

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6522652号
(P6522652)

(45) 発行日 令和1年5月29日(2019.5.29)

(24) 登録日 令和1年5月10日(2019.5.10)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 27/053 (2006.01)

B O 1 J 37/08 (2006.01)

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 J 27/053 Z A B A

B O 1 J 37/08

B O 1 D 53/94 2 2 2

B O 1 D 53/94 4 0 0

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-562820 (P2016-562820)
(86) (22) 出願日 平成26年6月30日 (2014. 6. 30)
(65) 公表番号 特表2017-511252 (P2017-511252A)
(43) 公表日 平成29年4月20日 (2017. 4. 20)
(86) 国際出願番号 PCT/KR2014/005783
(87) 国際公開番号 W02015/160035
(87) 国際公開日 平成27年10月22日 (2015. 10. 22)
審査請求日 平成29年6月30日 (2017. 6. 30)
(31) 優先権主張番号 10-2014-0044116
(32) 優先日 平成26年4月14日 (2014. 4. 14)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 515349995
エイチエスディー エンジン カンパニー
リミテッド
大韓民国 5 1 5 6 1 キョンサンナムー
ド チャンウォンーシ ソンサンーグ ゴ
ンダンーロ 6 7
(73) 特許権者 304039548
コリア・インスティテュート・オブ・サイ
エンス・アンド・テクノロジー
大韓民国, ソウル 1 3 6 - 7 9 1, ソン
ブクーク, ファランノ 1 4 - ギル 5
(74) 代理人 100118913
弁理士 上田 邦生
(74) 代理人 100142789
弁理士 柳 順一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択触媒還元のための触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 担体、酸化バナジウム及び酸化セリウムを含む原料触媒を準備するステップと、
b) 前記原料触媒を 3 5 0 ~ 6 0 0 の温度に昇温させるステップと、
c) 昇温された前記原料触媒を、二酸化硫黄 (S O ₂) で処理して、前記担体に硫酸セ
リウム (i i i) (c e r i u m (i i i) s u l f a t e) を形成させるステップと
、を含む、選択触媒還元法に適用するための触媒の製造方法。

【請求項 2】

前記ステップ c) において、前記二酸化硫黄の処理濃度が、5 0 ~ 1 0 0 0 p p mであ
る、請求項 1 に記載の触媒の製造方法。

【請求項 3】

前記原料触媒が、酸化アンチモンをさらに含む、請求項 1 に記載の触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、選択触媒還元法 (S C R : S e l e c t i v e C a t a l y t i c R e
d u c t i o n) に適用するための触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

窒素酸化物 (N O _x) は、船や自動車等の移動発生源と、発電所又は焼却炉等の固定発

生源から発生する。このような窒素酸化物は、酸性雨とスモッグの形成によって、大気汚染の主因の一つであると指摘され、これを除去するための種々の方法が提案されている。

【0003】

その中で固定発生源から排出される窒素酸化物を除去する方法としては、還元剤であるアンモニアの存在下で、酸化チタンを含む担体及び酸化バナジウムを含む活性触媒成分からなるチタニア系触媒を適用して、窒素酸化物の脱硝(denitrification)を行う選択触媒還元法が挙げられる。

【0004】

しかし、前記チタニア系触媒は、300 以上で優れた脱硝率(denitrification efficiency)を示すものであるため、排ガスの温度が300 以上である場所に触媒を設置、又は300 以下の低温で触媒を使用しようとする場合は、排ガスの温度を人為的に操作する必要があるという問題を持っている。

10

【0005】

このため、チタニア系触媒の低温活性を改善するため、活性触媒成分である酸化バナジウムの含有量を増加させる方法が提案されているが、酸化バナジウムの含有量が多くなるに従って排ガス中の二酸化硫黄(SO_2)が三酸化硫黄(SO_3)に酸化される反応が促進され、毒性物質の生成が増加するという問題点が生じている。即ち、二酸化硫黄(SO_2)が三酸化硫黄(SO_3)に酸化される反応が促進され、酸化された三酸化硫黄は、還元剤であるアンモニアと反応して、毒性物質である重硫酸アンモニウム(ammonium bisulfate、 NH_4HSO_4)を生成するようになる。

20

【0006】

従って、低温で優れた活性を示し、かつ毒性物質の生成を最小限に抑えることができる触媒が求められている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上述の問題点を解決するため、低温で優れた活性を示し、かつ毒性物質の生成を極力抑制することができる触媒及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

