

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-511352

(P2019-511352A)

(43) 公表日 平成31年4月25日(2019.4.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 35/04 (2006.01)	BO1J 35/04 3O1N	4D148
BO1J 37/30 (2006.01)	BO1J 37/30 ZAB	4G169
BO1J 37/06 (2006.01)	BO1J 37/06	
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04 1O2	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-517750 (P2018-517750)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月27日 (2016.12.27)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年4月3日 (2018.4.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2016/112491
 (87) 国際公開番号 W02018/113004
 (87) 国際公開日 平成30年6月28日 (2018.6.28)
 (31) 優先権主張番号 201611209429.7
 (32) 優先日 平成28年12月23日 (2016.12.23)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 518115355
 ヴァリアント カンパニー リミテッド
 VALIANT CO., LTD.
 中華人民共和国 シャントン 26400
 6、イェンタイ シティー、イェーター
 イェンタイ、ウーチーシャン ロード、ナ
 ンバー11
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者 スン、リー
 中華人民共和国 シャントン 26400
 6、イェンタイ シティー、イェーター
 イェンタイ、ウーチーシャン ロード、ナ
 ンバー11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法を開示しており、大気汚染制御技術及び環境保全型触媒材料の技術分野に属する。本発明は、金属イオン交換分子篩の表面に有機構造塗膜を製造すると同時に、多元酸化物成分を添加することによって、イオン交換分子篩 - 多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造し、材料を混合して、混練して泥ケーキにして、陳腐化し、モノリス押出を行って、乾燥と焙焼してから、モノリス型押出脱硝触媒を得る。得られた触媒は、10%の水蒸気と500ppmの二酸化硫黄が存在する場合、250~420の温度範囲での脱硝効率が80%より大きい。本発明は、金属担持分子篩脱硝触媒の応用分野を広げて、固定源のガス脱硝に幅広く適用できる。

【選択図】 図1

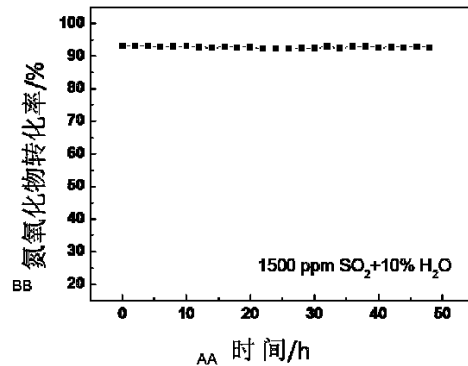


図1

AA TIME
 BB CONVERSION RATE OF OXYNITRIDES

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法であって、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの 1 種又は 2 種の金属塩溶液を分子篩と混合して、イオン交換反応を行った後、界面活性剤を加えて、同時にせん断乳分散処理を行って、イオン交換分子篩スラリーを得るステップ (1) と、

マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの 1 種又は 2 種の金属塩とアルミニウム源、チタン源、ジルコニウム源のうちの 1 種又は複数種の混合物とを用いて酸性前駆体溶液を調製し、アルカリ性シリコン源を用いてアルカリ性前駆体溶液を調製し、次に、上記酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液を均一に混合して、混合溶液又はスラリーを得るステップ (2) と、

ステップ (2) で得られた混合溶液又はスラリーにアルカリ性化合物溶液を加えて pH をアルカリ性に調整し、次に造孔剤を加えて、老化反応、濾過、水洗を経て、濾液を捨て、濾過ケーキとして多元酸化物前駆体を得るステップ (3) と、

ステップ (3) で得られた多元酸化物前駆体に、ステップ (1) で得られたイオン交換分子篩スラリーを加えて、攪拌して混合した後、真空脱水、乾燥及び高温焙焼を経て、分子篩 - 多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を得るステップ (4) と、

ステップ (4) で得られた複合脱硝触媒の活性成分を粉碎して、ふるい分けにかけた後、チタン系担体、無機接着剤、有機接着剤、構造強化剤、成形造孔剤、潤滑剤及び水と混合して、混練して泥ケーキにして、陳腐化し、モノリス押出を行って、乾燥させて焙焼して、モノリス型押出脱硝触媒を得るステップ (5) とを含むことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

ステップ (1) において、前記マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムの金属塩は、可溶性金属酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩のうちの 1 種であり、前記マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの 1 種又は 2 種の金属塩において、金属の添加量は分子篩の質量の 0 . 5 ~ 8 % であり、

前記分子篩の骨格トポロジ構造は、A E I、A F X、B E A、C H A、D D R、E R I、F A U、F E R、G I S、K F I、L E V、L T A、M E L、M F I、M O R、P A U、S A S 又はそれらの混合構造であり、

前記金属塩溶液と分子篩との液固質量比が 2 ~ 5 0 : 1 であり、前記イオン交換温度が 2 5 ~ 9 5 、イオン交換時間が 0 . 5 ~ 8 時間であり、

前記界面活性剤は、カチオン型界面活性剤、アニオン型界面活性剤又は非イオン型界面活性剤であり、前記界面活性剤の質量濃度が 0 . 5 ~ 1 0 %、前記せん断乳分散処理の時間が 1 0 ~ 4 0 分間であることを特徴とする請求項 1 に記載される分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記分子篩は、アルミノシリケート分子篩、シリコアルミノホスフェート分子篩又はアルミノホスフェート分子篩であり、前記分子篩のタイプは水素型分子篩、アンモニウム型分子篩、アルカリ金属型分子篩又はアルカリ土類金属型分子篩のうちの 1 種であることを特徴とする請求項 2 に記載される分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項 4】

前記アルミノシリケート分子篩において、 $S i O_2$ と $A l_2 O_3$ とのモル比が 5 ~ 1 0 0 であり、前記シリコアルミノホスフェート分子篩において、シリコンの質量百分率が 1 ~ 2 5 % であり、前記分子篩のタイプは水素型分子篩であることを特徴とする請求項 3 に記載される分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項 5】

前記分子篩は、S A P O - 1 8、S S Z - 3 9、S A P O - 5 6、S S Z - 1 6、Z e o l i t e B e t a、S A P O - 3 4、S S Z - 1 3、S A P O - 4 4、Z S M - 5 8、Z S M - 3 4、Z e o l i t e X、Z e o l i t e Y、S A P O - 3 7、Z S M -

10

20

30

40

50

35、Zeolite P、SAPO-43、ZK-5、SAPO-35、Zeolite A、ZSM-11、ZSM-5、Zeolite Mordenite、ECR-18、SSZ-73のうちの1種又は複数種であり、

前記カチオン型界面活性剤は第四級アンモニウム塩類、前記アニオン界面活性剤はカルボン酸、硫酸、スルホン酸又はリン酸塩類、前記非イオン界面活性剤は長鎖アルカン系エポキシエチレンエーテル、長鎖フェノール系エポキシエチレンエーテル又はイソソルビド又はポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキシドブロック共重合体であることを特徴とする請求項2に記載される分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項6】

ステップ(2)において、前記酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液の混合方式は、酸性前駆体溶液をアルカリ性前駆体溶液に滴下して混合し、アルカリ性前駆体溶液を酸性前駆体溶液に滴下して混合し、又は、酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液を同時に同一容器に投入して混合することであり、

前記酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液の質量濃度が5~20%であり、前記マンガ、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムの中の1種又は2種の金属塩において、金属の原子モル部が1部、前記アルミニウム源、チタン源、ジルコニウム源及びアルカリ性シリコン源において、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びシリコンの原子モル部がそれぞれ0~0.5部、0~0.5部、0~0.5部及び1~2部であり、

前記酸性前駆体溶液はさらに、マグネシウム源、カルシウム源、インジウム源、錫源、ランタン源、タングステン源、モリブデン源の中の1種又は2種又は3種の金属塩を含み、前記マグネシウム源、カルシウム源、インジウム源、錫源、ランタン源、タングステン源、モリブデン源において、マグネシウム、カルシウム、インジウム、錫、ランタン、タングステン、モリブデンの全原子モル部は0.1~0.5部であることを特徴とする請求項1に記載される分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項7】

前記アルミニウム源は、アルミニウムゾル、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム又は硝酸アルミニウムであり、前記チタン源は、チタンゾル、硫酸チタン又は硫酸チタニルであり、前記ジルコニウム源は、ジルコニウムゾル、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム又はオキシ硝酸ジルコニウムであり、前記アルカリ性シリコン源は、アルカリ性シリコンゾル又は可溶性ケイ酸塩であり、前記マグネシウム源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記カルシウム源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記インジウム源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記錫源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記ランタン源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記タングステン源は、タングステン酸ナトリウム又はタングステン酸アンモニウムであり、前記モリブデン源は、モリブデン酸ナトリウム又はモリブデン酸アンモニウムであることを特徴とする請求項6に記載される分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項8】

ステップ(3)において、前記アルカリ性化合物は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、尿素、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、重硫酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は重炭酸カリウムであり、前記アルカリ性化合物溶液の質量濃度が5~30%、前記pHが7.5~9であり、前記造孔剤は、活性炭、カーボンブラック、ナノ炭素材料又はグラファイトであり、前記老化反応の温度は40~95、老化反応の時間は0.5~1.2時間であり、

前記濾液の導電率が500 μ s/cmより小さく、前記多元酸化物前駆体に含まれる酸化物の質量を基準にして計算した多元酸化物の全質量とステップ(1)の前記分子篩との質量比が0.5~1.5:1であることを特徴とする請求項1に記載される分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

ステップ(4)において、前記攪拌混合時間は0.5～3時間、前記真空脱水の温度は75～85、真空度は-0.85～-0.95 Mpa、前記乾燥温度は100～150、乾燥時間は12～24時間、前記高温焙焼温度は350～450、焙焼時間は2～6時間であることを特徴とする請求項1に記載される分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【請求項 10】

ステップ(5)において、前記ふるい分けの粒度は45 μmより小さく、前記チタン系担体は、チタン白粉末、チタンシリカ粉末、チタタングステン粉末又はチタタングステンシリコン粉末であり、前記無機接着剤は、アタパルジャイト粘土、ベントナイト、モンモリロナイト又はカオリンであり、前記有機接着剤は、アミノカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース又はポリオキシエチレンであり、前記構造強化剤は、ガラス繊維、炭素繊維又はセラミック繊維であり、前記成形造孔剤は、セスバニア粉末、木材パルプ、活性炭又はカーボンブラックであり、前記潤滑剤は、グリセリン、乳酸又はステアリン酸であり、

