

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7067035号

(P7067035)

(45)発行日 令和4年5月16日(2022.5.16)

(24)登録日 令和4年5月6日(2022.5.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 3/04 (2006.01)

C 0 1 B 3/04

B Z A B

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

B 0 1 J 23/46

3 0 1 M

B 0 1 D 53/86 (2006.01)

B 0 1 D 53/86

2 2 8

請求項の数 8 (全10頁)

(21)出願番号 特願2017-228682(P2017-228682)
 (22)出願日 平成29年11月29日(2017.11.29)
 (65)公開番号 特開2019-99393(P2019-99393A)
 (43)公開日 令和1年6月24日(2019.6.24)
 審査請求日 令和2年4月15日(2020.4.15)

(73)特許権者 000002093
 住友化学株式会社
 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
 (74)代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74)代理人 100151909
 弁理士 坂元 徹
 (72)発明者 米本 哲郎
 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化
 学株式会社内
 (72)発明者 関 航平
 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化
 学株式会社内
 (72)発明者 田中 啓介
 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アンモニアの酸化方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化ルテニウムがルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に担持されており、酸化ルテニウムの含有量とルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体の含有量の合計量を100重量%として、酸化ルテニウムの含有量が金属ルテニウム基準で0.5～10重量%である触媒の存在下、

アンモニア含有ガス中のアンモニアを酸化して窒素と水にする工程を含み、アンモニア含有ガスは酸素を含んでおり、アンモニア含有ガス中の酸素量がアンモニア量に対して0.5倍以上であり、

アンモニア含有ガス中のアンモニアを酸化して窒素と水にする工程におけるアンモニア含有ガスの供給速度(空間速度)が $10\text{ h}^{-1} \sim 50000\text{ h}^{-1}$ であり、反応温度が $100 \sim 500$ であり、反応圧力が $0.005\text{ MPa} \sim 1\text{ MPa}$ である、アンモニアの酸化方法。

【請求項2】

前記アンモニア含有ガス中の酸素量がアンモニア量に対して0.5倍～20倍である、請求項1に記載のアンモニアの酸化方法。

【請求項3】

前記アンモニア含有ガス中のアンモニア濃度が30%以下である、請求項1または2に記載のアンモニアの酸化方法。

【請求項4】

アンモニアを酸化して窒素と水にする工程の反応温度が 1 2 0 ～ 3 5 0 である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のアンモニアの酸化方法。

【請求項 5】

アンモニアを酸化して窒素と水にする工程は、前記アンモニア含有ガスを前記触媒に接触させることにより行われる、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載のアンモニアの酸化方法。

【請求項 6】

前記触媒は、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ニオブおよび酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化物が前記担体にさらに担持された触媒である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のアンモニアの酸化方法。

【請求項 7】

酸化ルテニウムがルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に担持されており、酸化ルテニウムの含有量とルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体の含有量の合計量を 1 0 0 重量%として、酸化ルテニウムの含有量が金属ルテニウム基準で 0 . 5 ～ 1 0 重量%である触媒が充填された反応器と、

アンモニア含有ガスおよび酸素含有ガス、あるいは、酸素を含むアンモニア含有ガスを反応器内へ導入するガス導入手段とを備えており、

請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載のアンモニアの酸化方法を実施するためのアンモニア含有ガス酸化装置。

【請求項 8】

アンモニア含有水溶液からアンモニア含有ガスを放散する放散手段を有する放散塔と、請求項 7 に記載のアンモニア含有ガス酸化装置とを備えたアンモニア含有水溶液の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニアの酸化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

化学プラント、発電所、および下水処理施設などにおいてアンモニアガス及びアンモニア水溶液は産業用として広く使用されている。使用後のアンモニアの処理方法として、例えば特許文献 1 には、白金と無機酸化物とゼオライトとを含む触媒の存在下、アンモニアを酸化して窒素と水にする方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開 W O 2 0 1 5 / 0 9 9 0 2 4

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、より入手容易な金属を含む触媒の存在下、高い転化率でアンモニアを酸化する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、以下を提供する。

