

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/122603 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/50 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 29/44 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057756

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)

(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 2010-075808 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内 2 丁目 7 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久保 仁志 (KUBO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波工場内 Ibaraki (JP). 大嶋 優輔 (OHSHIMA, Yuusuke) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波工場内 Ibaraki (JP). 石川 智子 (ISHIKAWA,

Tomoko) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波工場内 Ibaraki (JP). 谷内 淳一 (TANIUCHI, Junichi) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷 3 丁目 3 0 番 1 0 号 本郷 K & K ビル Tokyo (JP).

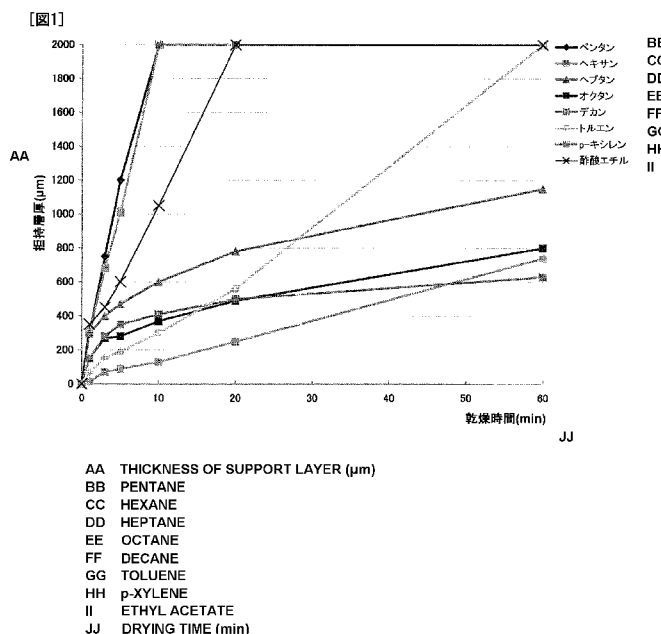
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF CATALYST HAVING SUPPORTING SURFACE

(54) 発明の名称: 表面担持触媒の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for bringing a porous carrier into contact with an aqueous solution of a salt of a catalyst metal to thereby support the catalyst metal on the surface of the carrier. The method is characterized by comprising a step of, prior to bringing into contact with the aqueous solution of the salt of the catalyst metal, impregnating the carrier with a liquid hydrophobic organic compound, drying the impregnated carrier to volatilize the hydrophobic organic compound from the surface of the carrier, and bringing the carrier into contact with the aqueous solution of the salt of the catalyst metal and a step of bringing the salt of the catalyst metal on the surface of the carrier into contact with a reducing agent to reduce the salt of the catalyst metal to insolubilize the salt of the catalyst metal, wherein the catalyst component is supported at a depth ranging from 50 to 500 μm inclusive from the surface of the carrier. The method enables the control of a supported state of the catalyst component and, therefore, enables the supporting of the catalyst component at a proper depth in the inside of the carrier.

(57) 要約:

[続葉有]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、多孔質状の担体に触媒金属塩水溶液を接触させ、前記担体の表面に触媒金属を担持させる方法において、触媒金属塩水溶液を接触させる前に、液状の疎水性有機化合物を担体に含浸させ、含浸させた担体を乾燥して担体表面の疎水性有機化合物を揮発させた後、触媒金属塩水溶液に担体を接触させる工程と、その後担体表面の触媒金属塩に還元剤を接触させ、触媒金属塩を還元して不溶化処理する工程と、を含み、触媒成分を担体表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さに担持させることを特徴とする担体の表面に触媒金属を担持させる方法である。本発明により、触媒成分の担持状態をコントロールすることが可能となり、触媒成分を担体の内部へ適切な深さに担持させることができる。

明 細 書

発明の名称： 表面担持触媒の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、担体の表面に触媒金属を担持させる方法に関するものである。
特に、触媒成分の担持深さを適切な範囲に制御する方法に関する。

背景技術

- [0002] 比表面積の大きい担体表面に触媒成分を担持させた担持触媒は、高い分散度で触媒成分を担持させることにより触媒成分の使用量を低減できるという経済上の理由もあって、工業的に広く実用化されている。
- [0003] このような担持触媒において触媒反応に寄与するのは、担体表面の触媒成分であって、担体内部の触媒成分は触媒反応にほとんど寄与することができない。よって、触媒反応に寄与できない担体内部の触媒成分が、担体表面の触媒成分の量に対して無視出来ない量となると、触媒成分のロスが生じてしまうと共に、触媒成分あたりの反応効率が低下することが問題となる。特に、触媒成分として高価な貴金属等を用いるような場合には、担体内部にも触媒成分が担持されてしまうことにより、実用的な担持触媒を製造するためのコストが高くなってしまう。
- [0004] 従って、担持触媒の反応効率を高めるためには、担体表面およびその近傍にのみ触媒成分を担持することが望ましく、従来より、このような担持触媒を製造する方法はいくつか提案されている。
- [0005] その方法の一つとして、特許文献1に示すように、パラジウム化合物のアセトン溶液またはアセトン-水混合溶液を多孔性担体に含浸させ、多孔性担体の表面部にパラジウム金属またはパラジウム化合物を担持させる方法がある。この方法によれば、パラジウム触媒の97%を担体表面から0.2mm以内に付着させることができる（特許文献1 実施例1）。
- [0006] また、特許文献2に示すように、周期表第1族金属又は／及び第2族金属の少なくとも1種類の金属の塩基性金属塩成分を担持させた担体を、60℃