前記複合脱硝触媒の活性成分、チタン系担体、無機接着剤、構造強化剤の重量比率は(10～40)：(40～70)：(10～30)：(3～8)であり、

前記有機接着剤、成形造孔剤、潤滑剤及び水の重量はそれぞれ、上記複合脱硝触媒の活性成分、チタン系担体、無機接着剤、構造強化剤の全重量に対して1.2～3.8%、0.4～1.0%、0.8～2.5%及び51.5～66.7%であり、

前記陳腐化は、泥ケーキを密封して15～36時間放置することであり、前記触媒は、粒子状、クローバー状、中空円筒状、モノリス押出ハニカム式、モノリス押出板式のうちの1種としてモノリス押出を行い、

前記乾燥温度は35～80、乾燥湿度は80～35%、乾燥時間は20～80時間、前記焙焼温度は500～650、時間は2～6時間であることを特徴とする請求項1に記載される分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法に関し、具体的には、非バナジウム系のイオン交換分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の製造方法に関し、大気汚染制御技術及び環境保全型触媒材料の技術分野に属する。

【背景技術】

【0002】

窒素酸化物(NO_x)汚染物は主に石炭火力発電所、工業用ボイラー等の固定発生源や自動車の排気ガス等の移動発生源に由来する。 NO_x は硝酸型酸性雨を形成する基礎であり、光化学スモッグ、温室効果及びオゾン層破壊を引き起こす主な物質の1種でもあり、人体、環境や生態に対して深刻な毒性作用を有する。中国経済の急速な発展に伴い、石炭を主にしているエネルギー構造によって、 NO_x 汚染物の排出量が迅速に増加して、生態環境に深刻な汚染を与え、社会及び経済の発展を制限する要因の1つとなっている。

【0003】

現在、アンモニア選択触媒還元技術(NH_3 -SCR)は、 NO_x 汚染物の制御に対して最も有効な技術であり、石炭火力発電所、工業用ボイラー等の固定源のガス脱硝に幅広く適用されており、当該技術は、脱硝効率が高く、選択性に優れて、作業安定性が高く、メンテナンスが容易である等の特徴を有し、世界では、最も広く使用されており、技術が最も成熟して且つ有効なガス脱硝技術の一つである。触媒は、 NH_3 -SCRシステムのコア部分であり、脱硝プロジェクトの成功の鍵と言える。従来、産業的に応用されている触媒系は、 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)- TiO_2 が主であり、その中でも、優れた耐硫黄性を有し、表面にあるLewis酸部位の豊富なアナターゼ型二酸化チタン(チタン白)は、SCR脱硝触媒の工業化生産を実現するための主な原料の1種であり、また、触

10

20

30

40

50

媒の特性とコストを制御するための最も重要な要素である。バナジウム系触媒は、生産と応用の技術が成熟して、中高温活性と耐硫黄性に優れるが、 V_2O_5 は高毒性物質であるため、大量使用すると、人間の健康に悪影響を与え、環境汚染を引き起こす問題を招き、同時に、バナジウム鉱物の貯蔵量が少ないため、バナジウム酸化物の価格が比較的高い。このため、高い耐水性、耐硫黄性を有する非バナジウム系の環境保全型脱硝触媒の開発は、国内外の学界や業界の注目を集めている課題となっている。

【0004】

金属担持分子篩脱硝触媒は、活性温度ウィンドウが広く、良好な高温での水熱安定性及び低い二酸化硫黄の酸化能力等の利点を有するため、現在、SCR触媒研究の新しい焦点となっており、且つ、移動源用のSCR脱硝触媒として商業化されている。分子篩脱硝触媒では、イオン交換/浸漬法によって担持される金属は、通常、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce等の金属元素を含み、その中でも、Mn、Fe、Cu、Ce金属を担持した分子篩触媒は活性が最も優れる。しかしながら、水蒸気と二酸化硫黄は通常、分子篩系脱硝触媒の活性に顕著な悪影響を与え、具体的には、水蒸気は主に分子篩の構造を崩壊して、脱アルミニウム及び活性成分の移動転化を引き起こして触媒を不活性化させ、また、活性金属の硫酸塩化と硫酸アンモニウム/重硫酸アンモニウムが活性部位に堆積して被覆することは、触媒の二酸化硫黄被毒を招く主な2種の経路である。金属担持分子篩は、耐水性と耐硫黄性の点で固定源のガス脱硝への産業化応用が制限されてしまう。このため、製造プロセスを最適化させることで、金属担持分子篩脱硝触媒の耐水性と耐硫黄性を向上させて、非バナジウム系の環境保全型脱硝触媒を開発することは、固定源のガス脱硝処理に対して非常に有用である。

10

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来技術による金属担持分子篩脱硝触媒の固定源のガス脱硝への応用についての欠点に対して、本発明は、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、界面活性剤-造孔剤を用いてイオン交換分子篩-多元酸化物複合活性成分を製造し、耐硫黄性を有するチタン系担体を用いたり無機接着剤を添加したりする等の方式によって、脱硝触媒の製造コストを削減させ、活性成分と担体の相乗作用及びモノリス押出式触媒の機械的強度を向上させる。本発明で製造されたモノリス型押出脱硝触媒は、温度ウィンドウが広く、脱硝効率と耐水性及び耐硫黄被毒性が高く、工業用ボイラー、発電所等の固定源のガス脱硝触媒として用いられ得る。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明では、上記技術的問題を解決する技術案は分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒の製造方法であり、該製造方法は、

マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの1種又は2種の金属塩溶液を分子篩と混合して、イオン交換反応を行った後、界面活性剤を加えて、同時にせん断乳分散処理を行って、イオン交換分子篩スラリーを得るステップ(1)と、

マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの1種又は2種の金属塩とアルミニウム源、チタン源、ジルコニウム源のうちの1種又は複数種の混合物とを用いて酸性前駆体溶液を調製し、アルカリ性シリコン源を用いてアルカリ性前駆体溶液を調製し、次に、上記酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液を均一に混合して、混合溶液又はスラリーを得るステップ(2)と、

40

ステップ(2)で得られた混合溶液又はスラリーにアルカリ性化合物溶液を加えてpHをアルカリ性に調整し、次に造孔剤を加えて、老化反応、濾過、水洗を経て、濾液を捨て、濾過ケーキとして多元酸化物前駆体を得るステップ(3)と、

ステップ(3)で得られた多元酸化物前駆体に、ステップ(1)で得られたイオン交換分子篩スラリーを加えて、攪拌して混合した後、真空脱水、乾燥及び高温焙焼を経て、分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を得るステップ(4)と、

50

ステップ(4)で得られた複合脱硝触媒の活性成分を粉砕して、ふるい分けにかけた後、チタン系担体、無機接着剤、有機接着剤、構造強化剤、成形造孔剤、潤滑剤及び水と混合して、混練して泥ケーキにして、陳腐化し、モノリス押出を行って、乾燥させて焙焼して、モノリス型押出脱硝触媒を得るステップ(5)とを含む。

【0007】

上記技術案に基づいて、本発明は以下のように改良できる。

【0008】

さらに、ステップ(1)において、前記マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムの金属塩は、可溶性金属酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩のうちの1種であり、前記マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの1種又は2種の金属塩において、金属の添加量は分子篩の質量の0.5~8%であり、

前記分子篩の骨格トポロジ構造は、AEI、AFX、BEA、CHA、DDR、ERI、FAU、FER、GIS、KFI、LEV、LTA、MEL、MFI、MOR、PAU、SAS又はそれらの混合構造であり、

前記金属塩溶液と分子篩との液固質量比が2~50:1であり、前記イオン交換温度が25~95、イオン交換時間が0.5~8時間であり、

前記界面活性剤は、カチオン型界面活性剤、アニオン型界面活性剤又は非イオン型界面活性剤であり、前記界面活性剤の質量濃度が0.5~10%、前記せん断乳化分散処理の時間が10~40分間である。

上記によれば、上記分子篩の骨格トポロジ構造は国際ゼオライト連盟(IZA)により定義された構造コードに合致するという有益な効果がある。

【0009】

さらに、前記マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、セリウムのうちの2種の金属塩溶液において、金属原子のモル比はいずれも(0.05~1):(0.05~1)である。

【0010】

さらに、前記金属塩は、マンガン、鉄、銅、セリウム金属塩のうちの1種又は2種であり、前記マンガン、鉄、銅、セリウム金属塩において、金属の添加量は分子篩の質量の2~4%、前記金属塩溶液と分子篩との液固質量比は5~10:1であり、前記イオン交換温度は50~80、イオン交換時間は2~5時間、前記界面活性剤の質量濃度は2~5%である。

【0011】

さらに、前記分子篩は、アルミノシリケート分子篩、シリコアルミノホスフェート分子篩又はアルミノホスフェート分子篩であり、前記分子篩のタイプは、水素型分子篩、アンモニウム型分子篩、アルカリ金属型分子篩又はアルカリ土類金属型分子篩のうちの1種である。

【0012】

さらに、前記アルミノシリケート分子篩において、 SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は5~100であり、前記シリコアルミノホスフェート分子篩において、シリコンの質量百分率は1~25%であり、前記分子篩のタイプは水素型分子篩である。

【0013】

さらに、前記アルミノシリケート分子篩において、 SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は10~40であり、前記シリコアルミノホスフェート分子篩において、シリコンの質量百分率は5~15%である。

【0014】

さらに、前記分子篩は、SAPO-18、SSZ-39、SAPO-56、SSZ-16、Zeolite Beta、SAPO-34、SSZ-13、SAPO-44、ZSM-58、ZSM-34、Zeolite X、Zeolite Y、SAPO-37、ZSM-35、Zeolite P、SAPO-43、ZK-5、SAPO-35、Zeolite A、ZSM-11、ZSM-5、Zeolite Mordenite、E

10

20

30

40

50

CR - 18、SSZ - 73のうちの1種又は複数種であり、前記カチオン型界面活性剤は、第四級アンモニウム塩類、前記アニオン界面活性剤は、カルボン酸、硫酸、スルホン酸又はリン酸塩類、前記非イオン界面活性剤は、長鎖アルカン系エポキシエチレンエーテル、長鎖フェノール系エポキシエチレンエーテル又はイソソルビド又はポリエチレンオキサイド - ポリプロピレンオキシドブロック共重合体である。

【0015】

さらに、前記分子篩は、SSZ - 39、SSZ - 16、Zeolite Beta、SAPO - 34、SSZ - 13、Zeolite Y、ZSM - 5、Zeolite Mordeniteのうちの1種又は2種である。

