

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179074 A1

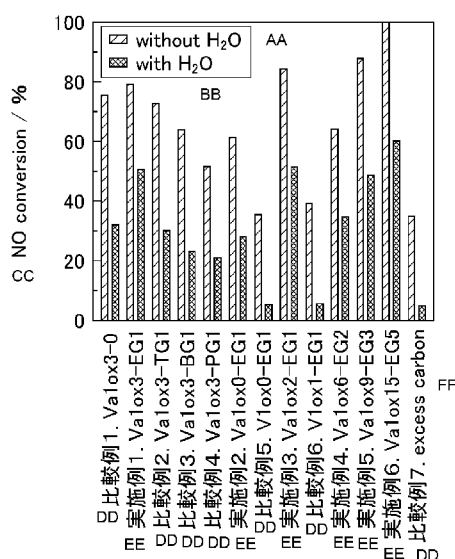
- (51) 国際特許分類:
B01J 23/22 (2006.01) B01D 53/90 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/009199
- (22) 国際出願日: 2019年3月7日(07.03.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 中国電力株式会社 (THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 Hiroshima (JP). 公立大学法人首都大学東京 (TOKYO METROPOLITAN UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1630926 東京都新宿区西新宿二丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清永 英嗣 (KIYONAGA Eiji); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 吉田 和広 (YOSHIDA Kazuhiro); 〒7308701 広島県広島市中区小町4

番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 盛田 啓一郎 (MORITA Keiichiro); 〒7308701 広島県広島市中区小町4番33号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 村山 徹 (MURAYAMA Toru); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 春田 正毅 (HARUTA Masatake); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 秦 慎一 (HATA Shinichi); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京南大沢キャンパス内 Tokyo (JP). 猪股 雄介 (INOMATA Yusuke); 〒1920397 東京都八王子市南大沢1-1 首都大学東京南大沢キャンパス内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-1 2 サピアタワー Tokyo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: DENITRATION CATALYST, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 脱硝触媒、及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a catalyst with a more satisfactory denitration efficiency at low temperatures during a selective catalytic reduction reaction having ammonia as the reductant, compared to prior art techniques. This denitration catalyst contains vanadium oxide. The denitration catalyst has a carbon content of 0.05% by weight or more, and has a deficiency site wherein oxygen deficiency occurs within the crystal structure.

(57) 要約: アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応の際、従来技術に比較して、低温での脱硝効率が更に良い触媒を提供する。酸化バナジウムを含む脱硝触媒であって、炭素含有量が0.05wt%以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する脱硝触媒。

AA without H₂O
 BB with H₂O
 CC NO conversion/%
 DD Comparative example
 EE Example
 FF Excess carbon



WO 2020/179074 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：脱硝触媒、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、脱硝触媒、及びその製造方法に関する。より詳しくは、本発明は、燃料が燃焼することによって発生する排ガスを浄化する際に用いる脱硝触媒、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 燃料の燃焼により大気中に排出される汚染物質の一つとして、窒素酸化物（ NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 ）が挙げられる。窒素酸化物は、酸性雨、オゾン層破壊、光化学スモッグ等を引き起こし、環境や人体に深刻な影響を与えるため、その処理が重要な課題となっている。

[0003] 上記の窒素酸化物を取り除く技術として、アンモニア（ NH_3 ）を還元剤とする選択的触媒還元反応（ $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ）が知られている。特許文献1に記載のように、選択的触媒還元反応に用いられる触媒としては、酸化チタンを担体とし、酸化バナジウムを担持した触媒が広く使用されている。酸化チタンは硫黄酸化物に対して活性が低く、また安定性が高いため最も良い担体とされている。

[0004] 一方で、酸化バナジウムは $\text{NH}_3\text{-SCR}$ において主要な役割を果たすものの、 SO_2 を SO_3 に酸化するので、酸化バナジウムを1wt%程度以上担持できなかった。また、従来の $\text{NH}_3\text{-SCR}$ では、酸化チタン担体に酸化バナジウムを担持させた触媒が低温ではほとんど反応しないので、 $350\text{-}400^\circ\text{C}$ という高温で使用せざるを得なかった。

しかし、 $\text{NH}_3\text{-SCR}$ を実施する装置や設備の設計の自由度を高め、効率化するためには、低温でも高い窒素酸化物還元率活性を示す触媒の開発が求められていた。

[0005] その後、本発明者らは、五酸化バナジウムが43wt%以上存在し、BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 200°C 以下での脱硝に用いられる脱

硝触媒を見出した（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-275852号公報

特許文献2：特許第6093101号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、上記特許文献2の更なる改良を試みて鋭意検討した結果、更に優れた窒素酸化物の還元率活性を示す脱硝触媒を見出した。

[0008] 本発明は、アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応の際、従来技術に比較して、低温での脱硝効率が更に良い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

[0009] 本発明は、酸化バナジウムを含む脱硝触媒であって、炭素含有量が0.05wt%以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する脱硝触媒に関する。

[0010] また、前記脱硝触媒において、前記酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有するとは、前記脱硝触媒の赤外透過スペクトルにおける、架橋 $V-O_B-V$ 変角振動に由来する波数 $462\sim 494\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 P_1 に対する、稜共有 $V-O_C$ 伸縮振動に由来する波数 $494\sim 549\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 P_2 の比（ P_1/P_2 ）が0.98以下であることが好ましい。

[0011] また、前記脱硝触媒は、 270°C 以下での脱硝に用いられることが好ましい。

[0012] また、前記脱硝触媒は、吸収端波長が 575 nm 以下であることが好ましい。

[0013] また、前記脱硝触媒は、BET比表面積が $15.3\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 以上であることが好ましい。

[0014] また、本発明は、バナジン酸アンモニウムとシュウ酸を混合し合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成する工程を備える前記脱硝触媒の製造方法に関する。

[0015] また、前記製造方法において、前記バナジン酸アンモニウムに対する前記シュウ酸のモル比が2以上であることが好ましい。

発明の効果

[0016] 本発明に係る脱硝触媒は、アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応の際、従来技術に比較して、低温での脱硝効率が更に良い。

図面の簡単な説明

[0017] [図1A]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例7の五酸化バナジウム触媒のNO転化率を示すグラフである。

[図1B]実施例1の五酸化バナジウム触媒のNO転化率の温度依存性を示すグラフである。

[図2]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例7の五酸化バナジウム触媒の反応速度を示すグラフである。

[図3A]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例7の五酸化バナジウム触媒の炭素含有量とNO転化率との関係を示すグラフである。

[図3B]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例7の五酸化バナジウム触媒の炭素含有量と反応速度との関係を示すグラフである。

[図4]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の紫外-可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図5A]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例7の五酸化バナジウム触媒の吸収端波長とNO転化率との関係を示すグラフである。

[図5B]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例7の五酸化バナジウム触媒の吸収端波長と反応速度との関係を示すグラフである。

[図6]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の吸収端波長とBET比表面積との関係を示すグラフである。

[図7A]実施例1、及び比較例1～比較例4の五酸化バナジウム触媒の高波数

領域の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図7B]実施例2～実施例3、及び比較例5～比較例6の五酸化バナジウム触媒の高波数領域の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図7C]実施例4～実施例6の五酸化バナジウム触媒の高波数領域の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図8A]実施例1、及び比較例1～比較例4の五酸化バナジウム触媒の低波数領域の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図8B]実施例2～実施例3、及び比較例5～比較例6の五酸化バナジウム触媒の低波数領域の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図8C]実施例4～実施例6の五酸化バナジウム触媒の低波数領域の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。

[図9]五酸化バナジウム触媒の結晶構造を示す模式図である。

[図10A]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の赤外吸収スペクトル（透過率比）とNO転化率との関係を示すグラフである。

[図10B]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の赤外吸収スペクトル（透過率比）と反応速度との関係を示すグラフである。

[図11A]比較例1の五酸化バナジウム触媒のTEM像である。

[図11B]比較例1の五酸化バナジウム触媒のTEM像である。

[図11C]実施例1の五酸化バナジウム触媒のTEM像である。

[図11D]実施例1の五酸化バナジウム触媒のTEM像である。

[図12]実施例1、及び比較例1～比較例4の五酸化バナジウム触媒のX線光電子スペクトル（XPS）を示すグラフである。

[図13]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の水の吸着等温線を示すグラフである。

[図14]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の水吸着量を示すグラフである。

[図15A]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の水吸着量とNO転化率との関係を示すグラフである。

[図15B]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒の水吸着量と反応速度との関係を示すグラフである。

[図16]実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6の五酸化バナジウム触媒のラマンスペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0019] 本発明の脱硝触媒は、酸化バナジウムを五酸化バナジウム換算で43wt%以上含む脱硝触媒であって、炭素含有量が0.05wt%以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する。このような脱硝触媒は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒に比べて、低温環境下でも高い脱硝効果を発揮できる。

[0020] 第1に、本発明の脱硝触媒は、酸化バナジウムを含む。この酸化バナジウムは、酸化バナジウム(III)(VO)、三酸化バナジウム(III)(V₂O₃)、二酸化バナジウム(IV)(V₂O₄)、五酸化バナジウム(V)(V₂O₅)を含み、脱硝反応中、五酸化バナジウム(V₂O₅)のV元素は、5価、4価、3価、2価の形態を取ってもよい。

なお、この酸化バナジウムは、本発明の脱硝触媒の主成分であり、本発明の効果を阻害しない範囲内で他の物質を含んでいても良いが、本発明の脱硝触媒中、五酸化バナジウム換算で50%以上存在することが好ましい。更に好ましくは、酸化バナジウムが、本発明の脱硝触媒中、五酸化バナジウム換算で99%以上存在することが好ましい。更に好ましくは、酸化バナジウムが、本発明の脱硝触媒中、五酸化バナジウム換算で略100%存在することが好ましい。

[0021] 第2に、本発明の脱硝触媒は、炭素含有量が0.05wt%以上であるが、このような高濃度で炭素を含むことにより、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒に比べて、低温環境下でも高い脱硝効果を発揮

できる。本発明の脱硝触媒中に不純物が入り込むと、脱硝触媒中にアモルファスの部分が生成されるために結晶構造が連続せず、結晶格子中の線や面がひずむことにより高い脱硝効果が発揮されるが、この不純物としての炭素が多く存在するほど、高い脱硝効果が発揮されることが推察される。

[0022] 本発明の実施形態において、炭素含有量が0.07wt%の脱硝触媒を用いた反応温度200℃以下の選択的触媒還元反応においては、水分の共存下でない場合で84.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で51.5%のNO転化率を示した。また、炭素含有量が0.16wt%の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応においては、水分の共存下でない場合で100%のNO転化率を、水分の共存下の場合で60.1%のNO転化率を示した。また、炭素含有量が0.17wt%の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応においては、水分の共存下でない場合87.8%のNO転化率を、水分の共存下の場合で48.6%のNO転化率を示した。

一方、炭素含有量が0.01wt%の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応においては、水分の共存下でない場合35.5%のNO転化率を、水分の共存下の場合で5.2%のNO転化率しか示されなかった。また、炭素含有量が0.04wt%の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応においては、水分の共存下でない場合39.2%のNO転化率を、水分の共存下の場合で5.6%のNO転化率しか示されなかった。

[0023] また、上述の記載では、脱硝触媒中に、炭素含有量が0.05wt%以上であることが好ましいとしたが、なお好ましくは、炭素含有率が0.07wt%以上であってもよい。更に好ましくは、炭素含有率が0.11wt%以上であってもよい。更に好ましくは、炭素含有率が0.12wt%以上であってもよい。更に好ましくは、炭素含有率が0.14wt%以上であってもよい。更に好ましくは、炭素含有率が0.16wt%以上であってもよい。更に好ましくは、炭素含有率が0.17wt%以上であってもよい。

[0024] 第3に、本発明の脱硝触媒は、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する。

なお、ここで「欠陥サイト」とは、結晶において、ある種類の原子が占めるべき位置（サイト）でありながら、当該ある種類の原子が占めていない位置（サイト）のことを意味する。

上記のように本発明の脱硝触媒においては、不純物の混入により当該脱硝触媒に含まれる酸化バナジウム結晶の構造が局所的に乱れ、高い脱硝効果を発揮できるが、本発明の酸化バナジウム触媒は不純物が入り込むことで、結晶構造中の酸素原子が欠乏するサイトが出現することで高い脱硝効果が発揮されることが推察される。なお、「酸素原子が欠乏するサイト」のことを「酸素欠陥サイト」とも呼称する。

[0025] なお、ここで「酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する」とは、後述の実施例に記載のように、脱硝触媒の赤外透過スペクトルの末端 $V=O$ 伸縮振動に由来する $1022-1016\text{ cm}^{-1}$ にて各スペクトルを規格化後、脱硝触媒の赤外透過スペクトルにおける、架橋 $V-O_B-V$ 変角振動に由来する波数 $462\sim494\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 $P1$ に対する、稜共有 $3V-O_C$ 伸縮振動に由来する波数 $494\sim549\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 $P2$ の比 ($P1/P2$) が 0.98 以下であるということである。この「 $P1/P2$ 」を算出するための波数は、ピークの上がり始めから終わりまでの場合の波数であるが、ピークトップの波数を用いて「 $P1/P2$ 」を算出する場合、架橋 $V-O_B-V$ 変角振動に由来する波数 $471\sim486\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 $P1$ に対する、稜共有 $3V-O_C$ 伸縮振動に由来する波数 $503\sim524\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度 $P2$ の比として算出してもよい。

[0026] 更に、本発明の脱硝触媒は、例えば「酸素欠陥が発生する欠陥サイト」のような点欠陥が一次元的に連続して配置される線欠陥や、点欠陥が二次元的に連続して配置される面欠陥、あるいは、格子のひずみのような格子欠陥を有することがある。

[0027] また、本発明の脱硝触媒は、 270°C 以下での脱硝に用いられることが好ましい。これは、本発明の脱硝触媒の焼成温度が 270°C であることに由来する。一方で、後述の実施例において、本発明の脱硝触媒は、反応温度 20

0℃以下での選択的触媒還元反応において、高い脱硝効果を発揮したことから、本発明の脱硝触媒は、200℃以下での脱硝に用いることが可能である。これにより、上記の特許文献2でも知見が得られたように、選択的触媒還元反応時には、SO₂のSO₃への酸化が伴わない。

[0028] また、上述の記載では、本発明の脱硝触媒は、270℃以下の脱硝に用いられることが好ましいとしたが、好ましくは200℃以下の脱硝に用いられてもよい、更に好ましくは、反応温度が100–200℃の脱硝に用いられてもよい。更に好ましくは、反応温度160–200℃の脱硝に用いられてもよい。あるいは、反応温度が80–150℃の脱硝に用いられてもよい。

[0029] また、本発明の脱硝触媒の吸収端波長は575nm以下であることが好ましい。このように吸収端波長が青色側にシフトしている触媒ほど、概ね高い脱硝効果を発揮することが出来る。これは、吸収端波長が青色側にシフトしているほど結晶構造が崩れていることに由来する。

[0030] 本発明の実施形態において、例えば、吸収端波長が567.4nmの脱硝触媒を用いた、反応温度200℃以下での選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合でNO転化率が61.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で28.1%のNO転化率を示した。また、吸収端波長が548.2nmの脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で84.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で51.5%のNO転化率を示した。また、吸収端波長が547.7nmの脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で79.2%のNO転化率を、水分の共存下の場合で50.6%のNO転化率を示した。また、吸収端波長が535.9nmの脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で87.8%のNO転化率を、水分の共存下の場合で48.6%のNO転化率を示した。また、吸収端波長が534.5nmの脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で100%のNO転化率を、水分の共存下の場合で60.1%のNO転化率を示した。

一方、吸収端波長が587.3nmの脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反

応では、水分の共存下でない場合で35.5%のNO転化率、水分の共存下の場合で5.2%のNO転化率しか示さなかった。また、吸収端波長が580.1nmの脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応でも、水分の共存下でない場合で39.2%のNO転化率、水分の共存下の場合で5.6%のNO転化率しか示さなかった。

