

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6712272号
(P6712272)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年6月2日(2020.6.2)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08
B O 1 J 37/00 (2006.01)	B O 1 J 37/00 Z
B O 1 J 23/83 (2006.01)	B O 1 J 23/83 A
B O 1 J 23/46 (2006.01)	B O 1 J 23/46 3 1 1 A
請求項の数 27 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-532687 (P2017-532687)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成27年12月18日 (2015.12.18)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2017-537786 (P2017-537786A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成29年12月21日 (2017.12.21)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2015/054079	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開番号	W02016/097760		園田・小林特許業務法人
(87) 国際公開日	平成28年6月23日 (2016.6.23)		
審査請求日	平成30年10月25日 (2018.10.25)		
(31) 優先権主張番号	1422825.8		
(32) 優先日	平成26年12月19日 (2014.12.19)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	英国 (GB)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 触媒製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒又は触媒前駆体を生成する方法であって、

(i) 微粒子担体材料を結合剤と組み合わせて、プリフォーム混合物を形成すること、

(i i) プリフォーム混合物の層を形成すること、

(i i i) プリントヘッドからの結合溶媒を所定のパターンに従ってプリフォーム混合物の層に塗布して、微粒子担体材料を結合すること、

(i v) 何層も (i i) 及び (i i i) を繰り返すこと、

(v) 未結合材料を除去すること、

(v i) 乾燥して担体構造を形成すること、

(v i i) キャリア流体内の微粒子触媒化合物のスラリーを、担体構造に塗布して、スラリー含浸担体を形成することと、

(v i i i) スラリー含浸担体を乾燥させ且つ任意選択的にか焼して、触媒又は触媒前駆体を形成することと

を含み、ASTM D 4464 - 00に従ってレーザー光散乱法によって決定されるスラリー内の微粒子触媒化合物の平均粒子径 (D 5 0) が、1 から 5 0 μ m の範囲内であり、担体構造が、ASTM D 4284 - 03に従って水銀圧入ポロシメトリーによって決定される 0 . 0 2 m l / g の多孔度を有する、方法。

【請求項 2】

(v i) 及び (v i i) の工程間に、担体構造をか焼する工程を含む、請求項 1 に記載

の方法。

【請求項 3】

前記微粒子担体材料が、0.1 から 400 μm の範囲内の粒径を有する粉末である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記微粒子担体材料が、アルミナ、金属アルミン酸塩、シリカ、アルミノケイ酸塩、コーディエライト、酸化チタン (IV)、ジルコニア、酸化セリウム (IV)、酸化亜鉛、又はこれらの混合物、ゼオライト、金属粉末、炭化ケイ素、窒化ケイ素、又は炭素を含む、請求項 1 から 3 にいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記微粒子担体材料が、含水アルミナ、遷移アルミナ、アルミナ、及び金属アルミン酸塩から選択される 1 つ又は複数のアルミナ質材料を含む、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記結合剤が、デキストリン、スクロース、及びこれらの混合物、又は PVA から選択される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記プリフォーム混合物が、1 から 10 重量 % のポリマー又はセラミック繊維を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記プリフォーム混合物が、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化マグネシウム、及び炭酸カルシウムから選択される 1 つ又は複数の 0.5 から 5 重量 % の焼結助剤を含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記焼結助剤が、酸化チタン及び酸化鉄又は酸化銅の混合物であり、好ましくは、 TiO_2 対 Fe_2O_3 又は CuO の重量比が、40 : 60 から 60 : 40 の範囲内である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記プリフォーム混合物の層が、0.02 から 5.0 mm の厚さ、好ましくは、0.02 から 2.5 mm の厚さの範囲内である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記結合溶媒が、有機溶媒又は水である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記プリントヘッドが、50 から 150 μm の範囲内の層厚に対して、x 方向で 40 μm から 70 μm の範囲内及び y 方向で 80 μm から 100 μm の範囲内のプリント解像度で使用される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

乾燥した前記担体構造が、500 から 2000 の範囲内の温度で焼段階に供される、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記スラリーが、5 から 80 重量 % の範囲内で固形分を有する、請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記担体構造に塗布される前記微粒子触媒化合物が、金属粉末、金属化合物、又はゼオライトを含む、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記微粒子触媒化合物が、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Re のうちの 1 つ又は複数から選択される貴金属粉末を含む、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

10

20

30

40

50

前記微粒子触媒化合物が、ランタニド金属化合物及びアクチニド金属化合物を含む、1つ又は複数の遷移金属化合物から選択される、請求項1から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記遷移金属化合物が、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、又はCeからなる群から選択される1つ又は複数の金属を含む、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記金属化合物が、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩、又はこれらの混合物である、請求項17又は18に記載の方法。

10

【請求項20】

前記微粒子触媒化合物が、前記粒子にわたって遷移金属化合物が分布されているバルク触媒粒子、又は、遷移金属化合物が前記粒子の表面上の表面層として存在している、コーティングされた触媒粒子である、請求項17から19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】

前記微粒子触媒化合物が、担体材料上にコーティングされたPt、Pd、Rh、及びIrのうちの1つ又は複数を含む、請求項17から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

前記微粒子触媒化合物が、Ni、Co、Mo、W、Cu、及びFeから選択される1つ又は複数の触媒金属を含むコーティングされた触媒又はバルク触媒である、請求項17から20のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項23】

前記微粒子触媒化合物が、 LaCoO_3 と、A部位の部分置換がSr又はCeによって行われた LaCoO_3 と、 LaCoO_4 と、アルミナ、セリア、ジルコニア、又はこれらの混合物上で担持された Co_3O_4 と、希土類元素によって促進された Co_3O_4 とから選択される、請求項17から20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

触媒反応を引き起す条件下で反応物質混合物を触媒又は触媒前駆体と接触させることを含む、請求項1から23のいずれか一項に記載の方法に従って調製された触媒を使用する

30

【請求項25】

水素脱硫を含む水素処理、水素化、予備改質、触媒水蒸気改質、自己熱型改質及び二次改質、並びに鉄の直接還元のために使用される改質処理を含む水蒸気改質、触媒部分酸化、等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中間温度シフト、中温シフト、及び高温シフト反応を含む水性ガスシフト、メタン化、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素合成、メタノール合成、アンモニア合成、VOC又はメタン酸化、アンモニア酸化及び亜酸化窒素分解反応、或いは内燃機関又は発電所の排気ガスの酸化、三元触媒反応、又は選択的還元反応から選択される触媒反応を含む、請求項24に記載の方法。

【請求項26】

40

アンモニア酸化及び亜酸化窒素分解反応を含み、前記触媒が、貴金属ガーゼ触媒との組み合わせで使用される、請求項25に記載の方法。

【請求項27】

汚染されたガス又は液体流体流からの硫黄化合物又は水銀及びヒ素などの重金属、或いは、内燃機関又は発電所の排気ガスからの粒子状物質の回収から選択される収着を含む請求項25に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、付加層の製造によって調製された担体を使用して、触媒を製造することに関する。

