

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123787 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 37/02 (2006.01) B01J 27/138 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 27/13 (2006.01) B01J 37/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/045857

(22) 国際出願日: 2017年12月21日(21.12.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-251891 2016年12月26日(26.12.2016) JP

(71) 出願人: クラリアント触媒株式会社
(CLARIANT CATALYSTS (JAPAN) K.K.) [JP/
JP]; 〒1130021 東京都文京区本駒込2丁
目28番8号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 笠間 勇輝(KASAMA Yuuki); 〒5121111
三重県四日市市山田町800番 太陽化学
株式会社内 Mie (JP). 藤井 亘(FUJII Wataru);

〒5121111 三重県四日市市山田町800番
太陽化学株式会社内 Mie (JP). 金 賢中(KIM
Hyun-Joong); 〒9392753 富山県富山市婦中町
笹倉635 クラリアント触媒株式会社内
Toyama (JP). 山田 和宏(YAMADA Kazuhiro);
〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉635 ク
ラリアント触媒株式会社内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 江崎 光史, 外 (ESAKI Koushi et al.);
〒1050003 東京都港区西新橋二丁目3番1号 マ
ークライト虎ノ門 江崎特許事務所 Tokyo (JP).

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

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LOW-TEMPERATURE OXIDATION CATALYST

(54) 発明の名称: 低温酸化触媒の製造方法

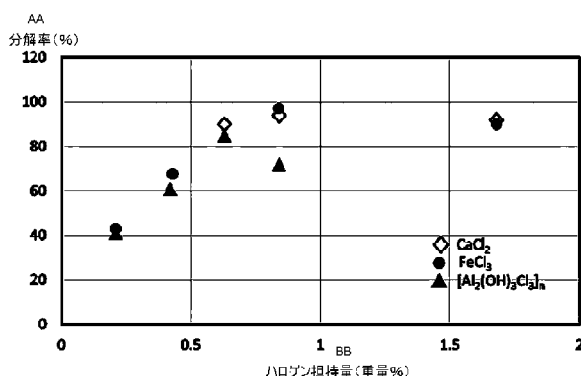


図1. ハロゲン担持量とエチレン酸化分解率

AA Decomposition ratio (%)
BB Amount of halogen supported (wt%)
CC Amount of halogen supported and ethylene oxidation decomposition ratio

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a catalyst that oxidatively decomposes ethylene, carbon monoxide, formaldehyde, etc., at high efficiency even at low temperatures, wherein discharge of harmful gases such as halogens during the manufacture is reduced. The problem is solved by a method for manufacturing a low-temperature oxidation catalyst including: (1) a step for causing a non-halogen-containing noble metal compound to be supported on a carrier; (2) a step for reducing the noble metal compound on the carrier obtained in step (1); (3) a step for causing a halide to be supported on the carrier obtained in step (2); and (4) a step for drying the carrier obtained in step (3) and obtaining a low-temperature oxidation catalyst.



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))

(57) 要約: エチレン、一酸化炭素、ホルムアルデヒドなどを低温下でも高効率で酸化分解する触媒を製造する方法であって、その製造時にハロゲンなどの有害ガス排出が低減された製造方法を提供すること。以下: (1) ハロゲン非含有の貴金属化合物を担体に担持させるステップ、(2) ステップ(1)で得られた担体上の貴金属化合物を還元するステップ、(3) ステップ(2)で得られた担体にハロゲン化物を担持させるステップ、および(4) ステップ(3)で得られた担体を乾燥して、低温酸化触媒を得るステップ、を含む、低温酸化触媒を製造する方法によって解決される。

明 細 書

発明の名称：低温酸化触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低温、特に100℃以下で高い酸化活性を有する触媒を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 高温を必要とせず、100℃以下の低温、特に室温付近、もしくはそれ以下の温度で高い活性を示す酸化触媒は多くの分野で必要とされている。

[0003] 自動車分野では、エンジンのハイブリッド化にともない、運転中のエンジン休止状態の割合が従来エンジンに比べ高いため、排気ガスの温度が低下しやすく、排気ガス中の一酸化炭素や炭化水素などの濃度が高くなりやすい。そのため、その排気ガスをより低温で浄化できる触媒が求められている。

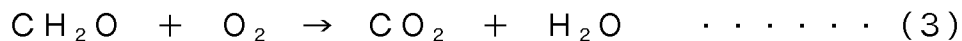
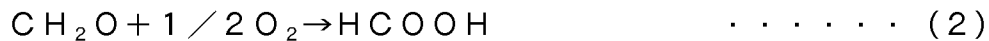
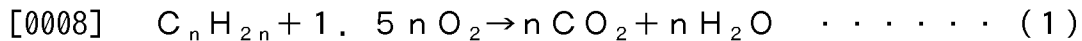
[0004] 建築分野では、建材から放出されるホルムアルデヒドなどの有害ガスを例えば安全性の高いギ酸や二酸化炭素に室温付近で無害化処理できる触媒が求められている。

[0005] また、家庭用のガス湯沸かし器の不完全燃焼、燃料電池用ガス生成装置中で発生する一酸化炭素を低温で、10ppm以下程度に減少させて無害化できる触媒の必要性が高い。

[0006] 更に、一般家庭も含めて青果物を貯蔵する方法として、冷蔵による貯蔵が知られている。これは貯蔵室内の湿度を高く保ちながら、温度を例えば約5℃に保つ方法である。しかしながら、青果物は収穫後も酸素を取込み炭酸ガスを放出する呼吸作用を行なうことにより生命を維持している。その呼吸作用に伴い、代謝産物として炭化水素であるエチレンガスを生成している。このエチレンガスは成熟ホルモンであり、青果物の追熟、老化を促進するため、青果物の品質低下を招き、ひいては青果物の貯蔵期間を短縮させてしまう。このようなエチレンガスによる劣化作用を抑制するためには、貯蔵室内のエチレンガス濃度を10ppm以下、好ましくは1ppm以下、更に好まし

くは0.1 ppm以下に管理するための触媒が強く求められている。

[0007] 上記の有害ガスを無害化する方法としては、空気中の酸素を利用して有害ガスを酸化する方法が知られている。上記のガスの酸化反応はそれぞれ以下の式で表される。



[0009] これらの酸化反応を、簡便な装置を用いて行うためには100℃程度以下、好ましくは室温付近の温度で酸化反応が進むことが好ましく、特に冷蔵庫中などのエチレン分解に使用する場合には、5℃以下の低温で高い活性を示す触媒が必要とされる。

[0010] 上記(4)式の反応を低温で行わせることが可能な高活性な酸化触媒としては、チタニアや酸化鉄等の酸化物担体上にナノサイズの金を分散させた、金担持触媒が提案されている(特許文献1)。この触媒は、0℃以下の低温においても活性を示す希少な触媒であるが、炭酸根の蓄積などにより、耐久性が低い問題点が指摘されている。また、アルミナ担体に白金と鉄を担持した触媒において、一酸化炭素酸化活性が向上することが報告されているが、反応温度は200℃と高温である(特許文献2)。

[0011] 一酸化炭素を低温で酸化するための触媒として、メソポーラスシリカなどのメソ多孔担体に白金を担持した触媒が、特許文献3に開示されている。またメソポーラスシリカなどの酸化物担体に白金を担持した触媒が、室温付近で高いエチレン酸化性能を示すことが非特許文献1に示されている。このようにシリカなどの無機酸化物担体に白金などを担持した触媒は、エチレン、一酸化炭素両方に高い活性を示すことが知られている。これらのガスの無害化の原理が酸化反応であることから、その触媒の有効性は、エチレンなどの炭化水素に限らず、ホルムアルデヒドなど他の揮発性有機ガス(VOC)の分解処理などにも、広い用途が期待されており、例えば特許文献4には、V

OC特にホルムアルデヒドの酸化分解に有効な白金触媒が示されている。

[0012] 上述したように、特許文献3、非特許文献1に示される無機酸化物担体上に白金などの貴金属を担持した触媒は、炭化水素ガスなどのVOC、一酸化炭素の両方に活性が高いという大きな特徴を有するが、その一方で解決すべき課題もまた多い。例えば、上記特許文献3、非特許文献1では、触媒である白金の原料として、塩化白金酸の塩酸水溶液を使用しているために、製造時に発生する塩素対策の必要性が挙げられる。

[0013] 塩化白金酸塩酸溶液には多量の塩化水素が含まれるため、塩化白金酸担持後の焼成、水素還元などの際に、それから発生するハロゲンが触媒製造工程で大きな問題となっている。即ち、高温処理によりハロゲンが多量に排出され、触媒製造装置を腐食させることにより、製造装置を劣化させ、またその腐食物が触媒に混入して触媒性能を低下させるなどして故障の原因となりやすい。また、ハロゲンガスが製造現場や工場周辺の環境汚染となるリスクも抱えており、ハロゲンを含有しない白金原料を用いて製造される触媒が強く望まれている。

[0014] 上記現象は、白金に限らず、金、パラジウムなど他の貴金属でも同様であり、低温酸化触媒を得るためには、それぞれの貴金属ハロゲン化物の塩酸溶液を使用することが一般的である。その理由は、貴金属のハロゲン塩や貴金属のハロゲン錯体が塩酸に溶解しやすいためである。そのため、貴金属を用いて触媒を製造する場合、触媒製造段階でハロゲンが多量に発生することが避けられず、装置腐食などが大きな問題となっている。