[0031] また、脱硝触媒の吸収端波長は575nm以下であるが、好ましくは568nm以下であってもよい。更に好ましくは549nm以下であってもよい。更に好ましくは548nm以下であってもよい。更に好ましくは536nm以下であってもよい。更に好ましくは535nm以下であってもよい。

[0032] また、本発明の脱硝触媒のBET比表面積は15.3m²g⁻¹以上であることが好ましいが、このようにBET比表面積の大きな触媒ほど高い脱硝効果を発揮する。これは、脱硝触媒の単位質量当たりの表面積が広いほど、より多くの窒素酸化物を吸着させるサイト数が増加するためであることが推察される。

[0033] 本発明の実施形態において、BET比表面積が15.3m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた、反応温度200℃以下での選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で61.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で28.1%のNO転化率を示した。また、BET比表面積が19.2m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で64.2%のNO転化率を、水分の共存下の場合で34.7%のNO転化率を示した。また、BET比表面積が24.9m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で79.2%のNO転化率を、水分の共存下の場合で50.6%のNO転化率を示した。また、BET比表面積が26.1m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で84.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で51.5%のNO転化率を示した。また、BET比表面積が26.7m²g⁻¹の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で87.8%のNO転化率を、水分の共存下の場合で48.6%のNO転化率を示した。また

、BET比表面積が $29.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で100%のNO転化率を、水分の共存下の場合で60.1%のNO転化率を示した。

一方、BET比表面積が $15.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の脱硝触媒を用いた、反応温度 200°C 以下での選択的触媒還元反応では、水分の共存下でない場合で35.5%のNO転化率、水分の共存下の場合で5.2%のNO転化率しか示さなかった。

[0034] また、脱硝触媒のBET比表面積は、 $15.3 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ 以上であることが好ましいが、更に好ましくは、 $19.2 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ 以上であってもよい。更に好ましくは、 $24.9 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ 以上であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が、 $26.1 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が $26.7 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ 以上であってもよい。更に好ましくは、脱硝触媒のBET比表面積が $29.6 \text{ m}^2 / \text{g}^{-1}$ 以上であってもよい。

[0035] なお、脱硝触媒のBET比表面積は、JIS Z8830:2013に規定された条件に準拠して測定することが好ましい。

[0036] 酸化バナジウムを五酸化バナジウム換算で43wt%以上含む脱硝触媒であって、炭素含有量が0.05wt%以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する脱硝触媒は、主としてゾルゲル法により作製できる。

[0037] ゾルゲル法は、バナジン酸塩をキレート化合物に溶解して乾燥した後に焼成する工程を備える。キレート化合物としては、例えば、シュウ酸やクエン酸等の複数のカルボキシル基を有するもの、アセチルアセトナート、エチレンジアミン等の複数のアミノ基を有するもの、エチレングリコール等の複数のヒドロキシル基を有するもの等を用いてもよい。

[0038] 本発明の実施形態において、バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解する工程、及び、その後乾燥と焼成をする工程を含む方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で64.2~100%のNO転化率を、

水分の共存下の場合で20.9～60.1%のNO転化率を示した。また、バナジン酸アンモニウムにエチレングリコールのみを添加し焼成した工程を含む方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で61.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で28.1%のNO転化率を示した。

一方、このような工程を含まない方法で製造された脱硝触媒として、例えば、バナジン酸アンモニウムのみを焼成し、五酸化バナジウムとした後、エチレングリコールのみを添加し焼成することにより得られた脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で35.5%のNO転化率、水分の共存下の場合で5.2%のNO転化率しか示さなかった。また、バナジン酸アンモニウムのみを焼成し、五酸化バナジウムとした後、シュウ酸及びエチレングリコールを添加し焼成することにより得られた脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で39.2%のNO転化率、水分の共存下の場合で5.6%のNO転化率しか示さなかった。

[0039] また、本発明の脱硝触媒は、実施形態においては、バナジン酸アンモニウムとシュウ酸を混合することにより合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成する方法によって製造される。このような方法で製造された脱硝触媒は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒に比べて、低温環境下でも高い脱硝効果を発揮できる。これは、エチレングリコールを添加することにより、脱硝触媒中の炭素含有量が高くなることに由来することが推察される。

[0040] 本発明の実施形態において、バナジン酸アンモニウムとシュウ酸を混合することにより合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成する方法によって製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で64.2～100%のNO転化率を、水分の共存下の場合で34.7～60.1%のNO転化率を示した。

一方で、例えば、バナジン酸アンモニウムとシュウ酸を混合することにより合成した前駆体錯体に対し、プロピレングリコールを添加し焼成する方法によって製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で51.6%のN

NO転化率、水分の共存下の場合で20.9%のNO転化率しか示さなかった。

[0041] また、上記の製造方法においては、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比は2以上である。このような方法で製造された脱硝触媒は、従来用いられているバナジウム／チタン触媒等の脱硝触媒に比べて、低温環境下でも高い脱硝効果を発揮できる。これは、シュウ酸を添加することにより、五酸化バナジウムが高比表面積化したことに由来することが理由とする。

[0042] 本発明の実施形態に係る上記の製造方法において、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比が2となる方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で84.3%のNO転化率を、水分の共存下の場合で51.5%のNO転化率を示した。また、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比が3となる方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で51.6～79.2%のNO転化率を、水分の共存下の場合で20.9～50.6%のNO転化率を示した。また、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比が6となる方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で64.2%のNO転化率を、水分の共存下の場合で34.7%のNO転化率を示した。また、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比が9となる方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で87.8%のNO転化率を、水分の共存下の場合で48.6%のNO転化率を示した。また、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比が15となる方法で製造された脱硝触媒は、水分の共存下でない場合で100%のNO転化率を、水分の共存下の場合で60.1%のNO転化率を示した。

[0043] なお、上記のゾルゲル法は、キレート化合物によるが、例えば、バナジン酸塩とシュウ酸のモル比が1:2～1:15となるように、バナジン酸塩をシュウ酸に溶解する工程を備えることが好ましい。なお好ましくは、バナジン酸塩とシュウ酸のモル比が1:3～1:15であってもよい。更に好ましくは、バナジン酸塩とシュウ酸のモル比が1:6～1:15であってもよい。

。更に好ましくは、バナジウム酸塩とシュウ酸のモル比が1 : 9 ~ 1 : 15であってもよい。更に好ましくは、バナジウム酸塩とシュウ酸のモル比が1 : 15であってもよい。

[0044] このようにして調製される脱硝触媒においては、通常、酸化バナジウムが含まれ、炭素含有量が0.05 wt %以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する。

[0045] 上記実施形態に係る脱硝触媒によれば、以下の効果が奏される。

[0046] (1) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒においては、酸化バナジウムを含み、炭素含有量が0.05 wt %以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有するとした。

この脱硝触媒を用いることにより、アンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応の際、従来技術に比較して、低温での脱硝効率が更に高いという効果を発揮できる。

[0047] (2) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒において、前記酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有するとは、前記脱硝触媒の赤外透過スペクトルにおける、架橋V-O_B-V変角振動に由来する波数462~494 cm⁻¹のピーク強度P1に対する、稜共有3V-O_C伸縮振動に由来する波数494~549 cm⁻¹のピーク強度P2の比(P1/P2)が0.98以下であることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒は、NOの吸着がしやすくなり、より高いNO転化率を発揮できる。

[0048] (3) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒は、270℃以下の脱硝に用いられることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応において、SO₂を酸化させることなく、高い脱硝効果がもたらされる。

[0049] (4) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒は、吸収端波長が575 nm以下であることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒は、水分と共存しない状況下で

、61.3%以上のNO転化率を発揮できる。

[0050] (5) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒は、BET比表面積が15.3 m² g⁻¹以上であることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒は、水分と共存しない状況下で、61.3%以上のNO転化率を発揮できる。

[0051] (6) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒の製造方法は、バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成する工程を備えることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒の炭素含有量は大きくなり、上記実施形態に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応における脱硝効果が向上する。

[0052] (7) 上記のように、上記実施形態に係る脱硝触媒の製造方法において、バナジン酸アンモニウムに対するシュウ酸のモル比が2以上であることが好ましい。

これにより、上記実施形態に係る脱硝触媒の炭素含有量は大きくなり、上記実施形態に係る脱硝触媒を用いた選択的触媒還元反応における脱硝効果が向上する。

[0053] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0054] 以下、本発明の実施例を比較例と共に、具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

[0055] <1 各実施例と比較例>

[比較例1]

バナジン酸アンモニウムをシュウ酸溶液に溶解させた。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸のモル比は1：3である。全て溶かしきった後、ホットスターラー上で溶液中の水分を蒸発させ、乾燥機中において、120℃で一晩乾燥させた。その後、乾燥後の粉末を空気中において300℃で4

時間焼成した。焼成後の五酸化バナジウムを、比較例1の脱硝触媒とした。なお、この比較例1の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 3 - 0”とした。なお、この比較例1は、上記の特許文献2で開示される脱硝触媒である。

[0056] [実施例1]

バナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) とシュウ酸を純水に溶解させた。全て溶かしきった後、ホットスターラー上で溶液中の水分を蒸発させた。調製した未反応シュウ酸を含むシュウ酸-バナジウム錯体と、エチレングリコールをメノウ乳鉢で約20分間混合した後、得られたペースト状触媒躯体を電気炉によって300℃の温度で2回焼成することにより五酸化バナジウム (V_2O_5) の脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は1：3：1である。これにより得られた五酸化バナジウムを、実施例1の脱硝触媒とした。なお、この実施例1の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 3 - E G 1”とした。

[0057] [比較例2]

実施例1と同様の方法によって、バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、トリエチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：トリエチレングリコールのモル比は1：3：1である。これにより得られた五酸化バナジウムを、比較例2の脱硝触媒とした。なお、この比較例2の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 3 - T G 1”とした。

[0058] [比較例3]

実施例1と同様の方法によって、バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、ブチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：ブチレングリコールのモル比は1：3：1である。これにより得られた五酸化バナジウムを、比較例2の脱硝触媒とした。なお、この比較例3

の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 3 - B G 1”とした。

[0059] [比較例 4]

実施例 1 と同様の方法によって、バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、プロピレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：プロピレングリコールのモル比は 1 : 3 : 1 である。これにより得られた五酸化バナジウムを、比較例 2 の脱硝触媒とした。なお、この比較例 4 の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 3 - P G 1”とした。

[0060] [実施例 2]

バナジン酸アンモニウムにエチレングリコールのみを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：エチレングリコールのモル比は 1 : 1 である。これにより得られた五酸化バナジウムを、実施例 2 の脱硝触媒とした。なお、この実施例 2 の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 0 - E G 1”とした。

[0061] [比較例 5]

バナジン酸アンモニウムのみを焼成し、五酸化バナジウムとした後、エチレングリコールのみを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：エチレングリコールのモル比は 1 : 1 である。これにより得られた五酸化バナジウムを、比較例 5 の脱硝触媒とした。なお、この比較例 5 の脱硝触媒のサンプル名を、“V 1 o x 0 - E G 1”とした。

[0062] [実施例 3]

バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は 1 : 2 : 1 である。これにより得られた五酸化バナジウムを、実施例 3 の脱硝触媒とした。なお、この実施例 3 の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 o x 2 - E G 1”とした。

[0063] [比較例 6]

バナジン酸アンモニウムのみを焼成し、五酸化バナジウムとした後、シュウ酸及びエチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は1：1：1である。これにより得られた五酸化バナジウムを、比較例6の脱硝触媒とした。なお、この比較例6の脱硝触媒のサンプル名を、“V 1 0 × 1 - E G 1”とした。

[0064] [実施例 4]

バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は1：6：2である。これにより得られた五酸化バナジウムを、実施例4の脱硝触媒とした。なお、この実施例4の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 0 × 6 - E G 2”とした。

[0065] [実施例 5]

バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は1：9：3である。これにより得られた五酸化バナジウムを、実施例5の脱硝触媒とした。なお、この実施例5の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 0 × 9 - E G 3”とした。

[0066] [実施例 6]

バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得た。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は1：15：5である。これにより得られた五酸化バナジウムを、実施例6の脱硝触媒とした。なお、この実施例6の脱硝触媒のサンプル名を、“V a 1 0 × 1 5 - E G 5”とした。

[0067] [比較例 7]

バナジン酸アンモニウムにシュウ酸を加え合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成することにより五酸化バナジウムの脱硝触媒を得ると共に、五酸化バナジウム中にカーボンが残存するように合成した。ここで、バナジン酸アンモニウム：シュウ酸：エチレングリコールのモル比は1：1.8：1である。これにより得られた五酸化バナジウムを、比較例7の脱硝触媒とした。なお、この比較例7の脱硝触媒のサンプル名を、“*excess carbon*”とした。

[0068] <2 評価>

<2.1 BET比表面積測定>

(測定方法)

各触媒のBET比表面積の測定には、MicrotracBEL BELSORP-maxを用いた。Ar雰囲気下、200℃で2時間前処理をした後、196℃で測定した。

[0069] (測定結果)

[表1]

(表1) 五酸化バナジウム触媒の BET 比表面積		BET 比表面積
サンプル		/m ² g ⁻¹
比較例 1	(Valox3-0)	41.1
実施例 1	(Valox3-EG1)	24.9
比較例 2	(Valox3-TG1)	25.5
比較例 3	(Valox3-BG1)	26.0
比較例 4	(Valox3-PG1)	25.1
実施例 2	(Valox0-EG1)	15.3
比較例 5	(V1ox0-EG1)	15.2
実施例 3	(Valox2-EG1)	26.1
比較例 6	(V1ox1-EG1)	19.8
実施例 4	(Valox6-EG2)	19.2
実施例 5	(Valox9-EG3)	26.7
実施例 6	(Valox15-EG5)	29.6

[0070] 表1は、実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6のBET比表面積

を示す。特許文献2で開示される比較例1を除けば、実施例か比較例かでBET比表面積の値の傾向に大きな差異は見られなかった。

具体的には、実施例において最もBET比表面積が小さいのは、実施例2の $15.3 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ という値であり、最もBET比表面積が大きいのは、実施例6の $29.6 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ という値であった。一方、比較例において最もBET比表面積が小さいのは、比較例5の $15.2 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ という値であり、最もBET比表面積が大きいのは、比較例1以外では比較例3の $26.0 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ という値であった。

[0071] <2.2 NO転化率>

(測定方法1)

以下の表2の条件の下、反応温度 $100-200^\circ\text{C}$ で、固定床流通式触媒反応装置を用いて NH_3 -SCR反応を行った。触媒層を通過したガスのうち、NOをJasco FT-IR-4700で分析した。

[0072] [表2]

(表2) NH_3 -SCR 測定条件

触媒量	0.375mg
ガス流量	250mLmin ⁻¹ (NO: 250ppm, NH ₃ : 250ppm, O ₂ : 4vol%) (2000 ppm NO/Ar 31.3 mL min ⁻¹) (2000 ppm NH ₃ /Ar 31.3 mL min ⁻¹) (O ₂ 14 mL min ⁻¹) (Ar 177.4 mL min ⁻¹)
空間速度	40,000 mLh ⁻¹ g _{cat} ⁻¹

[0073] また、NO転化率を、下記の式(1)により算出した。なお、 NO_{in} は反応管入口のNO濃度、 NO_{out} は反応管出口のNO濃度である。

[数1]

$$\text{NO転化率} [\%] = \frac{\text{NO}_{in} - \text{NO}_{out}}{\text{NO}_{in}} \times 100 \quad (\text{式1})$$

[0074] (測定結果1)

表3に各五酸化バナジウム触媒の、水分が共存しない場合と水分の共存下の場合との双方のNO転化率を示す。図1Aは、この表3をグラフ化したものである。

[表3]