【背景技術】

【0002】

不均一系触媒は、通常、粉状触媒金属化合物をペレット化、押出、又は顆粒化し、その後続く、か焼、及び／又は任意選択に還元段階がによって製造される。代替的に、触媒的に不活性な材料のペレット化又は押出により形成される触媒担体は、か焼及び／又は還元段階の前に、触媒化合物の溶液で含浸され、乾燥される場合がある。ペレット化、押出、又は顆粒化による方法は、効果的であるが、触媒の形状及び物理的性質における可変性が限られる。ピークル又は発電所からの排気ガスを処理するためには、粉状触媒を、水性スラリーとして調整し、フロースルー型又はウォールフロー型フィルターハニカム基材のような不活性なハニカム基材モノリスにコーティング（ウォッシュコーティング）してもよい。

10

【0003】

付加層製造（additive layer manufacturing：ALM）は、粉末材料の２次元層を順次設け、融着又は結合し、３次元の個体物体を形成する技法である。この技法は、航空宇宙及び医療用途で使用する金属及びセラミック部品の製造のために開発されてきた。

【0004】

WO2012032325号は、付加層方法を用いて触媒を製造する方法であって、
（i）粉状の触媒又は触媒担体材料の層を形成することと、
（ii）所定のパターンに従って、前記層内の粉末を結合又は融着することと、
（iii）層ごとに（i）及び（ii）を繰り返し、担体構造を形成することと、
（iv）任意選択的に触媒材料を前記担体構造に適用することと
を含む方法が開示される。

20

【0005】

我々は、触媒をALM担体上に設け得る、改善された方法を発見した。

【発明の概要】

【0006】

したがって、本発明は、触媒又は触媒前駆体を生成する方法であって、（i）キャリア流体内の微粒子触媒化合物のスラリーを、付加層により製造された担体構造に塗布して、スラリー含浸担体を形成することと、（ii）スラリー含浸担体を乾燥させ且つ任意選択的にか焼して、触媒又は触媒前駆体を形成することとを含み、スラリー内の微粒子触媒化合物の平均粒子径（D50）が、1から50µmの範囲内であり、担体構造が、0.02ml/gの多孔度を有する、方法を提供する。

30

【0007】

この方法は、従来のプロセスに比べて改善された特性を有する触媒を提供し、可溶塩を介する含浸に適していない触媒化合物の使用を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】それぞれの場合において、総多孔度が増大するにつれて触媒ピックアップも増大することを示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

本明細書で使用される用語「平均粒子径」は、D50であり、µm（マイクロメートル又はミクロン）で表される。スラリー内の平均粒子径の分布は、従来のレーザー光散乱法によって判定することができる。例えば、粒子径の測定値は、マルバーンマスターサイザー2000を使用したレーザー回折式粒度分析によって得ることができる。これは、体積ベースの技法（すなわち、D50及びD90は、DV50及びDV90（又はD(v, 0.50)及びD(v, 0.90)と呼ばれてもよい）であり、粒子径分布を判定するため

50

に数学的なミ－理論モデルを適用する。

【 0 0 1 0 】

本明細書で使用される用語「多孔度」は、多孔度測定によって決定された総細孔容積であり、 ml/g 又は cm^3/g と表してもよい。

【 0 0 1 1 】

担体構造は、付加層製造 (ALM) 法により調製される。ALM法は、層製造、構造的製造、生成的製造、ダイレクトデジタル製造、自由形状造形、固体自由形状造形、高速プロトタイピング、又は3Dプリンティングとしても知られている。ALM法は、いわゆる「STLファイル」として担体構造の設計を可能にする従来の3Dデザインコンピュータパッケージによって可能となる。「STLファイル」は、三次元形状の単純なメッシュ描写である。デザインソフトウェアを用いて、STLファイルは、製造プロセスの基礎である複数の二次元層に解体される。2次元パターンを読み込んだALM製作装置は、次いで、二次元スライスに応じて、粉末材料を何層にも順次堆積する。担体構造が構造的な一体性をもつように、層が堆積されるにつれて粉末材料が融着又は結合する。担体構造が生成されるまで、層堆積と結合又は融着の方法が繰り返される。未結合又は未融着の粉末は、例えば、重量、タンブリング、ふるい分け、又は吹き分けにより、担体構造から容易に分離される。担体構造を調製するために周知の3Dプリンティング技法を使用してもよい。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、担体構造調製方法は、(i)微粒子担体材料を結合剤と組み合わせて、プリフォーム混合物を形成する工程、(ii)プリフォーム混合物の層を形成する工程、(iii)プリントヘッドからの結合溶媒を所定のパターンに従ってプリフォーム混合物の層に施して、微粒子担体材料を結合する工程、(iv)何層も(ii)及び(iii)を繰り返す工程、(v)未結合材料を除去する工程、及び(vi)乾燥及び任意選択的に焼して担体構造を形成する工程を含む。

【 0 0 1 3 】

微粒子担体材料は、典型的に、0.1から400 μm の範囲内の平均粒子径を有する粉末である。平均粒子径は、100から300 μm の範囲内であってもよく、或いは、例えば、20から75 μm 又は0.1から15 μm (例えば、2から4 μm) のような、より小さな平均値が適用されてもよい。例えば、10から90重量%の、0.1から15 μm の範囲内の平均粒子径の第1の微粒子担体材料、及び10から90重量%の、20から75 μm の範囲内の平均粒子径を有する第2の微粒子担体材料など、異なる平均値の粒子の混合物を使用してもよい。所望の平均粒子径を有する材料は、市販されており、又は、ミリングやふるい分けなどの周知の方法を用いて生成することができる。付加層製造法で使用する担体材料の粒径及び粒径分布を注意深く選択することにより、結果として生じる担体構造の細孔容積及び細孔径分布を制御することができる。

【 0 0 1 4 】

担体の多孔度は、0.02 ml/g 、好ましくは、0.1 ml/g であり、0.1から1.4 ml/g 、具体的には0.3から0.8 ml/g の範囲内であってもよい。多孔度は、微粒子担体材料の粒子間の空間、並びに担体材料自体の中の任意の細孔から計算される。担体材料は、か焼された後に著しい多孔度を得るので、これは結果として生じる触媒に益をもたらす得るが、本発明では、このような多孔度を得ることは必須ではない。例えば、アルミナ又はジルコニアなど、多孔度が低いか、又は表面面積が小さい担体は、担体を効果的に調製するために使用され得る。