上述の目的を達成するため、本発明は、硫酸セリウム(Ce)が結合した担体と、酸化バナジウムと、酸化セリウムとを含む触媒を提供する。

【0009】

ここで、前記触媒は、酸化アンチモンをさらに含むことができる。

【0010】

また、前記触媒は、220～300 で還元剤の存在下で窒素酸化物の脱硝を行う場合、脱硝率が90%以上であることとしてもよい。

【0011】

さらに、本発明は、a) 担体、酸化バナジウム及び酸化セリウムを含む原料触媒を準備するステップと、b) 前記原料触媒を350～600 の温度に昇温させるステップと、c) 昇温された前記原料触媒を二酸化硫黄(SO_2)で処理して、前記担体に硫酸セリウム(Ce)を形成させるステップとを含む触媒の製造方法を提供する。

40

【0012】

ここで、前記ステップc)において、前記二酸化硫黄の処理濃度は、50～1000 ppmであることとしてもよい。

【0013】

また、前記原料触媒が酸化アンチモンをさらに含むこととしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明による触媒の窒素酸化物の脱硝過程を示す。

50

【図 2】本発明の実験例による結果を示す。
【図 3】本発明の実験例による結果を示す。
【図 4】本発明の実験例による結果を示す。
【図 5】本発明の実験例による結果を示す。
【図 6】本発明の実験例による結果を示す。
【図 7】本発明の実験例による結果を示す。
【図 8】本発明の実験例による結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の詳細を説明する。

10

1. 触媒

本発明の触媒は、担体、酸化バナジウム及び酸化セリウムを含むが、以下、これについて述べる。

本発明の触媒に含まれる担体は、触媒活性成分である酸化バナジウムを支持する。前記担体として使用可能な物質は、特に限定されないが、酸化チタン (TiO_2)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、二酸化スズ (SnO_2)、アルミナ (alumina)、及びこれらの複合体などが挙げられ、これらの中でも酸化チタン (TiO_2) であることが望ましい。

【0016】

このような担体には、硫酸セリウム (iii) ($\text{cerium (iii) sulfate}$ (cerous sulfate)) が結合しており、これを含む本発明の触媒は、高温のみならず低温でも活性が高いが、これについては後述する。前記硫酸セリウム (iii) は、3価セリウムイオン (Ce^{3+}) が結合したもので、4価セリウムイオン (Ce^{4+}) が結合した硫酸セリウム (iv) (ceric sulfate) とは異なるものと区分される。

20

【0017】

本発明の触媒に含まれる酸化バナジウムは触媒活性成分である。酸化バナジウム (vanadium oxide) は、五酸化バナジウム (V_2O_5)、二酸化バナジウム (VO_2)、三酸化バナジウム (V_2O_3) 又は一酸化バナジウム (VO) に具体化できるが、これらの中で本発明の触媒に含まれる酸化バナジウムは、主に五酸化バナジウムである。

30

【0018】

本発明の触媒に含まれる酸化セリウムは、触媒活性成分である前記酸化バナジウムの活性を高くする助触媒 (cocatalyst) である。酸化セリウム (cerium oxide) は、酸化セリウム (iii) ($\text{cerium (iii) oxide}$, Ce_2O_3) 又は酸化セリウム (iv) (cerium (iv) oxide , CeO_2) に具体化できるが、本発明の触媒に含まれる酸化セリウムは、前記酸化セリウム (iii) 及び / 又は前記酸化セリウム (iv) である。

【0019】

このような本発明の触媒は、硫酸セリウム (iii) が結合した担体を含むことにより、高温だけではなく低温でも優れた活性を示すが、以下、これについて図 1 を参照して説明する。

40

【0020】

図 1 は、硫酸セリウム (iii) が結合した担体を含む本発明に係る触媒の窒素酸化物の脱硝過程を概略的に示す図である。本発明の触媒のように担体の表面に硫酸セリウム (iii) が結合している場合、触媒の反応酸点の増加により、触媒の活性が高くなって低温における窒素酸化物の脱硝率 (還元率) を高めることが可能となる。また、担体の表面に結合した硫酸セリウム (iii) が毒性物質である重硫酸アンモニウムの吸着を阻止させて触媒の毒性を最小化することができる。本発明において、触媒の反応酸点とは、触媒の表面に吸着した還元剤が窒素酸化物と反応して窒素酸化物が除去される地点であると定

