



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938089 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200580010276.7

(22) 申请日 2005.03.28

(30) 优先权数据

098145/2004 2004.03.30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/005693 2005.03.28

(87) PCT申请的公布数据

W02005/094991 JA 2005.10.13

(73) 专利权人 日挥通用株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 中野美树 樱井孝信

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

11243

代理人 熊志诚

(51) Int. Cl.

B01J 29/12 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01J 29/035 (2006.01)

B01J 29/22 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开平 8-168649 A, 1996.07.02, 实施例 1.

JP 特开 2004-76717 A, 2004.03.11, 第 [0038] 段.

JP 特开 2004-66126 A, 2004.03.04, 第 【0001】段, 实施例 1.

JP 特开 2000-237594 A, 2000.09.05, 实施例 1.

CN 1064822 A, 1992.09.30, 第 3 页第 1-3 段、实施例 1.

审查员 王义刚

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 5 页

(54) 发明名称

废气净化用催化剂和废气的净化方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种在对含有有机化合物和硅化物的废气进行净化时,可以抑制性能随时间下降的催化剂组合物、含有该催化剂组合物的催化剂和该催化剂的制造方法。本发明的目的通过使用在载有贵金属的氧化铝中添加了沸石的催化剂组合物来解决,从而大幅度地改善了催化剂的耐硅性。所添加的沸石的酸量,优选是 0.4 ~ 1.5mmol NH₃/g 的范围。

1. 一种废气净化用催化剂组合物,用于净化含有硅化物的废气,其特征在于,其作为混合物含有(i)载有贵金属的氧化铝粒子和(ii)沸石粒子;(iii)所述沸石粒子的重量相对于所述氧化铝粒子与所述沸石粒子的重量之和的比例在1wt%~70wt%的范围;(iv)所述沸石粒子是HY型沸石;并且(v)所述沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比在5~50范围内。

2. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其特征在于:所述沸石粒子是不载有贵金属或者载有贵金属的沸石粒子。

3. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其特征在于:所述硅化物是有机硅化合物。

4. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其特征在于:还含有粘合剂。

5. 根据权利要求1所述的催化剂组合物,其特征在于:所述氧化铝粒子上载有的贵金属是选自Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、它们的合金中的至少一种或者它们的混合物。

6. 根据权利要求1~5中任何一项所述的催化剂组合物,其特征在于:在所述沸石中含有的碱金属换算成氧化物的量与碱土金属换算成氧化物的量之和,相对于所述沸石的总量为5wt%以下。

7. 一种催化剂,其特征在于,其含有催化剂支撑体和在该催化剂支撑体上形成的含有权利要求1~6中任何一项所述的催化剂组合物的催化剂层。

8. 根据权利要求7所述的催化剂,其特征在于:所述催化剂层的平均厚度在10~500 μm 的范围。

9. 一种废气的净化方法,其特征在于,其包括在200~500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下使含有硅化物的废气与权利要求7或8所述的催化剂接触而进行该硅化物的分解反应的工序。

10. 一种制造如权利要求8所述催化剂的方法,其特征在于,包括制作含有载有贵金属的氧化铝粒子和HY型沸石的浆料,将该浆料涂布于支撑体上并进行干燥的工序,以用于净化含有有机硅化物的废气。

废气净化用催化剂和废气的净化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于净化含有有机化合物和硅化物的废气的催化剂组合物以及含有该催化剂组合物的催化剂和该催化剂的制造方法。

背景技术

[0002] 在印刷、涂装、涂层、电子材料等广泛的领域中,使用苯、甲苯、甲基乙基酮、乙酸乙酯等有机化合物作为溶剂或洗净剂,其中一部分被作为废气而排放。这些有机化合物中还含有有毒化合物,是产生恶臭或大气污染的原因。因此,需要对含有这些有机化合物的废气进行净化。作为废气净化用的催化剂,以往使用了氧化有机化合物而将其去除的氧化铝载体载有的贵金属催化剂。

[0003] 废气中,有时会含有硅化物。例如有机硅酮化合物由于其耐热性和耐水性优良而应用于各种用途中,往往共同存在于废气中。当使用载有贵金属的催化剂处理含有有机化合物和硅化物的废气时,硅使贵金属中毒,降低催化剂的活性(非专利文献 1-J. Catal., Vol. 86, p. 187, 1984)。而且,由于硅化物自身有害,也要求将其除去。

[0004] 当废气中含有硅化物时,为了维持催化剂的活性,已经报告了这样的方法(专利文献 1~3,即:专利文献 1-日本特开昭 59-147623 号公报,专利文献 2-日本特开平 10-267249 号公报,专利文献 3-日本特开平 9-85087 号公报):将含有碱金属或者碱土金属的沸石、氧化铝和活性碳等吸附剂设置在比气体流通中的填充了催化剂的区域(以下称为“后段”)更上游的位置(以下,将填充了吸附剂的区域称为“前段”),在硅酮到达后段之前,在前段被去除。但是,在这样的方法中由于需要在反应器内填充两种材料,使得反应器的结构变得复杂。而且,由于前段缺乏氧化能而易于蓄积焦油类等高沸点物质,存在蓄积的物质会着火而引起剧烈的发热的危险。因此,需要可以长时间保持活性的单一材料。

[0005] 而且,在专利文献 4-日本特开 2003-290626 号公报中记载了用于处理含硅化物的废气的以沸石作为贵金属载体的催化剂。但是,在工业中希望使用比沸石更廉价的载体。

[0006] 这样,对于用于处理含有硅化物的废气的催化剂,需要能够维持长时期活性的催化剂,而且为了快速处理大量的废气,需要在高空间速度(SV)方面表示优良性能的催化剂。

发明内容

[0007] 本发明就是鉴于上述的状况而提出的,其目的在于提供一种在含有有机化合物和硅化物的废气的净化中,长时间保持高活性的催化剂组合物、含有该催化剂组合物的催化剂和该催化剂的制造方法。

[0008] 本发明人等为了解决这些问题进行了认真研究的结果发现,通过使用含有载有贵金属的氧化铝及沸石的催化剂组合物,可以长时间地保持高活性,从而完成了本发明。根据本发明,不必设置去除硅化物的前段,可以削减昂贵的沸石的使用量。

[0009] 即,本发明提供以下物质和方法。

- [0010] (1) 含有载有贵金属的氧化铝粒子和沸石粒子的、用于净化含有有机物和硅化物的废气的催化剂组合物。
- [0011] (2) 如(1)所述的催化剂组合物,其中废气含有的硅化物是有机硅化物。
- [0012] (3) 如(1)所述的催化剂组合物,其中废气含有的硅化物是有机硅酮。
- [0013] (4) 如(1)~(3)任何一项所述的催化剂组合物,其中,相对于载有贵金属的氧化铝粒子和沸石粒子的重量之和,沸石粒子的重量在 1wt% ~ 70wt% 的范围。
- [0014] (5) 如(1)~(4)任何一项所述的催化剂组合物,还含有粘合剂。
- [0015] (6) 如(1)~(5)任何一项所述的催化剂组合物,沸石粒子是载有贵金属的沸石粒子。
- [0016] (7) 如(1)~(6)任何一项所述的催化剂组合物,贵金属是 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru 以及它们的合金或它们的混合物。
- [0017] (8) 如(1)~(7)任何一项所述的催化剂组合物,沸石的酸量是 0.4 ~ 1.5mmolNH₃/g 的范围。
- [0018] (9) 如(1)~(8)任何一项所述的催化剂组合物,在沸石中含有的碱金属换算成氧化物的量及碱土金属换算成氧化物的量的和,相对于沸石总量为 5wt% 以下。
- [0019] (10) 含有催化剂支撑体和在该催化剂支撑体上形成的含有(1)~(9)中任何一项所述的催化剂组合物的催化剂层的催化剂。
- [0020] (11) 如(10)所述的催化剂,催化剂层的平均厚度在 10 ~ 500 μm 的范围。
- [0021] (12) 包含在 200 ~ 500℃ 的温度下使含有有机化合物和硅化物的废气与
- [0022] (10) 或 (11) 所述的催化剂相接触并进行反应的工序的废气的净化方法。
- [0023] (13) 包括:制作含有载有贵金属的氧化铝粒子和沸石粒子的浆料的工序;将该浆料涂布于支撑体上并进行干燥的工序,用于对含有有机化合物和硅化物的废气进行净化的催化剂的制造方法。

