

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3803851号
(P3803851)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/34 (2006.01)	BO1J 23/34 A
BO1J 23/22 (2006.01)	BO1J 23/22 A
BO1D 53/06 (2006.01)	BO1D 53/36 Z A B G

請求項の数 6 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平11-204855 (22) 出願日 平成11年7月19日(1999.7.19) (65) 公開番号 特開2001-29786(P2001-29786A) (43) 公開日 平成13年2月6日(2001.2.6) 審査請求日 平成15年4月4日(2003.4.4)</p>	<p>(73) 特許権者 000005119 日立造船株式会社 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8 9号 (74) 代理人 100060874 弁理士 岸本 瑛之助 (74) 代理人 100024418 弁理士 岸本 守一 (74) 代理人 100079038 弁理士 渡邊 彰 (74) 代理人 100083149 弁理士 日比 紀彦 (74) 代理人 100069338 弁理士 清末 康子</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイオキシン類酸化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アナターゼチタニアにマンガン化合物を含浸させ、該チタニアを焼成することによって得られた表面改質チタニア担体に、バナジウム酸化物を吸着担持させたことを特徴とするダイオキシン類酸化触媒。

【請求項2】

アナターゼチタニアに珪素化合物を含浸させ、該チタニアを焼成することによって得られた表面改質チタニア担体に、バナジウム酸化物を吸着担持させたことを特徴とするダイオキシン類酸化触媒。

【請求項3】

表面改質チタニア担体が、アナターゼチタニアをマンガンの有機酸塩または無機酸塩の水溶液に所要時間浸漬しておき、ついで乾燥・焼成することにより得られたものである請求項1記載のダイオキシン類酸化触媒。

【請求項4】

表面改質チタニア担体が、乾燥アナターゼチタニアを有機シリカ化合物の有機溶媒希釈液に浸漬して細孔内に含浸させ、ついで有機溶媒を蒸発させた後、チタニア含有担体を水に浸漬して細孔内の有機シリカ化合物を加水分解させてから同担体を乾燥・焼成することにより得られたものである請求項2記載のダイオキシン類酸化触媒。

【請求項5】

担体をメタバナジン酸アンモンの水溶液に浸漬し、乾燥・焼成してバナジウム酸化物を

吸着担持させた請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のダイオキシン類酸化触媒。

【請求項 6】

アナターゼチタニアが、同チタニアの水性ゾル溶液にセラミクス繊維からなるプレフォーム体を浸漬し、繊維間マトリックスにゾルを保持させた状態でプレフォーム体を乾燥したものである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のダイオキシン類酸化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、都市ごみおよび産業廃棄物のごみ焼却炉で発生する燃焼排ガス中に含まれるダイオキシン類を酸化分解するための触媒に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

ゴミ焼却炉排ガス中のダイオキシン類の分解は、一般に、ダイオキシン類を共存する酸素で酸化し、無害な二酸化炭素、炭化水素、塩素ガスなどに変性することで行われている。ダイオキシン類の酸化には触媒が使用されるが、その触媒は200 前後の低温で有効に機能し、微量共存する塩化水素、SO_x、NO_xなどに被毒されないことが必要条件である。

【0003】

アナターゼチタニアにバナジウム酸化物ならびにタングステン酸化物を必須成分として担持させた触媒が上記条件を満たすものとして知られている（特許第2633316号公報参照）。

20

【0004】

しかし、タングステン酸化物はチタニア、バナジウム酸化物と比較して高価な物質であり、触媒調製法、工程管理法なども複雑になることから、バナジウム酸化物/チタニアの2成分系の触媒開発が望まれているが、従来、タングステン酸化物の添加なしには十分な触媒性能を発揮できないとされていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記実状に鑑み、タングステン酸化物の添加なしでも高い触媒活性を発揮させることができるダイオキシン類酸化触媒を提供することを目的とする。

30

【0007】

【課題を解決するための手段】

本明細書において、吸着担持とは金属溶液に担体を所要時間浸漬しておき、金属を担体に吸着させる手法をいう。浸漬時間は金属濃度、溶液温度などの条件にも依り、通常は1時間~数10時間の範囲で選択される。

【0008】

タングステン酸化物の添加なしに高いダイオキシン類酸化活性を発揮させるには、チタニア結晶表面に担持されるバナジウム酸化物を高度に分散させる必要がある。同時に、バナジウム酸化物を担体上の固体酸性点との強い相互作用下に置き、結晶表面酸素としてO⁻を多量に保有させることが望まれる。