(表3) 五酸化バナジウム触媒のNO転化率

サンプル	NO転化率/%	
	without H ₂ O	with H ₂ O
比較例1 (Valox3-0)	75.5	32.0
実施例1 (Valox3-EG1)	79.2	50.6
比較例2 (Valox3-TG1)	72.7	30.2
比較例3 (Valox3-BG1)	63.9	23.1
比較例4 (Valox3-PG1)	51.6	20.9
実施例2 (Valox0-EG1)	61.3	28.1
比較例5 (V1ox0-EG1)	35.5	5.2
実施例3 (Valox2-EG1)	84.3	51.5
比較例6 (V1ox1-EG1)	39.2	5.6
実施例4 (Valox6-EG2)	64.2	34.7
実施例5 (Valox9-EG3)	87.8	48.6
実施例6 (Valox15-EG5)	100	60.1
比較例7 (excess carbon)	34.9	4.9

[0075] 水分が共存しない場合と水分の共存下の場合との双方で、実施例の脱硝触媒は、概ね、比較例の脱硝触媒よりも高いNO転化率を示した。とりわけ、バナジン酸アンモニウムに対しエチレングリコールを前駆体として添加し焼成した脱硝触媒が高いNO転化率を示した。中でも、実施例6 (Valox15-EG5) は、最も高いNO転化率を示した。

[0076] (測定方法2)

上記の表2の条件の下、実施例1 (Valox3-EG1) の触媒を用いて、40℃から300℃までの間の複数の反応温度において、測定方法1と同様の方法でNH₃-SCR反応を行った。

[0077] (測定結果2)

図1Bは、実施例1 (Valox3-EG1) の、反応温度の変化に伴う、水分が共存しない場合と水分の共存下の場合との双方のNO転化率の変化

を示す。

[0078] 図1Bのグラフから明らかなように、反応温度が200℃を下回るとNO転化率が減少するものの、例えば、略80℃の反応温度において、水分が共存しない場合のNO転化率が略25%を示す。これにより、本発明の実施例に係る脱硝触媒が、略80℃での脱硝においても、ある程度有用であることが示された。

[0079] <2.3 反応速度>

表3に記載のNO転化率、表1に記載の各触媒の比表面積等を以下の式(2)に適用することにより、NOの反応速度を算出した。

$$\text{反応速度} [\text{mol}_{\text{NO}} \text{m}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}] = \text{転化率} [\%] \times \text{NO濃度} (250 \text{ ppm}) \times \text{流速} (250 \text{ mL} / \text{min}) / 60 / 22400 [\text{mL} / \text{mol}] / \text{触媒量} (0.375 \text{ g}) / \text{各触媒の比表面積} [\text{m}^2 / \text{g}] \quad \text{式(2)}$$

なお、式(2)において、「60」とは、minをsecに換算するための数値である。

[0080] 図2は、水分が共存しない場合と水分の共存下の場合との双方における各触媒の反応速度を示すグラフである。

[0081] 水分が共存しない場合と水分の共存下の場合との双方で、実施例の脱硝触媒は、概ね、比較例の脱硝触媒よりも高い反応速度を示した。とりわけ、バナジン酸アンモニウムに対しエチレングリコールを前駆体として添加し焼成した脱硝触媒が高いNO転化率を示した。これらの触媒の比表面積当たりの反応速度がほぼ近い値であることから、前駆体量は比表面積の増減に寄与することが推測される。

また、比表面積当たりの反応速度(活性)については、実施例と比較例との双方を含め、比較例1よりも軒並み高い値となった。

[0082] <2.4 炭素含有量>

(測定方法)

各五酸化バナジウム触媒の炭素含有量の測定の際は、C（炭素）、H（水素）、N（窒素）の元素分析によって炭素含有量を定量した。より詳細には、エグゼターアナリティカル社製CE-440F内部の高温の反応管内で、各脱硝触媒を完全燃焼・分解し、主構成元素であるC、H、NをCO₂、H₂O、N₂に変換した後、これらの三成分を三つの熱伝導度検出器で順次定量し、構成元素中のC、H、Nの含有量を測定した。

[0083] (測定結果)

表4は、各五酸化バナジウム触媒の炭素含有量を示す。

[表4]

(表4) 五酸化バナジウム触媒の炭素含有量

サンプル	炭素含有量 /wt%
比較例1 (Va1ox3-0)	0.025
実施例1 (Va1ox3-EG1)	0.17
比較例2 (Va1ox3-TG1)	0.16
比較例3 (Va1ox3-BG1)	0.07
比較例4 (Va1ox3-PG1)	0.11
実施例2 (Va1ox0-EG1)	0.14
比較例5 (V1ox0-EG1)	0.01
実施例3 (Va1ox2-EG1)	0.07
比較例6 (V1ox1-EG1)	0.04
実施例4 (Va1ox6-EG2)	0.12
実施例5 (Va1ox9-EG3)	0.17
実施例6 (Va1ox15-EG5)	0.16
実施例7 (excess carbon)	3.21

[0084] 表4の数値より、実施例の五酸化バナジウム触媒に含まれる炭素含有量は、0.05wt%以上であると定量することが可能である。

[0085] (炭素含有量と反応活性との関係)

図3Aは、表4に記載の各触媒の炭素含有量を横軸に、図1に記載の各触媒のNO転化率を縦軸にプロットしたグラフである。比較例1 (Va1ox3-0) よりもNO転化率の高い実施例1 (Va1ox3-EG1)、実施例2 (Va1ox0-EG1)、実施例5 (Va1ox9-EG3)、実施例6 (Va1ox15-EG5) は、炭素含有率が0.05wt%を超えて

いることが示された。

[0086] 図3Bは、表4に記載の各触媒の炭素含有量を横軸に、図2に記載の各触媒の比表面積当たり反応速度を縦軸にプロットしたグラフである。とりわけ水分が共存しない場合においては、炭素含有量に拘わらず、比較例1 (Valox3-0) よりも比表面積当たり反応速度が、概ね高くなることが示された。

[0087] <2.5 紫外-可視吸収スペクトル>

(測定方法)

各五酸化バナジウム触媒の紫外-可視吸収スペクトルを測定した。図4は、測定の結果得られた、各触媒のスペクトル曲線を示す。更に図4において、各スペクトル曲線の変曲点から接線を引き、横軸との交点を求めることで吸収端波長を算出した。より詳細には、硫酸バリウムの白板を備えたサンプルホルダーに、各五酸化バナジウム触媒のサンプルを充填し、拡散反射法によって各紫外-可視吸収スペクトルを測定した。測定機器としては、島津製UV-3100PC紫外可視吸光光度計を用いた。

[0088] (測定結果)

表5は、各五酸化バナジウム触媒の吸収短波長を示す。

[表5]

(表5) 五酸化バナジウム触媒の吸収端波長

サンプル	吸収端波長 /nm
比較例1 (Valox3-0)	537.4
実施例1 (Valox3-EG1)	547.7
比較例2 (Valox3-TG1)	551.8
比較例3 (Valox3-BG1)	560.9
比較例4 (Valox3-PG1)	561.0
実施例2 (Valox0-EG1)	567.4
比較例5 (V1ox0-EG1)	587.3
実施例3 (Valox2-EG1)	548.2
比較例6 (V1ox1-EG1)	580.1
実施例4 (Valox6-EG2)	545.2
実施例5 (Valox9-EG3)	535.9
実施例6 (Valox15-EG5)	534.5

[0089] 表5より、各五酸化バナジウムによって吸収端波長の値が異なるため、電子的な構造が触媒によって異なることが推測される。

また、実施例において最も高い吸収端波長は、実施例2（V a 1 o x 0 - E G 1）の567.4 nmである。一方、比較例において最も高い吸収端波長は、比較例5（V 1 o x 0 - E G 1）の587.3 nmである。

[0090] （吸収端波長と反応活性との関係）

図5 Aは、表5に記載の各触媒の吸収端波長を横軸に、図1に記載の各触媒のNO転化率を縦軸にプロットしたグラフである。吸収端波長がブルーシフトするに伴い、すなわち結晶状態が崩れるに従い、NO転化率が高まる傾向が示された。

[0091] 図5 Bは、表5に記載の各触媒の吸収端波長を横軸に、図2に記載の各触媒の比表面積当たり反応速度を縦軸にプロットしたグラフである。吸収端波長がブルーシフトするに伴い、すなわち結晶状態が崩れるに従い、比表面積当たり反応速度が高まる傾向が示された。

[0092] （吸収端波長とBET比表面積との関係）

図6は、表5に記載の各触媒の吸収端波長を横軸に、表1に記載の各触媒のBET比表面積を縦軸にプロットしたグラフである。比較例1（V a 1 o x 3 - 0）を除けば、吸収端波長が変化しても、BET比表面積に大きな違いは見られなかった。

[0093] <2.6 赤外吸収スペクトル>

（測定方法）

各五酸化バナジウム触媒の赤外吸収スペクトルを測定した。図7 A～図7 Cは、高波数領域（官能基領域：1150-4000 cm⁻¹）の赤外吸収スペクトルを測定した結果得られた、各触媒のスペクトル曲線を示す。また、図8 A～図8 Cは、低波数領域（指紋領域：1150-400 cm⁻¹）の赤外吸収スペクトルを測定した結果得られた、各触媒のスペクトル曲線を示す。なお、測定の際には、1 mgの各五酸化バナジウム触媒のサンプルと、10 mgの臭化カリウムとを混合し、錠剤成型機によって加圧することにより

成型した。更に、TGS検出器を用いて透過法によって赤外吸収スペクトルを測定した。測定機器としては、日本分光製FT/IR-6100赤外分光装置を用いた。

[0094] (測定結果)

図7A～図7Cに示すように、五酸化バナジウム触媒を製造する過程でグリコールを転化したものは、高波数領域中、矢印で示す領域内にピークが発生し、とりわけNO転化率の高い触媒では、 2340 cm^{-1} 及び 2220 cm^{-1} のピークが出現している。これらのピークは、欠陥サイトに吸着しているCO及びCO₂であると推察される。

[0095] 図9は、五酸化バナジウムの結晶構造を示す。五酸化バナジウムの結晶構造中には、稜共有 $3\text{ V}-\text{O}_c$ (図9中の(a))と、架橋 $\text{V}-\text{O}_B-\text{V}$ (図9中の(b))が存在する。結晶構造中において、稜共有 $3\text{ V}-\text{O}_c$ が少なく、架橋 $\text{V}-\text{O}_B-\text{V}$ が多いと、NOの吸着がしやすくなり、活性が増加する。

[0096] 図8A～図8Cに示すように、低波数領域の赤外吸収スペクトルにおいて、架橋 $\text{V}-\text{O}_B-\text{V}$ 変角振動に由来する波数 $462\sim 494\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度P1に対する、稜共有 $3\text{ V}-\text{O}_c$ 伸縮振動に由来する波数 $494\sim 549\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度P2の比(P1/P2)は、触媒に応じて変化する。このことから、触媒毎の酸化バナジウムの構造の違いを反映していることが示唆される。とりわけ、この「P1/P2」は、酸素欠陥が発生する欠陥サイトがどれくらい生じているかに対応する。

[0097] 図8A～図8Cの赤外吸収スペクトルをノーマライズし、ピーク強度P1に対するピーク強度P2の比として、架橋 $\text{V}-\text{O}_B-\text{V}$ の透過率に対する稜共有 $3\text{ V}-\text{O}_c$ の透過率の比を算出する。

[0098]

[表6]

(表6) ピーク強度の比率

サンプル	P2		P1		P1/P2
	波数	透過率 / %	波数	透過率 / %	
比較例 1 (Valox3-0)	518.0	48.40	478.0	48.25	0.997
実施例 1 (Valox3-EG1)	509.0	45.79	478.0	40.33	0.881
比較例 2 (Valox3-TG1)	521.0	46.71	481.0	44.74	0.958
比較例 3 (Valox3-BG1)	504.0	41.55	475.0	42.14	1.014
比較例 4 (Valox3-PG1)	514.0	42.05	486.0	41.58	0.989
実施例 2 (Valox0-EG1)	519.0	42.89	477.0	38.57	0.899
比較例 5 (V1ox0-EG1)	508.2	41.49	471.5	41.11	0.991
実施例 3 (V1ox1-EG1)	503.0	45.01	476.0	40.55	0.901
比較例 6 (V1ox1-EG1)	516.0	39.79	480.0	40.94	1.029
実施例 4 (Valox6-EG2)	518.0	41.79	471.0	37.11	0.888
実施例 5 (Valox9-EG3)	524.0	43.55	476.0	39.30	0.902
実施例 6 (Valox15-EG5)	515.0	42.90	471.0	37.34	0.870

表6は、実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6における上記の透過率比を示す。図8A～図8Cにおけるピークが下に凸となるほど、表6に示される透過率の値が小さくなる。例えば、架橋V-O_B-Vに帰属される低波数側P1(462～494 cm⁻¹)のピークが下に飛び出るほど、そのピークの透過率が小さくなる。

表6より、本発明の実施例におけるピーク強度P1に対するピーク強度P2の比(P1/P2)は、0.98以下と規定できる。

[0099] (赤外吸収スペクトルと触媒活性との関係)

図10Aは、この透過率の比を横軸に、図1に記載の各触媒のNO転化率を縦軸にプロットしたグラフである。透過率の比の減少と共に、NO転化率が上昇することが示される。このことから、稜共有3V-O_Cの割合が小さいほど活性が向上することが示唆される。

[0100] 図10Bは、上記の透過率を横軸に、図2に記載の各触媒の比表面積当たり反応速度を縦軸にプロットしたグラフである。透過率比の減少と共に、比表面積当たり反応速度が上昇することが示される。このことから、稜共有3V-O_Cの割合が小さいほど活性が向上することが示唆される。

[0101] 双方のグラフより、本発明の実施例の透過率比は0.98以下と定量出来る。

なお、上記の透過率比は、欠陥サイトの指標となる。

[0102] <2.7 TEM像>

図11A及び図11Bは、比較例1 (Va1ox3-0) のTEM像を示す。なお、図11Aは倍率14万倍のTEM像であり、図11Bは倍率140万倍のTEM像である。

一方、図11C及び図11Dは、実施例1 (Va1ox3-EG1) のTEM像を示す。なお、図11Cは倍率14万倍のTEM像であり、図11Dは倍率140万倍のTEM像である。

[0103] これらの画像から分かるように、エチレングリコールの添加の有無でモルフロジーに変化はない。

[0104] <2.8 X線光電子スペクトル (XPS) 測定>

(測定方法)

比較例1 (Va1ox3-0)、実施例1 (Va1ox3-EG1)、比較例2 (Va1ox3-TG1)、比較例3 (Va1ox3-BG1)、比較例4 (Va1ox3-PG1) につき、電子状態について分析するため、X線光電子スペクトル (XPS) を測定した。より詳細には、各実施例及び比較例の触媒の粉末試料を、カーボンテープを用いてサンプルホルダーに固定し、X線光電子スペクトルを測定した。測定装置としては、日本電子製JPS-9010MX光電子分光計を用いた。

[0105] (測定結果)

図12は、V2p、O1s、C1s領域におけるXPSスペクトルを示す。触媒毎に明確な電子状態の変化は確認されなかった。

[0106] <2.9 水吸着量>

(測定方法)

実施例1～実施例6、及び比較例1～比較例6につき、吸着等温線を求めた。すなわち一定温度下で各触媒に吸着する水の平衡吸着量を、相対圧を変

化させながら測定した。具体的には、各実施例及び各比較例の触媒の粉末をサンプルホルダーに封入し、BELCAT製Bel sorp・maxkを用いて測定を行った。なお、ここで「相対圧」とは、飽和蒸気圧に対する吸着平衡圧の比を意味し、0～1の値となる。

[0107] (測定結果)