50

義される。

【0021】

一方、本発明の触媒は、触媒の活性を考慮して、助触媒として酸化アンチモンをさらに多く含むことができる。酸化アンチモン (antimony oxide) は、三酸化二アンチモン (Sb_2O_3)、四酸化二アンチモン (Sb_2O_4) 又は五酸化二アンチモン (Sb_2O_5) に具体化できるが、この中で本発明の触媒に含まれる酸化アンチモンは、主に三酸化二アンチモン (Sb_2O_3) である。

【0022】

このような本発明の触媒は、低温、望ましくは、 $220 \sim 300$ 、更に望ましくは、 $225 \sim 250$ で、還元剤 (例えば、アンモニア) の存在下で、窒素酸化物の脱硝を行うと、90%以上の脱硝効率を示すことができる。

10

【0023】

2. 触媒の製造方法

上述した本発明の触媒を製造するため、先ず、担体、酸化バナジウム及び酸化セリウムを含む触媒を準備する。なお、原料触媒には酸化アンチモンをさらに含むことが望ましい。

【0024】

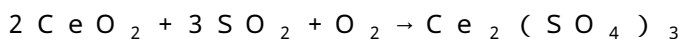
次に、準備された原料触媒を、 $350 \sim 600$ の温度に昇温させる。具体的には、 $400 \sim 500$ の温度に昇温させることが望ましく、昇温方法としては、当該技術分野で公知の方法であれば、特に限定されない。

20

【0025】

最後に、昇温された原料触媒を二酸化硫黄 (SO_2) で処理して、担体の表面に硫酸セリウム (iii) (cerium (iii) sulfate) を形成させる。即ち、前記酸化セリウムのうち酸化セリウム (iv) を二酸化硫黄と反応させることで、硫酸セリウム (iii) を形成させる。前記硫酸セリウム (iii) を形成する反応は、下記の式で示すことができる。

[反応式]



なお、昇温された原料触媒を二酸化硫黄 (SO_2) で処理する時、二酸化硫黄 (SO_2) の処理濃度は、特に限定されないが、硫酸セリウム (iii) が円滑に形成されるように、 $50 \sim 1000 \text{ ppm}$ で処理することが望ましい。

30

【0026】

上述のように、本発明の触媒は、原料触媒を二酸化硫黄 (SO_2) で処理して原料触媒の表面を改質するという簡易な方法で製造される。従って、本発明の製造方法で触媒を製造する場合、高温だけでなく低温においても窒素酸化物の脱硝率に優れた触媒を経済的に製造することができる。

【0027】

以下、本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。後述の実施例及び実験例は、本発明の一形態を例示するものに過ぎず、本発明の範囲は、これらの実施例及び実験例により制限されるものではない。

40

【0028】

[実施例1]

酸化チタン 86 重量% (担体)、酸化バナジウム 2 重量% (触媒活性成分)、酸化アンチモン 2 重量% (助触媒)、酸化セリウム 10 重量% (助触媒) からなる原料触媒を、エア-雰囲気下で 400 に昇温させた ($10 / \text{min}$) 後、 500 ppm の二酸化硫黄で 1 時間処理して触媒を製造した。

[実施例2]

原料触媒を 500 に昇温させた後、二酸化硫黄で処理する以外は、実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

[比較例1]

50

実施例 1 の原料触媒をそのまま適用した。

[比較例 2]

原料触媒を 180 に昇温させた後、二酸化硫黄で処理する以外は、実施例 1 と同様に
して触媒を製造した。

[比較例 3]

原料触媒を 300 に昇温させた後、二酸化硫黄で処理する以外は、実施例 1 と同様に
して触媒を製造した。

【 0029 】

[実験例 1] 触媒の X 線吸収端近傍構造 (X-Ray Absorption Near
Edge Structure, XANES) の分析
Pohang Accelerator Laboratory のビームラインを用いて、実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 3 で製造された触媒の表面に X 線を吸収させて表面のエレ
クトロンシフト (electron shift) 移動変化 (3d → 4f orbital
shift) を測定し、Total electron yield を求め、図 2 に示
す。