[1] ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物がルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に担持された触媒の存在下、アンモニア含有ガス中のアンモニアを酸化して窒素と水にする工程を含むアンモニアの酸化方法。

[2] アンモニアを酸化して窒素と水にする工程は、酸素を含むアンモニア含有ガスを前記触媒に接触させることにより行われる [1] に記載のアンモニアの酸化方法。

[3] 前記触媒は、酸化ルテニウムが前記担体に担持された触媒である [1] または [

10

20

30

40

50

２］に記載のアンモニアの酸化方法。

〔４〕 前記触媒は、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ニオブおよび酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化物が前記担体にさらに担持された触媒である〔１〕～〔３〕のいずれか一項に記載のアンモニアの酸化方法。

〔５〕 ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物がルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に担持された触媒を備えたアンモニア含有ガス酸化装置。

〔６〕 アンモニア含有水溶液からアンモニア含有ガスを放散する放散手段を有する放散塔と、

〔５〕に記載のアンモニア含有ガス酸化装置と

を備えたアンモニア含有水溶液の処理装置。

10

【発明の効果】

【０００６】

本発明によれば、より入手容易な金属を含む触媒の存在下、高い転化率でアンモニアを酸化する方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【０００７】

〔触媒〕

本発明に係るアンモニアの酸化方法に用いられる触媒は、ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物がルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に担持された触媒である。

本明細書において、「ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物がルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に担持された触媒」とは、ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体の表面および／または細孔内に、ルテニウムおよび／またはルテニウム化合物が付着している触媒を意味する。

20

【０００８】

<ルテニウム化合物>

ルテニウム化合物としては、酸化ルテニウム、水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、クロロルテニウム酸塩、クロロルテニウム酸塩水和物、ルテニウム酸の塩、ルテニウムオキシ塩化物、ルテニウムオキシ塩化物の塩、ルテニウムアンミン錯体、ルテニウムアンミン錯体の塩化物、臭化ルテニウム、ルテニウムカルボニル錯体、ルテニウム有機酸塩、ルテニウムニトロシル錯体、ルテニウムホスフィン錯体などが挙げられる。

30

酸化ルテニウムとしては、 RuO_2 などが挙げられる。

水酸化ルテニウムとしては、 $\text{Ru}(\text{OH})_3$ が挙げられる。

塩化ルテニウムとしては、 RuCl_3 、 RuCl_3 水和物などが挙げられる。

クロロルテニウム酸塩としては、 K_3RuCl_6 、 $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ 、 K_2RuCl_6 などが挙げられる。

クロロルテニウム酸塩水和物としては、 $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ などが挙げられる。

ルテニウム酸の塩としては、 K_2RuO_4 などが挙げられる。

ルテニウムオキシ塩化物としては、 Ru_2OCl_4 、 Ru_2OCl_5 、 Ru_2OCl_6 などが挙げられる。

40

ルテニウムオキシ塩化物の塩としては、 $\text{K}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}$ 、 $\text{Cs}_2\text{Ru}_2\text{OCl}_{14}$ などが挙げられる。

ルテニウムアンミン錯体としては、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ などが挙げられる。

ルテニウムアンミン錯体の塩化物としては、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ などが挙げられる。

臭化ルテニウムとしては、 RuBr_3 、 RuBr_3 水和物などが挙げられる。

ルテニウムカルボニル錯体としては、 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ などが挙げられる。

ルテニウム有機酸塩としては、 $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OCOCH}_3$ 水

50

和物、 $\text{Ru}_2(\text{RCOO})_4\text{Cl}$ (R = 炭素数 1 - 3 のアルキル基) などが挙げられる。
ルテニウムニトロシル錯体としては、 $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{NO}]$ 、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(\text{NO})](\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ などが挙げられる。

ルテニウム化合物は、酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ルテニウム酸の塩、ルテニウムニトロシル錯体が好ましく、酸化ルテニウムがより好ましい。

【0009】

触媒中のルテニウムおよび/またはルテニウム化合物の含有量は、金属ルテニウム基準で、0.1 ~ 20 重量% が好ましく、0.5 ~ 10 重量% がより好ましく、1 ~ 5 重量% がさらに好ましい。