図13は、各触媒の水の吸着等温線を示す。図14は、相対圧 p/p_0 が0.2, 0.5, 0.8それぞれにおける各触媒の水の吸着量を示す。

[0108] 図13及び図14の双方において、水の吸着量と合成方法との間での相関は示されなかった。

[0109] (水吸着量と触媒活性との関係)

図15Aは、相対圧 $p/p_0=0.8$ における各触媒の水吸着量を横軸に、図1に記載の各触媒のNO転化率を縦軸にプロットしたグラフである。水吸着量とNO転化率との間に相関は見られなかった。

[0110] 図15Bは、相対圧 $p/p_0=0.8$ における各触媒の水吸着量を横軸に、図2に記載の各触媒の比表面積当たり反応速度を縦軸にプロットしたグラフである。水吸着量と比表面積当たり反応速度との間に相関は見られなかった。

[0111] <2.10 ラマンスペクトル>

(測定方法)

各五酸化バナジウム触媒の結晶構造について分析するため、ラマン分光法によりラマンスペクトルを測定した。

[0112] (測定結果)

図16は、各触媒のラマンスペクトルを示す。図16からは各触媒の結晶構造に由来するピークを確認することが出来る。一方で、欠陥モード等に由来するピークは出現しなかった。

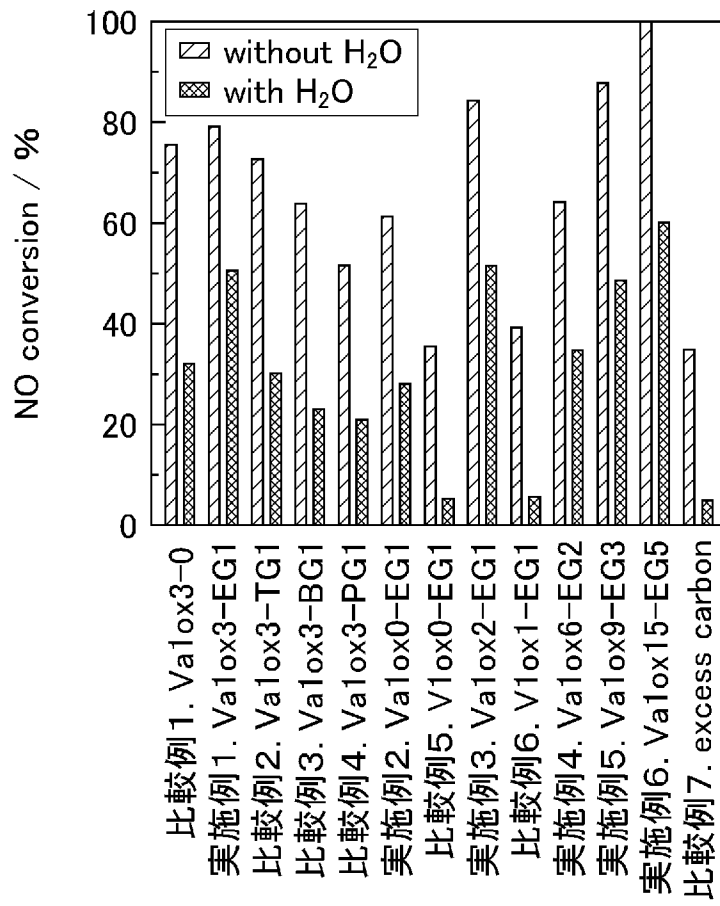
[0113] 以上のように、酸化バナジウムを五酸化バナジウム換算で43wt%以上含む脱硝触媒であって、炭素含有量が0.05wt%以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する本発明の脱硝触媒を用いた、ア

ンモニアを還元剤とする選択的触媒還元反応においては、270℃以下の低温での脱硝効率が低い。

請求の範囲

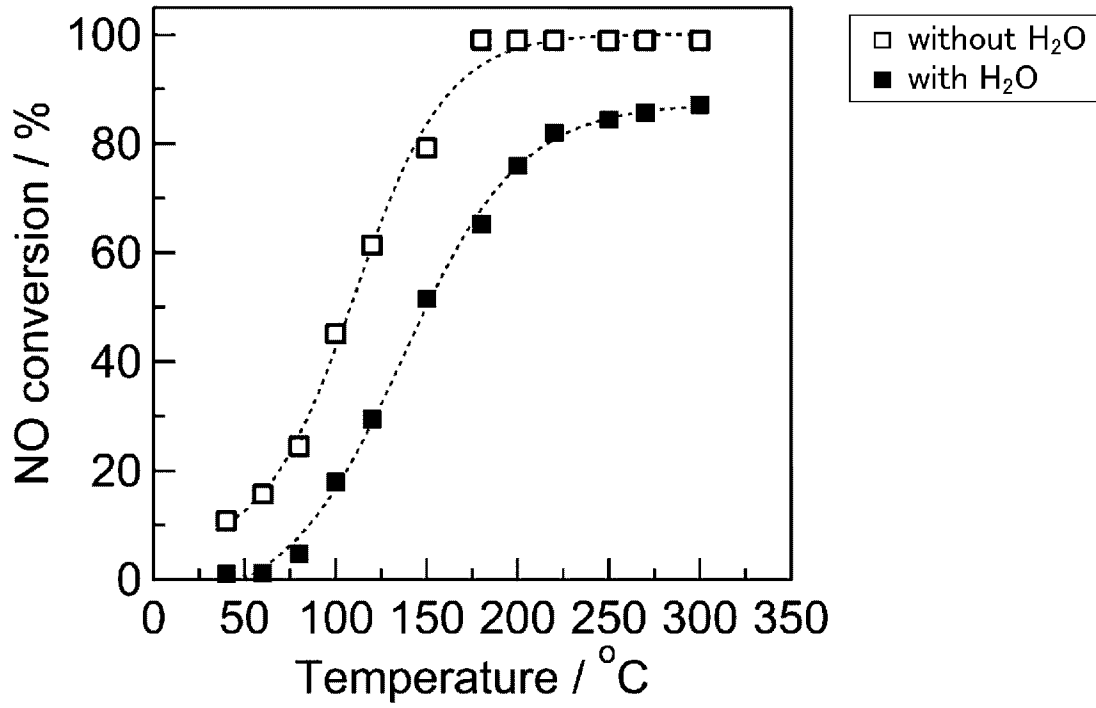
- [請求項1] 酸化バナジウムを含む脱硝触媒であって、炭素含有量が0.05 wt %以上であり、結晶構造中に酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有する脱硝触媒。
- [請求項2] 前記酸素欠陥が発生する欠陥サイトを有するとは、
前記脱硝触媒の赤外透過スペクトルにおける、
架橋V-O_B-V変角振動に由来する波数462~494 cm⁻¹のピーク強度P1に対する、稜共有3V-O_C伸縮振動に由来する波数494~549 cm⁻¹のピーク強度P2の比(P1/P2)が0.98以下である、請求項1に記載の脱硝触媒。
- [請求項3] 270℃以下での脱硝に用いられる請求項1又は2に記載の脱硝触媒。
- [請求項4] 吸収端波長が575 nm以下である、請求項1~3のいずれか1項に記載の脱硝触媒。
- [請求項5] BET比表面積が15.3 m² g⁻¹以上である、請求項1~4のいずれか1項に記載の脱硝触媒。
- [請求項6] バナジン酸アンモニウムとシュウ酸を混合し、合成した前駆体錯体に対し、エチレングリコールを添加し焼成する工程を備える、請求項1~5のいずれか1項に記載の脱硝触媒の製造方法。
- [請求項7] 前記バナジン酸アンモニウムに対する前記シュウ酸のモル比が2以上である、請求項6に記載の脱硝触媒の製造方法。

[図1A]

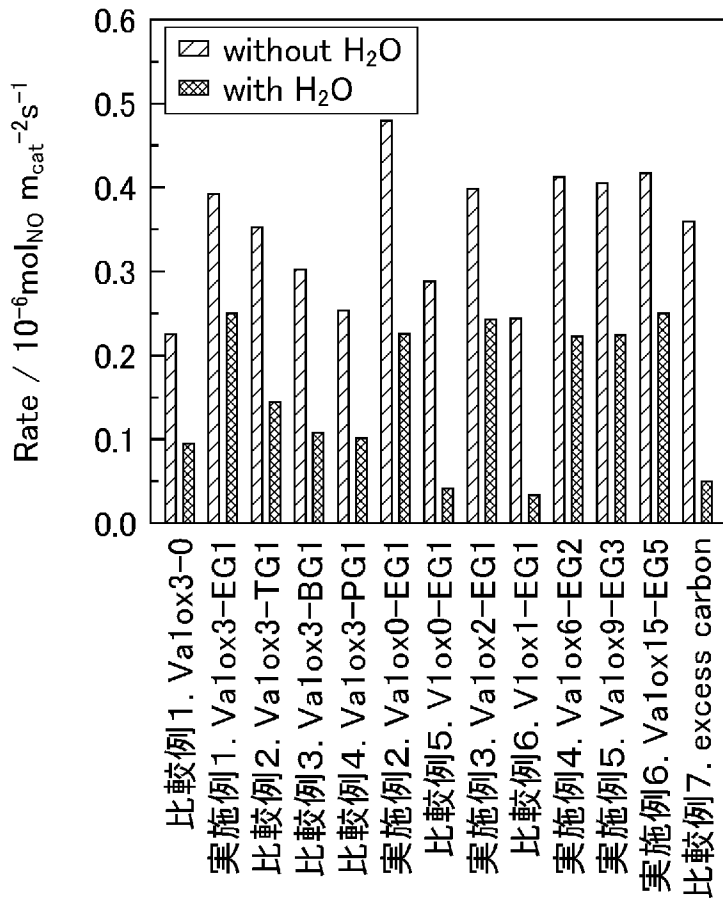


[図1B]

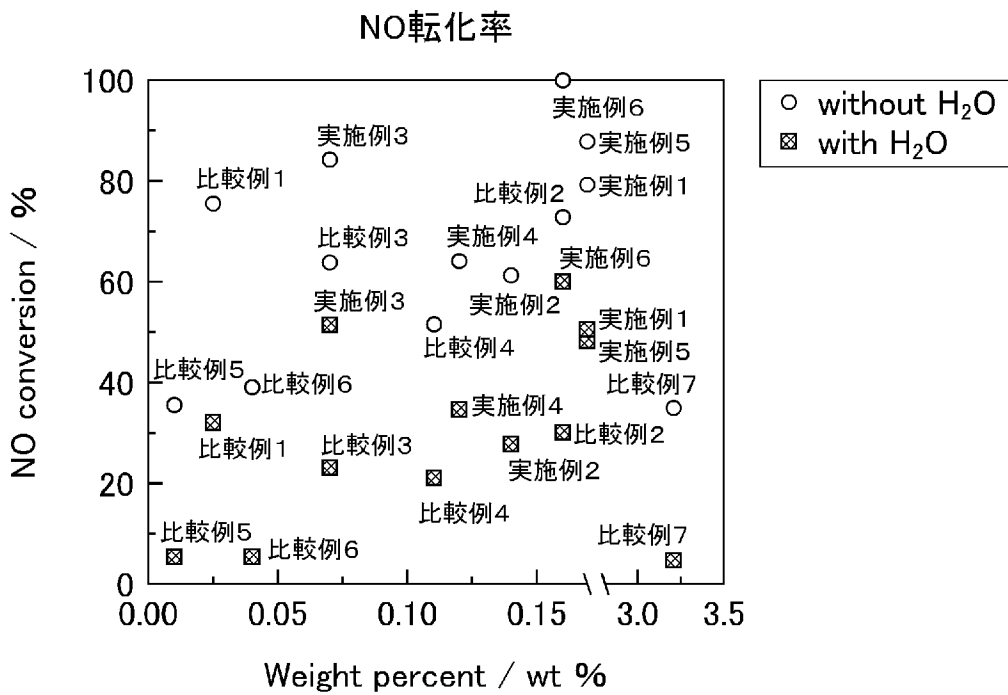
NO転化率の温度依存性



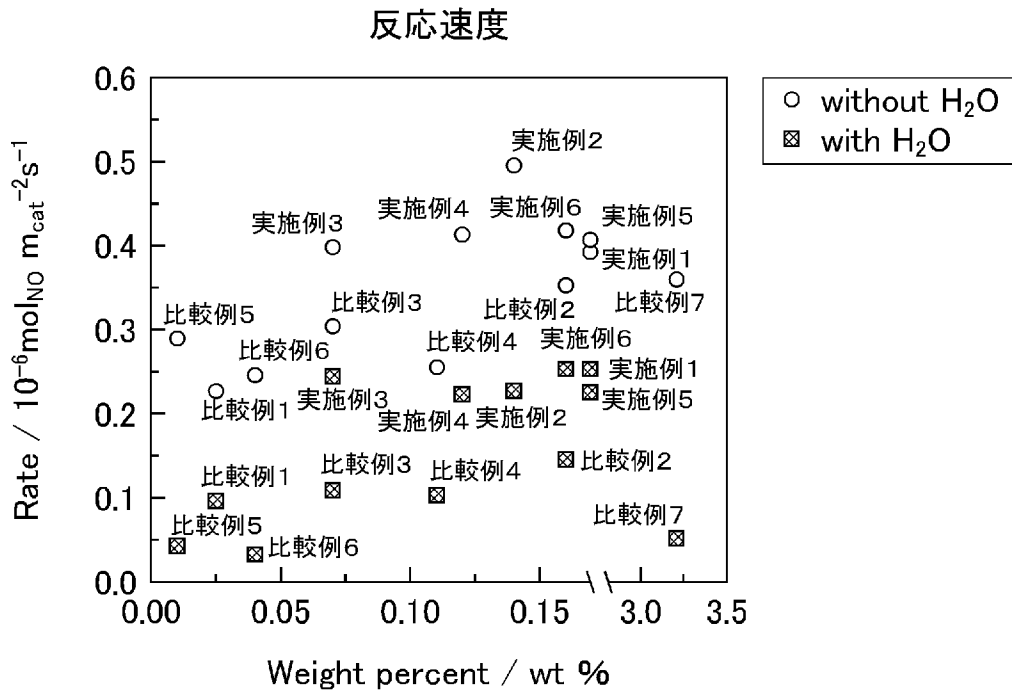
[図2]



