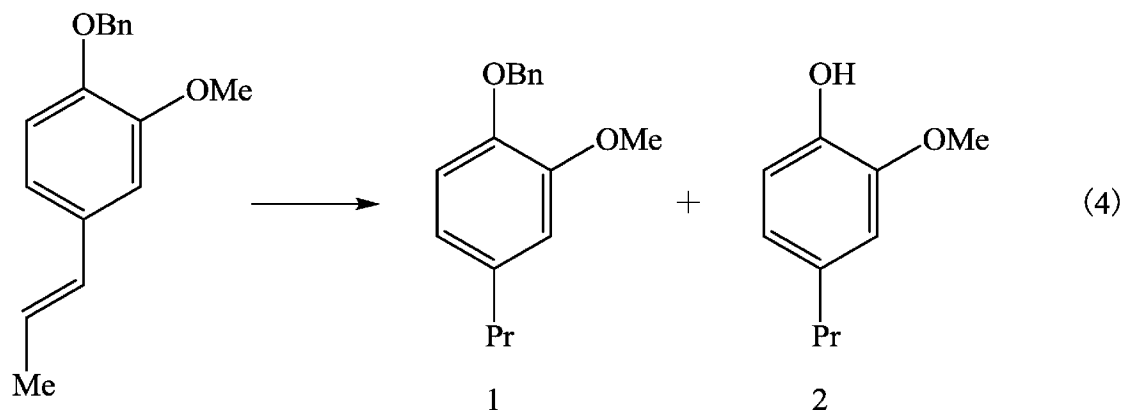
[0032] 〔2〕還元方法

本発明の触媒複合体は、化合物の還元方法に用いることができる。本発明の触媒複合体を用いることのできる還元反応は、白金族金属を触媒として用いることのできる還元反応であれば、特に限定されるものではないが、例えば三重結合の還元、芳香族ケトンの還元、ニトロ基の還元、又はカップリング反応などの還元反応を挙げることができる。

[0033] 《還元反応》

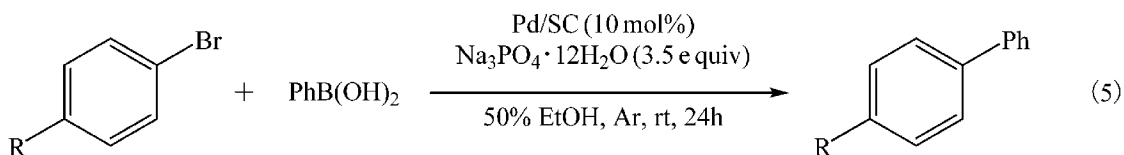
三重結合の還元反応としては、例えば下記化学式(1)で示したように、ジフェニルアセチレンを本発明の触媒複合体によって、1,2-ジフェニルエチレン、そして1,2-ジフェニルエタンに還元する反応を挙げることができる。

[化4]



[0037] カップリング反応としては、例えば下記化学式（５）で示したように、鈴木－宮浦反応を挙げることができる。

[化5]



[0038] 還元反応の反応温度は、還元反応の種類及び雰囲気によって、適宜決定することができる。例えば、窒素雰囲気下ならば８００℃以下、酸素雰囲気下ならば５００℃以下で行うことができるが、当業者は本発明の属する分野の技術常識に従って、適宜、反応温度を選択することができる。また還元反応の反応時間も特に限定されるものではないが、本発明の触媒複合体は、反応速度が速いため、比較的短時間で反応が終了する。限定されるものではないが、白金族金属の担持量の少ない触媒複合体を、比較的多量に使用して反応させることにより、反応速度を向上させることができる。

実施例

[0039] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

[0040] 以下に本発明の非水電解質二次電池用炭素質材料の物性値（「比表面積」、「ブタノール法による真密度」、「レーザー回折法による平均粒子径」、「水銀圧入法による細孔容積」、「圧潰強度」、「カーボングスト」、「全

酸性基」及び「硫黄含有量」)の測定法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

[0041] 《比表面積》

J I S Z 8 8 3 0 に定められた方法に準拠し、比表面積を測定した。概要を以下に記す。

B E T の式から誘導された近似式 $v_m = 1 / (v (1 - x))$ を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による 1 点法 (相対圧力 $x = 0.2$) により v_m を求め、次式により試料の比表面積を計算した: 比表面積 $= 4.35 \times v_m$ (m^2/g)

(ここで、 v_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量 (cm^3/g)、 v は実測される吸着量 (cm^3/g)、 x は相対圧力である。)

具体的には、M I C R O M E R I T I C S 社製「F l o w S o r b I I 2 3 0 0」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素質物質への窒素の吸着量を測定した。

炭素材料を試料管に充填し、窒素ガスを 20 モル%濃度で含有するヘリウムガスを流しながら、試料管を $-196^\circ C$ に冷却し、炭素材に窒素を吸着させる。次に試験管を室温に戻す。このとき試料から脱離してくる窒素量を熱伝導度型検出器で測定し、吸着ガス量 v とした。

[0042] 《ブタノール法による真密度》

J I S R 7 2 1 2 に定められた方法に準拠し、ブタノールを用いて測定した。概要を以下に記す。なお、炭素質前駆体を $1100^\circ C$ で熱処理して得られた炭素質材料及び本発明の炭素質材料のいずれも、同じ測定方法で測定した。

