

(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
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)



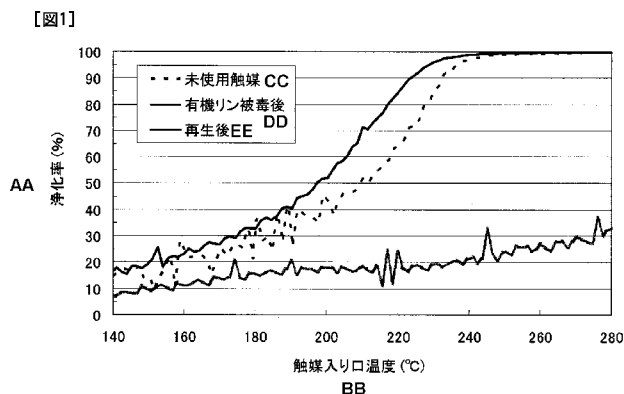
(10) 国際公開番号
WO 2012/141283 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 38/02 (2006.01) B01J 38/48 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B01J 38/60 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 38/64 (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060107
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 13 日(13.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-090652 2011 年 4 月 15 日(15.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 田中
貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU
KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区
丸の内 2 丁目 7 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 菊原 俊司
(KIKUHARA, Shunji) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つく
ば市和台 2 2 番地 田中貴金属工業株式会社
筑波事業所内 Ibaraki (JP). 富沢 雄二(TOMIZA-
WA, Yuji) [JP/JP]; 〒3004247 茨城県つくば市和台
2 2 番地 田中貴金属工業株式会社 筑波事業
所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシ
エイツ(TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京
都文京区本郷 3 丁目 3 0 番 1 0 号 本郷 K & K
ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化触媒の再生方法



AA Purification rate (%)
BB Catalyst inlet temperature (°C)
CC Unused catalyst
DD After organophosphate poisoning
EE After regeneration

(57) Abstract: The present invention relates to a re-generation method that comprises: a step wherein a used exhaust gas purifying catalyst to which silicon or the like adheres is fired at 400-700°C; and a step wherein the fired catalyst is impregnated with 1-25 wt% of an alkali solution, said alkali impregnation step being carried out at a pH of 13 or more. The alkali solution is preferably sodium hydroxide or potassium hydroxide. In addition, it is preferable that a cleaning step is added after the alkali impregnation step. The regeneration method of the present invention removes an organic silicon or the like adhering to a used exhaust gas purifying catalyst, to which silicon and phosphorus adhere, and is thus capable of sufficiently recovering the catalytic activity.

(57) 要約: 本発明は、シリコン等の付着した使用済み排ガス浄化触媒を400~700°Cで焼成する工程と、焼成した触媒を1~25wt%のアルカリ溶液に含浸させる工程とを含み、アルカリ含浸工程はpH13以上で行う再生方法に関する。アルカリ溶液は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが好ましい。また、アルカリ含浸工程後は洗浄工程を付加するのがより好ましい。本発明の再生方法によれば、シリコンやリンの付着した使用済み排ガス浄化触媒に付着した有機シリコン等を除去し、触媒活性を十分に回復することができる。

用済み排ガス浄化触媒に付着した有機シリコン等を除去し、触媒活性を十分に回復することができる。



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化触媒の再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、使用済みの排ガス浄化触媒を再生する方法に関し、特に、有機シリコン化合物の付着した触媒の再生に好適な方法に関する。

背景技術

[0002] 塗装、印刷、化成品、食品、医療、化学工場等から発生する排ガス中のVOC（揮発性有機化合物）を無害化、無臭化する際、VOCを酸化分解して低減する排ガス浄化触媒が用いられている。この排ガス浄化触媒としては、例えば、アルミナ等の金属酸化物をウォッシュコートしたハニカムに、触媒金属として白金等の貴金属を担持したものが知られている。これらの触媒は、VOCの酸化反応速度を触媒作用で促進させるものであり、反応前後で触媒自体は変化しない。このため理論上は、永久的に触媒活性を維持できると考えられるが、実際のところ、浄化対象である排ガス中には、VOC等の炭化水素以外にも、シリコンを含む物質等が混入する。このようなシリコン物質等が触媒表面に付着すると、被毒により触媒活性が低下する。このため、工場排ガスについて、所定のVOC排出量等を維持するには、触媒表面に付着した被毒物質を除去し、被毒により低下した触媒活性を回復する技術が必要となる。