10

ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物と、ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体との合計量を 100 重量% として、ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物の含有量は、金属ルテニウム基準で、0.1 ~ 20 重量% が好ましく、0.5 ~ 10 重量% がより好ましく、1 ~ 5 重量% がさらに好ましい。

【0010】

<ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体>

上記触媒中の担体は、少なくともルチル結晶形の酸化チタンを含有するものであればよく、さらにアナターゼ結晶形の酸化チタンを含有してもよい。

触媒活性の観点から、担体に含有される酸化チタン中の、ルチル結晶形の酸化チタンの含有率は、担体に含有される酸化チタンの全量を 100 重量% として、20 重量% 以上が好ましく、30 重量% 以上がより好ましく、80 重量% 以上がさらに好ましく、90 重量% 以上がさらに好ましい。

20

担体は、酸化チタン以外の金属酸化物を含有してもよい。さらに、酸化チタンと他の金属酸化物との複合酸化物を含有してもよい。また、酸化チタンと他の金属酸化物の混合物であってもよい。酸化チタン以外の金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムなどがあげられる。

【0011】

ルチル結晶形の酸化チタンの調製方法としては、以下の方法が挙げられる。

四塩化チタンを氷冷した水に滴下溶解した後、20 以上の温度でアンモニア水溶液で中和し、水酸化チタン（オルトチタン酸）を生成させ、次いで、生成した沈殿を水洗して塩素イオンを除去した後、600 以上の温度で焼成する方法（触媒調製化学、1989年、211頁、講談社）；

30

四塩化チタン蒸発器に酸素-窒素混合ガスを通じて反応ガスを調製し、これを反応器に導入し、900 以上で反応させる方法（触媒調製化学、1989年、89頁、講談社）；

四塩化チタンを硫酸アンモニウムの存在下に加水分解した後、焼成する方法（例えば、触媒工学講座10元素別触媒便覧、1978年、254頁、地人書館）。

アナターゼ結晶形の酸化チタンを焼成する方法（例えば、金属酸化物と複合酸化物、1980年、107頁、講談社）；

塩化チタン水溶液を加熱加水分解する方法；および

硫酸チタンや塩化チタンなどのチタン化合物水溶液とルチル結晶形の酸化チタン粉末を混合した後、加熱加水分解やアルカリ加水分解し、次いで、500 前後の温度で焼成する方法。

40

また、ルチル結晶形の酸化チタンは市販品を使用してもよい。

【0012】

担体は、ルチル結晶形の酸化チタンを所望の形状に成型することにより得ることができる。担体が、ルチル結晶形の酸化チタン以外の金属酸化物を含有する場合は、ルチル結晶形の酸化チタンと、それ以外の金属酸化物との混合物を所望の形状に成型することにより得ることができる。

【0013】

本発明において使用されるルチル結晶形の酸化チタンを含有する酸化チタンとは、X線回

50

折分析法によって酸化チタン中のルチル結晶とアナターゼ結晶の比率を測定し、そのうちルチル結晶を含有するものを指す。X線源としてはいろいろな線源が使用される。たとえば、銅のK線などがあげられる。銅のK線を使用した場合、ルチル結晶の比率とアナターゼ結晶の比率はそれぞれ、(110)面の $2\theta = 27.5$ 度の回折ピークの強度と、(101)面の $2\theta = 25.3$ 度の回折ピークの強度を用いて決定する。本発明に使用する担体はルチル結晶のピーク強度及びアナターゼ結晶のピーク強度を有する担体、又は、ルチル結晶のピーク強度を有する担体である。すなわち、ルチル結晶の回折ピーク及びアナターゼ結晶の回折ピークの両方を有する担体であってもよいし、ルチル結晶の回折ピークのみを有する担体であってもよい。

【0014】

触媒被毒の原因となる物質が触媒表面に吸着することを阻害し、触媒の性能が低下することを防ぐ、あるいは触媒活性点のシンタリングを防ぐ等の目的で、前記触媒は、ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に、ルテニウム以外の金属および/またはルテニウム化合物以外の金属化合物がさらに担持された触媒であることが好ましい。

