

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-334690  
(P2005-334690A)

(43) 公開日 平成17年12月8日(2005.12.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/44</b>	BO1J 23/44	4D048
<b>BO1D 53/86</b>	BO1J 37/02	4G069
<b>BO1J 37/02</b>	BO1J 37/16	4G169
<b>BO1J 37/16</b>	BO1D 53/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2004-152984 (P2004-152984)	(71) 出願人	000217228 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
(22) 出願日	平成16年5月24日 (2004.5.24)	(74) 代理人	100111774 弁理士 田中 大輔
		(72) 発明者	寒江 威元 神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属工業株式会社技術開発センター内
		Fターム(参考)	4D048 AA18 AA21 AB03 BA03X BA30X BA31X BA32Y BA33Y BA34Y BA41X BB01 BB17

最終頁に続く

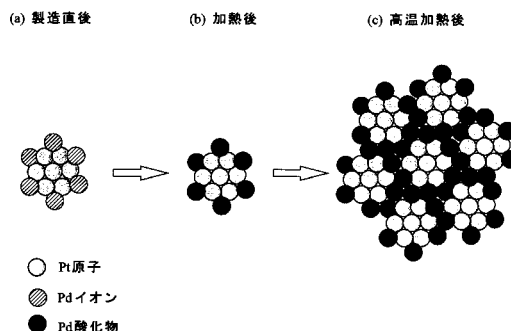
(54) 【発明の名称】 触媒及び触媒の製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】 高活性であり、高温環境下においてもその活性を長期間維持できる触媒を提供すること。

【解決手段】 本発明は、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体に、貴金属又は貴金属酸化物からなる触媒粒子を担持してなる触媒において、前記触媒粒子は、第1の貴金属の原子が凝集してなるクラスター粒子と、前記クラスター粒子と結合する第2の貴金属のイオンとからなることを特徴とする触媒である。ここで、第1の貴金属と第2の貴金属とは異なる金属種であることが好ましく、第1の貴金属及び第2の貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀、金、イリジウム、オスミウムのいずれかであるものが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体に、貴金属又は貴金属酸化物からなる触媒粒子を担持してなる触媒において、

前記触媒粒子は、第1の貴金属の原子が凝集してなるクラスター粒子と、前記クラスター粒子と結合する第2の貴金属のイオンとからなることを特徴とする触媒。

## 【請求項 2】

クラスター粒子の粒径は、1～20nmである請求項1記載の触媒。

## 【請求項 3】

第1の貴金属と第2の貴金属とは異なる金属種である請求項1又は請求項2記載の触媒。 10

## 【請求項 4】

第1の貴金属及び第2の貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀、金、イリジウム、オスミウムのいずれかである請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の触媒。

## 【請求項 5】

請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の触媒を300～500℃で焼成することにより、第1の貴金属の原子が凝集してなるクラスター粒子に第2の貴金属の酸化物が結合してなる触媒粒子を備える触媒。

## 【請求項 6】

第1の貴金属の塩を含む金属塩溶液を製造する工程と、 20

前記金属塩溶液と、有機物と、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体とを溶媒に分散させ、第1の貴金属イオンと、前記第1の貴金属イオンと結合する有機物とからなる複合錯体を形成すると共に、該複合錯体を該多孔質担体上に担持させる工程と、

前記複合錯体が担持された担体を還元処理して貴金属原子が凝集するクラスター粒子を形成する工程と

還元処理後の担体に第2の貴金属の塩の金属塩溶液を含浸させることにより第2に貴金属のイオンを担持させる工程と、

を含む触媒の製造方法。

## 【請求項 7】

第2の貴金属塩の金属塩溶液を含浸させた後、300～500℃で焼成処理する請求項6記載の触媒の製造方法。 30

## 【請求項 8】

有機物は、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基、リン酸基、ケイ酸基、ホウ酸基を含む有機物を少なくともいずれか1つ含む請求項6又は請求項7記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 9】

有機物は、分子量2000～30000の高分子の有機物である。請求項6～請求項8のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

## 【請求項 10】

有機物は、ポリアクリル酸、ポリN-ビニルピロリドン、ポリエチレンイミンである請求項6～請求項9のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。 40

## 【請求項 11】

還元処理は、水素、ホウ素化合物、ヒドラジン、ギ酸、アルコール類、ホルマリンのいずれかの還元剤を添加するものである請求項6～請求項10のいずれか1項に記載の触媒の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、触媒に関し、特に、高活性を長期で維持することができ、排ガス浄化等の 50

