

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132540 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/30 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052346
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 2 日(02.02.2012)
- (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 2011-067082 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 日数谷 進 (HIKAZUDANI, Susumu) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 日野 なおえ (HINO, Naoe) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 日比 紀彦, 外 (HIBI, Norihiko et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋 1 丁目 1

3 番 1 8 号 イナバビル 3 階 キシモト特許事務所内 Osaka (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR DENITRATION CATALYST

(54) 発明の名称: 脱硝触媒の調製方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a preparation method for a denitration catalyst for treating nitrogen oxides included in exhaust gas discharged from power-generating gas turbines, coil-fired boilers and the like, wherein it is possible to improve catalytic activity, and furthermore, the cost of producing the catalyst does not rise. [Solution] A preparation method for a denitration catalyst used when breaking down nitrogen oxides into nitrogen and water by reacting the nitrogen oxides with the reducing agent ammonia, and having titanium oxide and vanadium as the catalytic active ingredients thereof, the preparation method for a denitration catalyst being characterized in that the vanadium precursor is ammonium metavanadate powder, and the ammonium metavanadate powder contains particles having a particle diameter of 10μm or less in a cumulative ratio of 20% or greater in relation to the ammonium metavanadate powder. Preferably, the ammonium metavanadate powder is reclaimed powder in which the vanadium therein is collected from crude oil ash such as petroleum-based combustion ash.

(57) 要約: 【課題】 発電用ガスタービンや石炭焚きボイラー等から排出される排ガスに含まれている窒素酸化物を処理する脱硝触媒の調製方法であって、触媒活性を向上させることができ、しかも触媒の製造コストの上昇を伴わない、脱硝触媒の調製方法を提供する。【解決手段】 脱硝触媒の調製方法は、窒素酸化物を還元剤であるアンモニアと共に反応させて窒素と水に分解する際に用いる脱硝触媒で、かつ触媒有効成分が酸化チタンとバナジウムである脱硝触媒の調製方法において、バナジウムの前駆体がメタバナジン酸アンモニウム粉末であり、該メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 10 μm 以下の粒子が、累積含有率で 20% 以上含まれているものであることを特徴とする。メタバナジン酸アンモニウム粉末は、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品であることが好ましい。

WO 2012/132540 A1

明 細 書

発明の名称：脱硝触媒の調製方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、発電用ガスタービンや石炭焚きボイラー等から排出される排ガスに含まれている窒素酸化物を処理する脱硝触媒の調製方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、排ガスに含まれる窒素酸化物を処理するために使用される脱硝触媒は、チタニアにバナジウムを担持させたものである。従来の脱硝触媒では、その脱硝性能を向上させるために、触媒担持量や触媒中のバナジウム濃度を増加させる工夫がなされてきた。

[0003] 本発明者らは、下記の特許文献1に記載のように、セラミック繊維シートまたはそれを成形してハニカム状に加工した担体にチタニアを担持し、これをバナジウム溶液に浸漬して、バナジウムを含浸担持させる方法や、シリカゾルにチタニア粉末を懸濁させたチタニアスラリーにバナジウムを添加して調製したスラリーを、上記担体に担持させて、脱硝触媒を調製してきた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-155133号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記の従来法では、いずれも材料を多く使用するため、触媒コストの上昇を伴うという問題があった。

[0006] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、触媒活性を向上させることができ、しかも触媒の製造コストの上昇を伴わない、脱硝触媒の調製方法を提供しようとするところにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、触媒の有効成分である金属化合物よりなる前駆体の粉末として、粒径が細かい粒子を含む材料を用いることで、触媒性能を向上させ得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 上記の目的を達成するために、請求項 1 の脱硝触媒の調製方法の発明は、窒素酸化物を還元剤であるアンモニアと共に反応させて窒素と水に分解する際に用いる脱硝触媒で、かつ触媒有効成分が酸化チタン、バナジウム、およびタングステンである脱硝触媒の調製方法において、バナジウムの前駆体がメタバナジン酸アンモニウム粉末であり、該メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で 20% 以上含まれているものであることを特徴としている。

[0009] ここで、メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で 25% 以上含まれているものであることが好ましい。

