

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-66596
(P2009-66596A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 29/46 (2006.01)	BO1J 29/46 A	3G091
BO1J 29/80 (2006.01)	BO1J 29/80 A	4D048
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36 D	4G169
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O2C	
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10 A	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-318442 (P2008-318442)
 (22) 出願日 平成20年12月15日 (2008.12.15)
 (62) 分割の表示 特願2004-553188 (P2004-553188)
 の分割
 原出願日 平成15年11月18日 (2003.11.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-333628 (P2002-333628)
 (32) 優先日 平成14年11月18日 (2002.11.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 593024380
 株式会社アイシーティー
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (71) 出願人 395016659
 インターナショナル キャタリスト テク
 ノロジー インコーポレイテッド
 INTERNATIONAL CATAL
 YST TECHNOLOGY, INC.
 アメリカ合衆国, ミシガン州 48326
 , オーバーン ヒルズ, コマーシャル ド
 ライブ 2347
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス中の二酸化硫黄の酸化の抑制方法

(57) 【要約】

【課題】ディーゼルエンジンから排出されるNO_xを低減するとともに、SO₂の酸化を抑制しうる触媒を提供する。

【解決手段】酸化銅とZSM-5および/またはゼオライト を含み、さらにマグネシウムおよび/またはカルシウムの酸化物が添加されている排ガス浄化用触媒およびかかる触媒を用いた浄化方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化銅と Z S M - 5 および / またはゼオライト を含み、さらにマグネシウムおよび / またはカルシウムの酸化物を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記酸化銅と前記マグネシウムおよび / またはカルシウムの酸化物との質量比は、酸化銅 1 質量部に対し、前記マグネシウムおよび / またはカルシウムの酸化物が 0 . 1 ~ 1 質量部の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の触媒。

【請求項 3】

耐火性三次元構造体 1 リットル当たり、前記酸化銅を 3 ~ 1 4 g および前記 Z S M - 5 および / またはゼオライト を 5 0 ~ 3 0 0 g 担持してなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の排ガス浄化用触媒に対し、炭化水素と窒素酸化物との体積比が 1 ~ 2 0 である排ガスを接触させることを特徴とする排ガスの浄化方法。

【請求項 5】

前記排ガスはディーゼルエンジンからのものであることを特徴とする請求項 4 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、排ガス浄化用触媒及びその触媒を用いる浄化方法に関する。さらに詳細には、本発明はディーゼルエンジンから排出される NO_x (窒素酸化物) を低減し、かつ、二酸化硫黄 (SO_2) の酸化を抑制しうる排ガス浄化用触媒およびその浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関からの排気ガスを浄化する触媒としては、一般的に、活性アルミナに Pt , Pd , Rh などの貴金属成分を担持したものが使用されている。この触媒は、炭化水素 (HC) , 一酸化炭素 (CO) および NO_x を同時に除去できることから、三元触媒と称されている。

30

【0003】

しかしながら、この触媒は理論空燃費 (A / F) 近傍の条件下で有効に働き、ディーゼルエンジンの排気ガスのような酸素過剰、例えばリーン条件では NO_x の除去が不十分であるという問題点がある。

【0004】

また、ディーゼルエンジンの排気ガスは、カーボン、可燃性有機物質 (SOF : Soluble Organic Fraction) 、硫酸塩などからなる微粒子物質が人体に危害を加えるとして、法規制の対象となっている。したがって、排ガス浄化触媒が、ディーゼルエンジンの排ガス処理に用いられる場合には、微粒子物質を低減することが必要である。

40

【0005】

リーン条件下で NO_x を除去する触媒としては、銅をイオン交換した銅ゼオライト触媒 (Cu - ZSM5) が知られている (特許文献 1) が、この技術では、特にディーゼルエンジンからの排ガス処理に用いた場合、450 以上の高温条件下においては、 SO_2 を酸化し、硫酸塩類 (サルフェート) を生成するために微粒子物質を低減できないという問題点がある。

