

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4058503号  
(P4058503)

(45) 発行日 平成20年3月12日(2008.3.12)

(24) 登録日 平成19年12月28日(2007.12.28)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	102C
<b>BO1J 23/02 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	102H
<b>BO1J 23/50 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	102A
<b>BO1J 27/053 (2006.01)</b>	BO1J 23/02	A
<b>BO1J 35/10 (2006.01)</b>	BO1J 23/50	A
請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平9-282695	(73) 特許権者	000228198
(22) 出願日	平成9年9月30日(1997.9.30)		エヌ・イーケムキャット株式会社
(65) 公開番号	特開平10-235156		東京都港区浜松町2丁目4番1号
(43) 公開日	平成10年9月8日(1998.9.8)	(74) 代理人	100046719
審査請求日	平成16年7月27日(2004.7.27)		弁理士 押田 良輝
(31) 優先権主張番号	特願平8-298211	(72) 発明者	菅野 泰治
(32) 優先日	平成8年10月22日(1996.10.22)		千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		属鉱山株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-320845	(72) 発明者	長南 武
(32) 優先日	平成8年11月15日(1996.11.15)		千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		属鉱山株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-351971	(72) 発明者	加岳井 敦
(32) 優先日	平成8年12月11日(1996.12.11)		千葉県市川市中国分3-18-5 住友金
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		属鉱山株式会社中央研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒層、排ガス浄化用触媒被覆構造体およびこれを使用した排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカとカルシウムとアルミナ又はジルコニアを含有させてなる触媒Aと、窒素ガス吸着法により測定された細孔半径と細孔容積の関係が、細孔半径300オングストローム以下の細孔の占める細孔容積の合計値をXとし、細孔半径25オングストローム以上で100オングストローム未満の細孔の占める細孔容積の合計値をYとし、細孔半径100オングストローム以上で300オングストローム以下の細孔の占める細孔容積の合計値をZとしたとき、YがXの70%以上であり、ZがXの20%以下であるような細孔構造を有するアルミナ担体に金属換算で0.1~10重量%の銀を含有してなる触媒Bとから構成され、且つ、排ガス流通方向に対し、前記触媒Aが前段に、前記触媒Bが後段に区分して配置されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒層。

10

【請求項2】

前記触媒Aに、さらに硫酸根を含有させてなることを特徴とする請求項1記載の排ガス浄化用触媒層。

【請求項3】

多数の貫通孔を有する耐火性材料からなる一体構造の支持基質における少なくとも貫通孔の内表面に請求項1または2記載の触媒A及びBを、排ガス流通方向に対し、前記触媒Aが前段に、前記触媒Bが後段に区分して配置して被覆してなることを特徴とする排ガス浄化用触媒被覆構造体。

【請求項4】

20

希薄空燃比で運転される内燃機関の燃焼排ガスを触媒含有層と接触させることからなる炭化水素を還元剤とする排ガス浄化方法において、前記触媒含有層に含まれる触媒は請求項 1 または 2 記載の排ガス浄化用触媒層であることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項 5】

希薄空燃比で運転される内燃機関の燃焼排ガスを触媒含有層と接触させることからなる炭化水素を還元剤とする排ガス浄化方法において、前記触媒含有層に含まれる触媒は請求項 3 記載の排ガス浄化用触媒被覆構造体で構成されることを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は燃焼排ガス、特に自動車、ボイラー、ガスエンジン、ガスタービン、船舶などの移動式および固定式内燃機関の燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物の浄化に用いられる排ガス浄化用触媒層および排ガス浄化用触媒被覆構造体に関し、さらに詳細には希薄燃焼領域で運転される内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物を高い空間速度で、かつ高効率で浄化可能な排ガス浄化用触媒層および排ガス浄化用触媒被覆構造体と、これらを使用しての排ガス浄化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車をはじめとする内燃機関から排出される各種の燃焼排ガス中には、燃焼生成物である水や二酸化炭素とともに、一酸化窒素や二酸化窒素などの窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) が含まれている。 $\text{NO}_x$  は人体、特に呼吸器系に悪影響を及ぼすばかりでなく、地球環境保全の上から問題視される酸性雨の原因の 1 つとなっている。そのため、これら各種の排ガスから効率よく窒素酸化物を除去する脱硝技術の開発が望まれている。

