

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 2 日 (02.12.2004)

PCT

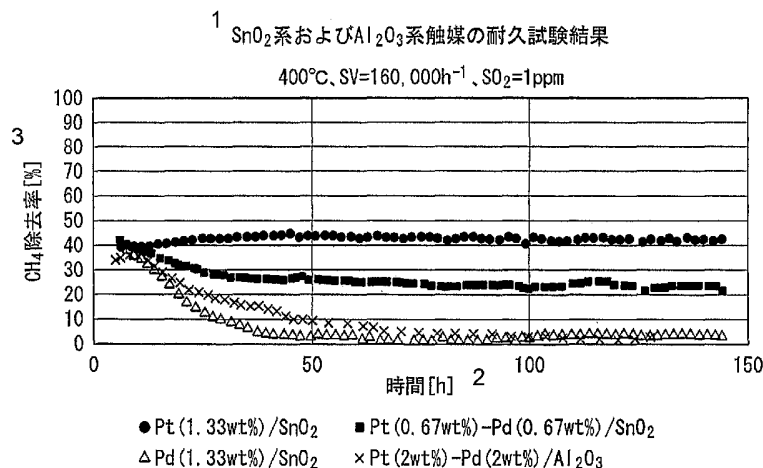
(10) 国際公開番号
WO 2004/103554 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/62, B01D 53/86 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本道 正樹 (HONDO, Masaki) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都 港区 海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP).
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/007578 松井 徹 (MATSUI, Toru) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都 港区 海岸一丁目 5 番 2 0 号 東京瓦斯株式会社内 Tokyo (JP).
(22) 国際出願日: 2004 年 5 月 26 日 (26.05.2004)
(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2003-148279 2003 年 5 月 26 日 (26.05.2003) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京瓦斯株式会社 (TOKYO GAS COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒105-8527 東京都 港区 海岸一丁目 5 番 2 0 号 Tokyo (JP).
(74) 代理人: 加茂 裕邦 (KAMO, Hirokuni); 〒220-0004 神奈川県 横浜市 西区北幸 2-5-2 1 新井ビル 3 階 加茂特許事務所 Kanagawa (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR OXIDIZING AND REMOVING METHANE IN EXHAUST GAS METHOD FOR CLARIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス中のメタンの酸化除去用触媒及び排ガス浄化方法



1...RESULTS OF DURABILITY TEST FOR SnO₂-BASED AND Al₂O₃-BASED CATALYSTS
2...TIME [h]
3...CH₄ REMOVAL PERCENTAGE [%]

(57) Abstract: A catalyst for oxidizing and removing methane in an exhaust combustion gas containing sulfur oxides at a low temperature range, which comprises a porous tin oxide and, carried thereon, platinum; a method for oxidizing and removing methane in an exhaust combustion gas containing sulfur oxides in a low temperature range effectively over a long time period, which comprises using the catalyst; and a method for producing the catalyst. The catalyst is completely free of palladium, which is a conventional active noble metal catalyst for the oxidation of methane, and comprises only platinum, which has been conventionally considered to be not effective by itself, in the form of being carried on a porous tin oxide. The catalyst

[続葉有]

WO 2004/103554 A1



SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

can be used for oxidizing and removing methane extremely effectively in a low temperature range of 500°C or lower, in particular, of 450 to 350°C over a long time period, and thus can be applied to an exhaust gas from a dilute combustion gas engine using, as a fuel, a town gas containing a sulfur compound as a smell imparting agent. Further, the catalyst exhibits effective durability, which results in the reduction in the frequency of exchange, leading to the cost-cutting for an exhaust gas treatment system.

(57) 要約: 多孔質の酸化スズに白金を担持させてなる硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域において酸化除去するための触媒、この酸化除去触媒により低温域で燃焼排ガス中のメタンを長期にわたり有効に酸化除去する方法及びその触媒の製造方法。本発明によれば、従来メタンの酸化活性貴金属と考えられていたパラジウムを一切含まず、また、従来単独では有効でないと考えられていた白金を、それ単独で多孔質の酸化スズに担持することにより、500°C以下の低温域、特に450~350°Cという低温域においてメタンを長期にわたり極めて有効に酸化除去することができる。このため、特に硫黄化合物を付臭剤として含む都市ガス等を燃料とする希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスに対しても有効に適用できる。また本発明の酸化除去触媒は、有効な耐久性を有することから、交換頻度を少なくでき、排ガス処理システムの低コスト化を図ることができる。

明細書

排ガス中のメタンの酸化除去用触媒及び排ガス浄化方法

技術分野

本発明は、硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域において酸化除去するための触媒、該触媒を用いて硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを酸化除去する方法及び該触媒の製造方法に関する。

背景技術

ボイラー、加熱炉、あるいはガスエンジンやガスタービンなどの燃料としては天然ガス、都市ガス、軽油、灯油などの炭化水素が使用される。それら燃料を燃焼させた排ガスには窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物(SO_x)、一酸化炭素、あるいは臭気物質、ばいじん等のほか、未燃焼の炭化水素が含有されている。これらの成分は環境汚染の原因となるので無害にして排出する必要がある。

この点は、コージェネレーションシステムやGHP (Gas Heat Pump) における希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスについても同様である。希薄燃焼ガスエンジンのような希薄燃焼方式の場合には、その排ガス中に少量の炭化水素、特にメタン、窒素酸化物、一酸化炭素等とともに、多量の酸素及び水蒸気が共存することになる。従来、排ガス中の3成分すなわち炭化水素、窒素酸化物、一酸化炭素を同時に浄化する三元触媒による処理法が開発されている。

ところが、三元触媒による処理法は酸素が殆んど存在しない燃焼排ガスに対してしか有効に適用することはできず、三元触媒は酸素過剰で且つ燃焼排ガス中の炭化水素がとりわけメタンである場合には有効に作用しない。炭化水素の酸化触媒としてはパラジウム、白金、ロジウムなどの貴金属が用いられるが、それら貴金属触媒は担体に担持した形で使用される。その担体としてはアルミナ(Al_2O_3)やジルコニア(ZrO_2)などが知られている。

ところで、炭化水素が特にメタンの場合には、従来、その酸化にはパラジウムが有効とされ、白金についてはそれ単独では有効でなく、補助的に使用されているだけである。例えば、特開2000-33266号公報や特開2000-254505号公報には、酸化スズ担体にパラジウムを担持してなる触媒が、硫黄酸化物による触媒活性の阻害に対して高い抵抗性を示すことが示されている。このうち特開2000-33266号公報では、酸化スズ担体にパラジウムと白金を担持してなる触媒についても開示されているが、白金はパラジウムと一緒に補足的に使用されるに過ぎない。この点、特開2001-190931号公報においても同様である。

