(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 3 月 19 日(19.03.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/037536 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073516

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 5 日(05.09.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-187107 2013 年 9 月 10 日(10.09.2013) JP

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平　健治(TAIRA, Kenji); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号　新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 亀谷　美明, 外(KAMEYA, Yoshiaki et al.); 〒1600004 東京都新宿区四谷３－１－３　第一冨澤ビル　はづき国際特許事務所　四谷オフィス Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

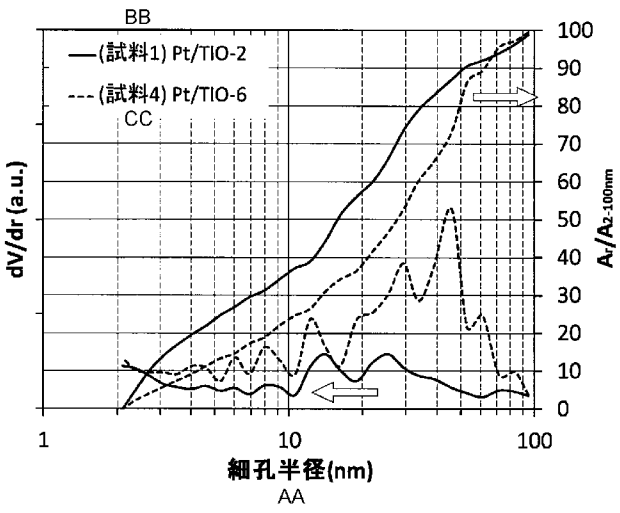
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/037536 A1

(54) **Title**: OXIDATION CATALYST, EXHAUST GAS TREATMENT DEVICE, REGENERATIVE COMBUSTION BURNER, METHOD FOR OXIDIZING COMBUSTIBLE COMPONENTS CONTAINED IN GAS, AND METHOD FOR REMOVING NITROGEN OXIDE CONTAINED IN GAS

(54) 発明の名称 : 酸化触媒、排ガス処理装置、蓄熱燃焼バーナー、ガス中の可燃成分を酸化する方法及びガス中の窒素酸化物の除去方法



AA Micropore radius (nm)
BB Sample 1
CC Sample 4

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide an oxidation catalyst which can efficiently oxidize, with a reduction in the amount of an active species metal supported, environmental pollutants at a space velocity higher than a conventional space velocity at a low temperature in a gas that is to be treated and that contains a catalyst-poisoning substance such as sulfur oxide or water vapor. This oxidation catalyst comprises at least one transition element which is selected from the group consisting of platinum, palladium and rhodium and which is supported on a carrier, wherein the surface area of micropores of 10nm or more in radius accounts for more than 49% of the total surface area of micropores of 2 to 100nm in radius.

(57) 要約: 本発明の目的・課題は、金属活性種の担持量を抑制しつつ、硫黄酸化物や水蒸気等の触媒被毒物質を含む被処理ガス中において、従来よりも高い空間速度でかつ低温で環境汚染物質を効率的に酸化することが可能な酸化触媒を提供することである。 そして、本発明に係る酸化触媒は、担体に、白金、パラジウム、ロジウムからなる群から選ばれる遷移元素のうち少なくとも１種が担持されており、当該酸化触媒における細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔の表面積の割合が４９％超である。

明　細　書

発明の名称 ：

酸化触媒、排ガス処理装置、蓄熱燃焼バーナー、ガス中の可燃成分を酸化する方法及びガス中の窒素酸化物の除去方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガス中の可燃成分を酸化させる酸化触媒、ガス中の可燃成分の酸化時に発生する熱を利用する排ガス処理装置、蓄熱燃焼バーナー、ガス中の可燃成分を酸化する方法、及び窒素酸化物の除去方法に関し、特に、触媒の被毒物質となりうる水蒸気と硫黄酸化物とを含むガスに対する、酸化触媒、排ガス処理装置、蓄熱燃焼バーナー、ガス中の可燃成分を酸化する方法及びガス中の窒素酸化物の除去方法に関する。

背景技術

[0002] 環境意識の高まりをうけ、排ガス中に含まれる一酸化炭素や、メタンを除去することにより、環境負荷を低減するプロセスの開発が進められている。排ガス中には、一酸化炭素及びメタンは燃焼下限未満の濃度しか含まれておらず、酸素を含む条件においても一酸化炭素及びメタンを燃焼除去することは困難である。すなわち、一酸化炭素及びメタンは、排ガスに含まれる未燃成分であると言える。そこで、酸化触媒を用いてこれらの未燃成分を触媒燃焼することにより、一酸化炭素及びメタンは、効率的に二酸化炭素及び水蒸気に変換されて、排ガス中から除去される。近年では、触媒燃焼にて発生した熱を回収することによって、プロセスの熱効率を高める手法が検討されており、バーナーや排ガス処理プロセスの効率化を図る手法も報告されている（例えば、下記の特許文献１及び特許文献２を参照。）。排ガス中の未燃成分に対して触媒燃焼技術を適用することで、環境負荷低減のみならず低コスト化が達成できる可能性がある。

[0003] 排水中に含まれる有機物を分解除去する場合には、微生物を用いた生物学的処理法が利用される場合が多いが、酸化触媒を用いて処理を行う手法も報

告されている（例えば、下記の特許文献３を参照。）。しかしながら、酸化触媒を利用した排水処理プロセスでは、液体状の水を処理対象とする都合から、プロセスで到達する最高温度が高々２３０℃未満であり、反応中に生じる触媒担体の熱的変化は小さい。更に、液体状の水は比熱及び密度が大きく、処理空間速度が小さいことから、触媒反応部の温度が設定温度よりも高くなることも考えにくい。こうした事情から、排水処理プロセスと排ガス処理プロセスとでは、異なる触媒が利用される。例えば、排水処理用の触媒は、製造時に５００℃以上の高い温度での処理を経ていない場合が多く、排ガス中未燃成分の燃焼に利用した場合には反応中に触媒の性状が変化し、強度の低下や触媒活性の低下が生じる恐れがある。この為、排水処理用の触媒をそのまま排ガス中の未燃成分を処理するプロセスに適用することは、困難である。その他のプロセスで利用される触媒についても、対象とする反応やプロセス条件に応じて利用可能な触媒は異なっており、これらの触媒をそのまま排ガス中未燃成分の酸化燃焼に適用することは困難である。

[0004] ガス中に含まれる微量の可燃性成分を燃焼させる際には、貴金属を活性種に含む酸化触媒を利用することが一般的であり、各種担体の上に担持された貴金属微粒子の表面で反応が進行することが知られている。ここで、焼結炉排ガスに代表される工場排ガスや、脱硫不十分な燃料を用いた自動車・船舶の排ガス中には、硫黄酸化物に代表される多量の触媒被毒物質が含まれている。貴金属粒子がかかる触媒被毒物質によって被覆されること等が原因となって、酸化触媒が急速に劣化したり、活性が低減したりする。かかる問題に対応するために、反応温度を上昇させる、担持させる貴金属の量を増大させる、等といった対応を行うことが一般的である。焼結炉排ガスに関する、一酸化炭素の燃焼熱を利用した脱硝プロセス開発においても、同様の対策が取られている（例えば、下記の特許文献４を参照。）。

[0005] こうした事情から、硫黄酸化物を含む被処理ガス中で利用する酸化触媒については、一定以上の表面積を持つ担体を利用して１質量％以上の貴金属を担持させたり、空間速度（単位容積を１時間当たりに通過する標準状態換算

の原料容積である。）を５００００以下に低減したりすることで対応することが、一般的である。貴金属担持量を増大し過ぎると二酸化硫黄の三酸化硫黄への酸化が増大するが、異種元素を添加することによって、かかる二酸化硫黄の酸化を抑制する試みも多数行われている（例えば、下記の特許文献５～特許文献７を参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００１－３３６７３３号公報

特許文献2：特開平５－１１５７５０号公報

特許文献3：特開２００２－７９０９２号公報

特許文献4：特開昭６１－１６１１４３号公報

特許文献5：特許第４５０８６９３号

特許文献6：特開２０００－３００９６１号公報

特許文献7：特公昭５５－３５１７８号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Ａ．Ｌｕｅｎｇｎａｒｕｅｍｉｔｃｈａｉ，Ｍ．Ｎｉｍｓｕｋ，Ｐ．Ｎａｋｎａｍ，Ｓ．Ｗｏｎｇｋａｓｅｍｊｉｔ，Ｓ．Ｏｓｕｗａｎ，“Ａ ｃｏｍｐａｒａｔｉｖｅ ｓｔｕｄｙ ｏｆ ｓｙｎｔｈｅｓｉｚｅｄ ａｎｄ ｃｏｍｍｅｒｃｉａｌ Ａ－ｔｙｐｅ ｚｅｏｌｉｔｅ ｓｕｐｐｏｒｔｅｄ Ｐｔ ｃａｔａｌｙｓｔｓ ｆｏｒ ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ ＣＯ ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｉｎ Ｈ2－ｒｉｃｈ ｓｔｒｅａｍ”，Ｉｎｔ．Ｊ．Ｈｙｄｒｏｇｅｎ Ｅｎｅｒｇｙ，３３２０６－２１３（２００８）

非特許文献2：米田幸夫編、「触媒工学講座／触媒学会編；４」、地人書館、１９６４年

非特許文献3：岩本正和監修、「触媒調製ハンドブック」第８編、ＮＴＳ、２０１１

非特許文献4：菊地英一・多田旭男・服部英・瀬川幸一・射水雄三、「新しい

触媒化学」、三共出版、１９９７年

非特許文献5：ＮＩＳＴ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ＷｅｂＢｏｏｋ“ＮＩＳＴ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ Ｄａｔａｂａｓｅ Ｎｕｍｂｅｒ ６９”（ｈｔｔｐ：／／ｗｅｂｂｏｏｋ．ｎｉｓｔ．ｇｏｖ／ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ／）

非特許文献6：Ｅ．Ｘｕｅ、Ｋ．Ｓｅｓｈａｎ、Ｊ．Ｒ．Ｈ．Ｒｏｓｓ、“Ｒｏｌｅｓ ｏｆ ｓｕｐｐｏｒｔｓ，Ｐｔ ｌｏａｄｉｎｇ ａｎｄ Ｐｔ ｄｉｓｐｅｒｓｉｏｎ ｉｎ ｔｈｅ ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｏｆ ＮＯ ｔｏ ＮＯ２ ａｎｄ ｏｆ ＳＯ２ ｔｏ ＳＯ３”、Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｂ：Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ、１１（１９９６）６５－７９

非特許文献7：Ｈ．Ｃ．Ｙａｏ，Ｍ．Ｓｉｅｇ，Ｈ．Ｋ．Ｐｌｕｍｍｅｒ Ｊｒ．、“Ｓｕｒｆａｃｅ ｉｎｔｅｒａｃｔｉｏｎｓ ｉｎ ｔｈｅ Ｐｔ／γ－Ａｌ２Ｏ３ ｓｙｓｔｅｍ”、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ、５９（３）３６５－３７４（１９７９）

非特許文献8：Ｊｏｈｎ Ｉｒｖｉｎｇ、Ｔｈｅｏｄｏｒｅ Ｖｅｒｍｅｕｌｅｎ、“Ｖａｐｏｒ－Ｌｉｑｕｉｄ Ｅｑｕｉｌｉｂｒｉａ Ｆｏｒ Ａｑｕｅｏｕｓ Ｓｕｌｆｕｒｉｃ Ａｃｉｄ”、Ａ．Ｉ．Ｃｈ．Ｅ．Ｊｏｕｒｎａｌ、１０（５）、７４０－７４６（１９６４）

非特許文献9：Ｋ．Ｒｕｔｈａ，Ｍ．Ｈａｙｅｓａ，Ｒ．Ｂｕｒｃｈ，Ｓ．Ｔｓｕｂｏｔａ，Ｍ．Ｈａｒｕｔａ，“Ｔｈｅ ｅｆｆｅｃｔｓ ｏｆ ＳＯ２ ｏｎ ｔｈｅ ｏｘｉｄａｔｉｏｎ ｏｆ ＣＯ ａｎｄ ｐｒｏｐａｎｅ ｏｎ ｓｕｐｐｏｒｔｅｄ Ｐｔ ａｎｄ Ａｕ ｃａｔａｌｙｓｔｓ”、Ａｐｐｌｉｅｄ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｂ：Ｅｎｖｉｒｏｎｍｅｎｔａｌ ２４ （２０００）Ｌ１３３－Ｌ１３８

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 多量の硫黄酸化物や水蒸気等を含む排ガス中では、酸化触媒の活性が大き

く低下することが知られており、高い活性を示す酸化触媒を得るためには、反応温度を上昇させる、活性金属種の担持量を増大させる、等といった対策が行われることが一般的である。しかしながら、これらの対策は、いずれもコストを大きく増大させる原因となる。

[0009] 本発明は、金属活性種の担持量を抑制しつつ、硫黄酸化物や水蒸気等の触媒被毒物質を含む被処理ガス中において、酸化触媒の活性低下を抑制し、従来技術よりも高い空間速度かつ低温で一酸化炭素等の可燃性物質を効率的に酸化することが可能な、酸化触媒を提供することを目的とする。

[0010] また、本発明は、かかる酸化触媒を利用することによって、触媒被毒物質を含む被処理ガス中において、一酸化炭素等の可燃性物質を効率的に低温で酸化する、ガス中の可燃成分を酸化する方法を提供することを目的とする。

[0011] 更にまた、本発明は、かかる酸化触媒が充填され、ガス中の可燃成分の酸化時に発生する熱を利用して一酸化炭素等の可燃性物質を効率的に低温でも酸化することが可能な排ガス処理装置及び蓄熱燃焼バーナーと、かかる酸化触媒を用いた、効率的な窒素酸化物の除去方法と、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

[0012] 本発明者は、上記課題を解決するために、活性金属を担持させる担体と、活性金属を担持させた触媒について、比表面積・細孔分布・構成元素・結晶構造に着目し、鋭意研究を行った。

[0013] そして、本発明者は、担体及び触媒の細孔分布に着目し、細孔半径の大きい細孔の比率が高い触媒を作製することで、硫黄酸化物に代表される触媒被毒物質を含む被処理ガス中において、酸化触媒の活性低下を抑制させる手法を見出し、本発明を完成した。

[0014] 具体的には、本発明は、以下のようなものを提供する。

（１）担体に、白金、パラジウム、ロジウムからなる群から選ばれる遷移元素のうち少なくとも１種が担持された酸化触媒であり、前記酸化触媒における細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、当該範囲の細

孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、４９％超である、酸化触媒。

（２）担体に、白金、パラジウム、ロジウムからなる群から選ばれる遷移元素のうち少なくとも１種が担持された、ガス中の可燃成分を酸化する酸化触媒であって、前記酸化触媒における細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、当該範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、４９％超である、酸化触媒。

（３）前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、６０％以上である、（１）又は（２）に記載の酸化触媒。

（４）前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、２０％以上である、（１）～（３）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（５）前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、３０％以上である、（１）～（４）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（６）前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径８０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、２％以上である、（１）～（５）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（７）比表面積が２０m^2／ｇ以下である、（１）～（６）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（８）前記酸化触媒に担持される前記遷移金属が、白金である、（１）～（７）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（９）前記酸化触媒に担持される前記遷移元素の比率が、当該遷移元素の金属換算の質量比の和として、前記酸化触媒の全質量に対して、０．０１％以上２．０％以下である、（１）～（８）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（１０）前記酸化触媒の担体が、融点１３００℃以上の酸化物担体である、（１）～（９）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（１１）前記酸化触媒の担体が、二酸化チタン、又は、酸化ジルコニウムの何れかである、（１）～（１０）の何れか１項に記載の酸化触媒。

（１２）前記酸化触媒の担体が、アナターゼ型構造の二酸化チタンである、（１１）に記載の酸化触媒。

（１３）前記二酸化チタンは、硫酸法にて製造された二酸化チタンである、（１１）又は（１２）に記載の酸化触媒。

（１４）触媒を利用して被処理ガス中に含まれる未燃成分を燃焼させる燃焼触媒部を備え、前記燃焼触媒部に、（１）～（１３）の何れか１項に記載の酸化触媒が充填されている、排ガス処理装置。

（１５）前記燃焼触媒部の前段に設けられ、前記被処理ガスの温度を上昇させるガス加熱部と、前記燃焼触媒部の後段に設けられ、前記被処理ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝部と、を更に備える、（１４）に記載の排ガス処理装置。

（１６）前記燃焼触媒部の前段に設けられ、前記被処理ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝部と、前記脱硝部の前段に設けられ、前記被処理ガスの温度を上昇させるガス加熱部と、

を更に備え、前記燃焼触媒部で発生した燃焼熱が、前記ガス加熱部に供給される前記被処理ガスの加熱に用いられる、（１４）に記載の排ガス処理装置。

（１７）燃料及び燃焼空気の混合気を噴射する混合気噴射部と、蓄熱体が配置されており、被処理ガスを流通させて顕熱を蓄熱体に蓄熱し、蓄熱後に燃焼空気を流通させて、蓄熱した熱量で当該燃焼空気を加熱する蓄熱部と、を備え、前記蓄熱部と前記混合気噴射部との間に設けられた燃焼触媒部、又は、前記蓄熱部には、（１）～（１３）の何れか１項に記載の酸化触媒が充填されている、蓄熱燃焼バーナー。