内容積約 $40 cm^3$ の側管付比重びんの質量 (m_1) を正確に量る。次に、その底部に試料を約 $10 mm$ の厚さになるように平らに入れた後、その質量 (m_2) を正確に量る。これに 1-ブタノールを静かに加えて、底から $20 mm$ 程度の深さにする。次に比重びんに軽い振動を加えて、大きな気泡の発生

がなくなったのを確かめた後、真空デシケーター中に入れ、徐々に排気して 2. 0 ~ 2. 7 k P a とする。その圧力に 2 0 分間以上保ち、気泡の発生が止まった後取り出して、更に 1 - ブタノールで満たし、栓をして恒温水槽（3 0 ± 0. 0 3 °C に調節してあるもの）に 1 5 分間以上浸し、1 - ブタノールの液面を標線に合わせる。次に、これを取り出して外部をよくぬぐって室温まで冷却した後、質量（ m_4 ）を正確に量る。次に同じ比重びんに 1 - ブタノールだけを満たし、前記と同じようにして恒温水槽に浸し、標線を合わせた後、質量（ m_3 ）を量る。また、使用直前に沸騰させて溶解した気体を除いた蒸留水を比重びんにとり、前と同様に恒温水槽に浸し、標線を合わせた後質量（ m_5 ）を量る。真密度（ ρ_{Bt} ）は次の式により計算する。

[数1]

$$\rho_{Bt} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

（ここで d は水の 3 0 °C における比重（0. 9 9 4 6）である。）

[0043] 《平均粒子径》

試料約 0. 1 g に対し、分散剤（カチオン系界面活性剤「S N ウェット 3 6 6」（サンノプロコ社製））を 3 滴加え、試料に分散剤を馴染ませる。次に、純水 3 0 c m³ を加え、超音波洗浄機で約 2 分間分散させたのち、粒径分布測定器（島津製作所製「S A L D - 3 0 0 0 J」）で、粒径 0. 0 5 ~ 3 0 0 0 μ m の範囲の粒径分布を求めた。

得られた粒径分布から、累積容積が 5 0 % となる粒径をもって平均粒径 D_{50} （ μ m）とした。

[0044] （3）水銀圧入法による細孔容積

水銀ポロシメータ（例えば、M I C R O M E R I T I C S 社製「A U T O P O R E 9 2 0 0」）を用いて細孔容積を測定することができる。試料である球状活性炭を試料容器に入れ、2. 6 7 P a 以下の圧力で 3 0 分間脱気する。次いで、水銀を試料容器内に導入し、徐々に加圧して水銀を球状活性炭試料の細孔へ圧入する（最高圧力 = 4 1 4 M P a）。このときの圧力と水

銀の圧入量との関係から以下の各計算式を用いて球状活性炭試料の細孔容積分布を測定する。

具体的には、細孔直径 $15 \mu\text{m}$ に相当する圧力 (0.07 MPa) から最高圧力 (414 MPa : 細孔直径 3 nm 相当) までに球状活性炭試料に圧入された水銀の体積を測定する。細孔直径の算出は、直径 (D) の円筒形の細孔に水銀を圧力 (P) で圧入する場合、水銀の表面張力を「 γ 」とし、水銀と細孔壁との接触角を「 θ 」とすると、表面張力と細孔断面に働く圧力の釣り合いから、次式：

$$-\pi D \gamma \cos \theta = \pi (D/2)^2 \cdot P$$

が成り立つ。従って

$$D = (-4 \gamma \cos \theta) / P$$

となる。

本明細書においては、水銀の表面張力を 484 dyne/cm とし、水銀と炭素との接触角を 130 度とし、圧力 P を MPa とし、そして細孔直径 D を μm で表示し、下記式：

$$D = 1.27 / P$$

により圧力 P と細孔直径 D の関係を求める。本発明における細孔直径 $20 \sim 15000 \text{ nm}$ の範囲の細孔容積とは、水銀圧入圧 0.07 MPa から 63.5 MPa までに圧入された水銀の体積に相当する。細孔容積の分布を図 3 に示す。

[0045] 《圧潰強力》

粉体硬度計〔例えば、筒井理化学器械(株)製の簡易粉体硬度計〕を用いて球状活性炭試料 1 粒を圧潰するのに必要な力を測定する。具体的には、球状活性炭試料 1 粒を 2 枚の板に挟み（必要に応じて試料粒子を両面テープで固定し）、加重を加えながら、試料粒子が破壊するときの力を測定する。測定は 30 回実施し、その平均値を試料の圧潰強度とした。

[0046] 《硫黄含有量》

JIS K0127 に定められた方法に準拠し、硫黄含有量を測定した。

概要を以下に記す。

試料を石英管燃焼法によって燃焼分解し、発生ガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法によって定量した。

[0047] (各元素含有率の測定)