【0003】

他方において、地球温暖化防止の観点から近年希薄燃焼方式の内燃機関が注目されている。従来の自動車用ガソリンエンジンは、空燃比 ( $A/F$ ) = 14.7 付近で制御された化学量論比での燃焼であり、その排ガス処理に対しては排ガス中の一酸化炭素、炭化水素と  $\text{NO}_x$  とを、主として白金、ロジウム、パラジウムおよびセリアを含むアルミナ触媒に接触させて有害三成分を同時に除去する三元触媒方式が採用されてきた。

【0004】

しかしながら、この三元触媒方式は、エンジンが化学量論比で運転されることが絶対条件であるため、希薄空燃比で運転される希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガス浄化には適用することができない。また、ディーゼルエンジンは本来希薄燃焼エンジンであるが、その排ガスに対しては浮遊粒子状物質と  $\text{NO}_x$  の両方に厳しい規制がかけられようとしている。

【0005】

従来、酸素過剰雰囲気下で  $\text{NO}_x$  を還元除去する方法としては、還元ガスとして僅かな量でも選択的に触媒に吸着する  $\text{NH}_3$  を使用する技術が既に確立されている。この技術は、いわゆる固定発生源であるボイラーやディーゼルエンジンからの排ガス脱硝方法として工業化されているが、この方法においては未反応の還元剤の回収処理のための特別な装置を必要とし、また臭気が強く有害なアンモニアを用いるので、特に自動車などの移動発生源からの排ガス脱硝技術としては危険性があり適用できない。

【0006】

近年、酸素過剰雰囲気下の希薄燃焼排ガス中に残存する未燃の炭化水素を還元剤として用いることにより、 $\text{NO}_x$  還元反応を促進させることができるという報告がなされて以来、この反応を促進するための触媒が種々開発され報告されている。例えば、アルミナやアルミナに遷移金属を担持した触媒が、炭化水素を還元剤として用いる  $\text{NO}_x$  還元反応に有効であるとする数多くの報告がある。また、特開平 4 - 284848 号公報には 0.1 ~ 4 重量%の Cu、Fe、Cr、Zn、Ni、V を含有するアルミナあるいはシリカ - アルミナを  $\text{NO}_x$  還元触媒として使用した例が報告されている。

10

20

30

40

50

## 【0007】

さらに、 $t$ をアルミナに担持した触媒を用いると、 $\text{NO}_x$ 還元反応が200～300程度の低温領域で進行することが特開平4-267946号公報、特開平5-68855号公報や特開平5-103949号公報などに報告されている。しかしながら、これらの担持貴金属触媒を用いた場合、還元剤である炭化水素の燃焼反応が過度に促進されたり、地球温暖化の原因物質の1つといわれている $\text{N}_2\text{O}$ が多量に副生し、無害な $\text{N}_2$ への還元反応を選択的に進行させることが困難であるといった欠点を有していた。

## 【0008】

本出願人の一方は、先に酸素過剰雰囲気下で炭化水素を還元剤として銀を含有する触媒を用いると $\text{NO}_x$ 還元反応が選択的に進行することを見出し、この技術の特開平4-281844号公報に開示した。この開示が行われた後においても、銀を含有する触媒を用いる類似の $\text{NO}_x$ 還元除去技術が特開平4-354536号公報、特開平5-92124号公報、特開平5-92125号公報および特開平6-277454号公報などに開示されている。

## 【0009】

## 【発明の解決しようとする課題】

しかしながら、これら従来の公報に記載されたアルミナ担持銀触媒は、 $\text{SO}_x$ および水蒸気共存下での脱硝性能が実用的に未だ不十分であった。

## 【0010】

本発明は上記従来技術の欠点を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、希薄燃焼排ガス中の $\text{NO}_x$ を効率よく除去することができる排ガス浄化用触媒層および排ガス浄化用触媒被覆構造体と、これらを使用する希薄燃焼排ガス中の $\text{NO}_x$ の高効率、高信頼性をもって浄化する排ガス浄化方法を提供することにある。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、 $\text{SO}_x$ と水蒸気が共存する希薄燃焼領域において高い脱硝性能を有する排ガス浄化用触媒層および排ガス浄化用触媒被覆構造体と、これらを使用する排ガス浄化方法について鋭意研究を重ねた結果、排ガスの流通方向に対してシリカとカルシウム、さらには必要に応じ硫酸根、アルミナおよびジルコニアのうち少なくとも1種とを含有させてなる触媒Aを前段に、特定の細孔構造を有するアルミナ担体に銀を含有してなる触媒Bを後段になるように区分して配置させることにより上記した問題点を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