（１８）（１）～（１３）のいずれか１項に記載の酸化触媒を用いて、水蒸気及び硫黄酸化物を含む被処理ガス中の一酸化炭素、一酸化窒素、メタンからなる群から選ばれる可燃成分を酸化する、ガス中の可燃成分を酸化する方

法。

（１９）前記被処理ガスと前記酸化触媒の接触する温度が、２５０℃以上３００℃未満である、（１８）に記載のガス中の可燃成分を酸化する方法。

（２０）被処理ガスの温度を上昇させるガス加熱部と、被処理ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝部と、を有するガス処理プロセスを用い、窒素酸化物を含むと共に、水蒸気と硫黄酸化物と可燃性ガスとを含む被処理ガス中の窒素酸化物を除去する方法であって、前記ガス加熱部と前記脱硝部との間に、（１）～（１３）の何れか１項に記載の酸化触媒が充填された燃焼触媒部を配置し、当該燃焼触媒部に前記ガス加熱部で加熱された前記被処理ガスを通過させて、前記被処理ガス中の可燃成分を燃焼し、その燃焼熱により前記被処理ガスの温度を更に上昇させる、ガス中の窒素酸化物の除去方法。

（２１）前記ガス加熱部として、熱交換器と、ガス加熱バーナー又は電熱ヒーターとを用い、前記脱硝部から排出されたガスを、前記熱交換器の高温ガスとして使用する、（２０）に記載のガス中の窒素酸化物の除去方法。

（２２）前記ガス加熱部として、熱交換器と、ガス加熱バーナー又は電熱ヒーターとを用い、前記燃焼触媒部の位置を、前記ガス加熱部と前記脱硝部の間から、前記ガス加熱部及び前記脱硝部の後段に配置換えし、前記燃焼触媒部から排出されたガスを、前記熱交換器の高温ガスとして使用する、（２０）に記載のガス中の窒素酸化物の除去方法。

（２３）前記被処理ガスが、鉄鋼製造プロセスにおける焼結炉の排ガスである、（２０）～（２２）の何れか１項に記載のガス中の窒素酸化物の除去方法。

発明の効果

[0015] 以上説明したように本発明によれば、硫黄酸化物を含む被処理ガス中に含有される一酸化炭素、一酸化窒素、メタンを、従来技術に比べ低温において酸化させることが可能で、金属活性種担持量の少ない場合でも酸化させることが可能な触媒を提供できる。また、このような酸化触媒を用いて、ガス中の可燃成分の酸化時に発生する熱を利用した排ガス処理装置と、効率よく被

処理ガス中の一酸化炭素、一酸化窒素、メタンを酸化させることができる手法と、を提供できると共に、このような酸化触媒を製造する手法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]排ガス脱硝法における処理プロセスの流路を示す説明図である。

[図2]排ガス脱硝法における処理プロセスの流路を示す説明図である。

[図3]排ガス処理プロセスを含む蓄熱燃焼バーナーのプロセスの流路を示す説明図である。

[図4A]Ｄｏｌｌｉｍｏｒｅ－Ｈｅａｌ法（ＤＨ法）にて計算した、発明例の面積分布表示での細孔分布とその累積値を示すグラフである。

[図4B]ＤＨ法にて計算した、発明例の面積分布表示での細孔分布とその累積値を示すグラフである。

[図4C]ＤＨ法にて計算した、発明例の面積分布表示での細孔分布とその累積値を示すグラフである。

[図5A]ＤＨ法にて計算した、比較例の面積分布表示での細孔分布とその累積値を示すグラフである。

[図5B]ＤＨ法にて計算した、比較例の面積分布表示での細孔分布とその累積値を示すグラフである。

[図5C]ＤＨ法にて計算した、比較例の面積分布表示での細孔分布とその累積値を示すグラフである。

[図6A]試験例１の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図6B]試験例１の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図6C]試験例１の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図6D]試験例１の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図7]試験例２の結果を示す図であって、反応温度と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図8]試験例４の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図9A]試験例５の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図9B]試験例５の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

[図9C]試験例５の結果を示す図であって、反応時間と一酸化炭素転化率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0018] （本発明者による検討について）

焼結炉からの排ガスやバーナーからの排ガスに代表される工場排ガス中には、二酸化硫黄、三酸化硫黄に代表される硫黄酸化物に加え、多量の水蒸気が含まれている。酸化触媒を用いて、これらの排ガスに含まれる可燃物質を燃焼させる際には、二酸化硫黄が酸化されて三酸化硫黄の量が増大し、濃硫酸が生成する。三酸化硫黄及び濃硫酸は、多くの酸化物と容易に反応し、硫酸化物となることが知られており、この反応により触媒の活性が大きく損なわれることが知られている。

[0019] 多くの酸化物担体のうち、二酸化チタンと酸化ジルコニウムは、硫酸化しにくい担体として知られている。二酸化チタンを濃硫酸中に溶解させる際には、二酸化チタン粒子表面に酸化硫酸チタンの膜を形成し、内部の硫酸化が妨げられることが知られている。また、二酸化チタンの原料となるイルメナイト鉱を溶解させる際には、イルメナイト鉱を熱濃硫酸中で１０００℃程度

にまで昇温させる必要がある。

[0020] 上記のように、二酸化チタンや酸化ジルコニウムは、硫黄酸化物に対し高い耐性を示すが、二酸化チタンや酸化ジルコニウムを担体として用いただけでは、硫黄酸化物を含む被処理ガス中における活性低下を抑制出来ない。かかる知見については、下記の実験例に示す通りである。また、急速な活性低下を示した触媒について、反応活性の温度依存性を調査したところ、３００℃付近で急峻な活性変化を示し、かかる活性変化は、温度を上下させることで可逆的に繰返し観測された。貴金属微粒子の凝集や担体の異性化等が主たる活性低下の要因であると仮定した場合、こうした可逆的な活性の変動が生じるとは考えにくく、担体と被処理ガスとの反応以外に、何らかの活性低下要因が存在すると考えられた。

[0021] そこで、他の触媒劣化要因として、副生濃硫酸による細孔の閉塞に着目した。硫黄酸化物、酸素及び水蒸気を含む被処理ガス中にて酸化触媒を用いた酸化反応を行うと、副反応として二酸化硫黄の酸化が進行し、生成した三酸化硫黄と水蒸気との反応により濃硫酸が生成する。濃硫酸は、非常に蒸気圧の低い液体であり、沸点は３００℃以上である。また、副生した濃硫酸は、沸点以下の温度範囲であっても液体として安定に存在することが可能である。また、濃硫酸の凝縮のしやすさは、担体の形状によって大きく影響を受けることが知られている。

[0022] 担体の形状が濃硫酸の凝縮に与える影響として、第一に、担体の細孔半径に依存して液体蒸気圧が変化することが挙げられる。状態変化の平衡は、ギブスのエネルギーの変化によって決定されるものであり、状態変化前後でのエネルギー差に依存する。微細な細孔内部で生じる状態変化では、細孔内部の曲率が大きくなることで気液界面の界面エネルギーによる影響が増大し、その結果、液体と平衡にある気圧の分圧が低下する。かかる分圧の低下は、液体の凝縮が生じ易くなることを意味する。この関係を示した式は、ケルビン（Ｋｅｌｖｉｎ）の式として知られており、以下の式で示される。かかるケルビンの式より、細孔半径ｒが小さくなる程、蒸気圧Ｐが平面上での蒸気

圧Ｐ。に対して小さくなることが分かる。式と式中で利用される記号の意味を、以下に示す。

[0023] Ｋｅｌｖｉｎの式：　ｌｎ（Ｐ／Ｐ$_0$）＝－２γＶ$_m$ＣＯＳθ／（ｒＲＴ）

Ｐ：蒸気圧　Ｐ$_0$：飽和蒸気圧　γ：表面張力［Ｎ／ｍ］

Ｖ$_m$：モル体積［ｍ^3／ｍｏｌ］　ｒ：液滴半径［ｍ］

Ｒ：気体定数［Ｊ／ｍｏｌ・Ｋ］　Ｔ：絶対温度［Ｋ］　θ：接触角［ｒａｄ］

[0024] 担体の形状が濃硫酸の凝縮に与える影響として、第二に、細孔半径に依存して気体の拡散速度が変化することが挙げられる。二酸化チタン及び酸化ジルコニウムのいずれも、表面が硫酸化することが知られている。例えば、二酸化チタンの表面が硫酸化することで生成する酸化硫酸チタン（ＩＶ）の場合、４００℃以下の範囲で水和した状態にある。こうした表面上には、三酸化硫黄や水蒸気が吸着し易い。この為、これらの分子は、吸着と脱離を繰返しながら細孔内を拡散することとなり、拡散が遅延される原因となる。気体ガス種を窒素とし、圧力を１気圧、温度５２３Ｋとした場合には、気体分子の平均自由工程は１００ｎｍ以上となる。従って、１０ｎｍ以下の細孔の場合には、気体分子同士の衝突はほぼ無視され、気体分子は、細孔壁面への衝突を繰り返しながら細孔内を進行する（自由分子流領域）。

[0025] 自由分子流領域が成立する条件では、細孔壁面と気体分子との相互作用による影響が現れやすくなる。事実、水蒸気を吸着し易い部分を細孔内に含むゼオライト触媒では、水蒸気を含有する気体中において反応活性が大きく低減されることが知られている（例えば、上記非特許文献１を参照。）。二酸化硫黄は、細孔内に存在する貴金属上の反応において三酸化硫黄に酸化されるが、上記の理由により、三酸化硫黄は細孔内を拡散して、細孔外に脱出し難くなる。その結果、三酸化硫黄は、貴金属を含む細孔内で相対的に高い分圧となる。拡散速度は、細孔半径が小さいほど大きく減少する。

[0026] 以上、Ｋｅｌｖｉｎの式に従う第一の要因と、細孔壁面との相互作用に支

配される第二の要因と、によって、細孔内部での濃硫酸の凝縮が生じ易くなり、細孔の閉塞が生じるものと考えられる。

[0027] （本発明について）

以上の検討を踏まえ、細孔半径の大きい細孔の比率が高い担体を用いることで、細孔内部での濃硫酸の閉塞を抑制出来ると考えられた。つまり、上記第一の要因については、細孔半径が大きくなることで液体の凝縮に要する蒸気圧が大きくなり、細孔の閉塞が生じ難くなると考えられた。上記第二の要因については、平均自由工程に対して細孔半径が大きくなるにつれて、気相中を運動する分子同士の衝突の影響が現れ、壁面との衝突による影響が小さくなる。その結果、細孔内での三酸化硫黄の拡散が生じ易くなり、第二の要因に関しても細孔の閉塞が生じ難くなると考えられた。

[0028] そこで、本発明者は上記検討に鑑みて、細孔半径の大きい細孔の比率が高い担体を用いた実験を行ったところ、閉塞による影響が抑制され、濃硫酸の沸点未満の温度領域での触媒活性が高まり、濃硫酸沸点近傍での急峻な活性の変動も観測されなくなった。その際、これらの現象は、細孔分布と強い相関があることが分かった。特に、細孔半径１０ｎｍ未満のような細孔径の小さい細孔が細孔全体に占める割合が小さいことに加え、三酸化硫黄の拡散を促進するために細孔半径２０ｎｍ以上のような比較的大きい細孔の比率が高い場合において、より高い効果が得られることが確認された。

[0029] 本発明者による鋭意研究の結果、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち、４９％超が細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される酸化触媒を用いることで、硫黄酸化物を含むガス中においても触媒活性が得られることが確認された。考慮する細孔半径の範囲を２ｎｍ以上１００ｎｍ以下に限定する根拠は、後述する。また、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合は、５０％以上であることが更に好ましく、６０％以上であると一層好ましく、８０％以上であるとより一層好ましい。細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合に上限は無

く、１００％でも本発明の効果が発揮されると考えられる。しかしながら、１０ｎｍ以下の大きさの間隙を全く持たない触媒を作成することは、困難であると予想される。

[0030] 更に、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合だけでなく、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合を２０％以上とすることで、本発明の効果がより発揮され、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合だけでなく、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合を３０％以上とすることで、本発明の効果が更に好ましく発揮される。また、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち、細孔半径８０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が２％以上であることが好ましい。

[0031] なお、酸化触媒用の一般的な担体として用いられるＢＥＴ比表面積６０m^2／ｇ以上の担体では、細孔分布のピークは細孔半径１０ｎｍ未満であり、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合も小さい。かかる知見は、下記の実験例に示す通りである。

[0032] 本発明中における細孔分布の測定には、Ｄｏｌｌｉｍｏｒｅ－Ｈｅａｌ法（ＤＨ法）を利用した。ＤＨ法は、細孔分布を計算する手法の一つであり、比表面積測定装置付属の解析ソフトに標準で装備されている他、装置付属の手引書にその詳細が示されている。また、多くの参考図書に詳細が示されている（例えば、上記非特許文献２を参照。）。

[0033] 他に、細孔分布を求める手法として、Ｂａｒｒｅｔｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｅｎｄａ（ＢＪＨ）法やＣｒａｎｓｔｏｎ－Ｉｎｋｌｅｙ（ＣＩ）法等が知られており、いずれの方法においても計算に用いるモデルは基本的に同一である。いずれにおいても、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲においては、モデル間の差が小さく、装置の測定誤差による影響も小さくなる。よって、本発明では、考慮に含める細孔半径の範囲を、２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲に限定している。

[0034] この範囲内において、ＤＨ法、ＢＪＨ法、ＣＩ法の差は小さくなるため、任意の方法を利用することが出来る。ただし、いずれの場合においても、吸着過程での測定データを用いた解析によって得られた細孔分布が触媒の活性とより強い相関のあることが、本発明者の行った実験から判明している。

[0035] また、測定精度に対しても、注意を払うべきである。ＤＨ法を含む全ての細孔分布解析手法は、吸着等温線測定過程での二つの測定点間における窒素吸着量の差に基づいて計算を行う。この為、測定間隔があまりに広くなってしまうと、得られる分布についても大きく間隔が開いてしまい、細孔分布を用いた評価を行うことが出来ない。そこで、特に細孔半径５ｎｍ以上１５ｎｍ未満の範囲に該当する測定点については、細孔分布が２ｎｍ未満の間隔で得られる条件にて測定を行うことが好ましい。細孔半径が１５ｎｍ以上３０ｎｍ未満の範囲においては、細孔分布が５ｎｍ未満の間隔で得られる条件にて測定を行うことが好ましい。細孔半径が３０ｎｍ以上６０ｎｍ未満の範囲においては、細孔分布が１０ｎｍ未満の間隔で得られる条件にて測定を行うことが好ましい。細孔半径が６０ｎｍ以上１００ｎｍ未満の範囲においては、細孔分布が１５ｎｍ未満の間隔で得られる条件にて測定を行うことが好ましい。以下に示す実験例では、全てこの条件のもとで測定を行っている。ただし、これより得られる細孔分布の間隔が広い場合でも、細孔分布の様子を判別するのに十分な測定数が得られていると判別される場合には、問題はない。

[0036] 一般には、細孔半径が小さく比表面積の大きい担体を用いる程に、活性の高い触媒が作成出来ると言われている。これは、触媒開発の基本に則った考え方であり、多くの参考図書でも取り上げられている（例えば、上記非特許文献３を参照。）。その主たる考え方は、以下の通りである。

[0037] 固体の不均一触媒を利用した場合、触媒反応は、触媒活性を示す活性点上において進行する。触媒被毒は、これらの活性点の一部もしくは全てに被毒物質が吸着することで、触媒反応に寄与する部分の割合を減らしたり、隣接する活性点の活性を低減したりする。この触媒被毒に対する対抗策として、

活性点の数を増加させることで、被毒物質存在下でも活性を維持する活性点の絶対数を増やすという試みが行われる。活性点を増やす為に、担体に担持させる活性金属種の担持量を増大させることとなり、多量の活性金属種を高分散に担持させる為には、大きい比表面積が必要となる。比表面積を大きくするには、より凹凸の多い構造が求められ、細孔半径の小さい構造が求められる。

[0038] 上記の理由から、触媒開発においては、触媒担体の比表面積に重きを置いた研究が行われることが一般的である。担体の構成元素に依らず、６０ｍ^2／ｇ以上の担体を用いることが一般的であり、比表面積が２０ｍ^2／ｇ以下という、比表面積が小さい担体が利用されることは稀である。しかしながら、本発明の酸化触媒では、硫黄酸化物を含むガス中での触媒安定性を実現するために、比表面積が小さい担体を利用することで、好ましくは比表面積が５０ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは比表面積が２０ｍ^2／ｇ以下の酸化触媒を実現する。

[0039] また、二酸化チタン担体の場合には、大きい比表面積が得やすいアナターゼ型構造が利用されることが多く、高い比表面積が得にくいルチル型担体が用いられることは少ない。他の構造パラメータとして、細孔容積に着目した研究も存在するが、機械的強度に関する議論が行われている場合が多い。粉状の触媒を成型した際に生じる１マイクロメートルを超えるマクロな細孔や、触媒を塗布するハニカムの形状については、ダストやミストの影響に対する観点から検討が行われているが、１００ｎｍ未満の細孔半径を持つミクロな細孔分布と、硫黄酸化物を含むガス中での触媒安定性と、を関係づけた研究は、知られていない。

[0040] 下記の実験例に示す通り、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウムのいずれにおいても、細孔半径と活性変化の挙動に同様の傾向が見られ、担体の組成に依らないと考えられる。ただし、酸化アルミニウムは、反応中に硫酸塩化し、徐々に比表面積が低下することが確認されている。長期的な安定性を期待するのであれば、酸化チタン、酸化ジルコニウムを含む担体

