

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年11月2日 (02.11.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/114831 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/46 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
Hiroshima (JP). 大西 利幸 (ONISHI, Toshiyuki) [JP/JP];
〒8508610 長崎県長崎市飽の浦町1番1号三菱重工
業株式会社長崎造船所内 Nagasaki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006781 (74) 代理人: 奥山尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒
1070052 東京都港区赤坂3丁目2番12号赤坂ノア
ビル8階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2005年4月6日 (06.04.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, JP, KE, KG, KM, 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, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱重
工業株式会社 (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES,
LTD.) [JP/JP]; 〒1088215 東京都港区港南二丁目16番
5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および (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, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野地 勝己
(NOCHI, Katsumi) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島
市西区観音新町四丁目6番22号三菱重工業
株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 米村 将直
(YONEMURA, Masanao) [JP/JP]; 〒7338553 広島県
広島市西区観音新町四丁目6番22号三菱重工業
株式会社広島研究所内 Hiroshima (JP). 飯田 耕三
(IIDA, Kozo) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区
観音新町四丁目6番22号三菱重工業株式会社広
島研究所内 Hiroshima (JP). 尾林 良昭 (OBAYASHI,
Yoshiaki) [JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音
新町四丁目6番22号三菱重工業株式会社広島研
究所内 Hiroshima (JP). 野島 繁 (NOJIMA, Shigeru)
[JP/JP]; 〒7338553 広島県広島市西区観音新町四丁
目6番22号三菱重工業株式会社広島研究所内
- 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
のガイドランスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS TREATMENT CAPABLE OF CARRYING OUT REDUCTION TREATMENT OF SO₃, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND METHOD FOR TREATING EXHAUST GAS USING THE CATALYST

(54) 発明の名称: SO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法

(57) Abstract: Provided are a catalyst for an exhaust gas treatment capable of carrying out a reduction treatment of SO₃ which can efficiently decrease SO₃ being co-present in an exhaust combustion gas and being a starting material for an S-containing substance, such as an acidic ammonium sulfate, causing the reduction of the performance capability of a catalyst and the corrosion of a device provided downstream from the catalyst and which inhibits the formation of SO₃ in the catalyst itself; a method for producing the catalyst; and a method for treating an exhaust gas using the above catalyst. A catalyst for treating an exhaust combustion gas containing nitrogen oxides, wherein 50 wt % or more of Ru and/or Ir being carried by a base material is contained in a region having a depth from the surface of the base material of 150 μm or less. The above catalyst can be produced by a method which comprises immersing the base material into a metal colloid solution of Ru and/or Ir to be carried or an aqueous solution containing at least one of the compounds of Ru and/or Ir to be carried.

(57) 要約: 【課題】 触媒の性能低下及び触媒後流の装置の腐食の原因となる酸性硫酸等含S物質の出発物質である、燃焼排ガスに共存するSO₃を効率良く低減し、又は触媒そのものの中のSO₃の生成を抑制するSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法を提供する。窒素酸化物を含む燃焼排ガスの処理用触媒において、担持されるRu及び/又はIrが、基材表面より深さ150 μm以内に、担持量の50重量%以上が含まれることとした。担持されるRu及び/又はIrの金属コロイド溶液、又は担持されるRu及び/又はIrの化合物のうち、少なくとも一種を含む水溶液に浸漬させることによって製造することとした。

WO 2006/114831 A1

明 細 書

SO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、SO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法に関する。

背景技術

[0002] 重質油、オリマルジョン等の粗悪な燃料を燃焼させて生じる排ガスは、窒素酸化物(NO_xともいう)と同時に、多量の硫黄酸化物(SO_xともいう)を含有する。SO_xの中でも、SO₃は腐食性のガスであり、脱硝触媒内及び後流の空気予熱器や電気集塵器に硫酸、硫酸アンモニウム、酸性硫酸アンモニウム等の形態で凝縮し、腐食や目づまりの原因となる。さらに、ボイラー等の負荷が増大した場合、多量の硫酸アンモニウム等のミストが瞬時に大量に煙突から排出され、白く着色した排ガスが排出される。