附图说明

- [0024] 图 1 表示各种催化剂的 MEK 去除率随时间变化的曲线。
- [0025] 图 2 表示催化剂层中的成分 2 的量对耐硅性的影响。耐硅性由废气流通 400 分钟后的 MEK 去除率来评价。
- [0026] 图 3 表示催化剂层的形态对耐硅性的影响。耐硅性由废气流通 400 分钟后的 MEK 去除率来评价。
- [0027] 图 4 表示对于含有 4.5wt% 的催化剂,载有 Pt 的氧化铝与载有 Pt 的沸石的比的变化对催化剂性能的影响。
- [0028] 图 5 表示对于含有 4.5wt% 的催化剂,沸石载有的 Pt 对催化剂性能的影响。

具体实施方式

[0029] 本发明的催化剂组合物,与以往的催化剂相比,具有改善了耐硅性。本说明书中的耐硅性是指,在用于处理含有硅化物的废气时,催化剂性能随时间变化小的性质。具体而言是指,当使含有有机化合物和硅化物的废气流过催化剂时,抑制了有机化合物的去除率随时间的下降。有机化合物的去除率使用通过催化剂处理前后的废气中所含的该有机化合

物的浓度,以下式表示。

[0030]

$$\frac{(\text{未处理的废气中的有机化合物浓度} - \text{处理后的废气中的有机化合物浓度})}{\text{未处理的废气中的有机化合物浓度}} \times 100(\%)$$

[0031] 废气的净化是指,废气中的有机化合物和 / 或含硅化物中至少一种的浓度降低。

[0032] 硅化物是指含有硅的化合物,包括不含硅化氢、卤化硅等的有机基的化合物和含有有机基的化合物。以下,将含有有机基的硅化物称为有机硅化物。有机硅化物的例子可以列举以式

[0033] R_nSiX_{4-n}

[0034] (其中 R 是有机基, X 是从 F、Cl、Br、I、OH、H、胺中独立选择的一种)的化合物及有机硅酮。有机硅酮是指具有与有机基接合了的硅和氧接合而形成的主链的低聚物和聚合物。有机硅酮包括二甲基硅酮、甲基苯基硅酮、环硅酮、脂肪酸改性硅酮、聚酯改性硅酮。

[0035] 对流过本发明的催化剂组合物和催化剂中的废气中的 Si 浓度的上限没有特别限定,但为 1000ppm 以下,优选 100ppm 以下,更优选 20ppm 以下。如果超过上述范围,易于降低催化剂的活性。对 Si 浓度的下限没有特别限定,但在 0.01ppm 以上,优选 0.1ppm 以上,更优选 1ppm 以上时,易于检测出本发明的效果。

[0036] 本发明的催化剂组合物,含有载有贵金属的氧化铝(以下表示为成分 1)和沸石(以下表示为成分 2)。

[0037] 作为氧化铝可以使用以往公知的任何的氧化铝,例如 β -氧化铝、 γ -氧化铝、 α -氧化铝、 κ -氧化铝、 δ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝。氧化铝优选是多孔材料,优选 γ -氧化铝。氧化铝可以通过对市售的氧化铝溶胶进行烧结来制造。氧化铝的杂质含量、比表面积、平均粒径以及形状可以通过选择原料和调整制造条件来控制(以下,如果没有特别限定,粒径是指由激光法测定的 2 次粒子的平均粒径,形状是指二次粒子的形状)。为了提高与废气的接触效率和提高催化剂成分的分散性,该氧化铝粒子的比表面积优选 50 ~ 300m²/g(由 BET 法测定)的范围。而且,从提高与共存的沸石粒子的接触性、在支撑体上形成均匀且光滑的催化剂层、防止催化剂层开裂的发生的角度出发,该氧化铝的粒径优选为 1 ~ 100 μ m 的范围。如果使用的原料为超过 100 μ m 的大粒子,则使用球磨机进行粉碎。氧化铝的形状为任意形状。

[0038] 氧化铝上载有的贵金属优选从 Pt、Pd、Rh、Ir、Ru,它们的合金或它们的混合物中选择。对催化剂中的贵金属的量没有特别限定,根据催化剂支撑体上形成的催化剂层的厚度等的催化剂形态,以及废气中的有机化合物的种类、反应温度及 SV 等的反应条件相应决定。典型的是,根据支撑体的种类,例如蜂窝的小室数,每 1m²的催化剂层中的贵金属的量在 0.05 ~ 2.0g 的范围。如果小于上述的范围,则不能充分去除废气中的有机化合物,如果超过上述范围则不经济。成分 1 中的贵金属量优选在 0.5 ~ 10wt% 的范围。

[0039] 贵金属的承载可以使用包括浸渍法和修补基面涂层(wash coat)法的现已公知的各种方法。贵金属源既可以是贵金属粒子,也可以是贵金属化合物,优选贵金属的水溶性盐。例如,作为优选的贵金属源,可以列举贵金属的硝酸盐、氯化物、胺配位体。具体而言,可以列举氯铂酸、硝酸钨、氯化铑、二硝基二氨合铂硝酸酸性水溶液。这些贵金属源既可以单独使用,也可以组合使用。

[0040] 作为通常使用的承载方法,将上述贵金属化合物的水溶液浸渍在氧化铝粒子中,然后通过干燥、烧成和还原,获得载有贵金属的氧化铝(成分1)。还原的方法可以列举在含有氢的保护气氛中加热、与肼等还原剂进行液相反应。

[0041] 作为本发明的成分2所使用的沸石,既可以是天然沸石,也可以是合成沸石。为了改善催化剂的耐硅性,优选酸性度高的沸石。作为酸性度高的沸石,可以列举HY型、X型和A型沸石。

[0042] 对成分2的沸石粒子的粒径虽没有限制,但从提高与成分1的粒子的接触层中的接触性等角度考虑,优选与成分1的粒子同样的 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围。

[0043] 本说明数中,沸石的酸量以氨吸收法中在 $160 \sim 550^\circ\text{C}$ 下的 NH_3 脱离量来表示,即以每1g沸石的脱离 NH_3 的毫摩尔数表示。本发明中所使用的沸石的酸量为 0.4mmol/g 以上,优选 0.5mmol/g 以上,更优选 0.6mmol/g 以上。对酸量的上限虽没有限制,但酸量为 1.5mmol/g 以下、优选 1.2mmol/g 以下的沸石易于获得。作为沸石,当使用多种类的化合物时,酸量可由各沸石的酸量的重量平均来求出。

