

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4456230号
(P4456230)

(45) 発行日 平成22年4月28日(2010.4.28)

(24) 登録日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int. Cl.		F I		
BO1J 23/52	(2006.01)		BO1J 23/52	M
BO1J 38/12	(2006.01)		BO1J 38/12	Z

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2000-158422 (P2000-158422)	(73) 特許権者	301021533
(22) 出願日	平成12年5月29日(2000.5.29)		独立行政法人産業技術総合研究所
(65) 公開番号	特開2001-334155 (P2001-334155A)		東京都千代田区霞が関1-3-1
(43) 公開日	平成13年12月4日(2001.12.4)	(74) 復代理人	100065215
審査請求日	平成19年4月17日(2007.4.17)		弁理士 三枝 英二
		(73) 特許権者	503360115
			独立行政法人科学技術振興機構
			埼玉県川口市本町四丁目1番8号
		(74) 代理人	100065215
			弁理士 三枝 英二
		(72) 発明者	伊達 正和
			大阪府池田市城南3-5-3-206
		(72) 発明者	市橋 祐一
			大阪府大阪市平野区平野宮町2-5-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金超微粒子担持触媒の再生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属酸化物担体上に金超微粒子を担持するCOの酸化用触媒の再生方法において、触媒活性が低下したCOの酸化用触媒に酸素の存在下に該触媒の吸収バンドに相当する光を照射することを特徴とするCOの酸化用触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化物担体上に金超微粒子を担持する触媒の再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金超微粒子(粒径約250nm以下)を金属酸化物(チタン、アルミニウム、珪素、マグネシウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、インジウム、錫、アンチモン、バリウム、ランタン、ハフニウム、タリウム、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、金、白金の少なくとも1種を含む酸化物;いわゆる複合金属酸化物であっても良い)からなる担体上に担持させた触媒は、公知である(特開昭62-247839号公報、特公平3-12934号公報、特公平4-2899号公報、特公平5-325号公報、特公平5-34286号公報、特公平5-49338号公報、特公平6-20559号公報、特公平6-72876号公報、特公平6-29137号公報、特公平

10

20

6-87976号公報、特公平6-91958号公報、特公平7-38945号公報、特公平7-41169号公報、特公平7-53577号公報、特開平7-8797号公報、特開平7-96187号公報、特開平8-127550号公報、特開平9-127036号公報、特開平9-122478号公報など参照)。これらの金超微粒子担持触媒(以下においては、特に必要でない限り、単に「金超微粒子触媒」という)は、従来の触媒に比して非常に高い触媒活性を発揮するので、水素、一酸化炭素、炭化水素などの可燃性ガスの接触無炎燃焼用触媒；水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などの可燃性ガス用センサー；工業用/室内用/家庭用臭気成分分解用触媒；エポキシ化反应用触媒；水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などを燃料とする燃料電池電極用触媒；水素、一酸化炭素、メタノール、炭化水素などの電気化学反応における電極用触媒；NO_x還元用触媒などの極めて広い分野において、従来の触媒が殆ど効果を発揮しない低温(例えば、室温以下)でも、優れた活性を示す。

10

【0003】

しかしながら、低温で優れた活性を発揮するこの様な金超微粒子触媒は、低温条件下に存在する汚染物質、分解生成物などにより、活性サイトが塞がれて、活性が次第に低下する。そして、活性が低下した金超微粒子触媒を常法に従って酸素雰囲気中で加熱下に再生しようとする場合には、金超微粒子が加熱温度(通常400 程度)において凝集し、粗大化するので、本来の触媒活性が著しく損なわれてしまうという問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、金超微粒子触媒の活性を阻害することなく、再生を行う方法を提供することを主な目的とする。

20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、金超微粒子触媒の再生における上記の問題点に留意しつつ、研究を進めた結果、再生すべき触媒に対し、酸素の存在下に特定の光を照射する場合には、常温においても、金微粒子の粗大化を伴うことなく、金微粒子触媒の再生を行いうることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、下記の金超微粒子触媒の再生方法を提供するものである：

1. 金属酸化物担体上に金超微粒子を担持する触媒の再生方法において、触媒活性が低下した触媒に酸素の存在下に触媒の吸収バンドに相当する光を照射することを特徴とする触媒の再生方法。

30

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明による再生方法の対象となる金微粒子触媒は、250nm程度以下の金超微粒子を上述の金属酸化物或いは複合金属酸化物からなる担体上に担持させた触媒である。この様な触媒の製造方法、担体材料、構造、特性、用途などは、例えば、上述の特許公報類に開示されている。金微粒子触媒は、極めて広い技術分野で使用されているが、本発明方法によれば、使用技術分野に関わりなく、活性が低下した金微粒子触媒の再生を行うことができる。従って、金超微粒子が担体上に担持されている限り、本発明が処理対象とする金超微粒子触媒は、その製造方法、担体の種類、構造、特性、用途などの点で、特に限定されるものではない。

40

【0008】

本発明においては、それぞれの用途に応じて所定時間使用することにより触媒活性が低下した金超微粒子触媒に対し、酸素の存在下に光を照射することにより、触媒の再生を行う。

【0009】

本発明において、「酸素含有雰囲気」とは、酸化性のガス(酸素、オゾン、二酸化窒素など)を含み、かつ光照射時に触媒を汚染する成分を形成しない雰囲気を意味する。

【0010】

触媒に対する光照射時の酸素含有雰囲気は、触媒の汚染物質の種類および汚染の程度など

50

により異なり、特に限定されるものではないが、通常 $1 \sim 10^7$ Pa程度の酸化性ガス分圧、より好ましくは $10^2 \sim 10^5$ Pa程度の酸素分圧を有していることが望ましい。