また、例えば希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスの温度は500℃以下、通常500～400℃程度と低いため、酸化触媒によるメタンの酸化は困難である。特に45

0℃以下という低温域においては、酸化触媒は、排ガス中に含まれる微量の硫黄酸化物の蓄積による被毒劣化が著しく、これによりメタンの酸化除去性能は経時的に劣化してしまい、実用に供し得る十分な耐久性能が得られないのが現状である。

発明の開示

本発明者らは、白金、ルテニウム、パラジウムなどの貴金属とアルミナやジルコニアなどの担体、また酸化スズ担体を各種組み合わせて実験、検討を繰り返して追求したところ、全く偶然にも、従来メタンの酸化活性貴金属と考えられていたパラジウムを一切含まず、また従来単独では有効でないと考えられていた白金をそれ単独で、すなわち白金のみを多孔質の酸化スズに担持した触媒が低温域、特に450℃以下という低温域におけるメタンの酸化除去触媒として有効で、高い耐SO_x性を有することを見出し、本発明に到達するに至ったものである。

すなわち、本発明は、白金を多孔質の酸化スズに担持してなる硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタン酸化除去用触媒を提供することを目的とし、また、硫黄酸化物を含む燃焼排ガスを該酸化除去触媒に500℃以下の低温域、特に450～350℃という低温域で通すことにより燃焼排ガス中のメタンを長期にわたり有効に酸化除去する方法を提供することを目的とし、さらに、その酸化触媒の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域において酸化除去するための触媒であって、該酸化除去触媒が多孔質の酸化スズに白金を担持させてなる触媒であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒を提供する。

また、本発明は、硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域で酸化除去する方法であって、該燃焼排ガスを多孔質の酸化スズに白金を担持させてなる酸化除去触媒に低温域で通すことによりメタンを酸化除去することを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法を提供する。

さらに、本発明は、多孔質の酸化スズに白金を担持してなる硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法であって、白金化合物を多孔質の酸化スズに対して白金化合物の水溶液による含浸法または平衡吸着法により担持させた後、焼成することを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法を提供する。

発明の効果

本発明によれば、従来メタンの酸化活性貴金属と考えられていたパラジウムを一切含まず、また、従来単独では有効でないと考えられていた白金を、それ単独で多孔質の酸化スズに担持することにより、500℃以下の低温域、特に450～350℃と

いう低温域においてメタンを長期にわたり極めて有効に酸化除去することができる。このため、特に硫黄化合物を付臭剤として含む都市ガス等を燃料とする希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスに対しても有効に適用できる。また本発明の酸化除去触媒は、有効な耐久性を有することから、交換頻度を少なくでき、排ガス処理システムの低コスト化を図ることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の酸化触媒を使用する装置態様例を示す図である。

図2は、実施例1の結果を示す図である。

図3～5は、実施例2の結果を示す図である。

図6は、実施例3の結果を示す図である。

図7～8は、実施例4の結果を示す図である。

図9は、実施例5の結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る燃焼排ガス中のメタンの酸化除去用触媒は、多孔質の酸化スズ (SnO_2) に白金を担持させてなる触媒であり、硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域で酸化除去する触媒である。本発明によれば、従来メタンの酸化活性貴金属とされていたパラジウムを一切含まず、また従来単独では有効でないと考えられていた白金をそれ単独で、すなわち白金のみを多孔質の酸化スズに担持することにより、500℃以下の低温域、特に450～350℃という低温域においてメタンを長期にわたり極めて有効に酸化除去することができる。

本酸化除去用触媒の製造法としては、多孔質の酸化スズに対して白金を均一に担持させ得る手法であれば特に限定はないが、好ましくは含浸法や平衡吸着法が適用される。担体である酸化スズ (SnO_2) は、多孔質であればよいが、特に20～50nmの範囲内にピーク細孔径があり、その範囲内に全細孔容積の60%以上の細孔容積を有するものであるのが好ましい。白金の原料としては白金化合物を用いる。その例としては白金の硝酸塩、塩化物、酢酸塩、錯塩（テトラアンミン白金塩、ジニトロジアミン白金等）などが挙げられる。

一例として含浸法の場合の態様例を述べると、白金化合物を水に溶解して水溶液とし、その水溶液に粉末状等の多孔質の酸化スズを投入して攪拌し、該酸化スズに白金化合物を含浸させて担持する。ここで、白金化合物水溶液のpHは、酸性域からアルカリ性域まで広い範囲で設定できるが、pH値をより大きくするのが好ましく、これによりメタンの酸化性能を向上させることができる。そのpH値は特に12以上であるのが好ましい。

また、多孔質の酸化スズに対して白金を分割担持することによりメタンの酸化性能を格段に向上させることができる。当該白金の分割担持は、多孔質の酸化スズに対して、白金化合物水溶液により、2回以上繰り返して担持する。例えば1回で白金を2wt%（白金換算）担持し、この担持を2回、3回というように複数回繰り返して、4wt%、6wt%というように担持する。当該Ptの分割担持は2回以上、5回以下であるのが好ましい。その後、常法により乾燥し、焼成する。

本酸化触媒における酸化スズ担体に対する白金の担持量は、酸化スズに対して0.025～15.0wt%の範囲であり、より好ましくは0.8～9.0wt%の範囲である。白金の担持量が0.025wt%を下回る場合にもなお有効であるが、その分触媒効果は減少する。その担持量が15.0wt%程度を上回る場合にも同様に有効な触媒効果が得られるが、白金を15wt%程度まで担持させていれば所期の触媒効果が得られるのでコスト等の面からしても上限15.0wt%程度で十分である。もちろん、上記範囲0.025～15.0wt%の前後としても差し支えない。本発明の酸化触媒をハニカム状の形態で使用する場合には、これらに準じた量を担持させる。

触媒の形態としては粉末状、粒状、顆粒状（含：球状）、ペレット（円筒型、環状型）状、タブレット（錠剤）状、或いはハニカム（モノリス体）状等適宜の形状として使用することができる。なお、本発明ではこれら形状の触媒に排ガスを通す必要があるため、粉末状の場合には、これを充填した触媒層から逸散しないように所定粒度範囲に整粒するかまたは造粒し、あるいは加圧成形や押出し成形して用いるのが望ましい。このうち押出し成形の場合には適宜所定長さに切断してペレット化して使用される。

