

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4801461号  
(P4801461)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日(2011.8.12)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1J 23/652 (2006.01)</b>	BO1J 23/64 103A
<b>BO1J 23/30 (2006.01)</b>	BO1J 23/30 ZABA
<b>BO1J 37/16 (2006.01)</b>	BO1J 37/16
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 104A
<b>FO1N 3/10 (2006.01)</b>	FO1N 3/10 A

請求項の数 1 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2006-39356 (P2006-39356)  
 (22) 出願日 平成18年2月16日(2006.2.16)  
 (65) 公開番号 特開2007-216137 (P2007-216137A)  
 (43) 公開日 平成19年8月30日(2007.8.30)  
 審査請求日 平成21年2月2日(2009.2.2)

(73) 特許権者 000006208  
 三菱重工株式会社  
 東京都港区港南二丁目16番5号  
 (74) 代理人 100099623  
 弁理士 奥山 尚一  
 (74) 代理人 100096769  
 弁理士 有原 幸一  
 (74) 代理人 100107319  
 弁理士 松島 鉄男  
 (74) 代理人 100114591  
 弁理士 河村 英文  
 (72) 発明者 野地 勝己  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工株式会社 広島研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス処理用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスの処理用触媒であって、脱硝触媒成分を含む基材に、貴金属を含んだ多孔質無機化合物層を適用してなる排ガス処理用触媒の製造方法において、一種以上の金属塩を溶解した金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製し、該金属コロイド溶液を活性な多孔質無機化合物に担持させてスラリー化して第1のスラリーとし、該第1のスラリーと、脱硝触媒成分を含む第2のスラリーを混合し、脱硝触媒成分を含む基材に適用することを含むことを特徴とする排ガス処理用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス処理用触媒の製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は、一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスの処理用触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種産業機器、例えば、自動車用エンジン、ガスエンジン、航空機用、発電用ガスタービン、化学プラント、各種工場等から排出される排ガス中には、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、CO（一酸化炭素）、未燃焼の揮発性有機化合物（VOC）等が含まれている。このような含有物を処理するために、排ガス処理用触媒が用いられている。

例えば、特開平10-309462号公報には、アルミナ担体にPt（白金）を担持したNMHC酸化触媒が記載されている。

【0003】

しかし、このようなアルミナ担体にPt（白金）を担持した排ガス処理用触媒は、CO及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>といった不飽和炭化水素系のVOCの除去は優れているものの、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>といった飽和炭化水素の除去を行うことは困難であった。

【0004】

すなわち、CO及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>といった不飽和炭化水素系のVOCの除去ばかりではなく、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>（プロパン）といった飽和炭化水素類の除去についても改善を図ることが望まれていた。例えば、ガスタービン排ガスには、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>といった不飽和炭化水素系が約5ppm、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の飽和炭化水素系が約2ppm含まれていることがある。また、国内の排出規制は制定されていないが、海外では、例えば米国のVOC排出規制は2ppmであり、仮に不飽和炭化水素系を90%削減できたとしても、飽和炭化水素系の排出濃度を2ppmから1.5ppmへ、最低25%削減する必要がある。また、同様に一酸化炭素（CO）も排出規制があり、米国の規制値は2ppmである。ガスタービンから排出されるCOは、時には60ppmを超えることもあり、97%以上の削減率が求められる。

【特許文献1】特開平10-309462号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、CO及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>といった不飽和炭化水素系のVOCの除去ばかりではなく、プロパン等の飽和炭化水素類の分解反応をも促進するようにした排ガス処理用触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的を達成するために、本発明は、一酸化炭素及び揮発性有機化合物を含有する排ガスの処理用触媒であって、脱硝触媒成分を含む基材に、貴金属を含んだ多孔質無機化合物層を適用してなる排ガス処理用触媒の製造方法において、一種以上の金属塩を溶解した金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製し、該金属コロイド溶液を活性な多孔質無機化合物に担持させてスラリー化して第1のスラリーとし、該第1のスラリーと、脱硝触媒成分を含む第2のスラリーを混合し、脱硝触媒成分を含む基材に適用することを含むことを特徴とする。

本発明者らは、脱硝触媒を用いて、窒素酸化物をアンモニアで還元除去する技術を開発する過程において、上記脱硝触媒が、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>等の不飽和炭化水素化合物、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>やC<sub>4</sub>H<sub>10</sub>等の飽和炭化水素化合物などを含むVOCを、COに部分酸化する機能も併せ持つことを見出した。さらに、自動車エンジン、発電用ガスタービン、化学プラントなどの排ガスに窒素酸化物が含まれるのは不可避であり、排出ガス規制が厳しい現在では、窒素酸化物をアンモニアで還元除去する脱硝触媒が設置されるのは珍しくない。したがって、産業上利用されているその脱硝触媒を流用することにより、燃焼しにくい飽和炭化水素を含むVOCを除去することは、コストの面からもきわめて効率的である。