【0016】

さらに、前記SSZ - 39、SSZ - 16、Zeolite Beta、SAPO - 34、SSZ - 13、Zeolite Y、ZSM - 5、Zeolite Mordeniteのうちの2種の分子篩の質量比はいずれも(0.1~1) : (0.1~1)である。

【0017】

さらに、前記界面活性剤は、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、Pluronic P123、Pluronic F127、Pluronic F108、Brij 56、Brij 78、Triton X - 100、Triton X - 114、Tween 20、Tween 40、Tween 60、Tween 80、Span 40又はSpan 80である。

【0018】

さらに、ステップ(2)において、前記酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液の混合方式は、酸性前駆体溶液をアルカリ性前駆体溶液に滴下して混合し、アルカリ性前駆体溶液を酸性前駆体溶液に滴下して混合し、又は、酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液を同時に同一容器に投入して混合することであり、

前記酸性前駆体溶液とアルカリ性前駆体溶液の質量濃度が5~20%であり、前記マンガンのうち1種又は2種の金属塩において、金属の原子モル部が1部、前記アルミニウム源、チタン源、ジルコニウム源及びアルカリ性シリコン源において、アルミニウム、チタン、ジルコニウム及びシリコンの原子モル部がそれぞれ0~0.5部、0~0.5部、0~0.5部及び1~2部であり、

前記酸性前駆体溶液はさらに、マグネシウム源、カルシウム源、インジウム源、錫源、ランタン源、タングステン源、モリブデン源のうちの1種又は2種又は3種の金属塩を含み、前記マグネシウム源、カルシウム源、インジウム源、錫源、ランタン源、タングステン源、モリブデン源において、マグネシウム、カルシウム、インジウム、錫、ランタン、タングステン、モリブデンの全原子モル部は0.1~0.5部である。

【0019】

さらに、ステップ(2)において、前記マンガンのうち2種の金属塩において、金属原子のモル比はいずれも(0.05~0.95) : (0.05~0.95)であり、前記マグネシウム、カルシウム、インジウム、錫、ランタン、タングステン、モリブデンのうちの2種又は3種の金属塩において、金属原子のモル比はそれぞれ(0.05~0.45) : (0.05~0.45)、(0.05~0.45) : (0.05~0.45) : (0.05~0.45) : (0.05~0.45)である。

【0020】

さらに、前記アルミニウム源は、アルミニウムゾル、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム又は硝酸アルミニウムであり、前記チタン源は、チタンゾル、硫酸チタン又は硫酸チタニルであり、前記ジルコニウム源は、ジルコニウムゾル、オキシ塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム又はオキシ硝酸ジルコニウムであり、前記アルカリ性シリコン源は、アルカリ性シリコンゾル又は可溶性ケイ酸塩であり、前記マグネシウム源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記カルシウム源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記インジウム源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記錫源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、

10

20

30

40

50

前記ランタン源は、可溶性酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩又は塩酸塩であり、前記タングステン源は、タングステン酸ナトリウム又はタングステン酸アンモニウムであり、前記モリブデン源は、モリブデン酸ナトリウム又はモリブデン酸アンモニウムである。

【0021】

さらに、ステップ(3)において、前記アルカリ性化合物は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、尿素、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、重硫酸アンモニウム、稼酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム又は重炭酸カリウムであり、前記アルカリ性化合物溶液の質量濃度が5~30%、前記pHが7.5~9であり、前記造孔剤は、活性炭、カーボンブラック、ナノ炭素材料又はグラファイトであり、前記老化反応の温度は40~95、老化反応の時間は0.5~12時間であり、

前記濾液の導電率が500 μ s/cmより小さく、前記多元酸化物前駆体に含まれる酸化物質量を基準にして計算した多元酸化物の全質量とステップ(1)の前記分子篩との質量比が0.5~1.5:1である。

【0022】

さらに、ステップ(3)において、前記多元酸化物前駆体には、MnO、FeO及び/又はFe₂O₃、CoO、NiO、CuO、CeO₂、Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、SiO₂、MgO、CaO、In₂O₃、SnO₂、La₂O₃、WO₃、MoO₃のうちの複数種の酸化物組成物が含まれる。

【0023】

さらに、前記造孔剤の添加量は、前記多元酸化物の全質量の5~50%である。

【0024】

さらに、前記造孔剤の添加量は、前記多元酸化物の全質量の10~30%である。

【0025】

さらに、前記pHは8~8.5、前記老化反応温度は50~80、老化反応時間は1~6時間である。

【0026】

さらに、ステップ(4)において、前記攪拌混合時間は0.5~3h、前記真空脱水温度は75~85、真空度は-0.85~-0.95Mpa、前記乾燥温度は100~150、乾燥時間は12~24時間、前記高温焙焼温度は350~450、焙焼時間は2~6時間である。

【0027】

さらに、ステップ(5)において、前記ふるい分け粒度は45 μ mより小さく、

前記チタン系担体は、チタン白粉末、チタンシリカ粉末、チタンタングステン粉末又はチタンタングステンシリコン粉末であり、前記無機接着剤はアタパルジャイト粘土、ベントナイト、モンモリロナイト又はカオリンであり、前記有機接着剤は、アミノカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース又はポリオキシエチレンであり、前記構造強化剤は、ガラス繊維、炭素繊維又はセラミック繊維であり、前記成形造孔剤は、セスバニア粉末、木材パルプ、活性炭又はカーボンブラックであり、前記潤滑剤は、グリセリン、乳酸又はステアリン酸であり、

前記複合脱硝触媒の活性成分、チタン系担体、無機接着剤、構造強化剤の重量比率は(10~40):(40~70):(10~30):(3~8)であり、

前記有機接着剤、成形造孔剤、潤滑剤及び水の重量はそれぞれ、上記複合脱硝触媒の活性成分、チタン系担体、無機接着剤、構造強化剤の全重量に対して、1.2~3.8%、0.4~1.0%、0.8~2.5%及び51.5~66.7%であり、

前記陳腐化は、泥ケーキを密封して15~36時間放置することであり、前記触媒は、粒子状、クローパー状、中空円筒状、モノリス押出八ニカム状、モノリス押出板状のうちの1種としてモノリス押出を行い、

前記乾燥温度は35~80、乾燥湿度は80~35%、乾燥時間は20~80h、前記焙焼温度は500~650、時間は2~6時間である。

【発明の効果】

【0028】

本発明の有益な効果は以下のとおりである。

本発明は、イオン交換分子篩 - 多元酸化物複合物を活性成分として、耐硫黄性を有するチタン系担体と無機接着剤を添加剤としてモノリス型押出脱硝触媒を製造するものであり、低コストで、環境保全型の非バナジウム系脱硝触媒である。本発明で製造されたモノリス型押出脱硝触媒は、250～420 の範囲内で、窒素酸化物に対する転化率が80%より大きく、イオン交換分子篩 - 多元酸化物 - チタン系担体の間の相乗作用によって触媒に優れた耐水性と耐硫黄性を付与する。

【図面の簡単な説明】

10

【0029】

【図1】300 のテスト温度での10%水蒸気と1500ppm二酸化硫黄による実施例10の八ニカム式触媒の脱硝活性への影響の曲線図であり、横座標は反応時間/h、縦座標は窒素酸化物の転化率/%を示す。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、具体的な図面を参照しながら、本発明の原理及び特徴について説明する。例示は本発明を解釈するためのものに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

【0031】

実施例1

20

(1) 酢酸銅 ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 1.6gを脱イオン水100.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌し、ZSM-5分子篩 (SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比が25である) 20.0gを加えて、次に80 の恒温水浴において2時間攪拌し、攪拌終了後、2.0gのF127を加え、完全に溶解するまで攪拌し、さらにJRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって20分間攪拌した。銅溶液において、銅の質量は分子篩の質量の2.5%であった。

【0032】

(2) 硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 13.1g、硫酸チタニル (TiOSO_4) 3.0g、オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 1.5gを脱イオン水(溶質の質量百分率5%) 335.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Aとした。ナトリウム型シリコンゾル ($\text{Na}_2\text{O} < 0.4\%$ 、30% SiO_2) 15.1gを脱イオン水(溶質の質量百分率20%) 7.6gに加えて、攪拌して均一に混合し、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Bを溶液Aに滴下して、25～28%のアンモニア水で系のpHを8～8.5に調整した後、活性炭(添加量は酸化物の全質量の20%である) 2.0gを加え、次に55 の恒温水浴において老化反応を3時間(3h)行った。

30

【0033】

(3) ステップ(2)のスラリーを濾過して、濾液の導電率が500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ1で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で1時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を75 に設定して、-0.85～-0.95Mpaの真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を120 で18時間乾燥させて、次にマッフル炉において400 で4時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を1 /minにした。本発明の分子篩 - 多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

40

【0034】

本実施例の多元酸化物では、Fe、Si、Ti、Zrのモル比は1:1.6:0.4:0.1、多元酸化物と分子篩との質量比は0.5:1である。

【0035】

(4) ステップ(3)の活性成分をRT-04SF型高速粉砕機で粉砕して、粒度が45 μm (325メッシュ)未満になるまでふるい分けした。粉砕後の活性成分20.0g、チタン白60.0g、アタパルジャイト粘土17.0g、アミノカルボキシメチルセル

50

コース 1.5 g、ガラス繊維 3.0 g、木材パルプ 0.4 g を、RT-04SF 型高速粉碎機で均一に混合した。乳酸 1.0 g を脱イオン水 56.3 g に加えて、均一に攪拌した後、上記混合した材料に加えて、次に材料を混練して均一な泥ケーキを得て、ジップロックバッグに入れて密封して 15 時間陳腐化した。

【0036】

(5) TBL-2 型触媒押出成形機によって、ステップ(4)で陳腐化済みの材料を押し出して直径 2 mm の長尺状にして、乾燥と焙焼してから、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルを BPS100CL 恒温・恒湿槽に入れて、「温度 30、湿度 80%、乾燥時間 4 h」、「温度 40、湿度 70%、乾燥時間 4 h」、「温度 50、湿度 60%、乾燥時間 4 h」、「温度 60、湿度 50%、乾燥時間 1 h」、「温度 70、湿度 40%、乾燥時間 1 h」、「温度 80、湿度 35%、乾燥時間 1 h」の条件で乾燥させてから、100 のオープンにおいて 8 時間乾燥させた。最後にマッフル炉において 500 で 6 時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を 1 / min とした。焙焼済みのサンプルを 3 ~ 5 mm の柱状粒子に切断して活性テストに用いる。