本触媒の形態としてハニカム（モノリス体）状の形態は好ましい形状である。特に希薄燃焼ガスエンジンからの排ガスを処理する場合には、好ましくはハニカム状として用いられる。ハニカム状触媒の製造態様としては、例えば（1）ハニカム状構造の基材に酸化スズをウォッシュコートして担持させた後、該酸化スズ担持のハニカム基材に白金化合物の水溶液を担持させる、（2）白金化合物の水溶液に酸化スズを分散させてスラリーとし、これをハニカム状構造の基材にウォッシュコートして担持させる。次いで、常法により乾燥させ、焼成する。

ハニカム状の形態での基材としてはセラミックス製またはメタル製の基材を使用することができる。セラミックスの好ましい例としてはコーージェライトが挙げられ、メタルの好ましい例としてはステンレス鋼や鉄-アルミニウム-クロム系合金などが挙げられる。

従来、貴金属触媒は、排ガス中の SO_2 により被毒し性能劣化を来することが知られている。これに対して、本発明に係る酸化スズ（ SnO_2 ）担体に白金を担持した酸化触

媒は、長期間にわたり高い耐 SO_x 性を有し、従来における認識とは全く逆に、排ガス中の SO_2 の存在により、反ってメタンの酸化除去活性が向上する。この原因は不明であるが、酸化スズと白金との間、あるいは酸化スズと白金と SO_2 との間で何らかの有意な作用が生起しているものと思われる。

本発明の酸化触媒を使用する装置としては固定床流通型反応装置などを用いることができる。図1は本発明の酸化触媒を使用する装置態様例を示す図である。図1中、Aは被処理燃焼排ガス導入管、Bは酸化触媒層（反応管）、Cは処理済み排ガスの導出管であり、矢印（→）は燃焼排ガスの流れ方向を示している。本酸化触媒は、図1のような装置態様とは限らず、燃焼排ガス流に対して配置し得る態様であれば各種装置態様で使用される。ハニカム状の本酸化触媒を図1のような触媒層にセットするには、その断面開口が燃焼排ガスの流れ方向に向くように配置される。

実施例

以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明が実施例に限定されないことはもちろんである。

〈実施例1〉

〈実施例ペレット触媒の調製〉

ペレット触媒を含浸法により調製した。担体粉末は、原料酸化スズ〔関東化学社製（特級）〕を $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 600°C 、3時間焼成して得た。該担体粉末とジニトロジアンミン白金〔 $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ 〕の硝酸酸性水溶液（ $\text{pH}\approx 3$ ）の所定量をフラスコに入れ、ロータリーエバポレータにより、 50°C で減圧乾燥させた後、残った粉末を 175°C で6時間、次いで 275°C で12時間乾燥し、その後昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 200°C で3時間、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 270°C で6時間、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 550°C で3時間焼成して触媒粉末を得た。得られた触媒粉末を打錠成形器により $500\text{ kg}/\text{cm}^2$ で成形した後、 $355\sim 710\mu\text{m}$ （ $=35\sim 31$ メッシュ）に分級した。こうしてペレット触媒を得た。

〈比較例ペレット触媒の調製〉

また、上記と同様にして、酸化スズ担体にPtとPdを担持したペレット触媒（Pt-Pd/ SnO_2 ペレット触媒）、酸化スズにPdを担持したペレット触媒（Pd/ SnO_2 ペレット触媒）、アルミナにPtとPdを担持したペレット触媒（Pt-Pd/ Al_2O_3 ペレット触媒）を調製した。Pd源としては硝酸パラジウム〔 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 〕を用い、原料酸化スズとしては前記と同じ酸化スズを使用し、 Al_2O_3 （アルミナ）としては触媒担体として用いられる通常のアルミナ粉末を使用した。

〈性能試験〉

上記ペレット触媒の調製で得た各種ペレット触媒を用いて、図1に示すような通常

の固定床流通型反応装置を用いて触媒耐久試験を実施した。使用ペレット触媒は、Pt/SnO₂ (Pt=1.33wt%:SnO₂に対する担持量、以下同じ)、Pt-Pd/SnO₂ (Pt=0.67wt%、Pd=0.67wt%)、Pd/SnO₂ (Pd=1.33wt%)、Pt-Pd/Al₂O₃ (Pt=2.0wt%、Pd=2.0wt%)である。

試験条件は下記のとおりである。排ガス温度(=反応温度):500~350℃、空間速度(SV):160,000h⁻¹(全流量3.35L/min、触媒体積:1.26cm³)、排ガスすなわち試験ガス:CH₄=2000ppm(vol ppm、以下同じ)、CO=820ppm、NO=80ppm、CO₂=4.9%(vol %、以下同じ)、O₂=10.5%、H₂O=10%、SO₂=1ppm、N₂=バランス。これら試験条件は、特に記載しない限り、以下の実施例についても同じである。

試験ガスの分析は、FID式全炭化水素計、赤外線式CO/CO₂計、化学発光式NO_x計及び磁気式酸素計からなる排ガス分析計(堀場製作所製)を使用して行った。CH₄酸化除去活性は、反応管前後のCH₄の濃度差から評価した。酸化除去活性〔=メタン除去率(%)〕は下記式により求めた。これらの点は以下の性能試験についても同じである。図2は本性能試験の結果のうち反応温度400℃での結果を示す図である。

$$\text{メタン除去率(\%)} = \frac{(\text{反応開始前のメタン濃度}) - (\text{反応後のメタン濃度})}{(\text{反応開始前のメタン濃度})} \times 100$$

図2のとおり、まず、Pt-Pd/SnO₂触媒の場合、メタン除去率は初期段階で41%であり、以降徐々に低下し、50時間経過時で26%、100時間経過時で23%と低下し、145時間経過時には22%にまで低下している。次に、Pd/SnO₂触媒の場合、メタン除去率は初期段階で41%であり、以降急激に低下し、40時間経過時で2%、145時間経過時には2%に低下したままである。さらに、Pt-Pd/Al₂O₃の場合、メタン除去率は初期段階で34%であり、以降徐々に低下し、50時間経過時で10%、100時間経過時で2%と低下し、140時間経過時には1%に低下している。

これに対して、Pt/SnO₂触媒の場合、メタン除去率は初期段階で40%程度であり、以降41~44%の除去率を保持し、145時間経過時には42%で初期の性能を維持している。このように、4種のメタン酸化触媒のうち、Pt/SnO₂触媒だけが、SO₂を1ppm含む試験ガスについて長期間にわたり性能劣化がなく、高いメタン除去率を維持している。図2は温度400℃の場合であるが、それより高い反応温度、例えば500℃の場合や450℃の場合のメタン除去率は相対的に高く