[0003] このように、粗悪な燃料油の燃焼によって生じる排ガス中のSO_xのほとんどは、SO₂であるが、燃焼方法によっては多量のSO₃が排出される場合がある。

したがって、排ガス中のSO₃の量を低減することが望まれていた。

[0004] 特許文献1:特開平10-249163号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、触媒の性能低下及び触媒後流の装置の腐食の原因となる酸性硫酸等含S物質の出発物質である、燃焼排ガスに共存するSO₃を効率良く低減し、又は触媒そのものの中でのSO₃の生成を抑制するSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法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

[0006] 上記目的を達成するために、本発明は、窒素酸化物を含む燃焼排ガスの処理用

触媒であって、担持されるRu及び／又はIrが、基材表層より深さ150 μ m以内に、担持量の50重量%以上まれる。

[0007] 本発明は、別の側面において、SO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒の製造方法であり、該製造方法では、基材を、担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤を混合するか、もしくは担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤とpH調整剤とを混合し、還元処理して調製した金属コロイド溶液、又は担持されるRu及び／又はIrの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少なくとも一種を含む水溶液に浸漬させることにより、基材の表層より150 μ m以内にRu及び／又はIr担持量の50重量%以上を含む触媒を製造する。

[0008] また、上記製造方法は、TiO₂、SiO₂、ZrO₂、及びそれらの複合酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種を主成分とする無機化合物から成る粉末に、Ru及び／又はIrを担持して触媒粉末を調製し、該触媒粉末からスラリーを調製し、該スラリーを上記基材にコートすることを含むようにしてもよい。

[0009] 本発明は、さらに別の側面において、排ガス処理方法であり、該排ガス処理方法は、本発明に係るSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒を用いることを特徴とする。

さらに、本発明は、別の側面において、金属コロイド溶液の調製方法であり、該金属コロイド溶液の調製方法は、担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤を混合するか、又は担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤とpH調整剤とを混合し、還元処理して金属コロイド溶液を調製することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、触媒の性能低下及び触媒後流の装置の腐食の原因となる酸性硫安等含S物質の発物質である、燃焼排ガスに共存するSO₃を効率良く低減し、又は触媒そのものの中でのSO₃の生成を抑制するSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法が

提供される。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明に係るSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒の試験例1について、基材の表層からの深さとRu含有率の関係を示すグラフである。
- [図2]比較例1に係る触媒の試験例1について、基材の表層からの深さとRu含有率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

- [0012] 以下に本発明に係るSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法をさらに詳細に説明する。
- 本発明に係るSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒は、窒素酸化物を含む燃焼排ガスの処理用触媒であって、担持されるRu及び／又はIrが、基材表層より深さ150 μm以内に、担持量の50重量%以上を含む。
- [0013] 上記基材は、TiO₂ (チタニア)、SiO₂ (シリカ)、ZrO₂ (ジルコニア)及びそれらの複合酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種が好適である。係る基材は、ハニカム状に構成することが好適である。一般に、これらの基材の原料スラリー、例えばチタニアであれば、メタチタン酸スラリーに成型助剤を加え、加熱ニーダを用いて水を蒸発させながら混練し、触媒ペーストを得る。次いで、押出成型機にて、成型する。そして、乾燥・焼成してハニカム基材として製造される。このハニカム基材は、触媒の担体(モノリス体の担体)となる。
- [0014] そして、担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤を混合することによって、コロイド粒子を得るための水溶液が調製される。また、担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤とpH調整剤とを混合することによってもコロイド粒子を得るための金属塩水溶液が調製される。
- [0015] 上記担持されるRu及び／又はIrの原料は、Ruの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩、並びに、Irの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少

