

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-262006

(P2009-262006A)

(43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/30 (2006.01)	B O 1 J 23/30 Z A B A	3 G O 9 1
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z	4 D O 4 8
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 2 C	4 G 1 6 9
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10 A	
	F O 1 N 3/10 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-111401 (P2008-111401)
 (22) 出願日 平成20年4月22日 (2008. 4. 22)

(71) 出願人 000005119
 日立造船株式会社
 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
 9号
 (74) 代理人 100083149
 弁理士 日比 紀彦
 (74) 代理人 100060874
 弁理士 岸本 瑛之助
 (74) 代理人 100079038
 弁理士 渡邊 彰
 (74) 代理人 100106091
 弁理士 松村 直都
 (72) 発明者 日数谷 進
 大阪市住之江区南港北1丁目7番89号
 日立造船株式会社内

最終頁に続く

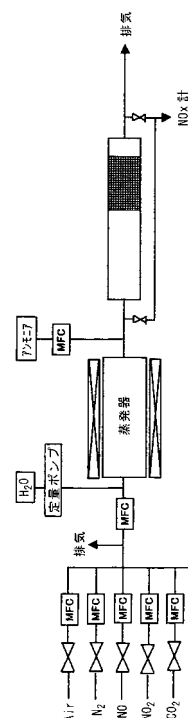
(54) 【発明の名称】 脱硝触媒製造用スラリー、同スラリーの製造方法、同スラリーを用いる脱硝触媒の製造方法および同方法により製造された脱硝触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】セラミック繊維シートの内部域にまで触媒有効成分が存在するようにして触媒の長寿命化を図ることができ、また、製造のコストを低減させるように製造工程を短縮することができるような、脱硝触媒製造用スラリー、同スラリーの製造方法、同スラリーを用いる脱硝触媒の製造方法および同方法により製造された脱硝触媒を提供する。

【解決手段】脱硝触媒製造用スラリーは、シリカゾルと、チタニア粒子と、該チタニア粒子上に担持されたメタバナジン酸粒子と、メタタングステン酸粒子と、有機酸アンモニウム塩とを含む。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シリカゾルと、チタニア粒子と、該チタニア粒子上に担持されたメタバナジン酸粒子と、メタタングステン酸粒子と、有機酸アンモニウム塩とを含む脱硝触媒製造用スラリー。

【請求項 2】

pH が 4 ~ 7 になるようにアンモニア水溶液が添加されている、請求項 1 に記載の脱硝触媒製造用スラリー。

【請求項 3】

有機酸アンモニウム塩の濃度は、スラリー全体の容積 1 L 当たり 25 ~ 125 mL である、請求項 1 または 2 に記載の脱硝触媒製造用スラリー。

10

【請求項 4】

有機酸アンモニウム塩がポリアクリル酸アンモニウムである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の脱硝触媒製造用スラリー。

【請求項 5】

シリカゾルにチタニア粒子粉末を混合して懸濁液とし、これにメタバナジン酸アンモニウム粉末を加えて該チタニア粒子表面上に該メタバナジン酸が担持されるようにし、その後、メタタングステン酸アンモニウムを添加し、次いで、有機酸アンモニウム塩を添加することを特徴とする脱硝触媒製造用スラリーの製造方法。

【請求項 6】

メタタングステン酸アンモニウムの添加後、有機酸アンモニウム塩の添加前に、pH が 4 ~ 7 になるようにアンモニア水溶液を添加する、請求項 3 に記載の脱硝触媒製造用スラリーの製造方法。

20

【請求項 7】

有機酸アンモニウム塩の濃度は、最終スラリー全体の容積 1 L 当たり 25 ~ 125 mL である、請求項 5 または 6 に記載の脱硝触媒製造用スラリーの製造方法。

【請求項 8】

有機酸アンモニウム塩がポリアクリル酸アンモニウムである、請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の脱硝触媒製造用スラリーの製造方法。