【特許文献 1】特開昭 60 - 125250 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

本発明は、従来の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、ディーゼルエンジンの排ガスのような、酸素を多く含む排ガス中の NO_x を効率的に除去でき、かつ高温条件下における SO_2 の酸化を抑制することができる排ガス浄化用触媒および排ガス浄化方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願発明者等は、上記目的を達成すべく、排ガス浄化用触媒について鋭意検討した結果、酸化銅とZSM-5及び/又はゼオライトを含み、さらにマグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物を含む排ガス浄化用触媒が、優れた性能を備えていることを見出し、本発明を完成するに至った。さらに、上記触媒に、HCと NO_x の体積比(HC/C₁換算/ NO_x)が1~20である排ガスを接触させることにより、 NO_x を効率的に除去できるとともに、 SO_2 の酸化を抑制できることを見出した。

10

【0008】

すなわち、本発明は、銅(触媒としては主に酸化物として存在する)と、ZSM5及び/又は型ゼオライトと、マグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物を含む排ガス浄化用触媒、に関する。

【0009】

また、本発明は、上記触媒に、HC/ NO_x の体積比が1~20である排ガスを接触させることを特徴とする排ガス浄化方法、に関する。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0010】

本発明の触媒は、酸化銅とZSM-5および/またはゼオライトを含み、さらにマグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物を含んでいる。ZSM-5および/またはゼオライトとしては、ZSM-5ゼオライト単独、ゼオライト単独、ZSM-5ゼオライトとゼオライトの混合物の形態が挙げられる。ZSM-5ゼオライトとゼオライトとの混合比率は特に限定されるものではないが、通常、1:1~10:1の範囲が好ましい。

【0011】

ZSM-5ゼオライトのシリカ/アルミナ比(モル)は、10~200の範囲が好ましく、さらには20~90の範囲が好ましい。

【0012】

ゼオライトのシリカ/アルミナ比(モル)は、10~200の範囲が好ましく、さらに好ましくは20~90の範囲である。

30

【0013】

本発明の触媒には、マグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物が含まれている。なかでも、酸化マグネシウムが好ましい。酸化マグネシウムを含む場合には、含硫黄燃料を用いるディーゼルエンジンからの排ガス処理において、 NO_x の浄化性能を低下させることなく、 SO_2 の酸化を抑制できるからである。 SO_2 の酸化によって多量のサルフェートが生成し、微粒子物質の排出量が増大するが、 SO_2 の酸化を抑制することにより、微粒子物質の排出量を低減することができる。

【0014】

上記マグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物の添加量は、酸化銅1質量部に対し、0.1~1質量部の範囲であることが好ましい。0.1質量部未満であると、 SO_2 の酸化を抑制することが十分にできない。一方、1質量部を超える場合には、 NO_x 浄化性能を低下させてしまう。

40

【0015】

本発明の触媒において、酸化銅は耐火性三次元構造体1リットル当たり、3~14gの範囲が好ましい。さらに、好ましくは3~10gの範囲が望ましい。銅の担持量が3g未満であると活性種の量が十分ではなくて NO_x 浄化性能が低下し、逆に、14gを超える場合には、 SO_2 の転化率が急減に上昇し、サルフェートが生成してしまうという問題が生じるため、好ましくない。さらに、ZSM5及び/又はゼオライトの担持量としては

50

、50～300gの範囲が好ましい。

【0016】

本発明の触媒は、耐火性三次元構造体に担持されていることが好ましい。耐火性三次元構造体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものが使用でき、特に、コーゼライト、ムライト、 γ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、アルミノシリケート、マグネシウムシリケートなどを材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーゼライト質のものが好ましい。そのほか、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金などの酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものも使用できる。

【0017】

つぎに、この触媒の製造方法について説明する。

【0018】

本発明の触媒には、酸化銅とZSM-5および/またはゼオライトが含まれる。酸化銅はZSM-5および/またはゼオライトに担持させることが好ましい。担持方法は浸漬法、含浸法等の公知方法を採用できる。含浸法を例にとって説明する。銅としては、可溶性の塩、例えば、酢酸銅、硝酸銅、硫酸銅などを用いる。ゼオライトとしては、粉末状ゼオライトが好ましい。粉末状でない場合には、使用前に粉碎し、平均粒子径(二次粒子径)が150 μ m以下、好ましくは0.01～10 μ mの範囲とすることが望ましい。さらに、ZSM5型ゼオライトについては、電子顕微鏡で測定した平均結晶子径(一次粒子径)が、0.5 μ m以下(零を除く)であることが好ましい。さらに、好ましくは0.1 μ m以下(零を除く)であることがNO_x浄化率の初期活性の向上の観点から望ましい。