【 0 0 1 5 】

担体構成のALM方法により、各用途に応じて細孔径分布を潜在的に適合させることが可能となる。数値D50で表し得る平均細孔径に加えて、数値D10とD90との間の差異として表し得る細孔径の範囲は、ALM方法によって影響を受ける場合がある。担体の細孔のD50は、好ましくは、10から25 μm の範囲内である。D10とD90との間の差異は、30から50 μm の範囲内であり得る。水銀圧入ポロシメトリーを用いて、担体に対する細孔径分布を容易に判定することができる。細孔径分布は、細孔径の直径 (μ

m単位)に対するlog微分水銀圧入のプロットによって示すことができる。これは、通常、一峰性、二峰性、又は三峰性の細孔径分布に対応する1つ、2つ、又はまたは3つのピークを示す。本発明では、ピークの下領域から判定することができる。細孔径分布は、主要ピークの下領域の細孔径の範囲、すなわち、触媒担体の全体的な多孔度に最も貢献する細孔径の範囲であるとみなしてもよい。D50は、この場合、この範囲の50%の細孔径に対応し、D10は10%、D90は90%に対応する。

【0016】

さらに、触媒構造体の特性に影響を与えるために3Dプリンタヘッドのプリント解像度を使用してもよい。結合剤とは別に、プリント解像度の変動が、密度と多孔度との間に見られる直接的な関係により、得られた構造体の密度を変更することが見出された。より高いプリント解像度により高密度を達成することができ、強度が増強されるが、多孔度は低下する。プリント解像度は、x方向とy方向の両方で調整され得る。50から150μmの範囲内の層厚に対して、x方向で40μmから70μmの範囲内及びy方向で80μmから100μmの範囲内のプリント解像度が、触媒担体構造の調製に最適であることが見出された。液滴質量は、50から250ngの範囲内、好ましくは、110から160ngの範囲内であり得る。

【0017】

結合剤は、微粒子担体材料及び結合剤を混合してプリフォーム混合物を形成する場合に用いる粉末であり得る。代替的に、結合剤は、例えば、溶液又は溶解物から、微粒子担体材料の表面上にコーティングされ得る。結合剤と微粒子担体材料との重量比は、0.05対1から2対1であり得る。使用される結合剤の量は、プリフォーム混合物の1から30重量%の範囲内であってもよく、プリフォーム混合物の5から15重量%が特に有益であると見出されている。好適な結合剤としては、デキストリン、スクロース、ポリ(ビニルアルコール)(PVA)、及びこれらの混合物などの有機ポリマーが挙げられる。有機ポリマーは、その後の熱処理によって担体構造から除去され得るという利点を有する。PVA、具体的には、20,000から30,000の平均分子量を有する>80%の加水分解されたPVAは、本発明で特に効果的であることが見出された。結合剤の平均粒子径は、微粒子担体材料と同じ範囲内であり得る。

【0018】

ポリマー又はセラミック繊維(例えば、セルロース繊維)などの補強剤もプリフォーム混合物に1から10重量%含まれ得る。追加的に又は代替的に、プリフォーム混合物は、アルミン酸カルシウムセメント又はけい酸カルシウムセメントなど、1から20重量%のセメント粉末を含み得る。セメントは、担体構造の強度向上に効果的であり得る。

【0019】

微粒子担体材料、結合剤、及び任意の補強剤に加えて、プリフォーム混合物は、担体構造を形成する間に微粒子担体材料の焼結を改善する1つ又は複数の0.5から5重量%の焼結助剤を含み得る。焼結の改善は、か焼の前後の構造の強度を改善し、触媒の多孔度及び表面領域に影響を及ぼすように使用され得る。使用され得る焼結助剤は、酸化チタン(IV)(TiO₂)、酸化鉄(III)(Fe₂O₃)、酸化銅(II)(CuO)、酸化マグネシウム(MgO)、及び炭酸カルシウム(CaCO₃)を含む。具体的には、酸化チタン(IV)及び酸化鉄(III)又は酸化銅(II)の混合物が効果的であると見出された。TiO₂対Fe₂O₃又はCuOの好適な重量比は、40:60から60:40である。

【0020】

プリフォーム混合物は、単純に、微粒子担体材料及び結合剤、並びに任意の補強剤又は焼結助剤を任意の順序で混合することによって調製することができる。混合物の成分の分離を最小限にするため、可能であるならば、似たような平均粒子径及び密度を有する微粒子状材料を使用することが望ましい。所望する場合、結合剤と混合する前に、焼結助剤及び微粒子担体材料を予め混合して、ふるい分けしてもよい。望む場合、プリフォーム混合物は、担体構造を調製するために使用される粒径を制御するためにふるい分けされ得る。例

えば、プリフォーム混合物を100 μm 未満の粒径にふるい分けることにより、卵殻触媒を生成し得る担体構造がもたらされるが、100から200 μm の範囲内の粒径にふるい分けることにより、スラリーの含浸が完全で均質である担体構造がもたらされる。

【0021】

プリフォーム材料の層は、0.02から5.0 mmの範囲内の厚さ、好ましくは、0.02から2.5 mmの範囲内の厚さ、より好ましくは、0.02から0.5 mmの範囲内の厚さであり得る。

【0022】

結合溶媒は、結合剤を分解して、所定のパターンに従って、担体材料の粒子を結合させる任意の液体であってもよい。1つ又は複数の結合溶媒を使用してもよい。ケトン、アルコール、又は炭化水素などの有機溶媒を使用してもよいが、好ましくは、結合溶媒は水性であり、好ましくは、水である。望む場合、界面活性剤などの、酸、基剤、又はその他の水溶性化合物が結合溶媒内に含まれ得る。

10

【0023】

結合剤及び結合溶媒の作用によって結合されていない材料は、未結合のまま残る。未結合材料は、重量、タンブリング、ふるい分け、又は吹分けにより、担体構造から分離され得る。

【0024】

本明細書に記載された、触媒担体構造の生成に適した装置は、ドイツ国のVoxeljet Technology AG及び米国のZ-Corporationから市販されている。

20

【0025】

担体構造は、例えば、25から125、好ましくは、25から110で結合溶媒を除去するために乾燥される。担体構造の強度向上のために、乾燥した担体構造にか焼段階を加えることが望ましい場合が多い。か焼温度は、500から2000、好ましくは、800から1800の範囲内であり得る。乾燥及びか焼は、空気中で、或いは、窒素又はアルゴンなどの不活性ガスで行われ得る。乾燥及びか焼は、大気圧下で実施してもよく、望む場合、真空下で実施してもよい。

【0026】

ALM方法によって生成された担体構造は、真っ直ぐな又は湾曲し得る壁によって分離された複数の平行なチャンネルを備えたハニカム又はその他の関連する構造体のようなモノリスであってもよい。ALMを使用して、新しい形状のモノリス構造体を製作することができ、これは、特に自動式又は固定式内燃機関排気システムにおいて有用であり得る。この新しい形状の例としては、ウォールフロー型フィルター構成をつくるため、所望に応じて、市松模様で両端部に端プラグが挿入され得るフローズルー構造のハニカム基材モノリスが挙げられる。典型的に、モノリス構造は、100から1000 mmの範囲内の断面の大きさを有する。代替的に、担体構造は、充填床における使用に適している場合がある。このような担体構造は、0.2 mmから50 mm、より好ましくは、1から25 mm、最も好ましくは、2から10 mmの範囲内の断面の大きさを有する。ALM技法を用いて製造され得る触媒担体構造の形状には、ほとんど制限がない。その構造の複雑さの範囲としては、骨格フレーム及び骨格格子又はレース細工構造から、複数の特徴及びファセット面を有する固体構造があり得る。例えば、担体構造は、内部に空所を含み、且つ複数の内部補強ロッドを有し得る、ワイヤーフレーム又は骨格フレームワーク構造の形態であってもよく、又は、担体構造は、断面が円形、楕円形、又は多角形であり得る、ドーム状端部、複数のローブ、及び/又は貫通孔で構成され得るシリンダーのような固体ユニットであってもよい。