なくとも一種であることが好適である。

- [0016] 上記還元剤としては、有機酸が好ましく、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、酢酸、ギ酸、りんご酸等のカルボン酸、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテル等のエーテル類、メチルエチルケトン等のケトン類を好適なものとして挙げるができる。
- [0017] 上記pH調整剤としては、塩酸、硫酸等の無機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水等のアルカリ性物質を挙げるができる。
- [0018] そして、このような金属塩水溶液を還元処理することにより、コロイド粒子を生成し、金属コロイド溶液を調製することができる。還元処理は、一般に80～100℃の温度で30分～2時間、加熱処理を行うことによつて行われる。
- [0019] 調製した金属コロイド溶液中に基材を浸漬させ、該基材に金属を担持させることにより、本発明に係るSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒を得ることができる。この場合、担持されるRu及び／又はIrが、基材表層より深さ150 μm以内に、担持量の50重量%以上を含むようにするためには、金属コロイド中の濃度を、Ruのとき、0.5mmol-Ru/L～140mmol-Ru/Lとし、Irのとき、0.5mmol-Ir/L～140mmol-Ir/Lとする。浸漬時間は、30秒から5時間とする。
- [0020] また、本発明に係るSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒は、Ruの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩、並びに、Irの硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少なくとも一種を含む水溶液に基材を浸漬させ、後に乾燥・焼成することによつても製造することができる。この場合、担持されるRu及び／又はIrが、基材表層より深さ150 μm以内に、担持量の50重量%以上を含むようにするためには、水溶液中の濃度を、Ruのとき、0.5mmol-Ru/L～0.4mol-Ru/Lとし、Irのとき、0.5mmol-Ir/L～0.4mol-Ir/Lとする。浸漬時間は、30秒から5時間とする。
- [0021] さらに、上記のような金属コロイド溶液中に上記基材と同様の原料の粉末を浸漬させ、該基材に金属を担持させた後に乾燥・焼成することによつて製造した触媒粉末

、又は上記した、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少なくとも一種を含む水溶液に基材を浸漬させ、後に乾燥・焼成することによって製造した触媒をスラリー化し、 TiO_2 (チタニア)、 SiO_2 (シリカ)、 ZrO_2 (ジルコニア) 及びそれらの複合酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種の成形された基材上にコートすることによっても製造できる。この場合、担持されるRu及び／又はIrが、基材表層より深さ $150\ \mu\text{m}$ 以内に、担持量の50重量%以上を含むようにするためには、コート量を $50\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ とする。

[0022] 本発明に係る SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒は、助触媒として WO_3 及び／又は MoO_3 を触媒全体重量の0～30重量%含むことができる。これらの助触媒は、適切なコロイド溶液又は水溶液を調製し、これに基材を浸漬することによって含ませることができる。

さらに、本発明に係る SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒は、バナジウム、タングステン等の脱硝活性成分を付着させることによって、脱硝性能を付与することもできる。

[0023] また、担持するRu又はIrは、単独で用いても、それらを併用して用いてもよい。担持させる量は、単独でも併用でも、100重量部の基材当たり、0.002重量部以上で活性を有し、好ましくは0.02重量部以上で高い活性を有する。

[0024] 以上の特徴を備えた本発明に係る SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒を用いることにより、触媒の性能低下及び触媒後流の装置の腐食の原因となる酸性硫酸等含S物質の発物質である、燃焼排ガスに共存する SO_3 を効率良く低減することができる。

[0025] なお、本明細書及び特許請求の範囲の記載で、「及び／又は」の表現は、JISZ 8301「規格票の様式」に従って、並列する二つの語句の両者を併合したもの、及びいずれか一方ずつの三通りを、一括して厳密に示すのに用いている。

実施例 1

[0026] 本発明の効果を確認するために、表1に示すような試験及び比較を行った。No. 1～No. 61は、本発明に係る試験例1～61を示し、比較例1～3の結果も示す。

[0027] 試験例1～25では、Ir又はRuの塩の水溶液に基材を浸漬し、後に乾燥・焼結して本発明に係る触媒を調製した。試験例18、19では、二種の複合材料の基材を用いた。

試験例20～25は、助触媒を含むものとして実施した。

試験例26～59では、還元剤を用いて、金属コロイド溶液を調製し、金属コロイド溶液中に基材を浸漬し、しかる後、乾燥・焼結して触媒を調製した。試験例43、44では、二種の複合材料の基材を用いた。試験例45～50は、助触媒を含むものとして実施した。