とすることが好ましい。また、シリカ担体も耐酸性の高い担体として知られており、利用が可能であると考えられる。

[0041] 下記の実験例に示す通り、二酸化チタンを担体として用いた場合には、担体の種類によって得られる触媒の活性に違いがあった。硫酸法で作成された担体同士で比較すると、ルチル型では白金が酸化されている傾向が高く、高い活性を得る為には還元処理が必要であった。このことから、二酸化チタン担体の結晶構造としては、アナターゼ型構造がより好ましい。二酸化チタン担体は、ルチル型とアナターゼ型の混合体として得られることが多いが、粉末エックス線回折測定の最強回折線の相対比から計算した質量比で、５０％以上がアナターゼ型構造であることが好ましい。続いて、アナターゼ型構造同士の比較では、塩素法で作製したアナターゼ型構造の担体と、硫酸法で作製したアナターゼ型構造の担体とを比べると、塩素法で調製された担体を用いた場合には調製後の白金が酸化されており、還元処理を行わなくては活性が得られなかった。このことから、二酸化チタン担体としては、硫酸法で作成された担体を用いて、触媒の作成を行うことが好ましい。

[0042] 濃硫酸による細孔の閉塞では、被処理ガスと触媒活性点である金属活性種との接触が妨げられることとなる。金属活性種を活性点とする触媒反応では、どのような反応でも、金属表面上で反応が進行する（例えば、上記非特許文献４を参照。）。閉塞が生じると、そもそも貴金属に反応物質が接触しなくなるのであり、細孔閉塞の影響がある条件では、どのような反応でも活性は低下することとなる。二酸化硫黄が酸化される条件での反応において、工学的な利用が可能なものは酸化反応であり、かかる酸化反応として、一酸化炭素、一酸化窒素、メタンの酸化反応が挙げられる。これらいずれの酸化反応も、貴金属表面上にて反応が進行し、貴金属のない状態では反応が進行し難いことが知られている。

[0043] 活性金属種は特に限定されないが、二酸化硫黄と容易に反応してしまうものでは、細孔閉塞が起こらなくても活性種自体が活性を失ってしまい、活性が得られない。酸化触媒として活性の高い金属種として、例えば、コバルト

、ニッケル、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、金等が知られる。二酸化硫黄と反応し硫黄酸化物となりにくいものとして、酸化物の標準生成エンタルピーを指標として用いることが可能であり、標準生成エンタルピーの絶対値が小さい程酸化され難い物質と判断できる。標準生成エンタルピーの値は、書籍の他、インターネット上のデータベースにも公開されている（例えば、上記非特許文献５を参照。）。

[0044] この観点から、活性金属種として、金、白金、パラジウム、ロジウムが好ましく、特に、白金、金が好ましい。ただし、金を単独で担持した触媒においては、金微粒子と酸化物担体との界面部分において高い酸化活性が得られることが知られており、酸化物担体の表面が硫酸塩化することで、大きく活性が低下する。よって、金を用いる場合は、他の遷移金属と組み合わせて利用したり、白金を利用したりすることがより好ましい。また、白金、金と比較して硫酸塩となり易いパラジウムやロジウムを利用する場合には、パラジウム、ロジウム粒子の表面を白金で覆い、コアシェル型構造として利用すると、硫酸塩の生成を抑制できるのに加え白金使用量を低減でき、低コスト化が可能である。

[0045] 活性金属種を担持させる量は、特に限定されないが、経済的な観点から限定される。一般的に、担持量を増大させるほど、活性点が増大し触媒活性が増大する一方で、担持金属微粒子の粒子径が増大し、反応に寄与しない部分の割合が増大してしまう傾向がある。更に、貴金属粒子自身が細孔の閉塞・狭窄を引き起こし、前述の濃硫酸による細孔閉塞の影響が生じ易くなることから、反応に寄与しない部分の割合が更に増大する。

[0046] また、白金を担持した場合には、白金の担持量を増大させるにつれて、二酸化硫黄が三酸化硫黄に酸化される比率が増大することも知られている。白金粒子径が大きくなるほど、活性金属粒子上にて、この副反応の速度が増大することも知られており（例えば、上記非特許文献６を参照。）、貴金属担持量を抑制することで、三酸化硫黄の生成を抑制できる。事実、実験室での反応試験にて、白金担持量が少ない条件では、反応試験後に反応管内壁に付

着する硫酸ミストの量が少なくなっていた。一方、担持量を一定以上少なくしても、金属微粒子の更なる微細化は期待できず、単位量の活性金属種当りの触媒活性点は増大しない。白金の担持量と白金粒子の微細化との関係を調べた研究においては、１０ｍ^2／ｇあたり、０．４質量%程度までの担持量であれば、白金粒子の微細化が達成されると報告されている（例えば、上記非特許文献７を参照。）。従って、例えば、０．０４質量%の白金担持量であれば、１ｍ^2／ｇ程度の比表面積であっても触媒活性発現に足るだけの分散度が得られると考えられる。結果として、担持量が少なすぎると必要となる担体の量が増え、全体として触媒量が増大することとなり、かえってコストが増大する。触媒担体として１ｍ^2／ｇ未満の比表面積の担体を利用することは考え難く、反応時の白金微粒子凝集を抑制する効果を狙って担持量を抑制する場合においても、担持量は０．０１質量%以上とすることが好ましい。また、下記の実験例に示す通り、本発明によって高い耐硫黄性を発現した触媒は、全て比表面積が５０ｍ^2／ｇ以下であることから、白金の担持量を２．０質量%以下とすると白金粒子の微細化が達成されると考えられ、好ましい。

[0047] 本発明の酸化触媒は、多くの被処理ガス中にて高い活性を示すが、特に硫黄酸化物と水蒸気とを含むガス中において、その効果が発揮される。被処理ガス中にこれらのガスが含まれる状態で酸化反応を進行させると、その濃度に依らず、副反応として濃硫酸が生成し、細孔の閉塞が生じる。この細孔閉塞の影響を抑制することによって、活性の低下が抑制されると期待される。

[0048] しかしながら、硫黄酸化物は、金属活性種に強く吸着することが知られており、その分圧が高すぎる場合には、金属活性種への一酸化炭素、一酸化窒素、メタンの吸着が殆ど生じなくなり、細孔閉塞の影響が抑制されても反応が進行しない可能性がある。よって、被処理ガス中の硫黄酸化物の体積比は、少なくとも一酸化炭素、一酸化窒素、メタンの体積比の和よりも小さいことが好ましい。

[0049] 一方、硫黄酸化物の分圧が小さすぎる場合には、細孔分布に依らず細孔閉塞が生じないことが予想される。よって、特に硫黄酸化物の体積比が１ｐｐ

ｍ以上であると、本発明の効果が発揮されることとなり、被処理ガスとして好適である。

[0050] 被処理ガスの温度については、いずれの温度においても従来触媒と同等以上の活性が得られると期待されるが、反応温度を上昇させ濃硫酸の沸点以上とすると、細孔半径の違いによる差が出にくい。濃硫酸の沸点はその濃度によって大きく変化し、被処理ガス中の水蒸気の濃度によっても影響を受けることから、一意的に決定することは難しい。しかしながら、４００℃以上では、全ての濃度の濃硫酸において、水蒸気と硫化水素酸の分圧の和が１気圧以上となることから（例えば、上記非特許文献８を参照。）、被処理ガスとの反応温度は、少なくとも４００℃以下となることが好ましい。

[0051] 一方、反応温度があまりに低いと、そもそも反応が進行せず、触媒量を増大させる必要が生じ、コストが増大する原因となる。ここで、二酸化硫黄の存在下においては、白金・金を金属活性種として利用し、質量比で１％担持した場合でも２００℃程度まで反応温度を上昇させなければ高い活性が得られないことが知られている（例えば、上記非特許文献９を参照。）。従って、本発明に係る手法においても、反応温度を２００℃以上に上昇させることが好ましい。

[0052] また、反応速度を高め、必要な触媒量を抑制するという観点から、反応温度は２５０℃以上がより好ましい。また、下記の実験例に示す通り、３００℃以上の温度では本発明の効果が出難くなることから、反応温度は、３００℃以下であるとより好ましい。

[0053] 後に実施例に示す通り、触媒担体の細孔分布と、かかる担体を用いて作成した触媒の細孔分布との間には強い相関があり、細孔半径が大きい細孔の比率が高い担体を用いて触媒を作成した場合には、得られる触媒も細孔半径の大きい細孔の比率が高くなる。ただし、触媒担体は、触媒調製に伴う熱処理にて変形をきたさないように、触媒調製の際に到達する最高温度以上で加熱焼成しておくことが重要であり、かかる熱処理後の時点での細孔分布が、その後得られる触媒の性能と強い相関を持つ。

[0054] 活性金属種を担持する方法は特に限定されないが、析出還元法では担体への余分な熱処理が避けられ、期待通りの細孔分布が得られ易いと考えられる。しかしながら、析出還元法では担持する活性金属種の量を調製するのが難しいことから、担体に変性が生じない範囲での加熱処理しか伴わない場合には、含浸法を用いるのが最も簡便である。活性金属種として白金を含浸法にて担持する場合には、塩化白金酸を前駆体として用い、５００℃程度にて焼成処理を行うことで白金担持触媒を得る場合が多い。従って、５００℃まで昇温した際の構造変化が小さい担体を用いることが好ましい。

[0055] 具体的には、固体表面の原子が拡散を開始するとされる経験的指標であるタンマン温度が５００℃以上である担体を用いるとよい。タンマン温度は、経験的な式として絶対温度表記にて融点の１／２程度の温度となることから、融点が１３００℃以上となる担体を用いることが好ましい。こうした担体の例としては、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素等が挙げられる。

[0056] 二酸化チタンを担体として用いた場合には、二酸化チタンは相転移を生じやすいことから、焼成温度が適切でない場合には細孔の分布が変化してしまう。下記の実験例には示していないが、大気下にて６５０℃で５時間の焼成を行った場合には、細孔半径が小さいものの割合が増大してしまう。一方、大気下にて５００℃で１時間の焼成を行った場合には比表面積が低下し、細孔半径１０ｎｍ以下の細孔が減少するとともに、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔では細孔半径が小さくなる方向に変化する。これによって、細孔半径と比表面積の関係が変化してしまう。細孔分布が変化しても、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔の比表面積が大きく保たれるよう、十分に細孔半径の大きい細孔を持つ担体を用いるようにすることが重要である。具体的には、前もって熱処理しておくとともに、貴金属前駆体も工夫し、６５０℃以上に加熱することを避けることが好ましい。このような貴金属前駆体として、例えば、金を用いる際は塩化金（ＩＩＩ）酸水和物等が好適であり、白金を用いる場合は塩化白金（ＩＶ）酸水和物等が好適であり、パラジウムを用いる場合はジア

ンミンジニトロパラジウム（ＩＩ）等が好適であり、ロジウムを用いる場合は塩化ロジウム（ＩＩＩ）水和物等が好適である。

[0057] 上記のような性質を持つ触媒を用いて、水蒸気を含む排ガス中の未燃成分を燃焼させる燃焼触媒部を有する排ガス処理装置を実現することもできる。すなわち、排ガス処理装置に設けられた燃焼触媒部に、本発明に係る酸化触媒が充填される。この排ガス処理装置は、排ガス中の未燃成分である一酸化炭素や窒素酸化物等の除去装置や、未燃成分の燃焼による発生熱量を回収・利用する排熱回収設備、又は、省エネルギープロセスとして適用することができる。

[0058] これらの排ガス処理装置において、本実施形態に係る酸化触媒を用いて実施される未燃成分の酸化燃焼反応は、常圧～０．２ＭＰａ程度の圧力下で実施される。常圧～０．２ＭＰａ程度で反応が実施されるため、燃焼触媒部における排ガスの進行方向は、水平方向、又は、鉛直方向上方から下方に向かう方向とすることが好ましい。また、かかる排ガス処理装置の燃焼触媒部では、排ガスの顕熱を利用して反応が進行するため、排水処理プロセスとは異なり、燃焼触媒部自体を加熱する必要はない。

[0059] なお、燃焼触媒部における、本発明に係る酸化触媒の充填方法については、特に限定されるものではなく、本発明に係る酸化触媒をハニカム形状に形成して充填する等、公知の様々な方法を利用することができる。この際に、ハニカム形状に形成した担体に対して、上記のような遷移元素を担持させても良いし、上記のような酸化触媒に各種のバインダー等を添加した上で、酸化触媒そのものをハニカム形状に形成してもよい。

[0060] かかる排ガス処理装置の適用先の一例として、可燃性ガスを含む排ガス脱硝法を実施するプロセス設備がある。このプロセスでは、脱硝触媒によりアンモニアと窒素酸化物との反応を進行させる為に、脱硝触媒へ流入する排ガスを加熱昇温する必要がある。この加熱は、通常、天然ガス等の燃焼熱を用いて行う。ここで、かかる加熱を、本発明に係る酸化触媒によって得られる可燃性ガス成分の燃焼熱で代替することで、コストの低減が可能となる。図

１及び図２に、かかる排ガス脱硝法を実施するプロセスの概略を示す。

[0061] 図１に示したプロセスは、熱交換部１と、熱交換部１の後段に設けられた、ガス加熱部の一例であるガス加熱バーナー２と、ガス加熱バーナー２の後段に設けられた燃焼触媒部３と、燃焼触媒部３の後段に設けられた、脱硝部の一例である脱硝装置部４と、を備えている。熱交換部１へと導入された排ガスは、後段の脱硝装置部４で発生した熱を利用して熱交換された後、ガス加熱バーナー２へと流入する。ガス加熱バーナー２で加熱された排ガスは、本発明に係る酸化触媒が充填された燃焼触媒部３へ流入し、排ガス中に含まれる未燃成分が本発明に係る酸化触媒によって酸化燃焼される。その結果、発生した燃焼熱によって、排ガスが更に加熱される。未燃成分の燃焼した排ガスは、アンモニアとともに脱硝装置部４へと流入し、脱硝触媒によりアンモニアと窒素酸化物との反応が進行する。また、脱硝処理の終了した排ガスは、熱交換部１へと供給されて、熱交換される。

[0062] 図２に示したプロセスは、熱交換部１１と、熱交換部１１の後段に設けられた、ガス加熱部の一例であるガス加熱バーナー１２と、ガス加熱バーナー１２の後段に設けられた、脱硝部の一例である脱硝装置部１３と、脱硝装置部１３の後段に設けられた燃焼触媒部１４と、を備えている。熱交換部１１へと導入された排ガスは、後段の燃焼触媒部１４で発生した燃焼熱を利用して熱交換された後、ガス加熱バーナー１２へと流入する。ガス加熱バーナー１２で加熱された排ガスは、アンモニアとともに脱硝装置部１３へと流入し、脱硝触媒によりアンモニアと窒素酸化物との反応が進行する。脱硝処理の終了した排ガスは、本発明に係る酸化触媒が充填された燃焼触媒部１４へ流入し、脱硝処理の終了した排ガス中に含まれる未燃成分が、本発明に係る酸化触媒によって酸化燃焼される。発生した燃焼熱は、熱交換部１へと供給される。

[0063] 図１及び図２に示したように、燃焼触媒部の設置箇所は、脱硝装置の上流、下流のいずれであってもよい。脱硝触媒部での反応を進行させる為に必要となる温度は一定であることから、図１のプロセスでは、燃焼触媒部の入口

での反応温度は２００～２５０℃となり、図２のプロセスでは、燃焼触媒部の入り口での反応温度は２５０～３００℃程度となる。

[0064] その他の排ガス処理装置の適用先の例として、リジェネバーナーやラジアントチューブ等の蓄熱燃焼バーナーがある。これらの蓄熱燃焼バーナーにおけるプロセスは、バーナー及び蓄熱体の１セットを一対として使用し、一方のセットでバーナー噴射しているときの排ガスの排気熱を、他方のセットの蓄熱体に蓄えるプロセスである。

[0065] 図３に、かかる蓄熱燃焼バーナーにおけるプロセスの概略を示す。かかるプロセスは、主たる構成要素として、排気空気流路切替器２１、蓄熱体及び燃焼触媒を含有する蓄熱部２２ａ，２２ｂ、燃料ガス供給部２３ａ，２３ｂ、燃焼空気と燃料ガスの混合気を噴射する混合気噴射部２４ａ，２４ｂ、バーナー噴射にて加熱される空間２５、空気導入経路２６、並びに、排ガス経路２７を備えている。ここで、蓄熱部２２ａ，２２ｂに含有される燃焼触媒に、本発明に係る酸化触媒が利用される。すなわち、図３に示した蓄熱燃焼バーナーにおいて、蓄熱部２２ａ、２２ｂは、蓄熱体と燃焼触媒部とから構成されているといえる。なお、図３では、混合気噴射部２４ａにてバーナー噴射し、混合気噴射部２４ｂから排ガスを取出す場合のプロセスを示している。

[0066] かかるバーナーは、排気空気流路切替器２１を制御して、蓄熱部２２ａに空気導入経路２６から空気を導入し、蓄熱部で加熱された空気と燃料ガス供給部２３ａから供給される燃料ガスとの混合気を混合気噴射部２４ａから噴射する。その上で、混合気噴射部２４ｂを介して排出された排ガスを、蓄熱部２２ｂに導入し、二次空気導入部２８ｂから導入させた空気と排ガス中未燃成分とを燃焼触媒によって燃焼させ、得られた熱を蓄熱部２２ｂに蓄熱した後に、排ガス経路２７から排ガスを排気する。