30

40

【0027】

担体構造において存在する微粒子担体材料は、単一の又は混合した金属酸化物、或いは、2つ以上の金属酸化物を含む組成物を含み得る。したがって、微粒子担体材料は、アルミナ、金属アルミン酸塩、シリカ、アルミノケイ酸、コーディエライト、酸化チタン(I

50

V)、ジルコニア、酸化セリウム(IV)、酸化亜鉛、又はこれらの混合物を含み得る。代替的に、微粒子担体材料は、銅、コバルト、鉄、及びニッケルなどの1つ又は複数の遷移金属を含み得るゼオライトを含み得る。ゼオライトは、例えば、銅及び/又は鉄を用いたイオン交換を介して、促進された際にピークルから排出される排気ガス中の窒素の氧化物選択的触媒還元(SCR)に特に有用である。特に適したゼオライトは、6員環の鎖から形成され、チャバザイト骨格(CHA)、フォージャサイト骨格(FAU)、及びモルデナイト骨格(MOR)を含む。骨格タイプコードAEIを有し、且つ銅で促進されるモレキュラーシーブは、ピークル用途においてSCR反応を促進させるのに特に有用である。代替的に、触媒担体粉末は、例えば、フェライト合金又は鋼粉末のような、貴金属粉末又は非貴金属粉末などの金属粉末であり得る。炭化ケイ素、窒化ケイ素、又は炭素などのその他の微粒子担体材料を使用してもよい。

10

【0028】

ベーマイト又はアルミナ三水和物などの含水アルミナと、デルタ、ガンマ、及びシータアルミナ、又はアルミナなどの遷移アルミナを含むアルミナ質材料は、具体的には0.1から0.7ml/gの多孔度を有し、特に適切な微粒子担体材料である。1つ又は複数のアルミナ質材料を使用してもよい。ランタナ-アルミナ、酸化セリウム(IV)-アルミナ、及び酸化セリウム(IV)-ジルコニア-アルミナなどの混合された金属アルミン酸塩材料も使用してもよい。

【0029】

本発明では、キャリア流体内の微粒子触媒化合物のスラリーが担体構造に施される。微粒子触媒化合物は、担体構造において使用される微粒子担体材料と同一であるか、又は異なってもよい。スラリーの施しは、スラリーを担体構造に噴霧するか、担体構造をスラリー内でタンプリングさせるか、又は担体構造をスラリー内に浸漬するかのいずれかによって行なわれてもよい。

20

【0030】

スラリーは、望ましくは、5から80重量%の範囲内の固形分を有し、従来の技法によって安定化させることができる。スラリーは水性又は非水性であってもよいが、水性スラリーが好まれる。したがって、微粒子触媒化合物のスラリーに対して使用されるキャリア流体は、ケトン、アルコール、エステル、又は適切な液体炭化水素であってもよいが、好ましくは水である。スラリーは、従来の触媒ウォッシュコート調製技法を用いて調製され得る。スラリー内の微粒子触媒化合物の平均粒子径は、1から50µm、最も好ましくは、1から20µm、特に1から10µmの範囲内である。担体構造における触媒の分布の改善により、微粒子触媒化合物の平均粒子径が細孔径分布より小さいことが発見された。所望の平均粒子径を有する材料は、市販されており、又は、ミリングなどの周知の方法を用いて生成することができる。

30

【0031】

担体構造に施される微粒子触媒化合物は、金属粉末、金属化合物、又はゼオライトを含み得る。

【0032】

微粒子触媒化合物は、金属粉末であり、好ましくは、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Reのうちの1つ又は複数から選択される貴金属粉末を含む。

40

【0033】

微粒子触媒化合物が金属化合物である場合、それは、ランタニド金属化合物又はアクチニド金属化合物を含む1つ又は複数の遷移金属化合物から選択され得る。遷移金属化合物は、Na、K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、La、Hf、W、Re、Ir、Pt、Au、Pb、又はCeからなる群から選択される1つ又は複数の金属を含む。金属化合物は、金属氧化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属ヒドロキシ炭酸塩(metal hydroxycarbonate)、又はこれらの混合物であり得る。金属氧化物は、スピネル又はペロブスカイトなどの単一又は混合された金属酸

50

化物、或いは、2つ以上の金属酸化物を含む組成物を含み得る。好ましい微粒子触媒化合物は、Ni、Co、Mo、W、Cu、Fe、Pt、Pd、Rh、及びIrから選択される1つ又は複数の触媒金属を含む。微粒子触媒化合物は、粒子にわたって触媒金属が分布されているバルク触媒粒子であってもよく、又は、微粒子触媒化合物は、触媒金属が粒子の表面上の表面層として存在しているコーティングされた触媒粒子であってもよい。したがって、微粒子触媒化合物は、周知の方法を用いた担体材料の析出又は含浸によって形成されてもよく、必要であれば、所望の平均粒子径までミリングされる。このタイプの微粒子触媒化合物の特定の実施形態は、アルミナ、酸化チタン(IV)、ジルコニア、酸化セリウム(IV)、及びこれらの混合物などの担体材料上にコーティングされたPt、Pd、Rh、及びIrのうちの1つ又は複数を含み、Ni、Co、Mo、W、Cu、及びFe(例えば、Cu-Al酸化物、Co-Al酸化物、Co-Zr酸化物、Co-Ce酸化物、Co-Mn酸化物、Cr-Co酸化物、及びLaCeCo酸化物を含む、Ni、Co、Mo、W、Cu、及びFeの酸化物)から選択される1つ又は複数の触媒金属を含む、コーティングされた触媒粒子又はバルク触媒粒子を含む。一実施形態では、微粒子触媒化合物は、A部位の部分置換(例えば、最大20モル%)が、例えば、例えば、Sr又はCeによって行われた、或いは、B部位の部分置換(例えば、最大50モル%)が、例えば、Cuによって行われたLaCoO₃を含むLaCoO₃、LaCoO₄、アルミナ上で担持されたCo₃O₄、希土類元素によって促進され、任意選択的に、Mn、Fe、Mg、Cr、又はNbの酸化物のうちの1つ又は複数を含むCo₃O₄、担体上にPtを有するCoO_xであり得る。特に適した触媒は、セリウムドープLaCoO₃触媒、例えば、La_xCe_{1-x}CoO₃(xは、0.8-0.99)、特に、参照により本明細書に組み込まれるWO 98/28073 Aに記載されたLa_{0.8}Ce_{0.2}CoO₃である。