## 【0012】

すなわち、上記課題を解決するため本発明の第1の実施態様は、シリカとカルシウムとアルミナ又はジルコニアを含有させてなる触媒Aと、窒素ガス吸着法により測定された細孔半径と細孔容積の関係が、細孔半径300オングストローム以下の細孔の占める細孔容積の合計値をXとし、細孔半径25オングストローム以上で100オングストローム未満の細孔の占める細孔容積の合計値をYとし、細孔半径100オングストローム以上で300オングストローム以下の細孔の占める細孔容積の合計値をZとしたとき、YがXの70%以上であり、ZがXの20%以下であるような細孔構造を有するアルミナ担体に金属換算で0.1～10重量%の銀を含有してなる触媒Bとから構成され、且つ、排ガス流通方向に対し、前記触媒Aが前段に、前記触媒Bが後段に区分して配置されている排ガス浄化用触媒層を特徴とするものである。

また、本発明の他の第1の実施態様は、前記触媒Aに、さらに硫酸根を含有させてなる排ガス浄化用触媒層を特徴とするものである。該触媒層は、粉体または成型した状態で排ガスの流通空間に配置するのが好ましい。

## 【0013】

また、本発明の第2の実施態様は、多数の貫通孔を有する耐火性材料からなる一体構造の支持基質と、該支持基質における少なくとも該貫通孔の内表面に上記の触媒A及びBを、排ガス流通方向に対し、上記触媒Aが前段に、上記触媒Bが後段に区分して配置して被

10

20

30

40

50

覆してなる排ガス浄化用触媒被覆構造体を特徴とするものである。

【0014】

またさらに、本発明の第3の実施態様は希薄空燃比で運転される内燃機関の燃焼排ガスを触媒含有層と接触させることからなる炭化水素を還元剤とする排ガス中の $\text{NO}_x$ を除去する方法において、該触媒含有層に含まれる触媒は前記第1の実施態様における排ガス浄化用触媒層または前記第2の実施態様における排ガス浄化用触媒被覆構造体であることを特徴とするものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の詳細およびその作用についてさらに具体的に説明する。

10

(触媒の構造およびその製法)

本発明の排ガス浄化用触媒層における触媒Bの主成分の1つであり、かつ触媒Aの任意成分の1つであるアルミナは、例えば鉱物学上ペーマイト、擬ペーマイト、バイアライト、あるいはノルストラナイトに分類される水酸化アルミニウムの粉体やゲルを、空气中あるいは真空中300~800、好ましくは400~900で加熱脱水することによって、結晶学的に-型、-型、-型、-型あるいはその混合型に分類されるアルミナに相転移させたものが脱硝性能上好ましい。他の結晶構造をとるアルミナ、例えば-型のアルミナは極端に比表面積が小さく固体酸性にも乏しいので本発明の触媒成分としては不適当である。

【0016】

20

また、触媒Bのアルミナは窒素ガス吸着法により測定された細孔半径が300オングストローム以下の細孔の占める細孔容積の合計値をXとし、細孔半径が25オングストローム以上で100オングストローム未満の細孔の占める細孔容積の合計値をYとし、細孔半径が100オングストローム以上で300オングストローム以下の細孔の占める細孔容積の合計値をZとしたとき、YがXの70%以上であり、ZがXの20%以下であるような細孔構造を有するアルミナであることが必要である。細孔構造が、上記した条件を満たさないアルミナを本発明の触媒Bにおける担体として用いた場合には、これにより構成される排ガス浄化用触媒の $\text{SO}_x$ と水蒸気共存下での排ガスの脱硝性能が不十分であった。したがって、本発明の触媒Bの主成分として有効なアルミナは、上記した結晶構造および細孔特性を有するものが適切であるといえる。

30

【0017】

本発明の排ガス浄化用触媒層は、以下のような触媒である。

本発明にかかる触媒層は、シリカとカルシウムと、さらには必要に応じ硫酸根、アルミナ、ジルコニアからなる群から選択された少なくとも1種を含有してなる触媒Aと、上記した結晶構造および細孔特性を有するアルミナに銀を含有してなる触媒Bとから構成されるものである。触媒Aのシリカに含有されるカルシウムの状態、さらに含有される硫酸根、アルミナ、ジルコニアからなる群から選択された少なくとも1種の状態も特に限定されない。一方、触媒Bにおけるアルミナに含有される銀の状態も特に限定されず、金属状態、酸化物状態およびこれらの混合状態などが挙げられる。特に、希薄燃焼ガソリン自動車などの内燃機関の燃焼排ガス組成は運転状態によってその都度変化するため、触媒は還元雰囲気および酸化雰囲気に曝される。したがって、触媒を構成する活性金属の状態は雰囲気により変化することが想定される。なお、触媒Aにおけるカルシウムの出発原料は特に限定されないが、耐久性向上水酸化カルシウムが好ましい。また、触媒Aに硫酸根を含有させる場合、硫酸根の出発原料としては、硫酸や硫酸カルシウムなどを用いることが好ましい。触媒Bにおける銀の出発原料は特に限定されない。