[0010] 請求項 2 の発明は、上記請求項 1 の脱硝触媒の調製方法であって、メタバナジン酸アンモニウム粉末が、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品であることを特徴としている。

発明の効果

[0011] 本発明の脱硝触媒の調製方法は、窒素酸化物を還元剤であるアンモニアと共に反応させて窒素と水に分解する際に用いる脱硝触媒で、かつ触媒有効成分が酸化チタン、バナジウム、およびタングステンである脱硝触媒の調製方法において、バナジウムの前駆体がメタバナジン酸アンモニウム粉末であり、該メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で 20% 以上含まれているものであることを特徴とするもので、請求項 1 の発明によれば、脱硝触媒の触媒活性を向上させることができ、しかも触媒の製造コストの上昇を伴わないという効果を奏する。

[0012] 請求項 2 の発明は、請求項 1 に記載の脱硝触媒の調製方法であって、メタバナジン酸アンモニウム粉末が、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品であることを特徴とするもので、請求項 2 の発明によれば、脱

硝触媒の触媒活性を向上させることができ、しかもメタバナジン酸アンモニウム粉末が、回収再生品であるために、触媒の製造コストが非常に安くつくという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、従来の脱硝触媒の製造に使用されるメタバナジン酸アンモニウム・AMV (a) 粉末の粒度分布測定の結果を示すグラフである。

[図2]図2は、本発明の脱硝触媒の製造に使用されるメタバナジン酸アンモニウム・AMV (b) 粉末の粒度分布測定の結果を示すグラフである。

[図3]図3は、脱硝触媒の性能を評価するための脱硝実験装置のフローシートである。

発明を実施するための形態

[0014] つぎに、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0015] 本発明による脱硝触媒の調製方法は、窒素酸化物を還元剤であるアンモニアと共に反応させて窒素と水に分解する際に用いる脱硝触媒で、かつ触媒有効成分が酸化チタン、バナジウム、およびタングステンである脱硝触媒の調製方法であって、バナジウムの前駆体がメタバナジン酸アンモニウム粉末であり、該メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20%以上含まれているものであることを特徴としている。

[0016] ここで、メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で25%以上含まれているものであることが好ましい。

[0017] また、メタバナジン酸アンモニウム粉末が、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品であることが好ましい。

[0018] なお、上記脱硝触媒の触媒有効成分のうち、酸化チタンおよびバナジウムが主に脱硝触媒作用を有し、タングstenは助触媒として働くものである。

[0019] 図1と図2に、2種類のメタバナジン酸アンモニウム（以下、AMVという）粉末の粒度分布の測定結果を示す。

[0020] 図1に示すAMV (a) 粉末は、粒径が大きい従来の脱硝触媒の調製方法に

使用されるメタバナジン酸アンモニウム粉末であって、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子がほとんど含まれていない。

[0021] これに対し、図2に示すAMV (b) 粉末は、粒径が小さい本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるメタバナジン酸アンモニウム粉末であって、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で25%含まれ、粒径 $10\ \mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $27\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で25%含まれ、粒径 $27\ \mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $60\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で30%含まれ、粒径 $60\ \mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $250\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20%含まれている。

[0022] さらに、図1と図2において、メタバナジン酸アンモニウム粉末の累積含有率50%での粒径を見ても、従来の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (a) 粉末では粒径 $103.4\ \mu\text{m}$ であるのに対し、本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末では粒径 $26.41\ \mu\text{m}$ であり、本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末の粒径の方が、従来法に使用されるAMV (a) 粉末の粒径よりも細かいことがわかる。

[0023] 本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末は、粒径が小さい本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるメタバナジン酸アンモニウム粉末であって、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20~30%、好ましくは23~27%含まれ、粒径 $10\ \mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $27\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20~30%、好ましくは23~27%含まれ、粒径 $27\ \mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $60\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で25~35%、好ましくは28~32%、粒径 $60\ \mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $250\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で15~25%、好ましくは17~23%含まれているのが、好ましい。

[0024] なお、粒径の小さい本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末は、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品（例えば、鹿島北共同発電株式会社製）である。