[0044] 本发明中使用的沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比)依据沸石的结构进行选择,但为了改善耐硅性,其下限值选择1以上,优选2以上,更优选5以上,其上限值选择50以下,优选30以下。HY型沸石的情况下, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比)在 $5 \sim 50$ 的范围。代表性的A型和X型沸石的 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比)分别为2和 $2 \sim 3$ 。

[0045] 将本发明中所使用的沸石中的碱金属换算成氧化物的量和将碱土金属换算成氧化物的量之和,相对于沸石的重量为 $5\text{wt}\%$ 以下,优选 $2\text{wt}\%$ 以下。将这些氧化物的含量高的沸石与成分1并用的触媒,由于耐硅性差,因而优选含量小的沸石。

[0046] 这里的将碱金属换算成氧化物的量是指,假定碱金属全部以氧化物的形态存在时的量。将碱土金属换算成氧化物的量也同样地定义。对将碱金属换算成氧化物的量和将碱土金属换算成氧化物的量的和的下限没有特别限定,但换算量之和为 $0.01\text{wt}\%$ 以上的沸石容易获得。

[0047] 此外,本发明的催化剂中使用的沸石,还可以承载贵金属。这时,用氧化铝承载贵金属和用沸石承载贵金属可以同时进行。例如通过在氧化铝和沸石的混合物上承载贵金属,可以获得载有贵金属的氧化铝和载有贵金属的沸石的混合物。而且,在催化剂支撑体上形成含有氧化铝和沸石的层之后,也可以在该层上承载贵金属。或者,也可以分别进行在氧化铝和沸石上的承载。在沸石上承载贵金属可以使用上述对氧化铝的方法。

[0048] 在沸石上承载贵金属时,贵金属优选从Pt、Pd、Rh、Ir、Ru以及它们的合金或它们的混合物中选择。对催化剂中的贵金属的量没有特别限定,可根据催化剂支撑体上所形成的催化剂层的厚度等的催化剂形态,以及废气中的有机化合物的种类、反应温度及SV等的反应条件相应决定。成分2中的贵金属量优选在 $0.5 \sim 10\text{wt}\%$ 的范围。

[0049] 本发明的催化剂组合物包含载有贵金属的氧化铝(成分1)和沸石(成分2)的粒子,而且,以下式表示的成分2的比例:

[0050] 成分2的重量/(成分1的重量+成分2的重量) $\times 100(\%)$ 其下限值为 $1\text{wt}\%$ 以上,优选 $2\text{wt}\%$ 以上,更优选 $5\text{wt}\%$ 以上,更加优选 $8\text{wt}\%$ 以上,特别优选 $10\text{wt}\%$ 以上,其上限值为 $70\text{wt}\%$ 以下,优选 $50\text{wt}\%$ 以下。当成分2的比例小于上述范围时,无法充分改善耐硅性,当成分2的比例大于上述范围时,无法充分去除有机化合物,且由于增加了高价的沸石

量而不经济。

[0051] 此外,对于未载有贵金属的沸石,废气中的有机化合物的分解去除活性为检测界限以下。

[0052] 对本发明的催化剂组合物中的贵金属的总和没有特别的限制,优选在 0.5 ~ 10wt% 的范围。

[0053] 本发明的催化剂组合物还可以含有粘合剂。在含有粘合剂时,在后述的催化剂的制造方法中有利于催化剂层的形成。对于粘合剂没有特别限定,可以使用现已公知的粘合剂。粘合剂的例子可以举出胶体二氧化硅、氧化铝溶胶、硅酸溶胶、勃姆石。

[0054] 本发明还涉及在催化剂支撑体的表明上形成了含有上述催化剂组合物的催化剂层的催化剂。对所使用的支撑体的形状没有特别限定,优选在气体流过时产生的压差小、与气体的接触面积大的形状。例如包括蜂窝、板、网、纤维、管、过滤器。对支撑体的材质没有特别限制,可以列举堇青石、氧化铝、氧化硅铝、碳纤维、金属纤维、玻璃纤维、陶瓷纤维、不锈钢等的金属。作为支撑体的材质,优选耐腐蚀性和耐热性优良的材料。

[0055] 催化剂层的形成,例如可以用以下的方法进行。首先,将成分 1、成分 2 和粘合剂加入水中,制成浆料。将该浆料涂布在支撑体上,进行干燥。对于涂布的方法没有特别限制,可以采用包括修补基面涂层法或浸渍法的公知的方法。催化剂层的平均厚度其下限值为 10 μm 以上,优选 20 μm 以上,其上限值为 500 μm 以下,优选 300 μm 以下。如果催化剂层的厚度小于上述范围,则有时有机化合物的去处率会不充分,如果超过上述范围,由于废气在催化剂层内部的扩散不充分,因而在催化剂层中易于产生不参与废气净化的部分。

[0056] 本说明书中,催化剂层的厚度以下式表示:

$$[0057] \quad \frac{W(\text{g/L})}{TD(\text{g/cm}^3) \times S(\text{cm}^2/\text{L})} \times 10^4 / \mu\text{m}$$

[0058] 其中,W 为每 1L 支撑体的催化剂的涂层量 (g/L),TD 是催化剂层的假比重 (g/cm^3),S 是每 1L 支撑体的表面积 (cm^2/L)。

[0059] 作为本分明的催化剂层组成的例子,可以列举表 1 所记载的组成。

[0060] 表 1 催化剂层的组成例子

[0061]

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7
成分 1 的 Pt 载有量 (wt%)	1.0	1.0	3.0	3.0	8.0	6.0	3.0
成分 1 : 成分 2 (重量比)	70 : 10	70 : 10	65 : 15	65 : 15	50 : 25	40 : 35	40 : 40
粘合剂量* (wt%)	25	25	25	25	33	33	25
催化剂层中的 Pt 量** (g-Pt/m^2)	0.15	0.45	0.4	0.6	0.8	0.5	0.7
催化剂层的重量*** (g/m^2)	20	50	20	30	20	20	60

[0062] *粘合剂的量由粘合剂的重量相对于成分 1 和成分 2 的重量之和来表示。

[0063] **催化剂层中的 Pt 量由每 1m^2 支撑体中的 Pt 的重量来表示。

[0064] ***催化剂层的重量由每 1m^2 支撑体的(成分 1+成分 2+粘合剂)的重量来表示。

[0065] 实施例

[0066] 以下基于实施例对本分明进行更详细的说明,但本分明并不限定于以下的实施例。

[0067] 首先,说明成分 1。

[0068] 采用如下方法调制载有贵金属的氧化铝（成分 1）。

[0069] 在 γ -氧化铝（日挥ユニバーサル公司生产, 平均粒径 $5\mu\text{m}$, 比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ ）中加入二硝基二氨合铂硝酸酸性水溶液, 蒸干后, 在 500°C 烧成 2 小时, 获得载有 Pt 的氧化铝粒子。Pt 的载有量如下所示。Pt 的载有量由所承载的 Pt 的重量相对于 γ -氧化铝的重量来表示。

[0070] 成分 1a 4.5wt%

[0071] 成分 1b 4.6wt%

[0072] 成分 1c 4.7wt%

[0073] 成分 1d 5.0wt%

[0074] 成分 1e 5.6wt%

[0075] 成分 1f 9.0wt%

[0076] 成分 1g 1.25wt%

[0077] 使用硝酸钯为 Pd 源, 由与 1a ~ 1g 同样的方法, 获得如下记载的载有 Pt 和 Pd 的氧化铝粒子。

[0078] 成分 1h Pt :1.25wt%, Pd :1.25wt%

[0079] 成分 1i Pt :1.25wt%, Pd :2.5wt%

[0080] 其次, 说明成分 2。

[0081] 作为成分 2, 使用了如下的沸石。

[0082] 表 2 作为成分 2 而使用的各种沸石的物性

[0083]