、またそれより低い反応温度、例えば375℃の場合や350℃の場合にも、400℃の場合と同じく良好なメタン除去率、耐久性を示した。

〈実施例2〉

市販の各種SnO₂を担体として実施例1の〈実施例ペレット触媒の調製〉と同様にして各種Pt(2wt%)/SnO₂触媒を調製した。得られた各Pt/SnO₂触媒を用い、実施例1の〈性能試験〉と同様にして、反応温度400℃での耐久試験を実施した。図3は本性能試験の結果を示す図である。図3のとおり、メタン除去率は、SnO₂担体の種類によって左右されるが、いずれも初期段階の性能をほぼ維持し長期間にわたり経時的に変化はないことが分かる。例えば、SnO₂担体が関東化学社製(特級)の場合、初期段階から140時間経過時まで50~53%のメタン除去率を示している。またSnO₂担体が日本化学産業社製(SLグレード)の場合、それに準じた性能を示している。

図4は以上の各Pt/SnO₂触媒で用いた各種SnO₂の細孔径の分布を示した図である。最も高性能である関東化学社製(特級)のSnO₂担体の場合、比較的大きな細孔を有し、そのピークは40nmで0.32cc/g強の細孔容積を示している。これに準じる性能を示す日本化学産業社製(SLグレード)のSnO₂担体の場合、そのピークは30nmで0.31cc/gの細孔容積を示している。また、図4の細孔分布を図3の結果と併せて対比すると、高いメタン除去性能を長期間にわたり発揮する上では、特に20~50nmの範囲内にピーク細孔径があり、その範囲内に全細孔容積の60%以上の細孔容積を有することが好ましいことを示している。

図5は各Pt/SnO₂触媒で用いた各種SnO₂の比表面積を示した図である。最も高性能を示す関東化学社製(特級)のSnO₂担体の場合、比表面積も大きく、13m²/gの値を示している。また、これに準じる性能を示す日本化学産業社製(SLグレード)のSnO₂担体の場合、12.5m²/gの値を示している。

〈実施例3〉

Ptを分割して担持した点以外は、実施例1の〈実施例ペレット触媒の調製〉と同様にして各種Pt/SnO₂触媒を調製した。得られた各Pt/SnO₂触媒を用い、実施例1の〈性能試験〉と同様にして、反応温度400℃、SV=160,000h⁻¹で性能試験を実施した。図6は本性能試験の結果を示す図である。図6には、1回でのPtの担持量を2wt%とし、これを1回で担持した場合〔Pt=2wt%(2wt%×1回担持)〕、2回で担持した場合〔Pt=4wt%(2wt%×2回担持)〕、3回で担持した場合〔Pt=6wt%(2wt%×3回担持)〕の3種のPt/SnO₂触媒と、1回でPtを4wt%担持した場合〔Pt=4wt%(4wt%×1回

担持)] の結果を示している。

図6のとおり、メタン除去率は、 SnO_2 担体に対してPtを分割担持することにより向上することを示している。まず、1回で4wt%担持した場合〔Pt=4wt% (4wt%×1回担持)〕には、初期段階で38%程度と低く、140時間経過時にも41%の性能を示すに過ぎない。これに対して、Pt=2wt% (2wt%×1回担持) の場合、初期段階から50%前後のメタン除去率を示し、140時間経過時でも変化はなく同様の性能を示し、また、Pt=4wt% (2wt%×2回担持) の場合、メタン除去率は、1回の担持の場合に比べて格段に向上し、初期段階で66%前後、140時間経過時には70%の性能を示している。

これらの事実からして、酸化スズ担体に対してPtを同量担持する場合にも、Ptを分割して担持し、担持回数を増やすことによりメタン酸化除去性能の向上に有効であることを示している。また、Pt=6wt% (2wt%×3回担持) の場合、メタン除去率は、2回の分割担持の場合に比べてさらに向上し、初期段階で80%前後、140時間経過時には82%の性能を示している。

〈実施例4〉

Ptの担持時におけるPt化合物水溶液のpH値を変えた点以外は、実施例1の〈実施例ペレット触媒の調製〉と同様にして各種Pt/ SnO_2 触媒を調製した。Ptの担持量はいずれも SnO_2 担体に対して2wt%とした。得られた各Pt/ SnO_2 触媒について、実施例1の〈性能試験〉と同様にして、反応温度400℃、SV=160, 000 h⁻¹で性能試験を実施した。図7は本性能試験の結果である。図7には、水溶液について、pH=3、pH=7、pH=12の3種変えた場合を示している。

図7のとおり、メタン除去率は、pH値を上げるに従い向上させ得ることを示している。pH=3で担持した場合、初期段階から50%前後のメタン除去率を示し、140時間経過時でも変化はなく同様の性能を示している。pH=7の場合、初期段階で52%前後のメタン除去率を示し、140時間経過時には55%前後のメタン除去率を示している。pH=12の場合、初期段階では50%程度であるが、140時間経過時には58%のメタン除去率を示している。このように、Pt担持時の白金水溶液のpHを上げることが、メタン酸化除去性能の向上に有効であることを示している。

図8は、各種pHで担持したPt (2wt%) / SnO_2 触媒の細孔径の分布を示した図である。図8中、 SnO_2 として示しているのは、Ptを担持しない SnO_2 担体そのものの場合であり、これは図4中、関東化学(特級)として示すものと同じである。図8のとおり、高いpH値でPtを担持した場合は、 SnO_2 担体そのものの細孔径分布に近い細孔径分布を示している。これはPtの担持に際してPt化合物のpH

値を高くすると細孔の閉塞が起きないことを示している。すなわち、 SnO_2 担体に対する高いpH値でのPtの担持がメタン酸化除去性能の向上に有効であることを示している。

〈実施例5〉

本実施例ではPt/ SnO_2 (Pt=2wt%) 触媒の耐久性に及ぼす SO_2 の影響について試験した。すなわち、排ガス中の SO_2 の有無如何によるメタンの酸化除去性能を試験した。触媒は、実施例4のpH=12の条件と同様にして調製した。排ガス温度(反応温度)は400℃とした。図9は本性能試験の結果を示す図である。図9には、 $\text{SO}_2=1\text{ppm}$ すなわち排ガス中の SO_2 濃度が1ppmの場合と、 $\text{SO}_2=0\text{ppm}$ すなわち SO_2 を含まない排ガス場合(試験ガス中 SO_2 を含まない点以外は前記実施例1の試験ガスと同じである)を示している。