[0025] この2種類のAMVを用いて調製した触媒の脱硝性能を比較すると、粒径の

細かい本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末を用いた触媒の方が、他方の従来法に使用されるAMV (a) 粉末に比べ、約10%脱硝性能が高くなることが判明した。

[0026] これは、脱硝触媒の調製に、より細かな粒径のAMV (b) 粉末を使用することで、チタニアに吸着されるメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子のサイズが小さくなり、分散性がよくなるため、結果的に脱硝性能が向上するものと考えられる。

[0027] そして、上述したとおり、粒径の小さい本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末を用いることで、使用する材料を増やすことなく、触媒性能を向上させることができた。

[0028] なお、粒径の小さいAMV (b) 粉末としては、市販の薬品を所定の粒度に粉砕したものを用いても良いが、上記のように、重油灰等の石油系燃焼灰からの再生品を用いた方が、粉砕の手間が省けるだけでなく、回収再生品であるために、触媒の製造コストが非常に安くつくので、より好ましい。

[0029] 上記本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末において、メタバナジン酸アンモニウム粉末中の粒径10 μ m以下の粒子が、累積含有率で20%未満であれば、チタニアに吸着されるメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子の量が少なく、十分な触媒活性が得られないので、好ましくない。また、メタバナジン酸アンモニウム粉末中の粒径10 μ m以下の粒子が、累積含有率で30%を超えると、粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム粉末の量が多いために、後述するスラリーの調製時にメタバナジン酸アンモニウム粉末がスラリーに沈みにくくなり、混合に時間がかかるので、好ましくない。

[0030] そして、本発明の脱硝触媒の調製方法に使用されるAMV (b) 粉末においては、上記のような粒径が小さいメタバナジン酸アンモニウム粉末だけでなく、粒径が相対的に大きいメタバナジン酸アンモニウム粉末が含まれていることが必要であり、粒径が小さいすなわち粒径が10 μ m以下のメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子だけでなく、粒径が10 μ mを越えかつ27 μ m

以下のメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子、粒径が $27\mu\text{m}$ を越えかつ $60\mu\text{m}$ 以下のメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子、粒径が $60\mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $250\mu\text{m}$ 以下のメタバナジン酸アンモニウム粉末粒子が、上記の累積含有率の範囲で含まれていることが必要である。

[0031] 本発明の脱硝触媒の調製方法を実施するには、例えばつぎの2つの実施態様がある。

[0032] まず第1に、シリカゾルと水の混合液にチタニア（酸化チタン）粉末を所定の割合で加え、スラリーを調製する。ついで、このスラリーに、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20%以上含まれている粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム・AMV（b）粉末を所定の割合で添加し、攪拌後、静置し、チタニアにメタバナジン酸アンモニウムを吸着させる。つぎに、このスラリーに、メタタングステン酸アンモニウム（以下、AMTという）の水溶液を所定の割合で添加し、攪拌後、静置する。こうして調製したスラリーに、例えばセラミックス繊維シートを成形したハニカム構造体を浸漬して、ハニカム構造体にスラリー中の脱硝触媒前駆体物質を担持させ、スラリーより取り出したハニカム構造体を乾燥し、ついで焼成して、脱硝触媒を具備するハニカム構造体を調製する。

[0033] つぎに第2に、シリカゾルと水の混合液に、チタニア（酸化チタン）粉末を所定の割合で加え、スラリーを調製する。ついで、このスラリーに、例えばセラミックス繊維シートを成形したハニカム構造体を浸漬して、ハニカム構造体にスラリー中のチタニア粉末を担持させ、スラリーより取り出したハニカム構造体を乾燥し、焼成する。このチタニア粉末を担持させたハニカム構造体を、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20%以上含まれている粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム・AMV（b）粉末の水溶液に浸漬し、ハニカム構造体にさらにAMV（b）を担持させ、該水溶液より取り出したハニカム構造体を乾燥した後、焼成する。さらに、チタニア粉末とメタバナジン酸アンモニウム・AMV（b）を担持したハニカム構造体を、メタタングステン酸アンモニウム（AMT）の水溶液に浸漬し、ハニカム構造

