

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7218991号
(P7218991)

(45)発行日 令和5年2月7日(2023.2.7)

(24)登録日 令和5年1月30日(2023.1.30)

(51)国際特許分類	F I	
B 0 1 J 23/22 (2006.01)	B 0 1 J 23/22	A
B 0 1 J 37/00 (2006.01)	B 0 1 J 37/00	D Z A B
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08	
B 0 1 J 37/32 (2006.01)	B 0 1 J 37/32	
B 0 1 J 23/883 (2006.01)	B 0 1 J 23/883	A
請求項の数 22 (全15頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2019-536098(P2019-536098)	(73)特許権者	508020155
(86)(22)出願日	平成29年12月28日(2017.12.28)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ
(65)公表番号	特表2020-514027(P2020-514027		ピア
	A)		B A S F S E
(43)公表日	令和2年5月21日(2020.5.21)		ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ
(86)国際出願番号	PCT/CN2017/119423		ィヒスハーフェン・アム・ライン カ
(87)国際公開番号	WO2018/121676		ール・ボッシュ・ストラッセ 3 8
(87)国際公開日	平成30年7月5日(2018.7.5)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
審査請求日	令和2年12月25日(2020.12.25)		3 8 , 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a
(31)優先権主張番号	PCT/CN2016/113637		f e n a m R h e i n , G e r m a
(32)優先日	平成28年12月30日(2016.12.30)		n y
(33)優先権主張国・地域又は機関	中国(CN)	(73)特許権者	505470786
			ビーエーエスエフ コーポレーション
			アメリカ合衆国、ニュージャージー州、
			0 7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 押出成形八ニカム触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 活性成分としての酸化バナジウム、及び促進剤としての酸化アンチモン；又は
- b) アンチモン及びバナジウム混合酸化物

を含み、選択的触媒還元においてNO_xを還元するために使用される押出成形八ニカム触媒であって、

前記押出成形八ニカム触媒が、200～600cps_i、好ましくは300～600cps_iを含み、

前記押出成形八ニカム触媒が、TiO₂系材料である少なくとも1種の活性担体をさらに含む押出成形八ニカム触媒。

【請求項 2】

バインダー及び/又はマトリックス材料をさらに含む請求項1に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 3】

前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、前記TiO₂系材料(TiO₂の形態で計算される)が60質量%以上の量である請求項1又は2に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 4】

前記活性担体が、TiO₂、TiO₂及びSiO₂の混合物、TiO₂及びWO₃の混合物、若しくはTiO₂、SiO₂及びWO₃の混合物を含むか、又は好ましくはそれらからなる請求項1に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 5】

前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、前記酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される) が、0.5 ~ 5 質量%、好ましくは 1 ~ 5 質量%、さらに好ましくは 1 ~ 3 質量% の量である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 6】

前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、前記酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される) が、0.75 ~ 30 質量%、好ましくは 1.5 ~ 15 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 15 質量% の量である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 7】

前記押出成形八ニカム触媒が、酸化バナジウム及び酸化アンチモンを含み、元素換算の Sb/V モル比が、8 : 1 ~ 1 : 8、さらに好ましくは 6 : 1 ~ 1 : 3、最も好ましくは 5 : 1 ~ 1 : 2 である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 8】

前記押出成形八ニカム触媒が、 TiO_2 系材料である少なくとも 1 種の活性担体をさらに含み、

前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される)、アンチモン及びバナジウム混合酸化物、並びに前記活性担体の総質量が、50 ~ 95 %、好ましくは 70 ~ 90 %、さらに好ましくは 75 ~ 90 % の範囲である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 9】

バインダー及び/又はマトリックス材料をさらに含み、

前記バインダー及び/又はマトリックス材料が、コーディエライト、ガラス繊維、窒化物、炭化物、ホウ化物、金属間化合物、アルミノケイ酸塩、スピネル、アルミナ及び/又はドーブされたアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、チタニア - ジルコニア、及びそれらの任意の 2 種以上の混合物の少なくとも 1 種から選択される請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 10】

バインダー及び/又はマトリックス材料をさらに含み、

前記バインダー及び/又はマトリックス材料の質量比が、前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、0 ~ 50 %、好ましくは 5 ~ 30 %、最も好ましくは 10 ~ 25 % の範囲である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 11】

バインダー及び/又はマトリックス材料をさらに含み、

前記押出成形八ニカム触媒が、 TiO_2 系材料である少なくとも 1 種の活性担体をさらに含み、

前記酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される) が、1 ~ 5 質量% の量であり、前記酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される) が、1.5 ~ 15 質量% の量であり、前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される)、及び前記活性担体の総質量が、70 ~ 90 % の範囲であり、前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、前記バインダー及び/又はマトリックス材料の質量比が、5 ~ 30 % の範囲である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項 12】

バインダー及び/又はマトリックス材料をさらに含み、

前記押出成形八ニカム触媒が、 TiO_2 系材料である少なくとも 1 種の活性担体をさらに含み、

前記酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される) が、1 ~ 3 質量% の量であり、前記酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される) が、3 ~ 15 質量% の量であり、前記

10

20

30

40

50

押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される)、及び前記活性担体の総質量が、75～90%の範囲であり、前記押出成形八ニカム触媒の総質量に基づいて、前記バインダー及び/又はマトリックス材料の質量比が、10～25%の範囲である請求項1～10のいずれか1項に記載の押出成形八ニカム触媒。