【0019】

具体的には、例えば硝酸銅を予め溶解した水溶液にZSM-5および型の混合ゼオライトの粉末を投入して、十分に混合する。また、硝酸銅は、ZSM-5または型のいずれか一方、あるいはZSM-5の一部または型の一部のみと混合してもよい。混合の際に用いる水溶液の量は使用するゼオライト粉末の吸水量を基準とし、さらに混合器などの大きさを考慮してゼオライト粉末が満遍なく浸る余分の水を加えた量とする。混合後、乾燥し、例えば、100～150℃で10～20時間、さらに空気中で焼成する、例えば、400～800℃で1～3時間。得られた銅担持ゼオライトは、そのまま或いは必要により粉碎して次の工程で用いる。

【0020】

銅担持ゼオライト粉末、前記マグネシウム及び/又はカルシウムの酸化物の前駆体はシリカなどのバインダーとともに、ボールミルなどの湿式粉碎装置を用いて粉碎し、スラリー化して耐火性三次元構造体に担持する。マグネシウム源としては硝酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酢酸マグネシウム；カルシウム源としては硝酸カルシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウムを例示することができる。担持後、乾燥し、例えば、100～150℃で10分～1時間、さらに必要により空気中で焼成する、例えば、400～800℃で1～3時間。上記前駆体は、上記の銅担持ゼオライトを得るための湿式粉碎の際に同時に粉碎して担持してもよいし、銅担持ゼオライト粉末を該構造体に担持したのち、水溶液などの液状として含浸してもよい。

【0021】

このようにして得られた触媒は、特に含硫黄燃料を用いるディーゼルエンジンからのNO_xを含む排ガスの浄化に効果的である。含まれる硫黄の量は、通常、0.001～0.5質量%の範囲、好ましくは0.001～0.05質量%の範囲ものが望ましい。排ガス中にHCなどの還元剤が少ない場合にはNO_xが十分に還元されないので、HC源を添加する必要がある。ディーゼルエンジンの燃料である軽油を排ガス中に添加することが好ましい。軽油を触媒の上流側で排ガス中に添加する方法は、排ガス中に滴下する方法、排ガス中に噴霧する方法など公知の方法を採用することができる。その際、NO_xを十分に還元するとともに、添加した軽油が未処理の有害成分として排出されないように、排ガス中のHCとNO_xの体積比(HCのC₁換算/NO_x)を、通常、1～20、好ましくは1

10

20

30

40

50

～10の範囲とすることが望ましい。HC/NO_x比が1未満の場合には、NO_xの浄化率が不十分となり、一方、軽油の添加量が20を超える場合は、未燃のHCが有害成分として排出される恐れがあり、好ましくない。

【0022】

また、上記触媒の上流側に、軽油の添加によってさらにSO₂転化率を抑制することができる。

【実施例】

【0023】

以下、本発明の実施例により具体的に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。

【0024】

(排ガス浄化性能の試験方法)

内燃機関として渦流室式ディーゼルエンジン(4気筒、3100cc)を用い、内燃機関の燃料として硫黄含有量が0.05質量%である軽油を用いる。

【0025】

最初に、排ガス浄化用触媒を、上記ディーゼルエンジンに接続された排ガス管内に取り付け、エンジン回転数2200rpm前負荷、排ガス浄化用触媒の上流側端部の温度(以下、触媒入口温度と称する)500の条件下で、1時間、排ガスを流通させる。

【0026】

触媒入口温度が500で十分安定した後、軽油が添加される前の排ガス中のNO_x、HC、一酸化炭素、SO₂の濃度を連続式ガス分析計で測定する。すなわち、NO_xは化学発光分析計(CLD)で、炭化水素は水素炎イオン化学分析計(FID)で、一酸化炭素は非分散形赤外線分析計(NDIR)で、SO₂は炎光光度分析計(FPD)でそれぞれ測定する。その結果、軽油が添加される前の排ガスの組成は、NO_x320ppm、HC60ppm、一酸化炭素180ppm、SO₂15ppmであった。