体にメタタングステン酸アンモニウムをさらに担持させ、取り出したハニカム構造体を乾燥した後、焼成して、脱硝触媒を具備するハニカム構造体を調製する。

実施例

[0034] つぎに、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0035] 実施例 1

本発明の方法により脱硝触媒をつぎのようにして調製した。まず、シリカゾル〔商品名スノーテックス O（オー）、日産化学社製〕と水の混合液（混合重量比、100部：40部）に、チタニア（酸化チタン）粉末（商品名 D T-51、ミレニウム社製）を、シリカゾル100重量部に対し80重量部加え、スラリーを調製した。ついで、このスラリーに、上記図2に示す粒度分布を有する粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム・AMV（b）粉末を、シリカゾル100重量部に対し4.8重量部添加し、常温で1分間攪拌した後、2時間静置し、チタニアにメタバナジン酸アンモニウムを吸着させた。

[0036] なお、AMV（b）粉末としては、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品（鹿島北共同発電株式会社製）を使用した。該メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子が累積含有率で25%、粒径 $10\mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $27\mu\text{m}$ 以下の粒子が累積含有率で25%、粒径 $27\mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $60\mu\text{m}$ 以下の粒子が累積含有率で30%、粒径 $60\mu\text{m}$ を越えかつ粒径 $250\mu\text{m}$ 以下の粒子が累積含有率で20%、それぞれ含まれているものである。

[0037] つぎに、上記のようにして得られたスラリーに、メタタングステン酸アンモニウム（AMT）水溶液〔 WO_3 換算で50重量%水溶液（商品名 MW-2、日本無機化学工業社製）〕を、シリカゾル100重量部に対し8.64重量部添加し、常温で1分間攪拌した後、1時間静置した。

[0038] こうして調製したスラリーに、セラミックス繊維シートを成形したハニカム

構造体（ニチアス社製）を１０分間浸漬し、ハニカム構造体にスラリー中の脱硝触媒前駆体物質を担持させ、スラリーより取り出したハニカム構造体を、温度１１０℃で１時間乾燥した。乾燥後のハニカム構造体を、温度４００℃で１時間焼成し、脱硝触媒を具備するハニカム構造体を調製した。

[0039] 比較例１

比較のために、上記実施例１の場合と同様にして脱硝触媒を調製するが、ここで、上記実施例１の場合と異なる点は、上記図１に示す粒度分布を有する粒径の大きい従来のメタバナジン酸アンモニウム・AMV（a）粉末（太陽鉬工社製）を使用した点にある。

[0040] 実施例２

本発明の方法により脱硝触媒をつぎのようにして調製した。まず、シリカゾル〔商品名スノーテックスO（オー）、日産化学社製〕と水の混合液（混合重量比、１００部：４０部）に、チタニア（酸化チタン）粉末（商品名DT-51、ミレニウム社製）を、シリカゾル１００重量部に対し８０重量部加え、スラリーを調製した。ついで、このスラリーに、セラミックス繊維シートを成形したハニカム構造体（ニチアス社製）を１０分間浸漬し、ハニカム構造体にスラリー中のチタニア粉末を担持させ、スラリーより取り出したハニカム構造体を、温度１１０℃で１時間乾燥した。乾燥後のハニカム構造体を、温度５００℃で１時間焼成した。

[0041] ついで、チタニア粉末を担持させた上記ハニカム構造体を、上記図２に示す粒度分布を有する粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム・AMV（b）粉末（鹿島北共同発電株式会社製）の水溶液〔AMV（b）粉末を水１００重量部に対し０．２７５重量部添加した水溶液〕に浸漬し、ハニカム構造体にさらにAMV（b）を担持させ、該水溶液より取り出したハニカム構造体を、温度１１０℃で乾燥した後、ハニカム構造体を、温度２２０℃で１時間焼成した。

[0042] さらに、上記チタニア粉末とメタバナジン酸アンモニウム・AMV（b）を担持したハニカム構造体を、メタタングステン酸アンモニウムの水溶液〔W

O₃換算で50重量%水溶液（商品名MW-2、日本無機化学工業社製）を水100重量部に対し9.47重量部添加した水溶液に浸漬し、ハニカム構造体にメタタングステン酸アンモニウムをさらに担持させ、取り出したハニカム構造体を、温度110℃で1時間乾燥した。乾燥後のハニカム構造体を、温度400℃で1時間焼成し、脱硝触媒を具備するハニカム構造体を調製した。