【請求項13】

請求項1～11のいずれか1項に記載の押出成形八ニカム触媒を製造する方法であって、
 i) 酸化バナジウム及び/又はそれらの前駆体、及び、酸化アンチモン及び/又はそれらの前駆体、又はアンチモン及びバナジウム混合酸化物の少なくとも1つと、
 TiO_2 系材料である少なくとも1種の活性担体及び/又はそれらの前駆体と、
 任意のバインダー及び/又はマトリックス及び/又はそれらの前駆体とを混合し、成形可能な混合物にする工程；
 ii) 前記成形可能な混合物を、フロースルー八ニカム触媒体に押出成形する工程；
 iii) 前記触媒体を乾燥する工程；並びに
 iv) 前記触媒体をか焼する工程

を含む方法。

【請求項14】

- 酸化バナジウム及び/又はそれらの前駆体、及び、酸化アンチモン及び/又はそれらの前駆体、又はアンチモン及びバナジウム混合酸化物の少なくとも1つと、
 TiO_2 系材料である少なくとも1種の活性担体及び/又はそれらの前駆体と、
 前記任意のバインダー及び/又はマトリックス材料及び/又はそれらの前駆体とを含む溶液、又は混合物を供給し、且つ前記溶液、又は前記混合物を混合し、成形可能な混合物を得る工程；
 - 前記成形可能な混合物を、連続チャンネルを有し、200 c p s i のセル密度を示す6端断面を有するフロースルー八ニカム触媒体に押出成形する工程；
 - 前記触媒体を箔中に包み、空気中で6週間乾燥するか、又は - 10 ~ - 30 で、
 低圧で凍結乾燥する工程；
 - 600 の温度で、1～6時間か焼し、固体の触媒体を形成する工程

を含む請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記酸化バナジウムの前駆体が、バナジウム酸アンモニウム、シュウ酸バナジル、五酸化バナジウム、バナジウムモノエタノールアミン、塩化バナジウム、三塩化酸化バナジウム、硫酸バナジル及びアンチモン酸バナジウムからなる群から選択される請求項13又は14に記載の方法。

【請求項16】

前記酸化アンチモンの前駆体が、酢酸アンチモン、エチレングリコールアンチモン、硫酸アンチモン、硝酸アンチモン、塩化アンチモン、硫化アンチモン、酸化アンチモン、バナジウム酸アンチモンからなる群から選択される請求項13～15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

前記工程 i) において、水を含む溶媒が添加される、及び/又は細孔形成剤が添加される請求項13～16のいずれか1項に記載の方法。

【請求項18】

前記工程 i) において、可塑剤及び/又は分散剤及び/又は沈殿剤等の1種以上の慣例の添加剤が添加される請求項13～17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

還元剤、好ましくは NH_3 の存在下で、排ガスを、請求項1～12のいずれか1項に記載の押出成形八ニカム触媒又は請求項13～18のいずれか1項に記載の方法によって得られる押出成形八ニカム触媒と接触させる工程を含む、内燃機関からの前記排ガス中の NO_x を還元する方法。

10

20

30

40

50

【請求項 20】

前記排ガスが、150～650、180～600、又は200～550の範囲の温度下で、前記押出成形八ニカム触媒と接触される請求項19に記載の方法。

【請求項 21】

前記内燃機関がディーゼルエンジンである請求項19又は20に記載の方法。

【請求項 22】

排出ガスを、請求項1～12のいずれか1項に記載の押出成形八ニカム触媒又は請求項13～18のいずれか1項に記載の方法によって得られる押出成形八ニカム触媒にさらす工程を含む、発電所から発生される前記排出ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、押出成形八ニカム触媒(extruded honeycomb catalyst)、前記触媒の製造方法、前記触媒を使用することによる内燃機関からの排ガス中の NO_x を還元する方法、及び排出ガスを前記触媒にさらす工程を含む、発電所から発生される前記排出ガスの処理方法に関連する。

【背景技術】

【0002】

NO_x は、環境及び人間にとって有害になる、移動汚染源(mobile source)及び固定汚染源(stationary source)の主な排ガスの1種である。排ガスから NO_x を除去するために、これまで、触媒還元法が開発されてきている。前記触媒還元法は、大量の排ガスを処理するために適しており、これらの中で、選択的に NO_x を N_2 に触媒的に還元するために、還元剤としてアンモニアを添加する工程を含む方法が、優れていると報告されている。そのような選択的触媒還元(SCR)において使用される前記触媒は、200～600のような広い温度範囲に渡って NO_x を還元することを要求される。さらに、これらの触媒のSCR活性は、長期間の熱水及び硫黄時効(hydrothermal and sulfur aging)後に著しく低下すべきではない。 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 触媒は、Cu-ゼオライトSCRと比較して、そのより優れたS耐性(S tolerance)について産業界でよく知られている。Applied Catalysis A: General, 80(1992年)135～148頁に記載されるように、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ への WO_3 のドーピングは、1)前記活性を向上させ、且つSCRの温度範囲を広げる；2)アルカリ金属酸化物及び亜ヒ酸(arsenious oxide)の両方に対する耐毒性(poison resistance)を向上させる；3) NH_3 酸化及び SO_2 酸化を減少させる。

20

30

【0003】

近年の固定及び移動利用のための、より厳格な NO_x 排出基準の施行により、高性能且つ低コストの NO_x 除去触媒が、非常に必要とされている。押出成形八ニカム $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ は、高性能且つ低コストの解決策として、 NO_x の減少用が開発されている。押出成形八ニカム触媒は、操作中にそれを通じてガスが流れる複数のチャネル(channel)を有する、一体のモノリス物体(monolithic object)である。