【0015】

ルテニウム以外の金属としては、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、ニオブ、スズ、銅、鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン等が挙げられる。ルテニウム化合物以外の金属化合物としては、前記ルテニウム以外の金属を有する化合物が挙げられ、前記ルテニウム以外の金属の酸化物が好ましい。金属酸化物は、複数の金属種の複合酸化物であってもよい。また、前記触媒は、前記担体に、ルテニウムとルテニウム以外の金属との合金や、ルテニウムとルテニウム以外の金属とを含む複合酸化物がさらに担持された触媒でもよい。

前記触媒は、より好ましくは、ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体に、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化ニオブおよび酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化物がさらに担持された触媒である。

【0016】

金属の酸化物を得るために用いられる金属塩は、特に限定されない。

【0017】

触媒の形状としては、球形粒状、円柱形ペレット状、リング形状、ハニカム形状、モノリス形状、コルゲート形状、あるいは成型後に粉砕分級した適度の大きさの顆粒状、微粒子などが挙げられる。球形粒状、円柱形ペレット状、リング形状の場合、触媒活性の観点から、触媒直径は10mm以下が好ましい。なお、ここでいう触媒直径とは、球形粒状では球の直径、円柱形ペレット状では断面の直径、その他の形状では断面の最大直径を意味する。ハニカム形状、モノリス形状、コルゲート形状の場合、開口径は通常20mm以下が好ましい。

【0018】

本発明に係るアンモニアの酸化方法に使用される触媒は、例えば、ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物を含む溶液に、ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体を含浸させて、担体にルテニウムおよび/またはルテニウム化合物を付着させた後、乾燥する方法により調製することができる。ルテニウムおよび/またはルテニウム化合物を含む溶液中の溶媒は特に限定されないが、水やエタノールなどを用いることができる。乾燥後、焼成してもよい。

触媒が酸化ルテニウムを含有する場合、ハロゲン化ルテニウムを含む溶液に、ルチル結晶形の酸化チタンを含有する担体を含浸させて、担体にハロゲン化ルテニウムを担持させる工程と、ハロゲン化ルテニウムが担体に担持された担持物を乾燥させる工程と、乾燥物を焼成する工程とを有する方法により得ることができる。

【0019】

触媒は不活性物質で希釈して用いることができる。

【0020】

本発明に係るアンモニアの酸化方法に使用される触媒は、使用前に熱処理してもよい。熱

10

20

30

40

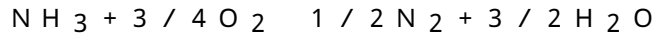
50

処理温度は特に限定されないが、通常 100 ~ 500 で行われる。また、熱処理は、窒素やアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス中、空気中、一酸化炭素や水素などを含むガス中で行うことができる。

【0021】

〔アンモニアの酸化方法〕

本発明に係るアンモニアの酸化方法は、上記触媒の存在下、アンモニア含有ガス中のアンモニアを酸化して窒素と水にする工程を含む方法である。アンモニアの酸化反応式は以下のとおりである。



【0022】

アンモニアを酸化して窒素と水にする工程は、酸素を含むアンモニア含有ガスを前記触媒に接触させることにより行われることが好ましい。

【0023】

本発明に係るアンモニアの酸化方法における反応温度は、好ましくは 100 以上 500 以下であり、より好ましくは 120 以上 400 以下であり、さらに好ましくは 120 以上 350 以下である。反応温度は触媒活性劣化の観点から 500 以下が好ましく、反応速度の観点から 100 以上が好ましい。

反応圧力は、好ましくは 0.005 MPa 以上 1 MPa 以下であり、より好ましくは 0.005 MPa 以上 0.5 MPa 以下である。

本発明に係るアンモニアの酸化方法における反応形式としては、固定床形式、流動床形式が挙げられる。

【0024】

＜アンモニア含有ガス＞

アンモニア含有ガスは、アンモニア以外の気体を含んでもよい。アンモニア以外の気体としては、酸素、水蒸気、ヘリウム、アルゴン、窒素、二酸化炭素が挙げられる。アンモニア含有ガスは、液体を含んでもよい。