図9のとおり、 $\text{SO}_2=1\text{ppm}$ の場合、メタン除去率は、初期段階で50%前後のメタン除去率を示し、30時間経過時に60%に達し、以降殆ど変化はなく、140時間経過時で59%という高性能を示している。これに対して、 $\text{SO}_2=0\text{ppm}$ の場合、メタン除去率は、初期段階でも46%前後であり、以降徐々に低下し、140時間経過時には41%に低下している。

このように、 SO_2 の存在によりメタンの酸化除去活性が向上している。この事実は、本発明の酸化触媒が従来の認識とは全く異なる挙動を示すことを裏付けるものである。従来、貴金属担持のアルミナ系触媒は、排ガス中の SO_2 により被毒し性能劣化を来することが知られている。これに対して、本発明の酸化触媒は、排ガス中に SO_2 が含まれていると、性能劣化どころか、反ってメタンの酸化除去活性が向上する。

請求の範囲

1. 硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域において酸化除去するための触媒であって、該酸化除去触媒が多孔質の酸化スズに白金を担持させてなる触媒であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

2. 請求項1に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの酸化除去用触媒において、前記低温域が450～350℃の範囲の低温域であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

3. 請求項1または2に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの酸化除去用触媒において、前記多孔質酸化スズが20～50nmの範囲内にピーク細孔径があり、その範囲内に全細孔容積の60%以上の細孔容積を有するものであることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

4. 請求項1～3のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒において、前記酸化触媒の形態が粒状、顆粒状、ペレット状またはタブレット状であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

5. 請求項1～3のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒において、前記酸化触媒の形態がハニカム状であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

6. 請求項5に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒において、前記ハニカム状の基材がセラミックス製またはメタル製であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

7. 請求項1～6のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒において、前記燃焼排ガスが希薄燃焼ガスエンジンからの燃焼排ガスであることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒。

8. 硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンを低温域で酸化除去する方法であって、該燃焼排ガスを多孔質の酸化スズに白金を担持させてなる酸化除去触媒に低温域で通すことによりメタンを酸化除去することを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

9. 請求項8に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法において、前記低温域が450～350℃の範囲の低温域であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

10. 請求項8または9に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法において、前記多孔質酸化スズが20～50nmの範囲内にピーク細孔径

があり、その範囲内に全細孔容積の60%以上の細孔容積を有するものであることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

11. 請求項8～10のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法において、前記酸化触媒の形態が粒状、顆粒状、ペレット状またはタブレット状であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

12. 請求項8～10のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法において、前記酸化触媒の形態がハニカム状であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

13. 請求項12に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法において、前記ハニカム状の基材がセラミックス製またはメタル製であることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

14. 請求項8～13のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法において、前記燃焼排ガスが希薄燃焼ガスエンジンからの燃焼排ガスであることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去方法。

15. 多孔質の酸化スズに白金を担持してなる硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法であって、白金化合物を多孔質の酸化スズに対して白金化合物の水溶液による含浸法または平衡吸着法により担持させた後、焼成することを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法。

16. 請求項15に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法において、前記多孔質の酸化スズが20～50nmの範囲内にピーク細孔径があり、その範囲内に全細孔容積の60%以上の細孔容積を有するものであることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法。

17. 請求項15または16に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法において、多孔質の酸化スズに対して白金化合物を2回～5回の範囲で分割して担持することを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法。

18. 請求項15～17のいずれか1項に記載の硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法において、白金化合物の水溶液としてpH＝12以上の白金化合物の水溶液を用いることを特徴とする硫黄酸化物を含む燃焼排ガス中のメタンの低温酸化除去用触媒の製造方法。