[0043] 比較例2

比較のために、上記実施例2の場合と同様にして脱硝触媒を調製するが、ここで、上記実施例2の場合と異なる点は、上記図1に示す粒度分布を有する粒径の大きい従来のメタバナジン酸アンモニウム・AMV(a)粉末（太陽鉬工社製）を使用した点にある。

[0044] <脱硝触媒の性能評価実験>

つぎに、上記実施例1と2および比較例1と2でそれぞれ調製した各種脱硝触媒について、図3にフローシートを示す脱硝実験装置を用いて、触媒の脱硝性能を評価した。

[0045] 同図に示す脱硝実験装置において、まず、窒素酸化物（NO_x）ガスと空気（AIR）を、それぞれ流量計（MF）によって所定の割合で混合タンク（Mix tank）に供給し、攪拌した。つぎに、混合タンクから実際にリアクター（反応器）に流すガス量を定量しかつヒーターで加熱するために蒸発管に流入した。なお、余分なガスは排気するほか、一部は入口ガス濃度として窒素酸化物（NO_x）計にて窒素酸化物（NO_x）濃度を測定した。このとき、ミックスガス中の窒素酸化物（NO_x）濃度は100ppmであった。

[0046] 蒸発管の前では、定量ポンプで一定流量の水を送り、10容量%の水蒸気にして、ミックスガスに加えた。蒸発管を通ったミックスガスに、流量計（MF）によってアンモニア（NH₃）ガスを所定の割合で加え、これらのミックスガスを、脱硝触媒を具備した反応器に導入し、反応温度400℃、および触媒面積速度（AV）を50m/hとして、窒素酸化物（NO_x）を還元剤

であるアンモニア (NH_3) と共に反応させて、窒素 (N_2) と水 (H_2O) に分解する反応を実施した。

[0047] 反応器から排出されたガス中の窒素酸化物 (NO_x) の量を、窒素酸化物 (NO_x) 計およびガスクロマトグラフ (GC) で測定し、得られた結果を下記の表 1 にまとめて示した。

[表1]

	脱硝率
実施例 1	0. 6 8 1
比較例 1	0. 6 0 9
実施例 2	0. 6 3 3
比較例 2	0. 5 4 8

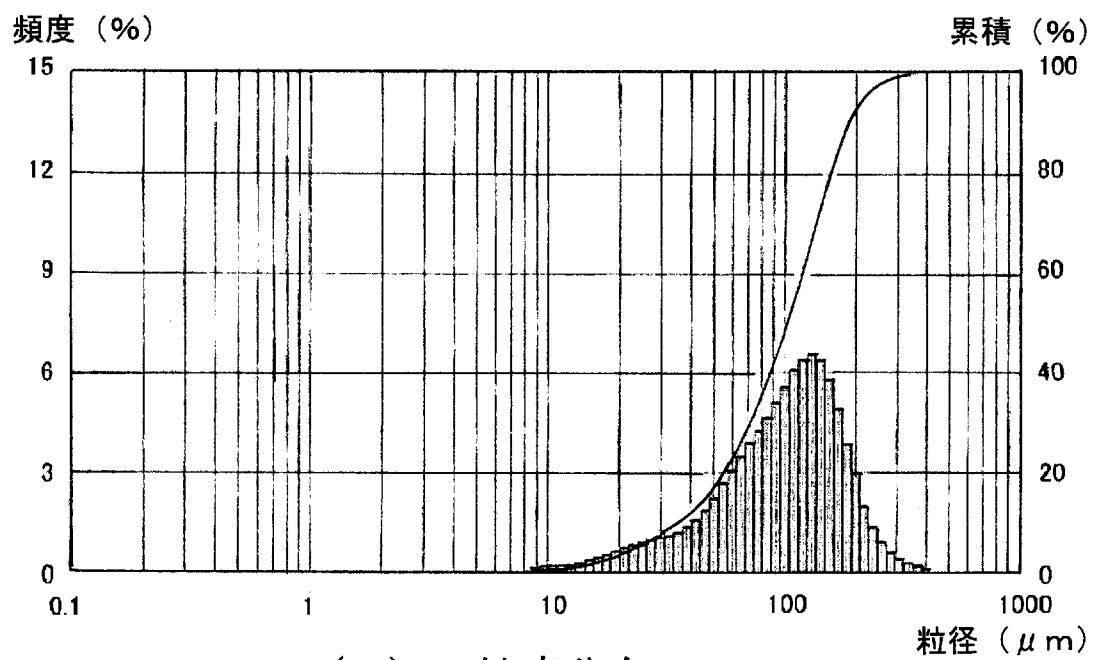
[0048] 上記表 1 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1 と 2 で調製した脱硝触媒によれば、比較例 1 と 2 で調製した脱硝触媒に比べて、それぞれ約 10 %程度高い脱硝率を示した。このように、粒径の小さいメタバナジン酸アンモニウム・AMV (b) 粉末を使用することで、触媒活性を向上させることができた。