[0003] このための触媒再生方法においては、単に被毒物質を除去すべく過酷な処理条件とすると、触媒活性の維持に必要なウォッシュコートや触媒金属も脱落してしまう場合がある。このため、触媒金属等は脱落させることなく、被毒物質のみを除去するような再生方法を採用する必要がある。

[0004] このような背景のもと、特許文献1には、フッ化水素アンモニウム等を用いて触媒を浸漬処理した後に水洗し、洗浄後の触媒を乾燥させて再生する方法が記載されている。この方法では、比較的低い処理温度で再生処理を行うことができ、活性維持に必要な触媒金属等の脱落を防止できる。また、特許

文献 2 には、使用済みの重質油の水素化処理触媒を焼成した後、硫酸又は苛性ソーダで pH 1 ～ 11 に制御した洗浄水で水洗処理する触媒再生方法が記載されている。この方法では、モリブデン等の活性成分を除去することなく、バナジウム、ニッケル等の付着物を除去できる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第 2 6 5 9 8 0 2 号明細書

特許文献2：特許第 3 7 1 5 8 9 3 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記文献記載の再生方法では、触媒に付着した被毒物質の種類によっては、被毒物質を十分に除去できず、再生により、排ガス処理に再利用できるような、十分な活性を有する触媒とならない場合があった。特に、被毒物質が、有機シリコンや有機リンである場合、特許文献 1 記載の方法では、有機シリコンや有機リンを完全には除去できず、触媒活性が回復しにくかった。一方、有機シリコンを含む材料は、耐熱性、耐寒性、耐候性、撥水性、電気特性等に優れる性質を有することから、排ガス中への排出量も増加しているため、これら有機シリコンの付着した触媒も再生可能であり、触媒を繰返し利用可能とする技術が求められていた。

[0007] そこで本発明は、シリコンやリンの付着した排ガス浄化触媒を再生する方法であって、触媒成分の脱落を防止しつつ、再生により触媒活性を十分に回復できる再生方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 以上を解決する本発明は、使用済み触媒を 400 ～ 700℃ で焼成する焼成工程と、焼成した触媒を 1 ～ 25 wt % のアルカリ溶液に含浸させるアルカリ含浸工程とを含み、アルカリ含浸工程は pH 13 以上で行う排ガス浄化触媒の再生方法に関する。かかる本発明の再生方法は、シリコン又はリンが

付着した使用済み触媒を再生するものである。

[0009] 本発明の方法によれば、工場排ガスに含まれるVOC（揮発性炭化水素）成分等の酸化分解に使用された触媒を再生し、排ガス浄化のために必要とされる活性を回復できる。被毒物質としては、有機シリコン化合物、有機リン化合物等の付着した触媒を再生できる。特に、有機シリコン化合物が付着した触媒の再生に好適である。本発明において、再生対象とする触媒の構成としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリア等をウォッシュコートしたハニカム等の基材に、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀等の貴金属を含む触媒金属を担持したものを適用できる。排ガス浄化触媒としては、触媒金属以外にも、バナジウム、ニッケル、モリブデン等の助触媒が担持されたものも一般的であるが、本発明の再生対象とする触媒としては、これらの助触媒を含まないものが好ましい。バナジウム等の助触媒は、以下で説明するアルカリ含浸工程等において、触媒から脱落しやすいため、再生により被毒前の触媒活性まで回復することが困難な傾向となるからである。