【0034】

微粒子触媒化合物がゼオライトである場合、好ましくは、チャバザイト骨格(CHA)、フォージャサイト骨格(FAU)、及びモルデナイト骨格(MOR)、及びAEI骨格など、6員環の鎖を含む。ゼオライトは、銅、コバルト、鉄、及びニッケルなどの1つ又は複数の遷移金属の酸化物を含み得る。

【0035】

微粒子触媒化合物のスラリーで含浸された担体構造、すなわち、スラリー含浸担体構造は、キャリア流体を除去するために乾燥される。乾燥工程は、25から125で行われ得る。

【0036】

担体構造に施される微粒子触媒化合物の量は、スラリーの固形分及び接触時間の増減により調整され得る。しかしながら、担体構造の多孔度に関連する触媒化合物の粒径は、全体的な触媒含有量を決定するにより重要である場合がある。例えば、より低い平均粒子径分布をもたらすために溶液の中の触媒化合物をミリングすることは、通常、触媒充填を増すことが発見された。

【0037】

存在する任意の非酸化化合物を対応酸化物に変換するために、或いは、改善された安定性又はより選択的な触媒特性を有するスピネル又はペロブスカイト構造などの結晶性酸化物材料を生成するために、乾燥した触媒含浸担体構造に対して、か焼工程を加えることが望ましい場合がある。か焼温度は、300から1200、好ましくは、400から900の範囲内であり得る。乾燥及びか焼は、空气中で、或いは、窒素又はアルゴンなどの不活性ガスの下で行われ得る。乾燥及びか焼は、大気圧下で実施してもよく、望む場合、真空下で実施してもよい。

【0038】

微粒子触媒化合物が1つ又は複数の還元性金属を含む場合、所望すれば、乾燥又はか焼した材料に還元工程を施し、還元性金属化合物を対応する金属に変換することができる。還元性金属化合物を対応する金属に変換するために、乾燥した担体構造に対して、還元を、か焼せずに直接行ってもよく、或いは、か焼の後に行ってもよい。還元は、水素及び/

10

20

30

40

50

又は一酸化炭素含有ガスを使用して、有効に実行され得る。適切な還元ガスには、水素、1から50容積パーセントの水素/窒素、並びに水素、一酸化炭素、及び二酸化炭素を含む合成ガスが含まれる。還元は、150から800、好ましくは、200から600の範囲内の温度で担体構造を還元ガスに曝露することにより達成され得る。各還元性金属の最適還元温度は、周知であるか、又はTPRを用いて確立することができる。Cu、Co、Ni、及びFeなどの還元金属を含む触媒は、自然発火性である場合がある。したがって、そのような場合、触媒の酸素含有ガス流への制御された曝露により触媒表面を不動態化して、還元金属上に保護層を形成することが望ましい。

【0039】

本発明では、担体構造は、単純に微粒子触媒化合物内の触媒金属又は金属を担持するのに役立ち得る。例えば、担体構造は、ハニカム基材モノリスの形態にあり、この形態は、適切な触媒でウォッシュコーティングすることができたり、それ自体で触媒の役目又はその他の目的を果たすことができたりする。担体構造自体が触媒を含む場合、微粒子触媒化合物に対して同一又は異なる機能と果たし得る。さらに、無数の担持形態を生じさせる付加層製造能力により、担体構造の多孔度を設計することが可能となり、これにより、特定の流れの方向で触媒活性を増大させる機能が生じ、或いは、担体構造の上又は中を通過するプロセス流体の成分を捕捉する濾過媒体としての作用が生じ得る。

【0040】

本明細書に記載された方法を使用して調製された触媒及び触媒前駆体は、任意の触媒法で使用してもよく、触媒反応に影響を与える条件の下で、反応物質混合物と接触する。代替的に、担体構造は、液体又はガスであり得るプロセス流体から物質を触媒的に除去するために収着法で使用されてもよい。

【0041】

触媒反応は、水素脱硫を含む水素処理、水素化、予備改質、触媒水蒸気改質、自己熱型改質及び二次改質、並びに鉄の直接還元のために使用される改質処理を含む水蒸気改質、触媒部分酸化、等温シフト、サワーシフト、低温シフト、中間温度シフト、中温シフト、及び高温シフト反応を含む水性ガスシフト、メタン化、フィッシャー・トロプシュ反応による炭化水素合成、メタノール合成、アンモニア合成、VOC又はメタン酸化、アンモニア酸化及び亜酸化窒素分解反応、或いは内燃機関又は発電所の排気ガスの酸化、三元触媒反応、又は選択的還元反応から選択され得る。

【0042】

方法は、アンモニア酸化、亜酸化窒素低減、炭化水素の触媒部分酸化及び触媒蒸気改質のため、並びに内燃機関又は発電所からの排気ガス成分の選択的酸化及び還元のための触媒の製造に特に適している。

【0043】

アンドルソフ法を含むアンモニア酸化法は、700から1000、好ましくは、800から1000で作動する触媒の固定床の上で、空気などの酸素源と共に、アンモニア源（例えば、アンモニアそれ自体か、又は尿素プラントからのオフガス）を含む供給ガスを通過させることを含む工程によって実行され得る。触媒は、単独で使用してもよく、又は、貴金属ガーゼ触媒との組み合わせで使用してもよい。単独で使用する場合、触媒は、アンモニア酸化触媒として機能することができるが、組み合わせで使用した場合、酸化触媒として機能し、望まれない副生成物である亜酸化窒素(N_2O)の分解又は低減のための触媒としてさらに機能することができる。この方法に特に適した触媒は、例えば、セリウムドープ LaCoO_3 触媒、例えば、 $\text{La}_x\text{Ce}_{1-x}\text{CoO}_3$ (x は、0.8-0.99)、特に、WO98/28073Aに記載された $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ であり、混合された酸化物組成物内にコバルトを含む。

【0044】

収着法は、汚染されたガス又は液体流体流からの水銀及びヒ素などの硫黄剤又は重金属、或いは、内燃機関又は発電所の排気ガスからの粒子状物質の回収から選択される収着で

10

20

30

40

50

あり得る。特に、該方法は、触媒化スートフィルター（ウォールフロー型フィルター）として知られているハニカムタイプのモノリス構造の製造に適用することができる。ウォールフロー型フィルターの平均細孔径（D50）は、所望の用途について選択することができる。例えば、ウォールフロー型フィルターを特にピークルのディーゼル排気ガスからの微粒子をフィルターする触媒化スートフィルターとして使用する場合、平均細孔径を10から25ミクロンの範囲内であるように選択することができる。代替的に、ウォールフロー型フィルターが、ガソリンエンジンの粒子状物質をフィルターするためのものであり、三元触媒でコーティングされる場合、D50は、より小さくてもよい（例えば、3から20ミクロン）。