以上 100℃以下の温度に保持されたパラジウム化合物及びテルル化合物を含む溶液に投入し接触させ、担体にパラジウムとテルルを担持させる方法がある。これによれば、担体の外表面から中心に対する半径の20%の深さまでの表層部に担持されたパラジウム量及びテルル量が、それぞれパラジウム全担持量の70%以上及びテルル全担持量の50%以上であるフェニルエステル合成触媒を製造することができる（特許文献2 請求項1）。

[0007] しかし、特許文献1の方法では、触媒成分の担持状態を完全にコントロールすることは難しく、触媒成分が担体の内部へ拡散することを防止することはできない。従って、上記方法によっても、パラジウム触媒の3%程度は担体内部へ拡散してしまうこととなり、触媒成分の担体表面からの局在深さを制御することは難しい。

[0008] また、特許文献2の方法についても、担体の外表面から中心に対する半径の20%の深さ部分に存在する触媒が触媒反応に十分に寄与することは難しく、より表面近傍に触媒が担持することが求められる。また、パラジウム全担持量の30%程度は、担体内部へ拡散してしまうこととなり、製造コストや触媒活性を考慮すると、その効果は充分ではない。

[0009] このような従来技術に対し、本願発明者等は、特許文献3に示す方法を開示している。この方法では、触媒金属塩を担体へ接触させる前に、予め担体に特定の液状化合物を含浸させて担体内部へ拡散させ、その後担体内部で当該化合物を固化させるものである（特許文献3：請求項1）。この方法によれば、触媒成分の担体内部への拡散を防止することが可能となり、担体の表面とその近傍にのみ触媒成分を担持させることが出来る。

[0010] 本願発明者等による上記方法は、触媒成分を担体の極表面のみに担持させる点では優れている。但し、この方法は、含浸させた化合物を担体内部で固化させる必要があることに加え、担体表面の触媒成分を固定化した後に、固化させた化合物を担体内部から除去する必要がある。そのため、担持触媒の製法としては、工程がやや複雑となる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開昭48－53980号公報

特許文献2：特開2005－185962号公報

特許文献3：特許第4361130号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上記のように、触媒成分の担体への担持状態は、製造コストや触媒活性に影響する。そして、上記従来技術における問題点を鑑みると、触媒成分の担持状態（担持深さや触媒成分の拡散の有無）のコントロールが可能であることが求められる。本発明は、この課題を解決し、触媒活性の高い担持触媒を製造するより簡便な方法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

[0013] 上記課題を解決するため、本発明者等は、触媒成分の最適な担持状態及びそのコントロール手段について鋭意検討を行った。その結果、以下の2点の改良点を想定した。第1に、触媒成分の担持深さに関しては、それが深すぎることは好ましくないことは勿論であるが、単に表面（担体の最表面）に担持すれば良いというわけでもなく、ある程度の深さを設定することが好ましいことである。これは、最表面に触媒成分を担持した触媒は、使用過程における触媒同士の接触による摩耗が生じることがあり、触媒成分のロスが懸念されることによる。そして、本発明者等が好ましいと規定する担持深さとして50 μ m以上500 μ m以下（更に好ましくは70 μ m以上300 μ m以下）を設定し、担持深さの制御を重要視した。

[0014] 第2の改良点は、触媒成分の濃度勾配の解消である。これは、上記の特許文献3において見られた現象であるが、触媒成分が担持された担体表面領域と担持されていない内部領域との境界において、触媒成分濃度が低い中間的な領域が存在する。このような中間領域は、触媒反応への寄与度が低いといえるが、これが生じるのは、最初に担体に水（氷）を充填した後に、触媒成

分の水溶液を含浸させたときに境界部分の水が溶け水溶液を希釈するために生じるものと考えられる。そこで、担持状態の好ましい形態としては、触媒成分有無のコントラストが明確な状態にすることが好ましいといえる。

[0015] 本発明者等は、上記の改良点を基準とし検討を行い、その結果、触媒金属塩の接触前に、予め担体に液状の疎水性有機化合物を含浸させて担体内部へ拡散させ、次に担体表面の疎水性有機化合物のみを揮発させた後、触媒金属塩水溶液（親水性）に担体を接触させる方法を見出した。この疎水性有機化合物の適用は、疎水性と親水性の関係により、触媒成分が担体内部へ拡散するのを防止可能であり、また、触媒成分の有無のコントラストを明確な状態にすることができる。また、その揮発性を活かすことで担持深さの制御を容易とすることができると考えた。

[0016] すなわち本発明は、多孔質状の担体に触媒金属塩水溶液を接触させ、前記担体の表面に触媒金属を担持させる方法において、触媒金属塩水溶液を接触させる前に、液状の疎水性有機化合物を担体を含浸させ、含浸させた担体を乾燥して担体表面の疎水性有機化合物を揮発させた後、触媒金属塩水溶液に担体を接触させる工程と、その後担体表面の触媒金属塩に還元剤を接触させ、触媒金属塩を還元して不溶化処理する工程とを含み、触媒成分を担体表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の深さに担持させることを特徴とする担体の表面に触媒金属を担持させる方法である。