[0067] 蓄熱部２２ａの温度が低下し、かつ、蓄熱部２２ｂの温度が上昇すると、排気空気切替器２１を切り替え、蓄熱部２２ａ，２２ｂ及びバーナー噴射部２４ａ，２４ｂの流れを逆転させる。このような制御をセット毎に繰り返す

ことで、混合気噴射部２４ａ，２４ｂから噴射された排ガス中の未燃成分を用いて酸化触媒上で燃焼加熱を行い、蓄熱体に蓄える顕熱の熱量を向上させることができる。

[0068] 一般的なバーナーにおける蓄熱部２２ａ，２２ｂの温度は、空間２５に近い部分ほど高く、最高で１２００℃程度に達する一方で、排気空気流路切替器２１に近い部分ほど温度は低くなり、最高でも２５０℃程度までしか到達しない。蓄熱部２２ａ，２２ｂに充填される燃焼触媒は、触媒の劣化を抑制する観点から、最高到達温度が６００℃未満の部分に充填されることが好ましく、５００℃未満となる部分であるとより好ましい。こうした蓄熱部２２ａ，２２ｂにおいて、比較的低い温度域を持つ部分では、３００℃を下回る温度となる時間が長くなると考えられる。そのため、本発明に係る酸化触媒を燃焼触媒として利用することで、濃硫酸による活性低下防止の効果を得ることができる。

[0069] なお、本発明に係る蓄熱燃焼バーナーの構造は、上記のような構造に限定されない。例えば、上記構造においては、蓄熱体と、本発明に係る酸化触媒が充填された燃料触媒部とが同じ場所に設置されているが、蓄熱体と燃焼触媒部とを別々の構成として分割し、蓄熱部と燃料触媒部とが互いに独立した構成としても良い。また、図３では、蓄熱部が２系統からなる場合を図示しているが、流路を排気空気切替器２１から３系統以上に分岐させて、３個以上の蓄熱部を有するように構成し、複数の流路を同時に切り替える構成としても良い。

[0070] また、本発明の排ガス処理装置を用いた排熱回収設備の適用先は、上記の排ガス脱硝法及び蓄熱燃焼バーナーに限定されるものではなく、その他のプロセスにおける排熱回収装置にも適用することができる。特に、燃料中に硫黄分を含むプロセスの燃焼排ガス中には多量の硫黄酸化物が含有されることから、本発明の触媒の適用先として好適である。

実施例

[0071] 次に、実施例及び比較例並びに試験例に基づいて本発明を具体的に説明す

るが、本発明は、当該実施例及び比較例並びに試験例により何ら限定されるものではない。

[0072] ［触媒担体の作製］

（担体１～１１）

酸化チタン担体ＴＩＯ－２（触媒学会参照触媒）、酸化チタン担体ＴＩＯ－６（触媒学会参照触媒）、酸化ジルコニウム担体ＺＲＯ－４（触媒学会参照触媒）、酸化チタン担体ＴＩＯ－４（触媒学会参照触媒）、酸化チタン担体ＴＩＯ－８（触媒学会参照触媒）、酸化チタン担体ＴＩＯ－７（触媒学会参照触媒）、酸化チタン担体ＳＴ－０１（石原産業）、酸化チタン担体ＦＴＬ－１１０（石原産業）、酸化チタン担体ＦＴＬ－２００（石原産業）、酸化ジルコニウム担体ＺＲＯ－３（触媒学会参照触媒）、酸化アルミニウム担体ＡＬＯ－１（触媒学会参照触媒）を用意し、それぞれを大気雰囲気下５００℃にて１時間焼成した。得られた担体を、それぞれ担体１～１１とした。

[0073] なお、焼成後の担体は、いずれもステンレス篩を用いて粒径７５μｍ以上１５０μｍ未満とし、以降の実験に利用した。担体の形状は、いずれも粉状である。担体１～８の各担体の物性を、以下の表１にまとめて示す。担体の結晶構造は、粉末エックス線回折測定によって決定し、可能な場合には、各相の最強回折線の相対強度を用いて存在比率を計算した。液体窒素温度での窒素吸着等温線を用いて、ＢＥＴ法によって比表面積決定を行い、吸着過程のデータを用いてＤＨ法よる細孔分布決定を行った。吸着等温線の相対分圧０．９９の値を用いて細孔容積を計算した。以降、全ての実施例及び比較例で、同様の手法で物性値を得た。

[0074]

[表1]

表１　担体の物性値

	担体（製法）	結晶構造	比表面積（m^2/g）	細孔容積（cm^3/g）	所定の細孔径以上の細孔が占める表面積の割合（%）
（担体１）ＴＩＯ－２ ５００℃焼成	二酸化チタン（硫酸法）	アナターゼ100%	14.7	0.12	66
（担体２）ＴＩＯ－６ ５００℃焼成	二酸化チタン（硫酸法）	ルチル100%	43	0.42	71
（担体３）ＺＲＯ－４ ５００℃焼成	酸化ジルコニウム	単斜晶を主とする	45.4	0.18	81
（担体４）ＴＩＯ－４ ５００℃焼成	二酸化チタン（塩素法）	アナターゼ88% ルチル12%	44.8	0.31	43
（担体５）ＴＩＯ－８ ５００℃焼成	二酸化チタン（硫酸法）	アナターゼ100%	111.9	0.57	70
（担体６）ＴＩＯ－７ ５００℃焼成	二酸化チタン（硫酸法）	アナターゼ100%	77.7	0.38	28
（担体７）ＳＴ－０１ ５００℃焼成	二酸化チタン（硫酸法）	アナターゼ100%	84.9	0.37	33
（担体８）ＦＴＬ－１１０ ５００℃焼成	二酸化チタン（塩素法）	ルチル100%	8.3	0.04	30
（担体９）ＦＴＬ－２００ ５００℃焼成	二酸化チタン（塩素法）	ルチル100%	7.6	0.03	44
（担体１０）ＺＲＯ－３ ５００℃焼成	酸化ジルコニウム	単斜晶を主とする	79.3	0.25	6
（担体１１）ＡＬＯ－１ ５００℃焼成	酸化アルミニウム	ガンマ相	162	0.61	19

[0075] ［触媒の作製］

（実施例１：白金担持触媒）

ヘキサクロロ白金酸０．００２６５ｇを、０．２０ｍｌ、０．４５ｍｌ、０．２０ｍｌ、０．３５ｍｌの純水それぞれに溶解させた。得られた白金前駆体溶液を、担体１～５の酸化物担体各１．００ｇに対して十分な混合を行いながらそれぞれ滴下し、含浸させた。得られた粉末を、１００℃にて１０

時間、５００℃にて１時間焼成し、得られた触媒を試料１、４～７とした。白金の担持量はいずれも、金属状態の白金換算で０．１質量％であった。

[0076] 試料１、４～７について、ＢＥＴ比表面積測定を行い、得られたデータからＤＨ法にて計算した面積分布（ｄＶ／ｄｒ）表示での細孔分布と、細孔半径２ｎｍ以上、１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち、各細孔半径以下の細孔で形成される表面積の割合（$A_r/A_{2-100nm}$）の累積値を、図４Ａ～図４Ｃに示す。各々について、細孔半径２ｎｍ以上、１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合を計算した値を、表２に示す。この値は、細孔半径１０ｎｍにおける$A_r/A_{2-100nm}$の値を１００から差し引くことで計算した。

[0077] （実施例２：パラジウム担持触媒）

ジニトロジアンミンパラジウム（小島化学薬品）０．００２２０ｇを硝酸１５ｍｌに溶解し、担体１の酸化物担体１．００ｇを加えた。１時間攪拌を行った後に、ホットスターラー上８０℃にて攪拌を行い、蒸発乾固した。得られた固体を、大気下１２０℃にて１０時間乾燥させた後に４００℃まで昇温し３０分焼成した。冷却後得られた触媒を、試料２とした。試料２について、実施例１の場合と同様に測定した物性値を、表２に示す。

[0078] （実施例３：ロジウム担持触媒）

塩化ロジウム（ＩＩＩ）三水和物０．００２５６を、０．２０ｍｌの純水に溶解させた。得られたロジウム前駆体水溶液を、担体１の酸化物担体１．００ｇに対して、十分な混合を行いながらそれぞれ滴下し、含浸させた。得られた粉末を、１００℃にて１０時間、５００℃にて１時間焼成し、得られた触媒を試料３とした。ロジウムの担持量は、金属状態のロジウム換算で０．１質量％であった。試料３について、実施例１の場合と同様に測定した物性値を、表２に示す。

[0079] （実施例４：低担持量白金担持触媒）

ヘキサクロロ白金酸０．００２６５ｇを、１．０ｍｌの純水に溶解させた

。得られた白金前駆体溶液のうち０．３０ｍｌを、担体１の酸化物担体各１．００ｇに対して十分な混合を行いながら滴下し、含浸させた。得られた粉末を、１００℃にて１０時間、５００℃にて１時間焼成し、得られた触媒を試料８とした。白金の担持量は、金属状態の白金換算で０．０３質量％であった。試料８について、実施例１の場合と同様に測定した物性値を表２に示す。

[0080]（実施例５：高担持量白金担持触媒）

ヘキサクロロ白金酸０．０２５８９ｇ、０．０５１７８を、それぞれ０．４５ｍｌの純水に溶解させた。得られた白金前駆体溶液をそれぞれ、担体２の酸化物担体１．００ｇに対して十分な混合を行いながらそれぞれ滴下し、含浸させた。得られた粉末を、１００℃にて１０時間、５００℃にて１時間焼成し、得られた触媒をそれぞれ試料９、１０とした。白金の担持量はそれぞれ、金属状態の白金換算で１質量％、２質量％であった。試料９、１０について、実施例１の場合と同様に測定した物性値を表２に示す。

[0081]

[表2]

表２　触媒の物性値（実施例）

	活性金属種	担持量（質量%）	担体	比表面積（m^2/g）	細孔容積（cm^3/g）	所定の細孔径以上の細孔が占める表面積の割合（%）		
						10 nm	20 nm	80 nm
（試料１）Ｐｔ０．１％ＴＩＯ－２	Ｐｔ	0.1	二酸化チタンアナターゼ１００％（担体１）	9.8	0.1	64	43	3
（試料２）Ｐｄ０．１％ＴＩＯ－２	Ｐｄ	0.1	二酸化チタンアナターゼ１００％（担体１）	14.9	0.09	76	41	3
（試料３）Ｒｈ０．１％ＴＩＯ－２	Ｒｈ	0.1	二酸化チタンアナターゼ１００％（担体１）	13.8	0.11	80	45	3
（試料４）Ｐｔ０．１％ＴＩＯ－６	Ｐｔ	0.1	二酸化チタンルチル１００％（担体２）	37.5	0.42	77	61	3
（試料５）Ｐｔ０．１％ＺＲＯ－４	Ｐｔ	0.1	単斜晶を主とする酸化ジルコニウム（担体３）	27.6	0.21	80	40	3
（試料６）Ｐｔ０．１％ＴＩＯ－４	Ｐｔ	0.1	主として酸化チタンアナターゼ相（担体４）	44.7	0.45	53	38	7
（試料７）Ｐｔ０．１％ＴＩＯ－８	Ｐｔ	0.1	二酸化チタンアナターゼ１００％（担体５）	88.9	0.54	66	10	1
（試料８）Ｐｔ０．０３％ＴＩＯ－２	Ｐｔ	0.03	二酸化チタンアナターゼ１００％（担体１）	12.1	0.1	68	42	3
（試料９）Ｐｔ１％ＴＩＯ－６	Ｐｔ	1	二酸化チタンルチル１００％（担体２）	33.4	0.41	78	42	3
（試料１０）Ｐｔ２％ＴＩＯ－６	Ｐｔ	2	二酸化チタンルチル１００％（担体２）	31.9	0.39	79	45	3

[0082]（比較例１：白金担持触媒）

ヘキサクロロ白金酸０．００２６５ｇを、表１に示す担体６～１１の細孔容積と同量の純水に溶解させた。得られた白金前駆体溶液を、それぞれ担体６～１１の酸化物担体各１．００ｇに対して十分な混合を行いながらそれぞれ滴下し、各担体に含浸させた。得られた粉末を、１００℃にて１０時間、５００℃にて１時間焼成し、得られた触媒を試料Ａ～Ｆとした。白金の担持量はいずれも、金属状態の白金換算で０．１質量％であった。

[0083] 試料Ａ～Ｄについて、ＢＥＴ比表面積測定を行い、得られたデータからＤＨ法にて計算した面積分布（ｄＶ／ｄｒ）表示での細孔分布と、細孔半径２ｎｍ以上、１００ｎｍ以下の範囲の細孔で形成される表面積のうち各細孔半径以下の細孔で形成される表面積の割合（$Ａ_{r}／Ａ_{2-100nm}$）を、図５Ａ～図５Ｃに示す。試料Ａ～Ｆについて、実施例１の場合と同様に測定した物性値を表３に示す。

[0084] （比較例２：パラジウム担持触媒）

ジニトロジアンミンパラジウム（小島化学薬品）０．００２２０ｇを硝酸１５ｍｌに溶解し、担体６の酸化物担体１．００ｇを加えた。１時間攪拌を行った後に、ホットスターラー上８０℃にて攪拌を行い、蒸発乾固した。得られた固体を、大気下１２０℃にて１０時間乾燥させた後に、４００℃まで昇温し３０分焼成した。冷却後得られた触媒を試料Ｇとした。試料Ｇについて、実施例１の場合と同様に測定した物性値を表３に示す。

[0085] （比較例３：ロジウム担持触媒）

塩化ロジウム（ＩＩＩ）三水和物０．００２５６を０．２０ｍｌの純水に溶解させた。得られたロジウム前駆体水溶液を、担体６の酸化物担体１．００ｇに対して、十分な混合を行いながらそれぞれ滴下し、含浸させた。得られた粉末を、１００℃にて１０時間、５００℃にて１時間焼成し、得られた触媒を試料Ｈとした。ロジウムの担持量は、金属状態のロジウム換算で０．１質量％である。試料Ｈについて、実施例１の場合と同様に測定した物性値を表３に示す。

[0086]

[表3]

表３　触媒の物性値（比較例）

	活性金属種	担持量（質量%）	担体	比表面積（m^2/g）	細孔容積（cm^3/g）	所定の細孔径以上の細孔が占める表面積の割合（%）		
						10 nm	20 nm	80 nm
（試料A）Ｐｔ０．１％ＴＩＯ－７	Ｐｔ	0.1	酸化チタンアナターゼ１００％（担体６）	78.9	0.35	31	11	1
（試料B）Ｐｔ０．１％ＳＴ－０１	Ｐｔ	0.1	酸化チタンアナターゼ１００％（担体７）	72.9	0.36	40	3	0
（試料C）Ｐｔ０．１％ＦＴＬ－１１０	Ｐｔ	0.1	二酸化チタンルチル型１００％（担体８）	12.7	0.05	42	24	2
（試料D）Ｐｔ０．１％ＦＴＬ－２００	Ｐｔ	0.1	二酸化チタンルチル型１００％（担体９）	7.0	0.03	49	27	2
（試料E）Ｐｔ０．１％ＺＲＯ－３	Ｐｔ	0.1	単斜晶を主とする酸化ジルコニウム（担体１０）	70	0.27	10	2	0
（試料F）Ｐｔ０．１％ＡＬＯ－１	Ｐｔ	0.1	酸化アルミニウムガンマ相（担体１１）	152	0.6	21	3	0
（試料G）Ｐｄ０．１％ＴＩＯ－７	Ｐｄ	0.1	酸化チタンアナターゼ１００％（担体６）	82.4	0.36	34	10	1
（試料H）Ｒｈ０．１％ＴＩＯ－７	Ｒｈ	0.1	酸化チタンアナターゼ１００％（担体６）	80.5	0.35	33	12	1

[0087] ［触媒性能評価］

（試験例１：還元前処理後加速試験）

試料１、４～１０及び、試料Ａ～Ｆについて一酸化炭素酸化反応試験を行った。

先ず、試料１、４～７、９、１０、Ａ～Ｆの各触媒１０ｍｇそれぞれに対して、２０ｍｇの担体１、２、３、４、５、２、２、６、７、８、９、１０、１１をそれぞれ混合して希釈し、それぞれ石英ガラス管に充填した。貴金属担持量の少ない試料８については、３３ｍｇ秤量し、希釈せずに石英ガラス管に充填した。

次に、６０ｃｍ^3／分の水素気流中、５００℃にて１時間還元処理を行った

後に２５０℃まで降温した。１００ｃｍ^3／分の窒素気流中にて１０分間パージを行った後に、反応温度２５０℃、大気圧で流量１００ｃｍ^3／分にて表４に示す組成のガスを流して反応を行った。

[0088] ガスと触媒量の相対比を示す空間速度は、大凡６００００００ｃｍ^3・時間（ｈｏｕｒ）$^{-1}$・触媒質量（ｇ）$^{-1}$である。一般的に反応に利用される空間速度の値は、上記空間速度の約１／１０程度の値である。一般的な値よりも高い空間速度にて活性試験を行うことで、本発明の触媒の高い安定性を明示することとした。ガス流量及び組成の調整は、マスフローコントローラーを用いて行い、ガス源となるガスボンベは、一酸化炭素５％＋窒素９５％、二酸化硫黄２００ｐｐｍ＋一酸化窒素２００ｐｐｍ＋窒素残部、酸素（純度９９．９９９９以上）、窒素（純度９９．９９９９％以上）の四種類を用意した。また水蒸気は、送水ポンプにて所要量の純水を導入することで調整した。以下、全ての試験にて同様にして、ガス組成を調整した。