【請求項 9】

脱硝触媒の製造方法であって、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の脱硝触媒製造用スラリーまたは請求項 5 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の脱硝触媒製造用スラリーの製造方法によって製造された脱硝触媒製造用スラリーに触媒基材を浸漬することを特徴とする方法。

30

【請求項 10】

前記触媒基材がハニカム基材である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記ハニカム基材は、無機繊維シートで構成される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法により製造された脱硝触媒。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

40

【0001】

本発明は、発電用ガスタービン、石炭焚きボイラー、各種化学プラント、焼却炉等から出る排ガスの脱硝処理用触媒を製造する際に用いられる脱硝触媒製造用スラリー、同スラリーの製造方法、同スラリーを用いる脱硝触媒の製造方法および同方法により製造された脱硝触媒に関する。

【背景技術】**【0002】**

バナジウム等の触媒成分を含むスラリーを利用して脱硝触媒を製造する方法は、例えば、特許文献 1 ~ 3 に記載されている。

【0003】

50

従来の脱硝触媒は、例えば、以下に要約される工程を経て製造される。

【 0 0 0 4 】

(1) シリカゾルにチタニア微粒子を懸濁させたスラリーに、セラミック繊維ハニカム構造体を浸漬することにより、該ハニカム構造体上にチタニアを担持させ、その後、ハニカム構造体をスラリーから取り出した後乾燥・焼成する。

【 0 0 0 5 】

(2) 上記 (1) の処理後のハニカム構造体を、メタバナジン酸アンモニウム (以下、A M V と称する) の水溶液に浸漬し、該水溶液からハニカム構造体を取り出した後、乾燥・焼成する。

【 0 0 0 6 】

(3) 上記 (2) の処理後のハニカム構造体を、メタタングステン酸アンモニウム (以下、A M T と称する) の水溶液に浸漬し、該水溶液からハニカム構造体を取り出した後、乾燥・焼成する。

【 0 0 0 7 】

上記の従来の製造方法においては、チタニアについてはハニカム構造体を形成しているセラミック繊維シートの内部まで担持させることが可能である。しかしながら、バナジウムは、A M V がチタニアに吸着する過程を経てチタニア上に担持されるため、セラミック繊維シートの表面付近に存在するチタニアには担持され易いが、セラミック繊維シートの内部までには担持されにくい。このため、バナジウムはセラミック繊維シートの表面付近に存在するチタニアにのみ担持される傾向があった。

【 0 0 0 8 】

触媒性能は、チタニアだけでは発揮されるものではなく、チタニアにバナジウムが担持されることによって初めて発揮される。したがって、従来方法により製造された触媒では、セラミック繊維シートの表面域しか触媒として機能していない。一般的に、脱硝反応においては、層流境膜のガス移動が反応律速になっているため、従来方法により製造された、表面域しか触媒として機能していないような触媒であっても、通常の脱硝性能に影響がない。

【 0 0 0 9 】

しかしながら、石炭焚きボイラーからの排ガス等の場合、排ガスに触媒被毒成分となる物質が混じっており、このような被毒成分が経時的に触媒に付着していくと、触媒の脱硝性能は徐々に低下していく。こうした場合に、セラミック繊維シートの表面域しか触媒として機能していない場合、短時間で触媒表面に被毒成分が付着し、触媒性能の低下が顕著に現れることになり、触媒の寿命が短くなることになる。

【 0 0 1 0 】

また、従来の製造方法においては、担持される成分ごとに浸漬・乾燥・焼成の 3 工程の製造工程を必要とするため、製造工程が多く、特に、焼成工程が製造の律速になる場合が多いため、生産性が悪く、このことがコスト高の要因となっている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 3 2 6 1 6 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 0 2 4 5 6 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 3 3 0 8 5 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、セラミック繊維シートの内部域にまで触媒有効成分が存在するようにして触媒の長寿命化を図ることができ、また、製造のコストを低減させるように製造工程を短縮することができるような、脱硝触媒製造用スラリー、同スラリーの製造方法、同スラリーを用いる脱硝触媒の製造方法および同方法により製造された脱硝触媒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】