[0015] ハロゲンを含有しない白金原料（前駆体）としては、ジニトロジアンミン白金がよく知られている。その原料中には塩化水素が含まれないため、原理的には上記製造装置の腐食などの問題は回避できる。しかしながら後述する実施例で示されるように、本発明の目的である低温酸化触媒としてジニトロジアンミン白金を原料として使用すると、触媒活性が著しく低下する。そのため、塩化白金酸に代わる方法により、効率よく低温物質を酸化分解する触媒は見出されていない。

[0016] 以上述べた如く、青果物などから発生するエチレンの酸化に対して、活性が高く、また製造時の有毒ガスの発生が少なく、低コストで製造できる触媒が求められているが、そのような触媒を提供することは未だできていない。また他の文献で示される一酸化炭素酸化触媒、ホルムアルデヒド用途についても同様な課題を抱えているのが実情である。なお、上記説明では低温物質として気体の場合のみを取り上げたが、本発明における被酸化物質は気体に限定されず、固体、液体、気体それぞれの状態が考えられる。例えば、エチルアルコールやベンゼンなどを低温で効率よく酸化できれば、それによって発生する熱をカイロやその他の用途に利用することができる。

先行技術文献

特許文献

- [0017] 特許文献1：特開平05-057192号公報
特許文献2：特開2003-164764号公報
特許文献3：特開2009-61372号公報
特許文献4：特許第4062053号

非特許文献

- [0018] 非特許文献1：Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 6253-6268

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0019] 本発明は、上記事情に鑑み、製造段階において製造装置の腐食の懸念が低く、また周囲環境へのハロゲン放出のリスクが低く、更に低温での高い酸化活性を有する触媒の製造方法を提供することを目的とする。
- [0020] 本発明の第一の目的は、揮発性有機ガス、例えば冷蔵貯蔵している青果物などから発生するエチレンガスを高効率で分解できる触媒材料の製造方法を提供することにある。
- [0021] 本発明の第二の目的は、自動車排気ガスやその他多くの発生源から出る一

酸化炭素を例えば 100℃以下の低温で効率よく酸化できる触媒の製造方法を提供することにある。

[0022] 本発明の他の目的は、ハロゲン非含有の白金前駆体を使用して、触媒製造工程における有害ハロゲンガス排出が少なく、低温物質のための高活性な酸化触媒を製造する方法を提供することにある。

[0023] 本発明の更に他の目的は、貴金属原料として塩酸溶液を使用しないため、作業安全性が高い触媒製造を可能にする製造方法を提供することにある。

[0024] 本発明の別の目的は、光触媒における光源などの付帯装置を不要とし、安価で高活性な低温酸化触媒を製造する方法を提供することにある。

[0025] 本発明の更に他の目的は、以下の記載から明らかとなろう。

課題を解決するための手段

[0026] 本発明者等は、上記の実状に鑑み、従来技術の欠点を解決すべく、エチレン分解性能改良を中心に鋭意研究を行った。その結果本発明の課題を解決するための考えとして以下のような知見、指針を得た。

(1) 高いエチレン分解活性を得るための活性金属として貴金属、その中でも特に高活性な金属として白金を選び、触媒製造時のハロゲンガスの発生の少ない、塩化白金酸に代わる前駆体を探索した。その結果、ジニトロジアンミン白金の使用が製造工程においてハロゲンガス発生を低減する上で好ましいと予想した。

(2) しかしながら実際にシリカ担体上にジニトロジアンミン白金を用いて触媒を作製したところ、ハロゲンの発生は抑制できたものの、そのエチレン分解活性は、塩化白金酸を使用した場合に比べ極めて低いものであった。

(3) ジニトロジアンミン白金を原料とした触媒の活性が低い理由を考察した結果、その原料、及びその溶媒中にハロゲンが殆ど含まれていないことがその原因と推察された。そこでその裏付け実験として、ジニトロジアンミン白金を担持した後、塩酸を噴霧処理、加熱乾燥したところ、酸化活性が著しく向上することが見出された。

(4) このことからハロゲンが、酸化反応に対して促進作用を有することが

わかったが、塩酸水溶液の処理後の触媒の性能は、その塩酸処理条件により変動し、製造安定性の点で改良が可能であることが判明した。

(5) 塩酸処理による触媒性能の変動の原因は明確ではないが、白金担持触媒に塩酸を噴霧処理するとその一部は白金表面などに吸着されるが、塩化水素そのものは常温で気体であるため、溶媒（水）が乾燥すると大部分が揮発し、白金表面などに吸着できる塩化水素量が変動しやすいものと推定された。

(6) そこで、ジニトロジアンミン白金を原料としながら、高い活性を安定して得るための方法を検討したところ、塩酸の代わりに貴金属以外の金属のハロゲン化物を触媒に担持することにより活性が向上すると共に、その性能が安定することが見出された。

(7) 即ち、ジニトロジアンミン白金溶液による白金担持後に、貴金属以外の金属のハロゲン化物の担持処理を行うと、著しく活性が向上することを発見した。

(8) ハロゲン化物の金属としては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属、Ca、Mgなどのアルカリ土類金属、Fe、Coなどの遷移金属、およびAlなどの13族金属が好ましい。

(9) 上記の考え方で得られた触媒は、エチレンの低温酸化分解反応に対して高い活性を示す。また、エチレン以外に、一酸化炭素やホルムアルデヒドの酸化に適用したところ、同様に高い触媒性能を示した。

(10) 上記の触媒製造方法は、塩化白金酸のような塩酸溶液を使用する必要がないため、作業安全性の上で好ましい。また所定濃度のハロゲン化金属塩の水溶液を塗布することにより必要・最低限の量でのハロゲン溶液の処理が可能となり、従って必要以上のハロゲン排出を防止できる。またハロゲン化金属塩は安定であるために、担持後の乾燥などで有害なハロゲンを発生することがなく、安全性が高いという長所を有する。

(11) このようにして得られた触媒は、高コスト製造装置を不要とし、かつ製造安定性が高いため、製造コスト面で家庭用冷蔵庫などの用途にも適す

るものであり、本発明の目的を達成することができた。

[0027] すなわち本発明は、以下に関する：

1. 以下：

(1) ハロゲン非含有の貴金属化合物を担体に担持させるステップ、

(2) ステップ(1) で得られた担体上の貴金属化合物を還元するステップ、

(3) ステップ(2) で得られた担体にハロゲン化物を担持させるステップ、および

(4) ステップ(3) で得られた担体を乾燥して、低温酸化触媒を得るステップ、

を含む、低温酸化触媒を製造する方法。

2. ステップ(1) において、担体にハロゲン非含有の貴金属化合物溶液を含浸し、乾燥することにより、ハロゲン非含有の貴金属化合物を担体に担持させる、上記1に記載の製造方法。

3. ステップ(3) において、ステップ(2) で得られた担体をハロゲン化物溶液で処理することにより、上記担体にさらにハロゲン化物を担持させる、上記1または2に記載の製造方法。

4. ステップ(3) において、ステップ(2) で得られた担体にハロゲン化物溶液をスプレー塗布することにより、上記担体にさらにハロゲン化物を担持させる、上記3に記載の製造方法。

5. 貴金属が白金、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムおよびイリジウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、上記1～4のいずれか1つに記載の製造方法。

6. ステップ(1) におけるハロゲン非含有の貴金属化合物がジニトロジアミン白金である、上記1～4のいずれか1つに記載の製造方法。

7. ハロゲン化物のハロゲンが塩素である、上記1～6のいずれか1つに記載の製造方法。

8. ハロゲン化物溶液が塩化水素の水溶液である、上記3～7のいずれか1

つに記載の製造方法。

9. ハロゲン化物溶液が、貴金属以外の金属の塩化物の溶液である、上記3～7のいずれか1つに記載の製造方法。

10. 上記金属塩化物が、アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物、遷移金属塩化物およびホウ素を除く13族元素の塩化物からなる群から選択される1種以上の金属塩化物である、上記9に記載の製造方法。

11. 上記金属塩化物の金属が、カルシウム、マグネシウム、鉄およびアルミニウムからなる群から選択される1種以上の元素である、上記10に記載の製造方法。

12. ステップ(1)と(2)の間に、以下のステップ：

(1-a) ハロゲン非含有貴金属化合物を担持した担体を加熱するステップ、
をさらに含む、上記1～11のいずれか1つに記載の製造方法。

13. ステップ(2)の還元が水素還元である、上記1～12に記載の製造方法。

14. 担体として、シリカ含有量が担体全重量を基準として70重量%以上であるシリカ含有担体を使用することを特徴とする、上記1～13のいずれか1つに記載の製造方法。

15. 上記担体の比表面積が $300^2/\text{g} \sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ である、上記14に記載の製造方法。

16. 上記担体のシリカがゾルーゲル法により製造されたシリカである、上記14または15に記載の製造方法。

17. 上記担体のシリカがシリカゲルまたはメソポーラスシリカである、上記14～16のいずれか1つに記載の製造方法。

18. 貴金属の担持量が、担体と貴金属の合計重量を基準として、貴金属元素として計算して0.1～5重量%である、上記1～17のいずれか1つに記載の製造方法。

19. ハロゲン化物の担持量が、担体と貴金属の合計重量を基準として、ハ

ロゲン元素量換算で0.02重量%以上である、上記1～18のいずれか1つに記載の製造方法。

20. ステップ(1)において、貴金属化合物を貴金属元素換算で0.05～10重量%の濃度で含む溶液に担体を含浸することにより、担体と貴金属の合計重量を基準として貴金属元素として計算して0.1～5重量%の貴金属化合物を担持する、上記2～19のいずれか1つに記載の製造方法。