10

【0037】

長尺状触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が 500 ppm、アンモニアが 500 ppm、二酸化硫黄が 500 ppm、水蒸気が 10%、酸素ガスが 10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が 20 ml、反応空間速度が 15000 h^{-1} である。250、270、300、320、350、370、400 及び 420 の 8 個の温度条件では、長尺状触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表 1 に示される。

20

【0038】

実施例 1 の比較例 1

実施例 1 に比べて、ステップ 1 において F127、ステップ 2 において活性炭を添加しない点が異なる。長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表 1 に示される。

【0039】

実施例 1 の比較例 2

実施例 1 に比べて、ステップ 1 において F127 を添加しない点が異なる。長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表 1 に示される。

【0040】

実施例 2

実施例 1 に比べて、ステップ(1)に使用される分子篩、イオン交換金属及び担持量が異なり、ステップ 2 に使用されるシリコン源がケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) である点が異なる。具体的には、以下のとおりである。

30

【0041】

(1) 硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 3.3 g を脱イオン水 100.0 g に加え、完全に溶解するまで攪拌し、次に Zeolite Mordenite 分子篩 (SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は 15 である) 20.0 g を加え、次に 80 の恒温水浴において 2 時間攪拌し、攪拌終了後、F127 2.0 g を加え、JRJ300-S 型デジタルせん断乳化ミキサーによって 20 分間攪拌した。鉄溶液において、鉄の質量は分子篩の質量の 3.2% であった。

40

【0042】

(2) 硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 13.1 g、硫酸チタニル (TiOSO_4) 3.0 g、オキシ塩化ジルコニウム ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 1.5 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 5%) 335.0 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液 A とした。ケイ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 21.4 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 20%) 85.6 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液 B とした。攪拌しながら、溶液 B を溶液 A に滴下して、25 ~ 28% のアンモニア水で系の pH を 8 ~ 8.5 に調整した後、活性炭 (添加量は酸化物の全質量の 20% である) 2.0 g を加えて、次に 55 の恒温水浴において老化反応を 3 時間行った。

長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表 1 に示される。

50

【0043】

実施例3

(1) 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1.4 g、硫酸第一鉄 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1.6 g を脱イオン水 140.0 g に加え、完全に溶解するまで攪拌し、SSZ-13 分子篩 (SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は 22 である) 20.0 g を加えて、次に 75 の恒温水浴において 2.5 時間攪拌し、攪拌終了後、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド 3.5 g を加え、完全に溶解するまで攪拌し、次に JRJ300-S 型デジタルせん断乳化ミキサーによって 10 分間攪拌した。混合溶液において、銅と鉄の質量は分子篩の質量の 3.3%、銅と鉄のモル比は 1:1 であった。

【0044】

(2) 硫酸マンガン ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 3.2 g、硫酸セリウム ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 18.0 g、硫酸チタン ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) 4.6 g、硫酸ジルコニウム ($\text{ZrOSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 8.8 g、硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) 8.5 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 20%) 172.4 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液 A とした。液体ケイ酸ナトリウム (Na_2O : 9.0%、 SiO_2 : 28.4%、モジュラス: 3.1~3.4) 24.2 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 5%) 156.8 g に加え、攪拌して均一に混合して、溶液 B とした。攪拌しながら、溶液 A を溶液 B に滴下して、30% の NaOH 溶液で系の pH を 8~8.5 に調整した後、カーボンブラック (添加量は酸化物の全質量の 10% である) 2.2 g を加えて、次に 50 の恒温水浴において老化反応を 6 時間行った。

【0045】

(3) ステップ (2) のスラリーを濾過して、濾液の導電率が $500 \mu\text{s}/\text{cm}$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ 1 で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で 0.5 時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を 80 に設定して、 $-0.85 \sim -0.95 \text{ Mpa}$ の真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を 100 で 24 時間乾燥させて、次にマッフル炉において 450 で 2 時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1 / \text{min}$ とした。本発明の分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

【0046】

本実施例の多元酸化物では、Mn、Ce、Si、Ti、Zr、Al のモル比は 0.3 : 0.7 : 1.8 : 0.3 : 0.5 : 0.2、多元酸化物と分子篩との質量比は 1.1 : 1 である。

【0047】

(4) ステップ (3) の活性成分を RT-04SF 型高速粉砕機で粉砕して、粒度が $45 \mu\text{m}$ (325 メッシュ) 未満になるまでふるい分けした。粉砕後の活性成分 40.0 g、チタングステン粉末 36.0 g、ベントナイト 20.0 g、ヒドロキシプロピルメチルセルロース 1.2 g、セラミック繊維 4.0 g、セスパニア粉末 0.5 g を、RT-04SF 型高速粉砕機で均一に混合した。グリセリン 0.8 g を脱イオン水 61.3 g に加えて均一に攪拌した後、上記混合した材料に加えて、次に材料を混練して均一な泥ケーキを得て、ジップロックバッグに入れて密封して 20 時間陳腐化した。

【0048】

(5) TBL-2 型触媒押出成形機によって、ステップ (4) で陳腐化済みの材料を押し出して直径 2 mm の長尺状にして、乾燥と焙焼してから、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルを BPS100CL 恒温・恒湿槽に入れて、「温度 30、湿度 80%、乾燥時間 3 h」、「温度 40、湿度 70%、乾燥時間 3 h」、「温度 50、湿度 60%、乾燥時間 3 h」、「温度 60、湿度 50%、乾燥時間 1 h」、「温度 70、湿度 40%、乾燥時間 1 h」、「温度 80、湿度 35%、乾燥時間 1 h」の条件で乾燥させ、次に 100 のオープンにおいて 8 時間乾燥させた。最後にマッフル炉において 550 で 4 時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1 / \text{min}$ とした。焙焼済みのサンプルを 3~5 mm の柱状粒子に切断して活性テストに用いる。

10

20

30

40

50

【0049】

長尺状触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500ppm、アンモニアが500ppm、二酸化硫黄が500ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が20ml、反応空間速度が15000h⁻¹である。250、270、300、320、350、370、400及び420の8個の温度条件において、長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表1に示される。

【0050】

実施例3については、ステップ(1)の銅と鉄のモル比を(0.05~1):(0.05~1)の範囲内で任意に調整でき、モル比が1:0.05であるとき、得られた触媒は250~350の温度範囲で優れた脱硝活性を示し、モル比が0.05:1であるとき、得られた触媒は350~420の温度範囲で比較的良好な脱硝活性を示す。当業者にとって自明なように、鉄の導入によって分子篩系脱硝触媒の温度ウィンドウを広げることができ、従って、最終のモノリス押出式触媒の用途に応じて銅と鉄のモル比を調整できる。

10

【0051】

本実施例では、多元酸化物の組成であるMn、Ce、Si、Ti、Zr、Alのモル比は0.3:0.7:1.8:0.3:0.5:0.2であり、MnとCeのモル比は(0.05~0.95):(0.05~0.95)の範囲内で任意に調整してもよく、Mnの使用は主に、触媒の低温範囲での脱硝活性を向上させることが目的であり、Ceを添加することによって触媒の脱硝活性を向上させると同時に触媒の耐硫黄性を高めることができる。Si、Ti、Zr、Alは主に触媒の担体として作用し、分子篩-多元酸化物複合触媒の表面酸性を制御するものであり、シリコン源において、シリコンの原子モル部の好適な範囲はMn、Ce、Ti、Zr、Alの全モル部±0.2部であり、Ti、Zr、Alの原子モル比は(0.05~0.5):(0.05~0.5):(0.05~0.5)の範囲内で任意に調整でき、Ti、Zr、Alを添加することによって、モノリス押出式触媒の脱硝性能に対して有益な作用を果たすとともに、モル比範囲内であれば、本発明の目的を達成できる。

20

【0052】

実施例4

(1)硝酸鉄(Fe(NO₃)₃·9H₂O)3.1g、酢酸セリウム(Ce(NO₃)₃·6H₂O)0.8gを脱イオン水200.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌し、次にSSZ-16分子篩(SiO₂とAl₂O₃とのモル比は10である)20.0gを加え、次に70の恒温水浴において3.5時間攪拌し、攪拌終了後、10.0gのTween60を加え、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって20分間攪拌した。混合溶液において、鉄とセリウムの質量は分子篩の質量の4.0%、鉄とセリウムのモル比は1:0.3であった。

30

【0053】

(2)アルミニウムゾル(Al₂O₃:20%)11.4gを脱イオン水166.1gに加え、均一に攪拌した後、塩化マンガン(MnCl₂·4H₂O)17.8g、塩化マグネシウム(MgCl₂·6H₂O)4.6g、塩化カルシウム(CaCl₂)1.5gを加え、完全に溶解するまで攪拌して(溶質の質量百分率13%)、溶液Aとした。固体ケイ酸ナトリウム(SiO₂含有量77.8%、Na₂O含有量22.2%、モジュラス3.4~3.6)12.5gを脱イオン水(溶質の質量百分率7%)166.1gに加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Aを溶液Bに滴下して、10%Na₂CO₃溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、カーボンナノチューブ(添加量は酸化物の全質量の12%である)2.4gを加えて、次に70の恒温水浴において老化反応を4時間行った。

40

【0054】

(3)ステップ(2)のスラリーを濾過して、濾液の導電率が500μs/cm未満に

50

なるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ1で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で3時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を85に設定して、-0.85~-0.95Mpaの真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を150で12時間乾燥させて、次にマッフル炉において350で6時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を1/minとした。本発明の分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

【0055】

本実施例の多元酸化物では、Mn、Si、Al、Mg、Caのモル比は1:1.8:0.5:0.25:0.15、多元酸化物と分子篩との質量比は1:1である。

【0056】

(4)ステップ(3)の活性成分をRT-04SF型高速粉碎機で粉碎して、粒度が45μm(325メッシュ)未満になるまでふるい分けした。粉碎後の活性成分10.0g、チタンシリカ粉末70.0g、モンモリロナイト15.0g、アミノカルボキシメチルセルロース0.8g、ポリオキシエチレン1.3g、ガラス繊維5.0g、カーボンブラック0.7gを、RT-04SF型高速粉碎機で均一に混合した。グリセリン1.0gを脱イオン水58.7gに加えて均一に攪拌した後、上記混合した材料に加えて、次に材料を混練して均一な泥ケーキを得て、ジップロックバッグに入れて密封して17時間陳腐化した。