図 1

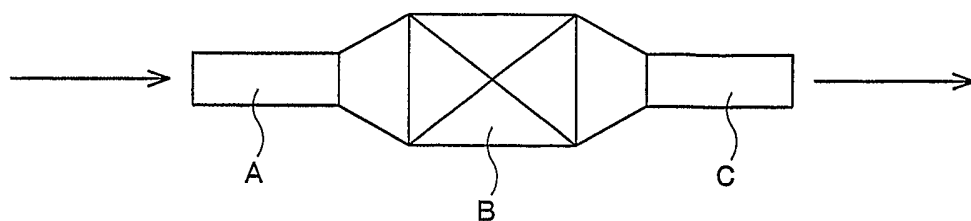


図 2

SnO₂系およびAl₂O₃系触媒の耐久試験結果

400°C、SV=160,000h⁻¹、SO₂=1ppm

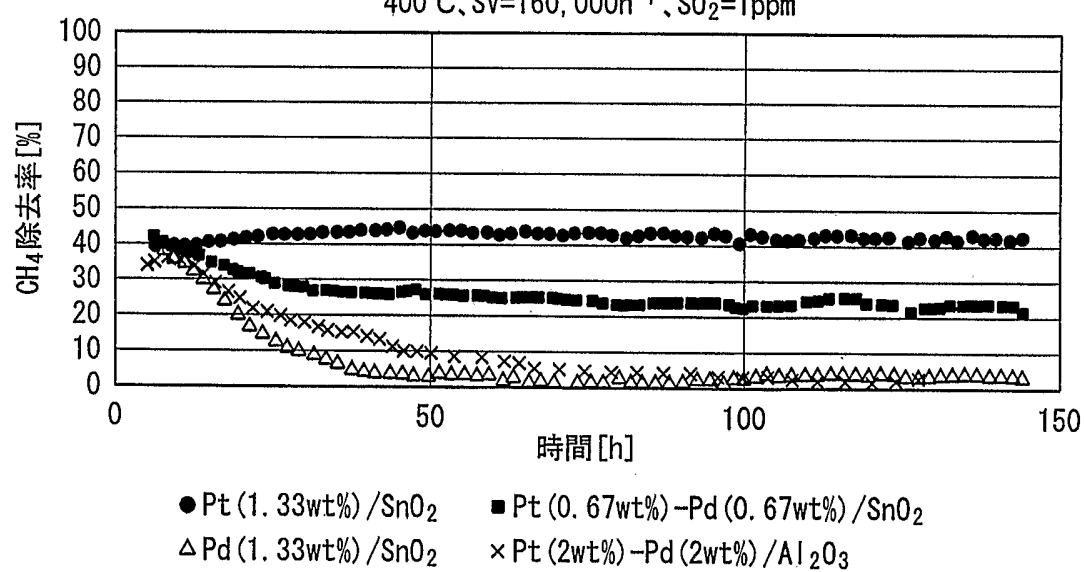


図 3

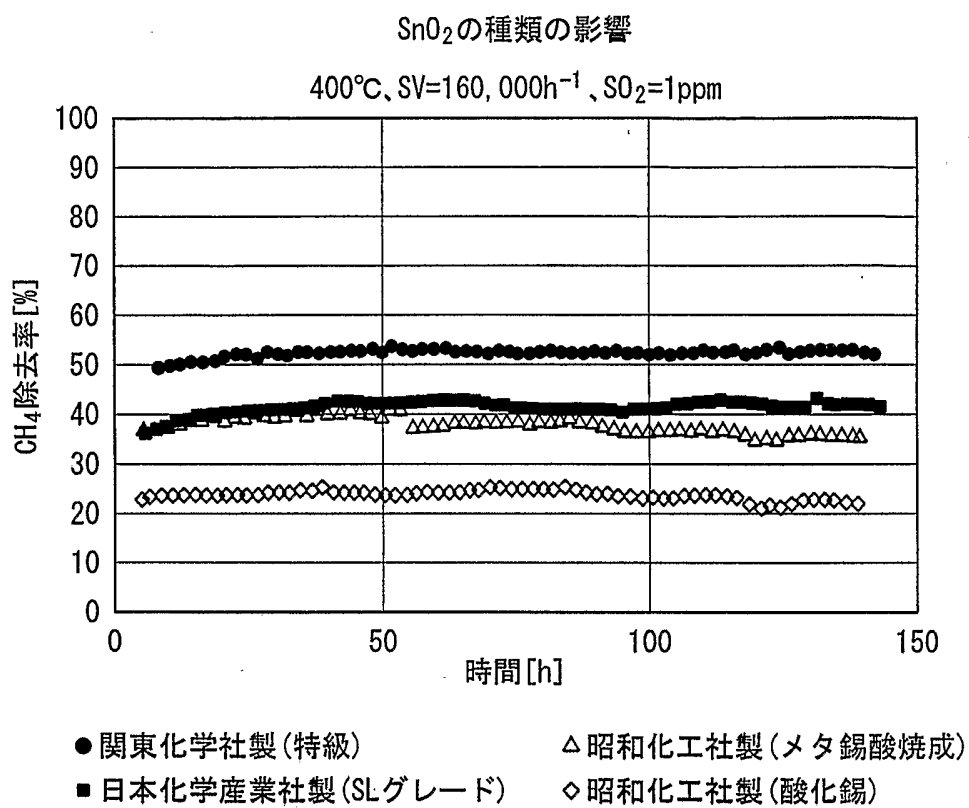


図 4

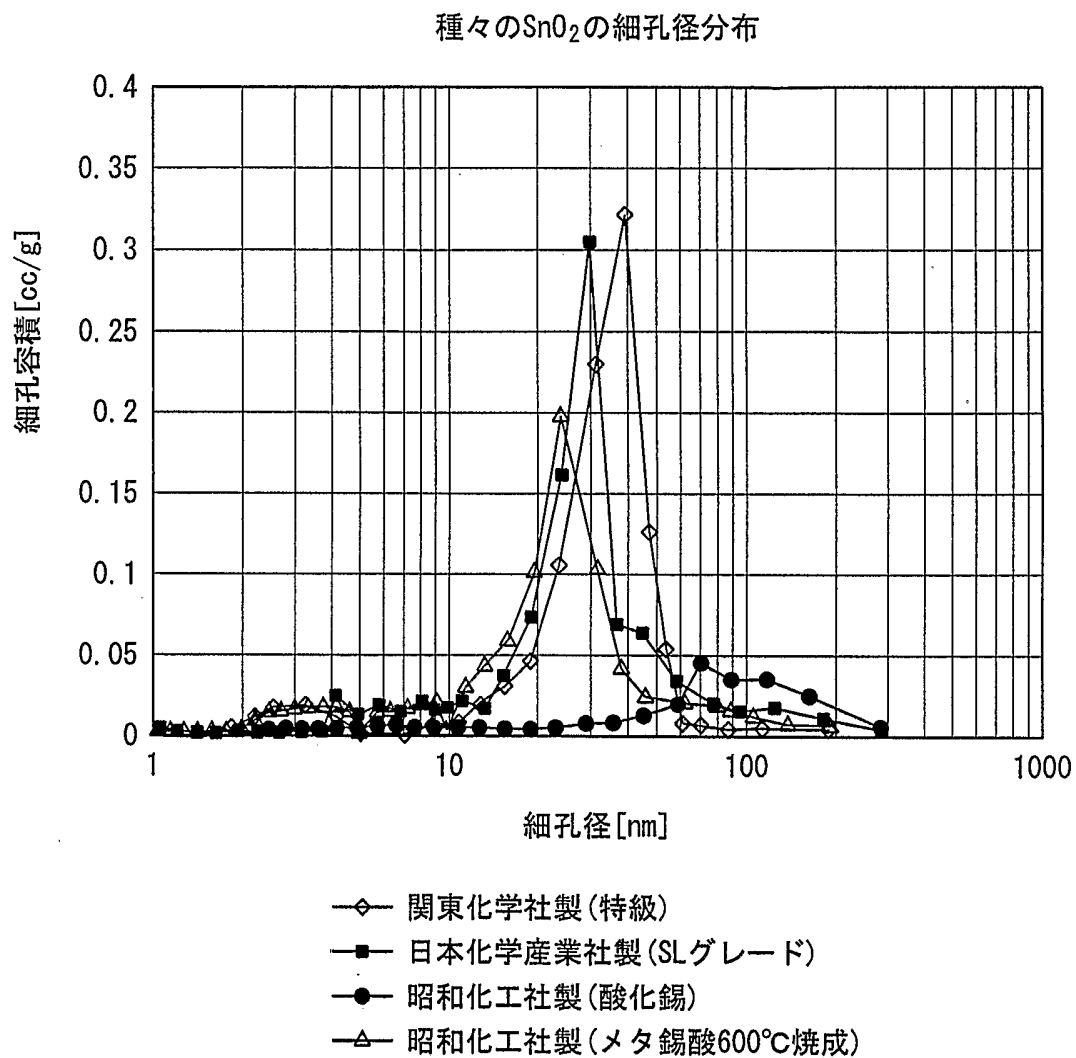


図 5

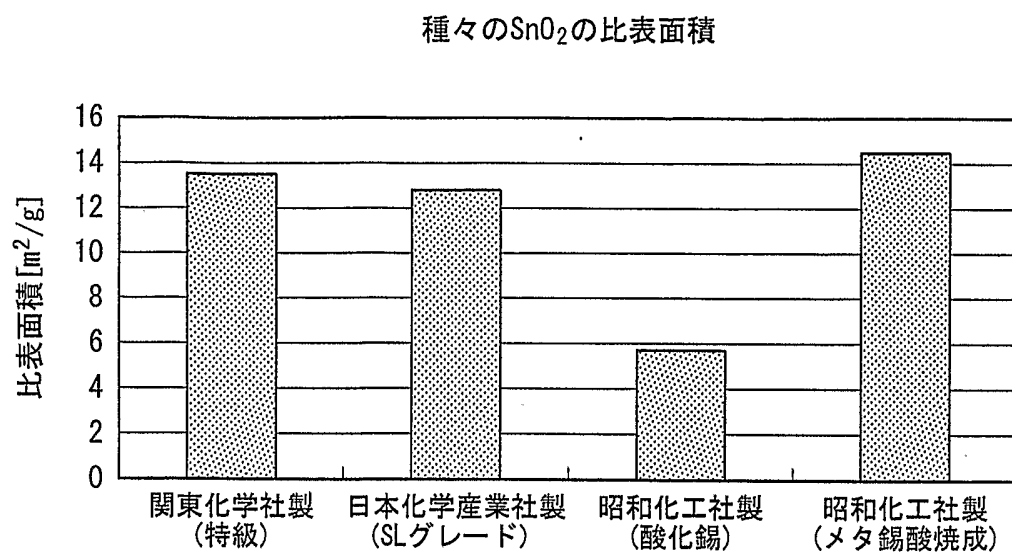


図 6

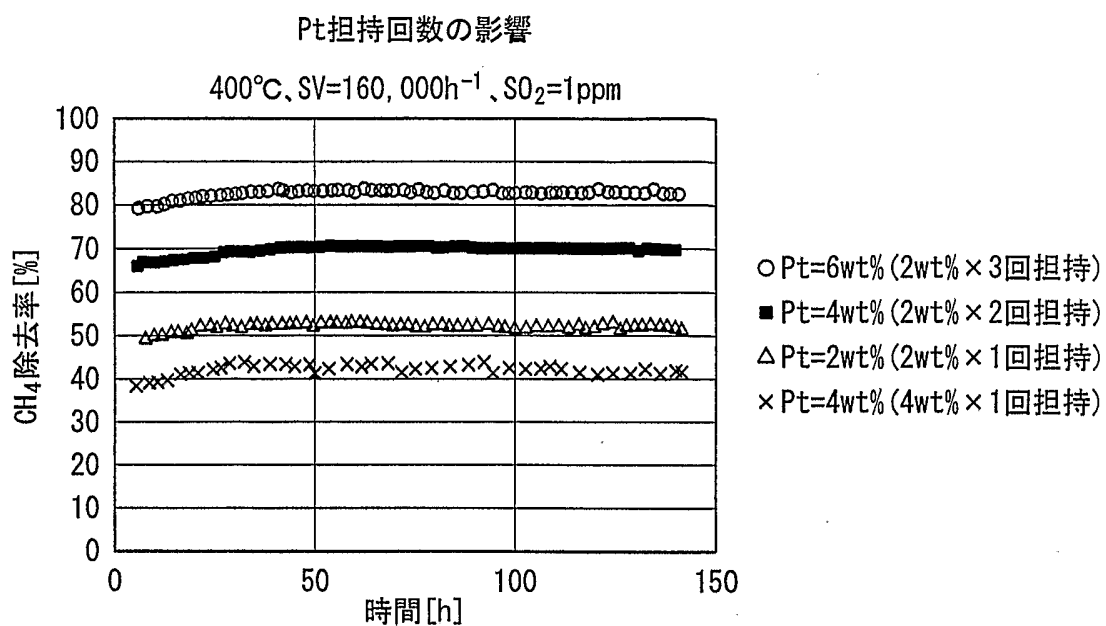


図 7

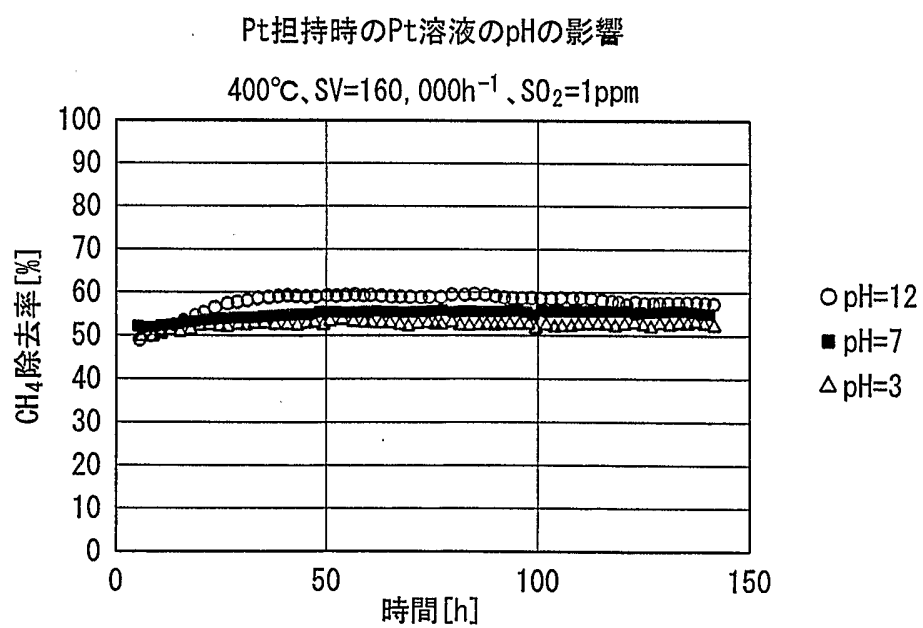


図 8

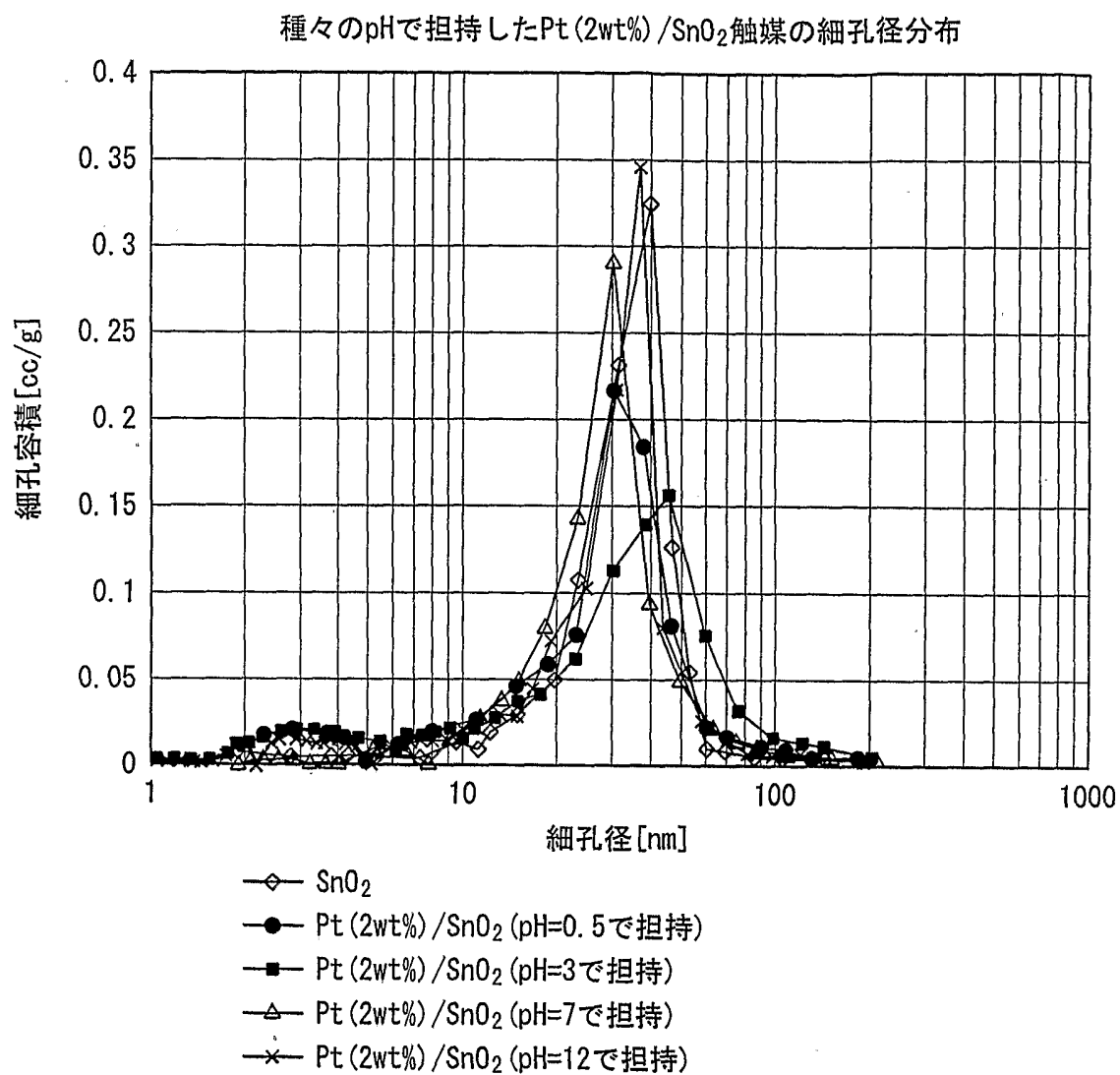
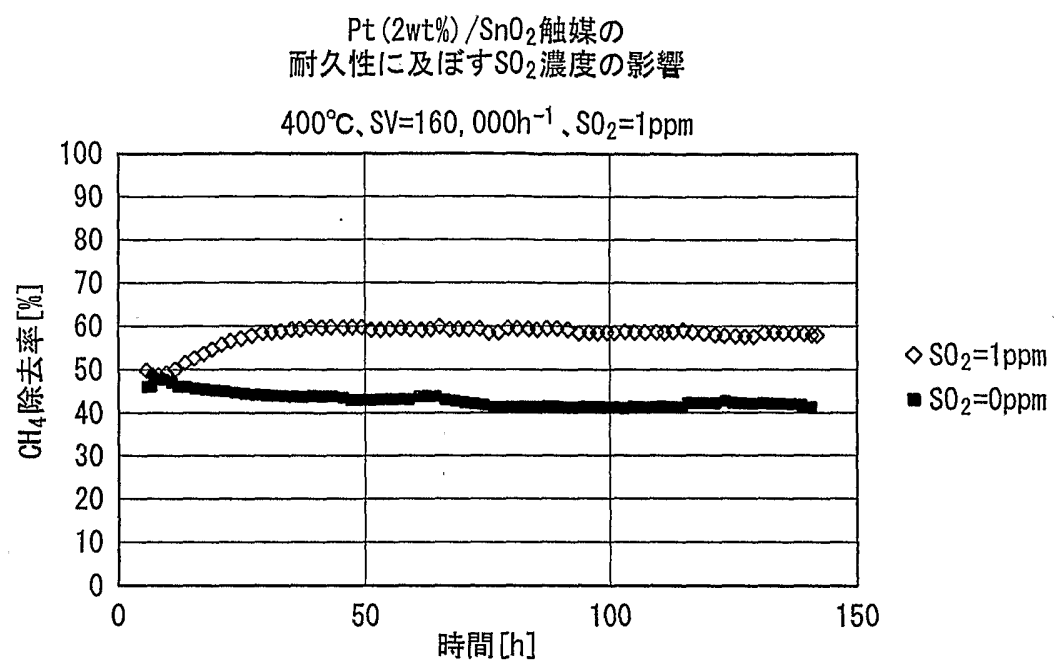


図 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ B01J23/62, B01D53/86

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)

Int.Cl.⁷ B01J21/00-37/36, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

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

JSTPLUS (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-146642 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Full description (Family: none)	1-18