[0010] これらの触媒を再生する本発明の方法は、触媒をアルカリ溶液に含浸させることにより、触媒に付着したシリコン等の被毒物質を溶解除去するものであり、アルカリ含浸前に焼成工程を行う点に特徴を有する。焼成工程では、被毒物質中の有機成分が燃焼除去され、触媒には被毒物質中の無機成分のみが残る。このため、後工程のアルカリ含浸において無機成分を効率的に除去できる。焼成工程は400～700℃で行うものであり、好ましくは500～600℃で行う。400℃未満では被毒物質中の有機成分の燃焼除去が十分に進行せず、700℃を超えると、被毒物質の酸化による無機化が進み、アルカリ含浸工程における被毒物質の除去率は高くなるが、触媒成分の凝集が進行して貴金属が大粒径化し、比表面積が低下する。このため、VOCの種類によっては触媒活性が低下する。尚、焼成工程の前処理として、触媒をエアブロー、純水又は水道水等で洗浄しても良い。またこの洗浄は、煮沸しながら行ってもよい。焼成前に洗浄することで、分離しやすいほこりや硫

黄化合物等の水溶性の被毒物質を予め効率的に除去することができ、アルカリ含浸工程におけるシリコン等の除去効率を向上できる。

[0011] 焼成工程後、濃度 1 ～ 25 w t % のアルカリ溶液に触媒を含浸させて、アルカリ含浸工程を行う。上記したように、アルカリ含浸工程によって、焼成工程後も触媒上に付着している被毒物質由来の無機成分を溶解除去できる。アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用いることができ、好ましくは水酸化ナトリウムを用いる。アルカリ濃度は 5 ～ 12.5 w t % であると好ましい。1 w t % 未満では無機成分の溶解除去効率が充分でなく、25 w t % を超えても、被毒物質の除去効率はあまり向上しない一方、その後洗浄するための中和作業で、大量の水が必要になる。また、アルカリ溶液として水酸化ナトリウムを用いる場合は、アルカリ濃度 25 w t % を超えると、低温下で含水結晶を生じることがあり、冬季等に取り扱いが困難となる。

[0012] 上記のアルカリ含浸工程は、溶液 p H 13 以上において行うものであり、p H 13.5 以上で行うことが好ましい。p H 13 未満であると無機成分を充分に溶解除去しにくい傾向となる。

[0013] アルカリ含浸時の液温は、0 ～ 90℃ とすることが好ましく、30 ～ 60℃ がより好ましい。液温が低すぎると無機成分の溶解除去効率が充分でなく、90℃ を超えるとアルカリ溶液の蒸発量が多くなり、所定のアルカリ濃度に保持することが困難となり、排気処理の必要も生じる。含浸時間は 1 分 ～ 24 時間が好ましく、1 時間 ～ 16 時間がより好ましい。1 分未満では無機成分の溶解除去効率が充分でなく、24 時間を超えても、無機成分の溶解除去効率はほとんど向上せず、触媒成分の溶出等が懸念される。使用済み触媒の被毒物質濃度が高いときは、浸漬工程において、アルカリ濃度や液温を高めるか、浸漬時間を長時間として、再生効率を高めることができる。このように、含浸工程のアルカリ濃度、液温及び時間は、被毒物質の付着濃度に応じて調製するとよい。

[0014] アルカリ含浸後は、洗浄溶液の p H が中性付近になるまで洗浄する洗浄工

程を行うことが好ましい。洗浄工程は、純水又は水道水により行うことが好ましく、純水又は水道水で中性付近まで洗浄した後、酸性溶液を用いて中性としてもよい。特に、水道水による洗浄後は、酸性溶液を用いることが好ましい。洗浄時、触媒に水道水中のアルカリ金属成分（Na、K等）や、アルカリ土類金属成分（Ca等）等が付着する場合があるが、酸性溶液を用いることにより、これらの付着成分を除去できる。また、酸性溶液を用いた場合、容易に中性付近とすることができるため、洗浄に要する純水や水道水の量を低減できる。