カリウム元素含有率及び鉄等の各元素含有率の測定のために、予め所定カリウム元素及び鉄等の各元素族元素を含有する炭素試料を調整し、蛍光X線分析装置を用い、カリウムK α 線の強度とカリウム含有量との関係、及び鉄等の各元素K α 線の強度と鉄等の各元素含有量との関係に関する検量線を作成した。次いで試料について蛍光X線分析におけるカリウムK α 線及び鉄等の各元素K α 線の強度を測定し、先に作成した検量線よりカリウム含有量及び鉄等の各元素含有量を求めた。粒径、比表面積、及び金属含有量を表3に示す。蛍光X線分析は、(株)島津製作所製LAB CENTER XRF-1700を用い、以下の条件で行った。上部照射方式用ホルダーを用い、試料測定面積を直径20mmの円周内とした。被測定試料の設置は、内径25mmのポリエチレン製容器の中に被測定試料を0.5g入れ、裏をプランクトンネットで押さえ、測定表面をポリプロピレン製フィルムで覆い測定を行った。X線源は40kV, 60mAに設定した。カリウムについては、分光結晶にLiF(200)、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、 2θ が 90° ～ 140° の範囲を、走査速度 $8^{\circ}/\text{min}$ で測定した。鉄については、分光結晶にLiF(200)、検出器にシンチレーションカウンターを使用し、 2θ が 56° ～ 60° の範囲を、走査速度 $8^{\circ}/\text{min}$ で測定した。

不純物の含有量を表3に示す。

[0048] (全酸性基)

0.05規定のNaOH溶液50cm³中に、200メッシュ以下に粉碎した球状活性炭試料又は表面改質球状活性炭試料1gを添加し、24時間振とうした後、球状活性炭試料をろ別し、中和滴定により求められるNaOHの消費量を測定した。

[0049] (カーボンドストの測定)

100 cm³三角フラスコ内に試料5 gと純水100 cm³とを加え、超音波洗浄機で3分間振とうした。上澄み液を採り、目開き1 μmのメンブランフィルターで吸引ろ過した。振とう及びろ過を3回繰り返し、フィルター上のろ過物を乾燥させ、重量を測定し、カーボンドスト量を測定した。結果を表4に示す。

[0050] 《実施例1》

(1) 球状活性炭の製造

石油系ピッチ（軟化点＝210℃、キノリン不溶分＝1重量%以下、H/C原子比＝0.63）68 kgと、ナフタレン32 kgとを、攪拌翼のついた内容積300 Lの耐圧容器に仕込み、180℃で熔融混合を行った後、80～90℃に冷却して押し出し、紐状成形体を得た。次いで、この紐状成形体を直径と長さの比が約1～2になるように破碎した。この破碎物に、0.23重量%のポリビニルアルコール（ケン化度＝88%）水溶液120 kgを加え、95℃で350 rpmの速度で攪拌して分散させた後、急冷して分散粒子を凝固させ、球状ピッチ成形体を得た。

更に、濾過を行って水分を除去し、球状ピッチ成形体の約6倍重量のn-ヘキサンで球状ピッチ成形体中のナフタレンを抽出除去した。続いて、空気中にて、260℃で1時間保持して酸化処理を行い、不融性多孔性球状酸化ピッチを得た。

次に、得られた不融性多孔性球状酸化ピッチ、水蒸気50 vol%を含む窒素ガス中で、嵩密度が0.6 g/cm³以上になるまで、予備賦活処理を実施して球状活性炭前駆体を得た。嵩密度が0.6 g/cm³以上になることは、予備賦活処理中に球状活性炭前駆体の一部を予備焼成炉より取り出して、嵩密度を測定することによって確認することができる。

次に、球状活性炭前駆体を、窒素ガス雰囲気中で1450℃で4時間の焼成処理を行った。更に、水蒸気50 vol%と0.5 vol%を含む850℃の窒素ガス中、嵩密度が0.383 g/cm³になるまで、賦活処理を実施

し、球状活性炭 1 を得た。

[0051] (2) パラジウムの担持

不活性ガスとしてアルゴンを満たしたフラスコ中のメタノール 50 cm^3 に、 527 mg (2.35 mmol) の酢酸パラジウムを溶解した。この溶液に金属パラジウムの含有量が 5 質量%になるように球状活性炭 1 を 5 g 添加し、アルゴン雰囲気下に室温で、上澄みが透明になるまで攪拌を続けた。得られた黒色の粉末を吸引濾過した後、メタノール (30 cm^3 ずつ 2 回) 及び水 (30 cm^3 ずつ 2 回) の順に洗浄した。次いでデシケーター中で減圧下、室温にて乾燥し、触媒複合体 1 を得た。得られた触媒複合体 1 の物性を表 1 及び 2 に示す。

[0052] 《実施例 2》

本実施例では、嵩密度 0.429 g/cm^3 の球状活性炭を用いて、触媒複合体を作製した。

球状活性炭の嵩密度が 0.429 g/cm^3 になるまで賦活処理をしたことを除いては、実施例 1 の操作を繰り返して、触媒複合体 2 を得た。

[0053] 《実施例 3》

本実施例では、嵩密度 0.473 g/cm^3 の球状活性炭を用いて、触媒複合体を作製した。

球状活性炭の嵩密度が 0.473 g/cm^3 になるまで賦活処理をしたことを除いては、実施例 1 の操作を繰り返して、触媒複合体 3 を得た。

[0054] 《実施例 4》

本実施例では、実施例 1 で得られた触媒複合体 1 を粉砕して粉砕触媒複合体を作製した。粉砕はロッドミルを用いて 2 分間行い、平均粒子径 $7.5\text{ }\mu\text{m}$ まで粉砕し、触媒複合体 4 を得た。