用途に好適な触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から各種分野で使用されている触媒としては、アルミナ、シリカ等の多孔質酸化物担体にジニトロジアンミン白金、塩化白金酸、硝酸ロジウムといった貴金属塩溶液を1種又は2種以上含浸させ、還元雰囲気中で焼成することにより製造されている。このようにして製造される触媒は、金属塩溶液を含浸させる際にはイオン状金属が担体上に吸着し、その後の熱処理により触媒粒子となっている。

【特許文献1】特公昭60-50491号公報

【特許文献2】特開昭63-116741号公報

10

【0003】

ところで、触媒が使用される環境は最近になってより苛酷なものとなっている。例えば、排ガス浄化触媒においては、地球環境保護を背景とする排ガス規制の強化により触媒の設置位置をエンジンに近づけてマニホールド直下に設置することが検討されている。このような配置で自動車の高速走行させた際、排ガス温度が800以上と高温となる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、高温雰囲気下でも高活性を長期間維持することのできる触媒が求められるが、従来の触媒はこの要求に十分応えられるものではない。即ち、従来の触媒では、高温雰囲気下において触媒粒子が担体による拘束を解かれて移動可能であり、移動した触媒粒子が他の触媒粒子と接触・凝集し、粗大化するため触媒全体の活性が低下するからである。特に、従来から多孔質担体として用いられているアルミナ、シリカ等は、触媒金属に対する拘束力が低く、触媒使用時の熱による触媒金属が移動を許容し易く、活性の維持が困難となっている。

20

【0005】

また、触媒の分野においては常に活性向上の要求がある。この点、従来の触媒の中には高活性の触媒も数多くあるが、それらを超えたより高い活性の触媒の開発への要請は高い。

【0006】

本発明は以上のような背景のもとになされたものであり、高活性であり、高温環境下においてもその活性を長期間維持できる触媒を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記課題を解決すべく、まず触媒粒子の担持状態の改善である。上記した従来の触媒では、イオン状貴金属を触媒粒子の前駆体として担持し、これを還元雰囲気中で加熱することで原子状貴金属からなる触媒粒子とする。これに対し、本発明者等は、触媒粒子として貴金属原子が好ましい原子数で集合するクラスター状のものとするのが好ましいと考えた。

【0008】

一方、かかるクラスター状の触媒粒子を採用することは、触媒活性の向上には寄与するものの、耐久性向上への影響は低いと考えられる。如何に触媒粒子の大きさを制御しても、高温加熱下では触媒粒子の移動、凝集を完全に抑制することはできないと考えられるからである。そこで、本発明者等は、耐久性向上の観点から更なる検討を行なった。そしてその結果、クラスター状の貴金属粒子に貴金属イオンを結合させたものを触媒粒子とすることで耐久性向上の可能性があると考え本発明に想到した。

40

【0009】

即ち、本発明は、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体に、貴金属又は貴金属酸化物からなる触媒粒子を担持してなる触媒において、前記触媒粒子は、第1の貴金属の原子が凝集してなるクラスター粒子と、前記クラスター粒子と結合する第2の貴金属

50

のイオンとからなることを特徴とする触媒である。

【0010】

本発明に係る触媒の耐久性向上のプロセスについて説明する。図1は、本発明に係る触媒の例として、クラスター状貴金属(第1の貴金属)として白金を、貴金属イオン(第2の貴金属)としてパラジウムを適用した触媒の触媒粒子を説明するものである。この触媒において、図1(a)は製造直後の触媒であり、白金原子が凝集してクラスター状となった白金粒子にパラジウムイオンが複数結合したものである。この触媒を加熱すると、図1(b)のようにパラジウムイオンは酸化物となり酸化パラジウムとなる。このパラジウムイオンの変化は、従来の触媒の製造工程でなされる熱処理のような比較的低い温度(450程度)で既に生じている。

10

【0011】

かかる状態の触媒について、雰囲気温度(反応温度)が更に高温(例えば800以上)となると、触媒粒子の移動が生じ始める。しかし、本発明に係る触媒の場合、触媒粒子が移動・凝集しても、白金クラスターの周囲の酸化パラジウムの存在により白金粒子同士が凝集することはなく、その粒径は維持される。そして、白金粒子は好ましい状態で分散した状態を維持することができる(図1(c))。

【0012】

以上のような挙動に対し、従来の原子状の貴金属粒子を担持した触媒や、クラスター状の貴金属粒子のみを担持した触媒には、このような効果は生じない。即ち、これら各種の態様について図2で示すように、何れの触媒においても高温加熱後において、触媒粒子の粒成長が生じる上に、触媒粒子中の構成貴金属の配置がランダムなものとなり活性が低下することとなる。

20

【0013】

以上のような挙動の相違からわかるように、本発明に係る触媒では高温環境下でも触媒粒子の粒径、分散性が維持されている。そして、これにより本発明にかかる触媒は、高温環境下でもその活性を維持することができる。また、本発明はクラスター状の貴金属粒子を担持していることから、製造直後から高い触媒活性を有する。従って、本発明に係る触媒は製造直後から高温での使用において高活性を長期間維持することができる。