【0007】

上記多孔質無機化合物層は、4μm～30μmの厚さで塗布されていることが好適である。また、本発明は、その一形態で、上記脱硝触媒成分を含む基材は、また、TiO<sub>2</sub>を60～90質量部に対して、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0～8質量部、WO<sub>3</sub>を3～20質量部含む上記貴金属の粒径は、1～15nmであることが好適である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、CO及びC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>といった不飽和炭化水素系のVOCの除去ばかりではなく、プロパン等の飽和炭化水素類の分解反応をも促進するようにした排ガス処理用触媒の製造方法が提供される。

10

20

30

40

50

なお、以下の記載において、「本発明に係る排ガス用触媒」と記載されている場合、本発明に係る製造方法によって製造された排ガス用触媒を意味する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に、本発明に係る排ガス処理用触媒について、さらに詳細に説明する。

まず、本発明に係る排ガス処理用触媒は、CO及び揮発性有機化合物(VOC)を含有する排ガスを処理するために好適に用いることができる。すなわち、本発明に係る排ガス処理用触媒は、いわゆる希薄燃焼ガスエンジン、ガスタービン等から排出される排ガスに適合している。なお、揮発性有機化合物の概念には、一般的にメタン、エタンは含めていない。

10

【0012】

本発明に係る排ガス処理用触媒は、脱硝触媒成分を含むハニカム状基材等の基材に、貴金属を含んだ多孔質無機化合物層を適用してなるものである。

すなわち、本発明に係る排ガス処理用触媒は、多孔質無機化合物より成る担体のコート層を有する。

【0013】

上記多孔質無機化合物、すなわち、担体を構成する化合物としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、メタロシリケート、ゼオライトなどのゼオライト類から成る群より選ばれる少なくとも一種

20

であることが好適である。  
このような多孔質無機化合物は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET式比表面積を有するものが好適である。後述する貴金属を含む金属コロイドを高分散に担持するためである。

【0014】

触媒活性成分として担持される貴金属としては、Ir、Rh、Ru、Pt、Pd、Ag、Au及びそれらの酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種以上であることが好適である。貴金属は、主としてCO及びVOCを除去する機能を促進するために含有される。

【0015】

基材に含まれる脱硝触媒成分としては、担体に、バナジウム、タングステンからなる群より選ばれるものの少なくとも1種以上の酸化物又はそれらの複合酸化物を担持したものを挙げることができる。好適には、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 及び $\text{WO}_3$ を挙げることができる。

30

担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_4/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ から成る群より選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

【0016】

次に、本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法について、その好適な一実施の形態を説明する。

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、少なくとも一種の金属塩を溶解した金属塩水溶液を調製する。次いで、該金属塩水溶液を還元処理して、金属コロイド溶液を調製する。そして、該金属コロイドを含む水溶液を活性な多孔質無機化合物に担持させてスラリー化後、脱硝触媒成分を含むハニカム状基材に塗布する。

40

【0017】

上記金属塩は、触媒活性を具現する貴金属の金属塩が好適である。複数種の貴金属の塩を用いることもできる。貴金属の塩として好適なものは、Ir、Rh、Ru、Pt、Pd、Ag、Auの硝酸塩、塩化物、酢酸塩、錯塩である。これらのうち、さらに好適なものは、Pt、Pd、Ruの硝酸塩、塩化物、酢酸塩、錯塩である。なお、触媒活性を具備する貴金属は、金属塩を還元処理することなく活性な多孔質無機化合物に担持させて、スラリー化後脱硝触媒成分を含むハニカム状基材に塗布しても良い。

50

## 【0018】

少なくとも一種の金属塩を溶解した金属塩水溶液は、例えば以下のような水/還元剤/高分子材料の混合物のうち好適なものに添加される。

## 【0019】

水/還元剤/高分子材料の混合物は、基本的には、高分子材料を水に溶解し、次いで、後の還元処理を考慮して還元剤を投入することによって調製される。なお、高分子材料を含まない水溶液に、還元剤と高分子材料の混合溶液を投入してもよい。

いずれの手順でも使用する水は、沸騰させて溶存酸素を除去した後、用いることが好適である。なお、水に高分子材料と還元剤を混合後、沸騰させて溶存酸素を除去してもよい。

10

## 【0020】

還元剤として用いることができる化合物としては、有機酸が好ましく、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、酢酸、ギ酸、りんご酸等のカルボン酸、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。

高分子材料として用いることができる化合物としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリメチルビニルエーテル等の水溶性高分子を挙げることができる。

## 【0021】

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、上記したように得られた金属塩水溶液を還元処理して金属コロイド溶液を調製する。一般的に、還元反応は、このような金属塩水溶液を約80～約95に加熱することによって進行する。