40

【0018】

本発明にかかる触媒Aにおけるシリカにカルシウム、さらには硫酸根、アルミナ、ジルコニアからなる群から選択された少なくとも1種を含有させる方法と触媒Bにおけるアルミナに銀を含有させる方法は特に限定されず従来から行われている手法、例えば吸着法、ポアフィリング法、インシピエントウェットネス法、蒸発乾固法、スプレー法などの含浸

50

法、混練法、物理混合法およびこれらの組み合わせ法など通常採用されている公知の方法を任意に採用することができる。

【0019】

触媒Aに対するカルシウムの含有量は特に限定されないが、CaO換算で10～80重量%であることが望ましい。カルシウムの含有量がCaO換算で10重量%未満では、初期脱硝性能は優れるが、触媒AのSO<sub>x</sub>吸収性能が乏しいため早期に活性低下を起こす。また80重量%を超えると、カルシウムの分散性が低下するため、SO<sub>x</sub>吸収性能が減少し、脱硝活性の早期低下につながるため好ましくない。つぎに触媒Aに含有される硫酸根、アルミナ、ジルコニアからなる群から選択された少なくとも1種の重量は特に限定されないが、特にアルミナ、ジルコニアはSO<sub>x</sub>吸収性能上30重量%未満であることが好ましい。一方、触媒Bに対する金属換算での銀の含有量は、特に限定されないが0.1～10重量%であることが好ましい。銀の担持量が0.1重量%未満ではその効果が発揮されず、また10重量%を超えると還元剤である炭化水素の燃焼反応が優先的に進行し、NO<sub>x</sub>除去特性が低下する。

10

【0020】

触媒Aの乾燥温度は、80～120程度で乾燥する。また、焼成温度は200～800、好ましくは400～600程度である。

焼成温度が800を超えると、シリカの比表面積の減少と共にカルシウムの分散性も低下するため好ましくない。一方、触媒Bの乾燥温度は、特に限定されるものではなく通常80～120程度で乾燥する。また、焼成温度は300～1000、好ましくは400～900程度である。焼成温度が1000を超えると、 $\gamma$ -型のアルミナへの相変態が起こるので好ましくない。このときの雰囲気は特に限定されないが、触媒組成に応じて空気中、不活性ガス中、酸素中などの各雰囲気を適宜選択すればよい。また、各雰囲気を一定時間毎に交互に代えてもよい。

20

【0021】

本発明の第1の実施態様において、排ガス浄化用の触媒層を形成するに際し、該触媒層は上記した触媒を所定の形状に成型または粉末状態のまま目的とする排ガスが流通する一定の空間内に充填する。

触媒層を成型体とするに際して、その形状は特に制限されず、例えば球状、円筒状、ハニカム状、螺旋状、粒状、ペレット状、リング状など種々の形状を採用することができる。これらの形状、大きさなどは使用条件に応じて任意に選択すればよい。

30

【0022】

次に、本発明の第2の実施態様の排ガス浄化用触媒被覆構造体について説明する。ここでいう触媒被覆構造体とは、多数の貫通孔を有する耐火性材料で構成された一体構造の支持基質の少なくとも該貫通孔の内表面に上記した触媒を区分して被覆した構造を有するものである。

【0023】

該支持基質には、多数の貫通孔が排ガスの流通方向に沿って設けられるが、その流通方向に垂直な断面において、通常、開孔率60～90%、好ましくは70～90%であって、その数は1平方インチ(5.06cm<sup>2</sup>)当り30～700個、好ましくは200～600個である。触媒は、少なくとも該貫通孔の内表面に区分して被覆されるが、その支持基質の端面や側面に被覆されていてもよい。

40

【0024】

該耐火性支持基質の材質としては、 $\gamma$ -型のアルミナ、ムライト、コーゼライト、シリコンカーバイドなどのセラミックスやオーステナイト系、フェライト系のステンレス鋼などの金属などが使用される。形状もハニカムやフォームなどの慣用のものが使用できるが、好ましいものはコーゼライト製やステンレス鋼製のハニカム状の支持基質である。

