

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4251809号
(P4251809)

(45) 発行日 平成21年4月8日(2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日(2009.1.30)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/44 (2006.01)

B O 1 J 23/44 M

B O 1 J 23/52 (2006.01)

B O 1 J 23/52 M

B O 1 J 27/185 (2006.01)

B O 1 J 27/185 M

B O 1 J 37/18 (2006.01)

B O 1 J 37/18

B O 1 J 37/22 (2006.01)

B O 1 J 37/22

請求項の数 14 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-510579 (P2001-510579)
 (86) (22) 出願日 平成12年6月7日(2000.6.7)
 (65) 公表番号 特表2003-520662 (P2003-520662A)
 (43) 公表日 平成15年7月8日(2003.7.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2000/001552
 (87) 国際公開番号 W02001/005501
 (87) 国際公開日 平成13年1月25日(2001.1.25)
 審査請求日 平成14年1月9日(2002.1.9)
 (31) 優先権主張番号 99/09260
 (32) 優先日 平成11年7月16日(1999.7.16)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)
 (31) 優先権主張番号 99/10310
 (32) 優先日 平成11年8月9日(1999.8.9)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 505005522
 アルケマ フランス
 フランス国エフ92700コロンプ、リュ
 ・デスティエンヌ・ドルブ、420
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100105131
 弁理士 井上 満
 (74) 代理人 100113332
 弁理士 一入 章夫
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 担持金属触媒、その製造方法及び過酸化水素の直接製造におけるその適用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム及び金からなる群 M から選択される少なくとも 1 つの金属を主成分とする過酸化水素製造用担持触媒の製造方法であって、群 M から選択される少なくとも 1 つの金属の塩の 1 つ以上を主成分として含む溶液を担体に含浸させるステップ及び還元ステップを連続して含み、還元ステップ後触媒を臭素及び臭素イオンを含む酸水溶液 (A) で処理することを特徴とする前記方法。

【請求項 2】

水溶液 (A) 中の臭素イオン濃度が 20 ~ 200 mg / l であることを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 3】

臭素濃度が 2 ~ 20 mg / l であることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の方法。

【請求項 4】

水溶液 (A) の pH が 1 ~ 3 であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 3 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

処理温度が 10 ~ 80 であることを特徴とする請求の範囲第 1 項 ~ 第 4 項のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

処理後、触媒固体を溶液（Ａ）から分離し、次いで１００～１４０の温度で乾燥させることを特徴とする請求の範囲第１項～第５項のいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

含浸ステップ後、還元ステップ前に生じたスラリーを濾過し、次いで脱水し、最後に乾燥させることを特徴とする請求の範囲第１項～第６項のいずれか１項に記載の方法。

【請求項８】

ゆっくり結晶化させる条件下で乾燥を実施することを特徴とする請求の範囲第７項に記載の方法。

【請求項９】

請求の範囲第１項～第８項のいずれか１項に記載の方法で製造され、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム及び金からなる群Ｍから選択される少なくとも１つの金属を主成分とし、選択した金属の含量が触媒の０．１～１０重量％であり、１つ以上の結晶化金属のクラスターが０．１～２０μｍの大きさを有していることを特徴とする過酸化水素製造用担持触媒。

10

【請求項１０】

パラジウム及び金を選択されることを特徴とする請求の範囲第９項に記載の触媒。

【請求項１１】

触媒が触媒の０．００１～０．１重量％の従金属を含む担持二元金属触媒であることを特徴とする請求の範囲第９項に記載の触媒。

【請求項１２】

従金属が白金であることを特徴とする請求の範囲第１１項に記載の触媒。

20

【請求項１３】

担体が２００ｍ²/g以上のＢＥＴ比表面積を有するシリカであることを特徴とする請求の範囲第９項～第１２項のいずれか１項に記載の触媒。

【請求項１４】

水素及び酸素から過酸化水素を直接製造する方法であって、請求の範囲第９項～第１３項のいずれか１項に記載の触媒を使用することを特徴とする前記方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、水素及び酸素から過酸化水素を直接製造するのに好適な担持金属触媒に関する。本発明は、前記触媒の製造方法及び前記触媒を使用して過酸化水素を製造する方法にも関する。

30

【０００２】

水素及び酸素から過酸化水素を直接接触製造する方法の生産性が低いことがその開発の障害となっている。この生産性を向上させるために多くの試みがなされてきた。例えば、米国特許第３，３３６，１１２号明細書、同第３，３６１，５３３号明細書、同第４，００７，５２６号明細書、同第４，００９，２５２号明細書、同第４，２７９，８８３号明細書及び同第４，３３５，０９２号明細書を挙げることができる。これらの研究は主に、金属イオン封鎖剤または分解抑制剤を使用して過酸化水素を安定化させるという一般的概念に基づいている。