[0089] 反応試験の結果を、図６Ａに～図６Ｄ示す。

試料９、１０については図６Ａ～図６Ｄに記載していないが、両者共に反応開始から終了時まで、一酸化炭素転化率は、１００％で推移した。発明例の試料１、４～１０と比較例の試料Ａ～Ｆでは、その一酸化炭素の転化率の時間依存性に大きな違いがあり、試料１、４～１０では反応時間１５時間経過時点においても高い活性が得られているものの、試料Ａ～Ｆでは１５時間経過時点において活性が大きく低下していることが分る。

[0090] 試料６では他の発明例試料１、４、５と比べて、１５時間経過時点での活性が低く、試料７については活性が不安定となっている。表２に記載の細孔分布を見ると、試料６では他の発明例に比べて、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が低くなっており、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される比表面積の割合が大きいほど、高い一酸化炭素転化率が得られるものと考えられる。

[0091] また、試料７について表２に記載の細孔分布を見ると、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合は高いものの、細孔半径２０ｎｍ以上

の細孔で形成される表面積の割合が、試料１、４～６と比べて著しく低くなっている。また、細孔半径８０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合も、試料１、４～６と比べて低くなっていることが分かる。細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される比表面積の割合が高い場合でも、細孔半径２０ｎｍ以上の比較的大きい細孔及び細孔半径８０ｎｍ以上のより大きい細孔で形成される比表面積の割合が低い場合には、副生濃硫酸の脱離速度が不十分となり易いことが、原因と推察される。

[0092] これより、触媒が安定した活性を維持するためには、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が大きいことに加えて、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が高い方がより好ましいことが分かる。また、細孔半径８０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が高い方がより好ましいことが分かる。

[0093] 試料Ｂでは、一度一酸化炭素転化率が低下して以降も、間欠的に活性が高まる現象が観測されている。これより、試料Ｂの細孔分布が僅かに変化し、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、かかる範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔の表面積の割合が４０％超となれば、活性の大幅な低下を避けることが出来る可能性がある。

[0094] 貴金属担持量が少ない試料８については、使用する触媒の量を増大させ、他の試料と同量の貴金属を含む量の触媒を利用した結果、試料１と同程度の活性が得られていることが分かる。これより、貴金属担持量を減少させた場合にも、単位貴金属量あたりで見れば同程度の活性が得られるものと推察される。

[0095] また、試料Ｆでは、一酸化炭素転化率が大幅に低下するまでに要する時間が、試料Ａ～Ｅよりも長くなっていることが分かる。これは大きく二つの要因によって生じていると考えられる。

[0096] 第一に、大きい細孔容積である。平均細孔径が小さく、細孔容積が大きいことから、試料全体として細孔の総延長距離が長くなっていると理解出来る。比表面積が大きいことも考慮すると、細孔が非常に複雑な網目構造をなし

ていると予想でき、細孔が完全に閉塞するまでに必要となる時間が長くなったものと考えられる。上記と同様の議論で、試料Ｂと試料Ｃ、Ｄでの挙動の違いも説明出来ると考えられる。すなわち、細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、かかる範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔の表面積の割合に着目した場合には、試料Ｃ、Ｄは試料Ｂよりも高い安定性が期待されるものの、試料Ｃ、Ｄは試料Ｂに比べて、細孔容積が著しく小さい為、細孔が閉塞するのに必要な時間が短かったと考えられる。

[0097] 第二に、アルミナ担体自体が、濃硫酸と反応し硫酸塩となることが挙げられる。他のチタニアや、ジルコニア担体では、担体の最表面しか濃硫酸と反応しない為、副生成物として生成した濃硫酸がそのまま濃硫酸として留まり、細孔を閉塞させる働きをしたものと考えられる。一方、アルミナ担体は、濃硫酸と反応して硫酸塩を形成し、濃硫酸として留まる硫酸塩の量が相対的に減少する。これらの要因によって、一酸化炭素転化率が低下するまでに要する時間が多くなったものと考えられる。しかしながら、アルミナ担体の場合においては、担体と、複製した濃硫酸が反応することが原因となり、反応時間が長くなるにつれて緩やかに活性低下が生じてしまっている。更に、反応後には大幅な非表面積の低下が生じていることが発明者の実施した実験にて確認されており、長期的な利用には適していないと理解出来る。

[0098] [表4]

表４　ガスの組成

成分	含有率（体積流量比）
一酸化炭素	１％
酸素	１０％
水蒸気	２０％
一酸化窒素	４０ｐｐｍ
二酸化硫黄	４０ｐｐｍ
窒素	残部

[0099] （試験例２：酸化反応の温度依存性）

発明例である試料１、４及び比較例である試料Ｂについて、一酸化炭素酸

化活性の温度依存性を調べた。

[0100] ３種類の各触媒１ｍｇそれぞれに対して、３０ｍｇの担体１、２、７をそれぞれ混合して希釈し、それぞれ石英ガラス管に充填した。

[0101] ６０ｃｍ^3／分の水素気流中、５００℃にて１時間還元処理を行った後に２５０℃まで降温した。１００ｃｍ^3／分の窒素気流中にて１０分間パージを行った後に、流量１００ｃｍ^3／分で表４に示す組成のガスを流して反応を行った。本試験では、他の試験例に比べ、触媒量が相対的に少ない条件にて反応試験を行った。ガスと触媒量の相対比を示す空間速度は、大凡６０００００ｃｍ^3・時間（ｈｏｕｒ）$^{-1}$・触媒質量（ｇ）$^{-1}$である。反応温度２５０℃、大気圧にて２０時間反応を行った後に、反応温度を上昇させ、一酸化炭素転化率を測定した。

[0102] 結果を図７に示す。試料Ｂでは３００℃前後において、一酸化炭素転化率が急峻に変化している。本実験条件での水蒸気分圧と３００℃にて平衡に達する濃度の濃硫酸は沸点がおよそ３００℃程度であり（例えば、上記非特許文献８を参照。）、温度の上昇によって濃硫酸による細孔の閉塞による影響が無くなったものと考えられる。

[0103] また、３００℃未満の温度域においては、実施例と比較例との差が大きくなっており、試料Ｂの触媒活性が非常に低くなっていることが分かる。濃硫酸の飽和蒸気圧が低い領域において、細孔閉塞による影響が顕在化したものと考えられる。これらの点からも、実施例では濃硫酸による細孔閉塞の影響が小さく、高い活性が得られていると考えられる。

[0104] なお、白金の担持量が０．０３質量％以下の場合については、白金微粒子が臨界粒径程度の微細粒子として存在すると考えられ、０．０３質量％以下の貴金属担持量の場合においても、単位貴金属あたりに換算すれば同程度の触媒活性が得られると予想される。例えば、担持量０．０１％の触媒においても、当発明の効果が発揮され、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔が占める表面積の比率が高い触媒を用いることで、３００℃以下の範囲での活性が、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔が占める表面積の比率が低い触媒に比べて高くなる

と考えられる。

[0105] （試験例３：二酸化硫黄濃度、水蒸気濃度の影響）

試料Ｂについて、試験例１と同様の測定を行った。その後に、表４に示すガス組成から、二酸化硫黄を２０ｐｐｍに、又は、水蒸気量を１０％にしたそれぞれの場合にて、測定を行った。その結果、それぞれ一酸化炭素転化率は９．４％、７．４％であり、ガス組成を変える前の８．４％と大きく差の無い値となった。このことより、試料Ｂで見られた濃硫酸による細孔の閉塞は、二酸化硫黄と水蒸気の濃度が異なっていても生じるものと考えられる。

[0106] （試験例４：Ｐｔ，Ｒｈ、Ｐｄ担持触媒）

試料１～３、試料Ｇ、Ｈについて、一酸化炭素酸化反応試験を行った。試料１～３の各触媒１０ｍｇそれぞれに対して、２０ｍｇの担体１をそれぞれ混合して希釈し、それぞれ石英ガラス管に充填した。また、試料Ｇ、Ｈの各触媒１０ｍｇそれぞれに対して、２０ｍｇの担体５をそれぞれ混合して希釈し、それぞれ石英ガラス管に充填した。１００ｃｍ^3／分の窒素気流中にて２５０℃まで昇温した。温度が安定したことを確認した上で、流量１００ｃｍ^3／分で表４に示す組成のガスを流して反応を行った。ガスと触媒量の相対比を示す空間速度は、大凡６０００００ｃｍ^3・時間（ｈｏｕｒ）$^{-1}$・触媒質量（ｇ）$^{-1}$である。

[0107] 結果を図８に示す。試料１～３を見ると、担持した金属種によって大きく活性が異なり、特に白金で高い一酸化炭素転化率が得られていることが分かる。また、試料２、３と試料Ｇ、Ｈとを比較すると、担持した貴金属種がＰｄ、Ｒｈである場合においても、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が高い担体において、より高いＣＯ転化率が得られていることが分かる。

[0108] （試験例５：二酸化チタン担体種の影響）

試料１、４、６について一酸化炭素酸化反応試験を行った。３種類の各触媒１０ｍｇそれぞれに対して、２０ｍｇの担体１、２、４をそれぞれ混合して希釈し、それぞれ石英ガラス管に充填した。反応開始前に、５００℃、６

０ｃｍ^3／分の水素気流下での還元処理を行ったものと、行わなかったものの双方について、反応温度２５０℃、流量１００ｃｍ^3／分で表４に示す組成のガスを流して反応を行った。

[0109] 結果を図９Ａ～図９Ｃに示す。試料１では、還元処理の有無に依らず同程度の一酸化炭素転化率が得られているものの、試料４、６では還元処理の有無によって大きく活性が変化し、還元処理を行わなかった場合では活性が出ていない。試料１で利用された二酸化チタン担体は、硫酸法で作成されたアナターゼ型構造の担体であり、試料５のルチル型構造に比べて酸素欠損量が少なく、担持された白金を酸化し難いことが知られており、還元処理が無い場合でも高い活性が出やすいものと考えられる。また、硫酸法で作成されたアナターゼ型構造は、試料６の塩素法で作成されたアナターゼ型構造に比べて、５００℃以上の温度での相転移が生じにくいことが知られている。この為、試料１では還元処理のない場合でも、還元処理のある場合と同程度の一酸化炭素転化率が得られたものと考えられる。

[0110] （試験例６：脱硝プロセスへの適用）

試料１、２、５の粉末それぞれを、４．２ｍｍピッチ（壁厚０．５ｍｍ）のコージェライト製ハニカム素材に対し、基材表面積当り２００ｇ／ｍ^{2}でコートし、ハニカム状触媒１、２、３を得た。脱硝触媒には、３．３ｍｍピッチのコージェライト製ハニカムに対し、二酸化チタン系脱硝触媒を基材表面積当り２００ｇ／ｍ^{2}でコートした格子状触媒を用いた。

[0111] 前記ハニカム状触媒１、２、３それぞれを用いて、図１に示す脱硝プロセスの検討を行った。図１の装置構成において、ガス加熱バーナー２の代わりに投げ込み型の電熱ヒーターを使用し、熱交換部１にはシェルアンドチューブ型の熱交換器を用いた。装置全体を十分に保温した状態で脱硝反応試験を行った。燃焼触媒部３に充填する燃焼触媒としては、上記ハニカム状触媒１、２、３を用い、充填量は１．２Ｌとした。また、脱硝触媒部４には、上記格子状触媒を５Ｌ充填した。排ガスの組成は、鉄鋼製造プロセスの焼結炉排ガスを模擬した表５記載の組成のガスを用いた。

[0112] [表5]

表５　ガスの組成

成分	含有率（体積流量比）
一酸化炭素	１％
二酸化炭素	６％
酸素	１０％
水蒸気	２０％
一酸化窒素	１５０ｐｐｍ
二酸化硫黄	１０ｐｐｍ
窒素	残部

[0113] 本発明のハニカム状酸化触媒１、２、３を１．２Ｌ、脱硝触媒を１．６Ｌ充填し、熱交換部の入口から表５の組成を持つ６０℃の排ガスを３０Ｎｍ^3／時間（ｈｏｕｒ）で流入させた。電熱ヒーターの電源を入れ、燃焼触媒部入口の温度が２００℃に到達した時点で脱硝装置部４の上流からアンモニアを一酸化窒素に対する流量比が０．９となるように注入を開始し、電熱ヒーターの電源を切った。ハニカム状触媒１、２、３の全ての場合において良好な脱硝率が維持された。その結果を表６に示す。

[0114] [表6]

表６　脱硝反応試験結果

	燃焼触媒入口温度（℃）	脱硝触媒入口温度（℃）	脱硝率（％）
ハニカム状触媒１	２００	２８２	８２
ハニカム状触媒２	２０４	２８８	８５
ハニカム状触媒３	２０２	２８７	８３

[0115] （試験例７：脱硝プロセスへの適用）

試料１、２、５の粉末それぞれを、４．２ｍｍピッチ（壁厚０．５ｍｍ）のコージェライト製ハニカム素材に対し、基材表面積当り２００ｇ／ｍ^{2}でコートし、ハニカム状触媒１、２、３を得た。

[0116] 上記ハニカム状触媒１、２、３それぞれを用いて、図２に示す脱硝プロセスの検討を行った。図２の装置構成において、ガス加熱バーナー１２の代わりに投げ込み型の電熱ヒーターを使用し、熱交換部１１にはシェルアンドチ

ューブ型の熱交換器を用いた。脱硝触媒部１３には３．３ｍｍピッチの二酸化チタン系格子状触媒を充填し、装置全体を十分に保温した状態で脱硝反応試験を行った。燃焼触媒部１４に充填する燃焼触媒としては前記ハニカム状触媒１、２、３を用い、排ガスの組成は試験例６と同様に表５記載の組成のガスを用いた。

[0117] ハニカム状触媒１、２、３を１．２Ｌ、脱硝触媒を１．６Ｌ充填し、熱交換部の入口から表５の組成を持つ６０℃の排ガスを３０Ｎｍ^3／時間（ｈｏｕｒ）で流入させた。電熱ヒーターの電源を入れ、燃焼触媒部入口の温度が２８０℃に到達した時点で脱硝装置部１３の上流からアンモニアを一酸化窒素に対する流量比が０．９となるように注入を開始し、電熱ヒーターの電源を切った。ハニカム状触媒１、２、３の全ての場合において良好な脱硝率が維持された。その結果を表７に示す。

[0118] なお、脱硝装置部では、ＮＯがNH_3と反応することで、脱硝されるが、ＮＯの濃度が低く、発熱量も高くないことから、脱硝装置部の入口と出口での温度差はわずかである。

[0119] [表7]

表７ 脱硝反応試験結果

	燃焼触媒入口温度（脱硝触媒出口温度）（℃）	燃焼触媒出口温度（℃）	脱硝率（％）
ハニカム状触媒１	２８４	３６７	８５
ハニカム状触媒２	２８２	３６６	８２
ハニカム状触媒３	２８０	３６５	８３

[0120] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

符号の説明

[0121]

１	熱交換部
２	ガス加熱バーナー
３	燃焼触媒部
４	脱硝装置部
１１	熱交換部
１２	ガス加熱バーナー
１３	脱硝装置部
１４	燃焼触媒部
２１	排気空気流路切替器
２２ａ，２２ｂ	蓄熱部
２３ａ，２３ｂ	燃料ガス供給部
２４ａ，２４ｂ	混合気噴射部
２５	空間
２６	空気導入経路
２７	排ガス経路
２８ａ，２８ｂ	二次空気導入経路

請求の範囲

[請求項1] 担体に、白金、パラジウム、ロジウムからなる群から選ばれる遷移元素のうち少なくとも１種が担持された酸化触媒であり、

前記酸化触媒における細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、当該範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、４９％超である、酸化触媒。

[請求項2] 担体に、白金、パラジウム、ロジウムからなる群から選ばれる遷移元素のうち少なくとも１種が担持された、ガス中の可燃成分を酸化する酸化触媒であって、

前記酸化触媒における細孔半径２ｎｍ以上１００ｎｍ以下の範囲の細孔において、当該範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、４９％超である、酸化触媒。

[請求項3] 前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径１０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、６０％以上である、請求項１又は２に記載の酸化触媒。

[請求項4] 前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、２０％以上である、請求項１～３の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項5] 前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径２０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、３０％以上である、請求項１～４の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項6] 前記範囲の細孔の全表面積に占める、細孔半径８０ｎｍ以上の細孔で形成される表面積の割合が、２％以上である、請求項１～５の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項7] 比表面積が２０ｍ^2／ｇ以下である、請求項１～６の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項8] 前記酸化触媒に担持される前記遷移金属が、白金である、請求項１～７の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項9] 前記酸化触媒に担持される前記遷移元素の比率が、当該遷移元素の金属換算の質量比の和として、前記酸化触媒の全質量に対して、０．０１％以上２．０％以下である、請求項１～８の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項10] 前記酸化触媒の担体が、融点１３００℃以上の酸化物担体である、請求項１～９の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項11] 前記酸化触媒の担体が、二酸化チタン、又は、酸化ジルコニウムの何れかである、請求項１～１０の何れか１項に記載の酸化触媒。