【0025】

該支持基質への触媒の被覆方法としては、一定の粒度に整粒した本発明の触媒をバインダーと共に、またはバインダーを用いずに前記支持基質の少なくとも貫通孔の内表面に

50

区分して被覆する、いわゆる通常のウォッシュコート法やゾル-ゲル法が適用できる。また上記の支持基質に予めアルミナを被覆しておいて、これに本発明の触媒活性物質の担持処理を行って触媒被覆層を形成してもよい。支持基質への触媒層の被覆量は限定されないが、支持基質単位体積当り50~250g/リットル程度が好ましく、100~200g/リットル程度とすることがより好ましい。

【0026】

つぎに、本発明の第3の実施態様の排ガス浄化方法について説明する。本発明の第3の実施態様は、前記した第1の実施態様の触媒層や第2の実施態様の触媒被覆構造体を使用して、これと排ガス中のCO、HCおよびH<sub>2</sub>といった還元性成分をOxおよびO<sub>2</sub>といった酸化性成分で完全酸化するに要する化学量論量近傍から過剰の酸素を含有する排ガスとを接触させることによって、OxはN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>にまで還元分解されると同時に、HCなどの還元剤もCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oに酸化させるものである。

10

【0027】

本発明において触媒Aを前段に、触媒Bを後段に配置させる理由は、前段の触媒AでSOxを吸着除去することにより、トータル触媒システムでのSOx耐久性能を向上させるためである。触媒Aと触媒Bの割合は、SOx耐久性能とNOx除去性能に応じて任意に選択すればよい。

【0028】

ディーゼルエンジンの排ガスのように、排ガスそのもののHC/NOx比が低い場合には、排ガス中にメタン換算濃度で数百~数千ppm程度の燃料Cを追加添加した後、本発明の触媒含有層と接触させるシステムを採用すれば十分に高いNOx除去率を達成できる。なお、ここでいうHCとは、パラフィン系炭化水素、オレフィン系炭化水素および芳香族系炭化水素、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテルなどの含酸素有機化合物、ガソリン、灯油、軽油、A重油などを含んだものを意味する。

20

【0029】

本発明による触媒含有層を用いて、希薄空燃比の領域で運転される内燃機関の燃焼排ガスを浄化する際のガス空間速度(SV)は、特に限定されるものではないが、SV5,000h<sup>-1</sup>以上で200,000h<sup>-1</sup>以下とすることが好ましい。

【0030】

そして、ガス組成を一定とした場合の脱硝率は触媒の種類とHCの種類に依存するが、本発明の触媒層を用いた場合は、例えばC<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>のパラフィン、オレフィンおよびC<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>の芳香族HCに対しては450~600、C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>のパラフィンおよびオレフィンに対しては350~550、C<sub>10</sub>~C<sub>25</sub>のパラフィンおよびオレフィンに対しては250~500で高い脱硝率を示すため触媒層入口温度を100以上で700以下、好ましくは200以上で600以下にすることが必要である。

30

【0031】

[実施例]

以下に実施例および、参考例、比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。

但し、本発明は下記実施例に限定されるものでない。

(1) アルミナの選定

40

触媒Bの使用アルミナ担体の選定のために、表1に示すような比表面積と細孔分布を有する種々の-型のアルミナにおいて、a~cが本発明の範囲に入るアルミナであり、d~gが本発明の範囲外のアルミナである。

なお、a~gのアルミナの細孔分布は、カルロエルバ社製のソープトマチックにより測定した。

【0032】

【表1】

アルミナ	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	細孔 Y/X (%)	分布 Z/X (%)
a	241	83.2	2.4
b	219	87.0	3.9
c	174	88.4	4.4
d	199	47.0	0.7
e	177	68.5	4.9
f	241	51.0	45.9
g	266	71.1	22.7

10

## 【0033】

## (2) 触媒層の調製

以下に、本発明の触媒層を構成するための各触媒の調製についての調製例を試料として示す。

## (イ) 触媒Bの製造：

## [試料1]

表1の - 型のアルミナ a の前駆体物質であるアルミナ水和物 100 g を硝酸銀 5.3 g を含む 300 ミリリットルの水溶液に 10 時間浸漬した後、80 で蒸発乾固した。これを 110 で通風乾燥後、空气中 550 で 3 時間焼成して触媒 1 を得た。なお、触媒 1 における金属換算での Ag の含有量は、触媒全体に対して 4.5 重量%であった。