[0017] 本発明に係る多孔質状の担体の表面に触媒金属を担持させる方法について、その特徴を詳細に説明する。本発明の特徴は、大きくは2つの工程に分けることができる。1つめは、触媒金属を担体へ接触させる前の準備をするためのものであり、疎水性有機化合物を液状状態で多孔質状の担体を含浸させる工程と、乾燥により担体表面の疎水性有機化合物を揮発させる工程である。そして2つめは、触媒金属を担体表面へ担持するためのものであり、1つめの工程に続き、触媒金属塩水溶液に担体を接触させる工程と、担体表面の触媒金属塩を還元する工程である。

[0018] ここでまず、多孔質状の担体に所定の化合物を含浸させるのは、予め担体

内部の空隙を埋めることで担体内部に触媒金属が拡散することを防止するためであり、担体に触媒金属を接触させる前に行う。

[0019] この際、担体に含浸させる化合物は、液状の疎水性有機化合物である。液状であれば、特別な設備を設けずとも、常温（１５～４５℃）常圧条件下にて担体に含浸させることができるからである。そして、疎水性の有機化合物を使用することにより、親水性の触媒金属塩水溶液が担体内部に拡散することを防止することが容易となる。

[0020] このような観点からすれば、液状の疎水性有機化合物は、分子量が７０～２００であることが好ましい。分子量が当該範囲内にあれば、常温（１５～４５℃）常圧条件下で疎水性有機化合物が気体や固体にならず、液状を保持するため、担体に含浸可能となるからである。ここで、分子量が２００を越える疎水性有機化合物であっても、液状であれば担体に含浸可能であるが、分子量があまりに大きいと担体内部へ含浸するのに時間がかかりすぎてしまう。そこで、含浸効率を考慮すれば、分子量の上限は２００程度であることが好ましい。

[0021] そして、疎水性有機化合物の２５℃における蒸気圧は、１．０mmHg～５２０mmHgであることが好ましい。触媒を担体の表面に効果的に担持させるためには、疎水性有機化合物の揮発特性を考慮する必要がある。そこで、揮発特性の目安として、疎水性有機化合物の蒸気圧を限定することにより、揮発し易いものや揮発し難いものを除外することが好ましい。例えば、揮発し易い疎水性有機化合物を用いると、触媒が担体表面のみならず、触媒活性を発揮し得ない担体内部にまで浸透してしまうこととなる。また、揮発し難い疎水性有機化合物を用いると、乾燥により担体表面の疎水性有機化合物を揮発させるのに時間がかかってしまうだけでなく、触媒担持後も担体内部に疎水性有機化合物が残存してしまい、後々不具合が発生するおそれがある。これらの不具合の発生を避け、触媒を担体表面に効果的に担持させるためには、蒸気圧が上記範囲内であることが好ましい。

[0022] また、疎水性有機化合物の沸点は、３５℃～１８０℃であることが好まし

い。担体に接触させる際、疎水性有機化合物が沸騰していると、取り扱いが困難になるからであり、また、上記で蒸気圧を限定する理由と同様に、揮発特性を考慮する必要があるからである。沸点が上記範囲内であれば、触媒を担体表面に効果的に担持させることができる。

[0023] 更に、疎水性有機化合物は、水への溶解度が $0 \text{ g} / 100 \text{ ml} \sim 10 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ であることが好ましい。水への溶解度が高いと、触媒金属塩水溶液が有機化合物に溶解してしまい、担体内部に触媒成分が浸透してしまうこととなるからである。本発明において、水への溶解度が上記範囲内の疎水性有機化合物であれば、触媒を担体表面に効果的に担持させることができる。

[0024] 疎水性有機化合物の具体的な内容としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレン、酢酸エチルの少なくとも1種類以上を含むものが、上記分子量や蒸気圧、沸点、水への溶解度といった条件を満たす液状の疎水性有機化合物に該当する。

[0025] そして、担持深さのコントロール性を考慮する場合、上記有機化合物の中で特に好ましいのは、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレン、酢酸エチルである。ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチルは沸点が低く、さらに蒸気圧が高いことから揮発速度が適度に速いため、 $300 \mu\text{m}$ 前後の担持深さの制御がしやすい。オクタンは前者より揮発速度が若干遅いため、 $150 \mu\text{m}$ 前後の担持深さに適している。キシレン、トルエンはさらに揮発速度が遅いため、 $100 \mu\text{m}$ 前後の浅く緻密な担持深さ制御が可能である。このように薬液を使い分けることで、担持深さの設計が可能となる。尚、キシレン、トルエンを $300 \mu\text{m}$ 以上の担持深さのために使用しても良いが、揮発速度が緩やかな為、場所により揮発し易さに相違が生じ、担持深さに若干のムラが生じるおそれがあるため、担持深さに応じて有機化合物を使い分けた方が好ましい。

[0026] 担体に疎水性有機化合物を含浸させる方法としては、当該疎水性有機化合物の入った容器に担体を浸漬させる方法や、スプレー噴霧する方法等がある。含浸させる疎水性有機化合物の量は、担体の吸油量の $50 \text{ 質量}\% \sim 100$

質量%であることが好ましく、80質量%程度を目安とすれば、担体内部に触媒金属が拡散することを防止するために十分な疎水性有機化合物を含浸させることが出来る。例えば、疎水性有機化合物の入った容器に担体を浸漬させる方法であれば、2時間程度浸漬することにより吸油量の80質量%以上の液体を含浸させることが出来る。