[0049] しかも、AMV (b) 粉末としては、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品を使用しており、脱硝触媒の製造コストの上昇を伴わないものであった。

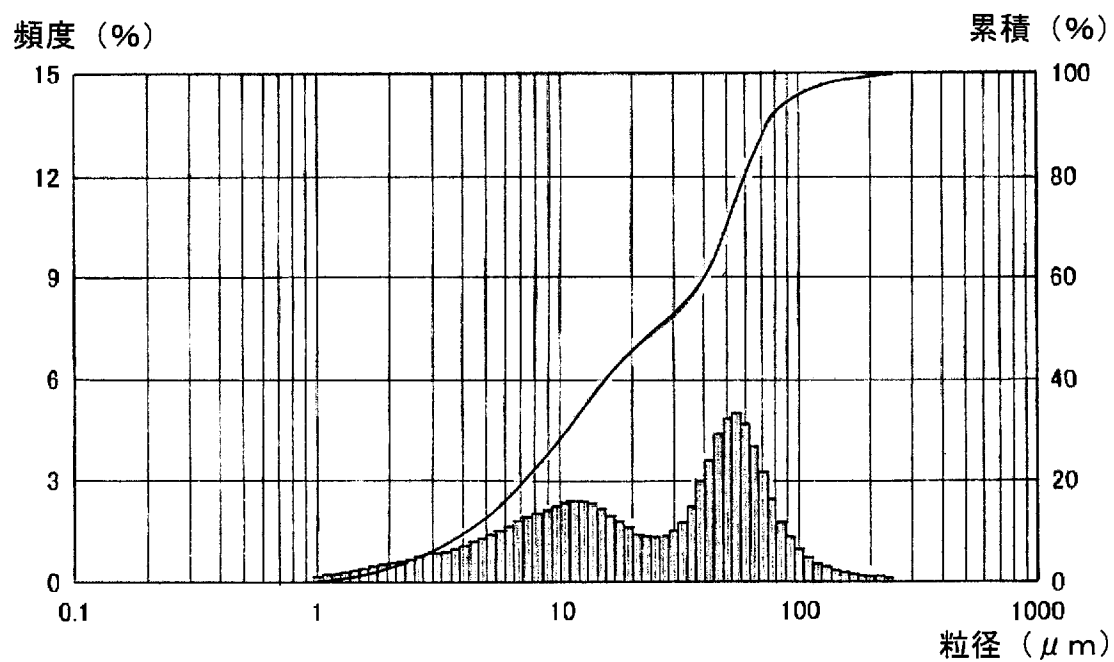
請求の範囲

- [請求項1] 窒素酸化物を還元剤であるアンモニアと共に反応させて窒素と水に分解する際に用いる脱硝触媒で、かつ触媒有効成分が酸化チタン、バナジウム、およびタングステンである脱硝触媒の調製方法において、バナジウムの前駆体がメタバナジン酸アンモニウム粉末であり、該メタバナジン酸アンモニウム粉末は、粒径 $10\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が、累積含有率で20%以上含まれているものであることを特徴とする、脱硝触媒の調製方法。
- [請求項2] メタバナジン酸アンモニウム粉末が、重油灰等の石油系燃焼灰からバナジウムを回収した再生品であることを特徴とする、請求項1に記載の脱硝触媒の調製方法。