【0014】

ここで、触媒粒子を構成するクラスター粒子の粒径は、1~20nmのものが好ましい。1nm未満では原子状金属を担持するのとほとんどかわらず、反応活性が低いからであり、また、20nmを超えると、触媒粒子の比表面積が小さくなるために反応活性が低くなるからである。

30

【0015】

また、本発明において、触媒粒子を構成する第1の貴金属及び第2の貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、銀、金、イリジウム、オスミウムのいずれかの貴金属又は貴金属イオンが好適である。そして、第1の貴金属と第2の貴金属とは同一の金属種であっても良い。この場合、製造した第1の貴金属のクラスター粒子の粒径に不足が生じた場合、それを第2の貴金属が補うこととなる。そして、これによりクラスター粒子の融点を上昇させ、触媒粒子の移動を抑制する効果が期待できる。

40

【0016】

但し、より好ましいのは、第1の貴金属と第2の貴金属とが異なる金属種である場合である。上記のように、本発明に係る触媒の耐久性向上の機構は、クラスター周囲に貴金属酸化物を形成させることによるものであるところ、同一金属の組合せでは活性の向上は見込めるが、クラスター粒子の凝集を抑制する効果に乏しいと考えられるからである。そして、異なる貴金属を組み合わせる場合において、好ましい組合せとしては、第1の貴金属として白金を、第2の貴金属としてパラジウムを適用する場合の他、第1の貴金属として白金を、第2の貴金属としてロジウムを適用する場合、第1の貴金属としてパラジウムを、第2の貴金属としてロジウムを適用する場合等が挙げられる。

【0017】

50

本発明に係る触媒は、貴金属クラスター粒子に貴金属イオンが結合した状態のものをそのまま利用することもできる。使用過程で貴金属イオンが酸化物へと変化するからである。但し、使用前にこの触媒を300～500で焼成し、貴金属イオンを酸化物とし、クラスター粒子と貴金属酸化物とが結合した触媒粒子を有する触媒としても良い。

【0018】

次に本発明に係る触媒の製造方法について説明する。本発明に係る触媒は、クラスター状の貴金属粒子が担持されていること、及び、クラスター粒子に貴金属イオンが結合していること、の2点を特徴とする。従って、かかる触媒を製造するためには、これらの特徴が達成できる方法を明らかにする必要がある。

【0019】

本発明者等が見出した触媒製造法は、第1の貴金属の塩を含む金属塩溶液を製造する工程と、前記金属塩溶液と、有機物と、1種又は2種以上の金属酸化物からなる多孔質担体とを溶媒に分散させ、第1の貴金属イオンと、前記第1の貴金属イオンと結合する有機物とからなる複合錯体を形成すると共に、該複合錯体を該多孔質担体上に担持させる工程と、前記複合錯体が担持された担体を還元処理して貴金属原子が凝集するクラスター粒子を形成する工程と、還元処理後の担体に第2の貴金属の塩の金属塩溶液を含浸させることにより第2に貴金属のイオンを担持させる工程と、を含む触媒の製造方法である。

【0020】

この触媒製造方法の特徴としては、クラスター状の貴金属を直接担体に担持させるのではなく、凝集状態にある貴金属イオンを担体に担持させてこれを担体上で還元することでクラスター粒子を形成すること、及び、その後、貴金属イオンを担持している点にある。そして、本発明では、担体上でクラスター粒子を形成させるために、貴金属イオンと貴金属イオンと結合する有機物とからなる複合錯体を形成し、この複合錯体を担体に担持させている。この複合錯体は、貴金属塩溶液と有機物とを混合する際、有機物が溶媒中の金属イオンを捕集する形で金属イオンに化学的又は物理的に結合することで形成するものである。

【0021】

かかる有機物を含む複合錯体を適用することで、本発明に係る触媒が製造可能となる理由は2つある。第1に、上述のように、複合錯体中の貴金属イオンは凝集した状態にあることから、これを担体に担持して還元処理することで、貴金属原子が凝集したクラスター粒子を容易に形成することができるからである。

【0022】

そして、第2の理由は、クラスター粒子形成後、貴金属イオンを担持させる際、クラスター粒子と貴金属イオンとを結合させるのに好適だからである。即ち、複合錯体を担持させ還元処理を行なった後の担体表面には、クラスター粒子とその表面に有機物が残留している。このような有機物を含むクラスター粒子が担持された担体に貴金属イオンを担持させると、有機物が有する結合能力により貴金属イオンは有機物に配位し易くなる。そのため、貴金属イオンとクラスター粒子が結合した状態が発現し易くなる。