【 0 0 1 2 】

10

20

30

40

50

上記課題を解決するため本発明者らが鋭意検討した結果、以下の工程(1)～(4)を包含する方法を用いれば、AMVを吸着担持したチタニアをセラミック繊維シートの内部まで配置することができ、セラミックシートの内部も触媒として機能させることができる脱硝触媒を得ることができることが分かった。

【0013】

(1) シリカゾルにチタニア微粒子を懸濁させたスラリーにAMVを添加し、スラリー中においてAMVをチタニアに吸着担持させる；

(2) (1)で得られたスラリーにAMTを添加する；

(3) (2)で得られたスラリーにポリアクリル酸アンモニウム等の有機酸アンモニウム塩を添加する；

(4) (3)で得られたスラリーにハニカム構造体を浸漬し、これをスラリーから取り出した後、乾燥・焼成することにより、ハニカム構造体にチタニア、酸化バナジウムおよび酸化タングステンが担持された触媒を単一工程で同時に調製する。

【0014】

すなわち、本発明は、シリカゾルと、チタニア粒子と、該チタニア粒子上に担持されたメタバナジン酸粒子と、メタタングステン酸粒子と、有機酸アンモニウム塩とを含む脱硝触媒製造用スラリーである。

【0015】

上記スラリーにおいて、pHが4～7になるようにアンモニア水溶液が添加されていることが好ましい。

【0016】

好ましくは、有機酸アンモニウム塩の濃度は、スラリー全体の容積1L当たり25～125mLである。

【0017】

好ましくは、有機酸アンモニウム塩は、ポリアクリル酸アンモニウムである。

【0018】

また、本発明は、シリカゾルにチタニア粒子粉末を混合して懸濁液とし、これにAMVを加えて該チタニア粒子表面上に該メタバナジン酸が担持されるようにし、その後、AMTを添加し、次いで、有機酸アンモニウム塩を添加することを特徴とする脱硝触媒製造用スラリーの製造方法である。

【0019】

上記製造方法において、AMTの添加後、有機酸アンモニウム塩の添加前に、pHが4～7になるようにアンモニア水溶液を添加することが好ましい。

【0020】

好ましくは、有機酸アンモニウム塩の濃度は、最終スラリー全体の容積1L当たり25～125mLである。

【0021】

好ましくは、有機酸アンモニウム塩は、ポリアクリル酸アンモニウムである。

【0022】

また、本発明は、脱硝触媒の製造方法であって、上記の脱硝触媒製造用スラリーまたは上記の脱硝触媒製造用スラリーの製造方法によって製造された脱硝触媒製造用スラリーに触媒基材を浸漬することを特徴とするものである。

【0023】

上記方法において、前記触媒基材はハニカム基材であることが好ましく、さらに、前記ハニカム基材は、無機繊維シートで構成されることが好ましい。

【0024】

さらに、本発明は、上記の方法により製造された脱硝触媒である。

【発明の効果】

【0025】

本発明のスラリーでは、シリカゾルにチタニア粉末を混合して得られた懸濁液に、AM

10

20

30

40

50

Vを加えることによって、懸濁液中のチタニア粒子上に酸化バナジウムが担持されており、こうしたスラリーを用いることによって、AMVを吸着担持したチタニアをセラミック繊維シートの内部まで配置することができ、シートの内部も触媒として機能させることができる脱硝触媒を得ることができる。また、本発明のスラリーでは、有機酸アンモニウム塩が添加されており、これにより、スラリーの製造段階で凝集した固形分が再分散されるので、触媒としてハニカム基材に担持される固形分の粒径が小さくなり触媒活性点が増加し触媒性能が向上する。