【0057】

(5)TBL-2型触媒押出成形機によって、ステップ(4)で陳腐化済みの材料を押し出して直径2mmの長尺状にして、乾燥と焙焼してから、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルをBPS100CL恒温・恒湿槽に入れて、「温度30、湿度80%、乾燥時間5h」、「温度40、湿度70%、乾燥時間3h」、「温度50、湿度60%、乾燥時間3h」、「温度60、湿度50%、乾燥時間1h」、「温度70、湿度40%、乾燥時間1h」、「温度80、湿度35%、乾燥時間1h」の条件で乾燥させて、次に100のオープンにおいて8時間乾燥させた。最後にマッフル炉において550で4時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を1/minとした。焙焼済みのサンプルを3~5mmの柱状粒子に切断して活性テストに用いる。

【0058】

長尺状触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500ppm、アンモニアが500ppm、二酸化硫黄が500ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が20ml、反応空間速度が15000h⁻¹である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表1に示される。

【0059】

実施例4については、多元酸化物において、Mn、Si、Al、Mg、Ca原子のモル比は1:1.8:0.5:0.25:0.15である。本実施例では、ステップ(2)の酸性前駆体溶液にさらにMg、Ca等のアルカリ土類金属塩を多元酸化物の活性助剤として導入する。2種の助剤の原子モル比は(0.05~0.45):(0.05~0.45)の範囲内で任意に調整してもよく、且つ全原子モル部は0.1~0.5部である。これら助剤の添加は主に、最終のモノリス型押出脱硝触媒の耐硫黄性を高めることが目的であり、活性助剤の添加は本発明の技術案を増加して、本発明により本発明の技術的目的をより簡単に実現できる。

【0060】

実施例5

(1)酢酸セリウム(Ce(CH₃COO)₃)1.6gを脱イオン水180.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌し、次にSAPO-34分子篩(P₂O₅含有量47.9%、Al₂O₃含有量38.0%、SiO₂含有量14.1%)20.0gを加えて、次に75の恒温水浴において3時間攪拌し、攪拌終了後、4.5gのP123を加え、J

10

20

30

40

50

R J 3 0 0 - S 型デジタルせん断乳化ミキサーによって10分間攪拌した。混合溶液において、セリウムの質量は分子篩の質量の3.5%であった。

【0061】

(2)ジルコニウムゾル(ZrO_2 含有量15%)12.4gを脱イオン水280.2gに加え、次に硝酸ニッケル($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)5.5g、硝酸コバルト($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)5.5g、塩化インジウム($InCl_3 \cdot 4H_2O$)2.2g、四塩化錫($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)2.6g、塩化ランタン($LaCl_3$)0.9gを加え、完全に溶解するまで攪拌して(溶質の質量百分率6%)、溶液Aとした。液体ケイ酸ナトリウム(Na_2O :11.0%、 SiO_2 :29.7%、モジュラス:2.6~2.9)15.2gを脱イオン水(溶質の質量百分率8%)62.1gに加え、攪拌して均一に混合し、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Aと溶液Bを同時に同一容器に滴下して、5%のNaOH溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、グラファイト(添加量は酸化物の全質量の18%である)2.2gを加えて、次に60の恒温水浴において老化反応を5時間行った。

10

【0062】

(3)ステップ(2)のスラリーを濾過して、濾液の導電率が $500\mu s/cm$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ1で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で2時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を80に設定して、 $-0.85 \sim -0.95\text{Mpa}$ の真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を120で20時間乾燥させて、次にマッフル炉において400で4時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を1/minとした。本発明の分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

20

【0063】

本実施例の多元酸化物では、Ni、Co、Si、Zr、In、Sn、Laのモル比は0.5:0.5:2:0.4:0.2:0.2:0.1、多元酸化物と分子篩との質量比は0.6:1であった。

【0064】

(4)ステップ(3)の活性成分をRT-04SF型高速粉砕機で粉砕して、粒度が $45\mu m$ (325メッシュ)未満になるまでふるい分けした。粉砕後の活性成分30.0g、チタンタングステンシリコン粉末56.0g、カオリン10.0g、アミノカルボキシメチルセルロース1.5g、ポリオキシエチレン0.9g、セラミック繊維4.0g、活性炭0.6gを、RT-04SF型高速粉砕機で均一に混合した。乳酸1.2gを脱イオン水60.0gに加えて均一に攪拌した後、上記混合した材料に加えて、次に材料を混練して均一な泥ケーキを得て、ジップロックバッグに入れて密封して18時間陳腐化した。

30

【0065】

(5)TBL-2型触媒押出成形機によって、ステップ(4)で陳腐化済みの材料を押し出して直径2mmの長尺状にして、乾燥と焙焼してから、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルをBPS100CL恒温・恒湿槽に入れて、「温度30、湿度80%、乾燥時間6h」、「温度40、湿度70%、乾燥時間6h」、「温度50、湿度60%、乾燥時間3h」、「温度60、湿度50%、乾燥時間1h」、「温度70、湿度40%、乾燥時間1h」、「温度80、湿度35%、乾燥時間1h」の条件で乾燥させて、次に100のオープンにおいて8時間乾燥させた。最後にマッフル炉において650で2時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を1/minとした。焙焼済みのサンプルを3~5mmの柱状粒子に切断して活性テストに用いる。

40

【0066】

長尺状触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500ppm、アンモニアが500ppm、二酸化硫黄が500ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が20ml、反応空間速度が 15000h^{-1} である。250、270、300、320、350、370、400及び420の8個の温度条件において、長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表1に示され

50

る。

【0067】

実施例5については、多元酸化物において、Ni、Co、Si、Zr、In、Sn、La原子のモル比は0.5:0.5:2:0.4:0.2:0.2:0.1である。本実施例では、ステップ(2)の酸性前駆体溶液にさらにIn、Sn、La等の金属塩を多元酸化物の活性助剤として導入する。3種類の助剤の原子モル比は(0.05~0.45):(0.05~0.45):(0.05~0.45)の範囲内で任意に調整してもよく、且つ全原子モル部は0.15~0.5部である。これら助剤の添加は主に、最終のモノリス型押出脱硝触媒の耐硫黄性を向上させることが目的であり、これら助剤の添加は、本発明の技術案を増加して、本発明により本発明の技術的目的をより簡単に実現できる。

10

【0068】

実施例6

実施例5に比べて、ステップ(4)に使用される分子篩、イオン交換金属及び担持量が異なり、ステップ(2)に使用されるシリコン源が固体酸ナトリウムであり、ジルコニウム源がオキシ硝酸ジルコニウムである点が異なる。具体的には、以下のとおりである。

【0069】

(1)酢酸マンガン($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$)2.6gを脱イオン水180.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌し、次にZSM-5分子篩(SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は30である)18.2gとSAPO-34分子篩(P_2O_5 含有量48.7%、 Al_2O_3 含有量42.6%、 SiO_2 含有量8.7%)1.8gを加え、次に75の恒温水浴において3時間攪拌し、攪拌終了後、4.5gのP123を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって10分間攪拌した。マンガン溶液において、マンガンの質量は分子篩の質量の2.8%であった。

20

【0070】

(2)オキシ硝酸ジルコニウム($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$)4.0gを脱イオン水324.3gに加え、次に硝酸ニッケル($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)5.5g、硝酸コバルト($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)5.5g、塩化インジウム($InCl_3 \cdot 4H_2O$)2.2g、四塩化錫($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)2.6g、塩化ランタン($LaCl_3$)0.9gを加え、完全に溶解するまで攪拌して(溶質の質量百分率6%)、溶液Aとした。固体ケイ酸ナトリウム(Na_2O :29.9%、 SiO_2 :70.1%、モジュラス:2.2~2.5)6.5gを脱イオン水(溶質の質量百分率8%)74.8gに加えて、攪拌して均一に混合し、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Aと溶液Bを同時に同一容器に滴下して、5%のNaOH溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、グラファイト(添加量は酸化物の全質量の18%である)2.2gを加えて、次に60の恒温水浴において老化反応を5時間行った。

30

【0071】

長尺状触媒による窒素酸化物に対する還元転化率は表1に示される。

【0072】

実施例6については、前記ZSM-5とSAPO-34の2種の分子篩の質量比は1:0.1であり、その質量比は(0.1~1):(0.1~1)の範囲内で任意に調整してもよく、いずれも本発明の技術的目的を実現できる。当業者にとって自明なように、SAPO-34は、より優れた水熱安定性を有するため、最終のモノリス押出式触媒の用途に応じて2種の分子篩の質量比を調整できる。

40

【0073】

実施例7

(1)硝酸マンガン($Mn(NO_3)_2$ 、50%溶液)31.9gを、脱イオン水1440.0gに加え、攪拌して均一に混合した後、次にSSZ-39分子篩(SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は20である)240.0gを加え、次に55の恒温水浴において5時間攪拌し、攪拌終了後、72.0gのTween20を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって30分間攪拌した。マンガン溶液において、マンガ

50

ンの質量は分子篩の質量の2.0%であった。

【0074】

(2) 硫酸セリウム ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) 411.9 g、硫酸アルミニウム ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$) 67.9 g、メタタングステン酸アンモニウム (WO_3 含有量 84%) 140.8 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 10%) 5585.4 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液 A とした。アンモニウム型ゾル (SiO_2 含有量 30%) 203.9 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 10%) 407.8 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液 B とした。攪拌しながら、溶液 A と溶液 B を同時に同一容器に滴下して、20%の NH_4HCO_3 溶液で系の pH を 8 ~ 8.5 に調整した後、活性炭 (添加量は酸化物の全質量の 30% である) 108.0 g を加えて、次に 80 の恒温水浴において老化反応を 1 時間行った。

10

【0075】

(3) ステップ (2) のスラリーを濾過して、濾液の導電率が $500 \mu s/cm$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ 1 で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で 1 時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を 85 に設定して、 $-0.85 \sim -0.95 MPa$ の真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を 150 で 15 時間乾燥させ、次にマッフル炉において 350 で 6 時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1/min$ とした。本発明の分子篩 - 多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

【0076】

本実施例の多元酸化物では、Ce、Al、Si、W のモル比は 1 : 0.1 : 1 : 0.5、多元酸化物と分子篩との質量比は 1.5 : 1 である。

20

【0077】

(4) ステップ (3) の活性成分を RT-04SF 型高速粉砕機で粉砕して、粒度が $45 \mu m$ (325 メッシュ) 未満になるまでふるい分けした。粉砕後の活性成分 480.0 g、チタンシリカ粉末 1272.0 g、モンモリロナイト 480.0 g、アミノカルボキシメチルセルロース 26.4 g、ポリオキシエチレン 57.6 g、カーボンブラック 19.2 g 及びステアリン酸 4.8 g を、QLJ-10L 型強力ミキサーで 30 分間混合した。次に乳酸 48.0 g、脱イオン水 1600.0 g を均一に攪拌した後、材料に加えて、10 分間混合して攪拌した後、炭素繊維 12.0 g、セラミック繊維 156.0 g 及び脱イオン水 80.0 g を加え、繊維が完全に分散されるまで混合し、材料を均一な泥ケーキ (泥ケーキは最終的に含水率が 34 ~ 35% になるまで混練する) にして、次に泥ケーキをジップロックバッグに入れて密封して 24 時間陳腐化した。