20

## 【0034】

## [試料2～試料12]

同様に、表1に示す - 型のアルミナ b～g が得られる前駆体物質であるアルミナ水和物を用いた以外は、試料1と同様にしてそれぞれ触媒 2 (試料2)、触媒 3 (試料3)、触媒 4 (試料4)、触媒 5 (試料5)、触媒 6 (試料6)、触媒 7 (試料7) を得た。

また、試料1の触媒 1 の調製に際し、銀の含有量を 0 重量%、2 重量%、3 重量%、8 重量%および 12 重量%とした以外は試料1と同様にして、それぞれ触媒 8 (試料8)、触媒 9 (試料9)、触媒 10 (試料10)、触媒 11 (試料11) および触媒 12 (試料12) を得た。

30

## 【0035】

## (ロ) 触媒Aの製造：

## [試料13～試料19]

市販のシリカ 20 g と水酸化カルシウム 40 g を 200 ミリリットルの純水中で攪拌混合し、80 で蒸発乾固し、さらに 110 で乾燥、550 で焼成して触媒 13 (試料13) を調製した。この時の  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ca(OH)}_2$  の重量比は 1 : 2 であった。また、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{Ca(OH)}_2$  の混合比が 15 : 1、3 : 1、1 : 5 および 1 : 10 のものも同様にして調製し、それぞれ触媒 14～17 (試料14～17) とした。また、市販の酸化カルシウムのみで構成する触媒を触媒 18 (試料18)、市販のシリカのみで構成する触媒を触媒 19 (試料19) とした。

40

## 【0036】

## [試料20および試料36]

上記試料13において、さらに硫酸カルシウム(半水石膏)を添加してシリカと水酸化カルシウムと硫酸カルシウムの重量比が 2 : 4 : 3、8 : 1 : 1、4 : 1 : 1、1 : 4 : 3 および 1 : 8 : 5 となるように調製した以外は、試料13と同様にしてそれぞれ触媒 20～24 (試料20～24) とし、市販のアルミナを添加してシリカと水酸化カルシウムとアルミナの重量比が 2 : 4 : 1、8 : 16 : 1、4 : 8 : 1 および 1 : 2 : 1 となるように調製した以外は、試料13と同様にしてそれぞれ触媒 25～28 (試料25～28)

50

とし、市販のアルミナのみからなる触媒を触媒 29 ( 試料 29 ) とし、ジルコニアを添加してシリカと水酸化カルシウムとジルコニアの重量比が 2 : 4 : 3、8 : 16 : 1、4 : 8 : 1 および 1 : 2 : 1 となるように調製した以外は、試料 13 と同様にしてそれぞれ触媒 30 ~ 33 ( 試料 30 ~ 33 ) とし、市販のジルコニアのみからなる触媒を触媒 34 ( 試料 34 ) とした。

また上記試料 13 において、さらに市販のアルミナとジルコニアとを添加してシリカと水酸化カルシウムとアルミナとジルコニアの重量比が 8 : 16 : 3 : 1、8 : 16 : 1 : 3 となるよう調製した以外は試料 13 と同様にしてそれぞれ触媒 35、36 ( 試料 35、36 ) とした。

【 0037 】

(八) ハニカム触媒の製造 :

[ 試料 37 および 38 ]

上記の触媒 13 の 60 g を、アルミナゾル (  $Al_2O_3$  固形分 20 重量% ) 5 g および水 120 ml と共にボールミルポットに仕込み、湿式粉碎してスラリーを得た。このスラリーの中に、市販の 400 c p s i (セル / i n c h<sup>2</sup>) コージェライトハニカム基質からくり貫かれた直径 1 インチ、長さ 2.5 インチの円筒状コアを浸漬し、引き上げた後余分のスラリーをエアブローで除去し乾燥した。

その後、500 で 30 分焼成し、ハニカム 1 リットル当たりドライ換算で 150 g の固形分を被覆して  $Ca(OH)_2 - SiO_2$  組成のハニカム触媒 37 ( 試料 37 ) を得た。

【 0038 】

また、上記の粉末触媒 1 の 60 g を、それぞれアルミナゾル (  $Al_2O_3$  固形分 10 重量% ) 8 g および水 120 ミリリットルと共にボールミルポットに仕込み、湿式粉碎してスラリーを得た。このスラリーの中に、市販の 400 c p s i (セル / i n c h<sup>2</sup>) コージェライトハニカム基質からくり貫かれた直径 1 インチ、長さ 2.5 インチの円筒状コアを浸漬し、引き上げた後余分のスラリーをエアブローで除去し乾燥した。