40

【０００３】

過酸化水素の直接方法による生産性を向上させる他の方法も研究されてきた。例えば、米国特許第４，３７９，７７８号明細書は、アルデヒドまたはケトンで前処理し、好ましくは希塩酸溶液でも前処理したパラジウム-炭素触媒の存在下、分解抑制剤を含む水性媒質中で水素及び酸素から過酸化水素を直接製造する方法を記載している。

【０００４】

過酸化水素の直接製造方法の水性反応混合物中に臭素を使用することは米国特許第４，７７２，４５８号明細書に記載されている。

【０００５】

最後に、米国特許第５，１２８，１１４号明細書及び同第５，３５２，６４５号明細書は

50

、添加剤としてクエン酸アンモニウムまたは尿素を使用しているために耐摩擦性であり且つ過酸化水素の直接製造のために好適である、非凝集状の均一多孔質シリカ微小球に担持したパラジウムまたは白金 - パラジウムを主成分とする触媒の製造方法を記載している。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 5 , 1 2 8 , 1 1 4 号明細書の実施例 1 2 には、多孔質シリカ微小球上に約 0 . 0 5 重量 % の白金及び 1 重量 % のパラジウムを含有する担持触媒の 2 段階製造方法が記載されている。前記担体はまず L u d o x A S 4 0 シリカ及び尿素の混合物を噴霧乾燥し、次いで窒素中 6 5 0 で焼して製造される。その後、この担体を、予め水に H_2PtCl_6 及び $PdCl_2$ を溶解して調製し、60 ~ 70 の温度で加熱し、pH が約 1 . 2 になるまで濃 HCl で酸性化した Pt - Pd 溶液に添加する。生じた混合物を乾燥し、噴霧乾燥し、最後に得られた粉末を 3 0 0 で水素流中で還元する。

10

【 0 0 0 7 】

米国特許第 5 , 3 5 2 , 6 4 5 号明細書の実施例 1 5 の担持触媒の製造は米国特許第 5 , 1 2 8 , 1 1 4 号明細書の実施例 1 2 と 1 点を除いて同一である。すなわち、噴霧乾燥する代わりに生じた混合物を 1 0 0 で一晩真空乾燥した後、乾燥した固体を 1 0 0 で水素流中で還元する。こうすると、30 ~ 50 のオーダーの金属微結晶が得られた。

【 0 0 0 8 】

本出願人は、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、オスミウム、ホルミウム及び金からなる群 M から選択される少なくとも 1 つの金属を主成分とする担持触媒、特に担持二元金属触媒を開発した。通常、担持二元金属触媒は群 M から選択される主金属及び群 M から選択される従金属から構成される。主金属は触媒の約 0 . 1 ~ 1 0 重量 % 、好ましくは 0 . 5 ~ 1 重量 % を占める。従金属は触媒の約 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 重量 % 、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 重量 % を占める。

20

【 0 0 0 9 】

有利には、パラジウム及び金が主金属として選択される。

有利には、白金及びホルミウムが従金属として選択される。

【 0 0 1 0 】

主金属としてパラジウム、従金属として白金を含む担持二元金属触媒が特に好ましい。

【 0 0 1 1 】

群 M から選択される主金属及び群 M から選択される複数の従金属から構成される担持多元金属触媒も本発明の課題である。好ましい担持多元金属触媒は、主金属としてパラジウム及び従金属として白金及び群 M から選択される少なくとも 1 つの金属を含む。

30

【 0 0 1 2 】

担持多元金属触媒中の主金属含量は二元金属触媒中の主金属含量と実質的に同一であり、触媒中に存在する各従金属含量は触媒の約 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 重量 % 、好ましくは約 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 重量 % である。

【 0 0 1 3 】

本発明は更に、群 M の金属成分として好ましくは白金または金を含む担持単一金属触媒を提供する。金属成分の含量は通常触媒の約 0 . 1 ~ 1 0 重量 % 、好ましくは約 0 . 5 ~ 1 重量 % である。

40

【 0 0 1 4 】

好ましくは、本発明の担持金属触媒の特徴は、1 つ以上の結晶化金属のクラスターの大きさが 0 . 1 ~ 2 0 μm 、好ましくは 1 ~ 1 0 μm であることにある。