アンモニア含有ガス中のアンモニア濃度は、30% 以下が好ましい。

アンモニア含有ガスが、さらに酸素を含む場合、該ガス中の酸素量は、該ガス中のアンモニア量に対して 0.5 ~ 20 倍であることが好ましい。

酸素を含むアンモニア含有ガスは、例えば、アンモニア含有ガスと、酸素含有ガスとを混合して得ることができる。酸素含有ガスとしては、空気が挙げられる。

酸素を含むアンモニア含有ガスの供給速度は、空間速度 GHSV (h^{-1}) として、好ましくは 10 h^{-1} 以上 50000 h^{-1} 以下であり、より好ましくは 100 h^{-1} 以上 50000 h^{-1} 以下である。

【0025】

〔アンモニア含有ガス酸化装置〕

本発明に係るアンモニアの酸化方法は、前記触媒を備えたアンモニア含有ガス酸化装置を使用して行うことができる。アンモニア含有ガス酸化装置は、アンモニア含有ガスおよび酸素含有ガス、または酸素を含むアンモニア含有ガスを、アンモニア含有ガス酸化装置内へ導入するガス導入手段を備える。

本発明に係るアンモニアの酸化方法の一態様として、ガス導入手段から、酸素を含むアンモニア含有ガスを、アンモニア含有ガス酸化装置内へ導入する工程と、前記触媒の存在下、前記ガス中のアンモニアを酸化して窒素と水にする工程とを有する方法が挙げられる。

【0026】

〔アンモニア含有水溶液の処理装置〕

アンモニア含有水溶液からアンモニア含有ガスを放散する放散手段を有する放散塔と、前記アンモニア含有ガス酸化装置とを備えたアンモニア含有水溶液の処理装置により、アンモニア含有水溶液中のアンモニアを酸化して窒素と水にすることができる。

本発明に係るアンモニアの酸化方法の一態様として、アンモニア含有水溶液からアンモニア含有ガスを放散する放散手段により、アンモニア含有水溶液からアンモニア含有ガスを

10

20

30

40

50

放散する工程と、前記工程により得られたアンモニア含有ガスと、酸素含有ガスとを、アンモニア含有ガス酸化装置のガス導入手段により、アンモニア含有ガス酸化装置内へ導入する工程と、前記触媒の存在下、アンモニア含有ガス酸化装置内のアンモニアを酸化して、窒素と水にする工程とを有する方法が挙げられる。

アンモニア含有水溶液からアンモニア含有ガスを放散する方法としては、アンモニア含有水溶液と気体とを接触させ、アンモニア含有水溶液中のアンモニアを前記気体に放散することによりアンモニア含有ガスを得る方法が挙げられる。前記気体は、酸素を含んでもよく、前記気体としては、例えば空気が挙げられる。

【実施例】

【0027】

以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。空間速度 $GHSV (h^{-1})$ はアンモニアおよび酸素を含むガスの供給速度 (ml/h) を触媒の体積 (ml) で除することにより算出した。アンモニアの分析は触媒層後段に取り付けた水トラップのアンモニウムイオン濃度をアンモニアイオン電極で分析することで行った。NO、NO₂の分析は触媒層後段のガスを検知管で分析することで行った。酸素、窒素、N₂Oの分析はガスクロマトグラフィーにより行った。アンモニア転化率は供給したアンモニアの物質量 (mol) をX、未反応のアンモニアの物質量 (mol) をYとして以下の式で算出した。

$$\text{アンモニア転化率}(\%) = [(X - Y) / X] \times 100$$

NO、NO₂、N₂O生成率はそれぞれ下記の式で算出した。

$$\text{NO生成率}(\%) : (\text{出口NO濃度}) / (\text{入口NH}_3\text{濃度}) \times 100$$

$$\text{NO}_2\text{生成率}(\%) : (\text{出口NO}_2\text{濃度}) / (\text{入口NH}_3\text{濃度}) \times 100$$

$$\text{N}_2\text{O生成率}(\%) : (\text{出口N}_2\text{O濃度}) / (\text{入口NH}_3\text{濃度}) \times 100$$