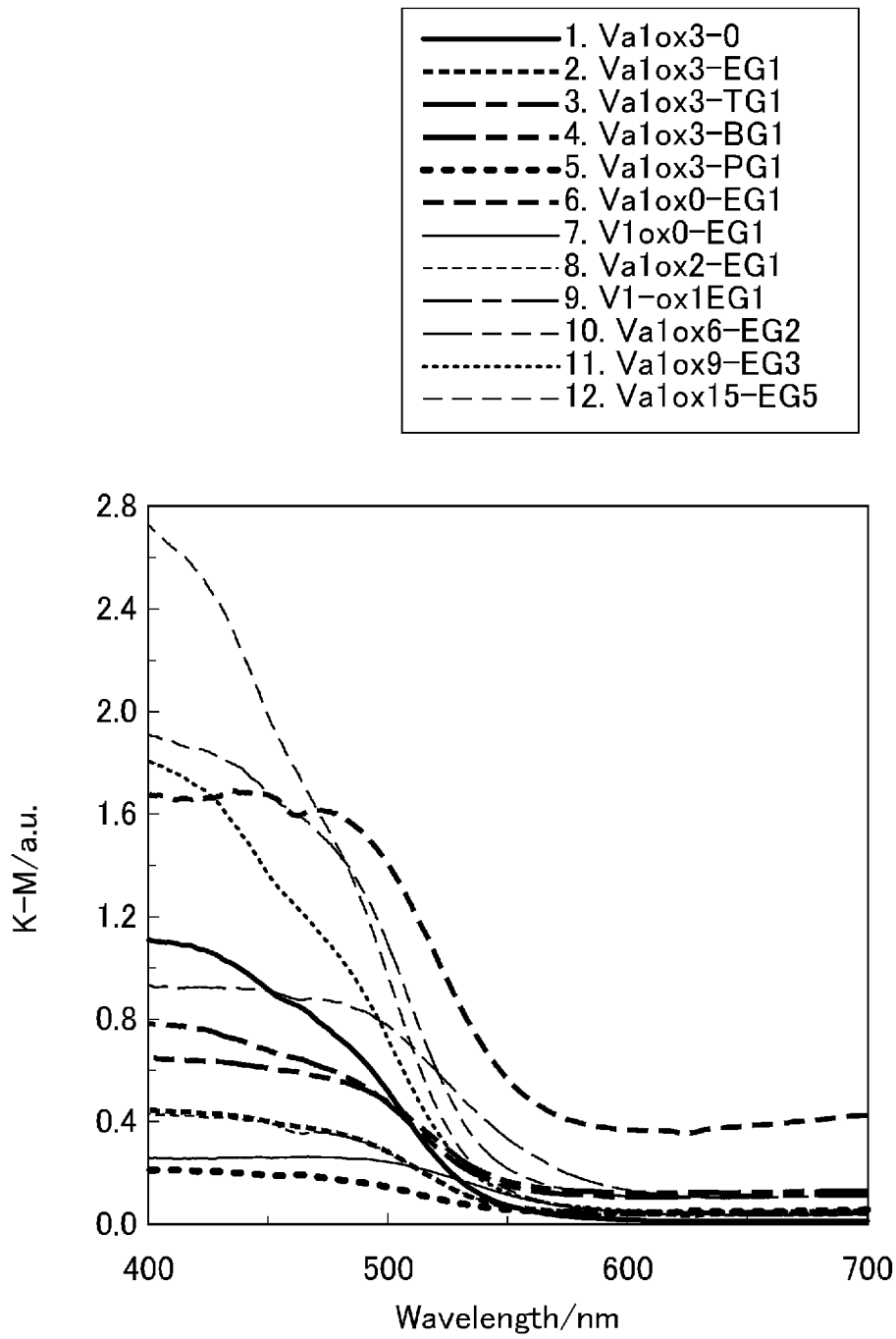
[図3A]



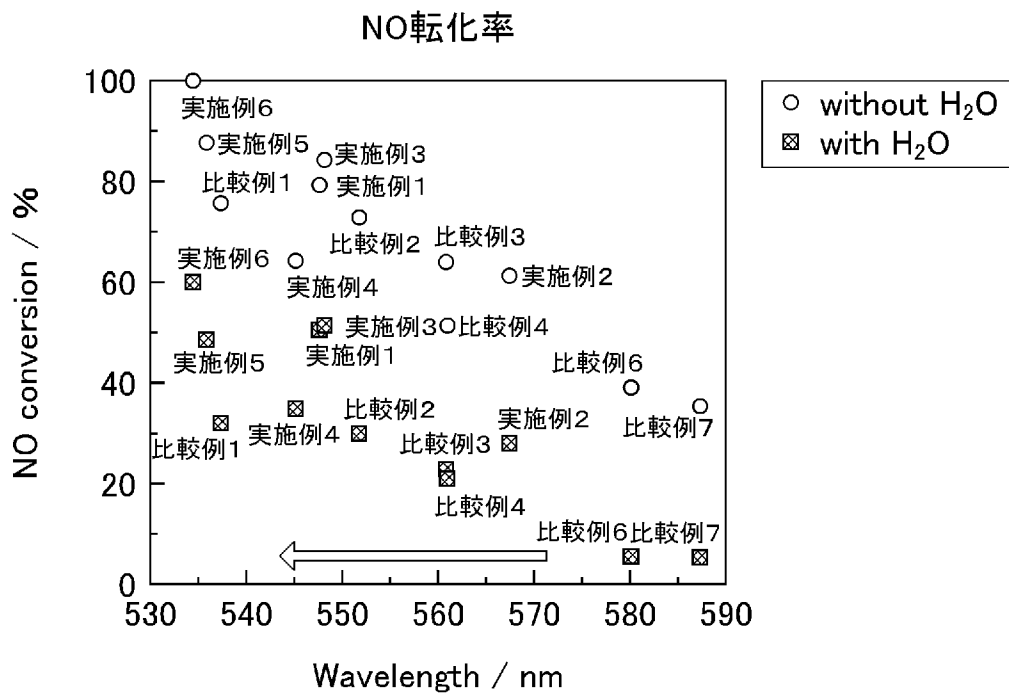
[図3B]



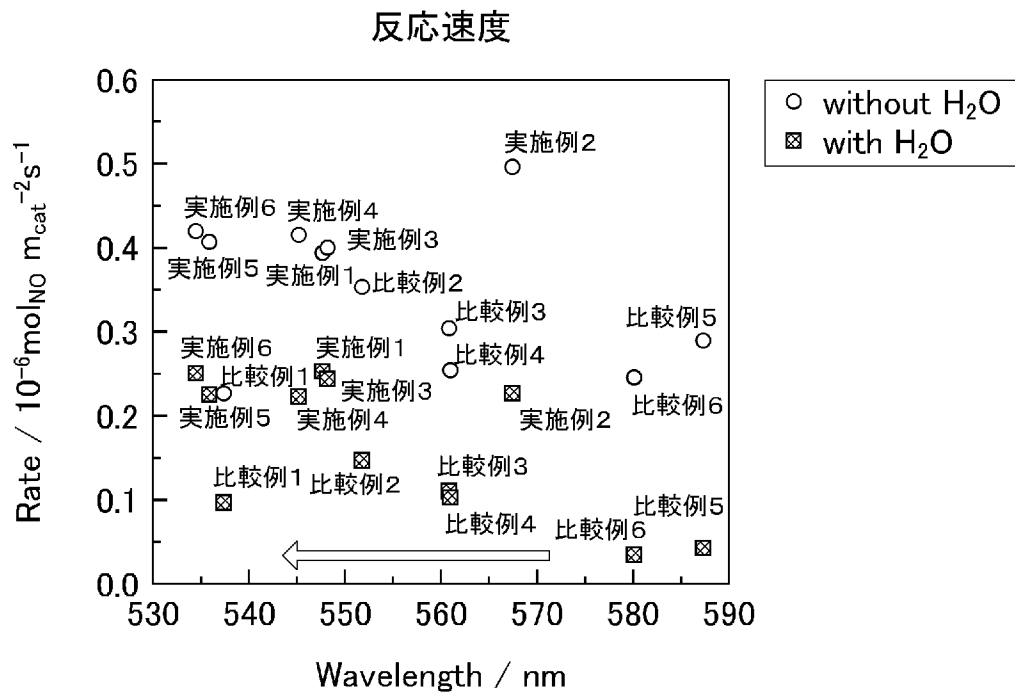
[図4]



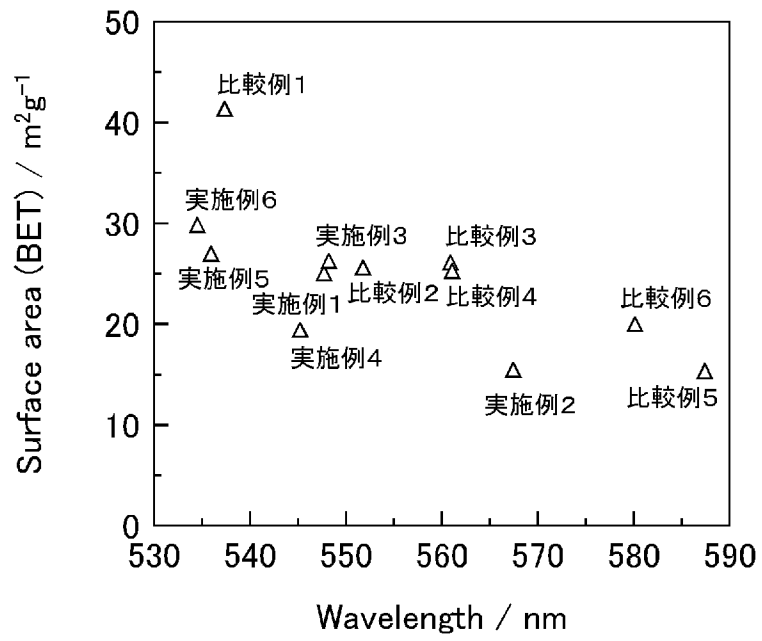
[図5A]



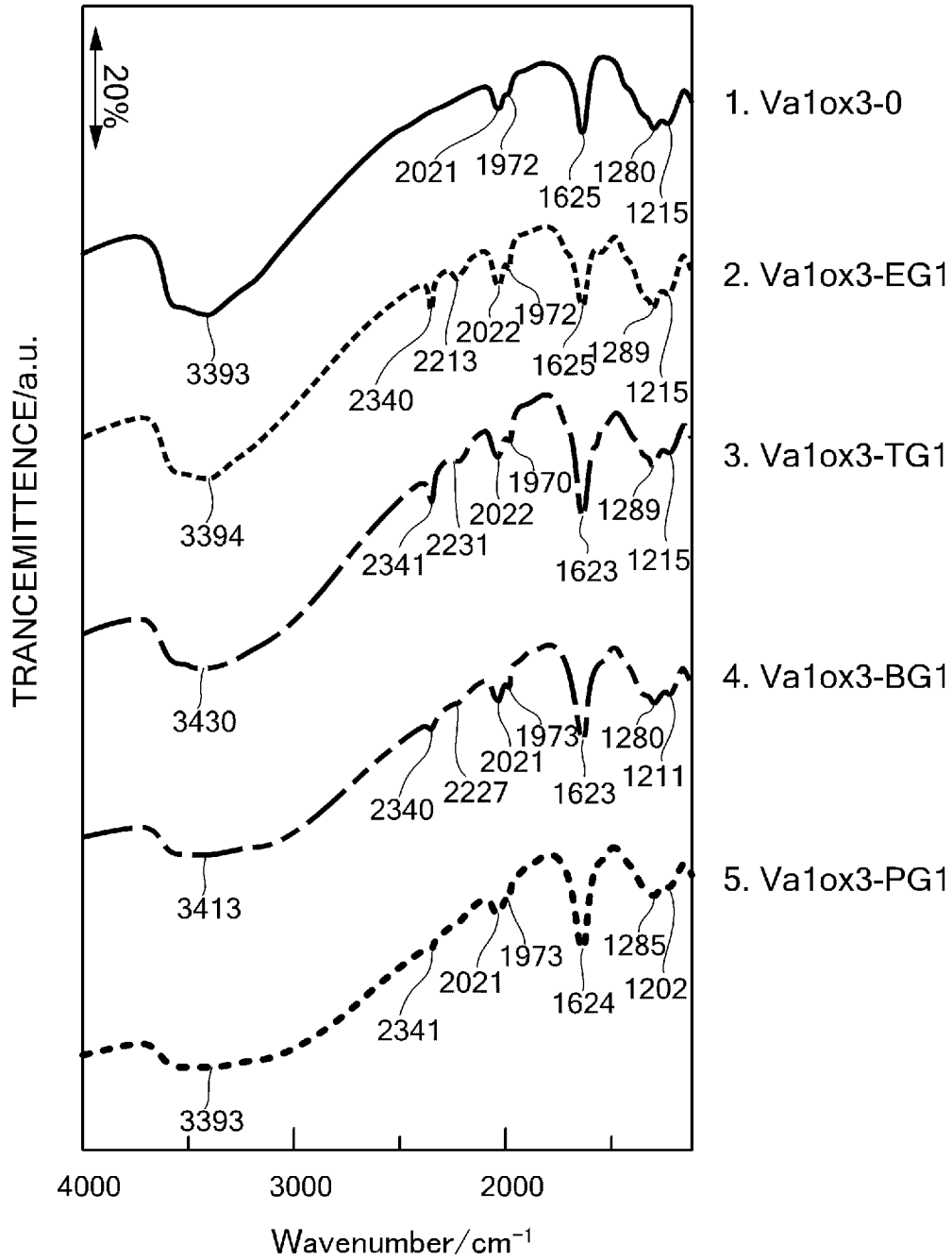
[図5B]



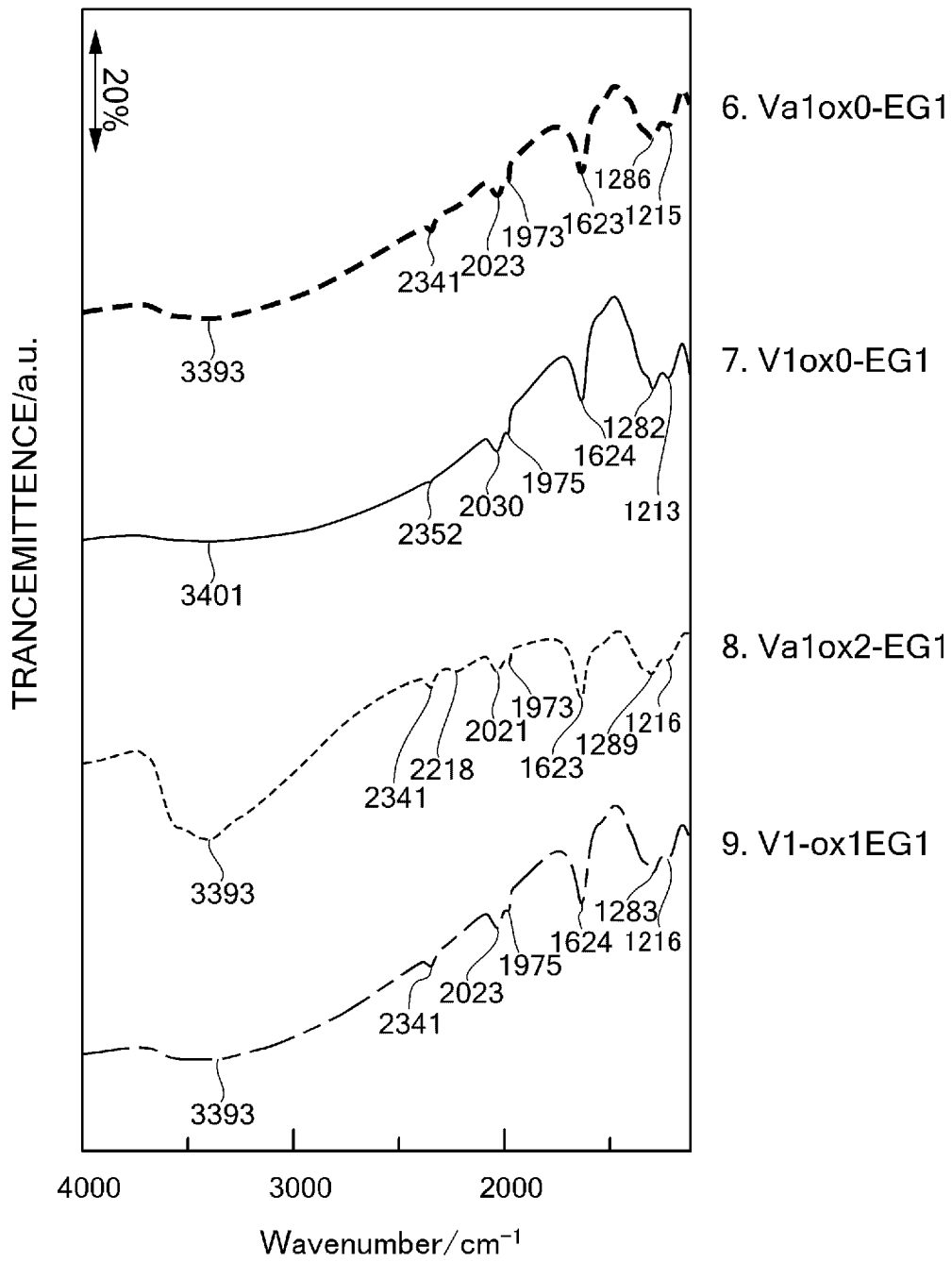
[図6]