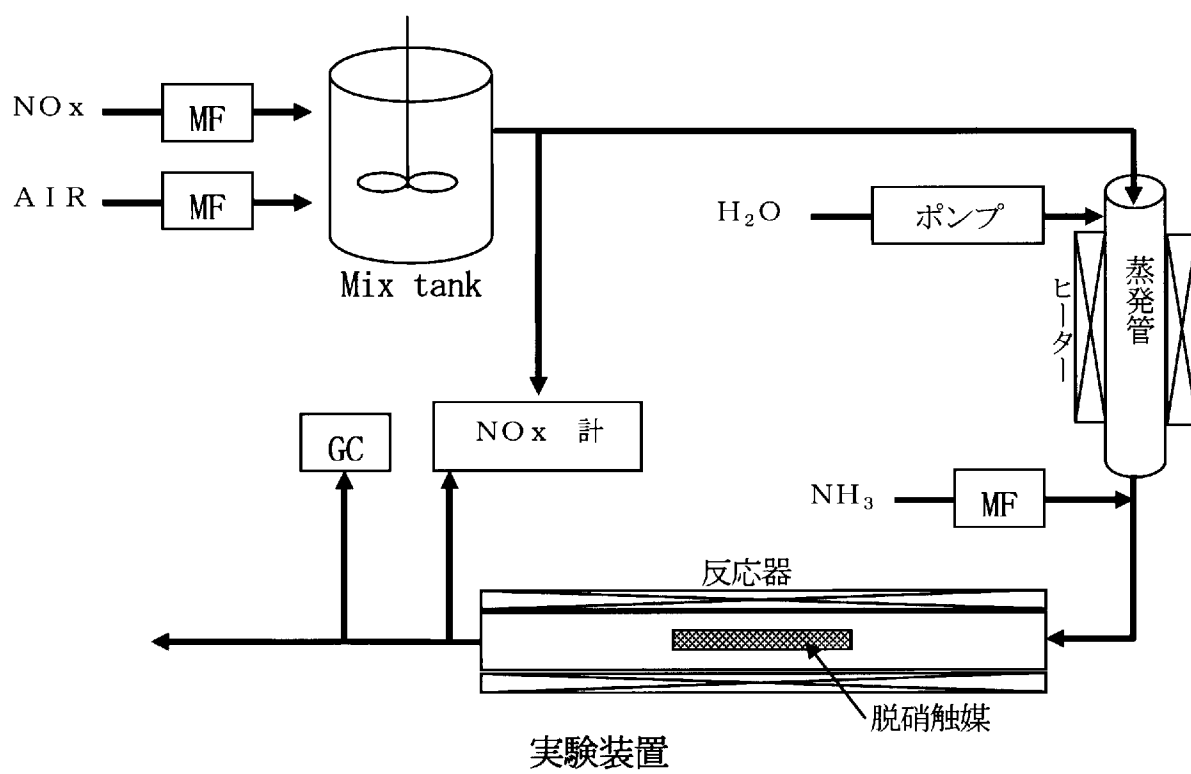
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052346

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/30(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/02(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)

B01J23/30, B01D53/94, B01J37/02

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2009/130934 A1 (Hitachi Zosen Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text & JP 2009-262006 A & US 2011/0028309 A1 & DK 201070491 A & CN 102015098 A	1, 2
A	JP 2008-296100 A (Hitachi Zosen Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text (Family: none)	1, 2

☐ 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 April, 2012 (20.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J23/30(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/02(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 (I P C))

Int.Cl. B01J23/30, B01D53/94, B01J37/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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	WO 2009/130934 A1 (日立造船株式会社) 2009.10.29, 全文 & JP 2009-262006 A & US 2011/0028309 A1 & DK 201070491 A & CN 102015098 A	1, 2
A	JP 2008-296100 A (日立造船株式会社) 2008.12.11, 全文 (ファミリーなし)	1, 2

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

2 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

後藤 政博

4 G

8 9 2 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6