20

還元反応では、イオンとして溶解している金属の還元反応によって、金属コロイド粒子が生成し、反応が終了することによって金属コロイド溶液が調製される。また、高分子材料が金属コロイドを被覆することで、金属コロイドは凝集沈殿せず、安定に存在できる。

## 【0022】

本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、pH緩衝液を含有する金属塩水溶液を調製してもよく、それによりコロイド製造中の溶液の蒸発にかかわらずpHを一定に維持することができる。これによって、金属イオンの還元速度が安定し、非常に微細なコロイド粒子を調製することが可能となる。また、担持工程においても、金属コロイド溶液にpH緩衝作用が受け継がれるので、活性金属の浸漬経過にかかわらず、pHを一定に維持することができ、金属を高分散の状態に担体に担持することができる。

30

なお、pH緩衝液は、コロイド製造工程に添加されていなくても、担持工程から新たに添加することができる。

## 【0023】

製造する貴金属コロイドの粒径は1～15nmが適当であり、好ましくは2～11nm、より好ましくは2～3nmのPtである。貴金属コロイドの粒径は、貴金属コロイドを被覆する高分子材料の添加量で制御することができる。高分子材料に被覆された貴金属コロイドは、後に活性な多孔質無機化合物に担持される。その際、多孔質無機化合物への吸着速度を速やかに進ませるため、貴金属コロイドの粒径が1～15nm程度になるのが良い。

40

また、安定性と多孔質無機化合物への吸着速度を確実に両立させ、かつ貴金属の表面積をより増加させるためには、貴金属コロイドの粒径は2～11nmが好ましい。

さらに好ましいのは2～3nmである。高分子材料の添加量が多いと多孔質無機化合物への吸着速度は多少減少するが、凝集沈殿せず安定に存在でき、かつ貴金属表面積が大きく、焼成後も高表面積を維持できるからである。

## 【0024】

そして、上記金属コロイド溶液を活性な多孔質無機化合物にスプレードライ法で担持し、例えば、500で、5時間焼成後ボールミル粉碎でスラリー化する。このスラリーに脱硝触媒成分を含む基材を浸漬させ、所定量の触媒をウォッシュコートする。その後、例えば再度500で5時間焼成する。

50

## 【 0 0 2 5 】

ウオッシュコートする際のコート厚さは  $20 \pm 16 \mu\text{m}$  以内となるように  $8.5 \sim 16.1 \text{ m}^2/\text{g}$  のコート量が適当であり、好ましくは  $20 \pm 10 \mu\text{m}$  となるように  $9.5 \sim 16.1 \text{ m}^2/\text{g}$  のコート量、より好ましくは  $15 \pm 5 \mu\text{m}$  となるように  $9.5 \sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$  のコート量でコートする。

コート層厚さが  $4 \sim 30 \mu\text{m}$  と広範囲であれば、スラリー濃度及びスラリー温度を詳細に管理することなく可能である。また、脱硝触媒成分を含む多孔質無機化合物を基材に用いる場合は、基材をスラリーに浸漬する際に脱硝触媒成分が溶出するのを防ぐために、活性な多孔質無機化合物層のコート厚さが必要である。貴金属の多くはコート層表面から約  $20 \mu\text{m}$  までに担持されるからである。

10

## 【 0 0 2 6 】

また、上記の通りスラリー濃度及びスラリー温度管理を行うことで、コート層の厚みのバラツキを低減して低圧損にするほか、コート層の剥離及び排ガス中不純物の吸着による性能低下をより抑制するには  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

しかし、ハニカムを流れる大量の排ガスによる圧損をより軽減するためには、コート層厚さは、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$  であることが好ましい。この場合、脱硝触媒成分を含む基材を貴金属コロイド溶液に浸漬すると、上記記載の通り脱硝触媒成分が溶出するため、先に多孔質無機化合物に貴金属コロイド溶液を担持し、スラリー化後該スラリーを、脱硝触媒成分を含むハニカム状基材にウオッシュコートする。それにより、低圧損かつ高活性な排ガス処理用触媒を製造することが可能となる。その際には、スラリー濃度及びスラリー温度管理を適切に行うことが必要である。

20

## 【 0 0 2 8 】

また、従来の触媒は、コーゼライトハニカム基材へのコート量は、排ガス中の不純物及び触媒被毒物質の吸着により触媒活性が劇的に低下するのを避けるため、最低でも  $50 \text{ g}/\text{m}^2$  程度（コート層厚さで  $20 \sim 80 \mu\text{m}$  程度）であった。触媒被毒物質は、貴金属などの触媒活性成分のみならず、担体となる活性な多孔質無機化合物にも吸着するため、コート層厚さは触媒の長寿命化において重要な要素である。コーゼライト基材はその比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であり、吸着面積が非常に少ないため、担体となる活性な多孔質無機化合物とはその特性を明確に異にするものである。