【 0 0 1 5 】

シリカ、アルミナ、炭素及びアルミノシリケートが担体として適当であり得る。しかしながら、シリカを使用することが好ましく、1 ~ 5 0 μm の平均サイズを有するシリカ粒子を使用することが有利である。また、200 m^2 / g 以上、通常 300 ~ 600 m^2 / g の BET 比表面積を有するシリカを使用することも好ましい。A l d r i c h 製品番号が 2 8 , 8 5 1 - 9 の微晶質シリカが特に有用である。

【 0 0 1 6 】

50

選択した担体中の鉄 (F e) の量は、好ましくは 0 . 0 0 1 重量 % 未満である。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 2 の課題は、上記群 M から選択される少なくとも 1 つの金属を主成分とする担体触媒の製造方法である。この方法は、群 M から選択される少なくとも 1 つの金属の塩の 1 つ以上を主成分として含む溶液を担体に含浸させるステップ及び還元ステップを連続して含み、還元ステップ後触媒を臭素及び臭素イオンを含む酸水溶液 (A) で処理することを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、水溶液 (A) 中の臭素イオン濃度は 2 0 ~ 2 0 0 m g / l 、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 m g / l であり得る。臭素 (B r ₂) の濃度は 2 ~ 2 0 m g / l 、好ましくは 2 ~ 1 0 m g / l であり得る。

水溶液 (A) の p H は、好ましくは 1 ~ 3 である。

【 0 0 1 9 】

水溶液 (A) は、例えば水中にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の臭化物を溶解した後、有利には 1 重量 % に近い濃度で臭化物水に臭素を添加し、最後に p H を酸で調整することにより調製され得る。製造しようとする触媒が P d を含む場合には、溶液 (A) は硫酸またはリン酸を用いて酸性にする。しかしながら、オルトリン酸 (H ₃ P O ₄) が好ましい。

【 0 0 2 0 】

約 1 0 0 m g / l の N a B r 、 1 0 m g / l の B r ₂ 及び 1 0 g / l のオルトリン酸を含む溶液 (A) が特に好ましい。

【 0 0 2 1 】

通常、方法は溶液 (A) 1 リッターあたり 5 ~ 5 0 g という少量の担持触媒を用いて実施する。溶液 (A) 1 リッターあたり 1 0 g に近い触媒の量が好ましい。

【 0 0 2 2 】

処理温度は、通常 1 0 ~ 8 0 、好ましくは 4 0 ~ 6 0 である。

【 0 0 2 3 】

処理時間は広範囲で変更し得る。この時間は 1 ~ 1 2 時間、好ましくは 4 ~ 8 時間である。

【 0 0 2 4 】

処理後、触媒固体を公知の方法により水溶液 (A) から分離し、次いで 1 0 0 ~ 1 4 0 、好ましくは 1 2 0 に近い温度で乾燥する。通常、乾燥は大気圧下で、例えばファンオープンを用いて実施する。

【 0 0 2 5 】

担体の含浸は公知の手段により実施され得る。有利には、含浸ステップでは、選択担体できるだけ濃厚な群 M から選択される少なくとも 1 つの金属の塩の 1 つ以上の水溶液と接触させて、スラリーを形成する。この接触ステップは、室温で金属塩の濃厚水溶液を担体を含んでいる混合物に添加することにより実施され得る。混合時間は通常使用する担体の量に依存するが、生産性の理由で金属溶液を添加した後約 0 . 5 ~ 3 時間混合することが好ましい。

【 0 0 2 6 】

混合後、還元ステップ前に、生じたスラリーを濾過し、脱水し、最後に乾燥することが好ましい。脱水を最大とするために、濾過したスラリーを注意深く圧縮することが推奨される。脱水後、含浸担体を好ましくは 2 0 ~ 5 0 で乾燥させる。有利には、乾燥はゆっくり結晶化させる条件で、好ましくは攪拌せずに実施する。乾燥時間は通常、温度及び圧力に依存する。通常 1 ~ 7 日である。例えば 4 0 に加熱した真空オープンでは、含浸、脱水した固体を乾燥するには 4 8 時間で十分である。室温で 1 週間乾燥させてもよい。

【 0 0 2 7 】

群 M から選択される少なくとも 1 つの金属を主成分とする担持触媒を製造する 1 つの特定の方法は、連続して

10

20

30

40

50

(a) シリカ、アルミナ、炭素及びアルミノシリケートからなる群から選択される担体を群Mから選択される少なくとも1つの金属の塩の1つ以上を含む濃厚水溶液と接触させて、スラリーを形成するステップ；