【0004】

40

以前の刊行物、US7507684B2、US2014/0157763A1、WO2010/099395は、押出成形八ニカム $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ 触媒の製造、及びそれらの NO_x 除去用途における適用を明らかにした。別の刊行物、WO2013/179129は、 $(\text{A}_x)(\text{T}_y)(\text{R}_z)\text{VO}_4$ (式中、Aは、少なくとも1個のアルカリ土類金属であり、Tは、少なくとも1個の遷移金属であり、Rは、少なくとも1種の希土類金属であり、x、y、zは、各金属のバナジウム酸塩(VO_4)に対するモル比であり、 $1-x-y-z=0$ 、 $x+y+z=1$ である)からなる押出成形型壁流触媒(extruded type wall flow catalyst)を特許請求の範囲とした。しかしながら、WO2013/179129においては、V及びSbを含む前記触媒の例は一切ない。

【0005】

50

WO 2013/017873 A1は、ガス組成物に対する感受性がより低いSCR触媒等の種々の用途における機能性(functionality)をさらに改善するため、Cu-SAPO、若しくはSSZ-13、若しくは WO_x/CeO_2-ZrO_2 の別層を有する、Fe-ゼオライト、若しくは $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ 、若しくはFe-ZSM-5(MFI)で作製された、コーティングされた押出成形型の基板又は触媒をさらに開示する。

【0006】

SABICは、特許出願US 2003/0144539 A1を出願し、 $V S_b M_b O_x$ の構造、並びにアルカン及びオレフィンのアンモ酸化におけるその用途であって、式中Mは、マグネシウム、アルミニウム、ジルコニウム、ケイ素、ハフニウム、チタン及びニオブから選択される少なくとも1種の元素であり、aは0.5~20であり、bは、2~50であり、xは、存在する前記元素の原子価要求によって決定されるものを特許請求の範囲とした。重要なことには、V及びSbは、マトリクス材料M中で遊離し、混合酸化物を形成していなかった。

10

【0007】

KRPat. 101065242、及びUS Pat. No 2009143225は、低温での改善された NO_x 変換を有するSCR触媒組成物、及びその合成であって、前記触媒は、 $V_2O_5/Sb_2O_3/TiO_2$ の式を有し、前記V/Sb二成分系(binary system)が、担体材料上に担持されるものを開示している。しかしながら、US 2009143225に記載された前記式及び製造方法は、押出成形ハニカム触媒を製造し得なかった。

20

【0008】

US 8975206 B2において、担持 XVO_4 構造(XVO_4/S)であって、Xは、Bi、Sb、Ga又はAl等を表し、Sは、 TiO_2 を含む担持材料であるものが開示され、実施例においては、 $TiO_2/WO_3/SiO_2$ のみが担体として使用されていた。

【0009】

上記の研究にもかかわらず、活性成分として酸化バナジウムを使用し、促進剤(promoter)として酸化アンチモン又は酸化鉄を使用する押出成形ハニカムV-SCR触媒は、一切研究も開示もされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

30

【文献】US 7507684 B2
US 2014/0157763 A1
WO 2010/099395
WO 2013/179129
WO 2013/017873 A1
US 2003/0144539 A1
KRPat. 101065242
US Pat. No 2009143225
US 8975206 B2

【非特許文献】

40

【0011】

【文献】Applied Catalysis A: General、80(1992年)135~148頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、新規な押出成形ハニカムV-SCR触媒を提供することである。伝統的な押出成形ハニカム $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ SCR触媒と比較して、新たに設計された触媒は、広い温度範囲でより良好な性能、及び優れた熱安定性を示した。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 1 3 】

前記目的は、押出成形ハニカム触媒、前記触媒の製造方法、前記触媒を使用することによる内燃機関からの排ガス中の NO_x を還元する方法、及び前記触媒を使用することによる発電所から発生される排出ガスの処理方法によって達成され得る。

【 0 0 1 4 】

本発明の第一の態様において、活性成分としての酸化バナジウム、及び促進剤としての酸化アンチモン又は酸化鉄を含む押出成形ハニカム触媒が提供された。

【 0 0 1 5 】

本発明の第二の態様において、本発明の触媒を製造する方法であって、

i) 酸化バナジウム及び/又はそれらの前駆体、酸化アンチモン及び/又はそれらの前駆体、アンチモン及びバナジウム混合酸化物 (mixed antimony and vanadium oxides)、鉄及びバナジウム混合酸化物 (mixed iron and vanadium oxides)、前記担体及び/又はそれらの前駆体、並びに前記任意のバインダー及び/又はマトリックス及び/又はそれらの前駆体を混合し、成形可能な混合物にする工程；

ii) 前記成形可能な混合物を、フロースルー (flow-through) ハニカム触媒体に押出成形する工程；

iii) 前記触媒体を乾燥する工程；並びに

iv) 前記触媒体をか焼する工程

を含む方法が提供された。

【 0 0 1 6 】

本発明の第三の態様において、還元剤、好ましくは NH_3 の存在下で、排ガスを、本発明の触媒と接触させる工程を含む、内燃機関からの前記排ガス中の NO_x を還元する方法が提供された。

【 0 0 1 7 】

本発明の第四の態様において、排出ガスを、本発明の触媒にさらす工程を含む、発電所から発生される前記排出ガスの処理方法が提供された。

【 0 0 1 8 】

伝統的な押出成形ハニカム $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{SCR}$ 触媒と比較して、本発明の触媒は、広い温度範囲でより良好な性能、及び優れた熱安定性を示す。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の押出成形ハニカム触媒を示す。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