30

## 【 0 0 2 9 】

しかし、本発明では、触媒被毒物質を吸着するという、上記の担体たる活性な多孔質無機化合物の役割を、脱硝触媒成分を含むハニカム基材も成すことができる。ハニカム型脱硝触媒の比表面積はコーゼライト基材の比表面積の数十倍であり、該触媒は通常、脱硝触媒として使用される押し出し型の触媒のためガスの拡散にも優れている。したがって、触媒被毒物質を含むガスは、ハニカム表層の多孔質無機化合物を含むコート層だけでなく、ハニカム基材にも拡散し、触媒寿命を向上させる。よって、ハニカム型脱硝触媒を基材に用いる特性を生かすため、表層にコートする多孔質無機化合物のコート層は、従来のように  $20 \sim 80 \mu\text{m}$  と厚くするのではなく、 $4 \sim 30 \mu\text{m}$  と薄くする方が好ましい。

40

## 【 0 0 3 0 】

さらに、コート層を薄くすることにより、コート層に担持されている貴金属は、コート層の深層部に存在する貴金属まで十分に利用される。従来のように、 $20 \sim 80 \mu\text{m}$  とコート層が厚い場合は、コート層の深層部に存在する貴金属は、ガスの拡散が速やかに進行しないため、十分に利用されない。後述の比較例 3 がその例である。比較例 3 は、コート層の深層部まで貴金属が存在するため、貴金属の活性が十分に発揮されていない。よって、後述する比較例 2 のように、活性な多孔質無機化合物を基材にウオッシュコート後、その基材を貴金属水溶液に浸漬し、貴金属をコート層の表層に担持する必要があった。

また、コート層を薄くすることにより、ウオッシュコートする回数が減りコストを削減できる。さらに、担体とする多孔質無機化合物の使用量低減にもつながり、その面でもコスト削減を行うことができる。

50

## 【 0 0 3 1 】

本発明に係る排ガス処理用触媒では、貴金属を含んだ多孔質無機化合物層を、基材上に単層としてウオッシュコートしている。単層とすることにより、製造上の負担を大きく低減できるためである。ここでいう単層とは、一種類のスラリーを何回かに分けてウオッシュコートしたコート層のことである。組成の異なる二種類のスラリーをウオッシュコートしたコート層とは異なる。

## 【 0 0 3 2 】

なお、本発明に係る排ガス処理用触媒の製造方法では、得られる触媒に複数の活性金属を担持させることができる。すなわち、活性金属として、一種又は二種以上の貴金属を含ませることができる。そして、これらの金属の一種当たりの担持量を  $0.7 \text{ g/L}$  以下としても十分な効果を発揮させることができる。

10

## 【 0 0 3 3 】

また、上記多孔質無機化合物層は、貴金属と脱硝触媒成分を含んだ多孔質無機化合物層とすることもできる。

この場合、ハニカム状に形成した上記触媒を粉碎し、貴金属を含む活性な多孔質無機化合物と混合してスラリー化、又は脱硝触媒のスラリーと貴金属を含む活性な多孔質無機化合物スラリーを混合した後、多孔質無機化合物上に塗布するようにして、多孔質無機化合物層を基材上に適用することができる。

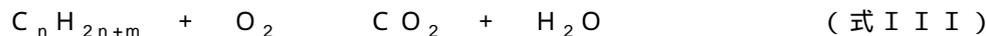
## 【 0 0 3 4 】

なお、脱硝触媒成分を含む基材を調製するには、例えば、メタチタン酸スラリーにアンモニア水を加え、パラタングステン酸アンモンの粉末を所定量加え、混練後乾燥焼成し、触媒粉末を得る。この粉末と必要に応じて成形助剤をニーダーに入れ、適度の水を加えて混練し、押し出し成型し、乾燥後焼成する。このようにして調製した基材は、細孔容積を  $0.25 \sim 0.40 \text{ g/cc}$  とすることが好適である。触媒中への排ガスの拡散をよくして、後述する部分酸化反応を促進するためである。

20

## 【 0 0 3 5 】

本発明に係る排ガス処理用触媒では、以下の反応が進行する。



30

## 【 0 0 3 6 】

式 I は CO の酸化反応、式 II は不飽和炭化水素の酸化反応、式 III は飽和炭化水素の酸化反応、式 IV は不飽和炭化水素の部分酸化反応、式 V は飽和炭化水素の部分酸化反応である。反応式の係数は省略する。

## 【 0 0 3 7 】

式 I 及び式 II で示される酸化反応は、多孔質無機化合物に担持された貴金属上で進行する。貴金属上で、式 I 及び式 II に係る反応は、速やかに進行する。しかし、それに比較して式 III に係る反応は、反応速度が遅い。したがって、揮発性有機化合物を含有する排ガスを処理する場合は、式 III に係る反応の反応速度の向上が課題となる。