		比表面积 (m^2/g)	酸量 (mmolNH_3/g)	平均粒径 (μm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (摩尔比)	Na 含有量* (wt%)
成分 2a	HY 型沸石 (UOP 公司生产, LZYS4)	750	0.8	2	5.9	0.02
成分 2b	硅沸石 (シリカライト) (UOP 公司生产, MFI40)	400	0.6	2	40	0.02
成分 2c	发光沸石 (UOP 公司生产, LSM-8)	480	0.4	2	18	0.02
成分 2d	硅沸石 (シリカライト) (UOP 公司生产, MFI800)	400	0.09	2	800	0.02

[0084] * Na 含有量表示为假设 Na 全部以 Na_2O 的形态存在时, Na_2O 的换算量与沸石重量的比例。

[0085] 成分 2e ~ 2i 是通过成分 2a 的 HY 型沸石以与成分 1a ~ 1i 同样的方法承载 Pt 和 Pd 来调制。Pt 和 Pd 的载有量如下所述。

[0086] 成分 2e Pt :0.5wt%

[0087] 成分 2f Pt :1.25wt%

[0088] 成分 2g Pt :4.5wt%

[0089] 成分 2h Pt :1.25wt%, Pd :1.25wt%

[0090] 成分 2i Pt :1.25wt%, Pd :2.5wt%

[0091] 接着, 说明催化剂。

[0092] 催化剂 A : 将 200g 的成分 1a 和作为粘合剂的勃姆石 50g 相混合, 将该混合物加入到 25g 的 60% 硝酸和 725g 离子交换水的混合液中, 制成浆料。将该浆料用修补基面涂层

法涂布在作为支撑体的堇青石蜂窝体（日本碍子公司制造，200孔/平方英寸）上涂布，多余的浆料用压缩空气吹去，在干燥器中以150℃干燥3小时。之后，在空气中于500℃烧成2小时，接着在氢气气氛中于500℃加热1小时，获得催化剂A。

[0093] 催化剂B：将196g的成分1a、4g的成分2a和50g勃姆石相混合，将该混合物加入到25g的60%硝酸和725g离子交换水的混合液中，充分搅拌制成浆料。将该浆料用修补基层涂布在与催化剂A所使用的同样的堇青石蜂窝体上，多余的浆料用压缩空气吹去，在干燥器中以150℃干燥3小时。之后，在空气中于500℃烧成2小时，接着在氢气气氛中于500℃加热1小时，获得催化剂B。

[0094] 催化剂C～催化剂F：按照与催化剂B相同的顺序，制造了催化剂C～催化剂F。制造所使用的成分1和成分2的种类和量如表3所示。

[0095] 如无特别限制，对于实施例中的任何催化剂，粘合剂的重量与成分1和成分2的重量之和的比为25wt%。使用的堇青石的表面积(S)为22400cm²/L。催化剂层的假比重(TD)假定为0.8g/cm³。如无特别限定，表中所表示的贵金属的含量的值，是贵金属的重量与成分1和成分2的重量之和的比例，即重量%。

[0096] 表3 催化剂组成和催化剂活性与沸石的添加效果

[0097]

	催化剂A	催化剂B	催化剂C	催化剂D	催化剂E	催化剂F
成分1	成分1a 200g	成分1b 196g	成分1c 190g	成分1d 180g	成分1e 160g	成分1f 100g
成分2	-	成分2a 4g	成分2a 10g	成分2a 20g	成分2a 40g	成分2a 100g
成分1：成分2（重量比）	100：0	98：2	95：5	90：10	80：20	50：50
催化剂层中的Pt量**（g-Pt/m ² ）	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
初期活性（MEK去除率%）	98	97	97	97	97	97
400分钟后的活性（MEK去除率%）	10	40	64	76	85	90

[0098] [0098] *对于任何催化剂，每1m²支撑体形成了27g的催化剂层。

[0099] **催化剂层中的Pt量，以每1m²支撑体的Pt重量表示。

[0100] 接着，说明废气处理试验1。

[0101] 在各反应器里分别填充催化剂A～F，进行了废气处理试验。试验通过将催化剂层保持在300℃，以空间速度(SV)：50000hr⁻¹使废气通过反应器，分析从反应器排出的气体的组成来进行。废气的组成如下所示。

[0102] 甲基乙基酮 (MEK) 500ppm

[0103] 二甲基硅氧烷 Si 为 2.5ppm

[0104] 水 2vol%

[0105] 空气 余量

[0106] 本说明书中，以此废气流量/支撑体体积为空间速度。

[0107] 图1表示催化剂活性随时间的变化。表3中，比较了各种催化剂在使废气流通400分钟后的MEK去除率。未处理的废气中的MEK浓度在反应器入口处对气体取样测定，处理后的废气中的MEK浓度在反应器的出口处取样测定。

[0108] 当催化剂层不含有沸石时（催化剂A），初期的MEK去除率高达98%，但400分钟后降低到10%，表示出缺乏耐硅性。与此相对，当混合2wt%的沸石时（催化剂B）时，没有损害初期性能而可以大幅度地改善400分钟后的MEK去除率为40%。这样的结果表明，通过在载有贵金属的样化铝中添加少量的沸石可以大幅度地改善耐硅性。当进一步增加沸石

的量（催化剂 C ~ F）时，400 分钟后的去除率改善到 90%。如后所述，仅由沸石制造的催化剂 L 的 MEK 去除率在初期也在检测界限以下（参照表 6）。

[0109] 下面，说明沸石的酸量对耐硅性的作用效果。

[0110] 催化剂 G ~ 催化剂 I：按照与催化剂 B 同样的顺序制造催化剂 G ~ 催化剂 I，进行了上述的废气处理试验 1。制造中所使用的成分 1 和成分 2 的种类和量如表 4 所示。催化剂 G ~ 催化剂 I 之间的差异在于使用的沸石不同。催化剂 G 中使用的是酸量为 0.8mmolNH₃/g 的 HY 型沸石，催化剂 H 中使用的是酸量为 0.4mmolNH₃/g 的发光沸石，催化剂 I 中使用的是酸量为 0.1mmolNH₃/g 的高硅沸石。

[0111] 表 4 催化剂组成和催化剂活性和沸石的酸量的效果

[0112]

	催化剂 G	催化剂 H	催化剂 I
成分 1	成分 1a 160g	成分 1a 160g	成分 1a 160g
成分 2	成分 2a 40g	成分 2c 40g	成分 2d 40g
成分 2 的酸量 (mmolNH ₃ /g)	0.8	0.4	0.1
成分 1 : 成分 2 (重量比)	80 : 20	80 : 20	80 : 20
催化剂层中的 Pt 量** (g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK 去除率%)	97	97	97
400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	85	60	10

[0113] *对于任何催化剂，每 1m² 支撑体形成了 27g 的催化剂层。

[0114] **催化剂层中的 Pt 量，以每 1m² 支撑体的 Pt 重量表示。

[0115] 催化剂 G 中 400 分钟后的 MEK 去除率为 85%，与此相对，催化剂 H 降低为 60%，催化剂 I 降低为 10%。因此，使用酸量高的沸石是有利的。

[0116] 催化剂 B ~ 催化剂 I 是通过将成分 1 和成分 2 的混合浆料涂布在支撑体上而制成的。与此相对，以下的催化剂 J 和 K，是通过将两种成分在不同的工序中涂布而制成的。因此，催化剂 B ~ I 的催化剂层中与催化剂 J ~ 催化剂 K 相比，可以认为这两种成分更加均匀地混合而共存。