< 押出成形ハニカム触媒 >

本発明の第一の態様において、活性成分としての酸化バナジウム、及び促進剤としての酸化アンチモン又は酸化鉄を含む押出成形ハニカム触媒が提供された。

【 0 0 2 1 】

前記酸化バナジウム負荷量 (loading) (V_2O_5 として計算される) は、前記触媒の総質量に対して、0.5 ~ 5 質量%、好ましくは1 ~ 5 質量%、さらに好ましくは1 ~ 3 質量%の範囲である。

【 0 0 2 2 】

前記触媒中のSbは、促進剤であり、前記活性種 (active species) 酸化バナジウムの熱安定性を改善するために使用される。前記酸化アンチモン負荷量 (Sb_2O_3 として計算される) は、前記触媒の総質量に対して、0.75 ~ 3.0 質量%、好ましくは1.5 ~ 1.5 質量%、さらに好ましくは3 ~ 1.5 質量%の範囲である。

【 0 0 2 3 】

V/Sbモル比は、8 : 1 ~ 1 : 8、さらに好ましくは6 : 1 ~ 1 : 3、最も好ましくは5 : 1 ~ 1 : 2であり得る。

【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

本発明の押出成形触媒は、活性担体材料を含む。前記活性種酸化バナジウム及び前記促進剤酸化アンチモンのための前記活性担体材料は、これらに限定されないが、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、シリカアルミナ、シリカチタニア、タングステンチタニア、シリカタングステンチタニア、ゼオライト、セリア、セリアジルコニア混合酸化物、及び上記材料の任意の2種以上の混合物を含む。好ましくは、前記担体材料は、純粋な TiO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 の両方、 TiO_2 及び WO_3 の両方、若しくは TiO_2 、 SiO_2 及び WO_3 を含むか、又はさらに好ましくはそれらからなる。

【0025】

さらに、前記最終押出成形生成物の機械的強度を改善するため、少なくとも1種のバインダー及び/又はマトリックス成分が添加され得る。前記バインダー及び/又はマトリックス材料は、コーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、金属間化合物 (intermetallic)、アルミノケイ酸塩、スピネル、アルミナ及び/又はドーパされたアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ガラス繊維、及びそれらの任意の2種以上の混合物からなる群から選択され得る。

10

【0026】

酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される)、アンチモン及びバナジウム混合酸化物、鉄及びバナジウム混合酸化物、並びに前記活性担体材料の総質量としての前記活性種は、前記押出成形触媒の総質量の%で、10~100%、好ましくは50~95%、さらに好ましくは70~90%、最も好ましくは75~90%の間で変化し得る。前記押出成形触媒中の追加のバインダー及び/又はマトリックス材料の含有量の質量は、最終生成物が良好な脱 NO_x 性能 (de NO_x performance)、及び十分な機械的強度を同時に有するという利点を結び付けるように、前記触媒の総質量に基づいて、0~50%、好ましくは5~30%、最も好ましくは10~25%の間で変化し得る。

20

【0027】

前記触媒は、 $SbVO_4$ 等のアンチモン及びバナジウム混合酸化物、並びに $FeVO_4$ 等の鉄及びバナジウム混合酸化物から選択される少なくとも1種のような他の活性成分をさらに含む得る。

【0028】

本発明の触媒は、フロースルーハニカム触媒体、すなわち、連続フローチャンネル (flow channel) を有する形態をとり得る。前記ハニカム触媒の前記フローチャンネルは、薄壁 (thin-walled) チャンネルであり、台形、長方形、正方形、正弦曲線状、六角形、楕円形、又は円形等の任意の適切な断面形状及び大きさであり得る。そのような構造は、最大900ガス入口開口 (gas inlet opening) (すなわち、セル (cell)) / 断面の平方インチ (per square inch) (以下、cps i と略す) を含み得、本発明によれば、構造は、好ましくは50~600 cps i、さらに好ましくは200~600 cps i、さらにいっそう好ましくは300~600 cps i を有する。

30

【0029】

本発明の押出成形ハニカム触媒は、操作中にそれを通じてガスが流れる複数のチャンネルを有する、一体のモノリス物体である。コーティングされた触媒と比較して、セラミック基板 (ceramic substrate) の排除、及びより多くの量の触媒活性成分の負荷によって、前記押出成形ハニカム触媒は、より安価な全体的な費用を有し、且つ同じ触媒体積でより多くの活性質量をもたらす、それにより広い温度範囲でより良好な性能を示す。

40

【0030】

別の利点は、押出成形のために1塊 (mass) のみを使用することによって、セラミック基板及び活性コーティング間の重大な相間 (critical interphase) を除去することである。前記ハニカムがある程度脆性であっても、前記活性材料は喪失されない。

【0031】

< 押出成形触媒の製造方法 >

本発明の第二の態様は、本発明の触媒を製造する方法に関連する。

50

前記押出成形触媒は、

i) 酸化バナジウム及び/又はそれらの前駆体、酸化アンチモン及び/又はそれらの前駆体、アンチモン及びバナジウム混合酸化物、鉄及びバナジウム混合酸化物、前記担体及び/又はそれらの前駆体、並びに前記任意のバインダー及び/又はマトリックス及び/又はそれらの前駆体を混合し、成形可能な混合物にする工程；

ii) 前記成形可能な混合物を、フロースルーハニカム触媒体に押出成形する工程；

iii) 前記触媒体を乾燥する工程；並びに

iv) 前記触媒体をか焼する工程

を含む方法によって製造され得る。

【0032】

工程 i) において、最終押出成形生成物の機械的強度を改善するため、少なくとも1種のバインダー及び/又はマトリックス成分が、前記混合物中に添加され得る。これらの材料は、コーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、金属間化合物、アルミノケイ酸塩、スピネル、アルミナ及び/又はドーパされたアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ガラス繊維、及びそれらの任意の2種以上の混合物からなる群から選択され得る。