[0055] 《実施例 5》

本実施例では、実施例 2 で得られた触媒複合体 2 を粉砕して粉砕触媒複合体を作製した。

触媒複合体 2 を用いたことを除いては、実施例 4 の操作を繰り返して、触

媒複合体 5 を得た。

[0056] 《実施例 6》

本実施例では、実施例 3 で得られた触媒複合体 3 を粉砕して粉砕触媒複合体を作製した。

触媒複合体 3 を用いたことを除いては、実施例 4 の操作を繰り返して、触媒複合体 6 を得た。

[0057] 《実施例 7》

実施例 3 の操作を繰り返して、触媒複合体 7 を得た。球状活性炭のパラジウムの担持を電子顕微鏡で観察した（図 1）。（A）表面近傍、（B）深さ 55.4 μm 、（C）深さ 113.5 μm 、及び（D）深さ 185.2 μm において、約 8 nm のパラジウム粒子の結合が観察された。いずれの深さにおいてもパラジウム粒子の粒子径及び担持量に大きな違いは見られず、均一に担持されていた。

[0058] 《実施例 8》

本実施例では、実施例 7 で得られた触媒複合体 7 を粉砕して粉砕触媒複合体を作製した。

触媒複合体 7 を用いたことを除いては、実施例 4 の操作を繰り返して、触媒複合体 8 を得た。

[0059] 《実施例 9》

実施例 3 で得られた球状活性炭を更に流動床にて、酸素濃度 16.6 vol % の窒素と酸素との混合ガス雰囲気下 470℃ で 30 分間酸化処理し、触媒複合体 9 を得た。得られた触媒複合体 9 の特性を表 1 に示す。

[0060] 《実施例 10》

酸化処理の時間を 90 分間としてことを除いては、実施例 9 の操作を繰り返して、触媒複合体 10 を得た。得られた触媒複合体 10 の特性を表 1 に示す。

[0061] 《実施例 11》

本実施例では、実施例 1 と同様の操作で不融性多孔性球状ピッチを得た。

その後、得られた不融性多孔性球状ピッチ、水蒸気50vol%を含む窒素ガス中で、嵩密度 0.57 g/cm^3 になるまで賦活処理を施して調製した球状活性炭を用い触媒複合体11を得た。得られた触媒複合体11の特性を表1に示す。

[0062] 《比較例1》

本比較例では、嵩密度 0.557 g/cm^3 の球状活性炭を用いて、触媒複合体を作製した。

球状活性炭の嵩密度が 0.557 g/cm^3 になるまで賦活処理をしたことを除いては、実施例1の操作を繰り返して、比較触媒複合体1を得た。

[0063] 《比較例2》

本比較例では、嵩密度 0.605 g/cm^3 の球状活性炭を用いて、触媒複合体を作製した。

球状活性炭の嵩密度が 0.605 g/cm^3 になるまで賦活処理をしたことを除いては、実施例1の操作を繰り返して、比較触媒複合体2を得た。

[0064] 《比較例3》

本比較例では、市販の破碎炭を担体として用いて、触媒複合体を作製した。

実施例1で得られた球状活性炭に代えて、破碎炭（粒状白鷺C2c：ニホンエンバイロケミカルズ）を用いたことを除いては、実施例1の「(2)パラジウムの担持」の操作を繰り返して、比較触媒複合体3を得た。

[0065] 《比較例4》

本比較例では、市販の円柱状の造粒炭を担体として用いて、触媒複合体を作製した。

実施例1で得られた球状活性炭に代えて、造粒炭（粒状白鷺C2x：ニホンエンバイロケミカルズ）を用いたことを除いては、実施例1の「(2)パラジウムの担持」の操作を繰り返して、比較触媒複合体4を得た。

[0066] 《比較例5》

焼成処理以降の工程を行っていないことを除いては、実施例1の操作を繰

り返して、比較触媒複合体 5 を得た。

球状活性炭へのパラジウムの担持を図 2 に示す。(A) 表面近傍では、パラジウム粒子が凝集して大きな二次粒子を形成していた。しかし、表面からの距離が離れるにつれて、パラジウムの粒子径が小さくなり、そして担持量も少なくなった。(C) 深さ 110.2 μm においては、パラジウムの粒子径は約 3 nm だった。また、(D) 深さ 187.6 μm においては、パラジウム粒子の担持量が非常に少なかった。

[0067] [表1]

	粒子径範囲 [μm]	嵩密度 [g/cm^3]	SSA [m^2/g]	圧潰強度 [$\text{g}/\text{個}$]	全酸性基 [mmol/g]	パラジウム担持量 [wt%]
実施例 1	>700	0.383	1874	500	—	5
実施例 2	>700	0.429	1556	620	—	5
実施例 3	>700	0.473	1619	910	0.040	5
実施例 7	>700	0.480	1619	910	—	5
実施例 9	>700	0.473	1626	910	0.416	4.8
実施例10	>700	0.473	1573	910	1.071	4.9
実施例11	500	0.570	1350	—	—	5
比較例 1	>700	0.557	1398	1040	—	5
比較例 2	>700	0.605	1126	—	—	5
比較例 3	300-850	—	1503	—	—	4.7
比較例 4	1400-2360	—	1081	—	—	4.7
比較例 5	<400	—	—	—	—	4