30

【0078】

(5) ステップ (4) で陳腐化済みの材料 200 g を、ステンレスメッシュのグリッドに均一に圧着して、圧着厚みを 1 mm にし、次に長さ × 幅が $10 cm \times 3 cm$ の形状にカットし、乾燥と焙焼してから、分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルを BPS100CL 恒温・恒湿槽に入れて、「温度 30、湿度 80%、乾燥時間 18 h」、「温度 40、湿度 70%、乾燥時間 18 h」、「温度 50、湿度 60%、乾燥時間 12 h」、「温度 60、湿度 50%、乾燥時間 12 h」、「温度 70、湿度 40%、乾燥時間 6 h」、「温度 80、湿度 35%、乾燥時間 6 h」の条件で乾燥させて、次に 100 のオープンにおいて 8 時間乾燥させた。最後にマッフル炉において 600 で 3 時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1/min$ とした。焙焼後の平板状サンプル 5 枚を等距離で板状触媒のテスト金型にセットして活性テストを行った。

40

【0079】

(6) TLJ-40 型真空混練押出成形機によって、ステップ (4) で陳腐化済みの材料を押し出して $3 cm \times 3 cm$ (4 × 4 孔) のハニカム状触媒にし、乾燥と焙焼してから、分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。乾燥条件はステップ (5) と同様である。焙焼済みのサンプルを長さ 10 cm にカットして活性テストに用いる。

【0080】

50

板状又はハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500ppm、アンモニアが500ppm、二酸化硫黄が500ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が90ml、反応空間速度が6000h⁻¹である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示される。

【0081】

実施例8

実施例7に比べて、ステップ(1)に使用される分子篩、イオン交換金属及び担持量が異なり、ステップ(2)に使用されるシリコン源が固体ケイ酸カリウムナトリウムである点が異なる。具体的には、以下のとおりである。

10

【0082】

(1)硝酸銅(Cu(NO₃)₂・3H₂O)25.2gを、脱イオン水1440.0gに加え、攪拌して均一に混合した後、SSZ-39分子篩(SiO₂とAl₂O₃とのモル比は15である)240.0gを加え、次に55の恒温水浴において5時間攪拌し、攪拌終了後、72.0gのTween20を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって30分間攪拌した。銅溶液において、銅の質量は分子篩の質量の2.7%であった。

【0083】

(2)硫酸セリウム(Ce(SO₄)₂・4H₂O)411.9g、硫酸アルミニウム(Al₂(SO₄)₃・18H₂O)67.9g、メタタングステン酸アンモニウム(WO₃含有量84%)140.8gを脱イオン水(溶質の質量百分率10%)5585.4gに加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Aとした。固体ケイ酸カリウムナトリウム(SiO₂含有量66.0%、Na₂O含有量11.5%、K₂O含有量22.5%、モジュラス2.5~2.7)92.7gを脱イオン水(溶質の質量百分率10%)834.3gに加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Aと溶液Bを同時に同一容器に滴下して、20%のNH₄HCO₃溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、活性炭(添加量は酸化物の全質量の30%である)108.0gを加えて、次に80の恒温水浴において老化反応を1時間行った。

20

【0084】

板状又はハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500ppm、アンモニアが500ppm、二酸化硫黄が500ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が90ml、反応空間速度が6000h⁻¹である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示される。

30

【0085】

実施例9

(1)酢酸銅(Cu(CH₃COO)₂・H₂O)17.5g、酢酸セリウム(Ce(CH₃COO)₃)6.9gを、脱イオン水2400.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌し、次にSSZ-13分子篩(SiO₂とAl₂O₃とのモル比は25である)300.0gを加え、次に60の恒温水浴において4時間攪拌し、攪拌終了後、72.0gのTritonX-100を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって40分間攪拌した。混合溶液において、銅とセリウムの質量は分子篩の質量の2.8%、銅とセリウムのモル比は1:0.25であった。

40

【0086】

(2)硝酸鉄(Fe(NO₃)₃・9H₂O)344.0g、硫酸チタニル(TiOSO₄)27.2g、硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃・9H₂O)159.6g、タングステン酸ナトリウム(Na₂WO₄・2H₂O)28.1gを脱イオン水(溶質の質量百分率8%)6427.4gに加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Aとした。液

50

体ケイ酸カリウム (K_2O 含有量 18.0%、 SiO_2 含有量 27.0%、モジュラス 2.2 ~ 2.5) 321.6 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率 12%) 884.4 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液 B とした。攪拌しながら、溶液 B を溶液 A に滴下して、15% の KOH 溶液で系の pH を 8 ~ 8.5 に調整した後、カーボンブラック (添加量は酸化物の全質量の 15% である) 31.5 g を加えて、次に 80 の恒温水浴において老化反応を 2 時間行った。

【0087】

(3) ステップ (2) のスラリーを濾過して、濾液の導電率が $500 \mu s/cm$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ 1 で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で 3 時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を 80 に設定して、 $-0.85 \sim -0.95 \text{ Mpa}$ の真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を 120 で 24 時間乾燥させて、次にマッフル炉において 400 で 5 h 焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1 / \text{min}$ とした。本発明の分子篩 - 多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

10

【0088】

本実施例の多元酸化物では、Fe、Si、Ti、Al、W のモル比は 1 : 1.7 : 0.2 : 0.5 : 0.1、多元酸化物と分子篩との質量比は 0.7 : 1 である。

【0089】

(4) ステップ (3) の活性成分を RT-04SF 型高速粉碎機で粉碎して、粒度が $45 \mu m$ (325 メッシュ) 未満になるまでふるい分けした。粉碎後の活性成分 360.0 g、チタンタングステンシリコン粉末 1128.0 g、ベントナイト 720.0 g、アミノカルボキシメチルセルロース 43.2 g、ポリオキシエチレン 48.0 g、ステアリン酸 3.6 g を、QLJ-10L 型強力ミキサーで 30 分間混合した。次に乳酸 56.4 g と脱イオン水 1360.0 g を攪拌して均一に混合した後、ミキサーに加えて、次に 10 分間混合して攪拌し、次に均一に攪拌した木材パルプ 24.0 g と脱イオン水 240.0 g をミキサーに加えて、10 分間混合して攪拌した後、ガラス繊維 168.0 g、炭素繊維 24.0 g 及び脱イオン水 80.0 g を加え、繊維が完全に分散されるまで混合し、材料を均一な泥ケーキ (泥ケーキは最終的に含水率が 34 ~ 35% になるまで混練する) にして、ジップロックバッグに入れて密封して 30 時間陳腐化した。

20

【0090】

(5) ステップ (4) で陳腐化済みの材料 200 g を、ステンレスメッシュのグリッドに均一に圧着して、圧着厚みを 1 mm にし、次に長さ × 幅が $10 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ の形状にカットし、乾燥と焙焼してから、分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルを BPS100CL 恒温・恒湿槽に入れて、「温度 30、湿度 80%、乾燥時間 18 h」、「温度 40、湿度 70%、乾燥時間 18 h」、「温度 50、湿度 60%、乾燥時間 12 h」、「温度 60、湿度 50%、乾燥時間 12 h」、「温度 70、湿度 40%、乾燥時間 6 h」、「温度 80、湿度 35%、乾燥時間 6 h」の条件で乾燥させて、次に 100 のオープンにおいて 8 時間乾燥させた。最後にマッフル炉において 600 で 3 時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1 / \text{min}$ とした。焙焼後の平板状サンプル 5 枚を等距離で板状触媒のテスト金型にセットして活性テストを行った。

30

40

【0091】

(6) TLJ-40 型真空混練押出成形機によって、ステップ (4) で陳腐化済みの材料を押し出して $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ (4 × 4 孔) のハニカム状触媒にし、乾燥と焙焼してから、分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。乾燥条件はステップ (5) と同様である。焙焼済みのサンプルを長さ 10 cm にカットして活性テストに用いる。

【0092】

板状又はハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が 500 ppm、アンモニアが 500 ppm、二酸化硫黄が 500 ppm、水蒸気が 10%、酸素ガスが 10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が 90 ml、反応空間速度が 6000 h^{-1} である。250、270、300、320、350、370、400 及び 4

50

【0099】

(2) 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 392.9 g、硫酸チタニル (TiOSO_4) 75.4 g、ヘプタモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 41.6 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率7%) 6774.4 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Aとした。液体ケイ酸カリウムナトリウム (SiO_2 含有量26.0%、 Na_2O 含有量6.5%、 K_2O 含有量6.3%、モジュラス2.5~2.7) 471.5 g を脱イオン水 (溶質の質量百分率15%) 748.1 g に加えて、攪拌して均一に混合し、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Bを溶液Aに滴下して、15%の Na_2CO_3 溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、グラファイト (添加量は酸化物の全質量の25%である) 80.0 g を加えて、次に70 ℃の恒温水浴において老化反応を3時間行った。

10

【0100】

(3) ステップ(2)のスラリーを濾過して、濾液の導電率が $500 \mu\text{s}/\text{cm}$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ1で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で2時間攪拌して混合した。次にロータリーエボレーターに移して、水浴温度を80 ℃に設定して、 $-0.85 \sim -0.95 \text{ Mpa}$ の真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を140 ℃で18時間乾燥させて、次にマッフル炉において450 ℃で3時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1 \text{ } / \text{min}$ とした。本発明の分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

20

【0101】

本実施例の多元酸化物では、Cu、Si、Ti、Moのモル比は1:1.3:0.3:0.15、多元酸化物と分子篩との質量比は0.8:1である。

【0102】

(4) ステップ(3)の活性成分をRT-04SF型高速粉碎機で粉碎して、粒度が $45 \mu\text{m}$ (325メッシュ) 未満になるまでふるい分けした。粉碎後の活性成分600.0 g、チタン白1320.0 g、アタパルジャイト粘土336.0 g、ヒドロキシプロピルメチルセルロース43.2 g、ポリオキシエチレン24.0 g、セスバニア粉末14.4 g及びステアリン酸7.2 gを、QLJ-10L型強力ミキサーで30分間混合した。グリセリン36.0 gと脱イオン水1520.0 gを均一に攪拌した後、材料に加えて、10分間混合して攪拌した後、セラミック繊維144.0 gと脱イオン水80.0 gを加え、繊維が完全に分散されるまで混合し、材料を均一な泥ケーキ (泥ケーキは最終的に含水率が34~35%になるまで混練する) にして、ジップロックバッグに入れて密封して36時間陳腐化した。