その後、500 で 30 分焼成し、ハニカム 1 リットル当たりドライ換算で 150 g の固形分を被覆して 4.4 %  $g / Al_2O_3$  組成のハニカム触媒 38 ( 試料 38 ) を得た。

【 0039 】

以下に上記した試料 1 ~ 38 の触媒 1 ~ 38 を用いて形成した排ガス浄化用触媒層について、種々の条件下において脱硝性能を評価した結果について述べる。

[ 参考例 1 ]

試料 13 の触媒 13 と試料 1 の触媒 1 をそれぞれ加圧成型した後、粉碎して粒度を 350 ~ 500  $\mu m$  に整粒し、排ガスの流通方向に対して触媒 13 が前段に、触媒 1 が後段になるように内径 15 mm のステンレス製反応管に充填して触媒層を形成し、これを常圧固定床流通反応装置に装着した。触媒 13 と触媒 1 の重量比は 1 : 1 であった。

【 0040 】

[ 性能評価例 1 ]

この触媒層に、反応管内の排ガス温度を 425 に保ち、モデル排ガスとして  $NO : 750$  ppm、灯油 (  $C_1$  ) : 4500 ppm、 $O_2 : 10\%$ 、 $H_2O : 10\%$ 、 $SO_2 : 50$  ppm、残部 :  $N_2$  からなる混合ガスを空間速度 40,000  $h^{-1}$  で通過させた。

反応管出口ガス組成の分析において、 $NO$  と  $NO_2$  の濃度については化学発光式  $NO_x$  計で測定し、 $N_2O$  濃度は  $orapak$  Q カラムを装着したガスクロマトグラフ・熱伝導度検出器を用いて測定した。脱硝率は以下の式で定義した。

また、本発明のいずれの触媒層でも  $N_2O$  および  $NO_2$  は殆ど生成しなかった。

【 0041 】

[ 式 1 ]

$$\text{脱硝率} (\%) = \frac{\text{反応管入口 } NO \text{ 濃度} - \text{反応管出口 } NO_x \text{ 濃度}}{\text{反応管入口 } NO \text{ 濃度}} \times 100$$

10

20

30

40

50



## 反応管入口NO濃度

## 【0042】

[ 参考例 2 ~ 11、実施例 12 ~ 21、および比較例 1 ~ 14 ]

試料 2、3、9 ~ 11 の触媒 2、3、9 ~ 11 および試料 4 ~ 8、12 の触媒 4 ~ 8、12 をそれぞれ参考例 1 の触媒 1 の代わりに用いて、上記と同様の触媒層を形成し、同様にしてモデルガスによる評価試験を行った。触媒 2、3、9 ~ 11 を用いた触媒層を、それぞれ参考例 2 ~ 6 とし、触媒 4 ~ 8、12 を用いた触媒層を、それぞれ比較例 1 ~ 6 とした。

また、試料 15、16、20、22、23、25 ~ 28、30 ~ 33、35、36 の触媒 15、16、20、22、23、25 ~ 28、30 ~ 33、35、36 および試料 14、17 ~ 19、21、24、29、34 の触媒 14、17 ~ 19、21、24、29、34 を参考例 1 の触媒 13 の代わりに用いて上記と同様の触媒層を形成し、同様にしてモデルガスによる評価試験を行った。触媒 15、16、20、22、23、25 ~ 28、30 ~ 33、35、36 を用いた触媒層をそれぞれ参考例 7 ~ 11 とし、触媒 14、17 ~ 19、21、24、29、34 を用いた触媒層をそれぞれ比較例 7 ~ 14 とした。

表 2 に、上記参考例 1 ~ 11、実施例 12 ~ 21 および比較例 1 ~ 14 の触媒層について初期脱硝性能および反応開始 8 時間後の脱硝性能を示す。

## 【0043】

[ 性能評価例 2 (参考例 22) ]

性能評価例 1 において、試料 37 のハニカム触媒 37 と試料 38 のハニカム触媒 38 を、それぞれ直径 15 mm、長さ 32 mm の円筒状に加工し、排ガスの流通方向に対してハニカム触媒 37 が前段に、ハニカム触媒 38 が後段になるように内径 15 mm のステンレス製反応管に充填した (参考例 22)。ハニカム触媒 38 の触媒層に対して、フィードするガスの空間速度を  $13,000 \text{ h}^{-1}$  とした以外は性能評価例 1 と同様のモデルガスによる評価試験を行い、初期脱硝性能および反応開始 8 時間後の脱硝性能を性能評価例 1 の結果とともに表 2 に示す。