[0015] 酸性溶液としては、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、蟻酸等を用いることができ、硝酸が特に好ましい。硝酸は、触媒成分を被毒させることなく、乾燥又は焼成により容易に除去できるからである。また、酸性溶液の濃度は0.3～3.0wt%が好ましい。0.3wt%未満ではアルカリ金属成分や、アルカリ土類金属成分の除去効果が十分でなく、3.0wt%あればアルカリ金属成分等を十分に除去することができ、それ以上の濃度としても除去効果はあまり向上しない。酸性溶液を用いる場合、溶液のpHを0.2～1.5にすることが好ましく、pH0.2～1.0の範囲内にすることが特に好ましい。上記pH範囲内であれば、十分にアルカリ金属成分等を除去できる。

[0016] 洗浄工程後は、触媒を乾燥させる乾燥工程を行うことが好ましく、加熱温度は100～700℃とすることが好ましい。洗浄後の触媒に残存する水分や酸成分等を除去するためである。

[0017] 洗浄工程を純水で行った場合は、乾燥温度を100℃～250℃とすることが好ましい。100℃未満では、触媒担体中の水分を十分に除去することが困難であり、水分を除去するには250℃より高温とする必要はないためである。

[0018] 一方、洗浄工程で酸性溶液を用いた場合には、乾燥温度を300～600℃とすることが好ましく、450～550℃とすることが特に好ましい。300℃未満では酸成分を完全に除去することが難しく、600℃とすることで十分に酸成分を除去できる。

[0019] 以上の再生方法により再生した触媒は、再生前の触媒に比べ、シリコンやリン含有量を大幅に低減できる。再生後の触媒は、シリコン又はリン含有量が、それぞれ1.5wt%以下であることが好ましい。1.5wt%以下であれば、十分に再生前の触媒活性まで回復することが可能となる。特に、シリコン含有量が1.5wt%以下であると、再生後の触媒の活性が高いものとなりやすい。尚、シリコン又はリン含有量は低いほど再生後の触媒活性が高いものとなる傾向となるため、含有量0wt%であってもよい。

発明の効果

[0020] 本発明の再生方法によれば、シリコンやリンの付着した使用済み排ガス浄化触媒を再生できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]第二実施形態の再生触媒におけるエタノール浄化試験結果

[図2]第三実施形態の再生触媒におけるトルエン浄化試験結果

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明における最良の実施形態について説明する。

[0023] [第一実施形態]

有機シリコン化合物及びVOCで被毒させた排ガス浄化触媒について、種々の再生条件で被毒物質を除去し、再生後の触媒性能等を比較した。

[0024] 実施例1

触媒としては、 γ アルミナ80g/Lをウォッシュコートしたステンレス製ハニカム（ ϕ 56mm×50mmL）に、Pt 2g/Lを担持したものをを用いた。被毒物質としては、有機シリコン化合物として信越シリコーン製ジメチルシリコーンオイルKF96、VOC成分としてトルエンを用いた。有機シリコン化合物とトルエンを1：1の比で混合した溶液を、風量125L/min、触媒入口温度350℃で、340 μ L/min送液し、触媒が完全に活性を失うまで、21分間被毒させた。送液したシリコーン量は3500 μ Lであった。

[0025] 上記使用後の触媒を、以下の方法により再生した。まず水道水500mL

で1時間煮沸洗浄した後、水を吹き払い、500℃で1時間焼成した。焼成後、12.5wt%水酸化ナトリウム溶液400mlに含浸させ、60℃で6時間攪拌した。アルカリ含浸後の触媒は、pHが中性付近となるまで純水で洗浄し、120℃で乾燥させて再生した。

[0026] 実施例2～6

実施例1と同じ再生対象の触媒を用いて、アルカリ含浸工程で、水酸化ナトリウムに代えて水酸化カリウムを用いた方法、及びアルカリ濃度を5wt%又は25wt%に変更した方法にて、触媒を再生した(表1)。その他の条件は、実施例1と同様とした。