[0117] 这里，对催化剂 J 和 K 进行了废气处理试验，研究了成分 1 和成分 2 的存在形态对催化剂性能的影响。

[0118] 催化剂 J：将成分 1f 和勃姆石以重量比 80 : 20 相混合，将该混合物加入到 60% 的硝酸和离子交换水的混合液（60% 的硝酸：离子交换水 = 1 : 29（重量比））中，制成浆料。将此浆料用修补基面涂层法涂布在与催化剂 E 同样的堇青石蜂窝体上，由压缩空气将多余的浆料吹去，在干燥器中于 150℃ 干燥 3 小时，形成了成分 1f 的层。

[0119] 然后，将成分 2a 和硅溶胶以重量比 80 : 20 相混合，将该混合物加入到 60% 的硝酸和离子交换水（重量比为 1 : 29）的混合液中，制成浆料。将此浆料涂布在上述成分为 1f 的层上，由压缩空气将多余的浆料吹去，在干燥器中于 150℃ 干燥 3 小时，形成了成分 2a 的层。

[0120] 然后，在空气中于 500℃ 烧成 2 小时，再在氢气气氛中于 500℃ 加热 1 小时，获得催化剂 J。

[0121] 因此，催化剂 J 中，在含有成分 1f 的底层（厚度为 18 μm）之上形成了含有成分 2a 的上层（厚度为 18 μm）。

[0122] 催化剂 K:除了将成分 1f 的层的形成工序和成分 2a 的层的形成工序的顺序相颠倒以外,用与催化剂 J 同样的方法制作了催化剂 K。催化剂 K 中,在含有成分 2a 的底层(厚度为 18 μm)之上形成了含有成分 1f 的上层(厚度为 18 μm)。

[0123] 对于催化剂 J 和 K,进行了上述的废气处理试验。结果示于表 5 和图 3。为了比较,表 5 中还记录了通过将成分 2a 和成分 1f 混合涂布而制造的催化剂 F 的结果。

[0124] 表 5 催化剂制造方法对催化剂性能的影响

[0125]

	催化剂 J	催化剂 K	催化剂 F
上层	成分 2a	成分 1f	成分 1f 和成分 2a 的混合物
底层	成分 1f	成分 2a	
成分 1: 成分 2(重量比)	50:50	50:50	50:50
催化剂层中的 Pt 量**(g-Pt/m ²)	0.8	0.8	0.8
初期活性 (MEK 去除率 %)	92	97	97
400 分钟后的活性(MEK 去除率 %)	86	71	90

[0126] *催化剂层中的 Pt 量,以每 1m² 支撑体的 Pt 重量表示。

[0127] 以成分 1 的层为底层、以成分 2 的层为上层的催化剂 J,同形成成分 1 和 2 共存的催化剂层的催化剂 F 相比,初期活性大幅下降。对于将催化剂 J 的上下层颠倒的催化剂 K,催化剂性能随时间大幅下降。

[0128] 这样的结果表明:由于催化剂层中的成分 1 和 2 的两种粒子相邻接地存在,可以对催化剂的性能带来成倍地影响。

[0129] 下面,说明载有 Pt 的氧化铝和沸石的混合效果。

[0130] 催化剂 L(单独的沸石):除了使用成分 2a 替代成分 1a 之外,按照与催化剂 A 同样的顺序制作了催化剂 L。对于该催化剂 L,进行了废气处理试验 1。

[0131] 使用了上述的催化剂 A 作为载有 Pt 的单独的氧化铝催化剂。

[0132] 表 6 载有 Pt 的氧化铝和未载有贵金属的沸石的混合效果

[0133]

	催化剂 E(载有 Pt 的氧化铝 + 沸石)	催化剂 A(载有 Pt 的氧化铝)	催化剂 L(沸石)
成分 1	成分 1e	成分 1a	-
成分 2	成分 2a	-	成分 2a
成分 1: 成分 2(重量比)	80:20	100:0	0:100
Pt 含有量 (wt%)	4.5	4.5	0.0
初期活性 (MEK 去除率%)	97	98	0.0
400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	85.5	10	0.0

[0134] 由表 6 可知,与载有 Pt 的单独氧化铝和单独的沸石相比较,通过将二者混合性能显著提高。图 2 中还表示,通过向载有 Pt 的氧化铝中加入沸石,MEK 去除率显著提高。

[0135] 下面,说明沸石对贵金属的承载。

[0136] 催化剂 M(载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)、催化剂 N(载有 Pt 的单独的氧化铝)、催化剂 O(载有 Pt 的单独的沸石):按照与催化剂 B 同样的顺序,制造了催化剂 M~O。

制造中所使用的成分 1 和成分 2 的种类和量如表 7 所示。

[0137] 表 7 含有载有 Pt 的氧化铝和载有 Pt 的沸石的催化剂的性能

[0138]

	催化剂 M (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 N (载有 Pt 的氧化铝)	催化剂 O (载有 Pt 的沸石)
成分 1	成分 1g	成分 1g	-
成分 2	成分 2f	-	成分 2f
成分 1 : 成分 2(重量比)	50 : 50	100 : 0	0 : 100
Pt 含有量 (wt%)	1.25	1.25	1.25
初期活性 (MEK 去除率%)	96.5	96.3	97.2
400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	84.0	5.0	82.0

[0139] 催化剂 P (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)、催化剂 R (载有 Pt 的单独的氧化铝) :按照与催化剂 B 同样的顺序,制造了催化剂 P ~ R。使用上述的催化剂 A 作为载有 Pt 的单独的氧化铝催化剂。制造中所使用的成分 1 和成分 2 的种类和量如表 8 所示。

[0140] 表 8 含有载有 Pt 的氧化铝和载有 Pt 的沸石的催化剂的性能

[0141]

	催化剂 P (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 Q (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 A (载有 Pt 的氧化铝)	催化剂 R (载有 Pt 的沸石)
成分 1	成分 1a	成分 1a	成分 1a	-
成分 2	成分 2e	成分 2e	-	成分 2e
成分 1 : 成分 2(重量比)	80 : 20	50 : 50	100 : 0	0 : 100
Pt 含有量 (wt%)	3.7	2.5	4.5	0.5
初期活性 (MEK 去除率%)	97	96.8	98	96.8
400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	85.5	84.2	10.0	65.0

[0142] 催化剂 S 和 T (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)、催化剂 O (载有 Pt 的单独的氧化铝) :按照与催化剂 B 同样的顺序,制造了催化剂 S ~ O。使用上述的催化剂 A 作为载有 Pt 的单独的氧化铝催化剂。制造中所使用的成分 1 和成分 2 的种类和量如表 9 所示。

[0143] 表 9 含有载有 Pt 的氧化铝和载有 Pt 的沸石的催化剂的性能

[0144]

	催化剂 S (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 T (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 A (载有 Pt 的氧化铝)	催化剂 O (载有 Pt 的沸石)
成分 1	成分 1a	成分 1a	成分 1a	-
成分 2	成分 2f	成分 2f	-	成分 2f
成分 1 : 成分 2(重量比)	80 : 20	50 : 50	100 : 0	0 : 100
Pt 含有量 (wt%)	3.85	2.88	4.5	1.25
初期活性 (MEK 去除率%)	97.1	96.8	98	97.2
400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	85.0	87.0	10.0	82.0