40

【0009】

即ち、チタニア結晶の表面に多数散在する酸性点にバナジウム化合物を吸着させ、これを400 ~ 300 の比較的低温で焼成することにより、バナジウム酸化物を高度に分散した状態で担体に担持させる。こうして得られたアナターゼチタニア触媒は高いダイオキシン類酸化活性を発揮する。

【0010】

高活性の発現は、バナジウムの高分散に依る接ガス面積の増大と、直下にある酸性点との強い相互作用に依ると考えられる。また、触媒細孔内で、バナジウム酸化物は数分子層以下の厚さで細孔壁に密着しており、担持されたバナジウム酸化物による細孔の閉塞がなくダイオキシン類は細孔深部まで容易に拡散できるので、触媒全体が有効に機能しうることも

50

、高活性発現の理由である。

【0011】

上記現象は、担体表面の固体酸酸性点の量および酸強度を増加させればより高いダイオキシン類の酸化活性が発現することを示唆する。発明者等はこの示唆に従って、アナターゼチタニア結晶の表面をマンガン酸化物または珪素酸化物との複合酸化物とすることにより得られる表面改質チタニア担体にバナジウム酸化物を吸着担持することにより、更に高いダイオキシン類の酸化活性を有する触媒を開発した。

【0012】

本発明による第1のダイオキシン類酸化触媒は、アナターゼチタニアにマンガン化合物を含浸させ、該チタニアを焼成することによって得られた表面改質チタニア担体に、バナジウム酸化物を吸着担持させた触媒である。

10

【0013】

本発明による第2のダイオキシン類酸化触媒は、アナターゼチタニアに珪素化合物を含浸させ、該チタニアを焼成することによって得られた表面改質チタニア担体に、バナジウム酸化物を吸着担持させた触媒である。

【0014】

第1のダイオキシン類酸化触媒において、表面改質チタニア担体は、好ましくは、アナターゼチタニアをマンガンの有機酸塩または無機酸塩の水溶液に浸漬し、ついで乾燥・焼成することにより得られたものである。マンガンの有機酸塩としては酢酸マンガンが例示され、無機酸塩としては塩化マンガン、硝酸マンガンが例示される。

20

【0015】

第2のダイオキシン類酸化触媒において、表面改質チタニア担体は、好ましくは、乾燥アナターゼチタニアを有機シリカ化合物の有機溶媒希釈液に浸漬して細孔内に含浸させ、ついで有機溶媒を蒸発させた後、チタニア含有担体を水に浸漬して細孔内の有機シリカ化合物を加水分解させてから同担体を乾燥・焼成することにより得られたものである。有機溶媒も乾燥したものをを用いる。有機溶媒は特に限定されないがアルコール類がよく用いられる。

【0016】

担体にバナジウム酸化物を吸着担持させるには、担体をメタバナジン酸アンモンの水溶液に所要時間浸漬しておき、ついで乾燥・焼成する。

30

【0017】

アナターゼチタニアは、同チタニアの水性ゾル溶液にセラミクス繊維からなるシート状、ペーパー状などのプレフォーム体を浸漬し、繊維間マトリックスにゾルを保持させた状態でプレフォーム体を乾燥したものであってもよい。

【0018】

【発明の実施の形態】

参考製造例1

(1) 固形分濃度35wt%のチタニアゾル(石原産業社製「CSNゾル」)にセラミクス繊維からなるシート状のプレフォーム体(日本無機社製「MCS025」、厚さ:0.3mm)を浸漬し、液から取り出した後120℃で乾燥し、平板状の担体(これをT担体と呼ぶ)を得た。

40

【0019】

T担体は、チタニアを146g/m²(坪量)保持し、チタニアの比表面積365m²/gを有するものであった。また、この状態ではチタニアはX線回折計測で明確なアナターゼ結晶型を示さなかった。窒素吸着法で計測したT担体の細孔分布は半径3nm以下にピークが認められるものであった。

【0020】

(2) T担体を空气中450℃で2時間焼成した。焼成後のチタニアは明確なアナターゼ結晶型を示し、比表面積は116m²/gに低下した。細孔分布は半径8~10nmにピークが認められるものに変化した。