21. ステップ(3)において、ステップ(2)で得られた担体に、ハロゲン元素換算で0.1～5重量%の濃度でハロゲン化物を含む溶液をスプレー塗布することにより、該担体と貴金属の合計重量を基準としてハロゲン元素として計算して0.02重量%以上のハロゲンを担持する、上記3～20のいずれか1つに記載の製造方法。

[0028] また、本発明は以下の態様も包含することもできる：

1'、以下：

- (1) ハロゲン非含有の貴金属化合物を担体に担持させるステップ、
 - (2) ステップ(1)で得られた担体上の貴金属化合物を還元するステップ、
 - (3) ステップ(2)で得られた貴金属担持担体にハロゲン化物を担持させるステップ、および
 - (4) ステップ(3)で得られたハロゲン化物担持担体を乾燥して、低温酸化触媒を得るステップ、
- を含む、低温酸化触媒を製造する方法。

発明の効果

[0029] 上述したところからわかるように本発明の製造方法によれば、塩化白金酸のような貴金属のハロゲン化物を使用せずに、環境安全性に優れるハロゲン非含有ジニトロジアンミン白金を使用して、高活性の低温物質の酸化触媒を得ることができる。

[0030] ハロゲン非含有のジニトロジアンミン白金を使用することにより、高価な耐ハロゲン腐食性の製造装置を使用せずに、安価な製造装置で触媒を製造で

きる。また排出するハロゲンガスの処理回収負担も少なく、低コストの製造を可能にする。

[0031] 更には、ハロゲンを担持することにより低白金量でも高活性を得ることができるため、希少資源である貴金属使用量の低減にも貢献できる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]塩素担持量とエチレン酸化分解率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0033] 即ち本発明は、担体、例えば金属酸化物担体上に、少なくとも貴金属とハロゲンを担持した低温物質用の酸化触媒を製造する方法である。上記貴金属は、好ましくは白金、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムおよびイリジウムからなる群から選択されるが、より好ましくは、上記貴金属は白金、ルテニウムまたは金、特に白金である。また、前述したように低温物質としては、固体、液体、気体それぞれの状態を考えることができるが、以下では、説明を簡潔とするために、被酸化物質が気体であり、主として貴金属が白金、ハロゲンが塩素、酸化対象の低温物質がエチレンの場合を中心に実施態様を詳しく述べる。また、他の低温気体などの実施態様についても必要な範囲で述べる。これらの記載は、他の態様にも適用可能なものであり、当業者であれば、これらの記載を参照することによって他の実施態様についても適切に理解することが可能であろう。

[0034] 上記のように、本発明で製造される低温酸化触媒は、担体（好ましくは金属酸化物担体）、貴金属、ハロゲン（ハロゲン元素および／またはハロゲン化物）ならびに任意選択的に水素（H）または貴金属以外の金属を含み、好ましくは、上記酸化触媒は、担体としての金属酸化物骨格を有する多孔体と、貴金属、ハロゲン（ハロゲン元素および／またはハロゲン化物）ならびに任意選択的にHまたは貴金属以外の金属とから構成される。上記ハロゲン化物としては、例えば、塩化水素や貴金属以外の金属のハロゲン化物が挙げられる（以下、貴金属以外の金属のハロゲン化物を単に「金属ハロゲン化物」とも呼ぶ）。上記貴金属および上記ハロゲン（ならびに任意選択的にHまた

は貴金属以外の金属)は、上記担体に担持されており、特に好ましくは、上記貴金属は担体の細孔内に粒子状、特に粒子径がナノオーダーの貴金属粒子の形態で存在する。

[0035] 貴金属を担持させる担体、好ましくは酸化物担体としては、例えば従来触媒担体として用いられている無機酸化物を使用することができる。具体例としては、アルミニウム、ジルコニウム、ケイ素、チタン、スズ、バリウム、亜鉛などの金属の酸化物あるいはこれらの金属の複合酸化物などが挙げられる。なかでも入手のしやすさ、コスト、酸化反応の酸化活性等を考慮すると、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、シリカ (SiO_2) またはチタニア (TiO_2) が好適であり、シリカ含有担体、例えばシリカを主成分とする担体が本発明において特に好ましい。

[0036] 酸化物担体の形状、大きさ等については、触媒金属を担持可能であれば特に制限されるものではなく、例えば、粉体、造粒物、成形物など各種形状のものをを用いることができる。例えば、 $1\sim300\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim100\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $4\sim80\mu\text{m}$ 、例えば $5\sim70\mu\text{m}$ の平均粒径を有する担体を使用することができる。酸化物担体の形態についても緻密体、多孔質体など任意の形態であってよい。好ましくは、上記担体は多孔質の担体、例えばメソ孔を有するメソ多孔体である。

[0037] 上記担体が多孔質体である場合、当該多孔質体の細孔直径は、好ましくは $1\text{nm}\sim20\text{nm}$ であり、より好ましくは $2.5\text{nm}\sim10\text{nm}$ である。細孔直径が 1nm 未満である場合は、細孔の大きさが吸着させる白金粒子の大きさよりも小さくなることが多くなるために、白金粒子が細孔内に吸着しにくくなる。また細孔直径が 20nm を超える場合は、白金粒子が大きくなり、その比表面積が減少し、十分な触媒活性が発揮され難くなる懸念がある。

[0038] 上記担体は、好ましくは、 $100\sim3000\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積、より好ましくは $300\sim2000\text{m}^2/\text{g}$ 、例えば $500\sim1500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することができる。上記のような範囲の比表面積を有する担体は、機械的強度が大きく、良好な酸化活性を示す。

- [0039] また、上記担体は、例えば、 $0.1 \sim 1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1 \text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔容積を有することができる。
- [0040] ここで、細孔直径は、JIS 8831-2に準じてB J H法による微分細孔容積分布のモード径として算出することができる（液体窒素温度下での窒素ガスの吸着に基づく）。
- [0041] 比表面積は、JIS 8830に準じてB E T（多点）法により測定することができる（液体窒素温度下での窒素ガスの吸着に基づく）。
- [0042] 測定には、市販の定容量式ガス吸着測定装置（例えばマイクロトラック・ベル社製 型式B E L S O R P - m i n i l l）を用いることができる。前処理として試料を真空中で 200°C 以上で2時間保持し、前処理後の試料について測定することで、細孔直径および比表面積を求めることができる。
- [0043] また、細孔容積は、窒素吸着測定結果からの α_s 解析により測定することができ、平均粒径は、乾式粒度分布測定法により、例えばB e c k m a n C o u l t e r L S 1 3 3 2 0を用いることによって測定することができる。
- [0044] 担体、好ましくは酸化物担体には、酸化反応の酸化活性を向上させるために、助触媒成分が含有されていてもよい。助触媒成分としては、例えば、鉄、ルテニウム、セリウム、コバルト、銅、ニッケル、マンガンなどの遷移金属を含むことができる。
- [0045] 本発明の1つの実施態様において、本発明では、担体としてシリカを含有する担体（好ましくはシリカをベースとする担体）を使用することができる。シリカ含有担体としては、いわゆる SiO_2 や、Alなどの他の金属を含む酸化物、例えばゼオライトなども使用できる。しかしながら活性の点で SiO_2 を70%以上含むものが好ましく、例えば75%以上の SiO_2 を含む担体が特に好ましい。本発明の1つの好ましい実施態様において、上記担体は75~100%の SiO_2 を含み、例えば実質的にシリカのみ（すなわちシリカ担体）とすることもできる。
- [0046] 本発明における担体のシリカの製造方法としては、大別して湿式法、乾式

法の２種類あり、それらの何れも使用可能であるが、本発明にとっては湿式法が特に好ましい。湿式法で得られるシリカとしては、一般にゾルーゲル法シリカ、沈降法シリカ、乾燥シリカなどが挙げられ、それらの何れも使用可能であるが、その中でもゾルーゲル法シリカが特に好ましい。

- [0047] 例えば、ゾルーゲル法によるシリカとしては、メソポーラスシリカを使用することができる。本明細書において、メソポーラスシリカとは、シリカ（二酸化ケイ素）を材質として、均一かつ規則的な細孔（メソ孔：直径 2 nm ～ 50 nm 程度）を備えた物質である。例えば、非特許文献１で示されるメソポーラスシリカ（例えば太陽化学（株）製商品名TMP S）を使用することができる。このシリカは、比表面積が大きく活性向上に好ましいために、特に好適に使用される。
- [0048] またゾルーゲル法による他のシリカとして、シリカゲルも好適に使用できる。本明細書において、シリカゲルとは、メタ珪酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 ）の水溶液を放置することによって生じる酸成分の加水分解で得られる珪酸ゲルを脱水し乾燥させたものを指す。そのようなシリカゲルとしては、比表面積が $300 \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ 程度のB型シリカゲルが好ましい。その理由は、適度な比表面積のため機械的強度も大きく、また活性が高い点が挙げられる。
- [0049] 上記のようなメソポーラスシリカおよびシリカゲルはいずれも上記の好ましい範囲内の SiO_2 含有量を有するものであり、本発明において好適に使用することができる。
- [0050] 本発明において使用できる担体は、触媒用担体に関する従来から公知の製造方法によって製造することができ、例えば特許文献３に記載されるような方法により製造することができる。あるいは、本発明では市販の担体（例えば、上記の太陽化学（株）製商品名TMP S）を使用することも可能である。
- [0051] 上記担体に担持させる白金に関して、白金前駆体（すなわち、担体に担持させる前の原料としての白金、典型的には白金化合物）としては、ハロゲン