[0145] 对于催化剂 M ~ T,进行了废气处理试验 1。结果记录于表 7 ~ 9。由这些表可知,与仅含有载有 Pt 的氧化铝的催化剂和仅含有载有 Pt 的沸石的催化剂相比,通过将二者混合可以提高催化剂的性能。

[0146] 下面,说明由载有 Pt 的氧化铝置换载有 Pt 的沸石。

[0147] 催化剂 U 和 V(载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)、催化剂 W(载有 Pt 的单独的沸石):按照与催化剂 B 同样的顺序,制造了催化剂 U ~ W。使用上述的催化剂 A 作为载有 Pt 的单独的氧化铝催化剂。制造中所使用的成分 1 和成分 2 的种类和量如表 10 所示。

[0148] 对于催化剂 U ~ W,进行了废气处理试验 1。结果记录于表 10。

[0149] 表 10 含有载有 Pt 的氧化铝和载有 Pt 的沸石的催化剂的性能

[0150]

	催化剂 U (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 V (载有 Pt 的氧化铝 + 载有 Pt 的沸石)	催化剂 A (有载 Pt 的氧化铝)	催化剂 W (载有 Pt 的沸石)
成分 1	成分 1a	成分 1a	成分 1a	-
成分 2	成分 2g	成分 2g	-	成分 2g
成分 1 : 成分 2(重量比)	80 : 20	50 : 50	100 : 0	0 : 100
Pt 含有量 (wt%)	4.5	4.5	4.5	1.25
初期活性 (MEK 去除率%)	97.4	97.9	98	97.4
400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	87.0	94.1	10.0	92.4

[0151] 由表可知,在催化剂 U 和 V 中,即使削减了沸石的使用量并以氧化铝代替,也可以获得与载有 Pt 的单独的沸石催化剂 W 相比拟的性能。

[0152] 催化剂 A、U、V 和 W 虽然 Pt 含量为 4.5wt%,但载有 Pt 的氧化铝 / 载有 Pt 的沸石的比不同。对于这些催化剂,在图 4 中比较了废气处理试验 1 的 400 分钟后的 MEK 去除率。由该结果可知,即使以廉价的氧化铝代替沸石也能获得优良的催化剂性能。

[0153] 下面,说明同时使用 Pt 和 Pd 的效果。

[0154] 催化剂 X 和 Y(载有 Pt/Pd 的氧化铝 + 载有 Pt/Pd 的沸石):按照与催化剂 B 同样的顺序,制造了催化剂 X 和 Y。制造所使用的成分 1 和成分 2 的种类和量如表 11 所示。

[0155] 关于催化剂 X 和 Y,除了上述的废气处理试验 1 外,还进行了新的废气处理试验 2。废气处理试验 2 是预先在空气气氛下于 650°C 对催化剂进行 4 小时加热处理后,在与废气处理试验 1 同样的条件下对 MEK 去除活性进行评价 的试验。

[0156] 表 11 同时使用 Pt 和 Pd 的效果

[0157]

	催化剂 X (载有 Pt/Pd 的氧化铝 + 载有 Pt/Pd 的沸石)	催化剂 Y (载有 Pt/Pd 的氧化铝 + 载有 Pt/Pd 的沸石)
成分 1	成分 1h	成分 1i
成分 2	成分 2h	成分 2i
成分 1 : 成分 2(重量比)	50 : 50	50 : 50
Pt 含有量 (wt%)	1.25	1.25
Pd 含有量 (wt%)	1.25	1.25
评价试验例 1,初期活性 (MEK 去除率%)	96.5	96.6
评价试验例 1,400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	82	83
评价试验例 2,初期活性 (MEK 去除率%)	92.3	95.7
评价试验例 2,400 分钟后的活性 (MEK 去除率%)	70	80

[0158] 由表 11 可知,通过同时使用 Pt 和 Pd,在施加了 650°C 下的加热处理之类的热应力的条件下,催化剂的性能提高。

[0159] 下面,说明沸石的承载 Pt 的效果。

[0160] 催化剂 A 和催化剂 V 中 Pt 的含量均为 4.5wt%,而催化剂 F 中的 Pt 仅由氧化铝承载,与催化剂 V 中的 Pt 由氧化铝和沸石双方承载这一点上不同。二者的废气处理试验 1 的结果如图 5 所示。由图 5 可知,通过在沸石上也承载 Pt,催化剂的性能得到提高。