10

【 0030 】

図 2 に示されるように、本発明による実施例 1 及び 2 の触媒は、 Ce^{4+} から Ce^{3+}
へ、ピークシフトが発生していることが確認される。このようなピークシフトの発生は、
触媒を二酸化硫黄で処理することで実施例 1 及び 2 における触媒の表面に硫酸セリウム (iii) が形成され、 Ce^{3+} が増加することによるものである。

20

【 0031 】

一方、二酸化硫黄で処理しない比較例 1 の触媒だけでなく、180 及び 300 に昇
温させた後、二酸化硫黄で処理した比較例 2 及び 3 の触媒においてもピークシフトが発生
していないが、このことから、二酸化硫黄で処理する前の触媒温度が硫酸セリウム (iii)
を形成するにあたって重要な因子として作用することがわかる。

【 0032 】

[実験例 2] 触媒の Ce^{3+} の XPS 分析

X 線光電子分光分析装置 (X-Ray photoelectron spectroscopy) (PHI 5800 ESCA) を用いて実施例 2 及び比較例 1 で製造され
た触媒の Ce^{3+} 比率 (ratio) を測定し、その結果を図 3 に示す。

30

【 0033 】

図 3 に示されるように、本発明による実施例 2 の触媒 (Ce^{3+} ratio : 47 .
16 %) は、比較例 1 の触媒 (Ce^{3+} ratio : 41 . 35 %) に比べて、 Ce^{3+}
比率が高くなることが確認される。これは、二酸化硫黄で処理することで実施例 2 に
よる触媒の表面に硫酸セリウム (iii) が形成され、 Ce^{3+} が増加することによるもの
である。

【 0034 】

[実験例 3] 窒素酸化物の脱硝率の測定 1

固定層触媒反応装置に実施例 1、2 及び比較例 1、3 で製造された触媒をそれぞれ装入
し、ガス分析装置で温度に応じた触媒の脱硝率を測定し、その結果を図 4 に示す。なお、
脱硝反応の条件は、下記の通りである。

40

- ・還元剤 : NH_3 800 ppm
- ・窒素酸化物 (NO_x) の濃度 : 800 ppm
- ・二酸化硫黄 (SO_2) 注入濃度 : 500 ppm
- ・3 vol % の酸素 (O_2) 及び 6 vol % の水 (H_2O) を注入
- ・空間速度 (SV) : 60, 000 h^{-1}

【 0035 】

図 4 に示されるように、本発明による実施例 1 及び 2 の触媒は、比較例 1 及び 3 の触媒
より低温 (具体的に、150 ~ 250) において優れた脱硝率が得られることが確認さ
れる。

50

【 0 0 3 6 】

[実験例 4] 窒素酸化物の脱硝率の測定 2

固定層触媒反応装置に実施例 1、2 及び比較例 3 で製造された触媒をそれぞれ装入し、ガス分析装置で 225 で経時的な触媒の脱硝率を測定し、その結果を図 5 に示す。なお、脱硝反応の条件は、下記の通りである。

- ・還元剤： NH_3 800 ppm
- ・窒素酸化物 (NO_x) の濃度：800 ppm
- ・二酸化硫黄 (SO_2) 注入濃度：500 ppm
- ・3 vol % の酸素 (O_2) 及び 6 vol % の水 (H_2O) を注入
- ・空間速度 (SV)：60,000 h^{-1}

10

【 0 0 3 7 】

図 5 に示されるように、本発明による実施例 1、2 の触媒は、比較例 3 の触媒より経時的な触媒の脱硝率の低下が少なくなることがわかる。これは、実施例 1、2 の触媒が、比較例 3 の触媒に比べて毒性物質の生成が最小化され、寿命が向上することを裏付ける。

【 0 0 3 8 】

[実験例 5] 触媒の NH_3 分析

TPD (Temperature Programmed Desorption) 反応装置に実施例 2 及び比較例 1 で製造された触媒をそれぞれ装入し、常温で 1 時間 NH_3 ガスを注入して触媒の表面に NH_3 を吸着させた後、触媒をパージして温度に応じた NH_3 の脱着量を質量分析装置で分析し、その結果を図 6 に示す。

20

【 0 0 3 9 】

図 6 に示されるように、本発明に係る実施例 2 の触媒が比較例 1 の触媒より NH_3 の脱着量が高くなることがわかる。これは、比較例 1 の触媒に比べて実施例 2 の触媒に酸点が増え、 NH_3 がより多く吸着されたことを意味し、このような NH_3 の脱着量の増加は、結果として脱硝率向上効果をもたらす。