[0027] 実施例7

実施例1と同じ再生対象の触媒を用いて、アルカリ含浸工程の溶液温度を30℃として触媒を再生した。その他の条件は、実施例1と同様とした。

[0028] 実施例8～9

実施例1と同じ再生対象の触媒を用いて、焼成温度を600℃、700℃として触媒を再生した。その他の条件は、実施例1と同様とした。

[0029] 実施例10～12

アルカリ含浸後、水道水で洗浄後、硝酸を添加した。硝酸濃度は0.4wt%(pH1.1)、0.6wt%(pH0.9)、3.0wt%(pH0.2)とした。洗浄後の乾燥温度は500℃とした。その他の条件は、実施例1と同様とした。

[0030] 実施例13～14

洗浄後の乾燥温度を、450℃、550℃として触媒を再生した。その他の条件は、実施例11と同様とした。

[0031] 実施例15

水酸化カリウムを用いてアルカリ含浸後、硝酸を用いて洗浄して触媒を再生した。焼成温度、溶液濃度等は、表1に示した条件とした。

[0032] 比較例1、2

実施例1と同じ再生対象の触媒を用いて、触媒を煮沸洗浄した後、焼成せ

ずに、12.5wt%と5wt%の水酸化ナトリウムでアルカリ含浸工程を行った。焼成を行わないこと以外は、実施例1と同様とした。

[0033] ○Si量の測定

上記実施例及び比較例の触媒について、再生前後の触媒に対するSiの付着量を測定した。Si量の測定は、ステンレスハニカムを解体し、その一部を切り出して、触媒表面に付着しているSi量を蛍光X線を用いた簡易的な定量分析で測定した。測定の結果、被毒した触媒における再生前の付着Si量は、約10wt%であった。

[0034] ○トルエン浄化試験

再生後の触媒についてトルエン浄化率を測定した。浄化率の測定は、SV60000h⁻¹、トルエン300ppm、エアーバランスで行った。触媒入口温度200℃におけるトルエン浄化率を、表1に示す。

[0035] [表1]

	焼成工程	アルカリ含浸工程				洗浄工程				乾燥工程	Si量 (wt%)	トルエン 浄化率 (200℃)		
	温度 (℃)	アルカリ 溶液	濃度 (wt%)	pH	温度 (℃)	洗浄水	酸性 溶液	酸濃度 (wt%)	pH	温度 (℃)				
実施例1	500	NaOH	12.5	14.0	60	純水	—	—	—	120	1.33	94.70%		
実施例2			5.0	13.8			—	—	—		1.66	90.00%		
実施例3			25.0	14.0			—	—	—		1.31	95.00%		
実施例4		KOH	12.5	14.2			—	—	—		1.50	92.30%		
実施例5			5.0	13.9			—	—	—		1.63	90.40%		
実施例6			25.0	15.3			—	—	—		1.52	92.00%		
実施例7		NaOH	12.5	14.0	30	水道水	硝酸	—	—	—	1.65	90.20%		
実施例8				600	14.0			60	—	—	—	1.21	96.40%	
実施例9				700	14.0				—	—	—	1.09	98.10%	
実施例10	500			14.0	水道水				硝酸	0.4	1.1	500	1.35	94.41%
実施例11				14.0						0.6	0.9		1.38	93.98%
実施例12				14.0						3.0	0.2		1.34	94.55%
実施例13				14.0						0.6	0.9	450	1.39	93.84%
実施例14				14.0						0.6	0.9	550	1.37	94.13%
実施例15	600	KOH	5.0	13.9						0.6	0.9	500	1.48	92.56%
比較例1	—	NaOH	12.5	14.0	純水	—	—	—	120	2.57	77.10%			
比較例2	—		5.0	13.8		—	—	—		4.47	50.00%			

※再生前の触媒付着Si量:約10wt%

[0036] 以上の結果、アルカリ含浸前に焼成を行った再生触媒（実施例1～15）では、付着Si量が大幅に低減され、トルエン浄化率も高いものであった。焼成温度は高いほど、Si除去量が多く、トルエン浄化率も高いものとなっ