ルテニウム1g当たりの活性は、アンモニアの反応量をRuの質量 (g) で除した値として算出した。

【0028】

<実施例1>

(a) アンモニア酸化触媒(A)の製造

ルチル結晶形の二酸化チタン〔堺化学工業株式会社製、STR-60R、100%ルチル結晶形〕50重量部と - アルミナ〔住友化学株式会社製、AES-12〕50重量部とを混合し、次いでこの混合物100重量部に対し、二酸化チタンゾル〔堺化学工業株式会社製、CSB、二酸化チタンゾル中の二酸化チタン含有量39重量%、二酸化チタンは100%アナターゼ結晶形〕12.8重量部を純水で希釈し、混練した。この混練物を直径1.5mmの円柱状に押出し、乾燥した後、長さ2~4mm程度に破碎した。得られた成型体を空气中、650~680℃で3時間焼成し、二酸化チタンと - アルミナの混合物からなる担体を得た。この担体に、市販の塩化ルテニウム水和物の水溶液を含浸し、乾燥した後、空气中、250℃で2時間焼成することにより、酸化ルテニウムが4重量%の担持率で上記担体に担持されてなるアンモニア酸化触媒(A)得た。

【0029】

(b) アンモニア酸化分解

上記アンモニア酸化触媒(A) 0.84gとSiC 2.00gとを内径1cmの石英ガラス製反応管中に充填して触媒層を形成させ、ヘリウム62ml/min流通下で200℃まで昇温した後、アンモニア2ml/min、酸素16ml/min、水20ml/min、ヘリウム62ml/minを反応管に供給し、反応を行った。反応開始後30分後に触媒層後段のガスを採取し、検知管にてNO、NO₂の分析を行ったところNO生成率0.4%、NO₂生成率0.2%であった。反応開始後2時間後に触媒層出口ガスを採取しガスクロマトグラフィーで分析したところ、N₂O生成率は3.3%であった。反応開始後2時間後から反応開始後3時間後にかけて触媒層の出口を水トラップに接続し、未反応アンモニアを吸収させた。上記水トラップをアンモニアイオン電極にて分析したところアンモニア転化率は95.7%であった。