50

【0021】

(3) 焼成後のT担体 100 cm^2 (坪量) を、バナジウムが 1 g / リットル含まれるように調製したメタバナジン酸アンモン水溶液 0.4 リットルに 9 時間浸漬しておき、その後 120 で乾燥し、空気気流中 350 で 2 時間焼成した。こうしてダイオキシン類酸化触媒 A を得た。

【0022】

触媒 A の $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ 重量比は $0.028 \sim 0.036$ であった。

【0023】

この触媒の比表面積はチタニア 1 g 当たり 106 m^2 であり、細孔分布も殆どバナジウム担持前から変化せず、バナジウム担持による細孔の閉塞などは殆どないと考えられる。 10

【0024】

また、メタバナジン酸アンモン水溶液として 0.01 mol / リットル、 0.02 mol / リットルおよび 0.04 mol / リットルの各濃度のものを用いた点を除いて、上記と同様の操作を行い、V 吸着量を異にするダイオキシン類酸化触媒 A - 1、A - 2 および A - 3 を得た。

【0025】

製造例 1

(1) 参考製造例 1 の工程 (1) で得られた T 担体を 1 mol / リットルの硝酸マンガ水溶液に 30 分浸漬し、液から取り出した後 120 で 2 時間乾燥した。

【0026】

(2) このマンガ含有チタニア担体を空気気流中 450 で 3 時間焼成し、平板状の担体 (これを M T 担体と呼ぶ) を得た。 20

【0027】

M T 担体は、比表面積が $95 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、細孔分布は T 担体とほぼ同様のものであった。また、この担体の $\text{MnO}_2 / \text{TiO}_2$ は $0.04 \sim 0.05$ であった。

【0028】

(3) 焼成後の M T 担体 100 cm^2 (坪量) に参考製造例 1 の工程 (3) と同様の方法でバナジウム酸化物を吸着担持させ、ダイオキシン類酸化触媒 B を得た。

【0029】

触媒 B の $\text{V}_2\text{O}_5 / \text{TiO}_2$ 重量比は $0.060 \sim 0.095$ であった。 30

【0030】

この触媒の比表面積はチタニア 1 g 当たり 91 m^2 であり、細孔分布も殆どバナジウム担持前から変化せず、バナジウム担持による細孔の閉塞などは殆どないと考えられる。

【0031】

また、硝酸マンガ水溶液として 0.5 mol / リットル、 0.1 mol / リットルおよび 2.0 mol / リットルの各濃度のものを用いた点を除いて、上記と同様の操作を行い、Mn 含量を異にするダイオキシン類酸化触媒 B - 1、B - 2 および B - 3 を得た。

【0032】

製造例 2

(1) 参考製造例 1 の工程 (1) で得られた T 担体を 120 で乾燥し、シリカゲルデシケーター中で冷却し、乾燥 T 担体を得た。 40

【0033】

(2) ゼオライト充填層を通過させ乾燥させたイソプロピルアルコールに、4 - イソプロピルシリケートを加え、 $60 \text{ vol} \%$ の希釈液を調製した。

【0034】

(3) この液に乾燥 T 担体を 30 分浸漬した。浸漬中に気相から湿分が液に溶解しないよう、浸漬容器を塩化ビニリデンフィルムで密閉しておいた。T 担体を液から引き上げ、そのまま大気中に 16 時間放置した。

【0035】

(4) その後の担体を純水中に 10 分間浸漬した。担体を液から引き上げ、 120 で乾 50

燥し空気気流中450 で3時間焼成し、平板状の担体(これをST担体と呼ぶ)を得た。ST担体は126 m² / gの比表面積を有し、細孔分布には、SiO₂に由来する小径の細孔は認められず、焼成後のT担体とほぼ同様のものではあった。

【0036】

この担体のSiO₂ / TiO₂ 重量比は0.025 ~ 0.038であった。

【0037】

(5) 焼成後のST担体100 cm² (坪量)に参考製造例1の工程(3)と同様の方法でバナジウム酸化物を吸着担持させ、ダイオキシン類酸化触媒Cを得た。

【0038】

触媒CのV₂O₅ / TiO₂ 重量比は0.045 ~ 0.070であった。

10

【0039】

この触媒の比表面積はチタニア1g当たり120 m²であり、細孔分布も殆どバナジウム担持前から変化せず、バナジウム担持による細孔の閉塞などは殆どないと考えられる。

【0040】

また、4-イソプロピルシリケート希釈液として30 vol%、60 vol%および100 vol%の各濃度のものを用いた点を除いて、上記と同様の操作を行い、Si含量を異にするダイオキシン類酸化触媒B-1、B-2およびB-3を得た。