【0033】

本発明の方法の工程 i) において、任意の慣例の添加剤、例えば、可塑剤及び/又は分散剤等が、任意に添加され得る。適切な前記可塑剤、例えば、ポリエチレンオキシド、又は種々の種類の澱粉（例えば、WALOCCEL (Dow Wolff Cellulosics GmbH, Germanyから)、METHOCCEL (Dow Wolff Cellulosics GmbH, Germanyから)、セルロースエーテル、カルボキシメチルセルロース等、又はその他の官能化炭水化物（澱粉、デキストリン、ラクトース、グルコース、エトキシ化若しくはプロポキシ化によって変性された糖若しくは糖アルコール、アルコキシ化された炭水化物、水素添加された若しくは部分的に水素添加された炭水化物、及び/又はアルコキシ化された水素添加された若しくは部分的に水素添加された炭水化物）は、当業者に公知である。適切な前記分散剤、例えば、グラファイト及び同等の潤滑剤（ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、メチルセルロース、パラフィン、ステアリン酸又はステアレート、カルボン酸、シリコーン、石油、ワックスエマルジョン、リグノスルホネート (lignosulfonate) 等）は、当業者に公知である。任意の添加剤の質量は、前記触媒の総質量に基づいて、0.5~5%、好ましくは1~3%等、前記押出成形操作に合わせて調整され得る。

【0034】

工程 i) において、前記粉末混合物を解膠する (peptize) ため、任意に有機酸等の沈殿剤が添加され得る。前記適切な有機酸は、ギ酸、酢酸、又はシュウ酸、酒石酸等の二官能化酸からなる群から選択される。前記有機酸の量は、前記触媒の総質量に基づいて、1~20質量%であり得る。前記酸は、希釈又は濃縮され得る。

【0035】

さらに、工程 i) において、任意に細孔形成剤 (pore forming agent) が添加され得る。前記細孔形成剤は、前記触媒のか焼中に分解し、触媒体中に細孔を生成する。前記細孔形成剤の種類、粒径及び量を選択することによって、前記細孔の数、細孔の大きさが制御され得る。適切な前記細孔形成剤は、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、塩化アンモニウム塩等、若しくはグラファイト、石炭灰等の熱分解性無機炭素等の無機細孔形成剤、及び/又はカルボキシ、ヒドロキシル等の官能基を有する、若しくは有さない炭水化物からなる、繊維、ポリマー、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート等の有機細孔形成剤の群から選択される。

【0036】

工程 i) は、溶媒の存在下で実施され得る。前記溶媒は、当技術分野で公知の任意の適切な溶媒、好ましくは水を含む溶媒であり得、好ましくは、前記溶媒は脱イオン水である。

【0037】

10

20

30

40

50

工程 i i) は、任意の市販の適切な押出成形装置を用いて実施され得る。

【 0 0 3 8 】

前記押出成形物は、フロースルーハニカム触媒体の形態、すなわち連続フローチャネルを有する形態をとり得る。前記ハニカム触媒の前記フローチャネルは、薄壁チャネルであり、台形、長方形、正方形、正弦曲線状、六角形、楕円形、又は円形等の任意の適切な断面形状及び大きさであり得る。そのような構造は、最大 9 0 0 c p s i を有し得、本発明によれば、構造は、好ましくは 5 0 ~ 6 0 0 c p s i、さらに好ましくは 3 0 0 ~ 6 0 0 c p s i、さらにいっそう好ましくは 3 5 0 ~ 6 0 0 c p s i を有する。

【 0 0 3 9 】

押出成形後、前記押出成形物は、箔中に包まれ、空気中で乾燥され得る、又は - 1 0 ~ - 3 0 で、低圧 (3 0 ~ 1 0 0 0 P a (0 . 3 ~ 1 0 m b a r) 等) で凍結乾燥され得る。前記乾燥期間は、1 時間 ~ 6 ヶ月であり得る。

10

【 0 0 4 0 】

乾燥後、前記結果として得られた押出成形物はか焼される。前記か焼温度は、2 5 0 ~ 7 0 0、好ましくは 4 5 0 ~ 6 5 0 であり得る。前記か焼期間は、1 0 分 ~ 1 0 時間であり得る。

【 0 0 4 1 】

本発明との関連で、酸化バナジウムの前駆体及び酸化アンチモンの前駆体は、本発明の方法において、その後、酸化条件下、又は別の条件下でのか焼によって、それぞれ酸化バナジウム及び酸化アンチモンに変換され得る化合物を意味することが意図される。

20

【 0 0 4 2 】

前記酸化バナジウムの前駆体は、バナジウム酸アンモニウム、シュウ酸バナジル、五酸化バナジウム、バナジウムモノエタノールアミン、塩化バナジウム、三塩化酸化バナジウム、硫酸バナジル及びアンチモン酸バナジウム (vanadium antimonate) からなる群から選択され得る。