た（実施例 1、8、9）。アルカリ含浸におけるアルカリ濃度及び液温は、高いほど S i 除去量が多く、トルエン浄化率も高いものとなった（実施例 1～7）。アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムのいずれを用いた場合にも、S i 除去可能であり、トルエン浄化率の回復がみられた（実施例 1～6）。

[0037] また、洗浄工程において、水道水で洗浄した後に硝酸を用いた場合（実施例 10～15）も、純水で洗浄した場合（実施例 1～9）と同様に、付着 S i 量が低減され、トルエン浄化率も高いものとなった。これは、アルカリ溶液として、水酸化ナトリウムと水酸化カリウムのいずれを用いた場合にも、同様の結果となった。

[0038] 一方、アルカリ含浸前に焼成工程を行わなかった再生触媒は、S i 除去率が低く、トルエン浄化率の回復も充分ではなかった（比較例 1、2）。

[0039] [第二実施形態]

被毒物質として、有機シリコン化合物に代えて、有機リン化合物を付着させた触媒を再生し、再生後の触媒性能を試験した。

[0040] 被毒前の触媒としては、実施例 1 と同様の触媒を用いた。トルエン 500 p p m と、有機リンであるリン酸トリエチル 280 p p m と、を含むガスで、上記触媒を 45 分間、入り口温度 300℃ で被毒させた。被毒した触媒は、実施例 1 の再生方法と同様の条件で再生した。上記再生触媒について、エタノール浄化試験にて性能を評価した。

[0041] ○エタノール浄化試験

$SV = 60000 \text{ h}^{-1}$ 、エタノール 300 p p m、エアーバランスで試験した。被毒前の触媒、及び被毒後再生前の触媒についても、同様に試験を行った。結果を図 1 に示す。

[0042] 以上の結果、再生処理前の触媒は、有機リン被毒によりエタノール浄化率が大幅に低下していたのに対し、再生処理後の触媒では、低下したエタノール浄化率を完全に回復することができた。よって、本発明の再生方法は、有機リン化合物に被毒した触媒の再生にも好適であることが分かった。

[0043] [第三実施形態]

工場において実際に使用した触媒を再生し、再生後の触媒性能を試験した。

[0044] 被毒前の触媒としては、実施例 1 と同様の触媒を用いた。この触媒を、工場の排ガス浄化装置による V O C 除去に使用した後、再生対象の触媒とした。再生条件は実施例 1 と同様とした。再生前後の触媒について、付着している被毒物質の量を測定した。被毒物質の測定は、ステンレスハニカムを解体し、その一部を切り出し、任意の 3 箇所について、E P M A で簡易定量分析して平均値を算出した。また、実施例 1 と同様の条件で、トルエン浄化試験を行った。結果を、表 2 及び図 2 に示す。

[0045] [表2]

触媒 被毒後再生前 (wt%)

	1	2	3	平均値
C	4.57	3.67	4.48	4.24
O	33.74	32.65	31.00	32.46
Al	34.10	33.29	32.89	33.42
Si	3.51	3.57	3.59	3.55
P	0.28	0.23	0.21	0.24
Ca	0	0	0.12	0.04
Pt	7.18	6.90	6.69	6.92

触媒 再生後 (wt%)

	1	2	3	平均値
C	0	0	0	0
O	35.32	29.826	32.46	32.54
Al	42.55	36.512	38.815	39.29
Si	0.878	0.948	1.07	0.97
P	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0
Pt	8.756	7.788	8.218	8.25

[0046] 表 2 より、再生によって、触媒成分である P t を脱落させることなく、被毒物質である C、S i、P、C a については除去できた。また、図 2 より、再生処理前の触媒は、被毒により浄化率が大幅に低下していたのに対し、再生処理後の触媒では、低下した浄化率を完全に回復することができた。よっ