【0023】

また、複合錯体を適用する利点として更に挙げられるものとして、触媒粒子の利用効率又は分散性を向上させることができる点がある。従来の貴金属塩溶液を担体に担持させる触媒製造方法では、担持されるのは貴金属イオンであり、貴金属イオンは担体の表面のみならず担体が有する細孔にも深く入り込んでしまう。このように細孔の奥深くに担持された貴金属イオンは還元が困難であり、還元雰囲気下での熱処理では還元できず還元力の強い還元剤を使用するか熱処理温度を相当高温にする必要があるが、そうすると還元時に加えるエネルギーが大きくなり担体表面の触媒粒子が粗大し、適正な粒径のクラスター粒子を形成することができなくなる。そのため、細孔に入り込んだ貴金属イオンを有効な触媒粒子とすることは困難であり、担持させた貴金属の有効利用ができなくなる。

【0024】

他方、当初から貴金属のクラスター粒子を形成し、これを溶媒に適宜に分散させて担体

10

20

30

40

50

に担持させることで、上記問題を解決することは可能である。しかし、この方法では溶媒中の触媒粒子を均一に担持させるための条件設定が困難となり分散性に問題が生じる。

【0025】

これに対し、本発明に係る方法では、有機物が配位した複合錯体は、その大きさ故に担体の細孔に侵入することができないため、担体表面にのみ担持され、還元及びクラスター粒子形成が容易となる。また、複合錯体が分散する溶液は均一な溶液であり、担体へ担持させると均一で分散性も良好な状態で複合錯体が担持される。そのため、かかる担持状態で還元処理を行なうことで、均一かつ高分散な貴金属クラスターの形成が可能となる。このようなことから、本発明に係る方法を適用することで、分散性の良好な触媒粒子を備える触媒を製造することができ、また、触媒粒子の利用効率も高くすることができる。

10

【0026】

以下、本発明の各工程につき詳細に説明する。本発明では、まず、有機物を含む貴金属錯体を、金属酸化物からなる多孔質担体に担持する。この複合錯体は、水溶液中で貴金属塩と有機物とを混合することで生成されるが、その方法としては、貴金属塩の水溶液に有機物を添加する方法、有機物の水溶液に貴金属塩を添加する方法、水に貴金属塩及び有機物を同時に添加する方法、いずれの手法を採用しても良い。

【0027】

ここで、錯体形成のための有機物としては、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基、リン酸基、ケイ酸基、ホウ酸基を含む有機物が好ましく、また、分子量1000以上の有機物が好ましく、特に2000～30000の高分子の有機物が好ましい。具体的には、ポリアクリル酸、ポリN-ビニルピロリドン、ポリエチレンジアミンを用いるのが好ましい。

20

【0028】

そして、複合錯体形成の貴金属塩としては、白金を含む錯体を製造する場合の金属塩としては、ヘキサクロロ白金酸、ジニトロジアンミン白金、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、シス-ジアンミンジアqua白金硝酸塩、トランス-ジアンミンジアqua白金硝酸塩、テトラニトロ白金酸、テトラ(オキサト)白金酸、シスジニトロジアqua白金、テトラアンミン白金水酸塩、ヘキサアンミン白金水酸塩、テトラアンミン白金塩化物、ヘキサアンミン白金塩化物、ヘキサヒドロキシ白金酸、酸化白金、塩化第1白金、塩化第2白金、テトラクロロ白金酸カリウムを適用できる。

【0029】

パラジウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化パラジウム、テトラニトロパラジウム酸、硝酸パラジウム、ジクロロジアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、テトラアンミンパラジウム塩化物、テトラアンミンパラジウム水酸塩、トランス-ジアquaジアンミンパラジウム硝酸塩、ジニトロジアンミンパラジウム、ビス(エチレンジアンミン)パラジウム硝酸塩、ジアqua(エチレンジアンミン)パラジウム硝酸塩を適用できる。

30

【0030】

ルテニウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウム、テトラニトロシルジアquaアルテニウム、酢酸ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウム硝酸塩、ペンタアンミンアquaアルテニウム硝酸塩、ニトロシルペンタアンミンルテニウム硝酸塩、ヒドロキシニトロシルテトラアンミンルテニウム硝酸塩を適用できる。

40

【0031】

ロジウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、酢酸ロジウム、ペンタアンミンアquaロジウム硝酸塩、ペンタアンミンアquaロジウム硝酸塩、ペンタアンミンニトロロジウム、トリアquaロジウム硝酸塩、ヘキサアンミンアquaロジウム硝酸塩を適用できる。

【0032】

金を含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、塩化金酸、シアン化第2金カリウム、シアン化金カリウム、テトラアンミン金硝酸塩、テトラニトрат金アンモニウム塩、ジアqua(1,10-フェナントロリン)金硝酸塩を適用できる。