試験例60～61では、コート型触媒を用いて実施した。すなわち、試験例60では、アナターゼ型のチタニア(TiO_2)に対して、Ruの硝酸塩水溶液を含浸して、100重量部のアナターゼ型チタニア粉末当たり、1重量部のRuを該粉末に担持させ、蒸発、乾燥後、500℃、5時間焼成を行って、粉末触媒を調製した。この粉末触媒に水を加え、湿式ボールミル粉砕を行い、ウオッシュコート用スラリーとした。次に、 TiO_2 製ハニカム基材(7.4mmピッチ)を上記スラリーに浸漬し、200℃で乾燥させた。粉末触媒のコート量は基材の表面積 1m^2 当たり100gとし、得られたコート型触媒をNo. 60とした。試験例61も同様に実施した。

[0028] 比較例1は、含浸法により調製した粉末を押し出し成形にて製造した触媒を用いて実施した。比較例2～3は、試験例1～60触媒と同様に製造したものであるが、製造条件(溶液濃度、浸漬時間)が異なるものである。

[0029] なお、試験例1について、一例として手順をさらに詳細に示す。

試験例1

メタチタン酸スラリー(TiO_2 含有量:重量%)60kgに成型助剤を加えた後、加熱ニードを用いて水を蒸発させながら混練し、触媒ペーストを得た。これを押し出し成型機にて、外形75mm角、長さ500mmのハニカム状に成型した。次に、80℃で乾燥した後、500℃で5時間空気雰囲気中にて焼成した。

焼成して得られた触媒を硝酸Ru水溶液(0.4mol-Ru/L)に浸漬させ、次に80℃で乾燥した後、500℃で5時間空気雰囲気中にて焼成して、触媒の試験例1を得た。

なお、他の試験例の基材もほぼ同様の手順で調製した。水溶液又は金属コロイド溶液に浸漬した後の処理も同様である。

- [0030] また、試験例1について、図1に基材の表層からの深さとRu含有率の関係を示す。図1から了解されるように、試験例1では、表層から150 μ m以内に50重量%以上のRuが含まれている。なお、表層は、基材の左右両面にあり、ピークが二つ存在している。これに対し、図2の比較例1では、表層から150 μ m以内でわずかに16重量%しか含まれていない。なお、他の試験例2～61でも表層から150 μ m以内に50重量%以上のRu又はIrが含まれている。なお、表層から150 μ m以内のRuの占有率は以下の式で表される。

$$\text{Ru}(\leq 150 \mu \text{ m}) \text{ 占有率} = \frac{\text{基材より表層} 150 \mu \text{ m 以内に存在する Ru 量}}{\text{触媒全体に占める Ru 量}}$$

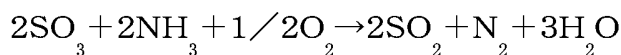
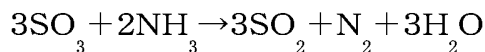
- [0031] 触媒活性評価条件:

以上のようにして調製した試験例及び比較例について触媒活性評価試験を以下の条件で行った。結果は、表1に示すとおりである。本発明に係る試験例では、十分な触媒活性を得られていることが了解される。

- [0032] 触媒中に流した排ガスの組成:

NO_x :350ppm、 NH_3 :350ppm、 SO_x :1500ppm、 SO_3 :50ppm、 O_2 :3%、GHSV:20,000 h^{-1} 、触媒層温度:380 $^{\circ}\text{C}$

SO_3 の還元剤として、アンモニアを用いている。以下の反応式に概ね従った還元反応により、 SO_3 が還元される。



- [0033] なお、反応率は下記式にて表される。

$$\text{反応率}(\%) = (1 - \text{出口} \text{SO}_3 \text{ 濃度} / \text{入口} \text{SO}_3 \text{ 濃度}) \times 100$$

[表1]