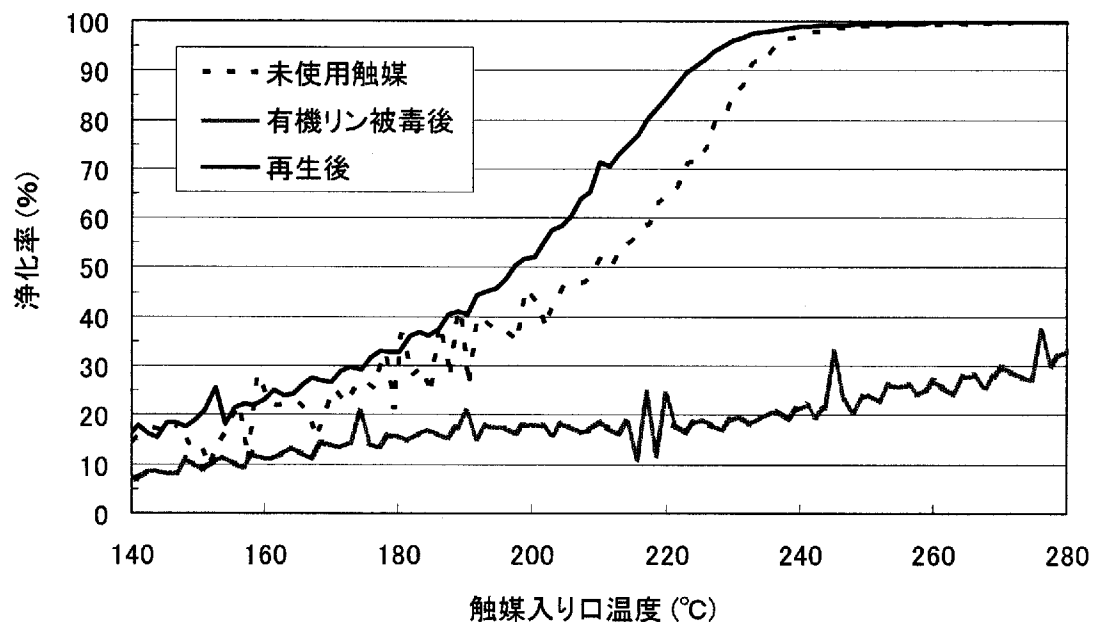
て、実際に工場での使用により、有機シリコンや有機リン化合物で被毒した触媒についても、上記再生方法により活性を回復できることが分かった。