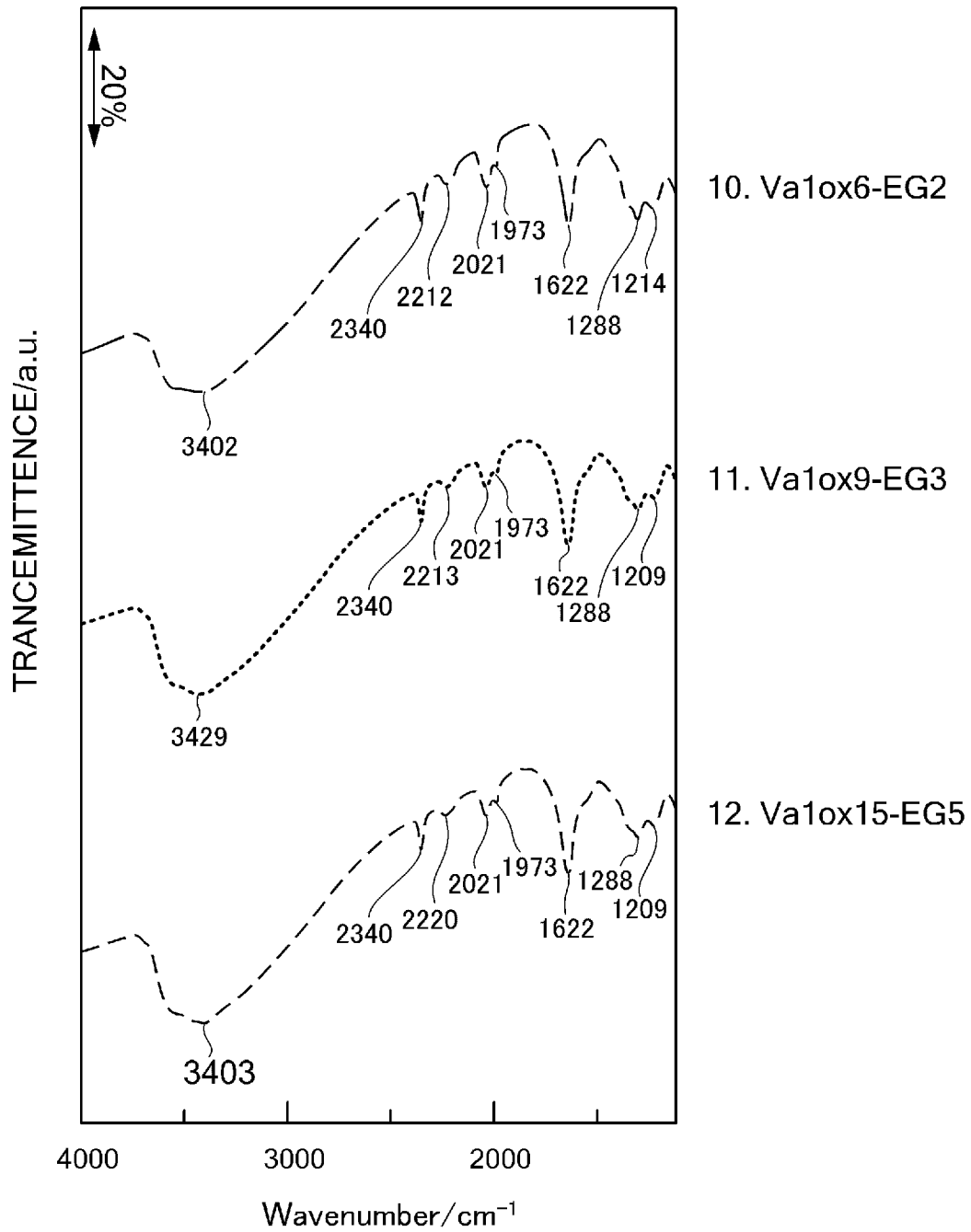
[7A]



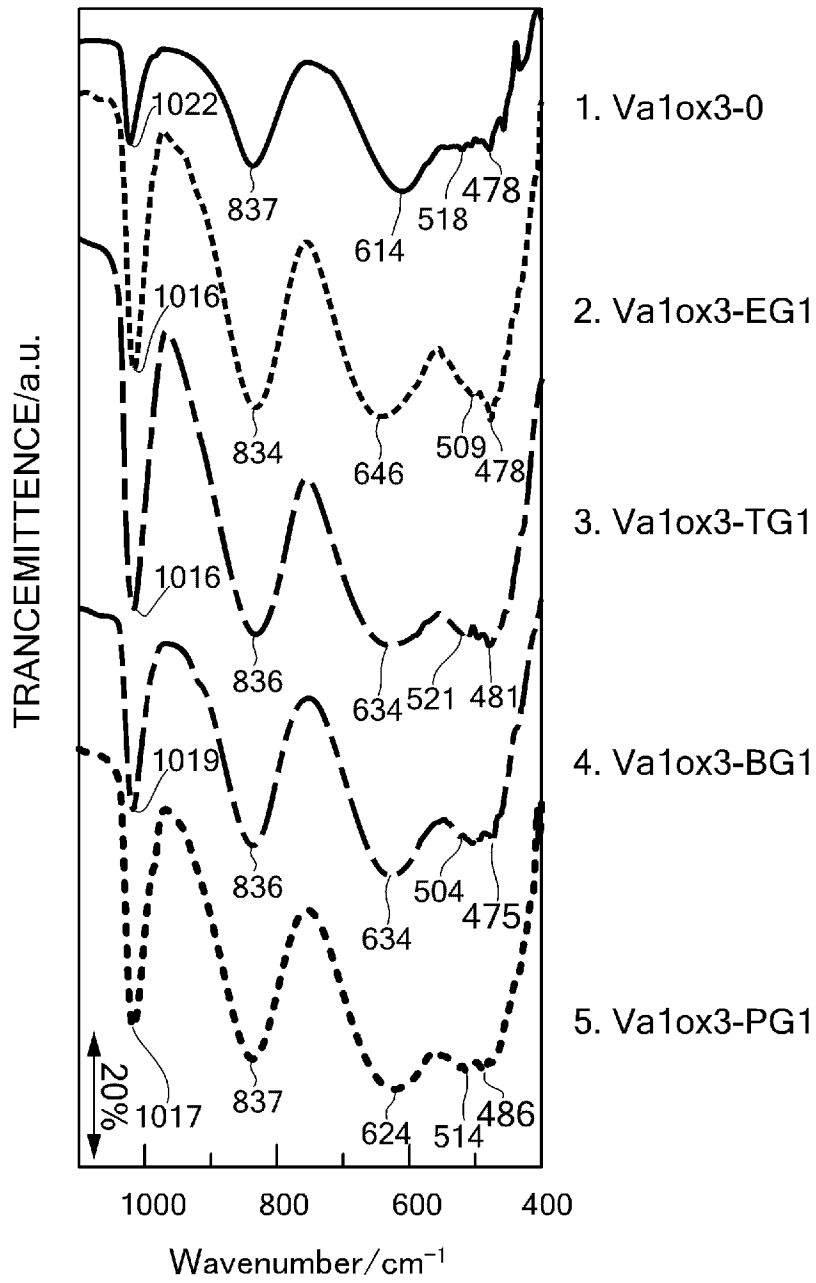
[7B]



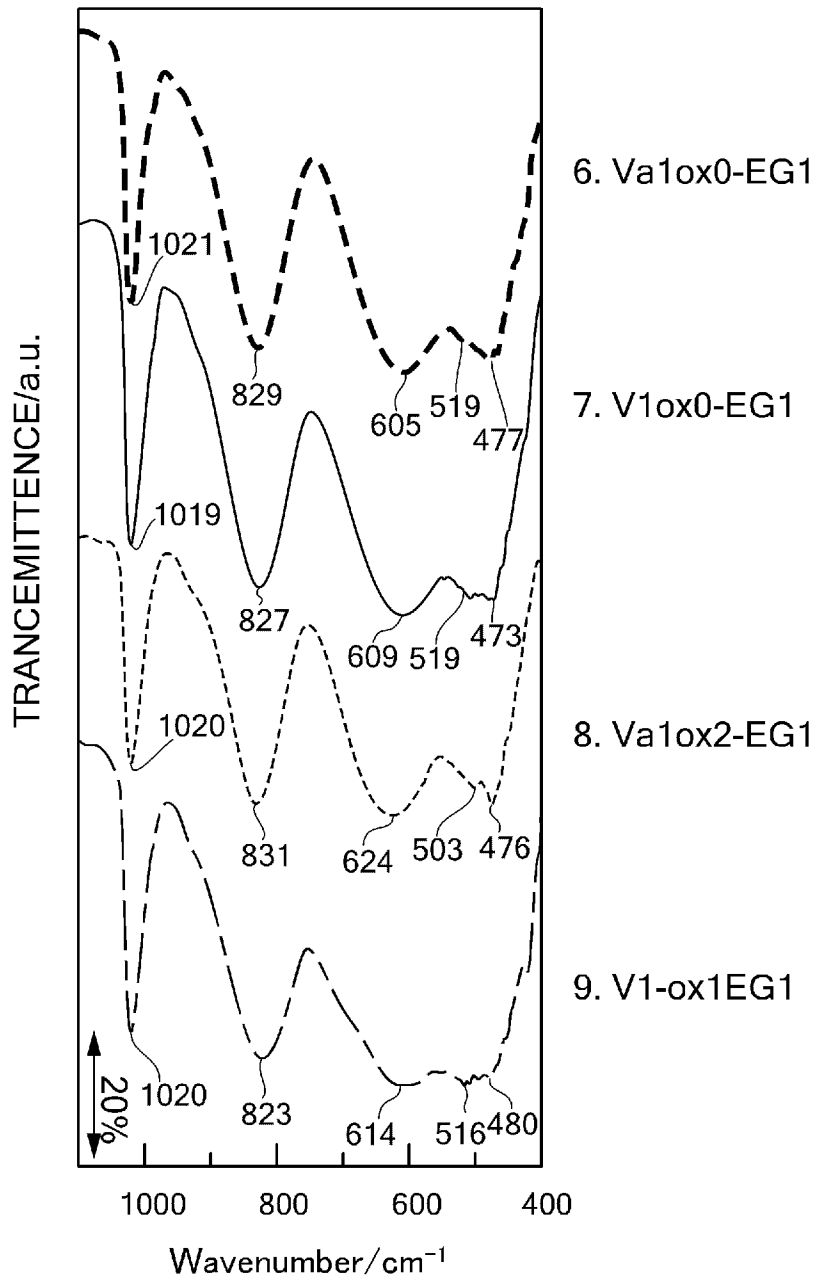
[7C]



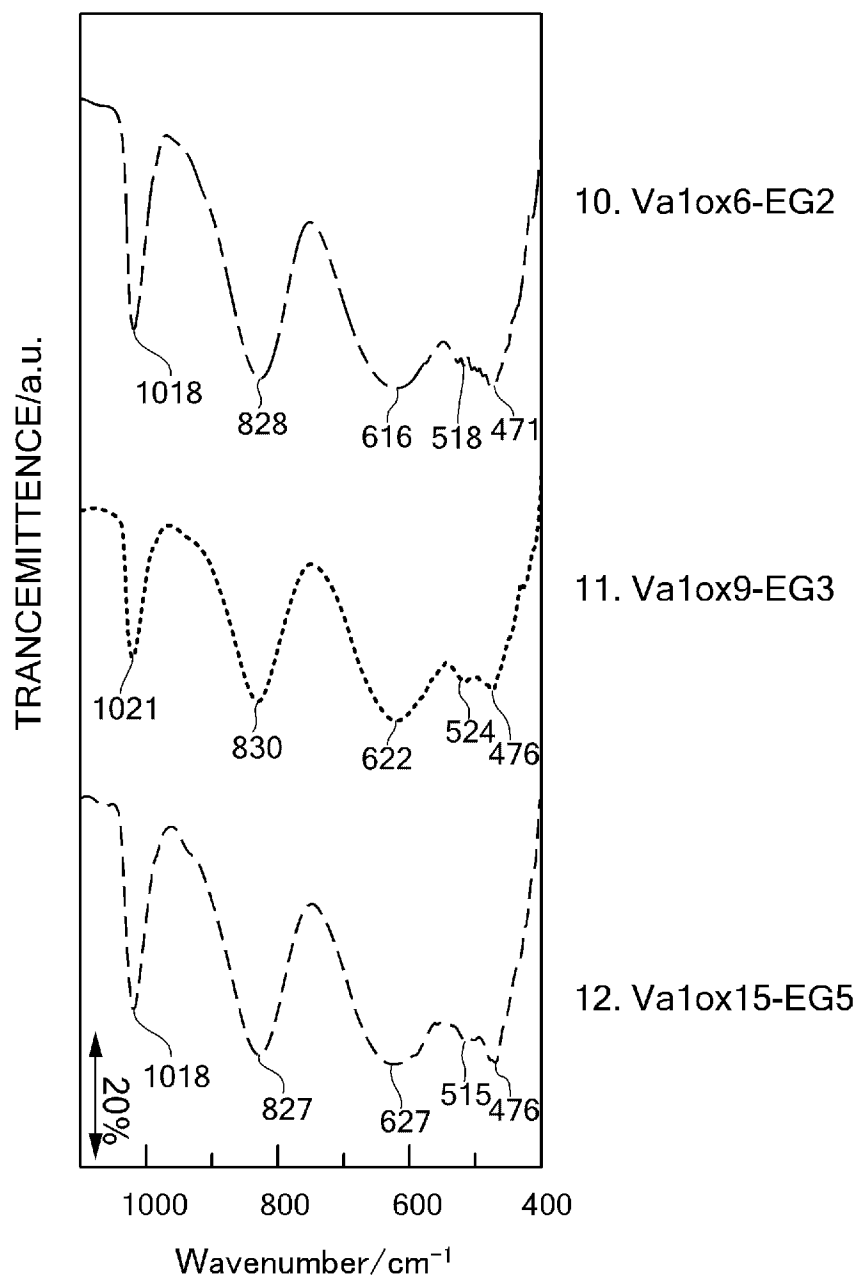
[8A]



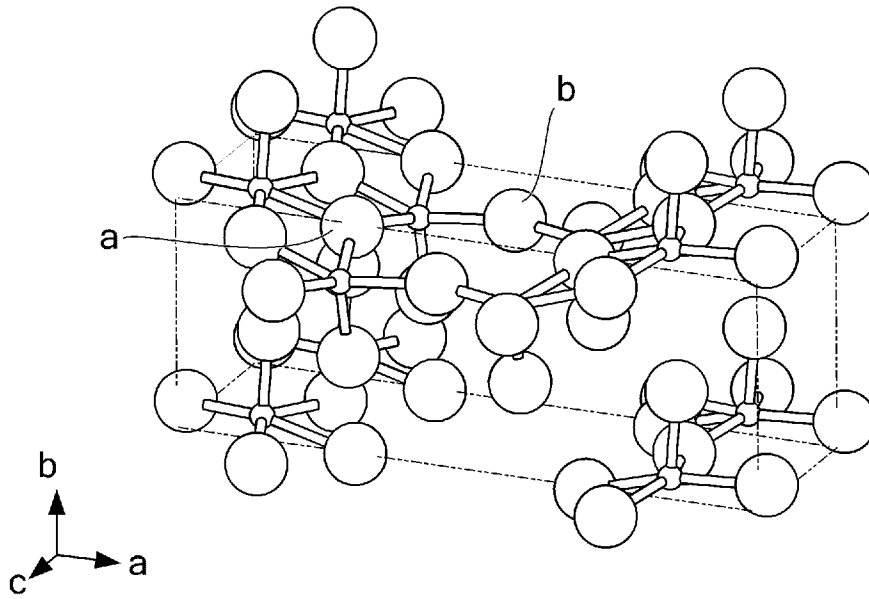
[8B]