[請求項12] 前記酸化触媒の担体が、アナターゼ型構造の二酸化チタンである、請求項１１に記載の酸化触媒。

[請求項13] 前記二酸化チタンは、硫酸法にて製造された二酸化チタンである、請求項１１又は１２に記載の酸化触媒。

[請求項14] 触媒を利用して被処理ガス中に含まれる未燃成分を燃焼させる燃焼触媒部を備え、

前記燃焼触媒部に、請求項１～１３の何れか１項に記載の酸化触媒が充填されている、排ガス処理装置。

[請求項15] 前記燃焼触媒部の前段に設けられ、前記被処理ガスの温度を上昇させるガス加熱部と、

前記燃焼触媒部の後段に設けられ、前記被処理ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝部と、

を更に備える、請求項１４に記載の排ガス処理装置。

[請求項16] 前記燃焼触媒部の前段に設けられ、前記被処理ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝部と、

前記脱硝部の前段に設けられ、前記被処理ガスの温度を上昇させるガス加熱部と、

を更に備え、

前記燃焼触媒部で発生した燃焼熱が、前記ガス加熱部に供給される前記被処理ガスの加熱に用いられる、請求項１４に記載の排ガス処理装置。

[請求項17] 燃料及び燃焼空気の混合気を噴射する混合気噴射部と、

蓄熱体が配置されており、被処理ガスを流通させて顕熱を蓄熱体に蓄熱し、蓄熱後に燃焼空気を流通させて、蓄熱した熱量で当該燃焼空気を加熱する蓄熱部と、

を備え、

前記蓄熱部と前記混合気噴射部との間に設けられた燃焼触媒部、又は、前記蓄熱部には、請求項１～１３の何れか１項に記載の酸化触媒が充填されている、蓄熱燃焼バーナー。

[請求項18] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の酸化触媒を用いて、水蒸気及び硫黄酸化物を含む被処理ガス中の一酸化炭素、一酸化窒素、メタンからなる群から選ばれる可燃成分を酸化する、ガス中の可燃成分を酸化する方法。

[請求項19] 前記被処理ガスと前記酸化触媒の接触する温度が、２５０℃以上３００℃未満である、請求項１８に記載のガス中の可燃成分を酸化する方法。

[請求項20] 被処理ガスの温度を上昇させるガス加熱部と、被処理ガス中の窒素酸化物を除去する脱硝部と、を有するガス処理プロセスを用い、窒素酸化物を含むと共に、水蒸気と硫黄酸化物と可燃性ガスとを含む被処理ガス中の窒素酸化物を除去する方法であって、

前記ガス加熱部と前記脱硝部との間に、請求項１～１３の何れか１項に記載の酸化触媒が充填された燃焼触媒部を配置し、

当該燃焼触媒部に前記ガス加熱部で加熱された前記被処理ガスを通過させて、前記被処理ガス中の可燃成分を燃焼し、その燃焼熱により前記被処理ガスの温度を更に上昇させる、ガス中の窒素酸化物の除去方法。

[請求項21] 前記ガス加熱部として、熱交換器と、ガス加熱バーナー又は電熱ヒーターとを用い、

前記脱硝部から排出されたガスを、前記熱交換器の高温ガスとして使用する、請求項２０に記載のガス中の窒素酸化物の除去方法。

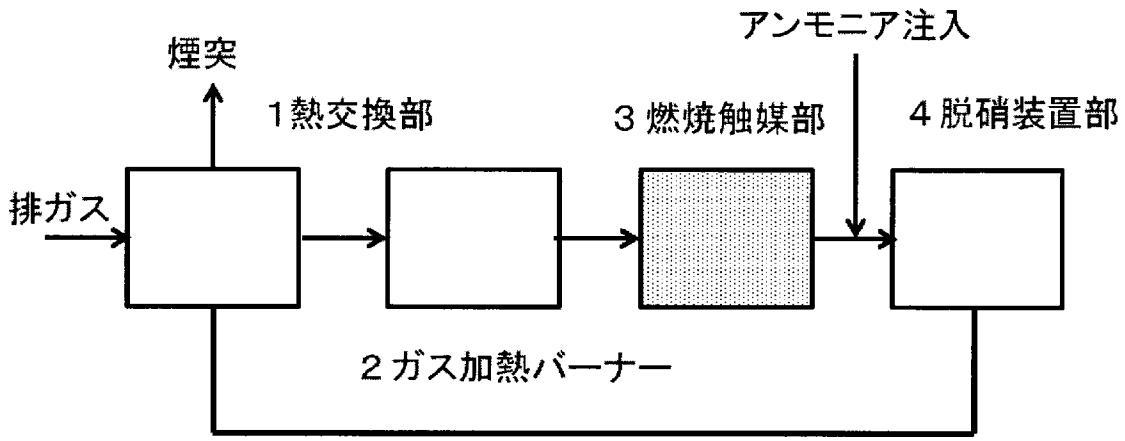
[請求項22] 前記ガス加熱部として、熱交換器と、ガス加熱バーナー又は電熱ヒーターとを用い、

前記燃焼触媒部の位置を、前記ガス加熱部と前記脱硝部の間から、前記ガス加熱部及び前記脱硝部の後段に配置換えし、

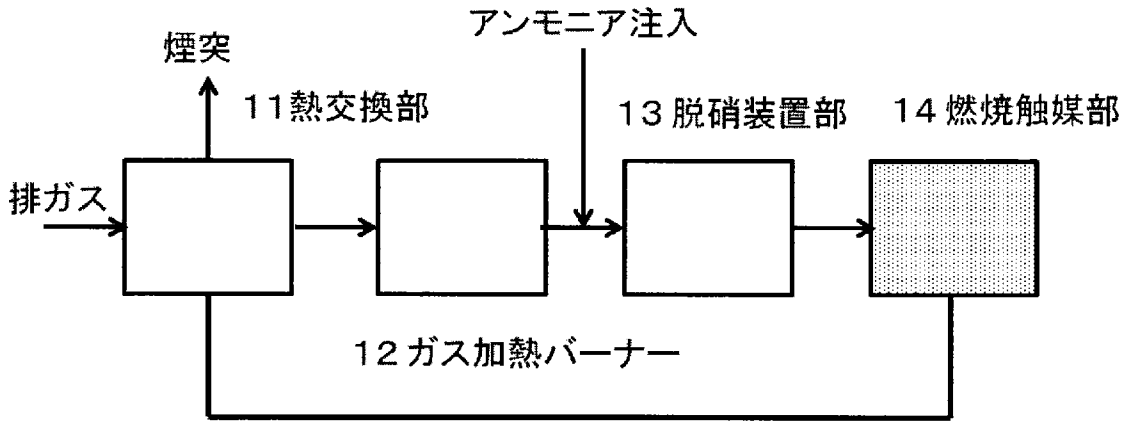
前記燃焼触媒部から排出されたガスを、前記熱交換器の高温ガスとして使用する、請求項２０に記載のガス中の窒素酸化物の除去方法。

[請求項23] 前記被処理ガスが、鉄鋼製造プロセスにおける焼結炉の排ガスである、請求項２０～２２の何れか１項に記載のガス中の窒素酸化物の除去方法。

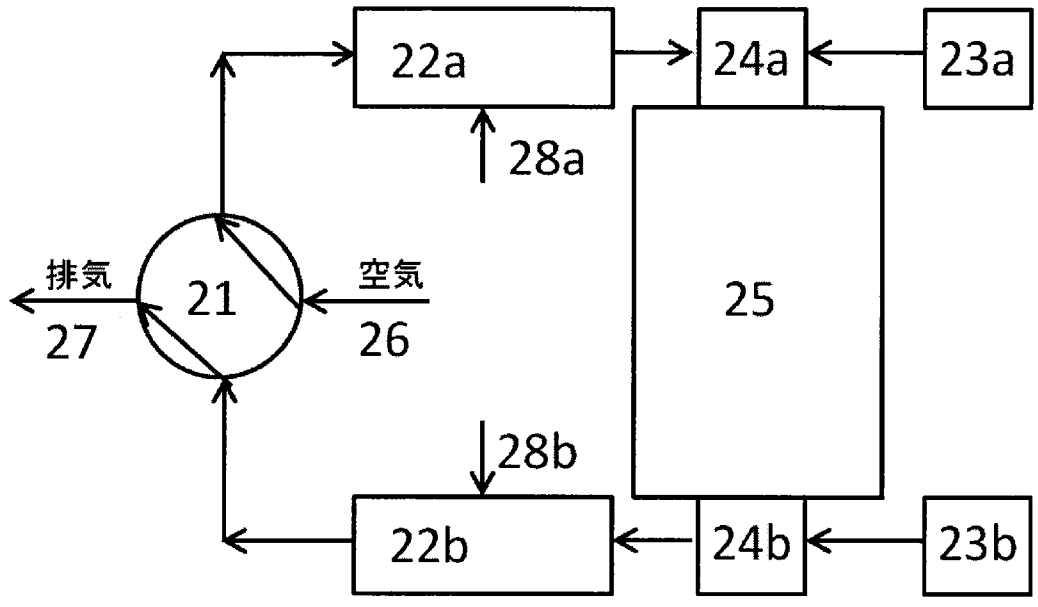
[図1]


煙突
アンモニア注入
1熱交換部
3 燃焼触媒部
4 脱硝装置部
排ガス
2 ガス加熱バーナー

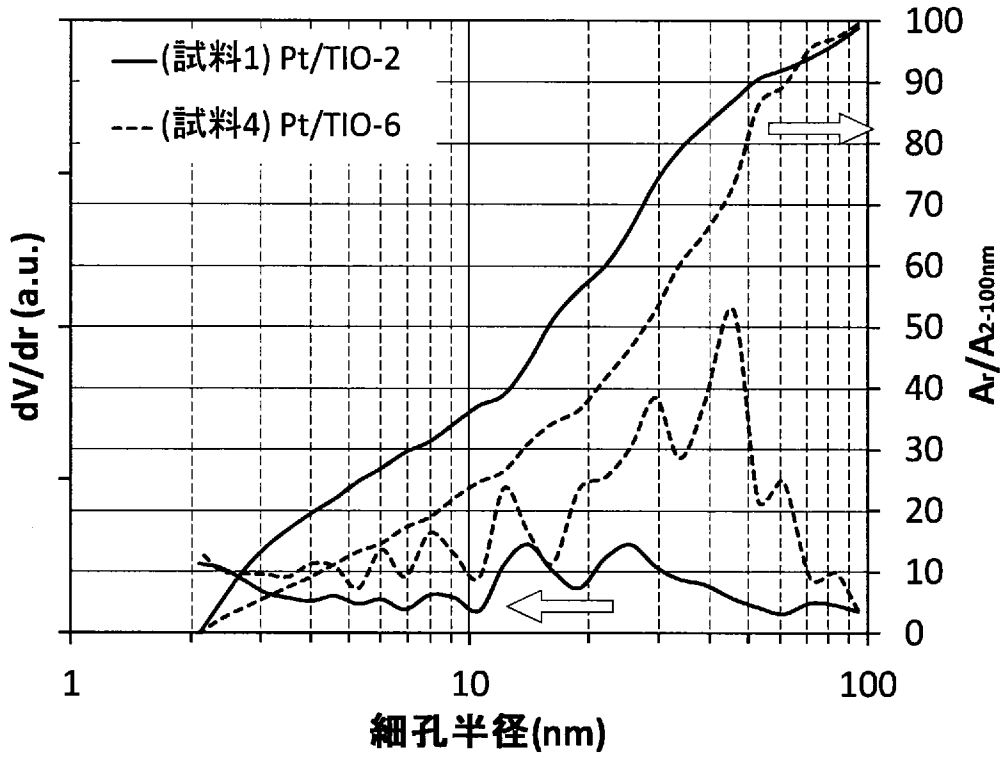
[図2]


煙突
アンモニア注入
11熱交換部
13 脱硝装置部
14 燃焼触媒部
排ガス
12 ガス加熱バーナー

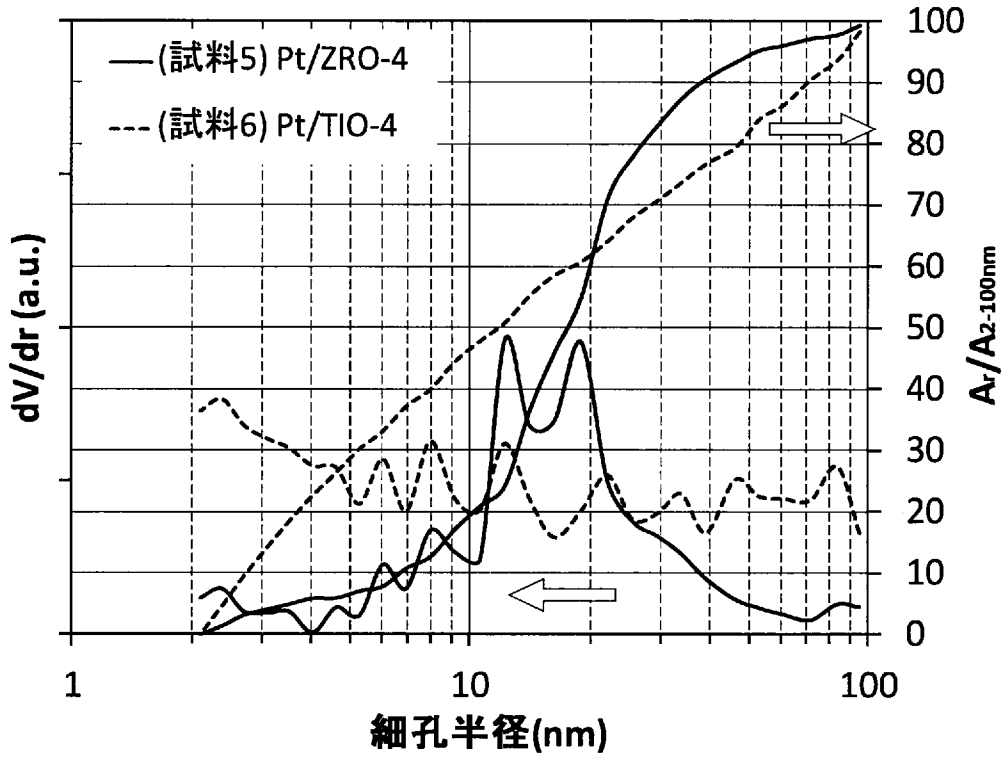
[図3]


22a
24a
23a
28a
25
排気
27
21
空気
26
28b
22b
24b
23b

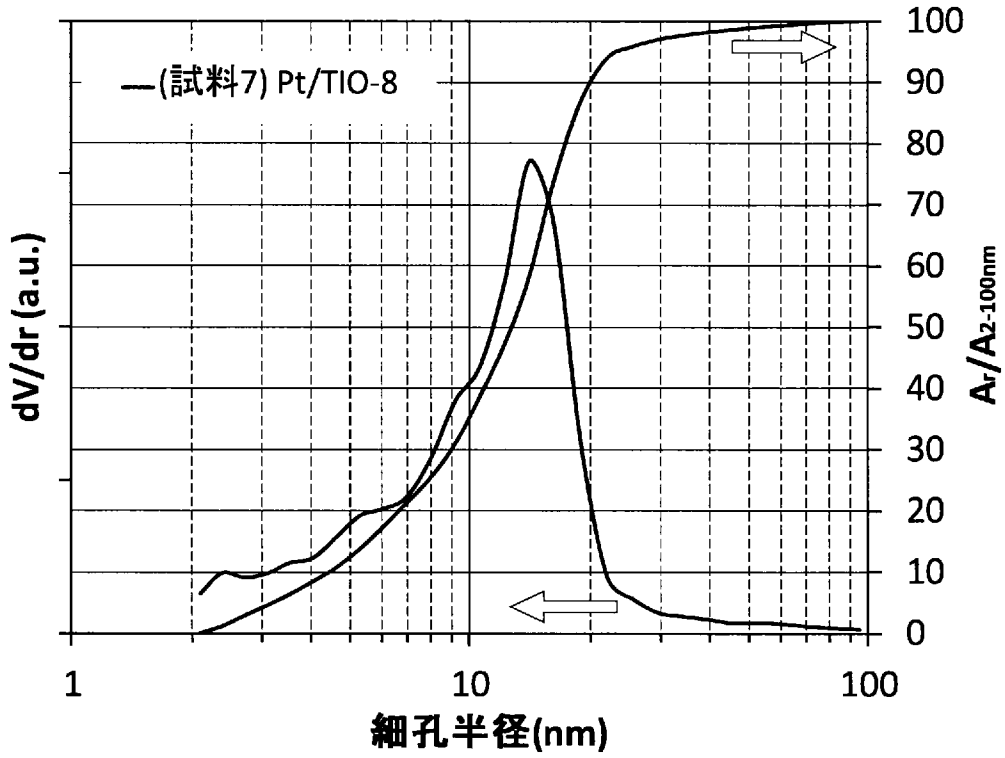
[図4A]


(試料1) Pt/TIO-2
(試料4) Pt/TIO-6
dV/dr (a.u.)
Ar/A2-100nm
細孔半径(nm)
1
10
100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