【 0 0 4 3 】

前記酸化アンチモンの前駆体は、酢酸アンチモン、エチレングリコールアンチモン、硫酸アンチモン、硝酸アンチモン、塩化アンチモン、硫化アンチモン、酸化アンチモン、バナジウム酸アンチモン (antimony vanadate) からなる群から選択され得る。

【 0 0 4 4 】

< 排ガス中の NO_x を還元する方法 >

本発明の第三の態様は、還元剤、好ましくは NH_3 の存在下で、排ガスを、本発明の触媒と接触させる工程を含む、内燃機関からの前記排ガス中の NO_x を還元する方法に関連する。

30

【 0 0 4 5 】

本発明の一実施形態において、前記排ガスは、1 5 0 ~ 6 5 0、又は 1 8 0 ~ 6 0 0、又は 2 0 0 ~ 5 5 0 の範囲の温度下で、前記触媒と接触される。

【 0 0 4 6 】

前記排ガスの前記押出成形触媒との接触は、還元剤の存在下で実施される。本発明において使用され得る前記還元剤は、 NO_x を還元するため、それ自体当技術分野で公知の任意の還元剤、例えば NH_3 であり得る。 NH_3 は尿素から誘導され得る。

40

【 0 0 4 7 】

前記排ガスの流れの方向に対して、本発明の上流又は下流に他の触媒があり得る。

【 0 0 4 8 】

本発明の好ましい実施形態において、前記内燃機関は、ディーゼルエンジンである。

【 0 0 4 9 】

< 排ガス中の NO_x を還元する方法 >

本発明の第四の態様は、排出ガスを、本発明の触媒にさらす工程を含む、発電所から発生される前記排出ガスの処理方法に関連する。

【 0 0 5 0 】

50

従って、本発明は、以下の実施形態を対象にする。

【0051】

1. a) 活性成分としての酸化バナジウム、及び促進剤としての酸化アンチモン；又は
b) アンチモン及びバナジウム混合酸化物；又は
c) 鉄及びバナジウム混合酸化物

を含む押出成形ハニカム触媒。

【0052】

2. バインダー及び/又はマトリックス材料をさらに含む項目1に記載の触媒。

【0053】

3. 前記触媒が、アルミナ、ジルコニア、チタニア、シリカ、シリカアルミナ、シリカチタニア、タングステンチタニア、シリカタングステンチタニア、ゼオライト、セリア、セリアジルコニア混合酸化物、及び上記材料の任意の2種以上の混合物からなる群から選択される少なくとも1種の活性担体をさらに含む項目1又は2に記載の触媒。

10

【0054】

4. 前記活性担体が、 TiO_2 系材料であり、好ましくは TiO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 の混合物、 TiO_2 及び WO_3 の混合物、若しくは TiO_2 、 SiO_2 及び WO_3 の混合物を含むか、又はさらに好ましくはそれらからなる項目3に記載の触媒。

【0055】

5. 前記触媒の総質量に基づいて、前記酸化バナジウム(V_2O_5 の形態で計算される)が、0.5~5質量%、好ましくは1~5質量%、さらに好ましくは1~3質量%の量である項目1~4のいずれかに記載の触媒。

20

【0056】

6. 前記触媒の総質量に基づいて、前記酸化アンチモン(Sb_2O_3 の形態で計算される)が、0.75~30質量%、好ましくは1.5~15質量%、さらに好ましくは3~15質量%の量である項目1~5のいずれかに記載の触媒。

【0057】

7. 前記触媒が、酸化バナジウム及び酸化アンチモンを含み、前記Sb/Vモル比が、8:1~1:8、さらに好ましくは6:1~1:3、最も好ましくは5:1~1:2である項目1~6のいずれかに記載の触媒。

【0058】

8. 前記触媒が、最大900セル/断面の平方インチ(以下、cps i)、好ましくは50~600cps i、さらに好ましくは200~600cps i、さらにいっそう好ましくは300~600cps iを含む項目1~7のいずれかに記載の触媒。

30

【0059】

9. 前記触媒の総質量に基づいて、酸化バナジウム(V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン(Sb_2O_3 の形態で計算される)、アンチモン及びバナジウム混合酸化物、鉄及びバナジウム混合酸化物、並びに前記活性担体の総質量が、50~95%、好ましくは70~90%、さらに好ましくは75~90%の範囲である項目1~8のいずれかに記載の触媒。

【0060】

10. 前記バインダー及び/又はマトリックス材料が、コーディエライト、ガラス繊維、窒化物、炭化物、ホウ化物、金属間化合物、アルミノケイ酸塩、スピネル、アルミナ及び/又はドーブされたアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、及びそれらの任意の2種以上の混合物の少なくとも1種から選択される項目1~9のいずれかに記載の触媒。

40

【0061】

11. 前記バインダー及び/又はマトリックス材料の質量比が、前記触媒に総質量に基づいて、0~50%、好ましくは5~30%、最も好ましくは10~25%の範囲である項目1~10のいずれかに記載の触媒。

【0062】

50

12. 前記酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される) が、1 ~ 5 質量%の量であり、前記酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される) が、1.5 ~ 15 質量%の量であり、酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される)、及び前記活性担体の前記総質量が、70 ~ 90 %の範囲であり、前記バインダー及び/又はマトリックス材料の前記質量比が、5 ~ 30 %の範囲である項目1 ~ 11のいずれかに記載の触媒。

【0063】

13. 前記酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される) が、1 ~ 3 質量%の量であり、前記酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される) が、3 ~ 15 質量%の量であり、酸化バナジウム (V_2O_5 の形態で計算される)、酸化アンチモン (Sb_2O_3 の形態で計算される)、及び前記活性担体の前記総質量が、75 ~ 90 %の範囲であり、前記バインダー及び/又はマトリックス材料の前記質量比が、10 ~ 25 %の範囲である項目1 ~ 11のいずれかに記載の触媒。