表1 活性評価結果

No.	活性成分組成				担体組成	380°Cに於ける 反成率 (%)		Ru _{0.5} (μm) 占有率50%以上	金属コロイドの調製方法		コート型触媒形態
	活性金属		助觸媒			還元剤	備考				
	種	原料	種	量(wt.%)							
1	Ru	硝酸塩	-	-	TiO2	60	○ (82%)	-	-	-	-
2	Ru	酢酸塩	-	-	TiO2	57	○	-	-	-	-
3	Ru	シュウ酸塩	-	-	TiO2	62	○	-	-	-	-
4	Ru	塩化物	-	-	TiO2	57	○	-	-	-	-
5	Ru	臭化物	-	-	TiO2	62	○	-	-	-	-
6	Ru	よう化物	-	-	TiO2	50	○	-	-	-	-
7	Ru	アンミンクロライド	-	-	TiO2	40	○ (51%)	-	-	-	-
8	Ru	アンミン水酸塩	-	-	TiO2	51	○	-	-	-	-
9	Ru	アンミン硝酸塩	-	-	TiO2	60	○	-	-	-	-
10	Ir	塩化物	-	-	TiO2	68	○	-	-	-	-
11	Ir	臭化物	-	-	TiO2	53	○	-	-	-	-
12	Ir	よう化物	-	-	TiO2	49	○	-	-	-	-
13	Ir	アンミンクロライド	-	-	TiO2	61	○	-	-	-	-
14	Ir	アンミン水酸塩	-	-	TiO2	45	○ (60%)	-	-	-	-
15	Ir	アンミン硝酸塩	-	-	TiO2	40	○ (55%)	-	-	-	-
16	Ru	硝酸塩	-	-	SiO2	61	○	-	-	-	-
17	Ru	硝酸塩	-	-	ZrO2	61	○	-	-	-	-
18	Ru	硝酸塩	-	-	TiO2-SiO2	68	○	-	-	-	-
19	Ru	硝酸塩	-	-	TiO2-ZrO2	65	○	-	-	-	-
20	Ru	硝酸塩	WO3	10	TiO2	70	○	-	-	-	-
21	Ru	硝酸塩	WO3	20	TiO2	70	○	-	-	-	-
22	Ru	硝酸塩	WO3	30	TiO2	85	○	-	-	-	-
23	Ru	硝酸塩	MoO3	10	TiO2	70	○	-	-	-	-
24	Ru	硝酸塩	MoO3	20	TiO2	72	○	-	-	-	-
25	Ru	硝酸塩	MoO3	30	TiO2	79	○	-	-	-	-
26	Ru	硝酸塩	-	-	TiO2	80	○	-	-	-	-
27	Ru	塩化物	-	-	TiO2	78	○	-	-	-	-
28	Ru	酢酸塩	-	-	TiO2	80	○	-	-	-	-
29	Ru	シュウ酸塩	-	-	TiO2	78	○	-	-	-	-
30	Ru	臭化物	-	-	TiO2	80	○	-	-	-	-
31	Ru	よう化物	-	-	TiO2	78	○	-	-	-	-
32	Ru	アンミンクロライド	-	-	TiO2	60	○	-	-	-	-
33	Ru	アンミン水酸塩	-	-	TiO2	75	○	-	-	-	-
34	Ru	アンミン硝酸塩	-	-	TiO2	85	○	-	-	-	-
35	Ir	塩化物	-	-	TiO2	70	○	-	-	-	-