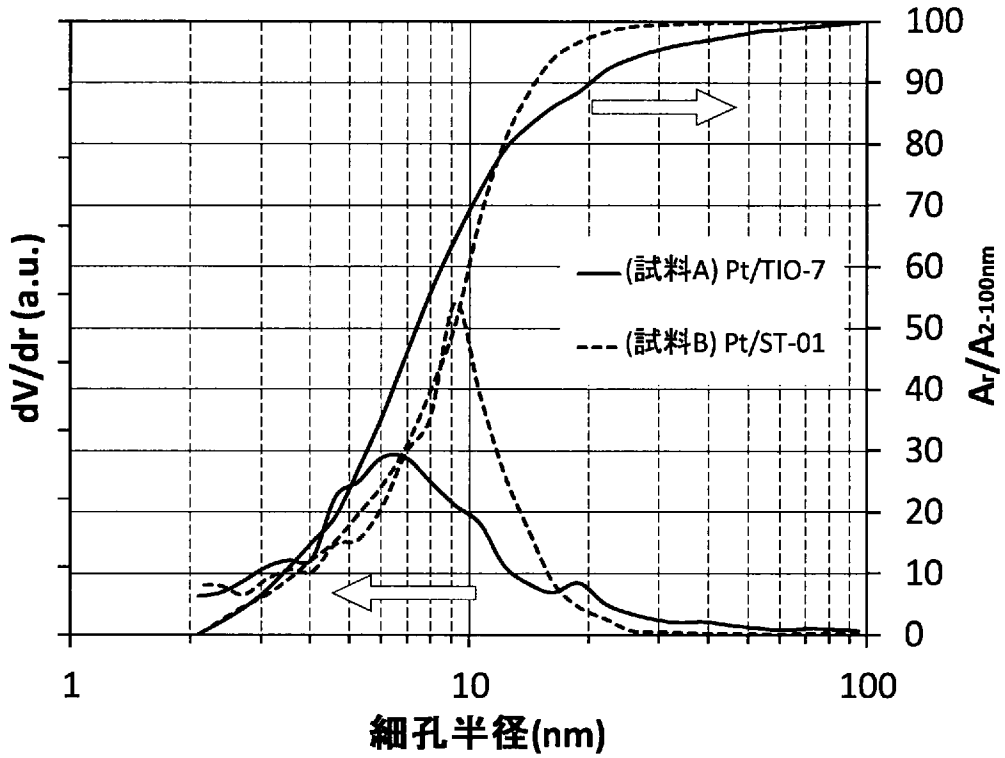
[図4B]


(試料5) Pt/ZRO-4
(試料6) Pt/TIO-4
dV/dr (a.u.)
Ar/A2-100nm
細孔半径(nm)
1
10
100
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

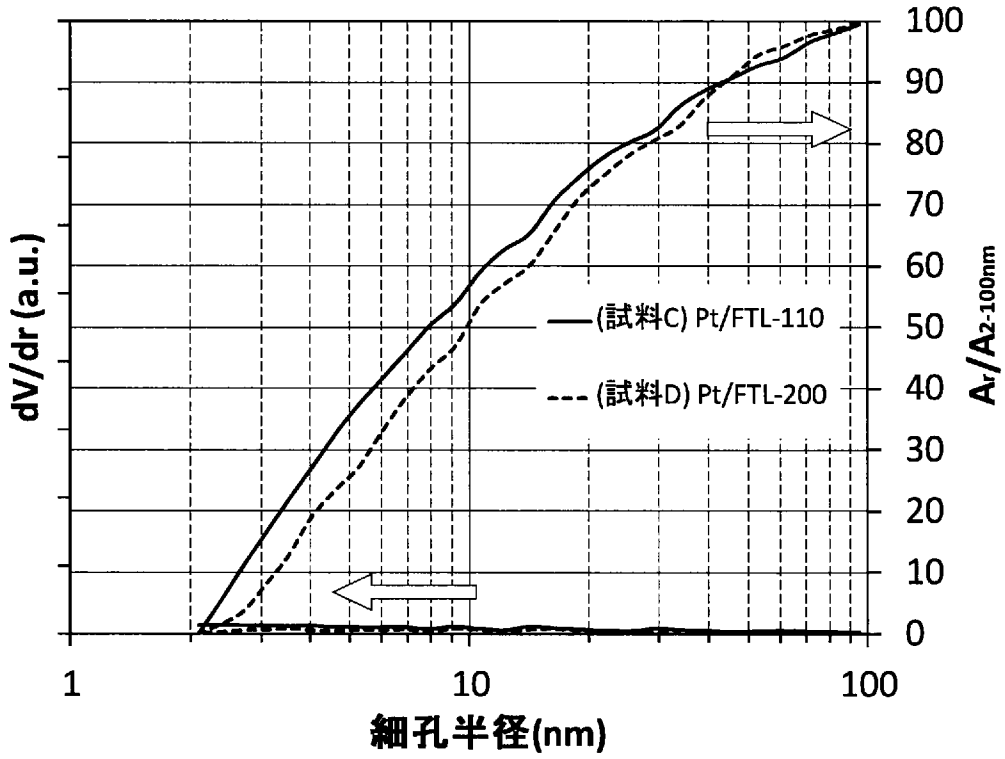
[図4C]


—(試料7) Pt/TIO-8
dV/dr(a.u.)
Ar/A2-100nm
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
10
100
細孔半径(nm)

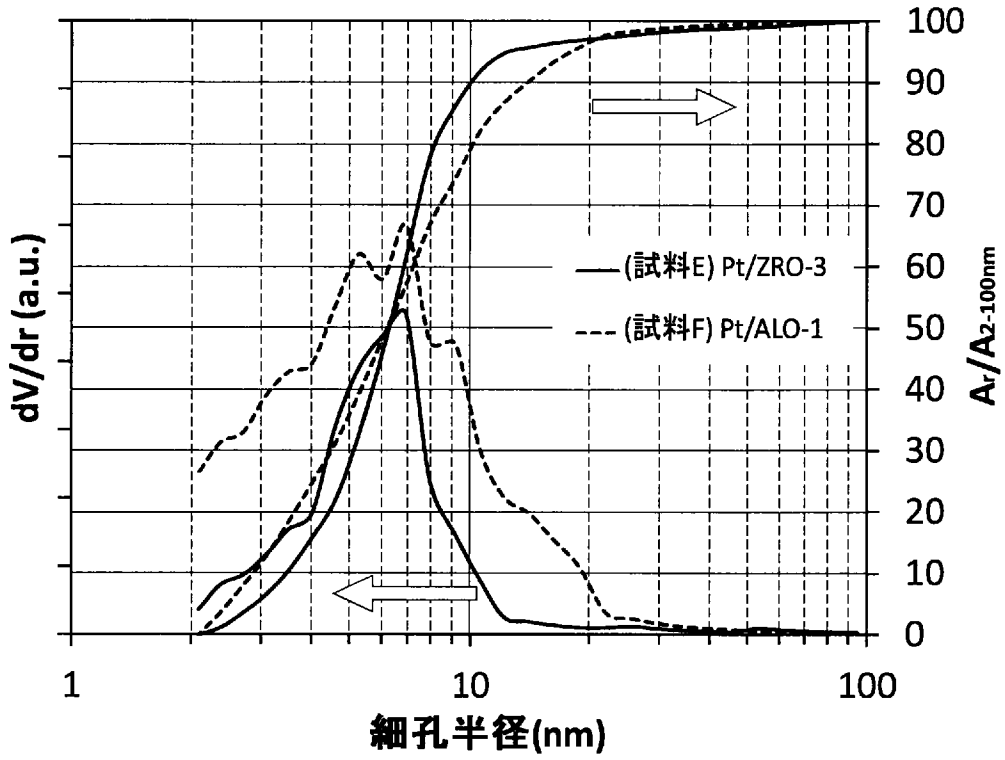
[図5A]


—(試料A) Pt/TIO-7
---(試料B) Pt/ST-01
dV/dr(a.u.)
Ar/A2-100nm
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
1
10
100
細孔半径(nm)

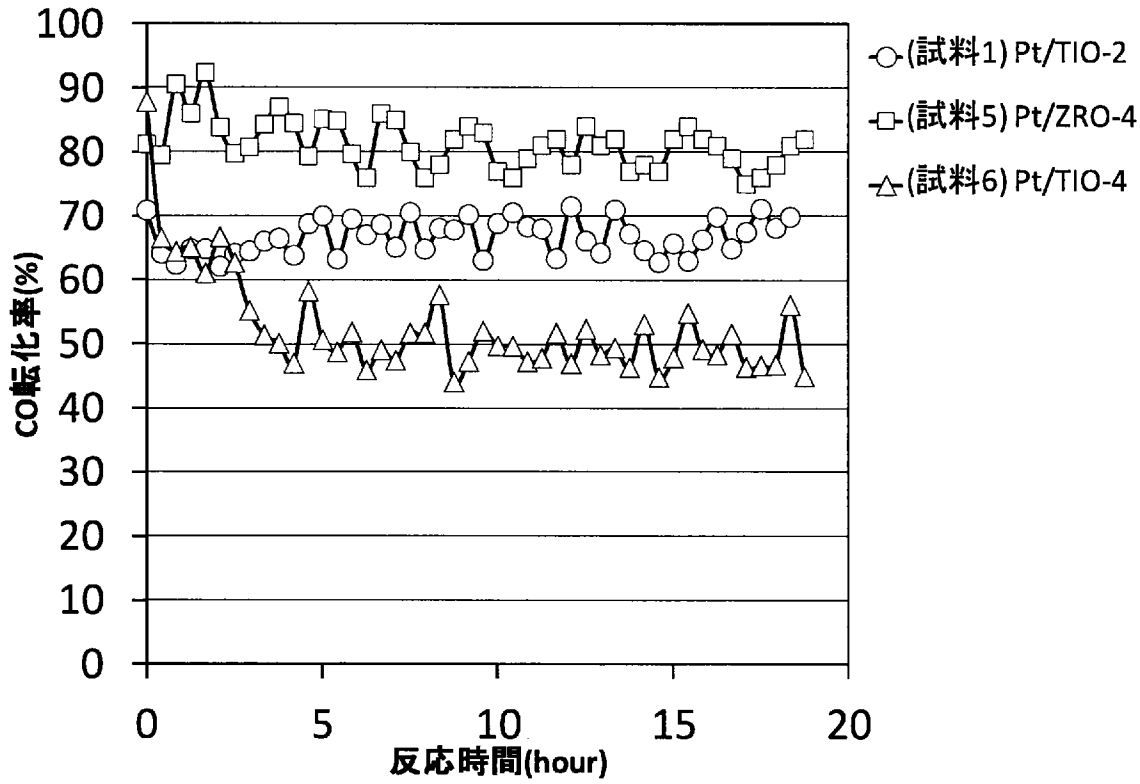
[図5B]


dV/dr (a.u.)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
$A_r/A_{2\text{-}100nm}$
(試料C) Pt/FTL-110
(試料D) Pt/FTL-200
1
10
100
細孔半径(nm)

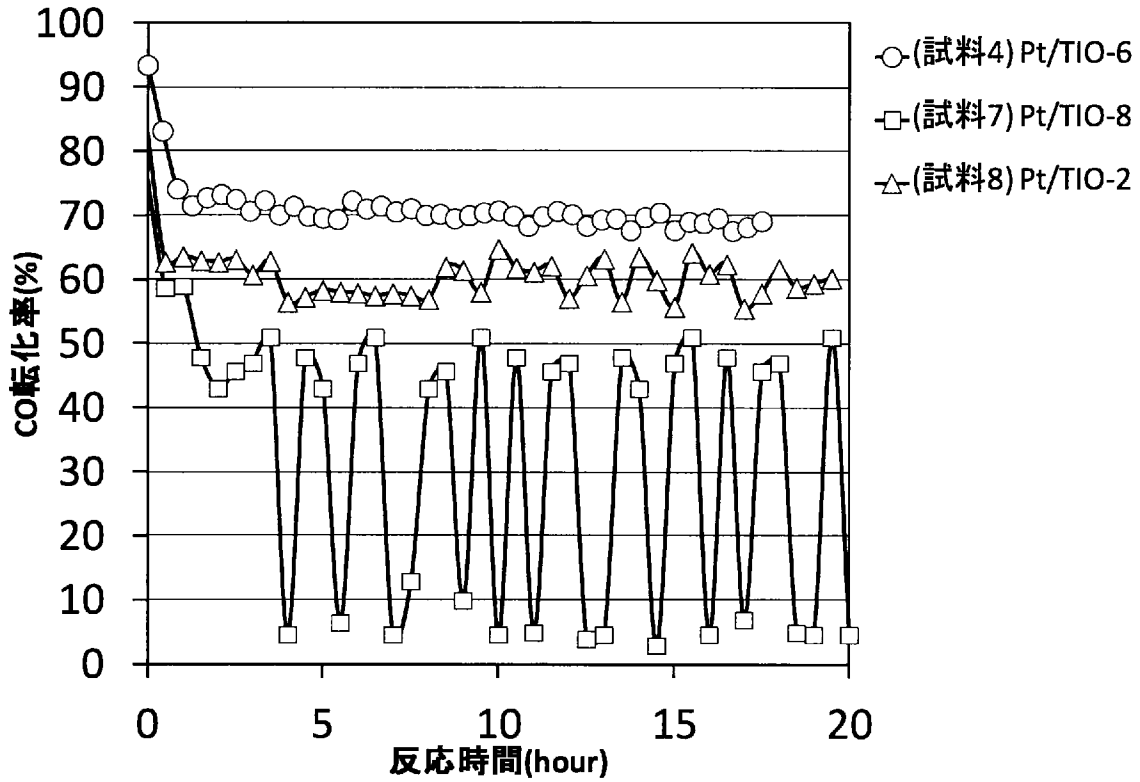
[図5C]


dV/dr (a.u.)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
$A_r/A_{2\text{-}100nm}$
(試料E) Pt/ZRO-3
(試料F) Pt/ALO-1
1
10
100
細孔半径(nm)

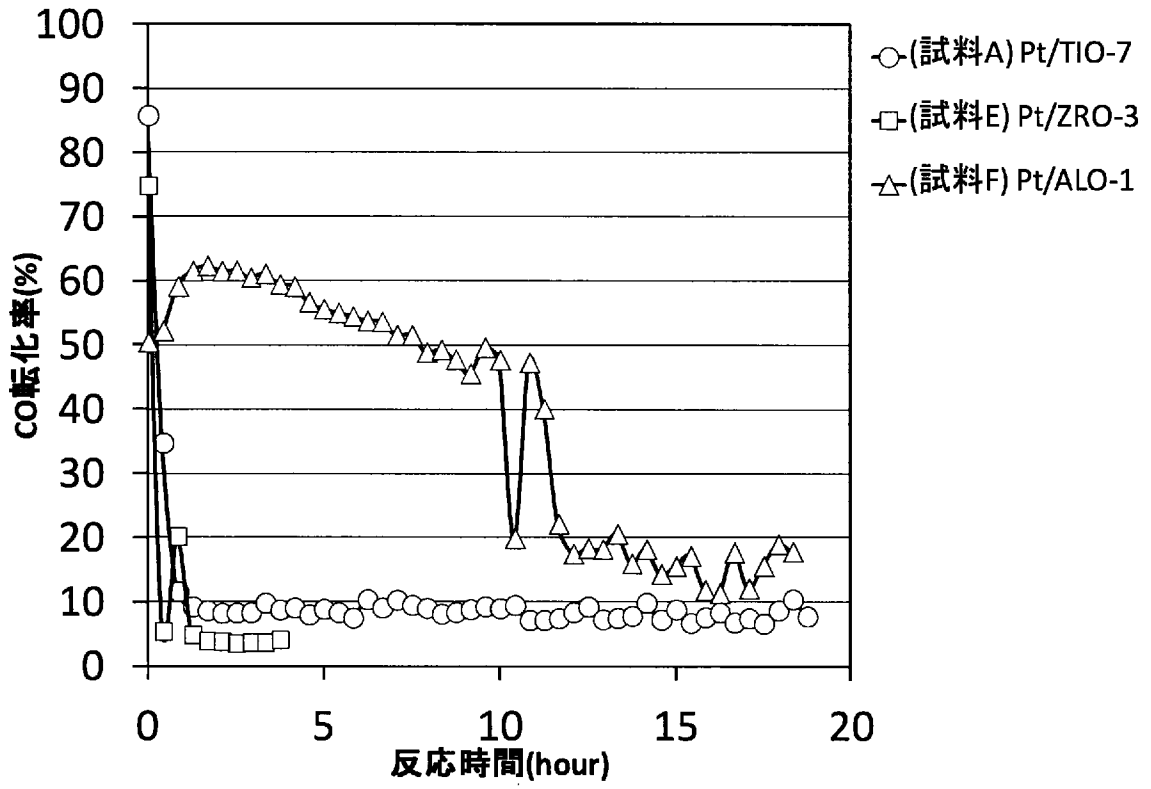
[図6A]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
0
5
10
15
20
反応時間(hour)
(試料1) Pt/TIO-2
(試料5) Pt/ZRO-4
(試料6) Pt/TIO-4