30

【0103】

(5) TLJ-40型真空混練機によって、ステップ(4)で陳腐化済みの材料を押し出して $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ (4x4孔)のハニカム式触媒にし、乾燥と焙焼してから、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルをBPS100CL恒温・恒湿槽に入れて、「温度30 ℃、湿度80%、乾燥時間18h」、「温度40 ℃、湿度70%、乾燥時間12h」、「温度50 ℃、湿度60%、乾燥時間12h」、「温度60 ℃、湿度50%、乾燥時間12h」、「温度70 ℃、湿度40%、乾燥時間6h」、「温度80 ℃、湿度35%、乾燥時間6h」の条件で乾燥させて、次に100 ℃のオープンにおいて8時間乾燥させた。最後にマッフル炉において550 ℃で4時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1 \text{ } / \text{min}$ とした。焙焼済みのサンプルを長さ10 cmにカットして活性テストに用いる。

40

【0104】

ハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が 500 ppm 、アンモニアが 500 ppm 、二酸化硫黄が 500 ppm 、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が 90 ml 、反応空間速度が 6000 h^{-1} である。250 ℃、270 ℃、300 ℃、320 ℃、350 ℃、370 ℃、400 ℃及び420 ℃の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示さ

50

れる。

【0105】

実施例12

実施例11に比べて、ステップ(1)に使用される分子篩、イオン交換金属が異なる。具体的には、以下のとおりである。

【0106】

(1) 酢酸第一鉄 ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) 35.0 g、酢酸マンガン ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 4.92 g を脱イオン水 2800.0 g に加え、完全に溶解するまで攪拌し、Beta分子篩 (SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は25である) 400.0 g を加えて、次に60 の恒温水浴において4.5時間攪拌し、攪拌終了後、84.0 g のBrj78を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって40分間攪拌した。鉄とマンガン溶液において、鉄とマンガンの質量は分子篩の質量の3.0%、鉄とマンガンのモル比は1:0.1であった。

10

【0107】

ハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500 ppm、アンモニアが500 ppm、二酸化硫黄が500 ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が90 ml、反応空間速度が6000 h^{-1} である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示される。

20

【0108】

実施例13

実施例11に比べて、ステップ(2)に使用される多元酸化物前駆体にはセリウム源を含む点が異なる。

【0109】

(2) 硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 288.3 g、硫酸セリウム ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 404.0 g、硫酸チタニル (TiOSO_4) 69.2 g、ヘプタモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 38.2 g を脱イオン水(溶質の質量百分率7%) 10624.6 g に加え、完全に溶解するまで攪拌して、溶液Aとした。液体ケイ酸カリウムナトリウム (SiO_2 含有量26.0%、 Na_2O 含有量6.5%、 K_2O 含有量6.3%、モジュラス2.5~2.7) 432.4 g を脱イオン水(溶質の質量百分率15%) 686.1 g に加えて、攪拌して均一に混合し、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Bを溶液Aに滴下して、15%の Na_2CO_3 溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、グラファイト(添加量は酸化物の全質量の25%である) 80.0 g を加えて、次に70 の恒温水浴において老化反応を3時間行った。

30

【0110】

本実施例の多元酸化物では、Cu、Ce、Si、Ti、Moのモル比は0.8:0.2:1.3:0.3:0.15、多元酸化物と分子篩との質量比は0.8:1である。

【0111】

ハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500 ppm、アンモニアが500 ppm、二酸化硫黄が500 ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が90 ml、反応空間速度が6000 h^{-1} である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示される。

40

【0112】

実施例14

(1) 塩化第二銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 36.7 g、塩化マンガン ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 5.3 g を脱イオン水 3600.0 g に加え、完全に溶解するまで攪拌し、SSZ-39分子篩 (SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は25である) 200.0 g、Ze

50

olite Y分子篩 (SiO_2 と Al_2O_3 とのモル比は12である) 200.0gを加えて、次に70の恒温水浴において3時間攪拌し、攪拌終了後、180.0gのSpan40を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって30分間攪拌した。混合溶液において、銅、マンガンの質量は分子篩の質量の3.8%、銅、マンガンのモル比は1:0.13であった。

【0113】

(2) アルミニウムゾル (Al_2O_3 含有量20%) 72.6g、チタンゾル (TiO_2 含有量15%) 379.4gを脱イオン水3866.2gに加え、次に硫酸セリウム ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 574.7g、モリブデン酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 103.3gを加えて、攪拌して均一に混合し(溶質の質量百分率15%)、溶液Aとした。ナトリウム型シリコンゾル(固形分30%) 341.4gを、脱イオン水(溶質の質量百分率5%) 1707.0gに加えて、攪拌して均一に混合し、溶液Bとした。攪拌しながら、溶液Aを溶液Bに滴下して、30%の炭酸アンモニウム溶液で系のpHを8~8.5に調整した後、活性炭(添加量は酸化物の全質量の10%である) 48.0gを加えて、次に80の恒温水浴において老化反応を3時間行った。

10

【0114】

(3) ステップ(2)のスラリーを濾過して、濾液の導電率が $500\mu\text{s}/\text{cm}$ 未満になるまで水洗した。次に得られた濾過ケーキをステップ1で得られた分子篩スラリーに加えて、室温で1時間攪拌して混合した。次にロータリーエバポレーターに移して、水浴温度を75に設定して、 $-0.85\sim-0.95\text{Mpa}$ の真空度で、材料中の大部分の水を蒸発除去して、材料を粘稠状にした。得られた生成物を130で20時間乾燥させて、次にマッフル炉において350で5時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1/\text{min}$ とした。本発明の分子篩-多元酸化物複合脱硝触媒の活性成分を製造した。

20

【0115】

本実施例の多元酸化物では、Ce、Al、Ti、Si、Moのモル比は1:0.2:0.5:1.2:0.3、多元酸化物と分子篩との質量比は1.2:1である。

【0116】

(4) ステップ(3)の活性成分をRT-04SF型高速粉砕機で粉砕して、粒度が $45\mu\text{m}$ (325メッシュ)未満になるまでふるい分けした。粉砕後の活性成分840.0g、チタングステン粉末1200.0g、カオリン240.0g、ヒドロキシプロピルメチルセルロース28.8g、ポリオキシエチレン48.0g、活性炭16.8g及びステアリン酸6.0gを、QLJ-10L型強力ミキサーで30分間混合した。グリセリン42.0gと脱イオン水1520.0gを均一に攪拌した後、材料に加えて、10分間混合して攪拌した後、ガラス繊維120.0gと脱イオン水80.0gを加え、繊維が完全に分散されるまで混合し、材料を均一な泥ケーキ(泥ケーキは最終的に含水率が34~35%になるまで混練する)にして、ジップロックバッグに入れて密封して28時間陳腐化した。

30

【0117】

(5) TLJ-40型真空混練機によって、ステップ4で陳腐化済みの材料を押し出して $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ (4×4 孔)の八ニカム式触媒にし、乾燥と焙焼してから、分子篩-多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒を得た。サンプルをBPS100CL恒温・恒湿槽に入れて、「温度30、湿度80%、乾燥時間16h」、「温度40、湿度70%、乾燥時間12h」、「温度50、湿度60%、乾燥時間12h」、「温度60、湿度50%、乾燥時間12h」、「温度70、湿度40%、乾燥時間6h」、「温度80、湿度35%、乾燥時間6h」の条件で乾燥させて、次に100のオープンにおいて8時間乾燥させた。最後にマッフル炉において550で4時間焙焼し、マッフル炉の昇温速度を $1/\text{min}$ とした。次に焙焼済みのサンプルを10cmにカットして活性テストに用いる。

40

【0118】

八ニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が 500ppm 、アンモニアが

50

500 ppm、二酸化硫黄が500 ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が90 ml、反応空間速度が6000 h⁻¹である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示される。

【0119】

実施例15

実施例14に比べて、ステップ(1)に使用される分子篩、イオン交換金属及び比率が異なる。

【0120】

(1) 塩化マンガン(MnCl₂・4H₂O)24.1g、塩化セリウム(CeCl₃・7H₂O)22.7gを、脱イオン水3600.0gに加え、完全に溶解するまで攪拌し、SSZ-16分子篩(SiO₂/Al₂O₃ 15)300.0g、Zeolite Y分子篩(SiO₂とAl₂O₃とのモル比は10である)100.0gを加えて、次に70の恒温水浴において3時間攪拌し、攪拌終了後、180.0gのSpan40を加えて、JRJ300-S型デジタルせん断乳化ミキサーによって30分間攪拌した。混合溶液において、マンガン、セリウムの質量は分子篩の質量の3.8%、マンガン、セリウムのモル比は1:0.5であった。

10

【0121】

ハニカム式触媒の活性テスト条件としては、一酸化窒素が500 ppm、アンモニアが500 ppm、二酸化硫黄が500 ppm、水蒸気が10%、酸素ガスが10%、窒素ガスが反応平衡ガス、触媒の搭載量が90 ml、反応空間速度が6000 h⁻¹である。250、270、300、320、350、370、400及び420の八個の温度条件において、ハニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率は表2に示される。

20

【0122】

長尺状触媒の窒素酸化物に対する還元転化率

【表 1】

実施例	窒素酸化物の転化率／％							
	25 0℃	27 0℃	30 0℃	32 0℃	35 0℃	37 0℃	40 0℃	42 0℃
実施例 1	80. 3	85. 6	93. 2	95. 4	96. 2	97. 3	95. 6	94. 5
実施例 1 の比 較例 1	56. 6	69. 2	85. 0	86. 6	88. 5	85. 1	84. 6	82. 4
実施例 1 の比 較例 2	59. 8	73. 1	87. 7	87. 9	90. 3	87. 5	85. 2	82. 3
実施例 2	80. 1	83. 3	86. 6	93. 7	94. 5	95. 2	95. 5	93. 2
実施例 3	86. 3	89. 1	95. 6	98. 3	99. 5	99. 3	98. 8	97. 9
実施例 4	80. 8	82. 9	84. 9	87. 4	89. 0	90. 1	89. 9	88. 8
実施例 5	83. 4	86. 3	90. 6	93. 1	96. 2	97. 8	97. 5	96. 3
実施例 6	85. 2	89. 1	93. 2	94. 5	97. 3	98. 1	98. 3	96. 7