10

【0064】

14. 項目1 ~ 13のいずれかに記載の触媒を製造する方法であって、

i) 酸化バナジウム及び/又はそれらの前駆体、酸化アンチモン及び/又はそれらの前駆体、アンチモン及びバナジウム混合酸化物、鉄及びバナジウム混合酸化物、前記担体及び/又はそれらの前駆体、並びに前記任意のバインダー及び/又はマトリックス及び/又はそれらの前駆体を混合し、成形可能な混合物にする工程；

ii) 前記成形可能な混合物を、フロースルーハニカム触媒体に押出成形する工程；

20

iii) 前記触媒体を乾燥する工程；並びに

iv) 前記触媒体をか焼する工程

を含む方法。

【0065】

15. - 酸化バナジウム及び/又はそれらの前駆体、酸化アンチモン及び/又はそれらの前駆体、アンチモン及びバナジウム混合酸化物、鉄及びバナジウム混合酸化物、前記担体及び/又はそれらの前駆体、並びに前記任意のバインダー及び/又はマトリックス材料及び/又はそれらの前駆体を含む溶液、又は混合物を供給し、且つ前記溶液、又は前記混合物を混合し、成形可能な混合物を得る工程；

- 前記成形可能な混合物を、連続チャンネルを有し、200 c p s iのセル密度を示す6端断面 (six-edge cross section) を有するフロースルーハニカム触媒体に押出成形する工程；

30

- 前記触媒体を箔中に包み、空気中で6週間乾燥するか、又は - 10 ~ - 30 で、低圧で凍結乾燥する工程；

- 600 の温度で、1 ~ 6時間か焼し、固体の触媒体を形成する工程

を含む項目14に記載の方法。

【0066】

16. 前記酸化バナジウムの前駆体が、バナジウム酸アンモニウム、シュウ酸バナジル、五酸化バナジウム、バナジウムモノエタノールアミン、塩化バナジウム、三塩化酸化バナジウム、硫酸バナジル及びアンチモン酸バナジウムからなる群から選択される項目14又は15に記載の方法。

40

【0067】

17. 前記酸化アンチモンの前駆体が、酢酸アンチモン、エチレングリコールアンチモン、硫酸アンチモン、硝酸アンチモン、塩化アンチモン、硫化アンチモン、酸化アンチモン、バナジウム酸アンチモンからなる群から選択される項目14 ~ 16のいずれかに記載の方法。

【0068】

18. 前記工程i)において、水を含む溶媒が添加される、及び/又は細孔形成剤が添加される項目14 ~ 17のいずれかに記載の方法。

【0069】

50

19. 前記工程 i) において、可塑剤及び/又は分散剤及び/又は沈殿剤等の1種以上の慣例の添加剤が添加される項目14~18のいずれかに記載の方法。

【0070】

20. 項目14~19のいずれかに記載の方法によって得られうる触媒。

【0071】

21. 還元剤、好ましくは NH_3 の存在下で、排ガスを、項目1~13及び20のいずれかに記載の触媒と接触させる工程を含む、内燃機関からの前記排ガス中の NO_x を還元する方法。

【0072】

22. 前記排ガスが、150~650、180~600、又は200~550の範囲の温度下で、前記触媒と接触される項目21に記載の方法。

10

【0073】

23. 前記内燃機関がディーゼルエンジンである項目21又は22に記載の方法。

【0074】

24. 排出ガスを、項目1~13及び20のいずれかに記載の触媒にさらす工程を含む、発電所から発生される前記排出ガスの処理方法。

【実施例】

【0075】

以下の実施例は、本発明を説明するために提供されるが、本発明を限定するものではない。

20

【0076】

異なる活性成分及び組成物の性能を研究するため、実施例に同じ酸化物出発物質及び同じバインダーが使用され、当然に、Sb-及び/又はV-化合物に対するその他の出発物質の種々の組み合わせがある。

【0077】

<触媒を製造するための一般的な手順>

実施例において使用されるV/Sb混合酸化物 VSbO_4 を以下の通り調製する：40.0gの V_2O_5 及び64.1g Sb_2O_3 を300gの脱イオン水中に混合し、攪拌して懸濁液を形成した。この懸濁液を200で噴霧乾燥し、酸化物の混合物を形成した。

【0078】

V/Fe混合酸化物 VFeO_4 は、Treibacherからである。

30

【0079】

市販の粉末酸化アンチモン粉末(Campineからの Sb_2O_3)、酸化バナジウム(V_2O_5)、 VSbO_4 及び VFeO_4 を TiO_2 系担体 TiO_2 (CrystalからのDT51)又は WO_3/TiO_2 (CrystalからのDT52)、及びバインダー及び/又はマトリックス材料としてコーディエライト808 M/27、並びに可塑剤ポリエチレンオキシドPEO Alkox E160(2%)及びWalocel MW15000GB(1%)と混合し、ギ酸水溶液で成形可能で流動性のあるスリップ(slip)に加工する。

【0080】

前記成形可能な混合物を、Haendleからの押出成形装置で、フロースルーハニカム触媒体、すなわち、連続フローチャネルを有し、100cpsiのセル密度を示す円形断面を有する触媒体に押出成形する。続いて、前記触媒体を箱中に包み、空気中で6週間乾燥し、その後、それを、さらなる質量損失を示さなくなるまで、包装なしで乾燥した。