40

## 【 0 0 3 8 】

また、式 IV 及び式 V で示される部分酸化反応は、 $\text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{WO}_3$  系等の脱硝触媒上で進行する。よって、本発明に係る触媒上では、式 IV 及び式 V に係る反応が促進され、それにより CO が生成する。前述した通り、CO は貴金属上で速やかに酸化される。したがって、本発明によれば、反応速度が遅い飽和炭化水素の酸化除去は、部分酸化反応を介することで促進できる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 3 9 】

## 実施例 1

50

$TiO_2$   $V_2O_5$   $WO_3$ 系脱硝触媒 ( $TiO_2 : V_2O_5 : WO_3 = 80 : 3 : 8$  (質量比)) を以下のように調製した。

メタチタン酸スラリー ( $TiO_2$  含量 30 質量%) 3600g に  $NH_3$  含量 25% のアンモニア水を加え、pH を 6.5 に調節した。これに、パラタングステン酸アンモンの粉末を  $WO_3$  換算で 8 質量% となるよう加え、2 時間湿式で混練後乾燥し、さらに 550 で 5 時間焼成し、酸化チタンと酸化タングステンからなる粉末を得た。この粉末にメタバナジン酸アンモンの水溶液を  $V_2O_5$  換算で 3 質量% となる様添加し、充分混合した後乾燥し 450 で 4 時間焼成して、酸化チタン [ $TiO_2$ ] 酸化バナジウム [ $V_2O_5$ ] 酸化タングステン [ $WO_3$ ] からなる粉末 (A) を得た。粉末 (A) 1000g にカルボキシメチルセルロース 25g、ポリエチレンオキサイド 12.5g をニーダーに入れ、適度の水を加えて 30 分混練し、 $50\text{ mm}^2$  に押し出し成型し、乾燥後 500 で 5 時間焼成した。

10

【0040】

実施例 2

実施例 1 と同じ触媒を使用した。

【0041】

実施例 3

Pt コロイド溶液の調製：

イオン交換水 1.5 リットルにエタノール 1.5 リットル及びポリビニルアルコール (平均重合度 900 ~ 1100) 32g を加え、混合液 3 リットルを調製した。この混合液を 1 時間沸騰させることにより溶存酸素を除去した。この混合液に、ジニトロジアンミン Pt 0.1 リットルを加え、貴金属含有水溶液 (Pt が 75 mmol) を調製した。これらを約 90 に保持して 5 時間還元処理を行った。溶液が黒色に変色するのを確認後氷冷し、Pt コロイド溶液とした。このときの pH は 1 であった。

20

【0042】

Pt 担持スラリーの調製：

このようにして得られた、貴金属を含むコロイド溶液 8800g を、 $113\text{ m}^2/\text{g}$  の BET 式比表面積を有する、活性な多孔質無機化合物である  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  1500g にスプレードライ法により担持させ、500 で 5 時間焼成し、さらにボールミル粉碎を 1000 rpm で 8 時間行うことでスラリーを得た。

30

【0043】

Pt スラリーの基材への担持：

メタチタン酸スラリー ( $TiO_2$  含量 30 質量%) 3600g に  $NH_3$  含量 25% のアンモニア水を加え、pH を 6.5 に調節した。パラタングステン酸アンモンの粉末を  $WO_3$  換算で 8 質量% となるよう加え、2 時間湿式で混練後乾燥し、さらに 550 で 5 時間焼成し、酸化チタンと酸化タングステンからなる粉末を得た。この粉末にメタバナジン酸アンモンの水溶液を  $V_2O_5$  換算で 3 質量% となる様添加し、充分混合した後乾燥し 450 で 4 時間焼成して、酸化チタン [ $TiO_2$ ] 酸化バナジウム [ $V_2O_5$ ] 酸化タングステン [ $WO_3$ ] からなる粉末 (A) を得た。粉末 (A) 1000g にカルボキシメチルセルロース 25g、ポリエチレンオキサイド 12.5g をニーダーに入れ、適度の水を加えて 30 分混練し、 $50\text{ mm}^2$  に押し出し成型し、乾燥後 500 で 5 時間焼成した。上記によって、脱硝触媒成分を含む基材 (縦 50 mm x 横 50 mm x 高さ 50 mm) を調製した。該基材の細孔容積は、 $0.35\text{ cc/g}$  であった。細孔容積は水銀圧入法で測定した。なお、実施例 3 で使用した脱硝触媒成分を含む基材は、実施例 1 及び 2 で使用した  $TiO_2$   $V_2O_5$   $WO_3$  系触媒と同じものである。

40

【0044】

ハニカム基材を前述のようにして得た Pt 担持スラリーに浸漬させ、ハニカム表面積に対し、Pt /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  を  $8.5 \sim 11.5\text{ g/m}^2$  のコート量 (コート層厚さ 4 ~ 20  $\mu\text{m}$ ) となるようコートした。Pt /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  をコート後の触媒は、110 で乾燥した後 500、5 時間焼成し、得られた触媒を実施例 3 とした。なお、触媒のコート層厚みは、スラリーのコートムラのため 4 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲にある。

50

## 【 0 0 4 5 】

## 実施例 4

Ptコロイド溶液の調製及びPt担持スラリーの調製は、実施例3と同様に実施した。メタチタン酸スラリー（TiO<sub>2</sub>含量30質量%）3600gにNH<sub>3</sub>含量25%のアンモニア水を加え、pHを6.5に調節した。パラタングステン酸アンモンの粉末をWO<sub>3</sub>換算で20質量%となるよう加え、2時間湿式で混練後乾燥し、さらに550℃で5時間焼成し、酸化チタン[TiO<sub>2</sub>] 酸化タングステン[WO<sub>3</sub>]からなる粉末(B)を得た。粉末(B)1000gにカルボキシメチルセルロース25g、ポリエチレンオキサイド12.5gをニーダーに入れ、適度の水を加えて30分混練し、50mm<sup>2</sup>に押し出し成型し、乾燥後500℃で5時間焼成した。上記によって、脱硝触媒成分を含む基材（縦50mm×横50mm×高さ50mm）を調製した。該基材の細孔容積は、0.35cc/gであった。細孔容積は水銀圧入法で測定した。

10

## 【 0 0 4 6 】

上記酸化チタン[TiO<sub>2</sub>] 酸化タングステン[WO<sub>3</sub>]からなるハニカム基材を、実施例3と同様にして得たPtスラリーに浸漬させ、ハニカム表面積に対し、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を8.5~11.5g/m<sup>2</sup>のコート量（コート層厚さ4~20μm）となるようコートした。コート後の触媒は、110℃で乾燥した後500℃5時間焼成し、得られた触媒を実施例4とした。なお、触媒のコート層厚みは、スラリーのコートムラのため4~20μmの範囲にある。

## 【 0 0 4 7 】

## 実施例 5

Ptコロイド溶液の調製は、実施例3と同様に実施した。Ptを含むコロイド溶液8800gを、113m<sup>2</sup>/gのBET式比表面積を有する、活性な多孔質無機化合物であるγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1500gにスプレードライ法により担持させ、500℃5時間焼成し、さらにボールミル粉碎を100rpmで8時間行うことで得られたスラリーと、酸化チタン[TiO<sub>2</sub>] 酸化バナジウム[V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] 酸化タングステン[WO<sub>3</sub>]からなるハニカム型脱硝触媒を破碎し、それを100rpm8時間ボールミル粉碎することで得られたスラリーとを質量比で7:3に混合し、混合スラリーを得る。得られた混合スラリーを、実施例3で記載した酸化チタン[TiO<sub>2</sub>] 酸化バナジウム[V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>] 酸化タングステン[WO<sub>3</sub>]からなるハニカム型脱硝触媒の上に、ハニカム表面積に対し、11.9~16.1g/m<sup>2</sup>のコート量（コート層厚さ6~30μm）となるようコートした。コート後の触媒は、110℃で乾燥した後500℃5時間焼成し、得られた触媒を実施例5とした。

20

30

なお、触媒のコート層厚みは、スラリーのコートムラのため6~30μmの範囲にある。

## 【 0 0 4 8 】

## 実施例 6

Ptコロイド溶液の調製は、実施例3と同様に実施した。Ptを含むコロイド溶液8800gを、113m<sup>2</sup>/gのBET式比表面積を有する、活性な多孔質無機化合物であるγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1500gにスプレードライ法により担持させ、500℃5時間焼成し、さらにボールミル粉碎を100rpmで8時間行うことで得られたスラリーと、酸化チタン[TiO<sub>2</sub>] 酸化タングステン[WO<sub>3</sub>]からなるハニカム型脱硝触媒を破碎し、それを100rpm8時間ボールミル粉碎することで得られたスラリーとを質量比で7:3に混合し、混合スラリーを得る。得られた混合スラリーを、酸化チタン[TiO<sub>2</sub>] 酸化タングステン[WO<sub>3</sub>]からなるハニカム型脱硝触媒の上に、ハニカム表面積に対し、11.9~16.1g/m<sup>2</sup>のコート量（コート層厚さ6~30μm）となるようコートした。コート後の触媒は、110℃で乾燥した後500℃5時間焼成し、得られた触媒を実施例6とした。