[0068] [表2]

	細孔容積 [cm^3/g]			
	全容積	10nm以下	10～100nm	100～500nm
実施例 1	0.753	0.366	0.219	0.041
実施例 2	0.523	0.290	0.148	0.045
実施例 3	0.428	0.216	0.101	0.041
比較例 1	0.205	0.088	0.052	0.028
比較例 2	0.137	0.054	0.033	0.026
比較例 3	0.523	0.165	0.108	0.066
比較例 4	0.476	0.060	0.018	0.066

[0069]

[表3]

	Si [%]	S [%]	Fe [%]	Ca [%]	Mg [%]	K [%]
実施例 3	0.0135	0.015	0.0281	0.0261	N. D.	N. D.
比較例 3	0.0214	0.092	0.0124	0.0724	N. D.	0.011
比較例 4	0.0737	0.075	0.0144	0.0266	N. D.	0.0251

本発明の球状活性炭を用いた触媒複合体は、不純物の含有量が少なく、特に硫黄含有量が少なかった。

[0070] [表4]

	カーボンドスト [ppm]
実施例 3	560
比較例 3	838
比較例 4	1160

本発明の球状活性炭を用いた触媒複合体は、造粒炭又は破碎炭を用いた担持触媒と比較して、カーボンドストの量が少なく、優れた耐摩耗性を示した。

[0071] 《還元試験》

得られた触媒複合体、及び比較触媒複合体を用いて、還元試験を行った。また、市販の粉末パラジウム担持触媒（パラジウム担持量5重量%）を比較例6として、測定した。

[0072] （三重結合の還元試験）

ジフェニルアセチレン0.5mmol、メタノール1cm³を試験管に加え、そこに触媒を反応基質に対し金属Pd量が1mol%になるように添加した。次に試験管に蓋をした後脱気するという操作を繰り返し、試験管内を水素雰囲気置換した。その後、室温で所定の時間攪拌し、反応させた。反応終了後、ろ過して触媒を除去し、反応液をNMRにより組成を分析し、反応成績を決定した。結果を表5に示す。

[0073] （芳香族ケトンの還元試験）

前記ジフェニルアセチレンに代えて、ベンゾフェノンを用いた以外は、「三重結合の還元試験」の操作を繰り返し、芳香族ケトンの還元試験を行った。結果を表6に示す。

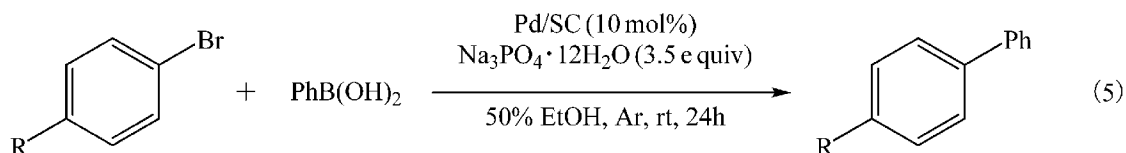
[0074] (ニトロ基の還元試験)

前記ジフェニルアセチレンに代えて、4-ニトロアニソールを用いた以外は、「三重結合の還元試験」の操作を繰り返し、ニトロ基の還元試験を行った。結果を表7に示す。

[0075] (カップリング反応の還元試験)

鈴木-宮浦反応のカップリング反応を行った。下記式(5)におけるR基が「NO₂」及び「MeO」について検討した。

[化6]



4-ブロモニトロベンゼン又は4-ブロモアニソール0.5mmol、フェニルボロン酸0.55mmol、リン酸ナトリウム3.5当量665mg、50%イソプロパノール2mlに触媒を4-ブロモニトロベンゼンに対し0.5mol%加え、所定の時間反応させた。反応終了後、反応液をろ過して触媒を除去した後、エーテル20mL、水15mLで抽出後、再度水層を抽出し、エーテル側に反応物を回収した。抽出した反応物は飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥することで、反応物を得た。反応物の組成分析は1,1,2,2-テトラクロロエタン0.5mmolを内標準として加えた後、NMRにより行い、反応成績を決定した。結果を表8に示す。

[0076] [表5]

	触媒の形態	原料転化率 [%]	最終生成物収量 [%]	反応終了時間
実施例 1 1	球状	100	100	<5h

本発明の触媒複合体は、表5に示すように、三重結合を効率的に還元する

ことができた。

[0077] [表6]

	触媒の形態	原料転化率 [%]	最終生成物収量 [%]	反応終了時間 [h]
実施例 1	球状	100	100	8
実施例 2	球状	100	100	8
実施例 3	球状	100	100	11
実施例 4	粉末	100	100	3
実施例 5	粉末	100	100	3
実施例 6	粉末	100	100	3
実施例 7	球状	100	100	11
実施例 9	球状	100	100	9
実施例 10	球状	100	100	8.5
比較例 1	球状	100	99	>24
比較例 2	球状	100	92	>24
比較例 3	破碎	99	21	>24
比較例 4	造粒	2	24	>24
比較例 5	球状	100	63	>24
比較例 6	粉末	100	100	15