【0011】

触媒の再生操作においては、触媒の汚染物質の種類および汚染の程度などに応じて、触媒の吸収バンドに相当する光であって、触媒の活性を回復させる強度の光を照射する。この様な光としては、通常波長 $1 \sim 1000$ nm程度、より好ましくは $200 \sim 600$ nm程度の紫外光、紫外光に一部可視光を含む光などが例示される。

【0012】

また、光照射時間も、照射光の種類、触媒の汚染物質の種類および汚染の程度などにより異なり、触媒が再生される限り特に限定されるものではないが、通常1分以上であり、より好ましくは1時間以上である。

10

【0013】

触媒再生に際しての光照射は、常温で行うことができる。なお、本発明は、必要に応じて、金超微粒子の凝集を生じない程度の加熱条件下に(350 程度以下で)実施しても良い。加熱下に光照射を行う場合には、触媒の再生時間を短縮することができ、或いは再生後の触媒活性をより一層改善することができる。

【0014】

本発明方法による再生を終えた金超微粒子触媒は、それぞれの用途において、新規な触媒と同様にして再使用することができる。

【0015】

20

【発明の効果】

本発明によれば、活性が低下した金超微粒子触媒を常温においても、光照射という簡単な手法で再生させることができる。

【0016】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例 1

先ず、Au(1重量%)/TiO₂触媒50mgを調製した。触媒の調製は、S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando and M. Haruta, *Preparation of Catalysts VI*, eds. G.Poncelet et al, 227(Elsevier, Amsterdam, 1995)に記載の方法に従って行った。すなわち、塩化金酸四水和物(特級、キシダ化学製)と二酸化チタン(触媒学会参照触媒JRC-TiO-4(P-25)、アナターゼ:ルチル=3:1、比表面積約 $50\text{m}^2/\text{g}$)とを用い、析出沈殿法により形成された沈殿物を空气中400 で4時間焼成した。得られた触媒の粒径は、 $125 \sim 212 \mu\text{m}$ 程度であり、金超微粒子の平均粒径は約3nmであった。

30

【0017】

次いで、得られた触媒150mgを一端開口ガラス管(内径約10mm、長さ約35mm)に収容し、開口部を実験用吸い取り紙(商標名“キムワイプ”)により閉じた状態で、それぞれ(イ)トイレット内、(ロ)ビルオフィス室内および(ハ)喫煙室内に1ヶ月放置した。

【0018】

次いで、上記の各環境に放置した後の各触媒を用いて、COの酸化処理試験を行った。すなわち、前処理としてガラス管内を40分かけて 10^{-4} Paまで減圧した後、CO(0.5kPa)とO₂(0.5kPa)との混合ガスを室温で30分間通過させた。通過ガス中に含まれる反応生成物であるCO₂を液体窒素で捕集することにより、通過ガスの圧力低下を求め、COのCO₂への転換率を求めた。

40

【0019】

図1は、調製直後の触媒(A)と再生処理後の各触媒(イ、ロ、ハ)のCO転化率を示す。いずれの環境においても、放置1ヶ月後には、触媒活性は当初の約2/3程度にまで低下していることが明らかである。

【0020】

次いで、上記触媒(イ)、(ロ)、(ハ)に対し、酸素圧1kPa(減圧下)の純酸素雰囲気中

50

7 で、100W高圧水銀ランプからの光(波長200~500nm; 紫外光を主として一部可視光を含む)を10時間照射することにより、触媒の再生処理を行った後、上記と同様にして、COの酸化処理試験を行った。

【0021】

図2は、調製直後の触媒(A)と再生処理後の各触媒(イ、ロ、ハ)のCO転化率を示す。いずれの再生触媒においても、触媒活性が当初の水準或いはそれ以上に向上していることが明らかである。

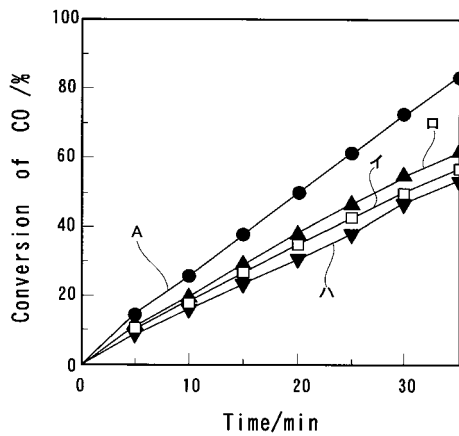
【図面の簡単な説明】

【図1】金超微粒子触媒を種々の環境に1ヶ月間放置した場合において、触媒活性の低下状況を示すグラフである。

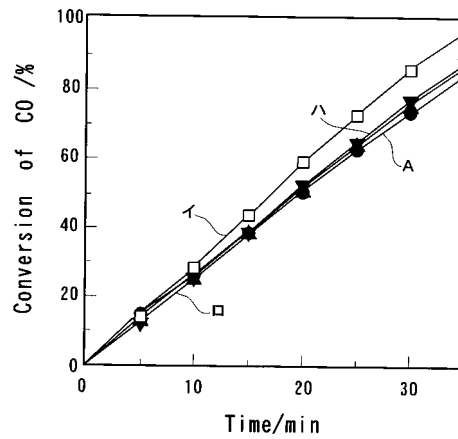
【図2】種々の環境に1ヶ月間おいた金超微粒子触媒を再生処理した後の触媒活性の回復状況を示すグラフである。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 春田 正毅

大阪府池田市鉢塚1-2-22-303

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開2000-317313(JP,A)

特開平10-071323(JP,A)

特開平02-284629(JP,A)

特開平09-290164(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74