A	JP 2001-286764 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Full description (Family: none)	1-18
A	JP 2001-190931 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Full description (Family: none)	1-18



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

20 July, 2004 (20.07.04)

Date of mailing of the international search report

03 August, 2004 (03.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007578

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 2000-033266 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 02 February, 2000 (02.02.00), Full description (Family: none)	1-18
A	JP 2002-253969 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 September, 2002 (10.09.02), Full description (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ B01J23/62, B01D53/86

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.⁷ B01J21/00-37/36, B01D53/86

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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004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)
JSTPLUS (JOIS)

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 請求の範囲の番号
X	JP 05-146642 A(大阪瓦斯株式会社)1993. 06. 15 明細書全体 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2001-286764 A(三井金属鉱業株式会社)2001. 10. 16 明細書全体 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2001-190931 A(大阪瓦斯株式会社)2001. 07. 17 明細書全体 (ファミリーなし)	1-18

☒ 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
20. 07. 2004

国際調査報告の発送日
03. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
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) 繁田 えい子	4 G	9 3 4 2
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 請求の範囲の番号
A	JP 2000-033266 A(大阪瓦斯株式会社) 2000.02.02 明細書全体 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2002-253969 A(大阪瓦斯株式会社) 2002.09.10 明細書全体 (ファミリーなし)	1-18