非含有の原料であることが好ましい。その理由は前述したように、担体に担持した後、加熱、焼成などの熱処理を行う際に、前駆体や溶液から生じるハロゲンガス排出を抑制するためである。そのようなハロゲン非含有白金前駆体としては、例えばジニトロジアンミン白金 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ 、テトラアンミン白金水酸化物 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 、テトラアンミン白金亜硝酸塩 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_2)_2$ 、テトラアンミン白金硝酸塩 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ 、テトラアンミン白金重炭酸塩 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{HCO}_3)_2$ などのジアンミンおよびテトラアンミン白金化合物；2，4－ペンタンジオン酸白金（II） $\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ などのジケトン酸白金；硝酸で酸性化したヘキサヒドロキソ白金酸（IV） $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ などの硝酸白金；亜硫酸白金やシュウ酸白金などのその他の白金塩； $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ などのその他のNドナー配位子を含む白金塩が使用でき、特にジニトロジアンミン白金（DNDA-Pt）が好ましい。DNDA-Ptは一般に硝酸溶液として供給されている。

[0052] なお、白金の代わりに金を使用する場合には、その前駆体としてはチオール酸Au、酢酸Au $\text{Au}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ などのカルボン酸Au；イミダゾール・エチルヘキサン酸金などのアミノ有機金カルボン酸塩；酢酸・イソ酪酸水酸化金などの混合金カルボン酸塩；チオカルボン酸Auおよびジチオカルボン酸Auなどがある。

また白金の代わりにルテニウムを使用する場合には、その前駆体としてはアセチルアセトナート錯体、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などのルテニウムカルボニル錯体、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水和物などのルテニウム有機酸塩、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などのルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などの化合物の中から適宜選択して使用される。

[0053] 更に白金の代わりにロジウムを使用する場合には、その前駆体としては硝酸ロジウム、アセチルアセトンロジウムなどを使用でき、またパラジウムを

使用する場合には、その先駆体として硝酸パラジウム (I I) $[Pd(NO_3)_2]$ などの無機化合物、硝酸テトラアンミンパラジウム (I I) $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$ または $Pd(NH_3)_2(OH)_2$ 、 Pd カルボン酸塩等の有機系 Pd 化合物を使用することができ、更にイリジウムを使用する場合には、同様にイリジウムの無機系、有機系化合物から選択して使用される。

[0054] 本発明においては、上記のような白金前駆体（典型的には、ハロゲン非含有の白金化合物）を使用して、白金を上記担体に担持させる。白金を酸化物担体に担持させる方法は特に制限はなく、含浸法、析出沈殿法等の公知の調製法を適宜適用できる。例えば、含浸法によって白金を酸化物担体に担持させる場合、まず、白金の担持量が所定の量になるように濃度および液量を調整した白金前駆体（例えば $DND A - Pt$ 硝酸溶液または $DND A - Pt$ 水溶液の形態にある）を準備する。次に、この白金前駆体、酸化物担体、水等の溶媒、さらに必要に応じて界面活性剤や助触媒成分を容器に投入して、例えば室温で、10分～10時間、攪拌、混合する。例えば、攪拌は攪拌羽根の付いた攪拌装置、小型セメントミキサーなどにより行うことができる。次に、加熱等によって溶媒を除去してこの混合物を乾燥させる。例えば、70～130℃、好ましくは90～110℃の温度で、30分～5時間、好ましくは1～3時間乾燥することができる。このとき、酸化物担体上には白金化合物が担持されており、具体的には白金化合物、白金イオンや白金錯体が分散した状態となっている。次に、乾燥した混合物を酸化雰囲気中で焼成し、次いで還元処理する。なお、プロセスを簡略化するために、上記の乾燥や、酸化雰囲気での焼成を行わずに、混合物を還元処理することも可能である。なお、貴金属を担体に担持させる際に、貴金属化合物を溶解させる溶媒としては水以外に、貴金属前駆体の性質に応じてアルコールなどの有機溶剤も使用できる。その際に水とエタノールなどの混合溶媒も適宜使用することができる。

[0055] 酸化雰囲気としては、例えば、空気、酸素ガス、酸素ガス含有アルゴンガス、酸素ガス含有窒素ガス等が挙げられる。酸化雰囲気での焼成は、例えば

、常圧下で、 $100\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $250\sim 450^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことができる。焼成時間は、例えば $1\sim 20$ 時間、好ましくは $2\sim 10$ 時間、より好ましくは例えば $3\sim 7$ 時間であることができる。この焼成処理により、通常、担体上の白金化合物が白金酸化物に酸化される。ただし、例えば約 530°C 以上の高温で焼成を行った場合には、担体上の白金化合物は白金金属に変換される。すなわち、この焼成処理は、貴金属化合物から貴金属酸化物を得る工程であることができ、あるいは場合により貴金属化合物の熱分解工程であることができる（後者の場合には、金属形態の貴金属が得られる）。

[0056] 上記混合物または、上記混合物を、乾燥や焼成を行う場合にはそれらの後に、還元する。還元処理により、担体上の貴金属化合物を還元することができる。なお、還元前に焼成を行う場合には、上述のように担体上の貴金属化合物は通常、貴金属酸化物の形態にある。従って、上記還元処理により、担体上の貴金属酸化物を金属形態の貴金属に還元することができる。また、上述のように高温で焼成を行った場合にも、焼成後になおも残存し得る貴金属化合物を、還元処理により金属形態の貴金属に還元することができる。還元処理は、例えば、還元雰囲気中、常圧または加圧下で、 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度に、 30 分 ~ 5 時間、好ましくは $1\sim 3$ 時間、加熱して行うことができる。還元雰囲気としては、例えば、水素ガス、水素ガス含有アルゴンガス、水素ガス含有窒素ガス、窒素ガス等が挙げられる。例えば、還元処理は、 $0.05\sim 15.0$ MPa、より好ましくは $0.1\sim 10.0$ MPaの水素ガス圧力下で行うこともできる。還元を窒素雰囲気で行うこともできるが、その場合、窒素ガス中の加熱により白金前駆体中のアンミン配位子などが分解除去され、白金は金属に還元される。

[0057] このように、上記のような白金前駆体（例えばDND A-P t水溶液）に、シリカ含有担体を浸漬後、必要に応じて乾燥および／または空気などの中の加熱（焼成）を行った後、さらに加熱、還元する（好ましくは気相中、

より好ましくは水素気流中で)。この焼成とその後の還元工程において、ニトロ基などが脱離すると共に、白金金属が微粒子形成され、触媒活性が向上すると考えられる。好ましくは、上記の白金金属微粒子は、2.5 nm未満、例えば0.5～2 nmの平均粒径を有することができる。当該平均粒径は、透過電子顕微鏡観察により求めることができる。

[0058] 白金の担持量については、反応形態、酸化物担体の比表面積、形状等に応じて適宜設定される。例えば、担体（白金が担持される前の担体）と白金の合計重量を基準にして、白金量は0.01～15重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.2～3重量%の範囲に設定される。白金の担持量がかかる範囲内の場合、炭化水素や一酸化炭素の酸化反応において低温領域で特に優れた酸化活性を得ることができる。

[0059] なお、白金担持量は、ICP法（高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法）によって、決定することができる。

[0060] 上に述べた触媒の製造工程では、その白金原料として高濃度の塩酸溶液などハロゲンを使用する必要がない。従来の塩化白金酸を使用する場合には、その溶液を噴霧などにより担持した後、乾燥、焼成、更には水素還元などを行う必要があるが、その焼成・還元過程において多量の塩酸が揮発されるために、反応装置などの腐食を起こしやすい。それに対して、本発明では、ハロゲン非含有の白金原料（例えばジニトロジアンミン白金等の白金化合物）を担持させた後、ハロゲン（ハロゲン元素や貴金属以外の金属ハロゲン化物）を必要量だけ担持させればよい。そのため、使用されるハロゲン量が少なく済む。また白金の焼成後にハロゲン（ハロゲン元素および／または金属ハロゲン化物）の担持を行うため、その加熱温度も低く、ハロゲンの急激な揮発を伴うことが少なく、安全性の高い製造が可能となる。

[0061] 以上の方法により、担体、好ましくは酸化物担体上に白金が分散、担持される。続いてハロゲン（ハロゲン元素および／または金属ハロゲン化物）の担持処理がなされる。貴金属以外の金属のハロゲン化物の担持方法としては湿式法、乾式法いずれも可能であるが、貴金属以外の金属のハロゲン化物の