【0026】

さらに、浸漬、乾燥、焼成工程が一回で可能となるため、生産性向上、コスト低減を図ることができる。

【0027】

以上の通り、本発明によって、製造工程を短縮しても触媒活性に悪影響を与えず、耐久性が向上した触媒が製造できるため、生産性が向上し、コストが低減することとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明を具体的に説明するために、本発明の実施例およびこれとの比較を示すための比較例をいくつか挙げる。

【0029】

(実施例1)

1) 固形分比率が45重量%、シリカとチタニアとの重量比率が20:80になるようにチタニア微粒子をシリカゾルに添加してスラリーを調製し、さらに、このスラリーに、AMV粉末を上記スラリー1kg当たり50gになるように添加し、その後、これを1時間攪拌することにより、AMVをスラリー中のチタニアに吸着させた。

【0030】

2) 上記1)で得られたスラリーにさらにAMT水溶液(タングステンとして3.88mol/L)をスラリー1kg当たり28mLになるように添加し、1時間攪拌した。

【0031】

3) 上記2)で得られたスラリーにポリアクリル酸アンモニウムをスラリー1Lに対して25mLになるように添加した。

【0032】

(実施例2~5)

上記の実施例1の工程3)におけるポリアクリル酸アンモニウムの添加量をスラリー1Lに対して50mL(実施例2)、75mL(実施例3)、100mL(実施例4)または125mL(実施例5)に変更した以外は、実施例1と同様にしてスラリーを調製した。

【0033】

(実施例6)

1) 固形分比率が45重量%、シリカとチタニアとの重量比率が20:80になるようにチタニア微粒子をシリカゾルに添加してスラリーを調製し、さらに、このスラリーに、AMV粉末を上記スラリー1kg当たり50gになるように添加し、その後、これを1時間攪拌することにより、AMVをスラリー中のチタニアに吸着させた。

【0034】

2) 上記1)で得られたスラリーにさらにAMT水溶液(タングステンとして3.88mol/L)をスラリー1kg当たり28mLになるように添加し、1時間攪拌し、その後、アンモニア水をさらに添加してスラリーのpHを6.5に調整した。

【0035】

3) 上記2)で得られたスラリーにポリアクリル酸アンモニウムをスラリー1Lに対して25mLになるように添加した。

【0036】

(実施例7~10)

10

20

30

40

50

上記の実施例 6 の工程 3) におけるポリアクリル酸アンモニウムの添加量をスラリー 1 L に対して 5 0 m L (実施例 7) 、 7 5 m L (実施例 8) 、 1 0 0 m L (実施例 9) または 1 2 5 m L (実施例 1 0) に変更した以外は、実施例 6 と同様にしてスラリーを調製した。

【 0 0 3 7 】

次に、実施例 1 ～ 1 0 により調製した各スラリーを用いて脱硝触媒を製造した。触媒は、下記工程に従い製造した。

【 0 0 3 8 】

1) 波板加工したセラミック繊維シートと平板状のセラミック繊維シートを交互に積層することによりハニカム構造体を作製した。

10

【 0 0 3 9 】

2) 実施例 1 ～ 1 0 の各スラリーにそれぞれ 1) のハニカム構造体を浸漬し、これをスラリーから取り出した後、1 1 0 で乾燥させ、次いで、4 0 0 で 1 時間焼成することにより、各触媒を完成させた。

【 0 0 4 0 】

(比較例 1)

固形分比率が 4 5 重量 % 、シリカとチタニアとの重量比率が 2 0 : 8 0 になるようにチタニア微粒子をシリカゾルに添加することにより調製されたスラリーに、上記実施例 1 ～ 1 0 において用いられたのと同じのハニカム構造体を浸漬し、これをスラリーから取り出し、4 5 0 で焼成した後、ハニカム構造体を A M V 水溶液 (2 . 7 5 g / L) に浸漬し、これを取り出して 2 0 0 で乾燥させ、次いで、A M T 水溶液 (タングステンとして 0 . 2 m o l / L) に浸漬して取り出した、4 5 0 で焼成することにより、触媒を得た。