50

## 【0033】

銀を含む錯体を製造する場合の金属塩としては、塩素酸銀、硝酸銀、酢酸銀、乳酸銀を適用できる。

## 【0034】

イリジウムを含む複合錯体を製造する場合の金属塩としては、ヘキサクロロイリジウム酸、三塩化イリジウム、ヘキサニトロイリジウム酸、トリス(オキサラト)イリジウム酸、ペントアンミンアクアイリジウム硝酸塩、ニトロペントアンミンイリジウム亜硝酸塩、ヘキサアンミンイリジウム硝酸塩を適用できる。

## 【0035】

そして、水溶液中で貴金属塩と有機物とを混合する際の比率としては、モル比で有機物 / 貴金属塩が 2 ~ 50 とするのが好ましい。2 未満では有機物が少なすぎて複合錯体の形成が部分的にしか生じず貴金属イオンが含まれるため、この貴金属イオンが担体の細孔へ侵入し、クラスター形成に不利となる。また、有機物と貴金属塩との比率が 50 を超えると、有機物が多すぎて担体表面に吸着できないからである。

10

## 【0036】

そして、複合錯体の形成後、これと担体となる金属酸化物とを接触することで、複合錯体を担体へ担持することができる。本発明においては、担体となる金属酸化物の種類に特に限定はない。アルミナ、シリカ、ジルコニアの他、セリアを含む担体、例えば、セリア - ジルコニア混合酸化物、セリア - ジルコニア - イットリア混合酸化物といった希土類金属酸化物の混合体も適用可能である。また、担体は、アルミニウム、ジルコニウム、ケイ素、チタン、ランタン、セリウム、ネオジウム、イットリウムの少なくとも一つを含んでも良い。尚、複合錯体の担体への担持の方法としては、複合錯体の溶液に金属酸化物粉体を添加しても良いが、金属酸化物粉体が分散する分散液に複合錯体の溶液を滴下する形態を採っても良く、特に限定されるものではない。

20

## 【0037】

複合錯体担持後の還元処理としては、還元剤の添加によるものが好ましい。還元剤としては、水素、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、トリメチルアミンボラン等のホウ素化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ヒドラジン、ギ酸、ホルマリンが適用できる。

## 【0038】

この還元剤の添加は、担体を含む錯体溶液を濾過して、金属イオンが担持された担体を回収して還元剤と接触させても良いが、好ましい方法としては、担体を含む錯体溶液に直接還元剤を添加する方法である。このようにすることで、1つの溶液系で、錯体形成 錯体担持 還元処理と処理を行なうことができ触媒の製造効率が極めて高くなる。この場合、ギ酸のような比較的還元力の強い還元剤にて還元する事が好ましい。還元力の強い還元剤を用いることで、還元温度を低くすると共に、還元時間の短縮を図ることができるからである。

30

## 【0039】

また、本発明では、還元剤として水素のような気体も適用することができ乾式還元が可能である。この乾式還元の利点としては、還元時に加熱を行なう際、湿式還元の場合は水をも加熱する必要があるが、乾式の場合は粉体のみの加熱で良いため、エネルギー的に極めて有利である点が挙げられ、また還元のための反応容器も容量の小さなものが適用できるという利点もある。

40

## 【0040】

そして、複合錯体の担持及び還元後に、第2の貴金属のイオンを担体に担持させる。この貴金属イオンの担持法としては、貴金属塩の溶液を担体に含浸させるのが好ましく、適用する貴金属塩溶液としては、上記した第1の貴金属の金属塩の水溶液が適用可能であるが、重複する記載を避けるためここでの説明は省略する。そして、この際含浸させる貴金属塩溶液の量としては、担体上の貴金属重量 / 貴金属塩溶液重量が 0.01 ~ 10% とするのが好ましい。下限値未満であると工業的に大量生産することが困難となるからである

50

。また、上限値を超えると、貴金属イオン濃度が局所的に高い箇所が生じ、不均一な触媒が製造されるからである。また、担体重量を基準として貴金属塩溶液の量を決定する場合には、担体重量 / 貴金属塩溶液重量が 0.01 ~ 50% とするのが好ましい。下限値未満であると工業的に大量生産することが困難となるからである。また、上限値を超えると分散性の良好なスラリーを形成できず、貴金属イオンを均一に分散させることができなくなるからである

【0041】

貴金属塩溶液を担体に含浸させた後、担体を回収し乾燥することで触媒とすることができるが、乾燥後の触媒は大気中で 300 ~ 500 で焼成処理を行うのが好ましい。この焼成処理は、触媒中に残存する水、酸、還元剤を除去するために行うものである。