溶液（例えば水溶液）を担持する湿式法が特に好ましい。金属ハロゲン化物としては、貴金属以外の金属のハロゲン化物であればその種類は問わないが、入手のしやすさ、価格、安全性などを考慮するとアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属および周期律表 13 族元素からなる群から選ばれた金属のハロゲン化物（例えば塩化物）が好ましい。

[0062] 本発明に使用されるアルカリ金属としては Li、K、Na、Rb などが挙げられ、アルカリ土類金属としては Mg、Ca、Ba などが挙げられ、遷移金属としては、Fe、Ti、Co、V、Mn、Ni、Cu などが挙げられる。また、13 族の金属としては Au などが挙げられる。

[0063] また本発明の金属ハロゲン化物のハロゲンとしては、安全性から塩素、臭素、ヨウ素のいずれかが好ましく、特に塩素が好ましい。

[0064] 特に本発明の好ましい金属ハロゲン化物としては、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄（塩化第一鉄、塩化第二鉄）、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウムが挙げられる。

[0065] 本発明における好ましいハロゲンの担持量は、好ましくは、担体と貴金属の合計重量に対してハロゲン単体として計算して 0.01 重量%以上であり、より好ましくは 0.02 重量%以上である。ハロゲン担持量の上限は特に限定されないが、好ましくは担体と貴金属の合計重量に対して 15 重量%以下、好ましくは 8 重量%以下、更に好ましくは 3 重量%以下である。例えば、ハロゲン担持量は、担体と貴金属の合計重量を基準としてハロゲン元素として計算して、0.01～15 重量%、より好ましくは 0.1～8 重量%、さらに好ましくは 0.2～5 重量%、より一層好ましくは 0.3～3 重量%、例えば 0.4～2 重量%または 0.5～1.8 重量%であることができる。また、本発明の 1 つの実施態様において、白金とハロゲンの担持量のモル比（白金／ハロゲン）は 0.01～1000 であり、好ましくは 0.05～500、より好ましくは 0.1～300 である。例えば、上記モル比は、好ましくは 0.01～10、例えば 0.05～5、0.08～2、0.1～1.5 または 0.1～1 であることができる。ハロゲン量が上記範囲より低い

場合には活性が低下し、上記範囲より超えると、金属ハロゲン化物の大きな結晶が析出するなどが原因で同様に活性が低下する懸念がある。

[0066] 前述したように、本触媒は担持されたハロゲンにより活性が向上する。触媒に担持された本発明のハロゲンの量（ハロゲン元素換算）は、水で抽出後、イオンクロマトグラフ法で定量測定される。その測定条件は、触媒0.5 gを、20℃の純水50 ml中に浸漬、5分間超音波処理することにより行われる。

[0067] また、上記モル比は、白金の担持量とハロゲンの担持量から算出することが可能である。

[0068] 本発明のハロゲン担持処理は、上述の金属ハロゲン化物を使用せずに、塩化水素水溶液によっても行うことができる。後で述べる実施例で示されるように、塩化水素溶液（塩酸）処理は、極めて高い酸化反応活性を示すことができるが、一方でその性能が不安定な面がある。その理由は明確ではないが、塩化水素水溶液処理後の水が乾燥する過程で、塩化水素が揮発しやすいために、触媒上に担持される塩素量の変動しやすく、触媒としての性能が変動しやすいことに起因していると推定される。また塩化水素は強酸であるため、作業安全性の点で不安があり、塩化水素水溶液よりも、金属ハロゲン塩を使用することが好ましい場合がある。

[0069] 例えば、塩化水素および／または金属ハロゲン化物の担持は、白金を担持した触媒を、当該塩化水素および／または金属ハロゲン化物の水溶液で処理することにより行うことができる。ハロゲンの担持量が、担持白金量と同等程度以上になるように上記処理を行うことが好ましい（モル比）。例えば、白金を担持し、還元処理などを行った担体に、ハロゲン化物水溶液（例えば塩酸水溶液、金属ハロゲン化物水溶液）を例えば室温でスプレー塗布し、その後加熱乾燥するか、もしくは上記担体を上記溶液に浸漬した後、溶液から取り出し加熱乾燥することができる。上記加熱乾燥により、水分が蒸発すると共に、上記担体にハロゲン化物が担持され、上記酸化触媒が得られる。

[0070] スプレー塗布は、例えばセメントミキサーなどの回転容器中で、貴金属担

持担体を回転させながら、噴霧器からハロゲン化物水溶液を噴霧して行うことができる。噴霧条件は処理量により変化するが、上記噴霧は、例えばミキサー回転数を1～5 rpm、例えば2 rpm、スプレー圧として0.1～0.5 MPa、例えば0.3 MPaの条件により行うことができる。例えば、本発明ではスプレー塗布により、担体と貴金属の合計重量を基準とし、ハロゲン元素として計算して0.01重量%以上、好ましくは0.02重量%以上のハロゲン化物、例えば0.01～15重量%、好ましくは0.1～8重量%、より好ましくは0.2～5重量%、さらに好ましくは0.3～3重量%、例えば0.4～2重量%または0.5～1.8重量%のハロゲン化物を上記担体に塗布することができる。

[0071] 本発明では、特にスプレー塗布法を用いて上記担体にハロゲン化物を担持させることにより、貴金属の流出が起きやすい浸漬法に比べ、貴金属が担体に安定して付着しやすいことが見出された。特に、担体としてシリカベースの担体を使用した場合であっても、ハロゲン化物を担持させる際に、貴金属が担体から流出せずに、担体に安定して付着した状態を維持することができる。従って、スプレー塗布法が有利であり得る。

[0072] なお、上記加熱乾燥は、例えば、80～150℃、好ましくは90～130℃、例えば100～120℃の温度で、1～15時間、好ましくは3～12時間、例えば5～10時間乾燥することができる。

[0073] ハロゲン化物が担持されることにより、何故エチレン分解活性が向上するのか推察するに、塩化水素水溶液処理を行ってみた場合でも活性向上効果があることから、ハロゲンが有効に作用していることが推察される。但し、ハロゲンがどのように触媒上で担持され、酸化反応（例えばエチレン分解）をアシストしているのか、そのメカニズムについては不明な点も多く、推測の域を出ない。敢えて推測すると、ハロゲン、例えば塩素が白金粒子に化学吸着もしくは物理吸着して白金表面の酸性度を変化させ、酸化反応速度（例えばエチレン分解速度）を向上させていると思われる。特に、金属ハロゲン化物の場合には、ハロゲンが例えばカルシウム塩のような安定な塩として担持

されることにより、触媒として必要なハロゲン量が維持され、酸化反応時に供給されているものと推測される。

[0074] 上記の金属ハロゲン化物を担持処理した後、触媒を水洗し、乾燥した後の触媒活性は、ハロゲン化物担持処理前と同じ程度に低下する現象が、後述する比較例3で観察されている。このことから水で抽出された水溶性ハロゲンが活性向上に貢献していると理解される。

[0075] 前述のような方法により、上記酸化触媒を製造することができる。なお、上記触媒は、例えば粉末の形状で使うことができる。一方で、触媒からの粉末飛散を小さくし、エチレンガスが触媒を通過しやすくするためには、所定の形状に成型することも好ましい。その形状としては、例えば粒径が0.5 mm～6 mm程度の顆粒状の他、ペレット、円筒状などの形態とすることができる。

[0076] 本発明の触媒は担体、貴金属とハロゲン（ハロゲン元素および／またはハロゲン化物）以外に、例えばバインダーを含むことができる。バインダーとしては、通気性を維持するために無機の多孔性材料が好ましく、そのような無機材料としては酸化アルミニウム、酸化ケイ素などの酸化物、ベントナイトなどのクレイ類が好適に使用される。本発明の1つの実施態様において、本発明の触媒は実質的に、担体、貴金属およびハロゲン（ハロゲン元素および／またはハロゲン化物）、ならびに任意選択的にHまたは貴金属以外の金属のみからなる。

[0077] 本発明の触媒は、他の担体に担持して使うことも好ましい。そのような担体としては、不織布、紙、プラスチックシート、セラミックシートなどが例示され、また用途によっては金属製フィン、自動車排ガス触媒用の押出し成型品などなども使用可能である。それらの中でもフレキシブルな材料、その中でも不織布が特に好ましい。フレキシブルな担体を使うことにより、使用時の取り扱い性をよくし、また使用時の形態をロール状とすることにより単位体積当たりの処理能力を向上させることができる。不織布の材料としてはセルロース繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維など、水に不溶な

材料であれば特に限定されない。これらの繊維を絡み合わせてシート状にした不織布に担持する方法としては、接着剤により粉末、もしくは顆粒などに成型した触媒材料を接着、もしくはバインダーなどと共にコーティングする方法など、通常使用される方法を適宜使用することができる。

[0078] 以上のように白金担持後に、ハロゲン（ハロゲン元素および／またはハロゲン化物）を担持することにより得られた触媒は、炭化水素（例えばエチレン）や一酸化炭素、ホルムアルデヒドなどの酸化反応の酸化触媒として、低温領域において高い触媒活性を示す。ここで低温領域とは、例えば、100℃以下の温度範囲である。50℃以下、更には25℃以下、例えば10℃以下や5℃以下の温度領域においても酸化反応の触媒活性が高い。温度の下限は特に制限されるものではないが、例えば−30℃とすることができる。もちろん、このような低温領域だけでなくこれよりも高い温度領域においても酸化反応の触媒活性は高い。