20

【 0 0 4 1 】

次に、実施例 1 ～ 1 0 および比較例 1 の各スラリーに基づいて製造した触媒について脱硝性能を測定した。

【 0 0 4 2 】

性能試験は、図 1 に示す装置を用い、表 1 に示す条件で行った。

【 0 0 4 3 】

【 表 1 】

30

温度	4 0 0 ° C
入口の NO _x 濃度	1 0 0 p p m
NH ₃ / NO	1 . 0
H ₂ O	1 0 %
B a l a n c e	A i r

【 0 0 4 4 】

ここで、表 1 における「 B a l a n c e 」は、ガス組成がトータルで 1 0 0 % になるように添加されるものを表し、NH₃、NO、H₂O 以外のガス組成が空気 (表中では A i r と表示) によって占められていることを示している。

40

【 0 0 4 5 】

得られた脱硝率および各触媒の担持量を下記表 2 に示す。ここで、担持量は、触媒成分 (チタニア、バナジウム酸化物、タンゲステン酸化物) の総担持量を意味し、各スラリーにハニカム構造体を浸漬し、これをスラリーから取り出して焼成する工程を終了した後のハニカム構造体の重量からスラリーに浸漬する工程を行う前の出発ハニカム構造体の重量を減算することにより算出される重量差によって測定される。

【 0 0 4 6 】

【表 2】

	脱硝率 (%)	担持量 (g/m ²)
実施例 1	82.3	180.5
実施例 2	80.4	140.3
実施例 3	79.2	120.3
実施例 4	78.3	115.4
実施例 5	77.7	118.6
実施例 6	76.3	110.0
実施例 7	77.2	115.5
実施例 8	78.1	116.9
実施例 9	79.0	120.5
実施例 10	80.1	125.7
比較例 1	57.0	100

10

【0047】

20

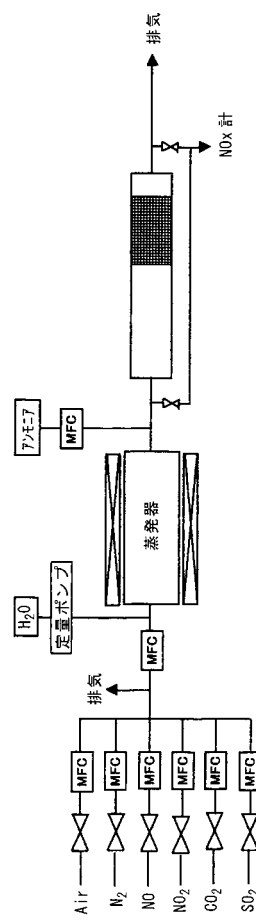
実施例 1～10 と比較例 1 の結果を比較すると、実施例 1～10 のいずれの担持量も比較例の担持量より多くなっていると共に、脱硝性能についても実施例 1～10 の方が比較例 1 よりもはるかに高くなっていることが分かる。特に、実施例 3～10 の担持量は比較例 1 の担持量と比較して大きな差異がないにも拘わらず、脱硝酸性能に大きな差異が認められる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】性能試験装置を示すフロシートである。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 日野 なおえ

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

F ターム(参考) 3G091 GA06 GB10W GB10X GB17X

4D048 AA06 AB02 BA06X BA07X BA23X BA27X BA41X BA45Y BB02 BB03

BB04

4G169 AA03 AA08 BA02A BA02B BA04A BA04B BA21A BA21C BA22A BA22C

BA37 BC54A BC54B BC60A BC60B BE09A BE09B BE09C BE17A BE17B

BE17C CA01 CA03 CA08 CA13 EA01X EA03X EA13 EA18 EA21

FA01 FA02 FB15 FB30 FC04 FC09