[0027] ここで、本発明でいう吸油量とは、疎水性有機化合物を絶乾状態の担体に含浸させて飽和状態になったときの担体質量と、絶乾状態の担体質量との差である。吸油量をこのように定義することで、疎水性有機化合物が担体中にどれだけ含浸したか、その割合を算出することが出来る。例えば、担体に含浸した疎水性有機化合物の量が、吸油量の100質量%の場合とは、絶乾状態の担体の空隙の全てに、疎水性有機化合物が浸透して飽和状態となっている場合をいう。

[0028] 担体に疎水性有機化合物を十分に含浸させた後は、含浸させた担体を乾燥して担体表面の疎水性有機化合物を揮発させる工程へ移る。担体を乾燥させると、担体内部の疎水性有機化合物は、外気と接触している担体表面から優先的に揮発する。この性質を利用して、当工程では、乾燥条件を調節することにより、触媒金属の担持層厚を制御することが可能となる。

[0029] 担体を乾燥する方法は、担体表面の疎水性有機化合物を揮発させることの出来るものであれば、どのような方法でも取り得る。例えば、常温（15～45℃）常圧条件下や加熱条件下にて、担体を所定時間静置する方法や、担体に温風をあてる方法等が挙げられる。

[0030] 上記のような方法で、担体を乾燥させることにより、担体に含浸させた疎水性有機化合物のうち、10質量%～75質量%を揮発させることが好ましい。疎水性有機化合物をこの範囲内で揮発させることにより、触媒金属が担体内部まで含浸することなく、担体の表面及びその近傍にのみ担持させることができるからである。揮発量が10質量%より少ないと、揮発が十分でないために疎水性有機化合物が担体表面に部分的に残存してしまい、担体の表面全体に触媒を担持出来ない場合がある。また、揮発量が75質量%を上回

ると、担体内部まで触媒が担持してしまうため、製造コストや触媒活性に影響してしまう。

[0031] 触媒は、好ましくは、担体の表面から深さ約 $300\ \mu\text{m}$ までの領域に担持させることで、その効果を発揮する。また、一般的に、担体は直径 2 mm ～ 4 mm 程の球状のものが使用される。これらを踏まえたうえで、触媒を担体の表面から深さ約 $300\ \mu\text{m}$ までの領域に担持させるには、担体に含浸させた疎水性有機化合物のうち、担体の直径が 2 mm の場合は $39\text{ 質量}\%$ ～ $68\text{ 質量}\%$ を、 3 mm の場合は $27\text{ 質量}\%$ ～ $50\text{ 質量}\%$ を、 4 mm の場合は $20\text{ 質量}\%$ ～ $40\text{ 質量}\%$ を、揮発させる必要がある。そうすると、担体に含浸させた疎水性有機化合物のうち、 $20\text{ 質量}\%$ ～ $68\text{ 質量}\%$ を揮発させることが、触媒を効果的に担持させるにあたって、より好ましいこととなる。

[0032] 担体表面の疎水性有機化合物を揮発させた後は、触媒金属塩水溶液に担体を接触させる工程となる。触媒金属塩水溶液の接触方法としては、担体を触媒金属塩水溶液に浸漬する方法や、担体にスプレー噴霧する方法等が挙げられる。

[0033] 上記処理によって、担体の表面に触媒金属塩を接触させた後、触媒金属塩を不溶化するために還元する。かかる還元工程は、水溶性の触媒金属塩を純金属や、酸化物あるいは水酸化物の錯体や化合物にして不溶化させることで、触媒金属が触媒金属塩水溶液や担体内部の液体に溶解して担体表面から流出してしまうのを防止するためであり、これにより、触媒金属を担体表面に固定させることができる。還元方法は、触媒金属を固定出来るのであれば、液相による還元でも、気相による還元でも良い。例えば、液相による還元としては、担体をアンモニア水溶液に浸漬する方法があり、気相による還元としては、加熱による水素熱処理をする方法がある。

[0034] 触媒金属の不溶化処理に用いる還元剤としては、アンモニア、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウムなどの還元作用のある化合物や水素などの還元性ガス、水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物を用いる。還元工程の具体的な方法としては、酸系の触媒金属塩にアルカリを加えることによる析出沈殿法

などである。

[0035] 本願発明は、上記した担体表面の触媒金属塩を還元する工程の後、熱処理してもよい。熱処理は、上記の還元工程により酸化物あるいは水酸化物の錯体や化合物となった触媒金属を純金属に還元したり、不純物の除去をする工程となる。また、金属種の異なる複数の触媒金属を使用する場合には、それらを合金化するための工程ともなる。更に、上記気相による還元が、熱処理工程を兼ねる場合もある。

[0036] 熱処理の条件は、従来より一般的に知られている条件により行えばよく、一例を挙げると、500℃で2時間加熱する等の条件である。かかる熱処理により、担体内部へ含浸した疎水性有機化合物を、完全に揮発させることも可能である。

[0037] 尚、多孔質状の担体は酸化物系セラミックであることが好ましい。酸化物系セラミックは化学的に安定したものであり、従来より触媒金属を担持するのに好適な素材として広く用いられているからである。触媒金属との結合力を考慮すれば、アルミナ、シリカ、ゼオライト、ジルコニア、セリア、チタニア、カーボン、珪藻土の少なくとも1種類以上を含んでいるものが好ましく、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ゼオライトであればより好ましい。