表 6 に示すように、実施例 1 ～ 3 の嵩密度の低い触媒複合体は、比較例 1 及び 2 の嵩密度の高い触媒複合体と比較して、反応速度が速く、短時間で最終生成物収量が 100% となった。破碎炭又は造粒炭を用いた比較例 3 及び 4 の触媒複合体、及び実施例 6 の市販の担持触媒と比較しても、優れた触媒作用を示した。また、球状の触媒複合体を破碎した実施例 4 ～ 6 の粉砕触媒複合体は、更に反応速度が向上し、3 時間で反応が終了した。更に、酸化した球状活性炭を用いた実施例 9 及び 10 の触媒複合体は、反応速度が向上した。

[0078]

[表7]

	触媒の形態	原料転化率 [%]	最終生成物収量 [%]	反応終了時間 [h]
実施例 7	球状	100	100	1
実施例 8	粉末	100	100	1
比較例 6	粉末	100	100	15

表 7 に示すように、実施例 7 及び 8 の触媒複合体は、比較例 6 の市販の粉末パラジウム担持触媒と比較して、ニトロ基を効率的に還元した。

[0079] [表8]

R 基		触媒の形態	原料転化率 [%]	最終生成物収量 [%]	反応時間 [h]
NO ₂	実施例 7	球状	63	63	3.5
			100	100	24
MeO	実施例 7	球状	82	82	21
			94	94	24

表 8 に示すように、R 基が NO₂ の場合、反応時間が 3.5 時間及び 24 時間で、それぞれ 63 % 及び 100 % の最終生成物が得られた。また、R 基が MeO の場合、反応時間が 21 時間及び 24 時間で、それぞれ 82 % 及び 94 % の最終生成物が得られた。本発明の触媒複合体は、カップリング反応を効率的に触媒することができた。

産業上の利用可能性

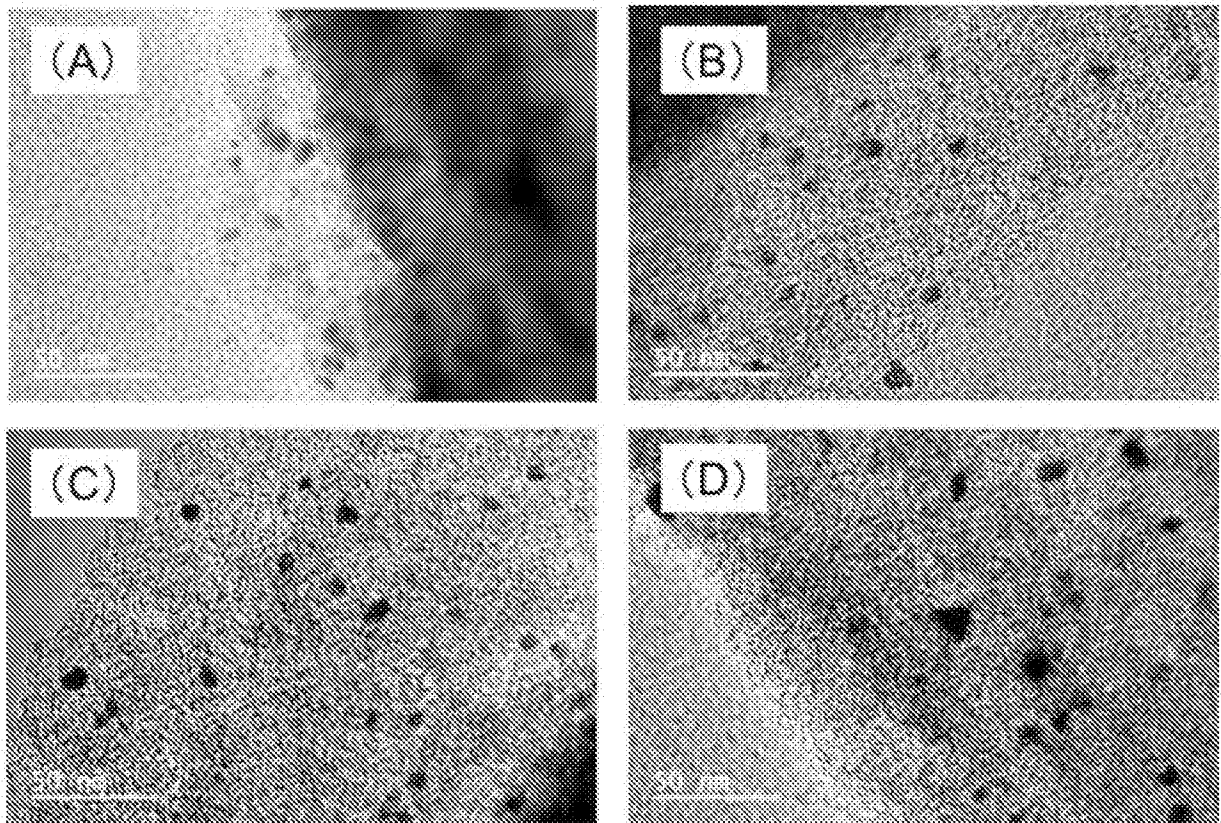
[0080] 本発明の触媒複合体は、優れた還元作用を示すため、多様な還元反応において還元触媒として使用することができる。また、本発明の触媒複合体は、強度に優れ、そして高い耐摩耗性を示すため、多様な反応系で使用する事が可能である。また球形であるため、流動性がよく、優れた操作性を示す。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

