

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4876644号  
(P4876644)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2D
<b>BO1D 53/72 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O1A
<b>BO1J 29/035 (2006.01)</b>	BO1D 53/34	12OD
<b>BO1J 31/20 (2006.01)</b>	BO1J 29/035	ZABA
<b>FO1N 3/08 (2006.01)</b>	BO1J 31/20	A
請求項の数 5 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-66877 (P2006-66877)  
 (22) 出願日 平成18年3月13日(2006.3.13)  
 (65) 公開番号 特開2007-237134 (P2007-237134A)  
 (43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)  
 審査請求日 平成20年3月28日(2008.3.28)

(73) 特許権者 000005108  
 株式会社日立製作所  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号  
 (74) 代理人 100100310  
 弁理士 井上 学  
 (72) 発明者 菅野 周一  
 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号  
 株式会社 日立製作所  
 所 電力・電機開発研究所内  
 (72) 発明者 東山 和寿  
 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号  
 株式会社 日立製作所  
 所 電力・電機開発研究所内  
 審査官 磯部 香  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくともCO、O<sub>2</sub>、及びNO<sub>x</sub>を含有する排ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化する方法において、

前記排ガス中の炭化水素を炭化水素吸着材に吸着させる工程と、

前記炭化水素を吸着した後の排ガスを、COを還元剤としてNO<sub>x</sub>を還元する反応について触媒能を有し、第9族の金属クラスタをメソポーラス体に担持したNO<sub>x</sub>浄化触媒に接触させる工程と

を有することを特徴とするNO<sub>x</sub>浄化方法。

【請求項2】

請求項1に記載されたNO<sub>x</sub>浄化方法において、

前記炭化水素吸着材に吸着させる工程では、炭化水素濃度をNO<sub>x</sub>濃度の0~20vol%以下とすることを特徴とするNO<sub>x</sub>浄化方法。

【請求項3】

請求項1に記載されたNO<sub>x</sub>浄化方法において、

前記炭化水素吸着材は、メソポーラス体にAg、Cu、Zn、Ba、Mgの少なくともいずれかが担持されていることを特徴とするNO<sub>x</sub>浄化方法。

【請求項4】

請求項1に記載されたNO<sub>x</sub>浄化方法において、

前記NO<sub>x</sub>浄化触媒が、前記メソポーラス体に、Co、Ni、Fe、Zn、Cu、Mo

、W、V、Pt、Pd、及びRhのうち少なくともいずれかを含有することを特徴とするNOx浄化方法。

【請求項5】

請求項4に記載されたNOx浄化方法において、

前記メソポーラス体はSiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれかであることを特徴とするNOx浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガス、特にNOxを触媒で効率良く浄化する方法に係る。 10

【背景技術】

【0002】

NOxは酸性雨の原因となる環境破壊物質の一つである。NOxは自動車等の排ガスに含まれており様々な処理技術が検討されている。自動車業界では、年々厳しくなる排ガス規制に伴い、高除去率を示す触媒やNOx発生を抑制する制御技術などの開発を進めている。従来のガソリン触媒の場合は、三元触媒でNOxの還元、HCの燃焼、COの酸化反応を行っていた。しかし、燃費向上の目的で燃料の少ない希薄燃焼で運転される車が年々増加してきている。

【0003】

リーンバーンガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、及び希薄燃焼で運転されるDI (Direct-Injection) エンジンなどは理論空燃比以上運転されるため、エンジンからの排ガスはO<sub>2</sub>を多く含むことになり、従来の三元触媒性能では特にNOxの還元性能が不十分となった。つまり、従来のガソリンエンジン用の三元触媒では上述の排ガス中のHC及びCOは除去できるが、希薄燃焼雰囲気ではNOxの浄化が困難となった。 20

【0004】

高酸素濃度雰囲気下でNOxを還元できる触媒はいまだ実用化されていないため、エンジン作動制御を工夫することでNO放出を抑制している。即ち、希薄燃焼側から通常燃焼側になるように空燃比をパルス状に制御し、希薄燃焼時に収着材に捕獲したNOxを通常燃焼側時にHCやCO等の還元材で浄化している。このため、エンジンの制御が複雑化している。ここでの収着材は吸収材、吸着材、及び吸収と吸着を同時に行う材料のいずれかである。 30