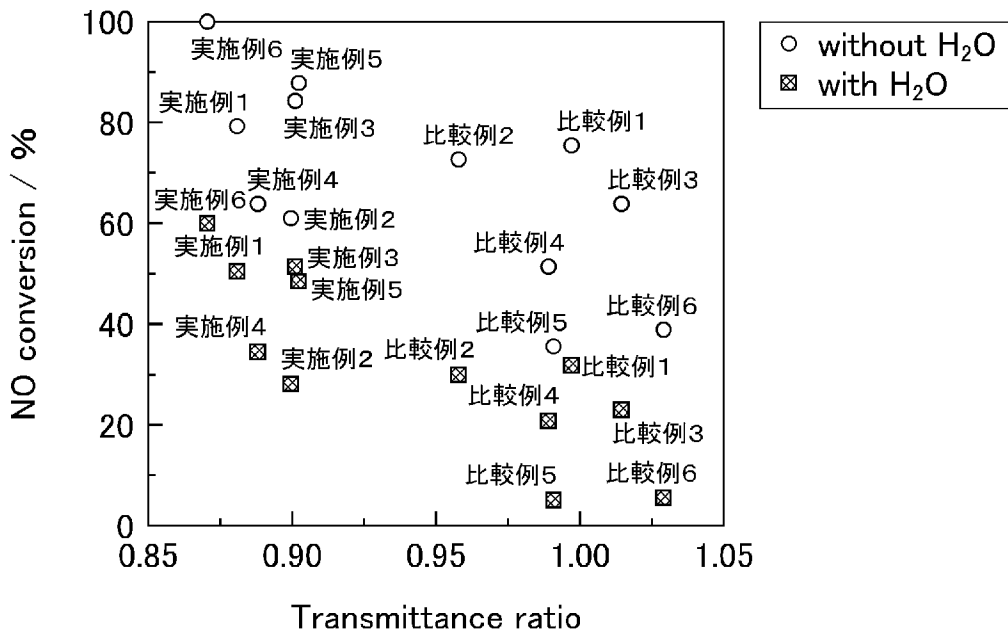
[8C]



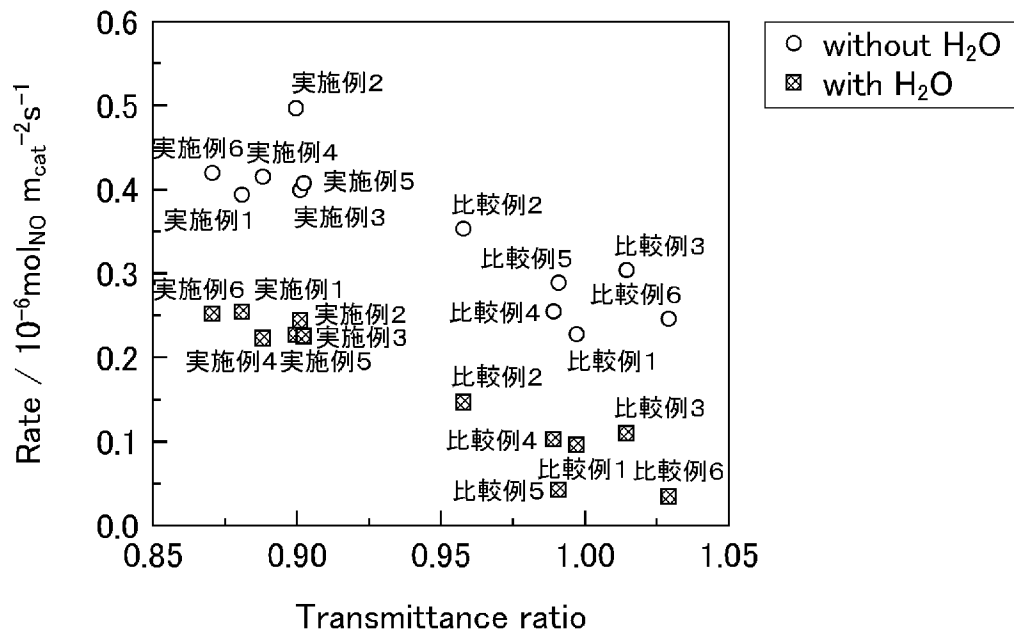
[図9]



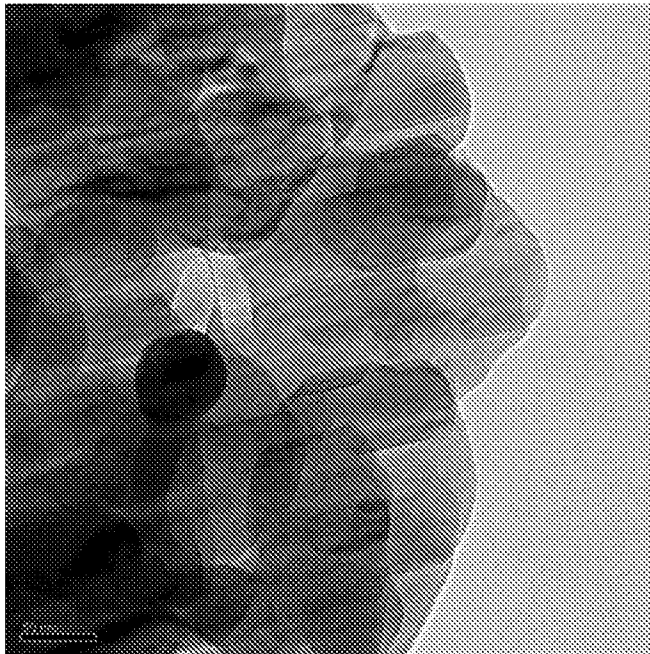
[図10A]




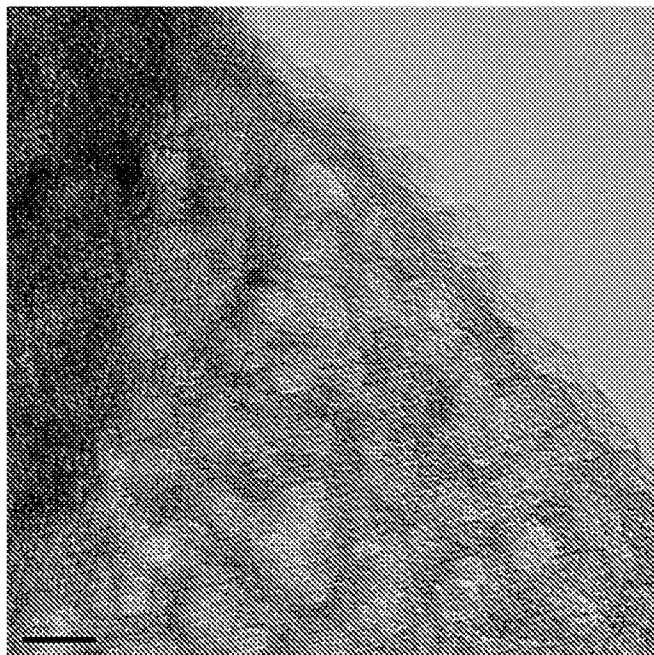
[図10B]




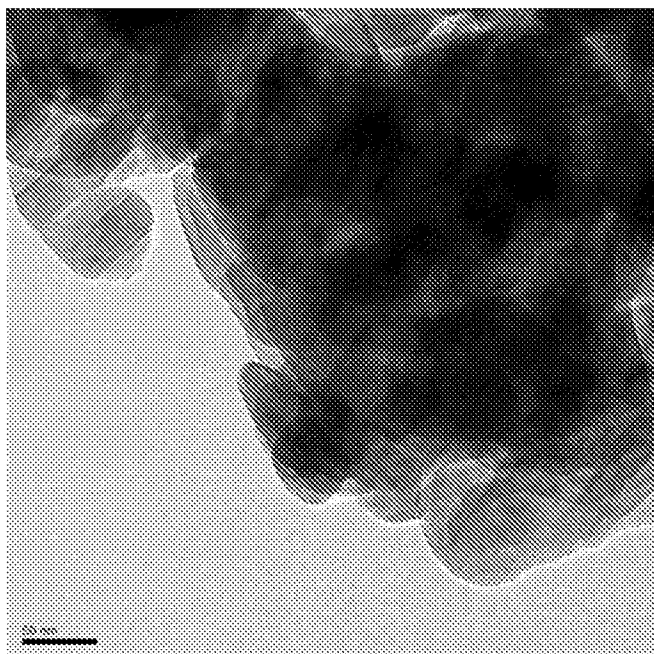
[図11A]



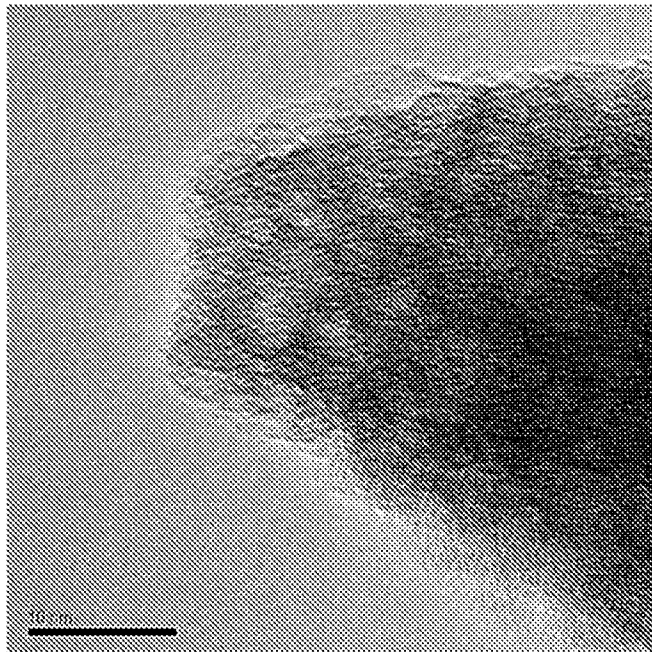
[11B]



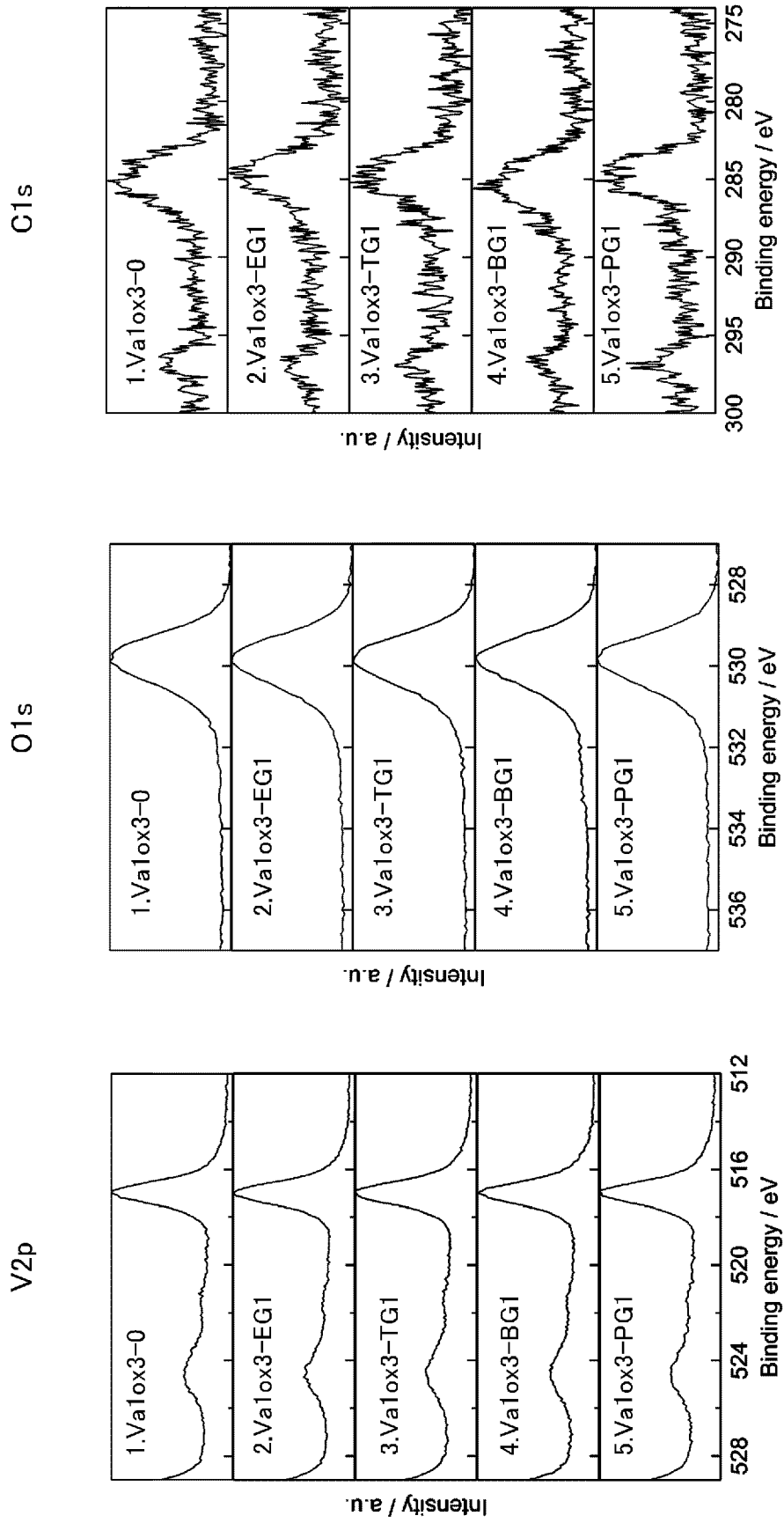
[11C]



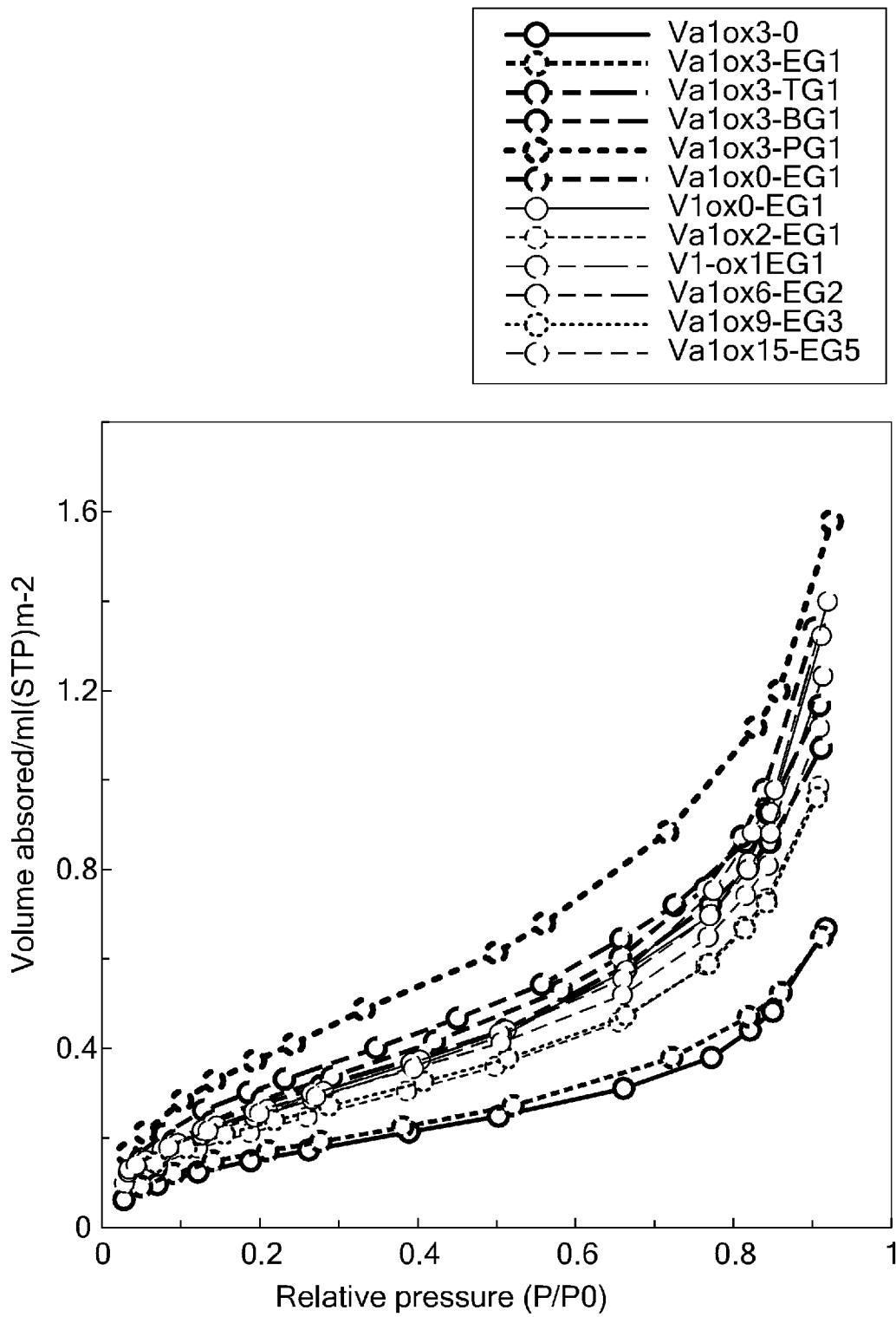
[図11D]