【0045】

10

本発明は、以下の実施例を参照することによってさらに説明される。

【0046】

触媒の表面領域は、ASTM D3663-03に従って決定された。触媒の窒素吸着及び脱着の等温式は、ASTM D4222-03に従って決定された。細孔容積は、ASTM D4284-03に従って、水銀圧入ポロシメトリーによって決定された。粒径分布は、ASTM D4464-00に従って、レーザー光散乱法によって決定された。圧縮強度は、H25KS Hounsfield 引張試験機を使用して測定された。固定プラテン上のクロスヘッドに取り付けられた調節可能なプラテンと共に、硬化した圧縮試験用プラテンが利用された。1（mm/分）のクロスヘッド速度が、すべての試験に対して適用された。

20

【0047】

実施例1．担体構造の調製

担体混合物は、アルミナ（MARTOXID PN-202，>70% アルミナ、BET表面領域 $8 \sim 15 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、D50 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ ）を酸化チタン（IV）（Acros Organics，アナターゼ99%）及び酸化銅（II）（Fisher Scientific >98%）と混合することにより調製された。アルミナ、酸化チタン（IV）、及び酸化銅（II）は、受け入れた状態で使用された。種々の結合剤、及びある場合にはセルローズ繊維を、得られた担体混合物と組み合わせ、以下のプリフォーム混合物が生成された：

プリフォーム 混合物	重量%	成分
1 A	88.2 0.9 0.9 10	アルミナ C u O T i O 2 PVA (Acros Organics、88%加水分解、平均分子量 20,000-30,000)
1 B	65.33 0.67 0.67 13.33 13.33 6.67	アルミナ C u O T i O 2 スクロース (British Sugar、Silk Sugar) デキストリン (Acros Organics) セルロース繊維 (Sigma Aldrich タイプ 50、50 μ m)
1 C	70 0.71 0.71 14.29 14.29	アルミナ C u O T i O 2 スクロース デキストリン
1 D	88.2 1.8 10	アルミナ 酸化マグネシウム (Fisher Scientific) PVA (Acros Organics、88%加水分解、平均分子量 20,000-30,000)
1 E	88.2 1.8 10	アルミナ 炭酸カルシウム PVA (Acros Organics、88%加水分解、平均分子量 20,000-30,000)
1 F	88.2 1.8 10	アルミナ C u O PVA (Acros Organics、88%加水分解、平均分子量 20,000-30,000)

10

20

30

【 0 0 4 8 】

プリフォーム混合物は、3Dプリント装置 (Voxeljet Technology AG から入手可能なインクジェット粉体床装置 (ink-jet powder bed apparatus)) のホッパー内に置かれて、10 mm の立方担体構造の3Dプリントに使用された。層厚は0.1 mm に設定され、プリントヘッドからのx方向解像度は50 μ m、y方向解像度は88 μ mであった。

40

【 0 0 4 9 】

プリントされた担体構造は、一晚105 で乾燥され、次いで、2時間にわたって1200 で焼かれた。

【 0 0 5 0 】

立方体は、22 の水槽中に浸漬された。乾燥質量、浮遊質量 (buoyant mass)、及び湿質量 (wet mass) が記録され、これらの値から濃度及び冷水ピックアップ (CWP: cold water pick-up) が決定された。5つの立方体が試験され、平均値が測定された。

【 0 0 5 1 】

立方体の圧縮強度も測定された。測定は、3Dプリントプロセスの間に形成された層の

50

平面に沿った立方体の「側面」(x方向)から、且つ層を通して立方体の「上部」(z方向)から行なわれた。2つの立方体が試験され、平均値が測定された。結果は、以下のとおりである：

プリフォーム 混合物 参照番号	密度 (g / cm ³)	CWP (ml / g)	圧縮強度 (MPa)	
			z	x
1 A	1.47	0.41	5.5	8.8
1 B	1.69	0.28	29.3	36.1
1 C	1.38	0.45	9.1	17.2

10

【 0 0 5 2 】

PVA結合構造は、より高いCWPを有し、より多孔質な構造を示す。セルロース繊維は、構造の強度を著しく増大させたようであり、この構造は、より高いCWPをさらに有する。

【 0 0 5 3 】

プリント解像度は、得られた構造の多孔度に対する影響を決定するために変動された。60 μm及び70 μmのx方向解像度に対して、より低い密度及びより高いCWP値が得られた。

20

【 0 0 5 4 】

担体の調製は、60 μm、及び40 μm又は70 μmのx方向解像度に対して繰り返された。担体1 A及び1 Bに対する、ポロシメトリー分析の主なピークのD10、D50、及びD90は、以下の通りであった：

担体1 A：

解像度					
40 μm		50 μm		60 μm	
D50 (μm)	D10-D90 (μm)	D50 (μm)	D10-D90 (μm)	D50 (μm)	D10-D90 (μm)
53.98	51.20	49.24	30.72	48.24	30.72

30

担体1 B：

解像度					
50 μm		60 μm		70 μm	
D50 (μm)	D10-D90 (μm)	D50 (μm)	D10-D90 (μm)	D50 (μm)	D10-D90 (μm)
83.23	46.08	75.05	35.84	74.05	30.72

担体1 C：

40

解像度	
65 μm	
D50 (μm)	D10-D90 (μm)
60.3	34.84

【 0 0 5 5 】

実施例 2 . 触媒の調製

40 から70 μmの範囲内のx方向プリント解像度を使用して、実施例1の方法に従って、プリフォーム混合物A、B、C、D、E、及びFから調製された2つの立方体は、1

50

05 で一晩乾燥され、2時間にわたって1200 で焼成され、次いで、冷却され、次に、立方体を $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ のスラリー内に浸漬することにより、触媒でコーティングされた。

【0056】

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ のスラリーは、WO98/28073に従って調製された400gの $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ を分散することにより調製され、600mlの脱塩水(40%固形物)の中で、2.5から3.0 μm のD50粒径までビーズミル内でミリングされた。これにより、それぞれ、0.956、2.942、及び7.525 μm のD10、D50、及びD90の粒径を有するスラリーが生成された。2つの立方体が60mlのスラリー内で浸された。立方体は、5分間浸されて、次いで取り除かれ、105 で一晩乾燥させられた。種々の立方体に対する触媒ピックアップ(catalyst pickup)は、以下のとおりである：

プリフォーム混合物 参照番号	プリント解像度 (μm)	総多孔度 (ml/g)	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 充填(重量%)
1 A	40	0.354	14.7
1 A	50	0.457	16.8
1 A	60	0.547	19.3
1 B	50	0.327	11.2
1 B	60	0.548	23.3
1 B	70	0.460	19.6
1 C	65	0.470	19.1
1 D	65	1.016	41.1
1 E	65	0.904	36.4
1 F	65	0.854	39.6

【0057】

担体1Aから1Fの総多孔度に対して触媒充填がプロットされた場合、強い相関があることが分かる。このプロットは図1に示されている。図1は、それぞれの場合において、総多孔度が増大するにつれて触媒ピックアップも増大することを示す。さらに、結果は、触媒のピックアップにおいて他よりも優れた細孔径分布があることを示している。