10

20

30

【 0 1 2 3 】

八ニカム式触媒の窒素酸化物に対する還元転化率

【表 2】

実施例	窒素酸化物の転化率／％							
	25 0℃	27 0℃	30 0℃	32 0℃	35 0℃	37 0℃	40 0℃	42 0℃
実施例 7－板式	80. 7	84. 9	88. 8	91. 1	92. 3	93. 0	91. 5	88. 9
実施例 7－ハニ カム	81. 2	86. 6	90. 3	92. 1	93. 9	94. 8	93. 6	90. 5
実施例 8－板式	80. 9	87. 8	90. 1	92. 2	95. 9	97. 7	95. 4	92. 4
実施例 8－ハニ カム	82. 3	88. 0	91. 2	93. 4	97. 8	98. 9	97. 6	94. 8
実施例 9－板式	81. 5	87. 7	90. 6	94. 2	96. 3	96. 1	95. 9	93. 8
実施例 9－ハニ カム	83. 9	89. 9	93. 4	96. 7	98. 1	98. 3	96. 8	94. 9
実施例 10－板 式	82. 0	88. 1	90. 5	93. 8	95. 7	95. 4	94. 9	92. 1
実施例 10－ハ ニカム	83. 1	89. 7	92. 8	95. 9	98. 6	97. 9	94. 5	93. 1
実施例 11－ハ ニカム	84. 9	89. 3	92. 2	94. 8	97. 1	98. 3	97. 5	94. 1
実施例 12－ハ ニカム	85. 6	90. 1	93. 0	96. 6	98. 3	98. 9	98. 0	96. 4
実施例 13－ハ ニカム	85. 1	89. 5	93. 6	95. 6	97. 7	99. 0	97. 3	95. 6
実施例 14－ハ ニカム	80. 2	87. 4	90. 7	93. 7	94. 4	96. 3	95. 5	92. 3
実施例 15－ハ ニカム	85. 2	89. 4	91. 7	95. 0	98. 1	98. 6	97. 5	94. 3

10

20

30

40

【0124】

表 1 と表 2 のデータから明らかなように、本発明で製造された分子篩 - 多元酸化物複合モノリス型押出脱硝触媒は、水と二酸化硫黄が存在する場合に、250 - 420 の温度範囲で、高い窒素酸化物の転化率を有する。

50

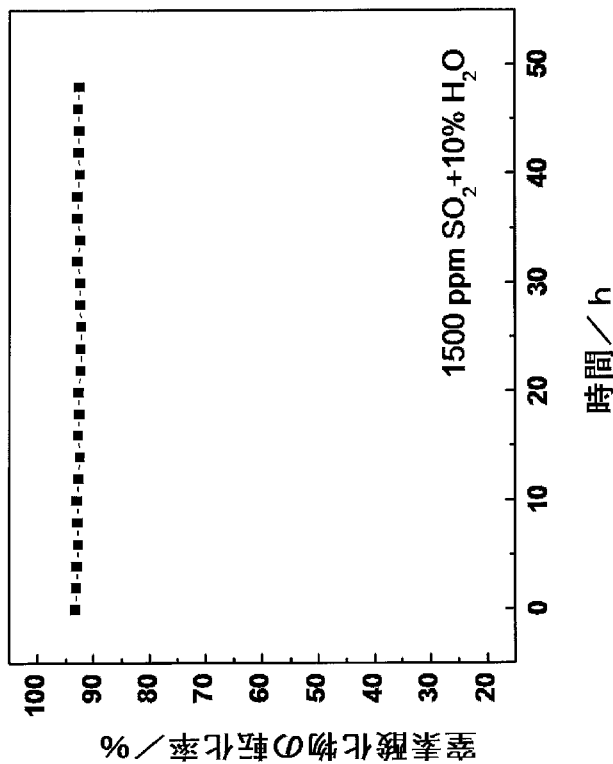
【 0 1 2 5 】

前記のとおり、従来技術に比べて、本発明の製造方法で製造された分子篩 - 多元酸化物複合脱硝触媒は、優れた耐水性と耐硫黄性を有し、非バナジウム系の環境保全型脱硝触媒であり、工業用ボイラー、発電所等の固定源のガス脱硝に適用できる。

【 0 1 2 6 】

なお、以上の実施例は本発明の技術案を説明するものに過ぎず、制限するものではなく、当業者であれば、本発明の指導を理解した上、添付した特許請求の範囲により限定される本発明の精神と範囲を逸脱することなく、形態及び詳細について様々な変化をすることができ、これら変化はいずれも本発明の保護範囲に属する。本発明の保護範囲は特許請求の範囲を基準にする。

【 図 1 】



【 國際調查報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2016/112491
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J 29/46 (2006.01) i; B01J 29/24 (2006.01) i; B01J 29/78 (2006.01) i; B01J 29/85 (2006.01) i; B01J 37/00 (2006.01) i; B01D 53/86 (2006.01) i; B01D 53/56 (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) B01J 29/-, B01J 37/-, B01D 53/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, CNKI, VEN, GOOGLE SCHOLAR: 脱硝, 脱氮, SCR, 分子筛, 氧化物, 复合, 挤出, 整体, denitrat+, zeolite, zeolitic, oxidat+, composite, extru+, integral		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103599813 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY), 26 February 2014 (26.02.2014), claims 1 and 9	1-10
A	CN 105562077 A (WUXI WEIFU ENVIRONMENTAL CATALYSTS CO., LTD.), 11 May 2016 (11.05.2016), entire document	1-10
A	WO 2016079507 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC), 26 May 2016 (26.05.2016), entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 31 August 2017	Date of mailing of the international search report 30 September 2017	
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer PAN, Hui Telephone No. (86-10) 62084769	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/112491

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103599813 A	26 February 2014	CN 103599813 B	14 October 2015
CN 105562077 A	11 May 2016	None	
WO 2016079507 A1	26 May 2016	GB 2535274 A	17 August 2016
		US 2016136626 A1	19 May 2016
		KR 20170083631 A	18 July 2017
		GB 201520315 D0	30 December 2015
		DE 102015119913 A1	19 May 2016
		CN 107106982 A	29 August 2017

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2016/112491
A. 主题的分类 B01J 29/46(2006.01)i; B01J 29/24(2006.01)i; B01J 29/78(2006.01)i; B01J 29/85(2006.01)i; B01J 37/00(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i; B01D 53/56(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J 29/-, B01J37/-, B01D 53/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, VEN, GOOGLE SCHOLAR: 脱硝, 脱氮, SCR, 分子筛, 氧化物, 复合, 挤出, 整体, denitrat+, zeolite, zeolitic, oxidat+, composite, extru+, integral		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 103599813 A (北京化工大学) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 权利要求1, 9	1-10
A	CN 105562077 A (无锡威孚环保催化剂有限公司) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文	1-10
A	WO 2016079507 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC) 2016年 5月 26日 (2016 - 05 - 26) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。		
<input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2017年 8月 31日		国际检索报告邮寄日期 2017年 9月 30日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 潘慧 电话号码 (86-10)62084769

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/112491

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103599813	A	2014年 2月 26日	CN	103599813 B 2015年 10月 14日
CN	105562077	A	2016年 5月 11日	无	
WO	2016079507	A1	2016年 5月 26日	GB	2535274 A 2016年 8月 17日
				US	2016136626 A1 2016年 5月 19日
				KR	20170083631 A 2017年 7月 18日
				GB	201520315 D0 2015年 12月 30日
				DE	102015119913 A1 2016年 5月 19日
				CN	107106982 A 2017年 8月 29日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
B 0 1 J 29/46 (2006.01)	B 0 1 J	35/04		3 0 1 P
B 0 1 J 29/24 (2006.01)	B 0 1 J	29/46		A
B 0 1 J 29/78 (2006.01)	B 0 1 J	29/24		A
B 0 1 J 29/85 (2006.01)	B 0 1 J	29/78		A
B 0 1 J 29/80 (2006.01)	B 0 1 J	29/85		A
B 0 1 D 53/94 (2006.01)	B 0 1 J	29/80		A
	B 0 1 D	53/94		2 2 2

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. T W E E N
2. ジップロック
3. P l u r o n i c
4. B r i j
5. T r i t o n
6. S p a n

- (72) 発明者 シュイ、ヨンチェン
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 リー、チュアンション
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 リウ、シアオリン
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 フー、パオホア
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 ツイ、ミン
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 タン、インチエ
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 ワン、ユイチャン
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、ウーチャーシャン ロード、ナンバー11
- (72) 発明者 チョウ、チェンレイ
中華人民共和国 シャントン 264006、イェンタイ シティー、イーター イェンタイ、

ウーチーシャン ロード、ナンバー 1 1

F ターム(参考) 4D148 AA08 AB02 BA01X BA02X BA03X BA06X BA07X BA08X BA11X BA17X
BA18X BA19X BA21X BA23X BA26X BA27X BA28X BA35X BA36X BA37X
BA38X BA42X BB02 BB03 BB05 BC05 DA03 DA11 DA20
4G169 AA02 AA03 AA08 AA09 BA01A BA02A BA02B BA04A BA04B BA05A
BA05B BA06B BA07A BA07B BA08C BA10C BA21C BA22C BA29C BA37
BA41C BB04A BB04C BB05C BB06A BB06B BB08C BB10C BB12C BB16C
BB20C BC01C BC02C BC03C BC08C BC09A BC09B BC10A BC10B BC16A
BC16B BC18A BC18B BC22A BC22B BC31A BC31B BC42A BC42B BC43A
BC43B BC50A BC50B BC50C BC51A BC51B BC59A BC59B BC60A BC60B
BC62A BC62B BC66A BC66B BC67A BC67B BC68A BC68B BD01C BD05A
BD05B BD06C BD12C BE01C BE06C BE07C BE08C BE09C BE17C BE22C
BE29C BE37C CA02 CA08 CA13 DA06 EA02X EA02Y EA03Y EA06
EA14 EA19 EB18X EB18Y FB05 FB09 FB27 FB30 FB57 FB67
FC02 FC03 FC04 FC05 FC07 FC08 FC09 FC10 ZA01A ZA01B
ZA02A ZA03A ZA04A ZA04B ZA06A ZA06B ZA07A ZA08A ZA11A ZA11B
ZA12A ZA13A ZA14A ZA14B ZA19A ZA19B ZA21A ZA39A ZA41A ZA41B
ZD01 ZF02A ZF02B ZF03A ZF03B ZF05A ZF05B ZF07A ZF07B ZF09A
ZF09B