10

【発明の効果】

【0042】

以上説明したように、本発明に係る触媒は、初期活性が高く、高温環境下でもその活性を長期間維持でき耐久性に優れるものである。そして、本発明に係る方法によれば、担体上に貴金属からなる触媒粒子を高い分散性をもって担持させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。

【0044】

実施例 1 : ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 1.06 g (Pt 濃度 : 4.588 wt%、Pt 量 : 48.6 mg) と、水 4 mL に平均分子量 2000 のポリアクリル酸溶液 0.9 g を混合した分散剤溶液 (ポリアクリル酸濃度 : 40 重量%) とを混合し十分攪拌して白金 - ポリアクリル酸錯体溶液を製造した。そして、三口フラスコ中で純水 60 mL に - アルミナ粉末 6 g を分散させたスラリー状溶液を調整した後、上記白金 - ポリアクリル酸錯体溶液を滴下した。30 分攪拌後、還元剤としてエタノール 15 mL 加えて 6 時間還流した。

20

【0045】

還元処理後、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 0.249 g (Pd 濃度 : 4.582 wt%、Pd 量 : 11.4 mg) を室温で滴下して含浸させ白金錯体を担持させた。そして、錯体含浸後の担体をろ過して回収し、110 で乾燥後、大気中で 450、2

30

【0046】

実施例 2 : 実施例 1 において、還元剤であるエタノール 15 mL に替えて、ギ酸 5 mL を用いた以外は実施例 1 と同様の工程にて白金 - パラジウム触媒を製造した。

【0047】

実施例 3 : ここでは、複合錯体を担体に担持させるときの担体濃度 (スラリー濃度) を高濃度として触媒を製造した。ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 81 g (Pt 濃度 : 1.0 wt%、Pt 量 : 810 mg) と、水 36 mL に平均分子量 2000 のポリアクリル酸溶液 3.6 g を混合した分散剤溶液 (ポリアクリル酸濃度 : 40 重量%) とを混合し十分攪拌して白金 - ポリアクリル酸錯体溶液を製造した。そして、三口フラスコ中で純水 200

40

時間還流した。

【0048】

還元処理後、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 19 g (Pd 濃度 : 1.0 wt%、Pd 量 : 190 mg) を室温で滴下して含浸させ白金錯体を担持させた。そして、錯体含浸後の担体をろ過して回収し、110 で乾燥後、大気中で 450、2 時間焼成して白金 - パラジウム触媒を製造した。

【0049】

実施例 4 : ここでは、複合錯体形成のための有機物として分子量の大きいポリアクリル酸

50



を適用し触媒を製造した。実施例 1 で使用したポリアクリル酸溶液に替えて、水 4 mL に平均分子量 30000 のポリアクリル酸溶液 0.36 g を混合した分散剤溶液を用い、その他の条件は比較例 1 と同様にして白金 - パラジウム触媒を製造した。

【0050】

比較例 1 : ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 8.1 g (Pt 濃度 : 0.6 wt %、Pt 量 : 48.6 mg) と、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 1.9 g (Pd 濃度 : 0.6 wt %、Pd 量 : 11.4 mg) とを混合した。そして、純水 60 mL に  $\gamma$ -アルミナ粉末 6 g を分散させてスラリー状溶液を調整した後、上記混合溶液を滴下した。60 分攪拌後、ろ過して 110 °C で乾燥後、大気中で 450 °C、2 時間焼成して白金 - パラジウム触媒を製造した。

10

【0051】

比較例 2 : 比較例 1 において、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 8.1 g、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 1.9 g に替えて、白金エタノールアミン溶液 8.1 g (Pt 濃度 : 0.6 wt %、Pt 量 : 48.6 mg) と、パラジウムエタノールアミン溶液 1.9 g (Pd 濃度 : 0.6 wt %、Pd 量 : 11.4 mg) を用いた。その他の条件は比較例 1 と同様にして白金 - パラジウム触媒を製造した。

【0052】

比較例 3 : ここでは、貴金属コロイド (白金 - パラジウム複合コロイド) を用いて触媒を製造した。ジニトロジアンミン白金硝酸溶液 11.0 g (Pt 濃度 : 4.543 wt %)、ジニトロジアンミンパラジウム硝酸溶液 2.56 g (Pd 濃度 : 4.582 wt %)、ポリビニルピロリドン 1.54 g (平均分子量約 30000) を純水 500 mL に溶解させ、この溶液に還元剤としてエタノール 125 mL を溶解させた。そして、11 時間過熱還流を行い、0.2  $\mu$ m メンブレンフィルターでろ過し、ロータリーエバポレータでエタノールを除去し、白金 - パラジウム複合コロイド溶液を製造した。