【0027】

上記条件において、NO_xの還元剤となる軽油を2mL/minの割合で排ガス触媒のより上流側の位置で排ガスに注入する。このようにして得られた各成分の、軽油が添加される前の含有量と各成分が触媒と接触した後の含有量とを元にして、NO_x浄化率(転化率)およびSO₂転化率を求める。その結果を表2に示す。

【0028】

実施例1

BET比表面積が450m²/g、SiO₂/Al₂O₃モル比が80、平均結晶子径が0.05μm未満のH型ZSM5 250gを、硝酸銅(II)・三水和物51.6gを含有する水溶液に投入し、十分混合した後、120で13時間乾燥し、さらに電気炉において500で1時間焼成した。これにより、酸化銅を分散担持した銅・ZSM5粉末を得た。

【0029】

次に、得られた銅・ZSM粉末198gを、硝酸マグネシウム・六水和物37gおよびシリカゾル(日産化学製スノーテックスO:SiO₂ 20wt%)240gを含有する水溶液中に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて湿式粉碎を14時間行った。

【0030】

得られたスラリーに、コージェライト製オープンフロータイプのハニカム担体を浸漬した。上記ハニカム担体は、直径53mm×長さ126mmの円筒状であり、横断面1平方インチ当たり約400個のガス流通セルを有していた。

【0031】

続いて、スラリーに浸漬したハニカム担体についた余分なスラリーを排除した後、ブローによる横置き乾燥を行い、次いで500で1時間焼成した。これにより、排ガス浄化用触媒を得た。

【0032】

10

20

30

40

50

得られた触媒には、担体 1 リットルに対し、酸化銅 (CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化マグネシウム 3 g が担持されていた。これらの担持量を表 1 に示す。この触媒について、上記方法で NO_x 転化率および SO₂ 転化率を評価し、その結果を表 2 に示す。

【0033】

実施例 2

硝酸マグネシウム・六水和物の 37 g の代わりに 12 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体 1 リットルに対し、酸化銅 (CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化マグネシウム 1 g が担持されていた。

【0034】

実施例 3

硝酸マグネシウム・六水和物の 37 g の代わりに 61 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体 1 リットルに対し、酸化銅 (CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化マグネシウム 5 g が担持されていた。

【0035】

実施例 4

硝酸マグネシウム・六水和物の 37 g の代わりに硝酸カルシウム・四水和物 24 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体 1 リットルに対し、酸化銅 (CuO) 7 g、ZSM5 95 g、酸化カルシウム 3 g が担持されていた。

【0036】

実施例 5

ZSM5 250 g の代わりに、ZSM5 (実施例 1 と同じ) 185 g と SiO₂ / Al₂O₃ モル比が 25 の NH₄ 型ゼオライト 72 g を用いた以外は、実施例 1 と同様に触媒を調製した。得られた触媒には、担体 1 リットルに対し、酸化銅 (CuO) 7 g、ZSM5 70 g、型ゼオライト 25 g、酸化マグネシウム 3 g が担持されていた。

【0037】

比較例 1

SiO₂ / Al₂O₃ モル比が 80 の H 型 ZSM5 を酢酸銅水溶液 (アンモニア添加により pH = 11 とする) に浸漬させた。十分に混合した後、120 で一晩乾燥し、さらに 500 で 1 時間焼成し、銅 / ZSM5 粉末を得た。

【0038】

次に得られた粉末 150 g とシリカゾル (日産化学 (製) スノーテックス N SiO₂ : 20 wt %) 184 g を含有する水溶液に投入し、十分混合した後、ボールミルを用いて、湿式粉碎を 14 時間行った。実施例 1 と同様にして得られた触媒には、担体 1 リットル当たり酸化銅 7 g、ZSM5 95 g 含有されていた。

【0039】

実施例 2 ~ 5 および比較例 1 について、触媒の担持量を表 1 に示す。また、それぞれについて、実施例 1 と同様にして、上記の試験方法で NO_x 転化率および SO₂ 転化率を評価した。それらの結果を表 2 に示す。