40

なお、触媒のコート層厚みは、スラリーのコートムラのため6~30μmの範囲にある。

50

## 【0049】

## 比較例1

比較例1では、CO・VOC除去触媒として市販のEngelhard社製波型メタルハニカム触媒を用いた。

## 【0050】

## 比較例2

金属コロイド溶液の調製：

Ptコロイド溶液の調製は、実施例3と同様に実施した。

Ptコロイドの基材への担持：

上記で調製したPtコロイド水溶液をイオン交換水で希釈して、全重量に対して、前記Ptコロイド0.07wt.%を含む水溶液4000ccを調製し、活性な多孔質無機化合物である $113\text{ m}^2/\text{g}$ のBET式比表面積を有する $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を $42.5\sim 57.5\text{ g}/\text{m}^2$ コートしたコーゼライトハニカム基材(縦50mm×横50mm×高さ50mm)を30分浸漬させ、所定量のPtを担持した。この際、水溶液全重量に対するポリビニルアルコールの重量比率は、0.16wt.%であった。このときのpHは2.6であった。担持後の触媒は、110℃で乾燥した後500℃で5時間焼成し、得られた触媒を比較例2とした。目視観察状況は、均一に黒く着色している。

10

## 【0051】

## 比較例3

Ptコロイド溶液の調製は、実施例3と同様に実施した。

Ptを含むコロイド溶液8800gを、 $113\text{ m}^2/\text{g}$ のBET式比表面積を有する、活性な多孔質無機化合物である $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  1500gにスプレードライ法により担持させ、500℃で5時間焼成し、スラリーを得た。得られたスラリーを、コーゼライトハニカムの上に、ハニカム表面積に対し、 $42.5\sim 57.5\text{ g}/\text{m}^2$ のコート量(コート層厚さ20~80 $\mu\text{m}$ )となるようコートした。コート後の触媒は、110℃で乾燥した後500℃で5時間焼成し、得られた触媒を比較例2とした。

20

## 【0052】

なお、触媒のコート層厚みは、スラリーのコートムラのため20~80 $\mu\text{m}$ の範囲にある。

## 【0053】

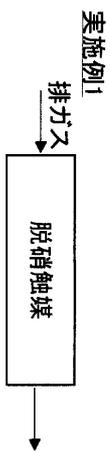
実施例1の脱硝触媒によるVOCの酸化反応試験は、ガス流れ上流と、脱硝触媒の直後の下記炭化水素濃度を、島津製作所社製ガスクロマトグラフ-FID型)で分析することで試験した。結果を表1に示す。本発明に係る実施例1では、脱硝触媒で飽和炭化水素を部分酸化できた。

30

## 【0054】

【表 1】

脱硝触媒 (質量%)	温度 (°C)	脱硝触媒入口濃度(ppm)					脱硝触媒出口濃度(ppm)					反応率(%)				
		CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
実施例1 TiO <sub>2</sub> (80) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3) WO <sub>3</sub> (8)	400	9400	8450	650	260	190	10860	8380	530	90	30	-	0.8	18.5	65.4	84.2
	350	9400	8450	650	260	190	10490	8450	570	150	40	-	0.0	12.3	42.3	78.9
	300	9400	8450	650	260	190	10160	8450	600	200	70	-	0.0	7.7	23.1	63.2
	250	9400	8450	650	260	190	9830	8450	620	230	120	-	0.0	4.6	11.5	36.8
	200	9400	8450	650	260	190	9560	8450	640	240	170	-	0.0	1.5	7.7	10.5



【 0 0 5 5 】

灯油燃烧排ガス：

線流速 2.0 Nm / s

CO : 9400 ppm

CH<sub>4</sub> : 8450 ppm

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : 650 ppm

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : 260 ppm

C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> : 190 ppm

O<sub>2</sub> : 10%、

NO<sub>x</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>：成り行き

脱硝触媒の空間速度[GHSV]：7,500 h<sup>-1</sup>

運転温度200、250、300、350、400

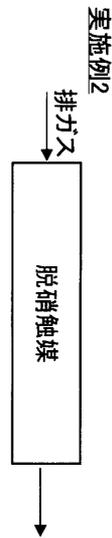
【0056】

実施例2の脱硝触媒によるVOCの酸化反応試験は、ガス流れ上流と、脱硝触媒の直後の下記炭化水素濃度を、島津製作所社製ガスクロマトグラフ-FID型)で分析することで試験した。結果を表2に示す。本発明に係る実施例では、脱硝触媒で環状の炭化水素を部分酸化できた。

【0057】

【表2】

10



実施例2	脱硝触媒 (質量%)	温度 (°C)	排ガス処理触媒入 口濃度(ppm)			排ガス処理触媒出 口濃度(ppm)			反応率(%)		
			C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CO
TiO <sub>2</sub> (80) V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3) WO <sub>3</sub> (8)		300	300	700	0	2.6	2.6	3080	99.1	99.6	-