20

【0053】

そして、純水 60 mL に  $\gamma$ -アルミナ粉末 6 g を分散させたスラリー状溶液に上記複合コロイド溶液 6 g (PtPd 濃度 1 重量 %、Pt 重量 48.6 mg、Pd 重量 11.4 mg) を滴下した。60 分攪拌後、ろ過して 110 °C で乾燥後、大気中で 450 °C、2 時間焼成して白金 - パラジウム触媒を製造した。

【0054】

以上製造した各触媒についてプロピレン分解反応試験を行い、50% 転化温度を求め、その特性評価を行った。反応試験は固定床流通反応装置を用い、以下の条件にて行った。また、この試験は、製造直後の触媒と 800 °C で 50 時間加熱処理した触媒の双方について行った。その結果を表 1 に示す。

30

【0055】

反応試験条件

- ・プロピレン濃度 : 500 ppm
- ・酸素濃度 : 2.6 % (窒素バランス)
- ・SV : 20000 h<sup>-1</sup>
- ・触媒量 (W/F) : 2.0 g-cat · min / L

40

【0056】

【表 1】

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> 50%転化温度 (°C)		
	製造直後 (T1)	800°C加熱後 (T2)	劣化温度 (T2-T1)
実施例 1	111	124	13
実施例 2	118	125	7
実施例 3	117	127	10
実施例 4	118	125	7
比較例 1	157	135	-22
比較例 2	133	132	-1
比較例 3	87	129	42

10

## 【0057】

表 1 から、初期活性については、比較例 3 の複合コロイドを用いて製造した触媒が最も良好であるといえる。しかし、この触媒は高温下熱後の活性の低下が著しく耐久性に優れるものとは言い難い。そして、初期活性及び加熱後の耐久性の双方の観点からみれば、実施例 1 ~ 4 の触媒が優れていることが確認できる。尚、比較例 1、2 の触媒で熱処理後に活性が向上しているのは、熱処理により触媒粒子の移動・凝集が生じ、これにより触媒粒子が好ましい粒径になったことによるものと考えられる。但し、この触媒でも加熱時間を長時間とすることで触媒粒子の凝集が進行し活性が低下することが予測され、また、そもそも、初期活性に劣るものであり実施例と比較して好ましい特性であるとはいえない。

20

## 【0058】

次に、実施例 2、比較例 1、比較例 3 に係る触媒について CO パルス吸着法により触媒表面に露出する貴金属の表面積を求めた。その結果を表 2 に示す。

30

## 【0059】

【表 2】

	触媒粒子	貴金属表面積 (m <sup>2</sup> /g-metal)	
		製造直後	800°C加熱後
実施例 2	Pt クラスター/Pd イオン	206	19
比較例 1	Pt イオン/Pd イオン	227	9
比較例 3	PtPd クラスター	52	16

40

## 【0060】

表 2 から、製造直後の状態では比較例 1 の触媒の貴金属表面積が最も大きい。この触媒では貴金属イオンを担持するものであることから、微小な貴金属粒子が分散していることによるものと考えられる。これに対し、実施例 2 では白金がクラスター状であることから、その分貴金属表面積が低くなっており、比較例 3 では全ての貴金属（白金、パラジウム）がクラスターを形成しているため最も低い値である。そして、これらの触媒を 800 に加熱すると、比較例 1 では大幅な表面積の低下がみられた。これは、加熱により微小な触媒粒子が移動・凝集し、粒径の大きな触媒粒子になったことによると考えられる。実施

50

例 2、比較例 3 でも同様に表面積の低下が生じているが、実施例 2 の表面積が最も高く、触媒粒子の凝集が比較例 3 より抑制されていると考えられるが、この点については以下でより詳しく説明する。

【 0 0 6 1 】

図 3 ~ 5 は、実施例 2、比較例 1、比較例 3 に係る触媒について、製造直後及び活性試験後の触媒表面の TEM 像を示す。これらの図について、図 4 の比較例 1 では、製造直後の触媒 (図 4 a) では触媒粒子が観察されないが、これは粒子径が小さすぎるためである。そして、活性試験後の触媒 (図 4 b) には 30 ~ 60 nm の触媒粒子の存在が確認される。また、図 5 の比較例 3 の触媒では、製造直後 (図 5 a) には 2 ~ 3 nm の触媒粒子がみられるが、所々で凝集した箇所が見られ分散性に劣ることが確認できる。そして、この触媒を加熱すると触媒粒子の凝集が生じ、60 ~ 100 nm の粗大な粒子に成長していることが確認できる (図 5 b)。これらに対し、図 3 の実施例 1 に係る触媒では、製造直後 (図 3 a) において 3 ~ 5 nm の触媒粒子が観察されており、加熱後粒成長はみられるものの、その粒径は比較例 3 より小さい 20 ~ 60 nm に止まっており、粒成長抑制の効果が確認できた (図 3 b)。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 2 】