【0005】

また、自動車以外の発電所、ボイラ等の内燃機関からの排ガスにおいても比較的O<sub>2</sub>が多い状態でのNOx除去が望まれている。これまでの例としては炭化水素の不完全燃焼で生成する炭化水素ガスを還元材としてNOxを還元浄化する方法がある(特開平6-319953号公報(特許文献1)[0021])。また、その不完全燃焼状態をCO生成量からモニタリングできると記載されている。COが還元材として用いられるとすると、NO+CO → 1/2N<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>となるため、COはNOと当量以上で含まれる必要があるが、実施例2では、COを450ppm上で存在させると、NO浄化率85%以上が得られるとしており、不完全燃焼で生成する炭化水素による還元反応を示唆している。 40

【0006】

【特許文献1】特開平6-319953号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本願の課題は、高濃度のO<sub>2</sub>が存在する雰囲気下で、排ガス中のNOxをさらに高効率でN<sub>2</sub>に還元する方法及び浄化装置を提供することにある。また、そのような浄化装置を備えた自動車、発電所、ボイラ等の内燃機関にある。

【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の特徴は、内燃機関からの排ガスに含まれるCOを還元材としてNO<sub>x</sub>を除去する触媒を用い、炭化水素(HC)をそのNO<sub>x</sub>除去触媒の前段で除去する方法にある。また、炭化水素の除去手段を、NO<sub>x</sub>除去手段の上流側に配置した装置にある。

## 【0009】

上記課題を解決するため、我々は内燃機関から排出されるNO<sub>x</sub>を、COを還元材として浄化する触媒を開発してきた。詳細な検討を進めた結果、高濃度のO<sub>2</sub>共存下でもCOを還元材として高効率でNO<sub>x</sub>を還元する触媒は、HCが排ガス中に共存すると触媒性能が低下することが判った。これは、HCの燃焼反応が同時に起こり、触媒の活性点をNO<sub>x</sub>除去反応と競争的に使用するため、またHCの燃焼で生成するH<sub>2</sub>Oが触媒を劣化させるため、と考えている。

10

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明により、高いNO<sub>x</sub>還元性能を示すことを見出し、かつ、N<sub>2</sub>への選択性を向上する触媒を使用する際に、その触媒性能が低下するのを抑制することを見出した。高濃度のO<sub>2</sub>存在下で高いNO<sub>x</sub>除去率、N<sub>2</sub>選択性が得られる触媒の性能を長期間維持することができる。

## 【0011】

また、NO<sub>x</sub>還元のための反応条件制御等が不要となる。また低濃度のO<sub>2</sub>存在下で使用する触媒のプロセスにおいても、活性の低下を抑制することができる。

20

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

上述のとおり、本発明の特徴は、内燃機関とNO<sub>x</sub>をCOを還元材として浄化する触媒との間に、内燃機関からの排ガス中の炭化水素を除去する炭化水素除去工程を有することである。炭化水素を除去する方法としては、炭化水素燃焼触媒、炭化水素吸着材などを使用する方法が挙げられる。

## 【0013】

本発明者らは、NO<sub>x</sub>除去触媒の性能向上を試み、新規な方法、触媒及び装置を詳細に検討した結果、本発明に至った。

## 【0014】

活性成分の性能そのものが低い場合、高濃度O<sub>2</sub>存在下でのNO<sub>x</sub>除去、N<sub>2</sub>への選択的還元反応が起こりにくい。一方、高濃度O<sub>2</sub>存在下でも高いNO<sub>x</sub>除去性能を有する触媒は、活性成分の性能が非常に高い。これはNO<sub>x</sub>以外のガス種についても同様の効果を示す。このため、高活性な触媒を使用する場合は特に、行うべき反応の対象物質以外は極力除去することが望ましい。

30

## 【0015】

また、低濃度のO<sub>2</sub>存在下で活性を示すNO<sub>x</sub>を浄化する触媒を使用する場合に、炭化水素や水蒸気により性能が低下することを回避できる。