[0161] 本发明通过在载有贵金属的氧化铝中混合沸石,从而改善了催化剂的耐硅性,因此,本分明的催化剂可以维持长时间的性能,即使在高 SV 下也可以使用。

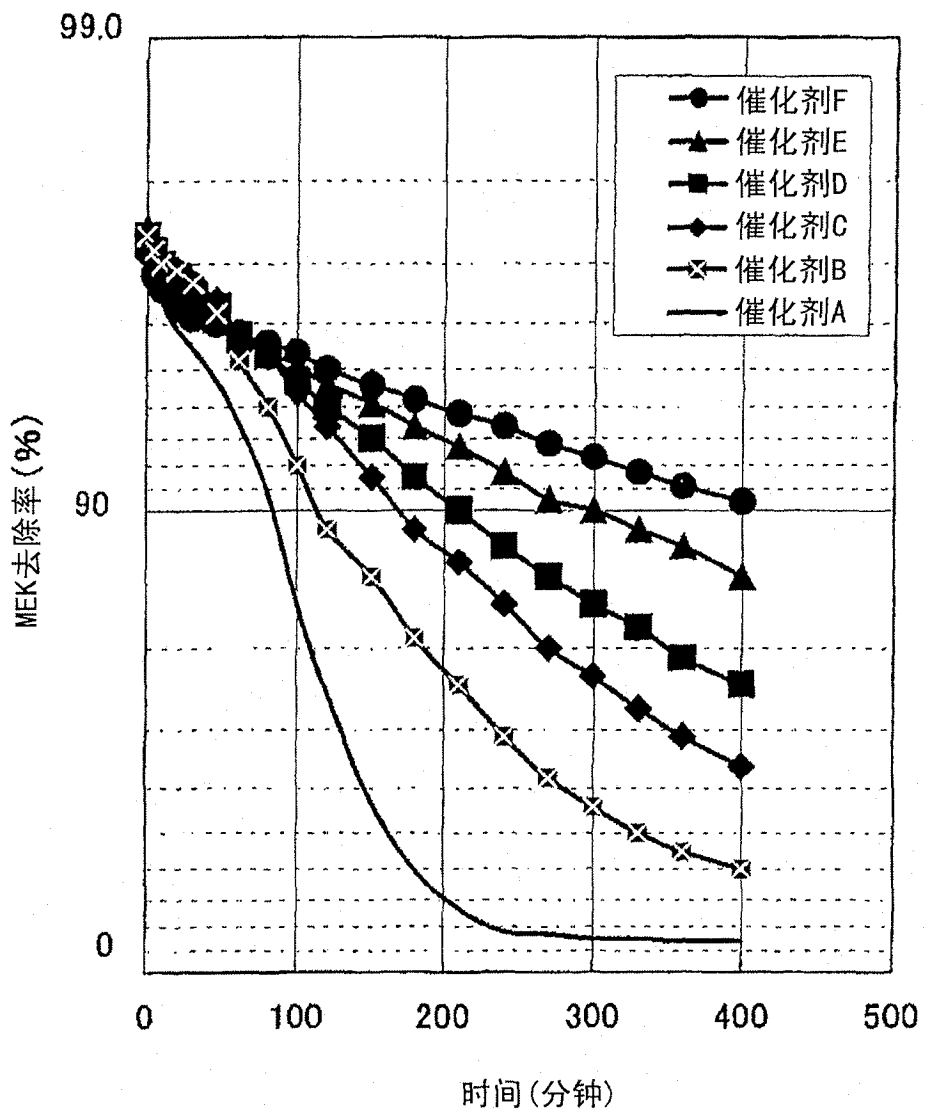


图 1

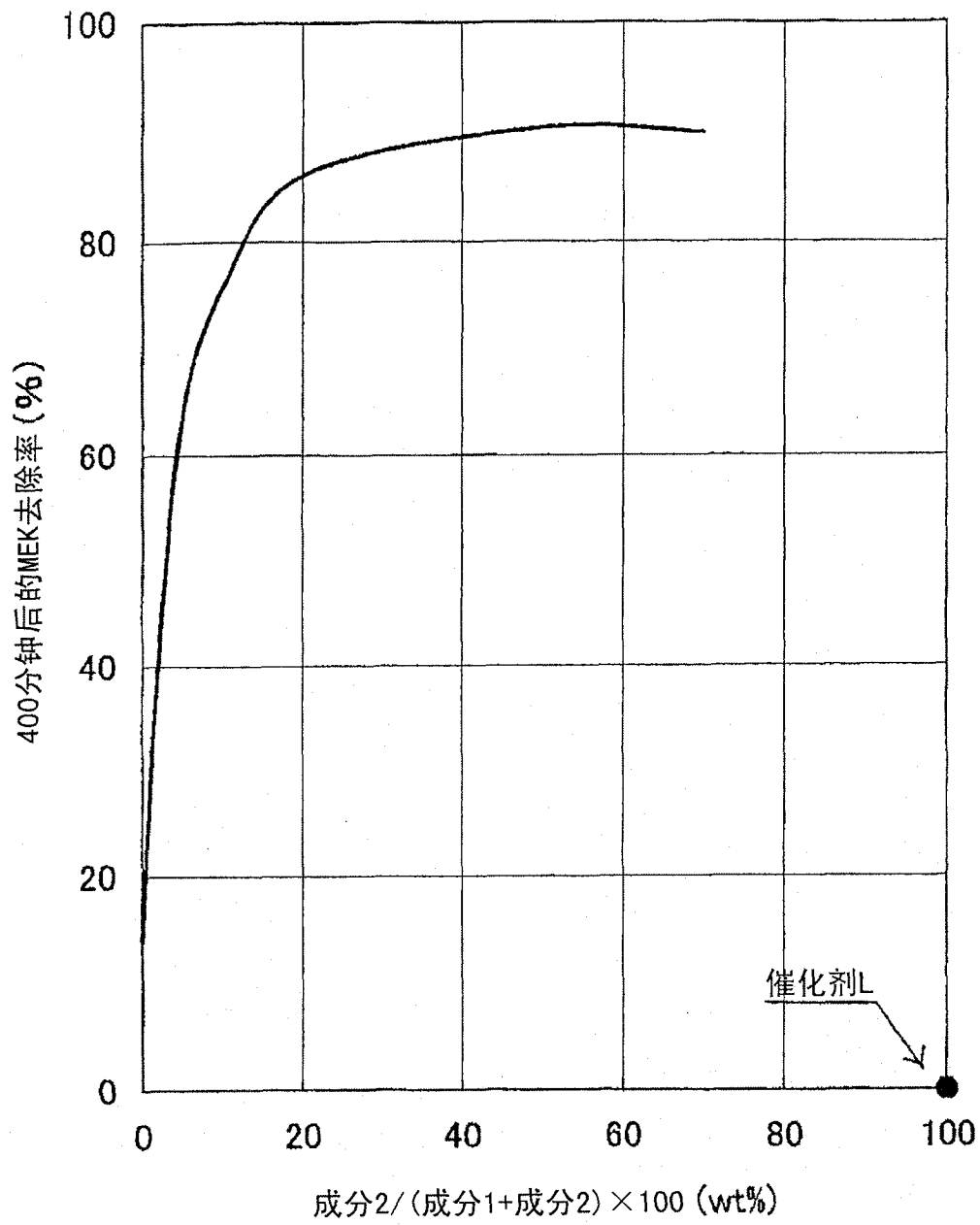