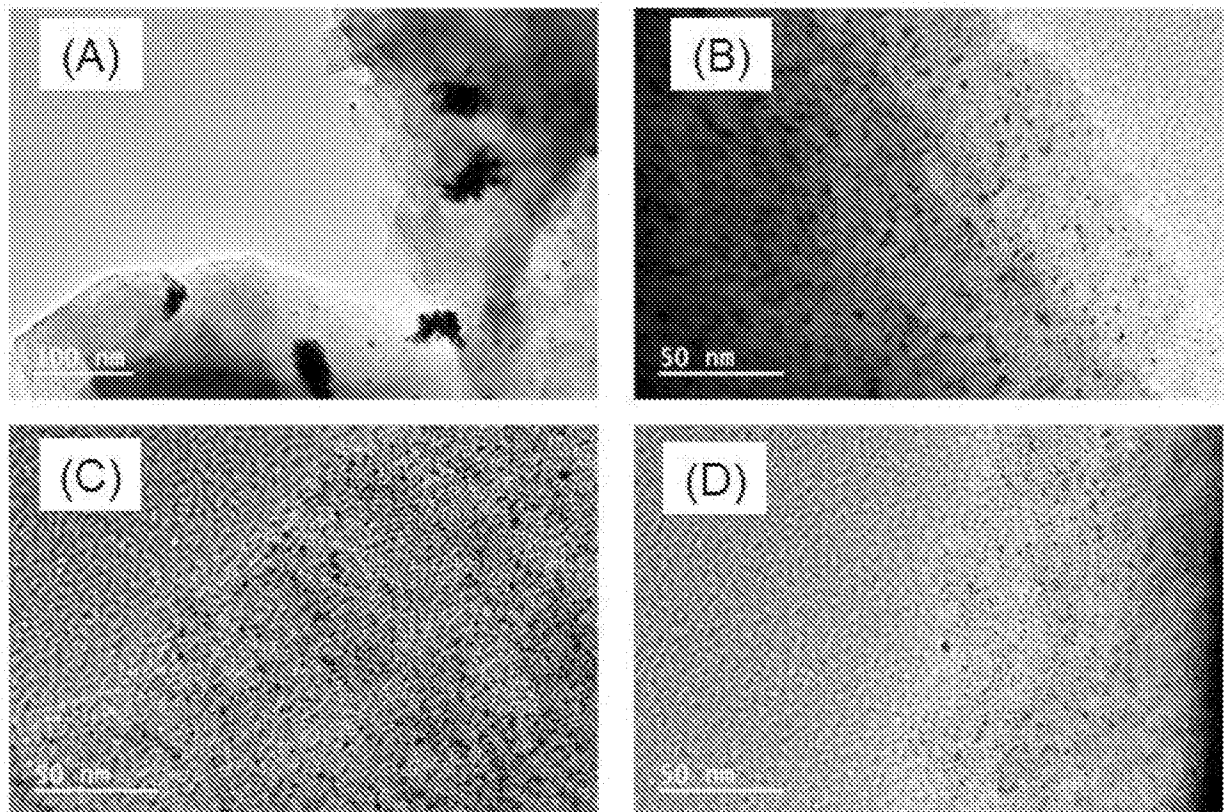
請求の範囲

- [請求項1] 球状活性炭に白金族金属が担持された触媒複合体であって、嵩密度が 0.54 g/cm^3 以下であることを特徴とする触媒複合体。
- [請求項2] 前記球状活性炭の炭素源が、石油ピッチ、石油タール、石炭ピッチ、石炭タール、熱溶融性樹脂、及び熱不融性樹脂からなる群から選択される炭素源である、請求項1に記載の触媒複合体。
- [請求項3] 白金族金属の担持量が30重量%以下である、請求項1又は2に記載の触媒複合体。
- [請求項4] 嵩密度が $0.45 \sim 0.54 \text{ g/cm}^3$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の触媒複合体。
- [請求項5] 圧潰強力が 800 g/個 である、請求項1～4のいずれか一項に記載の触媒複合体。
- [請求項6] 硫黄含有量が0.05重量%以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の触媒複合体。
- [請求項7] 細孔直径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ の細孔容積が $0.03 \sim 0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載の触媒複合体。
- [請求項8] 全酸性基が 0.3 mmol/g 以上である、請求項1～7のいずれか一項に記載の触媒複合体。
- [請求項9] カーボンドラスト法による微粉化量が 800 ppm 以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の触媒複合体。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒複合体を破碎することを特徴とする破碎された触媒複合体。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の触媒複合体を、被還元化合物に混合することを特徴とする、還元方法。