請求の範囲

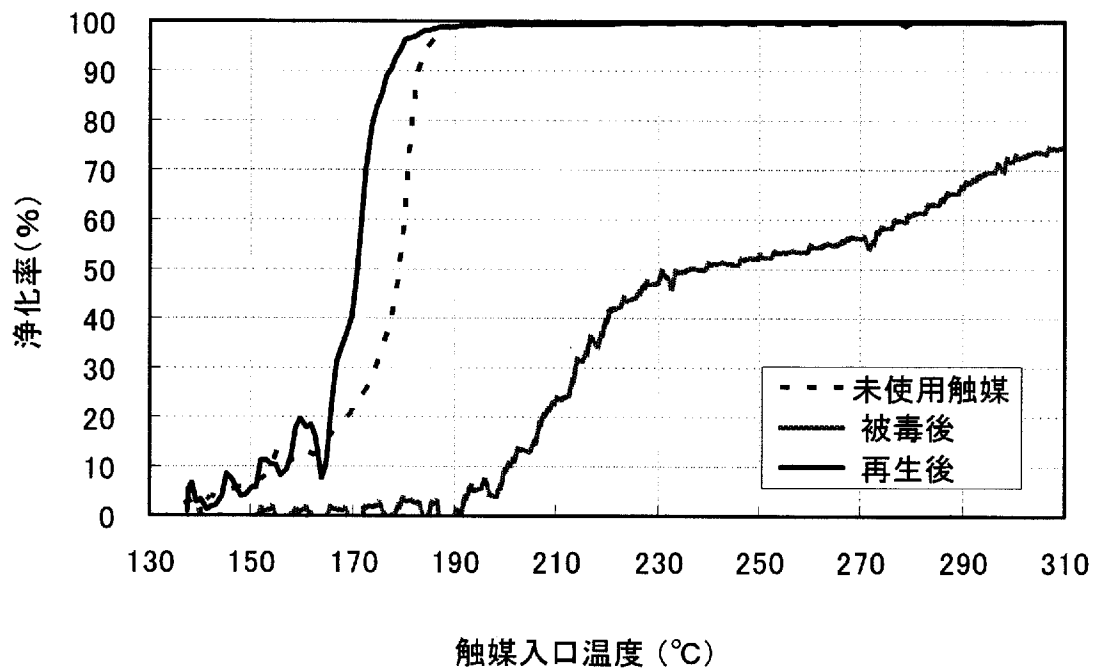
- [請求項1] シリコン又はリンの少なくともいずれかが付着した使用済み排ガス浄化触媒を再生する方法であって、
使用済み排ガス浄化触媒を400～700℃で焼成する焼成工程と、
焼成した触媒を1～25wt%のアルカリ溶液に含浸させるアルカリ含浸工程と、を含み、
アルカリ含浸工程はpH13以上で行う排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項2] 有機シリコン化合物が付着した排ガス浄化触媒を再生対象とする請求項1に記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項3] アルカリ溶液は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項1又は2に記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項4] アルカリ含浸工程後の洗浄工程をさらに含む請求項1～3のいずれかに記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項5] 洗浄工程において、純水又は水道水で洗浄した後、酸性溶液を用いる請求項4に記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項6] 酸性溶液は、0.3～3.0wt%の硝酸溶液である請求項5に記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項7] 酸性溶液を用いた洗浄工程の後、300～600℃で触媒を乾燥させる乾燥工程をさらに含む請求項5又は6に記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項8] 再生後の排ガス浄化触媒は、シリコン又はリンの各含有量が1.5wt%以下である請求項1～7のいずれかに記載された排ガス浄化触媒の再生方法。
- [請求項9] 排ガス浄化触媒は、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリアのうち1種以上をウォッシュコートした基材に、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、金、銀のうち1種以上の貴金属からなる触媒金属が担持されたものである請求項1～8のいずれかに記載

の排ガス浄化触媒の再生方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060107

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J38/02(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/48(2006.01)i, B01J38/60(2006.01)i, B01J38/64(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)

B01J38/02, B01D53/86, B01J23/42, B01J23/96, B01J38/48, B01J38/60, B01J38/64

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-537929 A (Envica GmbH), 15 December 2005 (15.12.2005), the entire specification & US 2006/0135347 A1 & EP 1536878 A & WO 2004/026447 A1 & DE 10242081 A & DE 10242081 A1 & CA 2496693 A & KR 10-2005-0067145 A & CN 1681578 A & AU 2003271596 A	1-9
A	WO 2009/113996 A1 (EVONIK ENERGY SERVICES LLC), 17 September 2009 (17.09.2009), the entire description & JP 2011-513063 A & US 2009/0233787 A1 & US 2010/0240523 A1 & EP 2259872 A & CA 2718248 A & CN 102026721 A & KR 10-2011-0003482 A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 April, 2012 (24.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J38/02(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/42(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i,
B01J38/48(2006.01)i, B01J38/60(2006.01)i, B01J38/64(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 (I P C))

Int.Cl. B01J38/02, B01D53/86, B01J23/42, B01J23/96, B01J38/48, B01J38/60, B01J38/64

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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 2005-537929 A (エンヴィカ ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング) 2005.12.15, 明細書全体 & US 2006/0135347 A1 & EP 1536878 A & WO 2004/026447 A1 & DE 10242081 A & DE 10242081 A1 & CA 2496693 A & KR 10-2005-0067145 A & CN 1681578 A & AU 2003271596 A	1-9

☒ 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

2 4 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

岡田 隆介

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 4 4 2

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	WO 2009/113996 A1 (EVONIK ENERGY SERVICES LLC) 2009.09.17, 明細書全体 & JP 2011-513063 A & US 2009/0233787 A1 & US 2010/0240523 A1 & EP 2259872 A & CA 2718248 A & CN 102026721 A & KR 10-2011-0003482 A	1-9