【図 1】本発明に係る触媒の触媒粒子の変化を示す図。

【図 2】従来触媒の触媒粒子の変化を示す図。

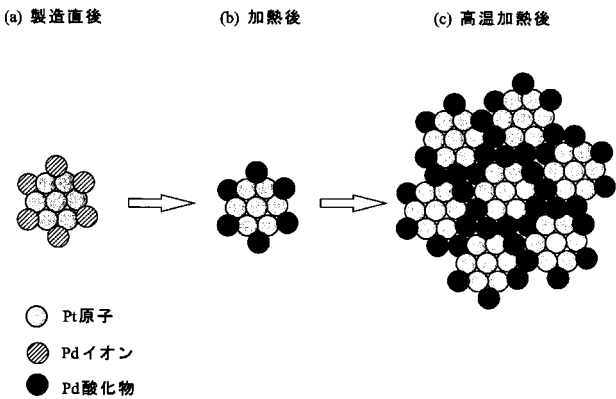
【図 3】実施例 2 の製造直後、活性試験後の触媒表面の TEM 像。

【図 4】比較例 1 の製造直後、活性試験後の触媒表面の TEM 像。

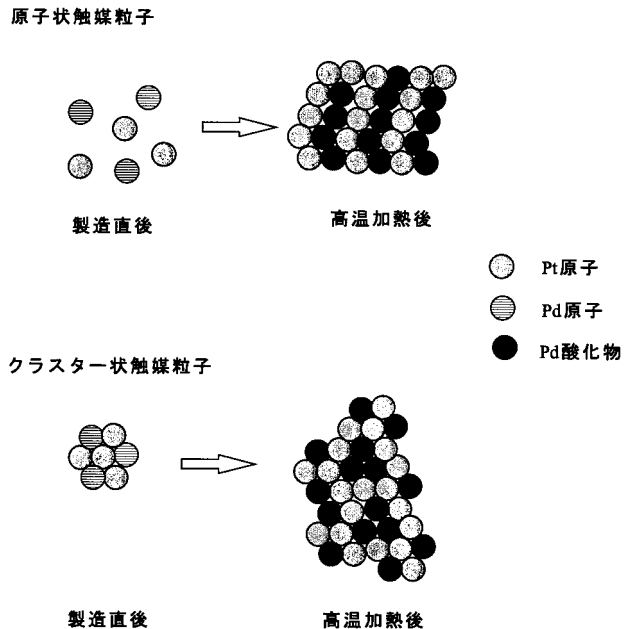
【図 5】比較例 3 の製造直後、活性試験後の触媒表面の TEM 像。

20

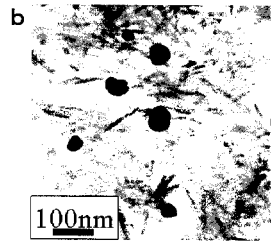
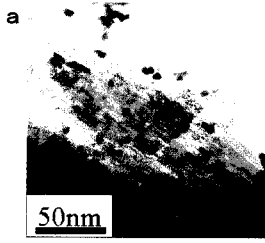
【 図 1 】



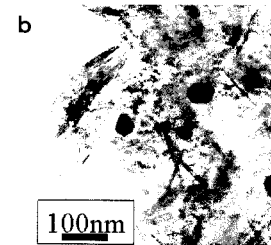
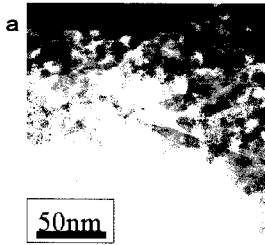
【 図 2 】



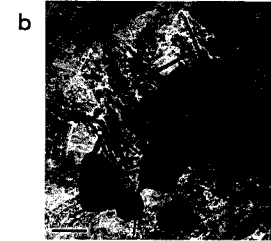
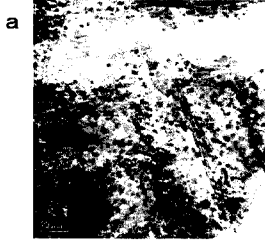
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BA22C BB02A BB02B BB04A BC32A BC33A  
BC69A BC70A BC71A BC72A BC72B BC73A BC74A BC75A BC75B BE08C  
BE13C EC27 EC28 FA02 FB07 FB19 FB20 FB30 FB44 FB45  
FB46 FC04  
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA22C BB02A BB02B BB04A BC32A BC33A  
BC69A BC70A BC71A BC72A BC72B BC73A BC74A BC75A BC75B BE08C  
BE13C EC27 EC28 FA02 FB07 FB19 FB20 FB30 FB44 FB45  
FB46 FC04