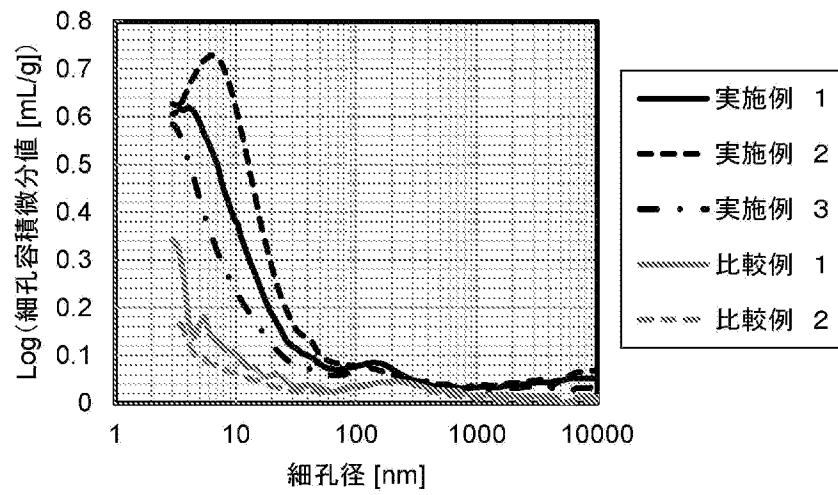
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

B01J23/44, B01J35/10, C07C1/207, C07C5/08, C07C5/09, C07C15/16, C07C15/18, C07C15/52, C07C29/145, C07C33/34, C07C41/30, C07C43/205, C07C201/12, C07C205/06, C07C213/02, C07C217/82, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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 10-005586 A (JGC Corp.), 13 January 1998 (13.01.1998), claims; paragraphs [0010], [0026], [0043], [0081], [0095], [0096] & US 5972525 A claims 1 to 18; column 2, lines 40 to 48; column 4, lines 57 to 61; column 6, line 60 to column 7, line 16; example 6; tables 1, 2 & DE 19726057 A1	1-4, 6, 8, 11 5, 7, 9, 10
A	JP 06-065119 A (Bayer AG.), 08 March 1994 (08.03.1994), entire text & US 5292975 A & EP 558997 A1 & DE 4206530 A1	1-11

☒ 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
22 April 2016 (22.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

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/JP2016/056879

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5600028 A (MONTECATINI TECHNOLOGIE S.R.L.), 04 February 1997 (04.02.1997), entire text & US 5403805 A & EP 553815 A1	1-11
A	JP 2003-024782 A (Asahi Kasei Corp.), 28 January 2003 (28.01.2003), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 08-119886 A (Central Glass Co., Ltd.), 14 May 1996 (14.05.1996), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 04-312539 A (Bayer AG.), 04 November 1992 (04.11.1992), entire text & US 5157170 A & EP 496206 A2 & DE 4101528 A1	1-11
A	JP 06-279352 A (Kao Corp.), 04 October 1994 (04.10.1994), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 05-245373 A (Kao Corp.), 24 September 1993 (24.09.1993), entire text; all drawings & US 5274187 A & DE 4228487 A1	1-11
A	JP 2004-223505 A (Toyota Motor Corp.), 12 August 2004 (12.08.2004), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056879

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*B01J23/44(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C07C1/207(2006.01)i,
C07C5/08(2006.01)i, C07C5/09(2006.01)i, C07C15/16(2006.01)i,
C07C15/18(2006.01)i, C07C15/52(2006.01)i, C07C29/145(2006.01)i,
C07C33/34(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i,
C07C201/12(2006.01)i, C07C205/06(2006.01)i, C07C213/02(2006.01)i,
C07C217/82(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n*

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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. B01J23/44, B01J35/10, C07C1/207, C07C5/08, C07C5/09, C07C15/16, C07C15/18, C07C15/52, C07C29/145, C07C33/34, C07C41/30, C07C43/205, C07C201/12, C07C205/06, C07C213/02, C07C217/82, 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 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (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 A	JP 10-005586 A (日揮株式会社) 1998.01.13 特許請求の範囲, [0010], [0026], [0043], [0081], [0095], [0096] & US 5972525 A: Claim 1-18, 第2欄第40行—第48行, 第4欄第57 行—第61行, 第6欄第60行—第7欄第16行, Example 6, TABLE 1, 2 & DE 19726057 A1	1-4, 6, 8, 11 5, 7, 9, 10
A	JP 06-065119 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト) 1994.03.08 全文 & US 5292975 A & EP 558997 A1 & DE 4206530 A1	1-11

☑ 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

2 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 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）

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

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

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
A	US 5600028 A (MONTECATINI TECHNOLOGIE S.R.L.) 1997.02.04 全文 & US 5403805 A & EP 553815 A1	1-11
A	JP 2003-024782 A (旭化成株式会社) 2003.01.28, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 08-119886 A (セントラル硝子株式会社) 1996.05.14, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 04-312539 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 1992.11.04 全文 & US 5157170 A & EP 496206 A2 & DE 4101528 A1	1-11
A	JP 06-279352 A (花王株式会社) 1994.10.04, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 05-245373 A (花王株式会社) 1993.09.24, 全文, 全図 & US 5274187 A & DE 4228487 A1	1-11
A	JP 2004-223505 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.08.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11

発明の属する分野の分類

B01J23/44(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C07C1/207(2006.01)i, C07C5/08(2006.01)i,
C07C5/09(2006.01)i, C07C15/16(2006.01)i, C07C15/18(2006.01)i, C07C15/52(2006.01)i,
C07C29/145(2006.01)i, C07C33/34(2006.01)i, C07C41/30(2006.01)i, C07C43/205(2006.01)i,
C07C201/12(2006.01)i, C07C205/06(2006.01)i, C07C213/02(2006.01)i, C07C217/82(2006.01)i,
C07B61/00(2006.01)n