No.	活性成分組成		担体組成	380°Cに於ける反応率 (%)	Ru ₀ ($\leq 180 \mu\text{m}$) 占有率50%以上	金属コロイドの調製方法 還元剤	備考	コート型触媒形態
	活性金属種	原料						
36	Ir	臭化物	-	65	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
37	Ir	よう化物	-	65	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
38	Ir	アンミンクロライド	-	75	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
39	Ir	アンミン水酸塩	-	58	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
40	Ir	アンミン硝酸塩	-	67	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
41	Ru	硝酸塩	-	88	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
42	Ru	硝酸塩	-	88	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
43	Ru	硝酸塩	-	92	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
44	Ru	硝酸塩	-	91	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
45	Ru	硝酸塩	WO3	88	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
46	Ru	硝酸塩	WO3	84	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
47	Ru	硝酸塩	WO3	91	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
48	Ru	硝酸塩	MoO3	83	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
49	Ru	硝酸塩	MoO3	83	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
50	Ru	硝酸塩	MoO3	89	○	エタノール	80°C, 1時間還元処理	-
51	Ru	硝酸塩	-	77	○	クエン酸ナトリウム	80°C, 1時間還元処理	-
52	Ru	硝酸塩	-	78	○	クエン酸カリウム	80°C, 1時間還元処理	-
53	Ru	硝酸塩	-	80	○	酢酸	80°C, 1時間還元処理	-
54	Ru	硝酸塩	-	65	○	辛酸	80°C, 1時間還元処理	-
55	Ru	硝酸塩	-	74	○	リンゴ酸	80°C, 1時間還元処理	-
56	Ru	硝酸塩	-	81	○	メタノール	80°C, 1時間還元処理	-
57	Ru	硝酸塩	-	74	○	プロパノール	80°C, 1時間還元処理	-
58	Ru	硝酸塩	-	80	○	シエチルエーテル	80°C, 1時間還元処理	-
59	Ru	硝酸塩	-	71	○	メチルエチルケトン	80°C, 1時間還元処理	-
60	Ru	硝酸塩	-	60	○(84%)	-	-	(Ru/TiO2) / TiO2
61	Ru	硝酸塩	-	70	○(84%)	-	-	(Ru/TiO2) / TiO2
比較例1	Ru(含浸ソリッド)	硝酸塩	-	30	x(16%)	-	-	-
比較例2	Ru	硝酸塩	-	15	x(30%)	-	-	-
比較例3	Ru	硝酸塩	-	18	x(40%)	-	-	-

産業上の利用可能性

- [0034] 本発明に係る SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒、その製造方法、及び該排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法は、 SO_3 を含有する排ガスを工業的に処理する必要のある化学プラントに広く適用することができる。

請求の範囲

- [1] 窒素酸化物を含む燃焼排ガスの処理用触媒であって、担持されるRu及び／又はIrが、基材表層より深さ150 μ m以内に、担持量の50重量%以上が含まれるSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [2] 上記基材がTiO₂、SiO₂、ZrO₂、及びそれらの複合酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種を主成分とする無機化合物である請求項1記載のSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [3] 担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液中に、基材を浸漬させ、該基材に金属を担持させて得られる請求項1又は2に記載のSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [4] 担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤を混合するか、又は担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤とpH調整剤とを混合し、還元処理して金属コロイド溶液を調製し、該金属コロイド溶液中に基材を浸漬させ、該基材に金属を担持させて得られる請求項1又は2に記載のSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [5] 担持されるRu及び／又はIrの原料が、Ruの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩、並びにIrの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少なくとも一種である請求項1～4のいずれかに記載のSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [6] TiO₂、SiO₂、ZrO₂、及びそれらの複合酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種を主成分とする無機化合物から成る粉末に、Ru及び／又はIrを担持して触媒粉末を調製し、該粉末からスラリーを調製し、該スラリーを上記基材にコートして得られる請求項1又は2に記載のSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [7] 担持されるRu及び／又はIrの原料が、Ruの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩、並びにIrの、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、

- アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少なくとも一種である請求項6に記載の SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [8] 助触媒として WO_3 及び／又は MoO_3 を触媒全体重量の0～30重量%含む請求項1～7のいずれかに記載の SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [9] 上記基材がハニカム構造を有する請求項1ないし8のいずれかに記載の SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒。
- [10] 基材を請求項4記載の金属コロイド水溶液、又は請求項5記載の硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、よう化物、アンミンクロライド、アンミン水酸塩及びアンミン硝酸塩から成る群より選ばれる少なくとも一種を含む水溶液に浸漬させることにより、基材の表層より150 μm 以内にRu及び／又はIr担持量の50重量%以上を含む触媒を製造する SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒の製造方法。
- [11] TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、及びそれらの複合酸化物から成る群より選ばれる少なくとも一種を主成分とする無機化合物から成る粉末に、Ru及び／又はIrを担持し、Ru及び／又はIrを担持した粉末からスラリーを調製し、該スラリーを上記基材にコートすることを含む SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒の製造方法。
- [12] 請求項1～9のいずれかに記載の SO_3 の還元処理が可能な排ガス処理用触媒を用いた排ガス処理方法。
- [13] 担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤を混合するか、又は担持されるRu及び／又はIrの原料が溶解されている水溶液と有機酸からなる還元剤とpH調整剤とを混合し、還元処理して金属コロイド溶液を調製する特徴とする金属コロイド溶液の調製方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/46, 23/652, 37/02, 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.Cl⁷ B01J21/00-38/74, B01D53/86, 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 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
X Y A	JP 10-249163 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), Claim 1; Par. Nos. [0023], [0026] (Family: none)	1, 2, 5-9, 11, 12 3, 4, 10 13
X Y A	JP 11-267459 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 05 October, 1999 (05.10.99), Claim 1, 2; Par. No. [0014] (Family: none)	1, 2, 5-9, 11, 12 3, 4, 10 13
X Y	JP 46-025369 B1 (Hitachi, Ltd.), 22 July, 1971 (22.07.71), Page 1, left column, line 17 to page 2, left column, line 5 (Family: none)	13 3, 4, 10