(b) スラリーを濾過し、脱水し、次いでゆっくり結晶化させる条件下で乾燥させるステップ；

(c) ステップ(b)で乾燥した固体を還元するステップ；

(d) ステップ(c)で還元した固体を臭素及び臭素イオンを含む酸水溶液(A)で処理するステップ；及び

(e) ステップ(d)で処理した固体を濾過し、100～140 で乾燥させるステップ；

10

を含む。

【0028】

各製造ステップの好ましい操作条件は上記と同じである。還元ステップに関しては、従来技術、例えば米国特許第5,128,114号明細書及び同第5,352,645号明細書で既に使用されている実験条件を適用し得る。

【0029】

含浸ステップ(a)の濃厚水溶液を得るべく金属塩の溶解を助けるために公知の手段を使用し得る。数滴の酸を加え、軽い加熱をし、及び超音波撹拌を使用することが特に挙げられ得る。

【0030】

20

還元ステップにかける前にステップ(b)で得た乾燥固体を粉碎することが好ましい。実際には、還元で使用するオープンにまず窒素を十分な時間(通常、15～60分間)パージし、次いで水素を流した後、250～350 の温度に加熱する。選択した温度での固体の還元時間は1～3時間であり得る。還元後、オープンを室温に戻し、次いで窒素でパージする。

【0031】

本発明の第3の課題は、水素及び酸素からの過酸化水素の直接製造方法である。この方法の特徴は、上記の触媒及び上記のように製造した触媒を使用することである。

【0032】

前記触媒を管形反応器及び撹拌式反応器において過酸化水素を直接製造する方法に使用され得る。水素及び酸素を撹拌式反応器中の水性反応混合物に注入し、酸素を撹拌式反応器中の連続気相に導入する方法が最適である。

30

【0033】

有利には、前記触媒は、水素及び酸素を水性反応混合物の下部に注入し、酸素を撹拌式反応器中において可燃性範囲外の組成を有する連続気相中に導入する過酸化水素の直接製造方法に使用し得る。

【0034】

本発明の触媒は、撹拌式反応器が1つの垂直軸に沿って配置した数個のタービンを備えているときに特に有利であることが判明した。水素及び酸素を水素のモル流量/酸素のモル流量の比が0.0416以上であるように水性反応混合物の下部に小さな気泡の形態で注入するときに、従来方法に比して高い生産率で過酸化水素が得られる。

40

【0035】

本発明の触媒が反応物(例えば、水素)を循環させながら過酸化水素を連続的に直接製造する際に特に有利であることが判明した。

【0036】

(実施例)

触媒の製造

実施例1

室温で脱イオン水(50 cm³)に、PdCl₂(Aldrich商品番号20,588-5; 0.33 g)、H₂PtCl₆(Aldrich商品番号25,402-9; 0.

50

0.21 g) 及び溶解を助けるために 30 重量% HCl 数滴を添加した。ガラスビーカー中に平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 、BET 表面積 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、孔容積 $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$ 及び平均孔径 60 の微孔質シリカ (Aldrich 商品番号 28, 851-9; 20 g) を入れ、磁気攪拌棒を用いて攪拌した。上で調製した金属塩溶液 (50 cm^3) を直ちに添加した。

【0037】

25 で 1.5 時間攪拌すると、濃厚溶液が得られた。これをガラス濾過器 No. 3 で濾過し、2.5 時間真空脱水した。濾過ケーキを結晶化装置のガラスクロス上に置き、真空オーブンにおいて 40 で 48 時間乾燥した。次いで、乾燥した固体を 60 Nl/h の H_2 流中、300 で 1.5 時間還元した後、6 時間かけて室温に冷却した。

10

【0038】

次いで、還元した固体を 100 mg/l の NaBr、 10 mg/l の Br_2 及び 10 g/l の H_3PO_4 を含有する溶液 ($2,000 \text{ cm}^3$) を用いて 40 で 5 時間処理した。

【0039】

次いで、生じた混合物を濾過し、触媒を 120 のファンオーブンにおいて 24 時間乾燥した。

【0040】

分析すると、触媒は 0.7 重量%のパラジウム及び 0.03 重量%の白金を含んでいた。

【0041】

実施例 2 (比較例)

20

実施例 1 の手順に従った。ただし、還元した固体を臭素化水溶液で処理することなく直接触媒として使用した。

【0042】

実施例 3

シリカを実施例 1 のように含浸させた後、ストックを濾過し、濾過スラリーを脱水する代わりにストックを実験室用回転蒸発器 (500 cm^3 容量の溝付き丸底ガラスフラスコ) において乾燥させた。フラスコを 40 mmHg の真空下で 120 の油浴において回転させた。蒸発後、固体を還元し、次いで実施例 1 のように処理した。