【0058】

実施例3．触媒試験

$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 触媒は、上述の方法に従って、アルミノケイ酸塩及びアルミナ四面体状担体構造(7.95 + / - 0.5 mm及び7.3 + / - 0.5 mmの直線状の基底寸法、並びに5.75 + / - 0.5 mmの高さを有する)上で調製され、実験試験炉内でアンモニア酸化及び亜酸化窒素低減について試験された。

【0059】

アルミノケイ酸塩担体構造は、25.7 μm のD50、及び0.484 ml/g の総圧入体積により、単一の主要なピークを示した。

	D50 (μm)	D10-D90 (μm)
アルミノケイ酸塩	25.7	18.4
アルミナ	50.17	46.08

【0060】

実施例 1 及び 2 に記載された方法に従って、2 つの触媒が調整された。

【0061】

実施例 3 a は、四面体状アルミノケイ酸塩構造が $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ の 40 重量% スラリーで浸漬コーティングされ（実施例 2 で説明されたように）、105 で乾燥され、25 重量% の $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ を有する触媒がもたらされ、実施例 3 b は、実施例 3 a と全く同じ態様で調整されたが、乾燥した後に 6 時間にわたって 900 で空気中で焼が施された。

【0062】

比較のために、従来のペレット化方法によって調製された $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 円筒形触媒ペレットも試験された。

10

【0063】

試験は以下のように実行された。20 mm の深さの触媒床を与えるために周知の質量の触媒が内径 24.6 mm の石英反応器管に充填された。試験中に触媒温度を測定するために、サーモカップルが、床の底へ 1 mm の間隔で置かれた。床の上部から 25 mm 上に配置された第 2 のサーモカップルが、入口のガス温度を測定した。2 つの異なる試験手順のうちの 1 つを用いて触媒の性能及び活性が判定された。四重極質量分析計を用いて、各方法の経過中の様々なバックグラウンドガス及び窒素含有種の濃度が測定され、収集データを用いて触媒性能が評価された。

【0064】

手順 (i) 亜酸化窒素低減 10.5% の O_2 、1% の Ar、及び残部 He を含む合成空気混合物 (synthetic air mixture) が、35 L / 分の速度で触媒床上に流され、100 まで予熱された。次いで、0.3 L / 分⁻¹ の流れの N_2 中の 25% N_2O が空気混合物に加えられ、反応器が、10 分⁻¹ の速度で 850 まで加熱された。反応物は 30 分にわたって 850 に留まった後、10 分⁻¹ で 100 まで再び冷却された。低減した亜酸化窒素 ($[\text{N}_2\text{O}]_A$) の濃度は、時間 = t で発生ガスの濃度 ($[\text{N}_2\text{O}]_t$) を測定し、時間 = 0 で初期濃度 ($[\text{N}_2\text{O}]_0$) から減算することにより計算された。次いで、パーセンテージの低減は、 $[\text{N}_2\text{O}]_A$ と $[\text{N}_2\text{O}]_0$ との除算によって計算された。

20

【0065】

手順 (ii) アンモニア酸化。10.5% の O_2 、1% の Ar、及び残部 He を含む合成空気混合物が、35 L / 分⁻¹ の速度で触媒床上に流され、100 まで予熱された。次いで、1.85 L / 分⁻¹ のアンモニア流が空気混合物に加えられ、反応器が、10 分⁻¹ の速度で 415 まで加熱された。反応物は 415 に留まり、30 分間予熱され、10 分⁻¹ で 100 まで再び冷却された。アンモニア酸化反応からの発熱は、予熱温度と組み合わせられ、750 から 900 の間の最大触媒温度がもたらされる。アンモニア酸化は、NO、 N_2 、及び N_2O 選択性のパーセンテージとして報告された。

30

【0066】

亜酸化窒素低減の結果は以下のとおりであった：

実施例	触媒形状	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 含有量 (重量%)	亜酸化窒素低減 (%)	
			700°C	800°C
実施例 3 a	四面体	25	45	71
実施例 3 b	四面体	25	45	70
比較ペレット	円筒	>95	52	71

40

【0067】

これらの結果は、プラント運転温度 (800 ~ 900) に近い温度で、活性触媒の含有量がより低いにも関わらず、コーティングされた触媒は、固体 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ ペレットと同じように等しく機能するようであることを示す。

50

【 0 0 6 8 】

アンモニア酸化の結果は以下のとおりであった：

実施例	NO選択性 (%)	N ₂ 選択性 (%)	N ₂ O選択性 (%)
実施例 3 a	80.56	17.42	2.02
実施例 3 b	86.92	10.25	2.83

【 0 0 6 9 】

これらの結果は、コーティングされた材料が 9 0 0 で焼成された後に NO 選択性が若干増加したことを示す。

10

【 0 0 7 0 】

3 つの追加の触媒を用いて、スラリー内の微粒子触媒化合物の粒子径の影響が調査された。

実施例 3 c - アルミノケイ酸塩四面体担体上にコーティングされた、ミリングされた L a_{0.8} C e_{0.2} C o O₃ スラリーディップ

実施例 3 d - アルミノケイ酸塩四面体担体上にコーティングされた、ミリングされていない L a_{0.8} C e_{0.2} C o O₃ スラリーディップ

実施例 3 e - アルミナ四面体担体上にコーティングされた、ミリングされた L a_{0.8} C e_{0.2} C o O₃ スラリーディップ

【 0 0 7 1 】

20

ミリングされたスラリーは、実施例 2 に従って調製され、ミリングされていないスラリーは、D 1 0 (1 . 4 8 μ m)、D 5 0 (7 . 6 8 μ m)、及び D 9 0 (3 6 . 0 9 μ m) の粒径分布を有した。

【 0 0 7 2 】

亜酸化窒素低減の結果は以下のとおりであった：

実施例	成形された担体	L a _{0.8} C e _{0.2} C o O ₃ 含有量 (重量%)	亜酸化窒素低減 (%)	
			750°C	850°C
実施例 3c	アルミノケイ酸塩四面体	8.1	26	40
実施例 3d	アルミノケイ酸塩四面体	3.7	10	25
実施例 3e	アルミナ四面体	13.0	57	80

30

【 0 0 7 3 】

これらの結果は、アルミナ担体を用いて調製された材料は、アルミノケイ酸塩担体上で調製された材料よりも高い活性を有することを示す。これらの結果は、さらに、ミリングされた L a_{0.8} C e_{0.2} C o O₃ スラリーを用いて調製された試料は、ミリングされていない L a_{0.8} C e_{0.2} C o O₃ スラリーを用いて調製された試料よりも、N₂O 低減に対してより高い活性を有することを示す。