[0079] そして、ここまで主に、貴金属が白金であり、ハロゲンが塩素であり、酸化対象物質がエチレンである場合の態様を詳細に記載したが、これらの記載は、他の態様にもあてはまるものであり、すなわち、貴金属が白金以外である場合や、ハロゲンが塩素以外である場合であっても、上記触媒は上記の記載に基づいて同様に製造することができ、また、上述の貴金属やハロゲンの担持量やそれ以外の各種パラメーターも上記他の態様に同様に適用することができる。

[0080] さらに、酸化対象物質についても、エチレン以外の物質を使用することも可能である。

[0081] 上記の方法で得られた触媒を用いて、気体の炭化水素（例えばエチレン）や一酸化炭素を酸化するには、炭化水素ガスや一酸化炭素ガスを酸素の共存下で触媒に接触させればよい。触媒と炭化水素（例えばエチレン）や一酸化炭素の接触は、例えば固定床もしくは流動床の流通式反応装置により行うことができる。また、家庭用冷蔵庫においてエチレンガスを酸化させる場合には、青果用冷蔵スペースの一部に本触媒を設置し、そこに冷蔵スペースの空

気を循環させることにより、エチレンが酸化され、二酸化炭素と水蒸気が発生する。この二酸化炭素や水蒸気の発生が、野菜の新鮮さを維持する上でも効果があるといわれている。

[0082] さらに、本発明の触媒を用いて、燃料電池システムの燃料として用いられる改質された水素ガス（微量の一酸化炭素を含む）中の一酸化炭素を低温領域で効果的に酸化し、前記水素ガスから一酸化炭素を除去することもできる。一酸化炭素を含む水素ガスを酸素の共存下で上記触媒に接触させることにより低温領域で一酸化炭素を選択的に酸化することができ、燃料電池用一酸化炭素濃度低減装置として利用することができる。

[0083] また、暖房や湯沸かし器の不完全燃焼による一酸化炭素を検知する一酸化炭素センサーとして上記触媒を利用することもできる。さらに、上記触媒を用いて炭化水素や一酸化炭素を低温領域で酸化できるので、自動車等の内燃機関排ガス浄化装置として上記触媒を利用することができる。

[0084] なお、酸化触媒により酸化される物質は、気体に限定はされず、固体、液体または気体のいずれの形態の物質でもよい。好ましくは、上記被酸化物質は、気体の形態にある。本発明の1つの好ましい実施態様において、上記被酸化物質は、炭化水素ガス（より好ましくはエチレンガス）、一酸化炭素ガスおよびホルムアルデヒドガスからなる群から選択される。被酸化物質としていずれの物質が選択された場合であっても、当業者であれば、適宜、当該物質に応じた公知の装置、方法および条件等を選択することにより、当該物質の酸化を適切に実施することが可能である。

[0085] 本発明の1つの好ましい実施態様において、上記触媒は、低温の物質（好ましくは気体の低温物質）の酸化のために、例えば、 $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、例えば $-5 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、 $-2 \sim 10^{\circ}\text{C}$ または $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ の温度で、上記被酸化物質、好ましくは炭化水素ガス（より好ましくはエチレンガス）、一酸化炭素ガス、ホルムアルデヒドガスを酸化するために使用することができる。

[0086] 従って、上記触媒は、エチレンガス、一酸化炭素またはホルムアルデヒド

を100℃以下で酸化するための触媒である。また、本発明の1つの実施態様において、本発明は、担体にハロゲン非含有の貴金属化合物溶液を含浸し、乾燥、還元処理後にハロゲン溶液（典型的には塩化水素溶液または金属ハロゲン化物溶液）をスプレー塗布することを含む。ここで、担体は、該担体と貴金属の合計重量を基準として貴金属元素として計算して0.1～5重量%の貴金属化合物を同様に貴金属元素換算で0.1～10重量%（例えば0.2～10重量%）の濃度で含む溶液に含浸することができる。すなわち、担体を、貴金属元素として計算して0.1～10重量%の濃度で含む溶液に含浸することにより、担体重量と貴金属重量の合計重量を基準として、貴金属元素として計算して0.1～5重量%の貴金属化合物を担持することができる。当該溶液は、好ましくは水溶液または硝酸溶液であり、そして当該含浸は、攪拌、混合しながら、例えば室温で10分～3時間行うことが好ましい。例えば、攪拌はセメントミキサーなどにより行われる。また、上記乾燥は例えば、70～130℃、好ましくは90～110℃の温度で、30分～20時間、好ましくは1～10時間、例えば2～5時間または2～3時間行われる。このような含浸、乾燥により、ハロゲン非含有の貴金属を担体に担持させることができる。その後、このような貴金属を担持した担体に、貴金属と担体の合計重量を基準としてハロゲン元素として計算して0.02重量%以上のハロゲンを同様にハロゲン元素換算で例えば0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%の濃度で含む溶液（好ましくは塩化水素水溶液または金属ハロゲン化物水溶液）を例えば室温でスプレー塗布することができる。スプレー塗布装置は特に限定されないが、例えば農薬散布用スプレーや塗装用スプレーなどを使用することができる。好ましくは、スプレー塗布後、80～150℃、好ましくは90～130℃、例えば100～120℃の温度で、1～15時間、好ましくは3～12時間、更に好ましくは5～10時間、乾燥が行われる。なお、好ましくは、貴金属化合物を担持した担体に金属ハロゲン化物溶液をスプレー塗布する前に、前述のような焼成処理を行うこともできる。

[0087] 以下に実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の例によって何ら限定されるものではない。

実施例

[0088] (実施例 1)

太陽化学 (株) 製メソポーラスシリカ担体 (TMP S-4 R、比表面積 $970 \text{ m}^2/\text{g}$) 10 g に白金原料としてのジニトロジアンミン白金水溶液 (8.5 重量%の白金濃度) をポアフィリング法により含浸し、 100°C で 2 時間、乾燥したのちに 400°C で 5 時間、焼成した。その時の白金担持量は、担体と白金の合計重量を基準として 1 重量%であった。その後、 200°C で 2 時間水素還元し白金還元サンプルを得た。その後、塩酸 (濃度 = 1.14 重量%) 15.2 ml をスプレー塗布して (塗装用スプレーおよびセメントミキサーを使用。スプレー圧力: 0.3 MPa 、ミキサー回転数: 2 rpm)、担体と白金の合計重量に対してハロゲン 1.68 重量%を担持した。 110°C での乾燥を 8 時間、行い、実施例 1 の触媒を得た。この実施例 1 の触媒を使用して、試験例 1 の方法で、エチレン分解率を測定したところ、98%の酸化分解率を示した (表 1)。なお、表 1 において「ハロゲン化物塗布量」はスプレー付着量から計算した仕込み量であり、「イオンクロマトグラフ法による塩素担持量」は後述するように、触媒サンプルからハロゲンを抽出してイオンクロマトグラフ装置により測定した値を示している。両者はいずれも、上記触媒におけるハロゲンの担持量に相当するものである。

[0089] (実施例 2)

実施例 1 と同様の方法により、白金原料としてジニトロジアンミン白金水溶液をポアフィリング法により含浸、焼成、水素還元を行った。その後、塩化第二鉄水溶液 (濃度 1.4 重量%、 1.52 ml) をスプレー塗布して、塩化第二鉄をハロゲン元素換算で白金と担体の合計重量に対して 0.21 重量%担持した。 110°C での乾燥を 8 時間行い、実施例 2 の触媒を得た。この実施例 2 の触媒を使用して、試験例 1 の方法で、エチレン分解率を測定したところ、43%の酸化分解率を示した (表 1)。

[0090] (実施例 3 ～ 5)

塩化第二鉄の濃度を変える以外は、実施例 1 と同様の方法により触媒を作製し、塩化第二鉄の担持量がそれぞれハロゲン元素換算で 0.43、0.84、1.68 重量%となる触媒を得た。試験例 1 の方法により、エチレン分解率などを測定し、その結果を表 1 に示した。またハロゲン担持量を横軸に、縦軸にエチレン分解率をプロットした結果を図 1 に示した。

[0091] (実施例 6 ～ 8)

実施例 2 の塩化第二鉄の代わりに塩化カルシウムを使用した以外は、実施例 2 ～ 5 と同様の方法により、塩化カルシウムの担持量をハロゲン元素換算で 0.63 ～ 1.68 重量%まで変化させた触媒を作製し、試験例 1 の方法により、エチレン分解率などを測定し、その結果を表 1 に示した。またハロゲン担持量を横軸に、縦軸にエチレン分解率をプロットした結果を図 1 に示した。

[0092] (実施例 9 ～ 12)

実施例 2 の塩化第二鉄の代わりにポリ塩化アルミニウムを使用した以外は、実施例 2 ～ 5 と同様の方法により、ポリ塩化アルミニウムの担持量をハロゲン元素換算で 0.21 ～ 0.84 重量%まで変化させた触媒を作製し、試験例 1 の方法により、エチレン分解率などを測定し、その結果を表 1 に示した。またハロゲン担持量を横軸に、縦軸にエチレン分解率をプロットした結果を図 1 に示した。

[0093] (試験例 1)