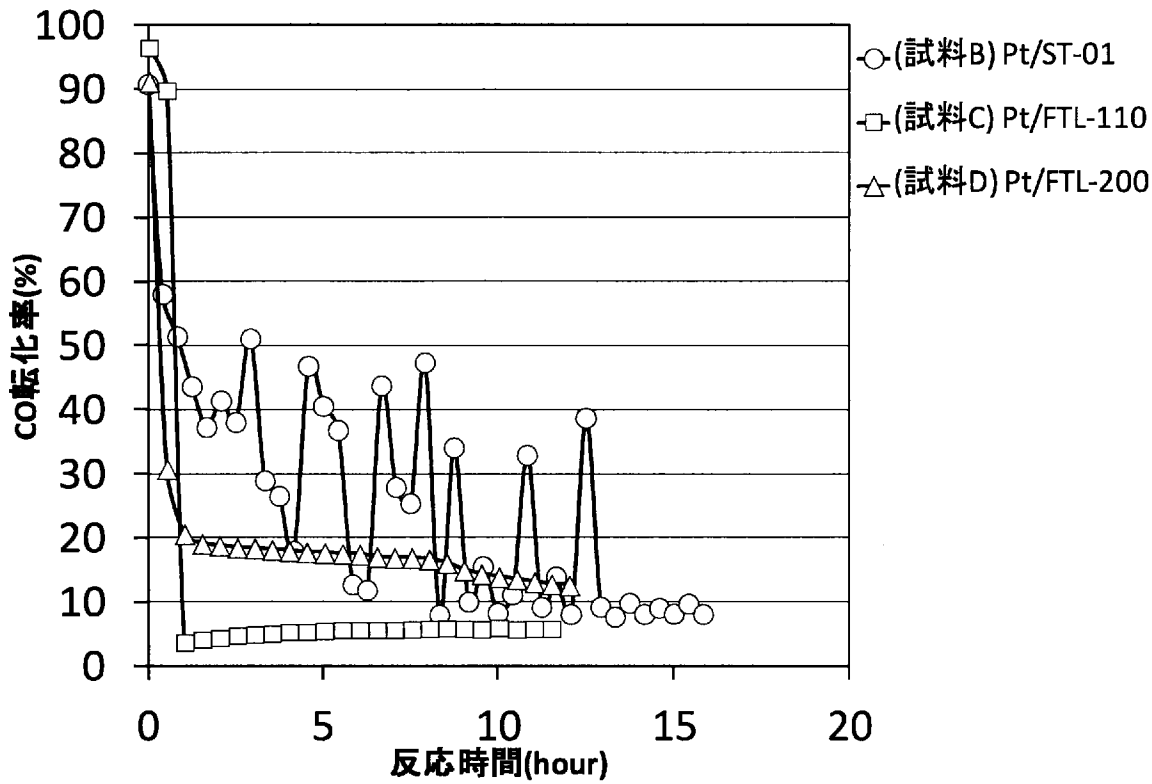
[図6B]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
0
5
10
15
20
反応時間(hour)
(試料4) Pt/TIO-6
(試料7) Pt/TIO-8
(試料8) Pt/TIO-2

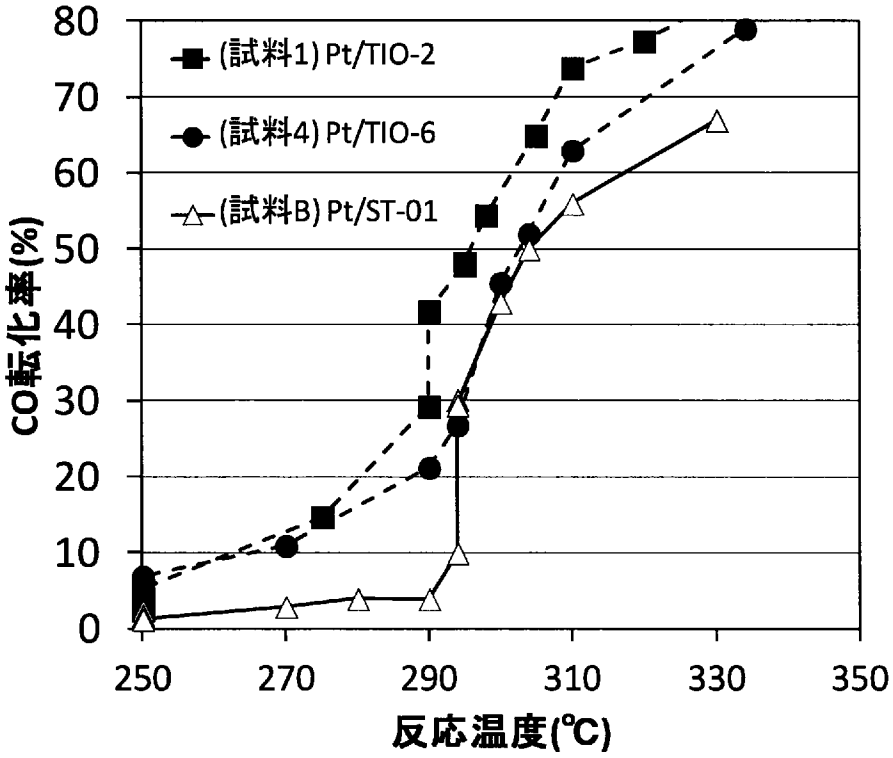
[図6C]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
0
5
10
15
20
反応時間(hour)
(試料A) Pt/TIO-7
(試料E) Pt/ZRO-3
(試料F) Pt/ALO-1

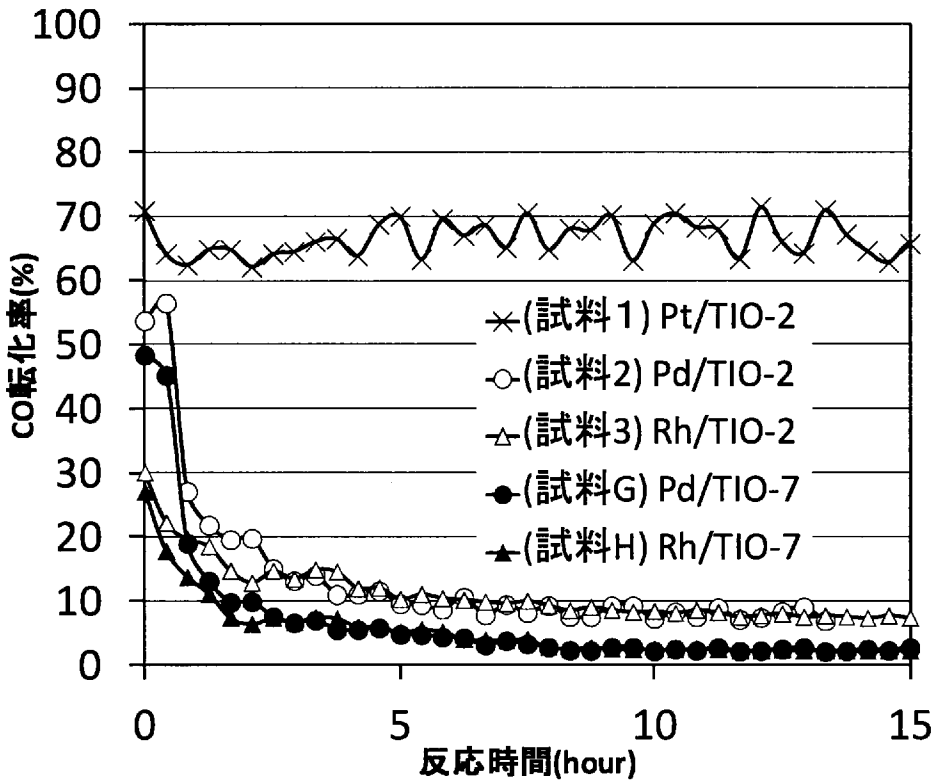
[図6D]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
0
5
10
15
20
反応時間(hour)
(試料B) Pt/ST-01
(試料C) Pt/FTL-110
(試料D) Pt/FTL-200

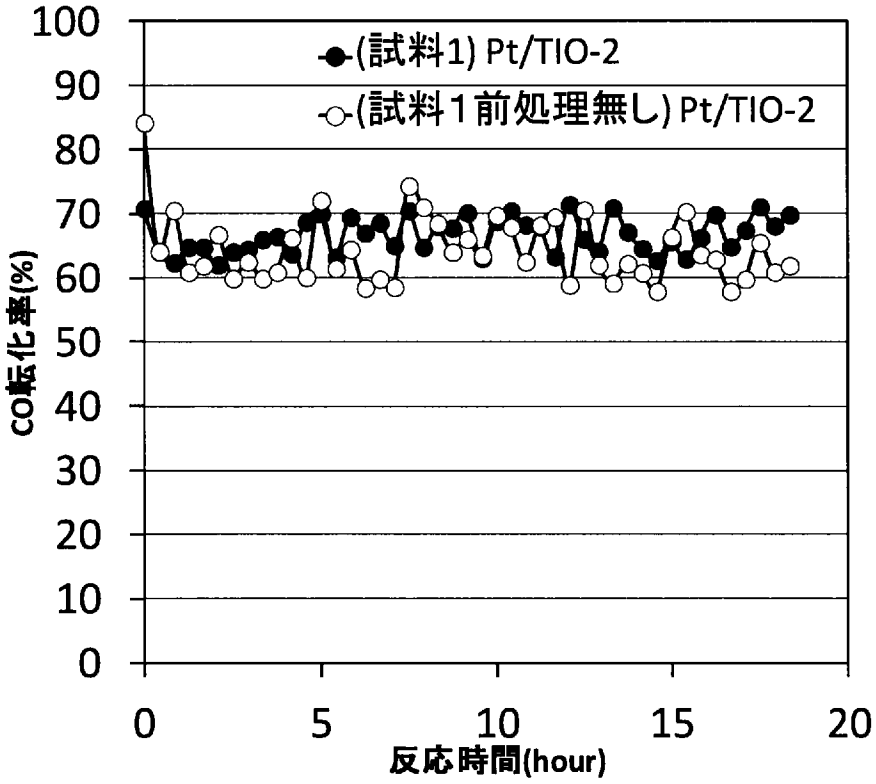
[図7]


80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
(試料1) Pt/TIO-2
(試料4) Pt/TIO-6
(試料B) Pt/ST-01
250
270
290
310
330
350
反応温度(℃)

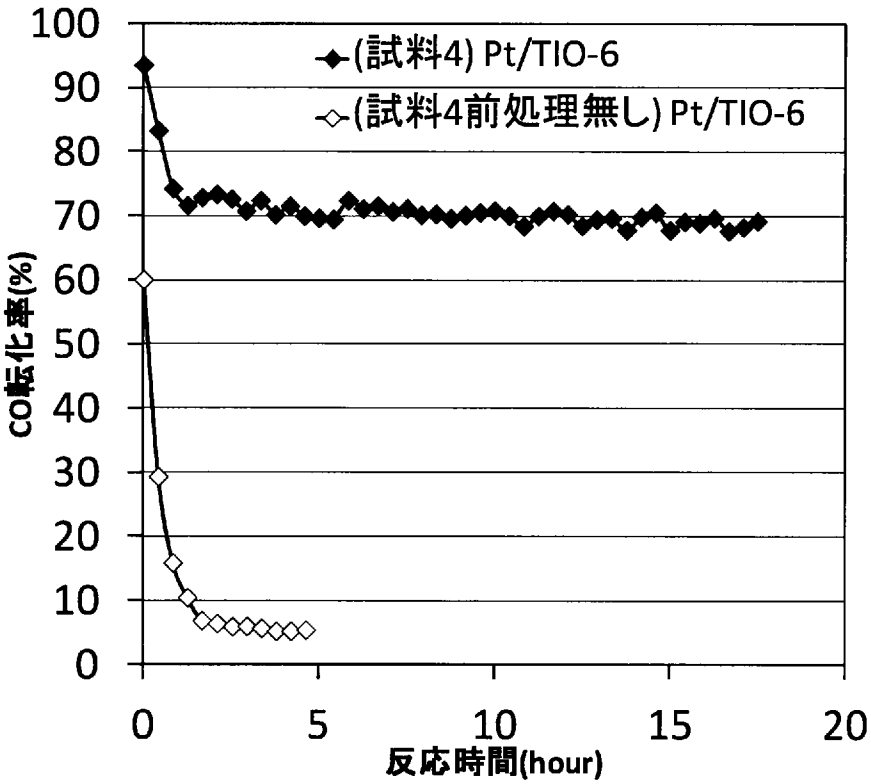
[図8]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
(試料1) Pt/TIO-2
(試料2) Pd/TIO-2
(試料3) Rh/TIO-2
(試料G) Pd/TIO-7
(試料H) Rh/TIO-7
0
5
10
15
反応時間(hour)

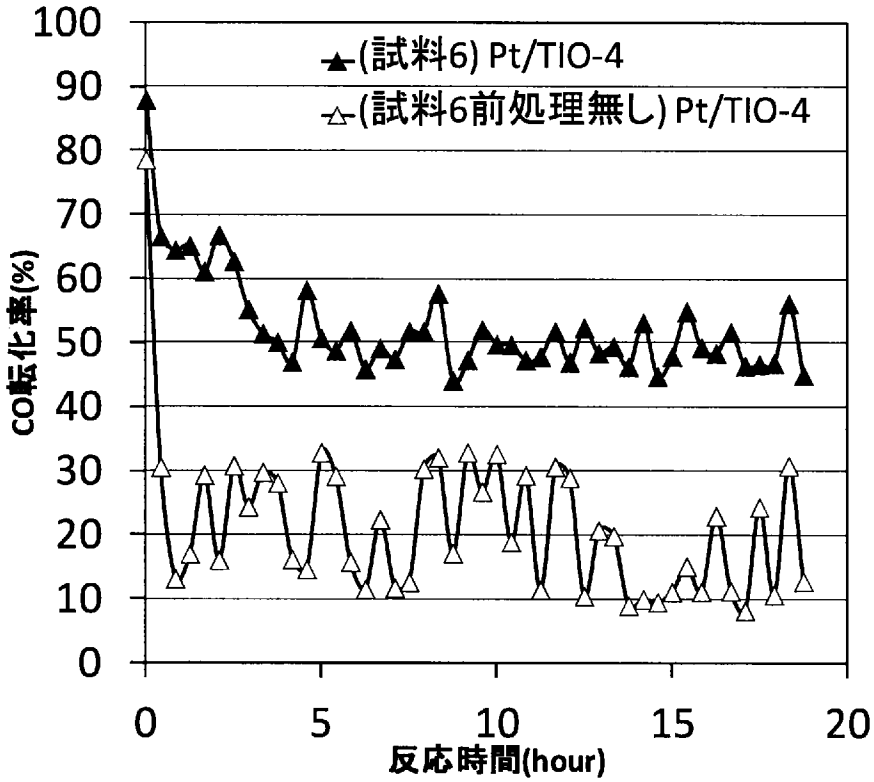
[図9A]


(試料1) Pt/TIO-2
(試料1前処理無し) Pt/TIO-2
CO転化率(%)
反応時間(hour)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
5
10
15
20

[図9B]


(試料4) Pt/TIO-6
(試料4前処理無し) Pt/TIO-6
CO転化率(%)
反応時間(hour)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
5
10
15
20

[図9C]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO転化率(%)
(試料6) Pt/TIO-4
(試料6前処理無し) Pt/TIO-4
0
5
10
15
20
反応時間(hour)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J23/42(2006.01)i, *B01D53/94*(2006.01)i, *B01J23/44*(2006.01)i, *B01J23/46*(2006.01)i, *B01J35/10*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-011308 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 09-117674 A (BASF AG.), 06 May 1997 (06.05.1997), entire text & US 5935897 A & EP 0764467 A1 & DE 19533484 A1	1-23
A	JP 11-104493 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 April 1999 (20.04.1999), entire text (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 November, 2014 (27.11.14)	09 December, 2014 (09.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073516

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 06-171915 A (Corning Inc.), 21 June 1994 (21.06.1994), entire text & US 5260241 A & EP 0586820 A1	1-23
A	JP 11-169728 A (Toho Gas Co., Ltd.), 29 June 1999 (29.06.1999), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2010-227931 A (ICT Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), entire text & US 2011/0165045 A1 & EP 2335823 A1 & WO 2010/023919 A1 & CA 2735249 A1 & CN 102131580 A & KR 10-2011-0050676 A	1-23
A	JP 2000-300961 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 31 October 2000 (31.10.2000), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2005-270821 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 05-115750 A (Kawasaki Steel Corp.), 14 May 1993 (14.05.1993), entire text (Family: none)	1-23
A	JP 2001-336733 A (Mitsubishi Kakoki Kaisha, Ltd.), 07 December 2001 (07.12.2001), entire text (Family: none)	1-23

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７３５１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/42(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2012-011308 A（日揮触媒化成株式会社）2012.01.19, 全文（ファミリーなし）	1-23
A	JP 09-117674 A（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト）1997.05.06, 全文 & US 5935897 A & EP 0764467 A1 & DE 19533484 A1	1-23
A	JP 11-104493 A（日産自動車株式会社）1999.04.20, 全文（ファミリーなし）	1-23

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．１１．２０１４	０９．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３８３６
田澤　俊樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 06-171915 A（コーニング　インコーポレイテッド）1994.06.21, 全文 & US 5260241 A & EP 0586820 A1	1-23
A	JP 11-169728 A（東邦瓦斯株式会社）1999.06.29, 全文 （ファミリーなし）	1-23
A	JP 2010-227931 A（株式会社アイシーティー）2010.10.14, 全文 & US 2011/0165045 A1 & EP 2335823 A1 & WO 2010/023919 A1 & CA 2735249 A1 & CN 102131580 A & KR 10-2011-0050676 A	1-23
A	JP 2000-300961 A（三菱重工業株式会社）2000.10.31, 全文 （ファミリーなし）	1-23
A	JP 2005-270821 A（三菱重工業株式会社）2005.10.06, 全文 （ファミリーなし）	1-23
A	JP 05-115750 A（川崎製鉄株式会社）1993.05.14, 全文 （ファミリーなし）	1-23
A	JP 2001-336733 A（三菱化工機株式会社）2001.12.07, 全文 （ファミリーなし）	1-23