【0043】

実施例 4 (比較例)

30

実施例 3 の手順に従った。ただし、還元後の固体を臭素化水溶液で処理しなかった。

【0044】

実施例 5

実施例 3 の手順に従った。ただし、含浸後ストックを回転蒸発器において乾燥する代わりに室温に 1 週間放置した。

【0045】

実施例 6

実施例 1 の手順に従った。ただし、パラジウムの代わりに金を使用した。

【0046】

実施例 7

40

実施例 1 の手順に従った。ただし、白金の代わりにホルミウムを使用した。

【0047】

実施例 8

実施例 1 の手順に従った。ただし、白金の代わりに金を使用した。

【0048】

過酸化水素溶液の製造

(一般的操作方法)

総容積 $1,500 \text{ cm}^3$ 、直径 45 mm のフランジ付タービン 2 ~ 3 枚、垂直整流装置 4 個及び複数の冷却管を備えた円筒形反応器に、特定量の水性反応混合物及び触媒を導入した。

50

【 0 0 4 9 】

水性反応混合物は、脱イオン水（1, 000 cm³）に H₃PO₄（12 g）、NaBr（50 mg）及び Br₂（5 mg）を添加して調製した。

【 0 0 5 0 】

連続気相中に酸素を特定流速で注入することにより、反応器を加圧した。圧力を圧力調整器を用いて一定に保った。複数の冷却管に恒温水を循環させることにより、液体媒体を選択温度に上昇させた。

【 0 0 5 1 】

1, 900 rpmで攪拌し、酸素及び水素を底部タービンの中央の液相に特定流速で注入した。

10

【 0 0 5 2 】

流速及び圧力調整器から排出されたガス混合物の水素含量を測定した。予想した反応時間が経過した後、水性反応混合物中への水素及び酸素の供給を中止し、連続気相への酸素の注入は連続気相中の水素が消費されるまで続けた。次いで、酸素供給を中止し、反応器を減圧した。

【 0 0 5 3 】

過酸化水素水溶液を秤量し、ミリポア（登録商標）フィルターを介して濾過して触媒から分離した。

【 0 0 5 4 】

次いで、上記溶液についてヨウ素滴定法により H₂O₂ 濃度を測定した。H₂O₂ 選択率は生成された H₂O₂ のモル数 / 消費した H₂ のモル数のパーセンテージとして定義される。変換率は、消費された H₂ の容量 / 注入した H₂ の容量のパーセンテージとして定義される。

20

【 0 0 5 5 】

各試験の触媒の結果を表 I に示す。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

表 I

試験 No.	触媒例	反応混合物		反 応 時 間							結 果		
		触媒 重量 (g)	作業 溶液 重量 (g)	P (バール)	反応 温度 (℃)	液相に 注入した H ₂ (Nl/h)	液相に 注入した O ₂ (Nl/h)	気相に 注入した O ₂ (Nl/h)	タービン 数	時間 (h)	H ₂ O ₂ (%)	H ₂ O ₂ 選択率 (%)	H ₂ 変換率 (%)
1	1	6	700	50	20	80	188	1760	2	3	17.5	97	42.0
2	1	6	700	50	20	80	188	1760	2	3	17.4	96	42.0
3	2	6	700	50	20	80	188	1760	2	3	16.2	85	45.0
4	3	6	700	50	20	80	160	1760	2	3	16.3	84	45.8
5	4	6	700	50	20	80	160	1760	2	3	15.4	82	44.0
6	1	6	700	50	41.2	120	240	2640	2	1	12.2	90	60.2
7	5	6	700	50	41.5	120	240	2640	3	1	12.4	86	64.3
8	1	8.5	1000	50	39.8	120	240	2640	3	1	10.6	90	72.5
9	6	8.5	1000	50	40.5	120	240	2640	3	1	6.4	54	71.6
10	7	8.5	1000	50	39.5	120	240	2640	3	1	7.8	76	61.6
11	8	8.5	1000	50	40	120	240	2640	3	1	7.9	73	65.6

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 15/029 (2006.01) C 0 1 B 15/029

(74)代理人 100117053

弁理士 相馬 貴昌

(72)発明者 ドウビク, ミシエル

フランス国、エフ - 6 9 1 1 0 ・サン・ホイ・レ・リヨン、リュ・ジヨルジユ・クレマンソー、 2
2

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 1 5 6 0 0 5 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 7 4 0 8 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 7 2 2 0 4 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 2 6 1 6 7 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 3 6 1 7 (J P , A)
米国特許第 0 5 1 2 8 1 1 4 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B01J 21/00 - 38/74
C01B 15/029