【0041】

比較製造例1

(1) T担体を空气中450 で2時間焼成した。焼成後のチタニアは明確なアナターゼ結晶型を示し、比表面積は116 m² / gに低下した。

20

【0042】

細孔分布は半径8 ~ 10 nmにピークが認められるものに変化した。

【0043】

(2) 1 mol / リットルの稼酸水溶液0.4リットルにメタバナジン酸アンモン9.4gを溶解し、バナジウムが10g / リットル含まれる浸漬液を調製した。

【0044】

この液に焼成後のT担体100 cm² (坪量)を6時間浸漬しておき、その後150 乾燥し、空気気流中350 で2時間焼成してダイオキシン類酸化触媒Dを得た。

【0045】

触媒DのV₂O₅ / TiO₂ 重量比は0.15 ~ 0.18であった。

30

【0046】

この触媒の比表面積はチタニア1g当たり77 m²であり、細孔分布は焼成後T担体と比べ、細孔半径5 nm前後が増加しており、バナジウム担持による細孔の閉塞、それによるインクボトルの形成が認められた。

【0047】

使用例1

(1)参考製造例1および製造例1 ~ 2および比較製造例1で得られた各ダイオキシン類分解触媒について、下記条件で分解率を計測した。

【0048】

40

試験用反応ガス組成

	4塩化ダイオキシン	100 ng/Nm ³ Dry
	O ₂	10% Dry
	CO ₂	10% Dry
	H ₂ O	20% Wet
	N ₂	残部
反応条件	温度	180~250℃
	AV	7.1 m/h

10

ここで、AV：ガス流量 (m³ / h) / 触媒幾何表面積 (m²)

測定結果を表1にまとめて示す。

【0049】

【表1】

触媒仕様およびダイオキシン類分散性能

触媒No	V液 mol/l	Mn液	Si液 Vol %	Mn/Ti	Si/Ti	V/Ti	SA m ² /gTiO ₂	ダイオキシン類分解率 (%)			
								150℃	180℃	210℃	250℃
A-1	0.01	-	-	-	-	0.018	111	52.4	75.2	86.1	94.5
2	0.02	-	-	-	-	0.025	106	65.0	85.6	93.0	95.9
3	0.04	-	-	-	-	0.032	95	64.3	86.0	94.2	95.9
B-1	0.02	0.5	-	0.028	-	0.039	92	66.0	89.2	96.8	98.1
2	0.02	1.0	-	0.044	-	0.055	91	66.9	90.1	98.7	99.5
3	0.02	0.2	-	0.085	-	0.060	87	67.5	90.8	98.1	99.5
C-1	0.02	-	30	-	0.019	0.028	115	65.2	86.3	93.3	95.8
2	0.02	-	60	-	0.043	0.039	120	66.0	86.0	95.5	97.6
3	0.02	-	100	-	0.075	0.055	138	64.2	87.3	96.7	99.0
D	0.196	-	-	-	-	0.117	77	32.1	70.2	83.0	92.0

【0052】

表1から判るように、触媒B-1、B-2、B-3、C-1、C-2およびC-3では、チタニア表面をマンガン酸化物または珪素酸化物との複合酸化物とし、表面酸性点の強

度、点数を向上させると、バナジウム酸化物の吸着量が増加し、それに比例してダイオキシン類の酸化活性が上昇した。

【0053】

上記のような処理を行うと、バナジウム酸化物吸着量表面酸性点の上限は、 V/Ti (原子比) で0.06前後であるらしく、 Mn 、 Si 等の担持量を増加させてもバナジウムの吸着担持量は増加せず、ダイオキシン類の酸化活性もそれ以上には向上しない。

【0054】

触媒C-1、C-2およびC-3の比表面積(SA)は、高い比表面積を有する SiO_2 の影響で、 Si 分の増加に従って増加する傾向にある。ただし、比表面積の増加はダイオキシン類酸化活性には殆ど寄与しない。

【0055】

【発明の効果】

以上の次第で、本発明によれば、タングステン酸化物の添加なしでも高い触媒活性を発揮させることができるダイオキシン類酸化触媒を提供することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 市来 正義
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 古林 通孝
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特開平05-138150(JP,A)
特開平07-144117(JP,A)
特開平09-220466(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00~38/74
B01D 53/86、94