40

【0081】

その後、前記触媒体を、600の温度で3時間か焼し、固体触媒体を形成する。

【0082】

50

【表 1】

例	TiO ₂ 質量%	WO ₃ 質量%	Sb ₂ O ₃ 質量%	V ₂ O ₅ 質量%	ハインダー及び /又はマトリックス 材料 質量%	200°C 脱NO _x %	500°C 脱NO _x %
実施例 1	80.00		3.75	2.50	13.75	26.5	62.7
実施例 2	80.00		6.50 (VSbO ₄)		13.50	23.6	67.6
実施例 3	74.00	8.2	4.70 (VFeO ₄)		13.10	11.9	73.4
実施例 4	72.50	8.0	6.50 (VSbO ₄)		13.00	27.3	65.6
実施例 5	73.25		11.25	2.50	13.00	33.0	63.9
実施例 6	75.75		3.75	7.50	13.00	0.9	-66.7
実施例 7	20.00		3.75	2.50	73.75	5.8	7.2
実施例 8	60.00		3.75	2.50	33.75	21.8	43.3
比較例 1	75	9.0	0	2.5	13.50	27.0	38.5

10

【0083】

得られた触媒を550で100時間時効し(age)、反応器で評価した。全ての触媒を、直径1インチ、長さ3インチのコアに切断し、試験のために固定実験室シミュレーター(fixed lab simulator)に配置した。性能評価中、低温及び高温の両方での脱NO_x性能を判断するため、200及び500の両方で触媒の触媒活性を測定した。供給ガスは、500ppmのNH₃、500ppmのNO、10%のH₂O、5%のO₂からなり、N₂で調節されたものであった。空間速度(space velocity)は、60,000h⁻¹であった。最初に、触媒入口温度を供給ガス中で200に上昇させた。触媒出口でのNH₃、NO_x濃度を、両方の濃度が安定するまで測定及び記録した。その後、触媒入口温度を500に上昇させ、触媒出口のNH₃、NO_x濃度を、それら両方が安定するまで、再度測定及び記録した。前記評価において、触媒入口のNH₃及びNO_x濃度は両方とも500ppmであり、変化しなかった。脱NO_x効率、以下の式によって計算した：

20

$$\text{脱NO}_x\% = 100 \times (500 \text{ ppm} - \text{出口安定NO}_x) / 500 \text{ ppm}.$$

【0084】

実施例及び比較例における前記触媒の配合、並びに低温及び高温の両方でのそれぞれの脱NO_x性能を、表1に列挙する。酸化バナジウムの質量パーセントは、V₂O₅の形態で計算される。酸化アンチモンの質量パーセントは、Sb₂O₃の形態で計算される。

30

【0085】

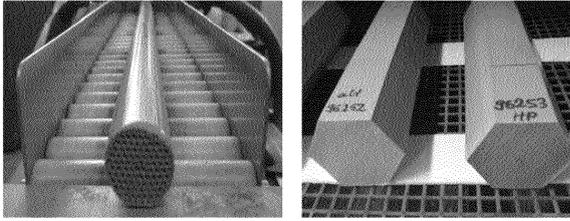
本発明は、現在実用的な例となる実施形態と考えられるものに関連して記載されているが、本発明は開示された実施形態に限定されず、それどころか、添付の特許請求の範囲の精神及び範囲内に含まれる様々な変形及び同等の構成を網羅するように意図されていることが理解される。

40

50

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
B 0 1 J	35/04 (2006.01)	B 0 1 J	35/04	3 0 1 N
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 J	35/04	3 0 1 P
F 0 1 N	3/08 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 2
F 0 1 N	3/28 (2006.01)	F 0 1 N	3/08	B
		F 0 1 N	3/28	3 0 1 C

アヴェニュー、 1 0 0

(74)代理人

100100354

弁理士 江藤 聡明

(72)発明者

チャオ, フォン

中国、 2 0 1 2 0 6 シャンハイ、ルーチャオ ロード、 1 9 9

(72)発明者

フーバー, ザビーネ

ドイツ、 6 7 0 5 6 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ボッシュ - シュトラッセ 3 8

(72)発明者

チャン, チャ ティー

中国、 2 0 1 2 0 6 シャンハイ、ルーチャオ ロード、 1 9 9

(72)発明者

チャン, リヤン

中国、 2 0 1 2 0 6 シャンハイ、ルーチャオ ロード、 1 9 9

(72)発明者

ガレアノ ヌネス, ディアナ カロリナ

中国、 2 0 0 1 3 7 シャンハイ、チャンシンシャー ロード、ナンバー 3 0 0

(72)発明者

フュンネケス, エドガー フィクトール

ドイツ、 3 0 1 7 3 ハノーファー、ゼリヒマンアレー 1

審査官 若土 雅之

(56)参考文献

中国特許出願公開第 1 0 6 1 1 1 1 1 8 (C N , A)

特開平 0 2 - 0 5 9 0 4 7 (J P , A)

特表 2 0 1 5 - 5 2 0 6 7 5 (J P , A)

韓国登録特許第 1 0 - 1 6 3 1 4 8 7 (K R , B 1)

特表 2 0 1 4 - 5 2 5 8 3 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B名)

B 0 1 D 5 3 / 7 3

5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0

5 3 / 9 4

5 3 / 9 6

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

F 0 1 N 3 / 0 0

3 / 0 2

3 / 0 4 - 3 / 3 8

9 / 0 0 - 1 1 / 0 0