20

30

40

【0058】

灯油燃焼排ガス：

線流速 2.0 Nm / s

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>：300 ppm

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>（シクロヘキサン）：700 ppm

O<sub>2</sub>：5%

NO<sub>x</sub>：1500 ppm

NH<sub>3</sub>：1380 ppm

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>：成り行き、

脱硝触媒の空間速度[GHSV]：2,800 h<sup>-1</sup>

50

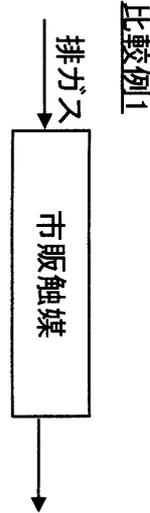
運転温度 300

【0059】

比較例1のCO・VOC除去触媒について、ガス流れ上流と、CO・VOC除去触媒の直後の各ガス濃度を分析計(島津製作所社製ガスクロマトグラフ-FID型)で計測し、反応率評価試験を以下の初期条件で行った。本発明に係る実施例では、市販の酸化触媒では飽和炭化水素を400で10%しか除去できないことが分かった。結果を表3に示す。

【0060】

【表3】



比較例1	市販触媒	CO・VOC 除去触媒	温度 (°C)	400	反応率(%)				
					CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
					99.9	-	-	10	-

10

20

30

【0061】

灯油燃焼排ガス

線流速 : 2.5 Nm / s

CO : 63 ppm

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : 13 ppm

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 13 ppm

NO<sub>x</sub> : 63 ppm

O<sub>2</sub> : 15%

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> : 成り行き

CO・VOC除去触媒の空間速度[GHSV] : 59,000 h<sup>-1</sup>

運転温度 : 400

40

【0062】

反応率評価条件 :

調製した実施例3~6及び比較例2~3について反応率評価試験を以下の条件で行った。反応率評価試験は、各々の実施例の触媒より評価用触媒を切り出して実施した。結果は、表4に示すとおりである。本発明に係る実施例では、飽和炭化水素の反応率が16%か

50

ら 28%に向上した。  
【 0 0 6 3 】

【表 4】

実施例	基材	基材中の脱硝促進成分 (wt.%)	担体 (多孔質無機酸化物)	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	担体コート量 (m <sup>2</sup> /g)	担体または担体と脱硝促進成分のコート層厚さ (μm)	活性成分			コートを脱硝中の脱硝促進成分 (wt.%)	製造工程順序				400°Cに於ける各反応率(%)		
							種	量 (g/L)	サイズ (nm)		Pt担持 (アトモ%)	担体と部分酸化促進成分との混合	ラオツェコート	Pt担持 (含浸)	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
実施例 3	TiO <sub>2</sub> 系ソリッド ハニカム	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3) WO <sub>3</sub> (8)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	8.5~11.5	4~20	Pt	0.39~0.53	11	-	1	2	3		99.9	98.9	28.4
実施例 4	TiO <sub>2</sub> 系ソリッド ハニカム	WO <sub>3</sub> (20)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	8.5~11.5	4~20	Pt	0.39~0.53	11	-	1	2	3		99.9	98.9	28.4
実施例 5	TiO <sub>2</sub> 系ソリッド ハニカム	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3) WO <sub>3</sub> (8)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	11.9~16.1	6~30	Pt	0.39~0.53	11	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0.9) WO <sub>3</sub> (2.4)	1	2	3		99.9	99.2	28.4
実施例 6	TiO <sub>2</sub> 系ソリッド ハニカム	WO <sub>3</sub> (20)	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	11.9~16.1	6~30	Pt	0.39~0.53	11	WO <sub>3</sub> (6)	1	2	3		99.9	99.1	28.2
比較例 2	コーゼエライト ハニカム	-	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	42.5~57.5	30~80	Pt	0.43~0.58	11	-			1	2	100	99	16.1
比較例 3	コーゼエライト ハニカム	-	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113	42.5~57.5	30~80	Pt	0.43~0.58	11	-	1		2		98	70	4

10

20

30

40

50

灯油燃焼排ガス

CO : 63 ppm

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> : 13 ppm

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : 13 ppm

NO<sub>x</sub> : 63 ppm

O<sub>2</sub> : 15 %、

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> : 成り行き、

GHSV : 59,000 h<sup>-1</sup>

線流速 2.5 Nm / s

触媒層温度 : 400

10

【0065】

なお、ガスの反応率は下記式にて表される。

- ・ COの反応率(%) = (1 - 出口CO濃度 / 入口CO濃度) × 100
- ・ C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の反応率(%) = (1 - 出口C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度 / 入口C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>濃度) × 100
- ・ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の反応率(%) = (1 - 出口C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>濃度 / 入口C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>濃度) × 100

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明に係る排ガス処理用触媒及び該触媒の製造方法によって得られる排ガス処理用触媒は、各種産業機器、例えば、自動車用エンジン、ガスエンジン、航空機用、発電用ガスタービン、化学プラント、各種工場等から排出される排ガスに用いることができる。

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 米村 将直  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
- (72)発明者 尾林 良昭  
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱重工業株式会社 広島研究所内
- (72)発明者 中村 仁士  
長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内
- (72)発明者 小柳 俊雄  
長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開平03-221147(JP,A)  
特開2001-149758(JP,A)  
特開2003-175317(JP,A)  
特開2005-081183(JP,A)  
特開平08-052362(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74  
B01D 53/94