[0038] そして、多孔質状の担体の形状は、球状、棒状、円柱状、中空円柱状であることが好ましい。そもそも触媒は、比表面積が大きい形態（例えば、細かい粉末状の形態）の方が、粒状や塊状のものに比べて、重量あたりの活性点が多くなるので有利となるが、凝集する等取扱いが難しいという難点がある。そこで、その取り扱いを容易とするために、触媒を固定（担持）するものが担体であり、従来より上記形状のものが用いられている。尚、本発明において、球状、棒状、円柱状、中空円柱状には、断面が円状や楕円状となるものも含まれる。

[0039] また、触媒金属塩水溶液としては、還元もしくは水酸化物形成が可能な金属塩を含む水溶液であれば良く、例えば、白金塩水溶液、ロジウム塩水溶液、パラジウム塩水溶液、ルテニウム塩水溶液、イリジウム塩水溶液などの白

金族金属塩水溶液や、銀塩水溶液、金塩水溶液、遷移金属塩水溶液、ホウ素塩水溶液、アルミニウム塩水溶液、珪素塩水溶液、ガリウム塩水溶液、ゲルマニウム塩水溶液、インジウム塩水溶液、スズ塩水溶液、アンチモン塩水溶液、テルル塩水溶液、ビスマス塩水溶液、亜鉛水溶液、セリウム塩水溶液など希土類塩水溶液、アルカリ金属塩水溶液、アルカリ土類金属塩水溶液などが挙げられる。また、水溶液に限らず、触媒金属塩が有機溶媒に溶解したものをを用いることもできる。

[0040] 本願発明ではこれら触媒金属塩水溶液を単独で又は複合して用いることが出来る。これら触媒金属塩水溶液は、触媒活性が高く、担体となる酸化物系セラミックとの結合力が高いため、従来から用いられているものである。

[0041] 尚、担体に触媒金属を担持させる場合、上記の触媒金属塩水溶液は、金属濃度が0.1質量%～15質量%のものを使用することが一般的であり、本願発明においても金属濃度が当該範囲のものを使用することができる。

発明の効果

[0042] 以上で説明したように、本発明に係る製造方法によれば、触媒成分が担体内部へ浸透することを防止することができ、これにより触媒活性の高い表面担持触媒を低廉に、且つより簡便に製造することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0043] [図1]各種疎水性有機化合物を用いた場合の乾燥時間と担持層厚との関係を示す図。

発明を実施するための形態

[0044] 以下、本発明の実施形態について説明する。まず、第1実施形態では、アルミナの担体と白金塩水溶液、及び疎水性有機化合物としてトルエンを使用し、担体中の疎水性有機化合物を乾燥により揮発させる時間と、触媒金属の担持深さとの関係について検討する。次に、第2実施形態では、アルミナの担体と白金塩水溶液を用いると共に、第1実施形態とは異なる疎水性有機化合物を使用した場合について検討する。そして、第3実施形態では、疎水性有機化合物としてトルエンを用いると共に、第1実施形態とは異なる担体と

触媒金属を使用した結果、及び従来例、比較例について検討する。

[0045] 第1実施形態：絶乾状態とした直径4 mmの球状アルミナの担体を、トルエンの入ったビーカーに浸漬した。担体の吸油量の全量（100質量%）のトルエンが含浸されるまで浸漬させた後、担体をビーカーから引き上げ、常温（20℃）常圧条件下にて担体同士が接触しないように放置して、所定時間乾燥することにより、担体表面のトルエンを揮発させた。その後、直ちに白金塩水溶液の入ったビーカーに浸漬して、担体表面に白金塩水溶液を含浸させ、続いて担体をアンモニア水溶液に浸漬することにより、担体表面の触媒金属を析出させた。尚、トルエンは、分子量：92、蒸気圧：22 mmHg（20℃）、沸点：110.6℃、溶解度：0.47 mg/100 ml、である。

[0046] 上記処理を行った後、担体を半分に割り、その断面をEPMAにより観察して、触媒が担持している層の厚みを測定し、これを触媒の担持層厚（担持深さ）とした。揮発率は、まず、疎水性有機化合物を絶乾状態の担体に含浸させて飽和状態になったときの担体質量と絶乾状態の担体質量との差を吸油量とし、次に、飽和状態の担体質量と所定時間乾燥後の担体質量との差（Aとする）が吸油量に占める割合を質量%単位で算出することにより求めた（数1）。担体の乾燥時間と、揮発量、および担持層厚との関係について表1に結果を示す。

[0047] [数1]

$$\text{揮発率（質量\%）} = 100 \times (A / \text{吸油量}) \quad \dots (式1)$$

[0048]

[表1]

	乾燥時間 (秒)	揮発率 (質量%)	担持層厚 (μm)
実施例 1	60	10	70
	180	21	150
	300	26	190
	600	39	300
	1200	63	560
	3600	100	2000

[0049] 表 1 から、乾燥時間が長くなることに応じて、揮発率が増し、担持層厚も大きくなる結果となった。この結果は、担体の乾燥時間が長くなると共に、担体内部のトルエンが揮発していくため、担体を白金塩水溶液に接触させた場合に、白金塩が担体の内部深くまで侵入しやすくなることを証明するものとなる。