実施例 1 ～ 12 で作製した触媒を用いて、以下の方法を行い、その結果を表 1 に示した。

(1) 触媒上の塩素抽出； 触媒 0.5 g をビーカーに入れ、そこに純水 50 ml を加えた後、超音波洗浄装置により 5 分間超音波をかけて処理した。

(2) イオンクロマトグラフ法による塩素量測定；上記抽出水溶液を 25 倍に純水で希釈し、イオンクロマトグラフ装置で濃度測定を行った。装置は島津製作所（株）製イオンクロマトグラフ装置を使用し、カラムは島津製作所

(株) 製 IC-A3 を使用した。

(3) エチレン分解評価条件；ににお袋に触媒 1 g を充填し、エチレンと空気を混合し、100 ppm のエチレン混合ガスの 2600 ml をににお袋に注入して 4℃ で 20 時間放置後のエチレン濃度をガスクロマトグラフ法により測定し、下記の式からエチレン分解率を計算した。

[0094] エチレン分解率 (%) = [(初期エチレンガス濃度) - (20 時間後のエチレンガスの濃度)] / (初期エチレンガス濃度) × 100 (5)

[0095] (比較例 1)

太陽化学 (株) 製メソポーラスシリカ担体 (TMPS-4R、表面積 970 m²/g) 10 g に Pt メタルとして 0.1 g を含む塩化白金酸水溶液 1.15 g をポアフィリング法により含浸し、100℃ で 2 時間、乾燥したのちに 400℃ で 5 時間、焼成した。その後、200℃ で 2 時間水素還元した。その後、塩酸や塩化カルシウム水溶液などのハロゲン担持処理を行わずに、試験例 1 の方法によりエチレン分解率を測定した結果を表 1 に示した。

[0096] (比較例 2)

ジニトロジアンミン白金を白金前駆体として使用して、塩化第二鉄担持処理を行わなかった以外は、実施例 2 の方法、条件により比較例 2 サンプル触媒を作製した。次いで試験例 1 の方法によりその評価を行い、その結果を表 1 に示した。

[0097] (比較例 3)

実施例 7 と同様の方法で白金担持し、次いでハロゲン担持処理を行って作製したサンプルに、更に水洗処理を行って塩素を除去、乾燥した。この比較例 3 サンプルにつき、その評価を試験例 1 の方法により行った。その結果を表 1 に示した。

[0098] (比較例 4)

実施例 1 と同様の方法によりシリカ担体に白金を担持させ、次いで塩酸処理や塩化第二鉄溶液浸漬処理の代わりに、ハロゲンを含まない純水で処理を行った以外は、実施例 1 と同様の方法、条件により比較例 4 のサンプル触媒

を作製し、その評価を試験例 1 の方法により行った。その結果を表 1 に示した。

[0099] (実施例 13)

実施例 2 と同じ方法により、一酸化炭素酸化用の触媒サンプルを作製した。実施例 1 のエチレンガスの代わりに、模擬反応ガス（一酸化炭素 1.0%、窒素 5.0%、酸素 1.0%、水素バランスの混合ガス）を、マスフローメーターを用いて 3000 h⁻¹ で導入し、一酸化炭素酸化反応を行った。室温（25℃）で一酸化炭素選択酸化反応を行った際の、反応管出口での一酸化炭素濃度を、検出器として TCD（熱伝導度型検出器）を搭載したガスクロマトグラフによって測定したところ、一酸化炭素が 10 ppm 以下まで減少していることが確認された。

[0100] (比較例 5)

比較例 2 と同じ条件で作製した触媒サンプルを用いて、実施例 13 と同じ方法、条件により測定したところ、一酸化炭素濃度は 100 ppm を越えるものであった。

[0101] (実施例 14)

実施例 2 と同じ方法により触媒サンプルを作製した。実施例 1 のエチレンガスの代わりに、ホルムアルデヒドと空気を混合し、400 ppm のホルムアルデヒド混合ガス 2600 ml をにおい袋に注入し、室温（25℃）で 3 時間静置後のホルムアルデヒド濃度を検知管法により測定し、下記の式からホルムアルデヒド分解率を計算したところ、98% の酸化分解率を示した。

[0102] ホルムアルデヒド分解率 (%) = [(初期ホルムアルデヒドガス濃度) - (3 時間後のホルムアルデヒドの濃度)] / (初期ホルムアルデヒド濃度) × 100 (6)

[0103] 上記の結果から、以下のようなことが言える。

1) メソポーラスシリカ上にジニトロジアンミン白金 (DNDA-Pt) を担持、焼成後に塩素担持処理をしない触媒のエチレン分解活性が 35% と低い (比較例 2) のに対して、塩酸担持処理を行った実施例 1 の触媒サンプル

のエチレン分解率は98%と極めて高い。また、金属ハロゲン化物を担持することによっても、同様に活性が向上する。

2) 塩素担持処理したサンプルについて水洗処理を行い、塩素を除去した触媒サンプル(比較例3)は、塩素処理を行わない比較例2と同様に分解活性が低い。これは、水溶性の塩素が、エチレン分解反応を促進していることを示している。

3) 塩素担持処理の代わりに純水で処理した比較例4のサンプルは、塩素担持処理した実施例1に比べ、著しく活性が低いことから、塩素処理が水による効果ではなく、塩素イオンによる効果であることが示された。

4) 図1から示されるように、ハロゲン処理液のハロゲン量がゼロ(水100%)では活性が低く、ハロゲン担持量が0.2重量%以上、0.4重量%以上、0.6重量%以上と増加するにつれ活性が大幅に上昇する。そして、ハロゲン担持量が1.6重量%を越えると活性が低下する傾向がある。塩化第二鉄などの結晶析出などを考慮すると、上限は5重量%以下が好ましいと判断された。

5) 実施例13(一酸化炭素)、実施例14(ホルムアルデヒド)の結果から、本発明の方法により得られた触媒がエチレンのような炭化水素だけでなく、炭素酸化物、アルデヒドなど広い物質に対して効果があることが示された。

[0104]

[表1]

例	担体	白金原料	白金換算担持量(担体と白金の合計重量100に対して)[重量%]	ハロゲン処理液	ハロゲン化合物塗布量[重量%]	白金粒径[nm]	イオンクロマト法による塩素担持量[重量%]	エチレン分解性能[%]	備考
実施例 1	TMPS	DNDA-Pt	1.0	HCl	1.68	1.2-2	---	98	ハロゲン臭弱い
実施例 2	TMPS	DNDA-Pt	1.0	FeCl ₃	0.21	1.2-2	---	43	
実施例 3	TMPS	DNDA-Pt	1.0	FeCl ₃	0.43	1.2-2	---	67.5	
実施例 4	TMPS	DNDA-Pt	1.0	FeCl ₃	0.84	1.2-2	---	97	
実施例 5	TMPS	DNDA-Pt	1.0	FeCl ₃	1.68	1.2-2	---	90	
実施例 6	TMPS	DNDA-Pt	1.0	CaCl ₂	0.63	1.2-2	---	90	
実施例 7	TMPS	DNDA-Pt	1.0	CaCl ₂	0.84	1.2-2	---	94	
実施例 8	TMPS	DNDA-Pt	1.0	CaCl ₂	1.68	1.2-2	---	92	
実施例 9	TMPS	DNDA-Pt	1.0	[Al ₂ (OH) ₃ Cl ₃] _n	0.21	1.2-2	---	41	
実施例 10	TMPS	DNDA-Pt	1.0	[Al ₂ (OH) ₃ Cl ₃] _n	0.42	1.2-2	---	61	
実施例 11	TMPS	DNDA-Pt	1.0	[Al ₂ (OH) ₃ Cl ₃] _n	0.63	1.2-2	---	85	
実施例 12	TMPS	DNDA-Pt	1.0	[Al ₂ (OH) ₃ Cl ₃] _n	0.84	1.2-2	---	72	
比較例 1	TMPS	塩化白金酸	1.0	— (なし)	— (なし)	1.2-2	0.2	98	焼成時にハロゲン臭強い
比較例 2	TMPS	DNDA-Pt	1.0	— (なし)	— (なし)	1.2-2	---	35	
比較例 3	TMPS	DNDA-Pt	1.0	CaCl ₂	0.84	1.2-2	---	15	
					塗布後、水洗				
比較例 4	TMPS	DNDA-Pt	1.0	— (なし)	— (水塗布)	1.2-2	---	11	

請求の範囲

[請求項1] 以下：

- (1) ハロゲン非含有の貴金属化合物を担体に担持させるステップ、
 - (2) ステップ(1)で得られた担体上の貴金属化合物を還元するステップ、
 - (3) ステップ(2)で得られた担体にハロゲン化物を担持させるステップ、および
 - (4) ステップ(3)で得られた担体を乾燥して、低温酸化触媒を得るステップ、
- を含む、低温酸化触媒を製造する方法。

[請求項2] ステップ(1)において、担体にハロゲン非含有の貴金属化合物溶液を含浸し、乾燥することにより、ハロゲン非含有の貴金属化合物を担体に担持させる、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] ステップ(3)において、ステップ(2)で得られた担体をハロゲン化物溶液で処理することにより、上記担体にさらにハロゲン化物を担持させる、請求項1に記載の製造方法。

[請求項4] ステップ(3)において、ステップ(2)で得られた担体にハロゲン化物溶液をスプレー塗布することにより、上記担体にさらにハロゲン化物を担持させる、請求項3に記載の製造方法。