图 2

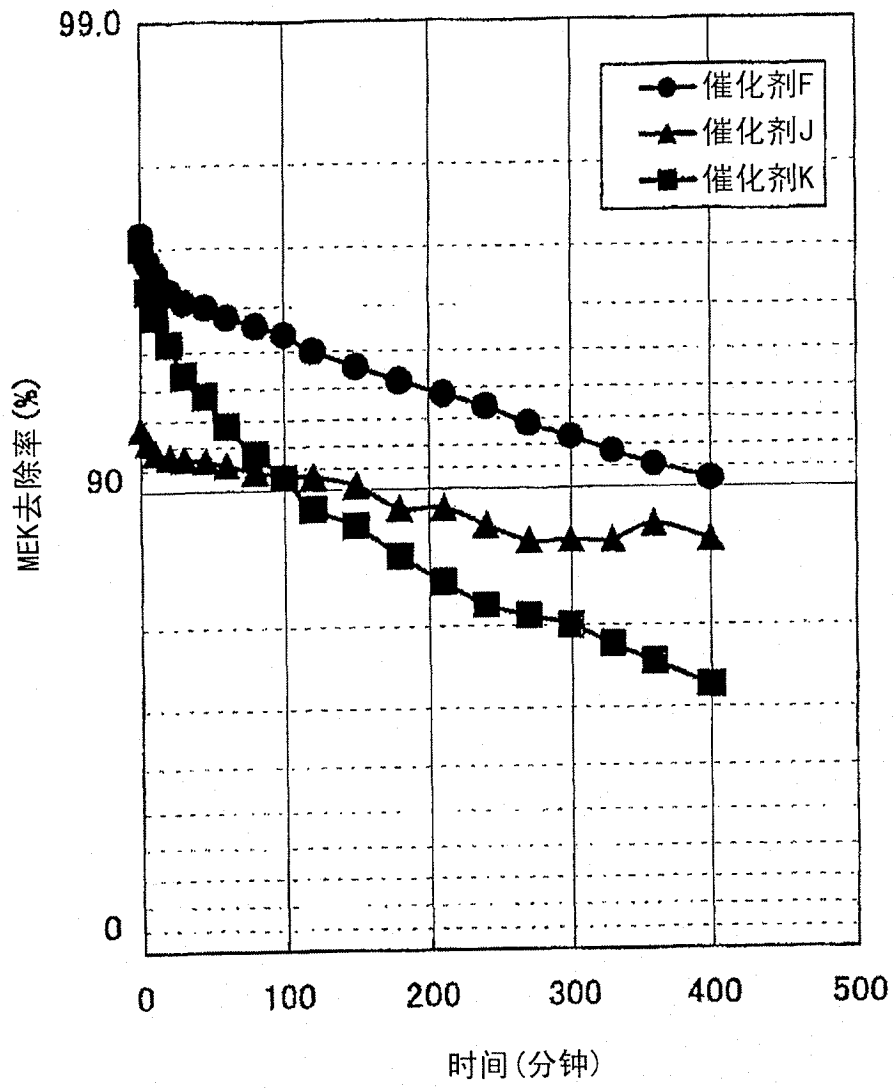


图 3

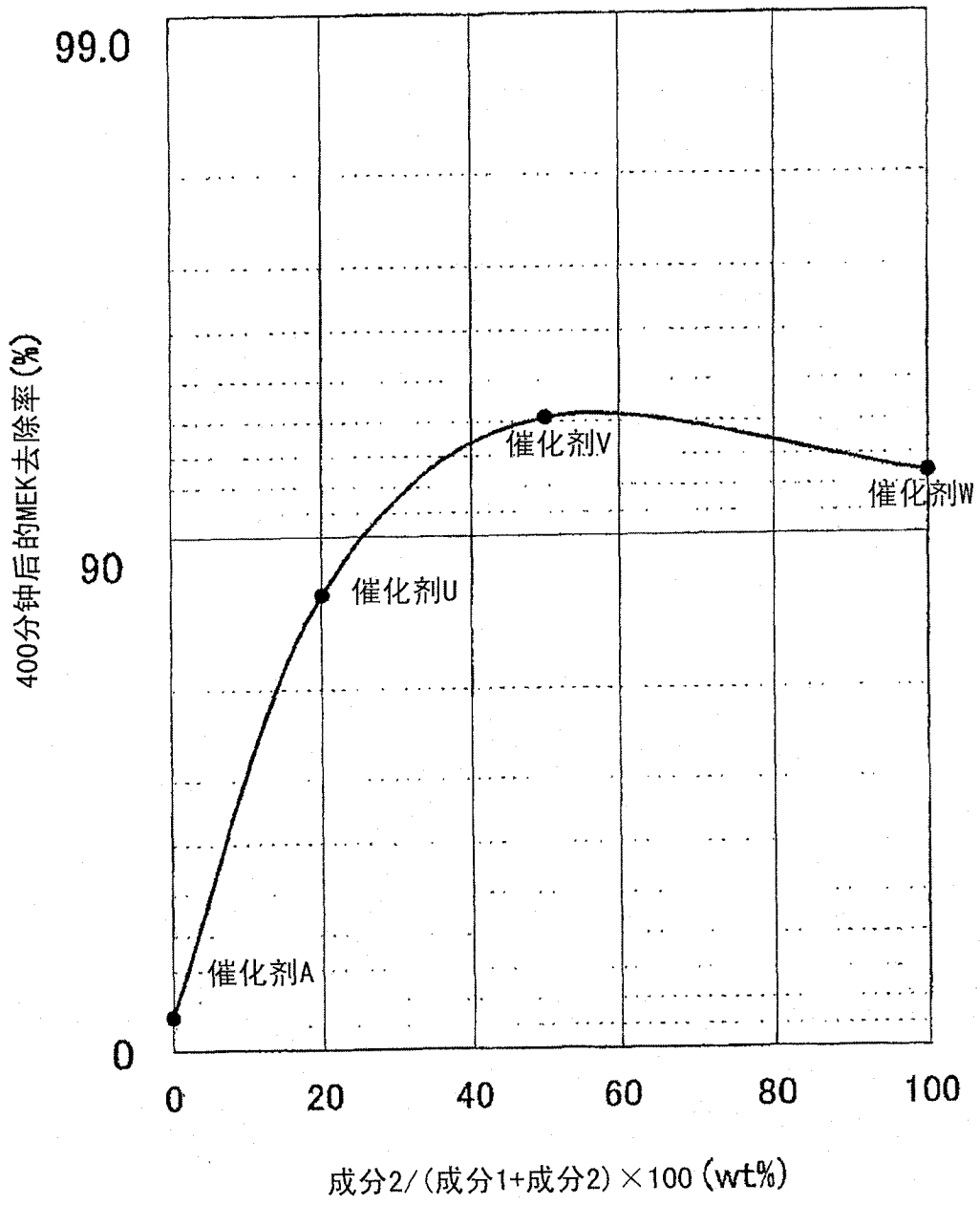


图 4

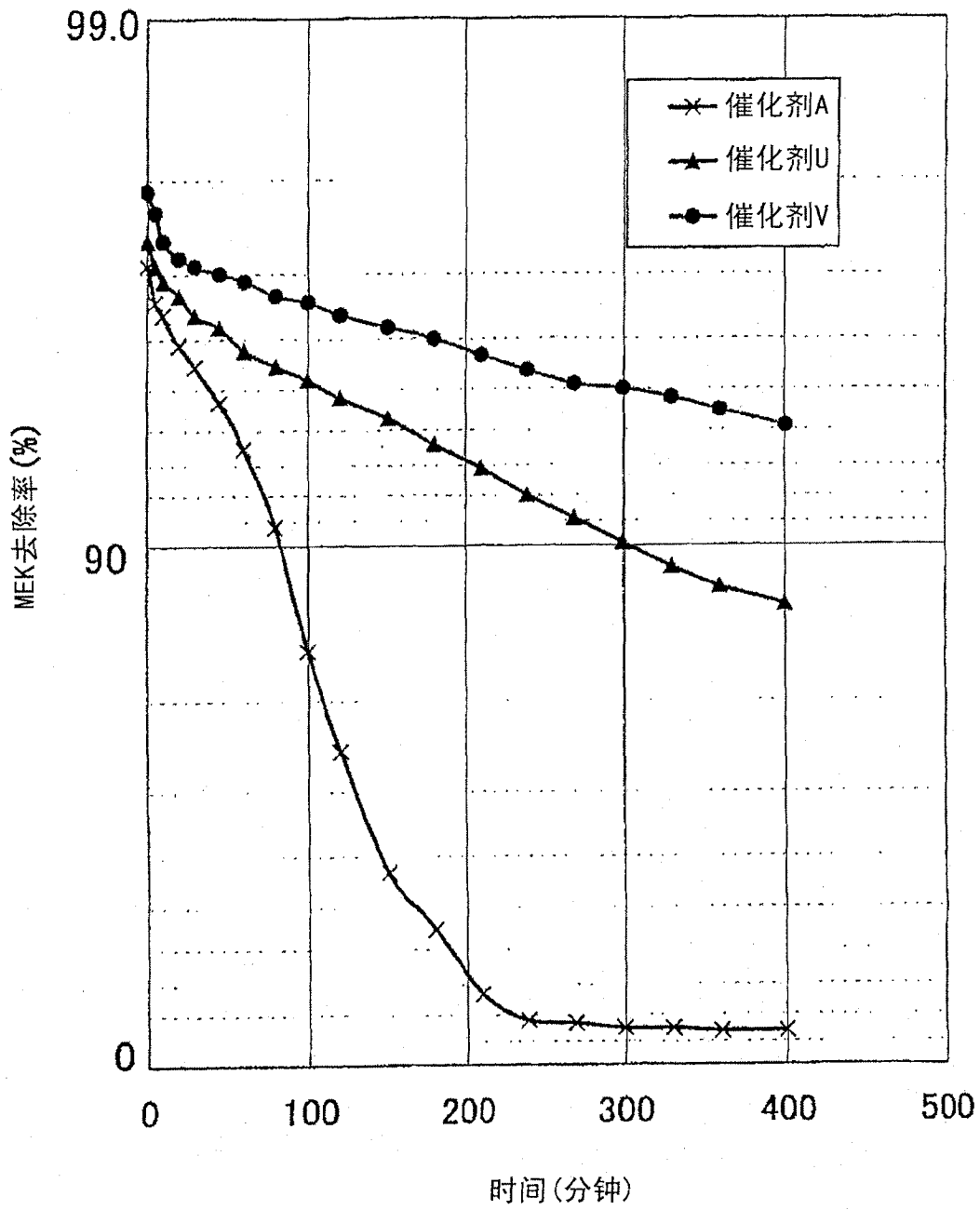


图 5