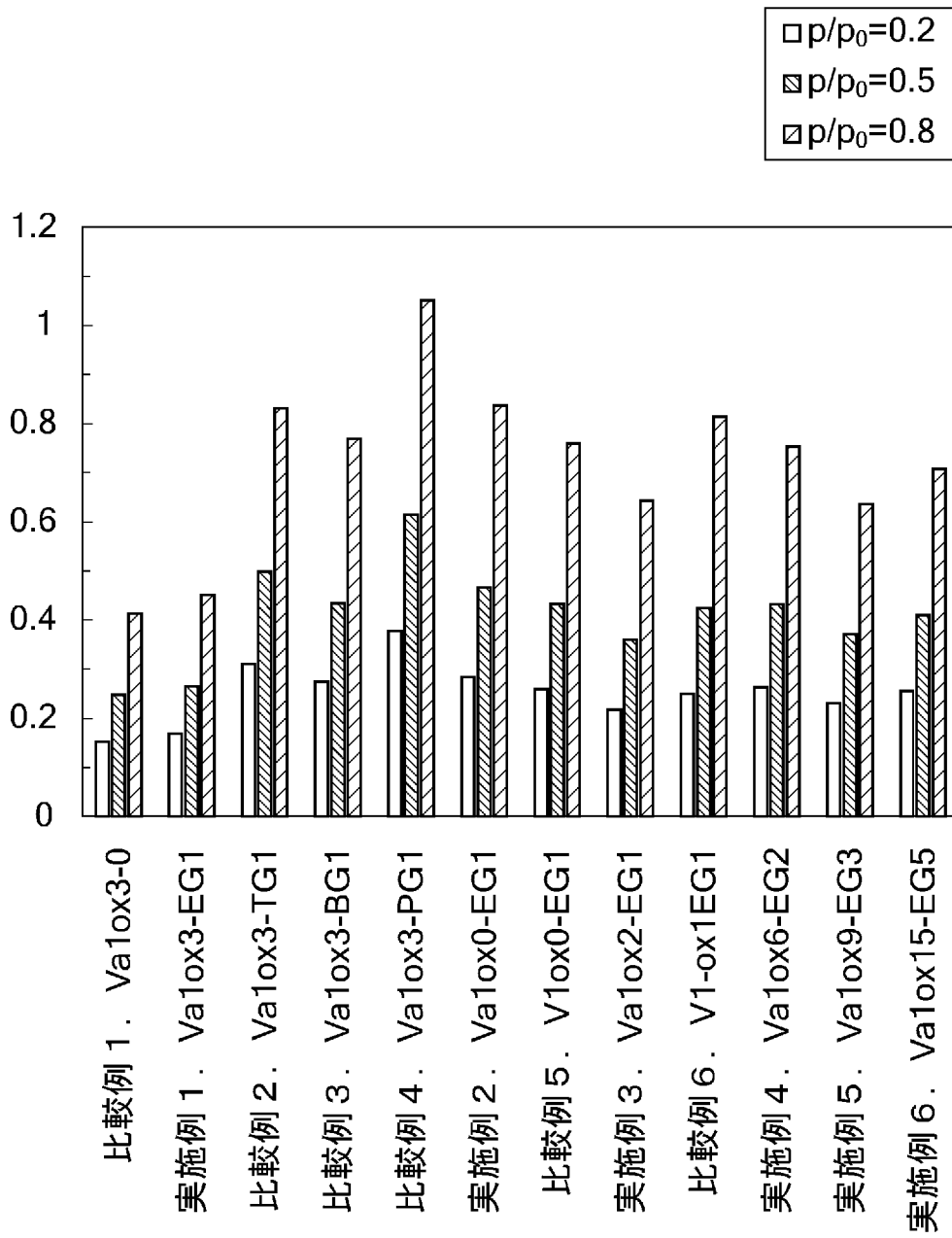
[12]



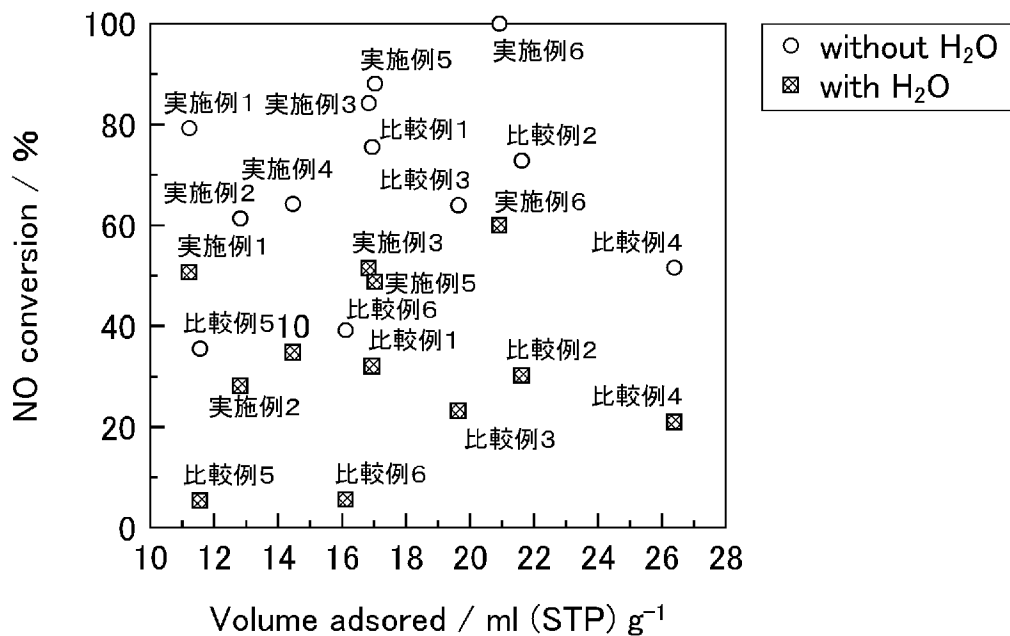
[13]



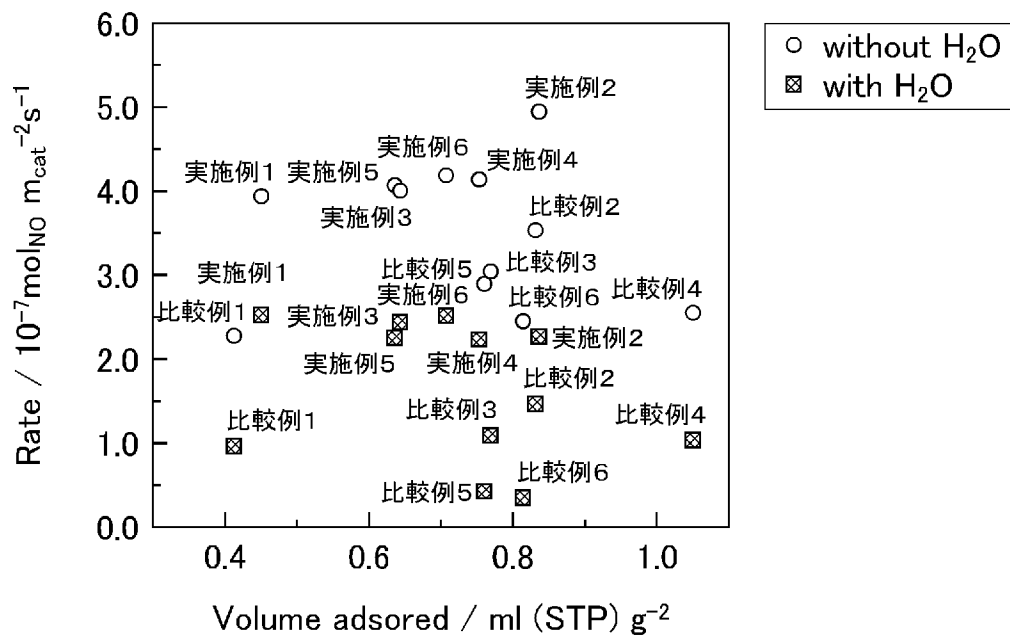
[図14]



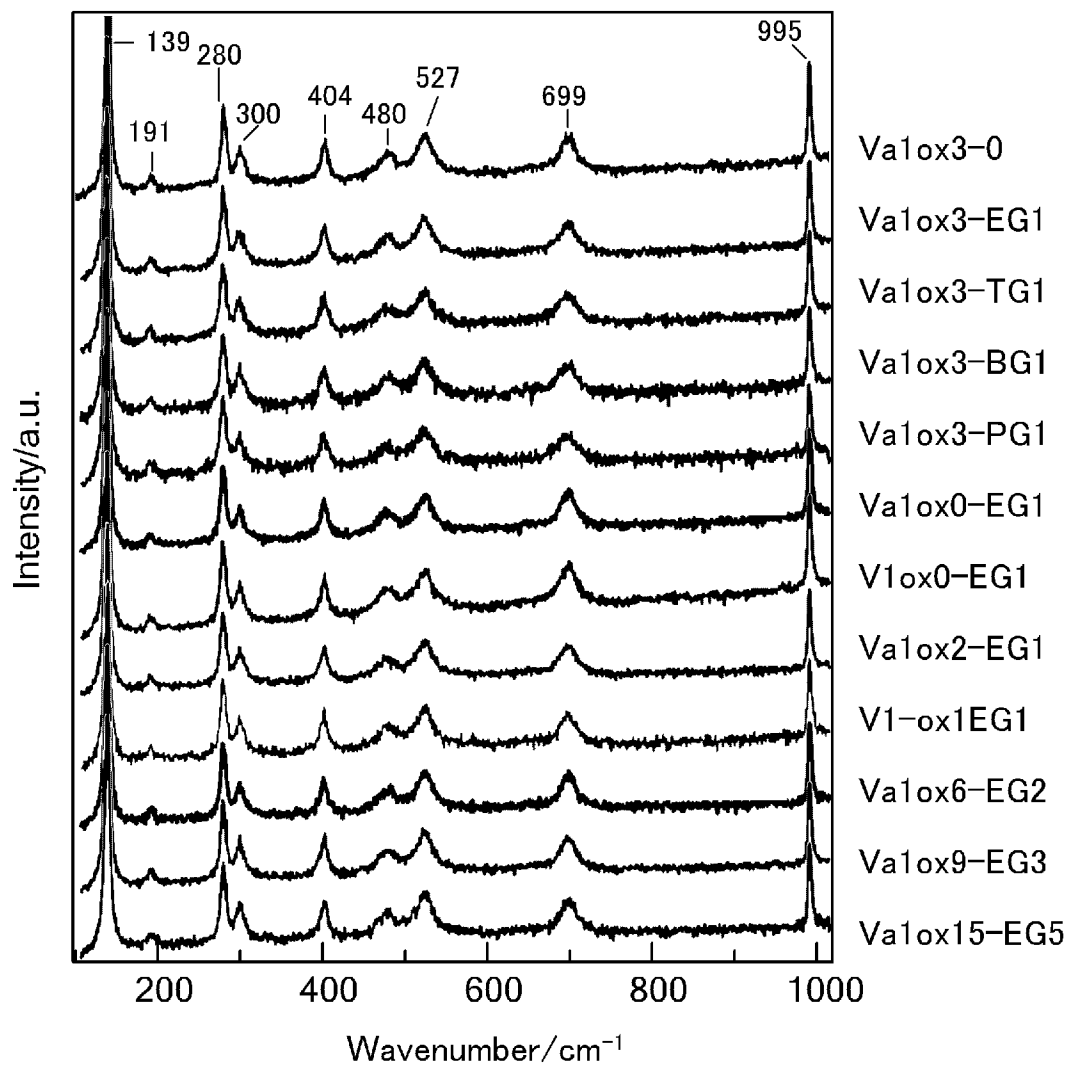
[図15A]



[図15B]



[16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/009199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. B01J23/22(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/90(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)
 Int.Cl. B01J23/22, B01D53/86, B01D53/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-165068 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 22 June 1999, claims, paragraphs [0001], [0020] (Family: none)	1-7
A	JP 57-38939 A (ISHIKAWAJIMA-HARIMA HEAVY INDUSTRIES CO., LTD.) 03 March 1982, claims, page 2, column 4, line 2 to column 5, line 12, fig. 1 (Family: none)	1-7
A	CN 108126692 A (KAILONG LANFENG NEW MATERIAL TECH CO., LTD.) 08 June 2018, claims, examples (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22.05.2019	Date of mailing of the international search report 04.06.2019
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/009199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107349935 A (UNIV FUDAN) 17 November 2017, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 52-106389 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 06 September 1977, claims, examples (Family: none)	1-7
A	CN 106984349 A (UNIV ANHUI TECHNOLOGY) 28 July 2017, claims, examples (Family: none)	1-7
A	JP 2014-518759 A (CELANESE INTERNATL CORP.) 07 August 2014, claims, examples & US 2012/0289743 A1, claims, examples & WO 2012/154396 A1 & EP 2707136 A1 & TW 201247318 A & CN 103517760 A & AR 86032 A1 & KR 10-2014-0028067 A	1-7
A	JP 2010-167368 A (PANASONIC CORPORATION) 05 August 2010, claims, paragraph [0056], table 3 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/22(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/90(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 (IPC))

Int.Cl. B01J23/22, B01D53/86, B01D53/90

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

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	JP 11-165068 A (三菱重工業株式会社) 1999.06.22, 特許請求の範囲, [0001], [0020] (ファミリーなし)	1-7
A	JP 57-38939 A (石川島播磨重工業株式会社) 1982.03.03, 特許請求の範囲, 第2頁第4欄第2行-第5欄第12行, 第1図 (ファミリーなし)	1-7
A	CN 108126692 A (KAILONG LANFENG NEW MATERIAL TECH CO LTD) 2018.06.08, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

☑ 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

22.05.2019

国際調査報告の発送日

04.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

壺内 信吾

4G

3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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 請求項の番号
A	CN 107349935 A (UNIV FUDAN) 2017.11.17, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 52-106389 A (日本触媒化学工業株式会社) 1977.09.06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	CN 106984349 A (UNIV ANHUI TECHNOLOGY) 2017.07.28, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-518759 A (セラニーズ・インターナショナル・コーポレーシ ョン) 2014.08.07, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0289743 A1: Claims, Examples & WO 2012/154396 A1 & EP 2707136 A1 & TW 201247318 A & CN 103517760 A & AR 86032 A1 & KR 10-2014-0028067 A	1-7
A	JP 2010-167368 A (パナソニック株式会社) 2010.08.05, 特許請求の範囲, [0056], [表 3] (ファミリーなし)	1-7