40

【 0 0 7 4 】

実施例 4 . 貴金属ガーゼを用いた触媒試験

実施例 3 a 及び実施例 3 e の触媒も、貴金属アンモニア酸化触媒と組み合わせて試験された。これらの試験では、内径 4 0 mm の反応器バスケットが、低密度のステンレス鋼ガーゼの上に 5 % ロジウム及び 9 5 % 白金を含む 5 層ガーゼパック (5 R h P t) で充填された。次いで、L a_{0.8} C e_{0.2} C o O₃ 触媒が、5 R h P t ガーゼパックの下で、

50

装填され、予め計量された。 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 触媒を担持するために、別のステンレス鋼ガーゼが下方バスケットフランジに捻じ込まれた。別段の記載がない限り、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 触媒床は、深さ 54 mm 及び直径 40 mm である。別段の記載がない限り、触媒は、以下のプロセス条件下で 10 日間にわたって試験された： $10\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ の空気、10 体積%の NH_3 、200 の予熱、及び 4 bar a。発生したガスが分析され、変換効率（ NH_3 から NO への変換、パーセントで表示）、及び生成ガス流中の N_2O 副生成物の量が記録された。

【0075】

結果は、以下のとおりである：

生成された亜酸化窒素 (ppmv)	2日間	4日間	6日間	8日間	10日間
実施例 3e	880	880	890	900	910
実施例 3a	800	900	960	1000	1000

10

アンモニア酸化変換効率 (%)	2日間	4日間	6日間	8日間	10日間
実施例 3e	92.0	92.0	92.1	92.2	92.1
実施例 3a	95.0	94.3	93.6	93.6	93.6

20

【0076】

同じ条件下で、5 Rh Pt 触媒は、単独で 94 ~ 95 % の変換効率及び 1300 ~ 1400 ppmv の N_2O レベルをもたらす。

【0077】

これらの結果は、両方の触媒が、最初の 2 日間にわたって生成された N_2O が増加したことを示す。変換率は 92 から 94 % で適度に安定したままであった。

【0078】

実施例 5 . 触媒の調製及び試験

固体シリンダー（直径 3 . 7 mm、長さ 3 . 6 mm）の形状の ALM アルミナ及びジルコニア触媒担体構造が、実施例 1 に記載の装置及び条件を用いて調製されたが、1700 で 2 時間焼成された。

30

アルミナ		ジルコニア	
D50 (μm)	D10-D90 (μm)	D50 (μm)	D10-D90 (μm)
50.17	46.08	23.10	23.04

【0079】

担体構造は、実施例 2 で示されたように、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ のミリングされたスラリーで含浸された。

40

【0080】

得られた触媒は、変換効率及び N_2O 生成について、上記の実施例 4 に示した方法に従って（実施例 5 (d) ~ (f)）、又は貴金属触媒との組み合わせで（実施例 5 (a) ~ (c)）試験された。別段の記載がない限り、 $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 触媒床は、深さ 54 mm 及び直径 40 mm である。別段の記載がない限り、触媒は、以下のプロセス条件下で約 2 日間にわたって試験された： $10\text{ Nm}^3\text{ h}^{-1}$ の空気、10 体積%の NH_3 、200 の予熱、及び 4 bar a。発生したガスが分析され、変換効率（ NH_3 から NO への変換、パーセントで表示）、及び生成ガス流中の N_2O 副生成物の量が記録された。結果は、以下のとおりである：

触媒	P G M触媒	担体構造組成	$\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CoO}_3$ 充填（重量％）	変換効率 （％）	N_2O （p p m v）
実施例 5 （a）	5 層 5 R h P t	1 0 0 % Al_2O_3	12	95.4	400
実施例 5 （b）	5 層 5 R h P t	9 8 % Al_2O_3 1 % CuO 1 % TiO_2	13	95.2	300
実施例 5 （c）	1 層 5 R h P t	1 0 0 % Al_2O_3	32	93.1 （1 6 日 間）	141 （1 6 日 間）
実施例 5	該当なし	1 0 0 % アルミナ （床の深さ 3 2 m m）	23	93.3	90
実施例 5 （e）	該当なし	1 0 0 % アルミナ	35	95.0 （17 日間）	12 （17 日間）
実施例 5 （f）	該当なし	酸化ジルコニウム （IV） （9 8 . 5 %）、 Acros Organics	7.8	92.5	80
比較対象	該当なし	該当なし	> 9 5 ペレット	92.0	80
比較対象	1 層 5 R h P t	該当なし	> 9 5 ペレット	93.9	116
比較対象	5 層 5 R h P t	該当なし	> 9 5 ペレット	93.0	110
比較対象	5 層 5 R h P t	該当なし	該当なし	94-95	1300-1400

10

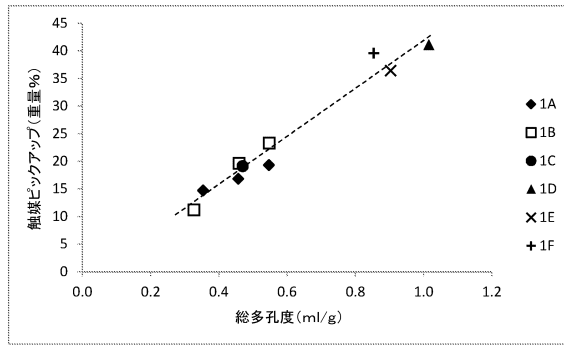
20

30

【 0 0 8 1 】

これらの結果は、コーティングされた担体構造が、従来の P G M 又はペレット化触媒と比較して、著しく低い N_2O レベルでアンモニアを酸化窒素に効果的に変換できることを示す。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
B 0 1 D 53/86	(2006.01)	B 0 1 D 53/86	2 2 2		
B 0 1 D 53/94	(2006.01)	B 0 1 D 53/86	2 2 8		
		B 0 1 D 53/94	2 2 2		
		B 0 1 D 53/94	2 2 8		

- (72)発明者 クーブランド, ダンカン ロイ
イギリス国 ロイストン ハートフォードシャー エスジー 8 5エイチイー, オーチャード
ロード, ゲート 20, グループ インテレクチュアル プロパティーズ デパートメント,
シー/オー ジョンソン マッセイ ピーエルシー
- (72)発明者 フィリップス, ジョナサン
イギリス国 ロイストン ハートフォードシャー エスジー 8 5エイチイー, オーチャード
ロード, ゲート 20, グループ インテレクチュアル プロパティーズ デパートメント,
シー/オー ジョンソン マッセイ ピーエルシー
- (72)発明者 ウィンフィールド, ソフィー
イギリス国 ロイストン ハートフォードシャー エスジー 8 5エイチイー, オーチャード
ロード, ゲート 20, グループ インテレクチュアル プロパティーズ デパートメント,
シー/オー ジョンソン マッセイ ピーエルシー

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特表2013-537847(JP,A)
特表2011-501691(JP,A)
米国特許第05175132(US,A)
特開2004-358463(JP,A)
特表2006-525216(JP,A)
特開2006-272288(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 7 3
B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 9 0
B 0 1 D 5 3 / 9 4 - 9 6
J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 / J S T C h i n a (J D r e a m I I I)