[請求項5] 貴金属が白金、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムおよびイリジウムからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項6] ステップ(1)におけるハロゲン非含有の貴金属化合物がジニトロジアンミン白金である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項7] ハロゲン化物のハロゲンが塩素である、請求項1に記載の製造方法。

[請求項8] ハロゲン化物溶液が塩化水素の水溶液である、請求項3に記載の製

造方法。

- [請求項9] ハロゲン化物溶液が、貴金属以外の金属の塩化物の溶液である、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項10] 上記金属塩化物が、アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物、遷移金属塩化物およびホウ素を除く13族元素の塩化物からなる群から選択される1種以上の金属塩化物である、請求項9に記載の製造方法。
- [請求項11] 上記金属塩化物の金属が、カルシウム、マグネシウム、鉄およびアルミニウムからなる群から選択される1種以上の元素である、請求項10に記載の製造方法。
- [請求項12] ステップ(1)と(2)の間に、以下のステップ：
(1-a) ハロゲン非含有貴金属化合物を担持した担体を加熱するステップ、
をさらに含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項13] ステップ(2)の還元が水素還元である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項14] 担体として、シリカ含有量が担体全重量を基準として70重量%以上であるシリカ含有担体を使用することを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項15] 上記担体の比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項14に記載の製造方法。
- [請求項16] 上記担体のシリカがゾルーゲル法により製造されたシリカである、請求項14に記載の製造方法。
- [請求項17] 上記担体のシリカがシリカゲルまたはメソポーラスシリカである、請求項14に記載の製造方法。
- [請求項18] 貴金属の担持量が、担体と貴金属の合計重量を基準として、貴金属元素として計算して0.1～5重量%である、請求項1に記載の製造方法。

- [請求項19] ハロゲン化物の担持量が、担体と貴金属の合計重量を基準として、ハロゲン元素量換算で0.02重量%以上である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項20] ステップ（1）において、貴金属化合物を貴金属元素換算で0.05～10重量%の濃度で含む溶液に担体を含浸することにより、担体と貴金属の合計重量を基準として貴金属元素として計算して0.1～5重量%の貴金属化合物を担持する、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項21] ステップ（3）において、ステップ（2）で得られた担体に、ハロゲン元素換算で0.1～5重量%の濃度でハロゲン化物を含む溶液をスプレー塗布することにより、該担体と貴金属の合計重量を基準としてハロゲン元素として計算して0.02重量%以上のハロゲンを担持する、請求項3に記載の製造方法。

[図1]

分解率(%)

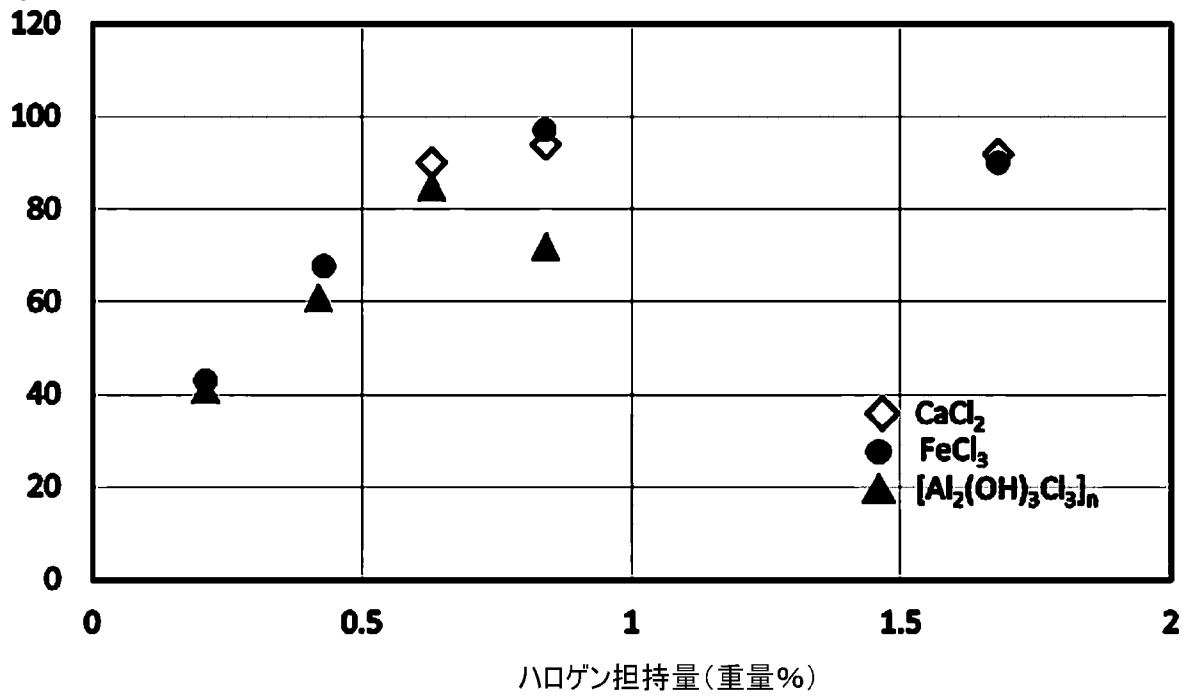


図1. ハロゲン担持量とエチレン酸化分解率

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045857

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B01J37/02 (2006.01) i, B01D53/86 (2006.01) i, B01J27/13 (2006.01) i, B01J27/138 (2006.01) i, B01J37/08 (2006.01) i, B01J37/18 (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)

Int.Cl. B01J37/02, B01D53/86, B01J27/13, B01J27/138, B01J37/08, B01J37/18

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2009-61372 A (TAIYO KAGAKU CO., LTD.) 26 March 2009, claims, paragraphs [0026]-[0039] (Family: none)	1-21
A	FUKUOKA, Atsushi et al., Preferential oxidation of carbon monoxide catalyzed by platinum nanoparticles in mesoporous silica, Journal of the American Chemical Society, 31 July 2007, vol. 129, no. 33, pp. 10120-10125	1-21
A	JP 2012-55826 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 22 March 2012, claims, examples (Family: none)	1-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 March 2018	Date of mailing of the international search report 27 March 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045857

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-81458 A (TOKYO METROPOLITAN UNIV) 26 April 2012, claims, examples (Family: none)	1-21
A	JP 54-80292 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 26 June 1979, claims, page 1, left column, lines 11-13, page 2, lower left column, line 10 to page 3, upper right column, line 18 (Family: none)	1-21
A	JP 58-207947 A (GOSEI KAGAKU KENKYUSHO KK) 03 December 1983, claims, page 1, left column, lines 18-20, page 2, upper right column, lines 4-13, page 2, lower right column, lines 8-16, page 3, lower right column, lines 5-10, examples 2-5 (Family: none)	1-21
A	JP 2013-198875 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 October 2013, claims, paragraph [0012], examples (Family: none)	1-21
A	JP 2002-320855 A (SCIENTIFIC DESIGN CO., INC.) 05 November 2002, claims, paragraph [0018], examples (Family: none)	1-21
A	WO 2011/142481 A1 (UNIVERSITY OF YAMANASHI) 17 November 2011, claims, examples & US 2013/0071318 A1, claims, examples	1-21
A	US 3041272 A (SINCLAIR REFINING COMPANY) 26 June 1962, claims, examples (Family: none)	1-21

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, B01D53/86(2006.01)i, B01J27/13(2006.01)i, B01J27/138(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, B01J37/18(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, B01D53/86, B01J27/13, B01J27/138, B01J37/08, B01J37/18

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 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 8 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
A	JP 2009-61372 A (太陽化学株式会社) 2009.03.26, 特許請求の範囲, [0026]-[0039] (ファミリーなし)	1-21
A	FUKUOKA, Atsushi et al., Preferential Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Platinum Nanoparticles in Mesoporous Silica, Journal of The American Chemical Society, 2007.07.31, Vol.129, No.33, p.10120-10125	1-21
A	JP 2012-55826 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.03.22, 特 許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-21

☑ 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

1 3 . 0 3 . 2 0 1 8

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 3 . 2 0 1 8

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	JP 2012-81458 A (公立大学法人首都大学東京) 2012.04.26, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 54-80292 A (松下電器産業株式会社) 1979.06.26, 特許請求の範囲, 第 1 頁左欄第 11 行-第 13 行, 第 2 頁左下欄第 10 行-第 3 頁右上欄第 18 行 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 58-207947 A (株式会社合成化学研究所) 1983.12.03, 特許請求の範囲, 第 1 頁左欄第 18 行-第 20 行, 第 2 頁右上欄第 4 行-第 13 行, 第 2 頁右下欄第 8 行-第 16 行, 第 3 頁右下欄第 5 行-第 10 行, 例 2-5 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2013-198875 A (株式会社日本触媒) 2013.10.03, 特許請求の範囲, [0012], 実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-320855 A (サイエンティフィック・デザイン・カンパニー・インコーポレーテッド) 2002.11.05, 特許請求の範囲, [0018], 実施例 (ファミリーなし)	1-21
A	WO 2011/142481 A1 (国立大学法人山梨大学) 2011.11.17, 請求の範囲, 実施例 & US 2013/0071318 A1: Claims, Examples	1-21
A	US 3041272 A (SINCLAIR REFINING COMPANY) 1962.06.26, Claims, Examples (ファミリーなし)	1-21