【 0 0 4 0 】

[実験例 6] 触媒の NO 分析

TPD (Temperature Programmed Desorption) 反応装置に実施例 2 及び比較例 1 で製造された触媒をそれぞれ装入し、常温で 1 時間 NO ガスを注入して触媒の表面に NO を吸着させた後、触媒をパージして温度に応じた NO の脱着量、及び触媒中の NO が吸着されて NO_2 に酸化する量を質量分析装置で分析し、その結果を図 7 に示す。

30

【 0 0 4 1 】

図 7 に示されるように、本発明による実施例 2 の触媒が比較例 1 の触媒より NO_2 の比率が高くなることが確認される。このような NO_2 の比率の増加は、結果として脱硝率向上効果をもたらす。

【 0 0 4 2 】

[実験例 7] 触媒の FT - IR 分析

拡散反射 FT - IR 分析装置 (DRIFTS: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) に実施例 2 及び比較例 1 の触媒をそれぞれ充填した後、 NH_3 を注入して触媒表面の反応酸点 (ブレンステッドローリー酸点) を分析し、その結果を図 8 に示す。

40

【 0 0 4 3 】

図 8 に示されるように、本発明に係る実施例 2 の触媒が比較例 1 の触媒より反応酸点が増加したことが確認される。これは、実施例 2 の触媒表面 (具体的に、担体表面) に結合した硫酸セリウム (iii) の Ce^{3+} により触媒表面に反応酸点が増加したことによるものである。

【 産業上の利用可能性 】

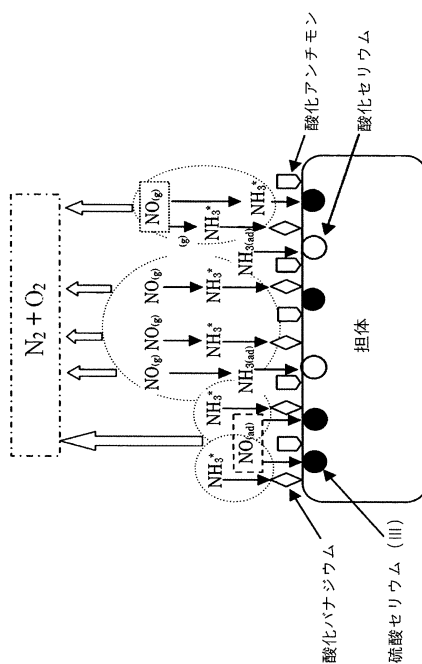
【 0 0 4 4 】

本発明による触媒は、担体に硫酸セリウム (iii) が結合することにより、低温にお

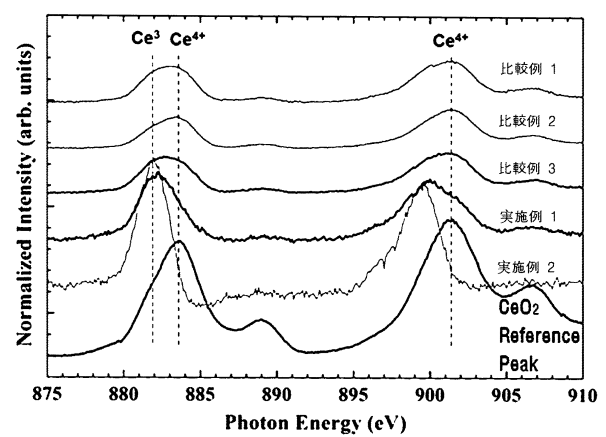
50

いて優れた触媒活性が得られる。従って、本発明の触媒を適用して窒素酸化物を分解する場合、高温だけでなく、低温においても優れた脱硝効率を得られ、毒性物質の生成を最小限に抑えることが可能である。