10

20

30

40

50

【0030】

<実施例2>

(a) アンモニア酸化触媒(B)の製造

二酸化チタン粉末〔昭和タイタニウム株式会社製、F-1R、ルチル結晶形二酸化チタン比率93%〕100重量部と有機バインダー2重量部〔ユケン工業株式会社製、YB-152A〕とを混合し、次いで純水29重量部、二酸化チタンゾル〔堺化学工業株式会社製、CSB、二酸化チタンゾル中の二酸化チタン含有量40重量%、100%アナターゼ結晶形〕12.5重量部を加えて混練した。この混合物を直径3.0mmのヌードル状に押し出し、60℃で2時間乾燥した後、長さ3~5mm程度に破碎した。得られた成形体を、空气中で室温から600℃まで1.7時間かけて昇温した後、600℃で3時間保持して焼成し、白色の二酸化チタン担体〔ルチル結晶形二酸化チタン比率90%以上〕を得た。上記で得られた二酸化チタン担体の内60.0gを、200mLのナス型フラスコに入れ、回転式含浸-乾燥装置にセットし、該ナス型フラスコを鉛直方向から60度傾けて80rpmで回転させながら、テトラエトキシシラン〔和光純薬工業株式会社製、Si(OC₂H₅)₄〕2.13gをエタノール9.22gに溶解して調製した溶液を該ナス型フラスコ内に20分間で滴下することにより、該溶液を二酸化チタン担体に含浸させた。次いで、含浸後の二酸化チタン担体が入ったナス型フラスコを80rpmで回転させることにより該二酸化チタン担体を攪拌しながら、ナス型フラスコ内の温度を30℃とし、ナス型フラスコ内に水蒸気と窒素との混合ガス(水蒸気濃度:2.0体積%)を277mL/min(0.0、0.1MPa換算)の流量で連続的に4時間20分の間供給し、流通させることにより含浸後の二酸化チタン担体を乾燥した。得られた乾燥物62.3gを、空気流通下、室温から300℃まで1.2時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成し、二酸化ケイ素が二酸化チタン担体に担持されてなる固体(二酸化ケイ素担持二酸化チタン担体)60.6gを得た。得られた二酸化ケイ素担持二酸化チタン担体の内30.1gを、200mLのナス型フラスコに入れ、回転式含浸-乾燥装置にセットし、該ナス型フラスコを鉛直方向から60度傾けて80rpmで回転させながら、塩化ルテニウム水和物〔株式会社フルヤ金属製、RuCl₃・nH₂O、Ru含有量40.75重量%〕0.71gを純水6.89gに溶解して調製した水溶液を該ナス型フラスコ内に30分間で滴下することにより、該水溶液を含浸させ、37.70gの塩化ルテニウム担持物を得た。次いで、上記の塩化ルテニウム担持物が入ったナス型フラスコを80rpmで回転させることにより該塩化ルテニウム担持物を攪拌しながら、ナス型フラスコ内の温度を35℃とし、ナス型フラスコ内に空気を692mL/min(0.0、0.1MPa換算)の流量で連続的に3時間40分の間供給し、流通させることにより乾燥し、32.21gの乾燥物Aを得た。得られた乾燥物A32.21gを、密閉容器に入れ、恒温槽中、20℃で120時間保持した。保持後の乾燥物Aの重量は32.21gであった。保持後の乾燥物Aに含まれる二酸化ケイ素担持二酸化チタン担体の重量を基準とする水分量は保持前と変化はみられず、水の蒸発量は0gであった。保持後の乾燥物Aの内21.48gを、空気流通下、室温から280℃まで1.2時間かけて昇温した後、同温度で2時間保持して焼成し、酸化ルテニウムの含有量が1.25重量%である青灰色のアンモニア酸化触媒(B)(酸化ルテニウムおよび二酸化ケイ素が、二酸化チタンに担持された)20.34gを得た。

【0031】

(b) アンモニア酸化分解

上記アンモニア酸化触媒(B)を使用したこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果、アンモニア転化率55.6%、NO生成率0.08%、NO₂生成率0.02%、N₂O生成率0.98%であった。

【0032】

<参考例1>

(a) アンモニア酸化触媒(C)の製造

1~2mmの球状に整形されたアナターゼ結晶形の二酸化チタン〔堺化学工業株式会社製、CS-300S-12、100%アナターゼ結晶形〕10gに対して、塩化ルテニウム

水和物 0.77 g と水 3.25 g とを滴下した。得られた混合物を 18 時間風乾後、空気 200 ml/min 流通下の管状炉にて 250 で 2 時間焼成することで酸化ルテニウムが 4 重量%の担持率で上記担体に担持されてなるアンモニア酸化触媒 (C) を得た。

【0033】

(b) アンモニア酸化分解

上記アンモニア酸化触媒 (C) を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に反応させた。その結果、アンモニア転化率 19.7%、NO 生成率 0.02%、NO₂ 生成率 0.0%、N₂O 生成率 0.0% であった。

【0034】

【表 1】

	アンモニア酸化触媒	GHSV	アンモニア転化率	ルテニウム 1 g 当たりの活性	NO 生成率	NO ₂ 生成率	N ₂ O 生成率
		h ⁻¹	%	ml・min ⁻¹ ・g ⁻¹	%	%	%
実施例 1	(A)	10000	95.7	75	0.4	0.2	3.3
実施例 2	(B)	10000	55.6	139	0.08	0.02	0.98
参考例 1	(C)	7100	19.7	15	0.02	0.0	0.0

10

20

30

40

50

フロントページの続き

学株式会社内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開 2 0 1 6 - 0 2 3 1 2 6 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 9 8 7 2 0 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 3 7 0 4 5 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 2 5 4 9 8 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 8 8 8 9 6 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 1 B 3 / 0 0 - 6 / 3 4
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 6