【0040】

10

20

30

【表 1】

表 1

	CuO	ZSM5 (MFI型ゼオライト)	BEA (β 型ゼオライト)	Mg または Ca
		H型SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =80 平均結晶子0.05 μ m未満	NH ₄ 型SiO ₂ /Al ₂ O ₃ =25	
実施例1	7	95		Mg3 (酸化物として)
実施例2	7	95		Mg1 (酸化物として)
実施例3	7	95		Mg5 (酸化物として)
実施例4	7	95		Ca3 (酸化物として)
実施例5	7	70	25	Mg3 (酸化物として)
比較例1	7	95		

10

【0041】

【表 2】

表 2 500°CでのNO_x転化率およびSO₂の転化率

	NO _x 転化率	SO ₂ の転化率
実施例1	18	22
実施例2	16	41
実施例3	16	15
実施例4	16	33
実施例5	17	24
比較例1	16	60

20

【0042】

表 2 において、実施例 1 ~ 5 によれば、比較例 1 の Cu - ZSM5 触媒に比べ、NO_x 浄化率を低下させることなく、SO₂ 転化率を抑制していることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明の触媒は、排気ガス、特にディーゼルエンジンからの排ガスを浄化する触媒として活用できる。

30

【手続補正書】

【提出日】平成20年12月24日(2008.12.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化銅と、ZSM-5 およびゼオライト と、マグネシウムおよび / またはカルシウムの酸化物と、を含む排ガス浄化用触媒に対し、二酸化硫黄 (SO₂) を含む排ガスを接触させることを特徴とする排ガス中の二酸化硫黄 (SO₂) の酸化の抑制方法。

【請求項 2】

前記排ガスは硫黄を 0.001 ~ 0.5 質量% の量含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記 ZSM-5 および / またはゼオライト の平均粒子径 (二次粒子径) が 0.01 ~ 10 μ m である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記 ZSM5 の、電子顕微鏡で測定した平均結晶子径 (一次粒子径) が 0 μ m を超えて 0.5 μ m 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記酸化銅と前記マグネシウムおよび/またはカルシウムの酸化物との質量比は、酸化銅 1 質量部に対し、前記マグネシウムおよび/またはカルシウムの酸化物が 0.1 ~ 1 質量部の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒は、耐火性三次元構造体 1 リットル当たり、前記酸化銅を 3 ~ 14 g および前記 ZSM-5 および/またはゼオライト を 50 ~ 300 g 担持してなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記排ガスはディーゼルエンジンからのものである、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

すなわち、本発明は、酸化銅と、ZSM-5 およびゼオライト と、マグネシウムおよび/またはカルシウムと、を含む排ガス浄化用触媒に対し、二酸化硫黄 (SO_2) を含む排ガスを接触させることを特徴とする排ガス中の二酸化硫黄 (SO_2) の酸化の抑制方法に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】削除

【補正の内容】

フロントページの続き

- (72)発明者 松元 武史
栃木県宇都宮市岩曽町 1 3 6 2 - 1 - C 2 0 1
- (72)発明者 小林 孝夫
神奈川県横浜市鶴見区獅子ヶ谷 1 - 2 2 - 2 0
- (72)発明者 中根 卓司
兵庫県姫路市網干区浜田 9 3 1 - 1 1 - F - 2 0 1
- (72)発明者 宇野 高弘
兵庫県姫路市網干区浜田 9 3 1 - 1 1 A 3 0 4
- (72)発明者 堀内 真
兵庫県姫路市青山北 2 - 1 7 - 2

Fターム(参考) 3G091 AA18 BA07 BA14 GA06 GB01W GB03W GB09W GB10W GB17X
4D048 AA02 AA06 AB01 AB02 AB05 AC02 BA01X BA02X BA10X BA35X
BA50X BB02
4G169 AA01 AA08 BA07A BA07B BA13B BB04A BB04B BC09A BC09B BC10A
BC10B BC31A BC31B CA12 CA13 EA18 EB18Y EC03Y FA02 FB14
FB30 ZA11A ZA11B ZA19A ZA19B