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
04 July, 2005 (04.07.05)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2005 (19.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006781

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 63-243039 A (Asahi Optical Co., Ltd.), 07 October, 1988 (07.10.88), Claim 1; page 2, upper right column, lines 8 to 13; page 2, lower left column, lines 6 to 14; page 3, upper left column, lines 13 to 16 (Family: none)	13 4, 10
A	JP 58-183946 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 27 October, 1983 (27.10.83), (Family: none)	1-13
A	JP 2001-017861 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 January, 2001 (23.01.01), (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006781

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

There are three independent claims in claims 1 to 13, and claims 1 and 11 of the independent claims has a common matter that "a catalyst for an exhaust gas treatment which contains Ru and/or Ir in the base material thereof and is capable of carrying out a reduction treatment of SO₃".

The search has revealed that the above common matter is disclosed in JP 10-249163 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 22 September, 1998 (22.09.98), example 1, and therefore is not novel. As a result, the common matter of claim 1 and claim 11 falls within the scope of the prior art, and thus, is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence. (continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 to 6

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006781

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

Since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the technical relationship in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence cannot be found between those different inventions.

Further, the invention according to claim 13 does not have the technical relationship with any of the inventions according to claims 1 and 11.

It is clear from the above that claims 1 to 13 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J23/46, 23/652, 37/02, 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 B01J21/00-38/74, B01D53/86, 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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 10-249163 A (三菱重工業株式会社) 1998. 09. 22 請求項 1, [0023], [0026]段落 (ファミリーなし)	1, 2, 5-9, 11, 12 3, 4, 10 13
X Y A	JP 11-267459 A (三菱重工業株式会社) 1999. 10. 05 請求項 1, 2, [0014]段落 (ファミリーなし)	1, 2, 5-9, 11, 12 3, 4, 10 13

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

04. 07. 2005

国際調査報告の発送日

19. 7. 2005

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)

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3343

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
X Y	JP 46-025369 B1 (株式会社日立製作所) 1971. 07. 22 第1頁左欄第17行-第2頁左欄第5行 (ファミリーなし)	13 3, 4, 10
X Y	JP 63-243039 A (旭化成工業株式会社) 1988. 10. 07 請求項1, 第2頁右上欄第8-13行, 第2頁左下欄第6-14行, 第3頁左上欄第13-16行 (ファミリーなし)	13 4, 10
A	JP 58-183946 A (三菱重工業株式会社) 1983. 10. 27 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-017861 A (田中貴金属工業株式会社) 2001. 01. 23 (ファミリーなし)	1-13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-13には独立した請求の範囲が3つ存在し、そのうち請求の範囲1と11は「Ru及び/又はIrを基材に含むSO₃の還元処理が可能な排ガス処理用触媒」という共通の事項を有する。

しかしながら、調査の結果、前記共通事項は文献JP10-249163A(三菱重工業株式会社)、1998.09.22、実施例1に開示されているから、新規でないことが明らかである。結果として請求の範囲1と11の共通事項は、先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴ではない。

してみれば、請求の範囲1記載の発明と11記載の発明との間に、PCT規則13.2の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それら相違する発明の間にPCT規則13.2の第2文の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。

また、請求の範囲13記載の発明は、請求の範囲1,11記載の発明いずれとも技術的な関連を有さない。

以上より、請求の範囲1-13は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。