[0050] また、揮発率が 39 質量%以下であれば、担持層厚が 300 μm 以下となり、触媒金属を担体表面及びその近傍に効果的に担持可能であることがわかった。

[0051] 第 2 実施形態：表 2 に示す疎水性有機化合物を用いて、第 1 実施形態と同様の処理を行った。

[0052]

[表2]

化合物名	分子量	蒸気圧 (mmHg・25℃)	沸点 (℃)	溶解度 (g/100ml)
トルエン	92	22	111	5.4×10^{-2}
ペンタン	72	514	36	4.0×10^{-2}
ヘプタン	100	46	98	3.4×10^{-4}
ヘキサン	86	120	69	1.3×10^{-3}
オクタン	114	10	126	6.6×10^{-5}
デカン	142	1.4	174	5.2×10^{-4}
P-キシレン	106	16	138	2.0×10^{-2}
酢酸エチル	88	75	77.1	8.3

[0053] 第1実施形態と同様に、揮発率を算出すると共に、担体の断面をEPMA観察して担持層厚を求めた。担体の乾燥時間と、揮発率および担持層厚との関係について表3に結果を示す。

[0054]

[表3]

	疎水性 有機化合物	乾燥時間 (秒)	揮発率 (質量%)	担持層厚 (μm)
実施例 2	ペンタン	60	39	300
		180	76	750
		300	94	1200
		600	100	2000
		1200	100	2000
		3600	100	2000
実施例 3	ヘキサン	60	39	300
		180	71	680
		300	88	1010
		600	100	2000
		1200	100	2000
		3600	100	2000
実施例 4	ヘプタン	60	39	300
		180	49	400
		300	55	470
		600	66	600
		1200	77	780
		3600	92	1150
実施例 5	オクタン	60	21	150
		180	35	270
		300	36	280
		600	46	370
		1200	57	490
		3600	78	800
実施例 6	デカン	60	21	150
		180	36	280
		300	44	350
		600	50	410
		1200	58	500
		3600	68	630
実施例 7	P-キシレン	60	2	15
		180	10	70
		300	13	90
		600	18	130
		1200	33	250
		3600	75	740
実施例 8	酢酸エチル	60	44	350
		180	53	450
		300	66	600
		600	90	1050
		1200	100	2000
		3600	100	2000

[0055] 第1実施形態の結果（表1）と同様に、乾燥時間が長くなることに応じて、担持層厚も大きくなった。また、担持層厚は、疎水性有機化合物の揮発する速度に影響されるものの、揮発率と担持層厚との関係は、第1実施形態の結果と同様の傾向が認められた。以上の結果から、担持層厚の制御効果は、疎水性有機化合物の種類に依存することではなく、これらが異なる場合でも、一定の制御効果が認められた。

[0056] 図1は、第1実施形態、および第2実施形態において、各種疎水性有機化合物を用いた場合の、乾燥時間と担持層厚との関係を示すものである。この図から、疎水性有機化合物の揮発特性は、それぞれに違いがあるものの、いずれの疎水性有機化合物を用いた場合であっても、乾燥時間を制御すれば、触媒を担体の表面およびその近傍に効果的に担持可能であることがわかる。

[0057] 第3実施形態：表4に示す酸化物系セラミックと触媒金属塩を用いて、第1実施形態と同様の処理を行った後、触媒の担持層厚を測定した。

[0058] [表4]

	担体種	触媒金属塩
実施例 9	γ アルミナ	硝酸ロジウム水溶液
実施例 10	γ アルミナ	硝酸銀水溶液
実施例 11	γ アルミナ	塩化金酸水溶液
実施例 12	α アルミナ	硝酸ルテニウム水溶液
実施例 13	α アルミナ	塩化イリジウム水溶液
実施例 14	α アルミナ	硝酸パラジウム水溶液
実施例 15	α アルミナ	硝酸パラジウム・ ジニトロジアンミン白金混合溶液
実施例 16	シリカ	塩化白金酸水溶液
実施例 17	ゼオライト (ZSM-5)	硝酸白金水溶液
実施例 18	ジルコニア	テトラアンミン白金水溶液

[0059] 比較例：第 1 実施形態と同様の担体を、トルエンの入ったビーカーに浸漬し、担体の吸油量の全量（100質量%）のトルエンが含浸されるまで浸漬させた。その後、担体表面のトルエンを揮発させる乾燥処理を行わずに、直ちに白金塩水溶液の入ったビーカーに浸漬し、続いて担体をアンモニア水溶液に浸漬した。

[0060] 従来例：第 1 実施形態と同様の担体を、何らの前処理をすることなく、常温（20℃）常圧条件下にて白金塩水溶液の入ったビーカーに所定時間浸漬し、担体を満水状態とした。その後、担体を速やかにビーカーから引き揚げ、アンモニア水溶液に浸漬することにより担体表面の白金塩を析出させた。白金塩の析出後、担体を 120℃で 12 時間乾燥させることで担体内部の水を除去した。

[0061] 上記処理を行った後、第 1 実施形態と同様に担体の断面を E P M A 観察した。担体の乾燥時間と、担持層厚との関係について表 5 に結果を示す。

[0062] [表5]