## 【0044】

【表 2】

10

20

触媒層					触媒層				
	前段	後段	初期性能	8時間後		前段	後段	初期性能	8時間後
			脱硝率	脱硝率				脱硝率	脱硝率
			(%)	(%)				(%)	(%)
参考例 1	触媒 13	触媒 1	90	75	参考例 9	触媒 20	触媒 1	90	82
参考例 2	触媒 13	触媒 2	88	69	比較例 11	触媒 21	触媒 1	92	34
参考例 3	触媒 13	触媒 3	88	71	参考例 10	触媒 22	触媒 1	92	65
比較例 1	触媒 13	触媒 4	29	—	参考例 11	触媒 23	触媒 1	92	67
比較例 2	触媒 13	触媒 5	12	—	比較例 12	触媒 24	触媒 1	91	44
比較例 3	触媒 13	触媒 6	38	—	実施例 12	触媒 25	触媒 1	85	65
比較例 4	触媒 13	触媒 7	35	—	実施例 13	触媒 26	触媒 1	92	84
比較例 5	触媒 13	触媒 8	24	—	実施例 14	触媒 27	触媒 1	90	78
参考例 4	触媒 13	触媒 9	88	67	実施例 15	触媒 28	触媒 1	83	61
参考例 5	触媒 13	触媒 10	93	74	比較例 13	触媒 29	触媒 1	91	44
参考例 6	触媒 13	触媒 11	80	63	実施例 16	触媒 30	触媒 1	92	85
比較例 6	触媒 13	触媒 12	48	—	実施例 17	触媒 31	触媒 1	90	87
比較例 7	触媒 14	触媒 1	92	33	実施例 18	触媒 32	触媒 1	91	88
参考例 7	触媒 15	触媒 1	90	55	実施例 19	触媒 33	触媒 1	86	80
参考例 8	触媒 16	触媒 1	91	57	比較例 14	触媒 34	触媒 1	76	51
比較例 8	触媒 17	触媒 1	91	42	実施例 20	触媒 35	触媒 1	87	72
比較例 9	触媒 18	触媒 1	91	28	実施例 21	触媒 36	触媒 1	83	69
比較例 10	触媒 19	触媒 1	91	27	参考例 22	触媒 37	触媒 38	91	75

10

20

30

## 【 0 0 4 5 】

表 2 より参考例 1 ~ 1 1、2 2、実施例 1 2 ~ 2 1 および比較例 7 ~ 1 4 は、初期脱硝性能が 7 5 % 以上であり、比較例 1 ~ 6 に比べて優れた性能を示した。また実施例 1 2 ~ 2 1 は、比較例 7 ~ 1 4 に比べて 5 0 p p m の S O x 共存条件で 8 時間反応させた後も、少なくとも 6 1 % 以上の高い脱硝性能を維持した。

40

## 【 0 0 4 6 】

## 【 発明の効果 】

以上述べた通り本発明による排ガス浄化用触媒層および排ガス浄化用触媒被覆構造体と、これらを使用した排ガス浄化方法によれば、S O x と水蒸気が共存する希薄燃焼排ガス中に含まれる窒素酸化物を高い脱硝率で還元浄化できることから内燃機関の燃焼排ガス中の窒素酸化物の浄化に有用である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 J 27/053 A  
B 0 1 J 35/10 3 0 1 F

(31)優先権主張番号 特願平8-355574

(32)優先日 平成8年12月24日(1996.12.24)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 茅野 邦秀

静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社沼津工場内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平07-313876(JP,A)  
特開平08-131827(JP,A)  
特開平08-224476(JP,A)  
特開平07-275707(JP,A)  
特開平08-024645(JP,A)  
特開平08-071419(JP,A)  
特開平07-275706(JP,A)  
特開平10-113559(JP,A)  
特開平08-299792(JP,A)  
特開平10-118489(JP,A)  
特開平10-128070(JP,A)  
特開平10-137584(JP,A)  
特開昭53-062776(JP,A)  
特開昭55-022305(JP,A)  
特許第2547260(JP,B2)  
特開昭63-185454(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01D 53/34 - 53/96

B01J 21/00 - 38/74