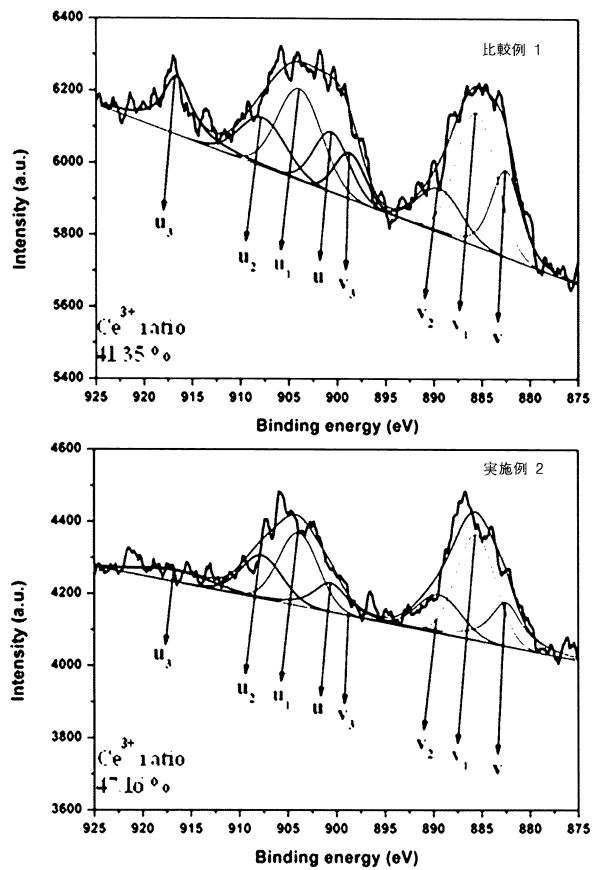
【図 1】



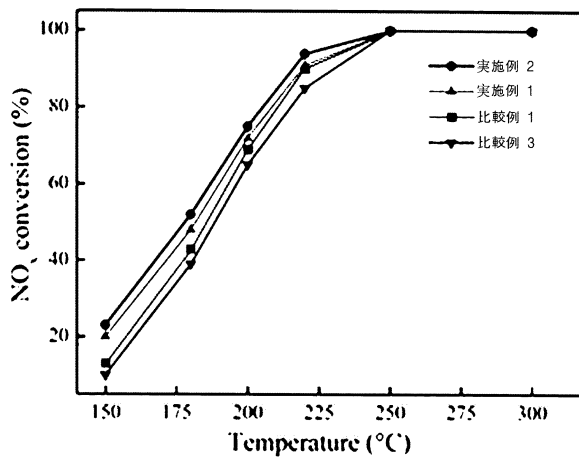
【図 2】



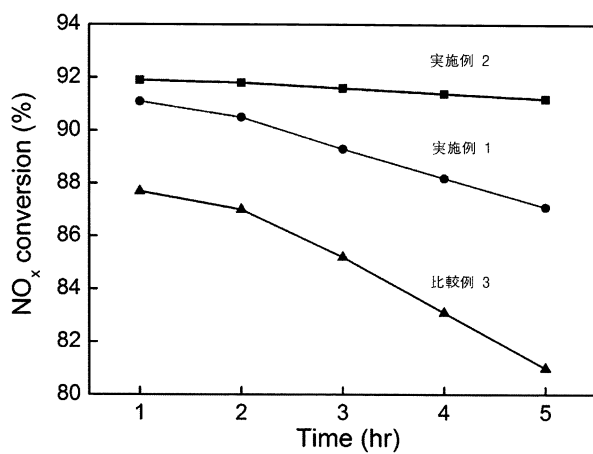
【 図 3 】



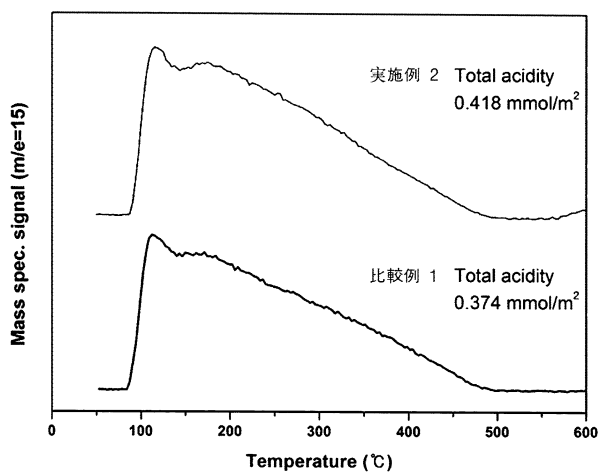
【 図 4 】



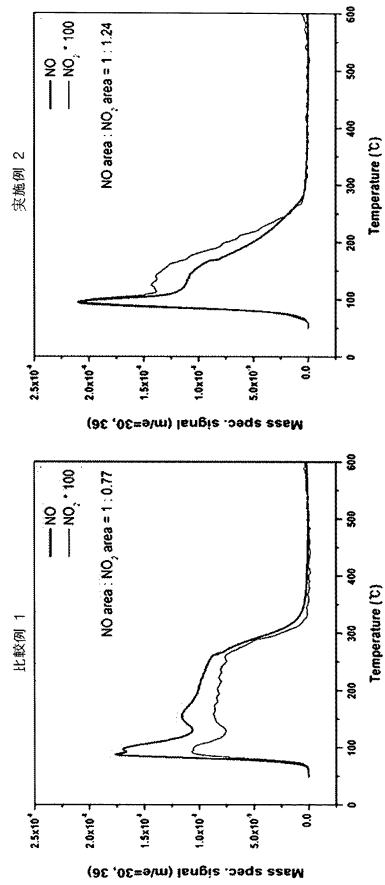
【 図 5 】



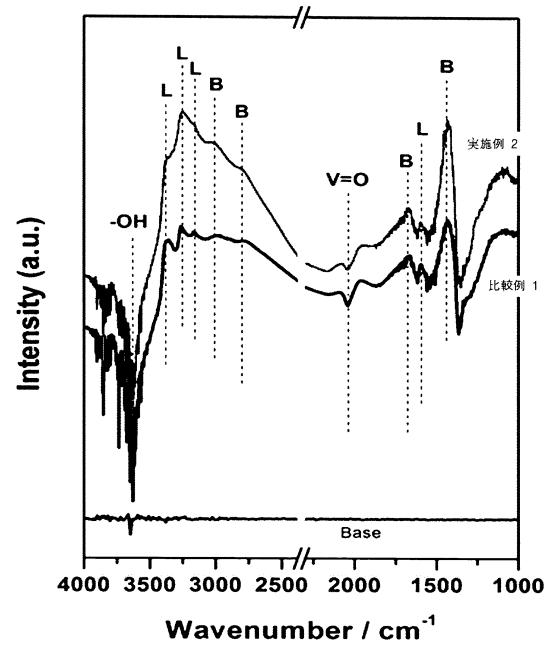
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

特許法第30条第2項適用 2014年1月22日 ウェブサイト <http://www.sciencedirect.com/> <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731400023X>

(74)代理人 100163050

弁理士 小栗 真由美

(74)代理人 100201466

弁理士 竹内 邦彦

(72)発明者 チョン, ジンホ

大韓民国 51561 キョンサンナム - ド チャンウォン - シ ソンサン - グ 21ボン - ギル
ゴンダン - ロ (シンチョン - ドン) 18

(72)発明者 リー, キュンジュ

大韓民国 51561 キョンサンナム - ド チャンウォン - シ ソンサン - グ 21ボン - ギル
ゴンダン - ロ (シンチョン - ドン) 18

(72)発明者 キム, サンジン

大韓民国 51561 キョンサンナム - ド チャンウォン - シ ソンサン - グ 21ボン - ギル
ゴンダン - ロ (シンチョン - ドン) 18

(72)発明者 ハ, ホンビル

大韓民国 11921 ギョンギ - ド ギョンギ - ド クリ - シ 34ボン - ギル コンウォン -
ダエロ 51

審査官 佐藤 慶明

(56)参考文献 特開昭63-147546(JP,A)

米国特許出願公開第2014/0100106(US,A1)

中国特許出願公開第102909003(CN,A)

中国特許出願公開第103638939(CN,A)

特表2010-507472(JP,A)

特開平11-156191(JP,A)

CHANG,H. et al., Improvement of Activity and SO₂ Tolerance of Sn-Modified MnO_x-CeO₂ Catalysts for NH₃-SCR at Low Temperatures, Environmental Science & Technology, 米国, ACS Publications, 2013年 4月12日, Vol.47, pp.5294-5301

GU,T. et al., The enhanced performance of ceria with surface sulfation for selective catalytic reduction of NO by NH₃, Catalysis Communications, NL, Elsevier, 2010年1月, Vol.12, pp.310-313

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86 - 53/90

B01D 53/94

CAPLUS/REGISTRY(STN)

JSTPLUS/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

DWPI(Derwent Innovation)