	乾燥時間 (秒)	揮発率 (質量%)	担持層厚 (μ m)
実施例 9	300	22	160
実施例 10	300	20	140
実施例 11	300	20	140
実施例 12	300	21	150
実施例 13	300	22	160
実施例 14	300	21	150
実施例 15	300	22	160
実施例 16	300	21	150
実施例 17	300	23	170
実施例 18	300	20	140
比較例	0	0	0
従来例	0	0	2000

[0063] 表5の結果から、担体内部に疎水性有機化合物を含浸させ、更に担体表面の当該有機化合物を揮発させる処理によって、担持層厚を制御する働きは、比較例や従来例と比べて顕著であった。また、担持層厚の制御効果は、担体や触媒金属塩の種類に依存することではなく、これらが異なる場合でも、一定の制御効果が認められた。疎水性有機化合物の揮発率も同様に、担体の種類に依存することではなく、ほぼ一定であった。この結果から、本願発明に係る方法によれば、触媒金属を担体の表面部に密集させて担持させることが可能となり、これにより触媒反応に寄与する有効な触媒成分が増すことは明らかである。従って、触媒成分のロスが減少され、製造コストも低廉となる。

[0064] また、実施例1～17と同様の処理を行った担体を、200℃～600℃で2時間熱処理することにより、担体と触媒金属の結合処理を行った。結果として、熱処理の前後を通じて担持層厚に変化はなく、熱処理は担持層厚に影響しないことを確認した。

[0065] 第4実施形態：ここでは、上記で製造した触媒についての性能評価を行った。評価対象は、実施例1の担持層厚が70μm、300μm、560μmの触媒と、実施例7の担持層厚が15μm、従来例の担持深さ調整のない触媒を対象とした。試験は、触媒50gを固定床式反応器に充填し、これに1000ppmの有機物（ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン）混合した空気を通過させ（SV3000h⁻¹）、その浄化率をトータルハイドロカーボン計にて測定した。この試験は、触媒の加熱温度を変化させて各温度における浄化率を測定した。この試験結果を表6～表8に示す。

[0066]

[表6]

対象ガス：ベンゼン／空気

触媒 温度	担持層厚				
	15 μ m	70 μ m	300 μ m	560 μ m	調整なし
150℃	0%	0%	0%	0%	0%
160℃	0%	10%	10%	10%	0%
170℃	40%	60%	60%	40%	20%
180℃	60%	100%	100%	100%	60%
190℃	60%	100%	100%	100%	90%
200℃	70%	100%	100%	100%	100%
210℃	70%	100%	100%	100%	100%
220℃	80%	100%	100%	100%	100%

[0067] [表7]

対象ガス：トルエン／空気

触媒 温度	担持層厚				
	15 μ m	70 μ m	300 μ m	560 μ m	調整なし
150℃	0%	0%	0%	0%	0%
160℃	0%	10%	10%	0%	0%
170℃	10%	15%	10%	10%	5%
180℃	50%	70%	45%	30%	30%
190℃	80%	100%	100%	100%	70%
200℃	80%	100%	100%	100%	100%
210℃	85%	100%	100%	100%	100%
220℃	85%	100%	100%	100%	100%

[0068]

[表8]

対象ガス：シクロヘキサン／空気

触媒 温度	担持層厚				
	15 μ m	70 μ m	300 μ m	560 μ m	調整なし
150℃	0%	0%	0%	0%	0%
160℃	0%	0%	0%	0%	0%
170℃	0%	0%	0%	0%	0%
180℃	0%	10%	0%	0%	0%
190℃	10%	20%	10%	10%	0%
200℃	10%	100%	80%	70%	15%
210℃	40%	100%	100%	100%	90%
220℃	80%	100%	100%	100%	100%

[0069] この試験結果から、処理対象物による活性温度に相違はあるものの、担持層厚（担持深さ）を調整した触媒は、同じ活性温度で浄化率が向上することがわかる。また、担持層厚については、50 μ m以上500 μ m以下好ましくは70 μ m以上300 μ m以下に設定すべきであることが考えられる。

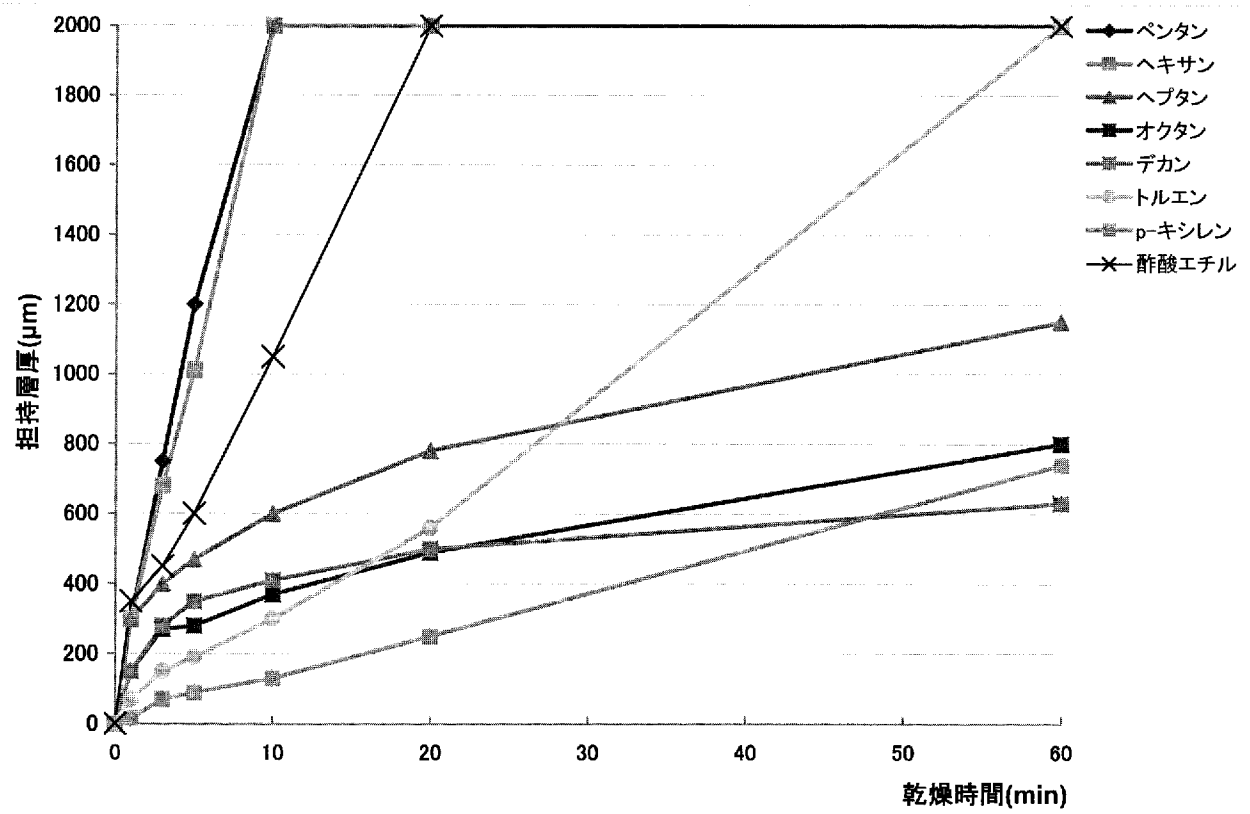
産業上の利用可能性

[0070] 本発明は、担体の表面に触媒金属を担持させる方法に関するものである。本発明に係る製造方法によれば、担体表面及びその近傍に触媒金属を効果的に担持させることができ、これにより触媒活性の高い表面担持触媒を低廉に、且つより簡便に製造することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質状の担体に触媒金属塩水溶液を接触させ、前記担体の表面に触媒金属を担持させる方法において、
- 触媒金属塩水溶液を接触させる前に、液状の疎水性有機化合物を担体に含浸させ、
- 含浸させた担体を乾燥して担体表面の疎水性有機化合物を揮発させた後、
- 触媒金属塩水溶液に担体を接触させる工程と、
- その後担体表面の触媒金属塩に還元剤を接触させ、触媒金属塩を還元して不溶化処理する工程と、
- を含み、触媒成分を担体表面から $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下の深さに担持させることを特徴とする担体の表面に触媒金属を担持させる方法。
- [請求項2] 含浸させる疎水性有機化合物の量は、担体の吸油量の $50\text{質量}\%$ ～ $100\text{質量}\%$ であり、含浸させた疎水性有機化合物のうち、 $10\text{質量}\%$ ～ $75\text{質量}\%$ を乾燥により揮発させる請求項1記載の担体の表面に触媒金属を担持させる方法。
- [請求項3] 液状の疎水性有機化合物は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、トルエン、キシレン、酢酸エチルの少なくとも1種類以上を含む請求項1又は請求項2に記載の担体の表面に触媒金属を担持させる方法。
- [請求項4] 担体が酸化物系セラミックである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の担体の表面に触媒金属を担持させる方法。
- [請求項5] 担体の形状が球状、棒状、円柱状、中空円柱状の何れかである請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の担体の表面に触媒金属を担持させる方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/02(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/50(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J29/44(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)

B01J37/02, B01J23/42, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/50, B01J23/52, B01J29/44

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2006-297313 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 November 2006 (02.11.2006), the entire specification (Family: none)	1-5
A	JP 2002-001115 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 08 January 2002 (08.01.2002), the entire specification & US 2007/0135300 A1 & EP 1145763 A1 & WO 2001/030494 A1	1-5
A	JP 2000-308831 A (Korea Research Institute of Chemical Technology), 07 November 2000 (07.11.2000), the entire specification & US 6528031 B1 & KR 10-2000-0047307 A	1-5

☐ 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
08 June, 2011 (08.06.11)

Date of mailing of the international search report
21 June, 2011 (21.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J37/02(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i,
B01J23/50(2006.01)i, B01J23/52(2006.01)i, B01J29/44(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（I P C））

Int.Cl. B01J37/02, B01J23/42, B01J23/44, B01J23/46, B01J23/50, B01J23/52, B01J29/44

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号
A	JP 2006-297313 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2006.11.02, 明細書全体（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2002-001115 A（出光興産株式会社）2002.01.08, 明細書全体 & US 2007/0135300 A1 & EP 1145763 A1 & WO 2001/030494 A1	1-5
A	JP 2000-308831 A（ジェダンボッインハングツファファクヨングソ）2000.11.07, 明細書全体 & US 6528031 B1 & KR 10-2000-0047307 A	1-5

☐ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 6 . 2 0 1 1

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）

岡田 隆介

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

4 G

3 4 4 2