## 【0016】

炭化水素燃焼触媒を使用すると、低温で燃焼させることができるため装置機器、特に後流側の触媒等への影響が小さいという効果がある。通常、炭化水素を燃焼するとCO<sub>2</sub>及び水分が生成するので、不完全燃焼をさせることで、還元材であるCOをガス流れ下流側の触媒反応に供給することもできる。

40

## 【0017】

<CH燃焼触媒>

炭化水素燃焼触媒としては一般的な燃焼触媒を使用することができる。例えば、CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物等の担体に、遷移金属(Mg, La, Cs, Al, Ni等)または貴金属(Pt, Pd, Rh)を担持した触媒である。特に、金属酸化物生成エンタルピーがFeより負に小さいもの、例えばCo, Ni、貴金属が好ましい。これらはOを保有しやすく燃焼性が高いからである。金属酸化物生成エンタルピーは、

50

$MO_{x-1} + 1/2 O_2 = MO_x$ でM - O結合一本あたりに換算した値、また、 $M + x O_2 = MO_y$ でM - O結合一本あたりに換算した値を使用することができる。

【0018】

燃焼を制御する方法としては、 $O_2$ 量を制御する方法、燃料量を制御する方法が好ましい。例えば $O_2$ 利用率(ex: 70 ~ 80%)を想定して $O_2$ 量を制御したり、炭化水素量が20%以下、可能であればほぼ0%となるよう燃料を制御すればよい。その結果、炭素析出等による $NO_x$ 浄化触媒の性能低下が起こらず、 $NO_x$ 浄化率は向上する。

【0019】

また、炭化水素の燃焼により、水分が発生して触媒活性が低下する場合には、燃焼触媒の後段に水分を除去する手段を配置してもよい。

10

【0020】

<CH収着材の使用>

炭化水素収着材としては、多孔質担体にAg, Cu, Zn, Ba, Mg等を担持したものが良い。担体としては、ゼオライト等のSi/Al化合物、メソポーラス体等が望ましい。特に、メソポーラス体は高比表面積であり、添加金属成分が凝集しにくいので好ましい。

【0021】

また、炭化水素収着材を使用する場合は、 $NO_x$ の除外が必要な場合は排ガス中の炭化水素を収着させ、 $NO_x$ の除外が不要になった際に、別ラインに炭化水素を放出するものが好ましい。また、複数の収着材を用意し、流路を切り替えて使用することが好ましい。

20

【0022】

また、収着材中の炭化水素量をモニタする必要がある。炭化水素量が多くなると可燃性が高くなるため、流入する炭化水素量を測定し、特定期間で炭化水素の脱離放出を行うことが望ましいからである。

【0023】

HC収着材の位置や成分は $NO_x$ 浄化反応温度に応じて適宜調整することができる。炭化水素収着材は $NO_x$ 浄化触媒より上流側となり、収着材を流通する排ガスは $NO_x$ 浄化反応温度より高温である。 $NO_x$ 浄化反応は150 ~ 350 で進行しやすいため、 $NO_x$ 浄化触媒は排ガス温度がそれらの温度になる位置に設置される。これにより加熱のための余計なエネルギーを投入することが不要となるからである。従って、炭化水素収着材は150 以上でHCを多く収着させるものが好ましい。特に、前述の金属酸化物生成エンタルピーがFeより負に大きく、貴金属より負に小さいものが望ましい。

30

【0024】

<還元材>

本発明は、NOを $NO_x$ 浄化触媒表面で還元材と反応させてNOを還元する。還元のための還元材としては一般的な還元材を使用することができるが、触媒反応時にガスであることが望ましく、特にCOが望ましい。COが処理対象とする排ガスに大量に含まれている場合には、還元材を添加する手段を設ける必要がない。CO量がNO量に対して不十分な(NO数がCO数より多い)場合は、排ガスが $NO_x$ 還元触媒に接触する前に所定量のCOを添加する必要がある。例えば、炭化水素除去工程の後で、 $NO_x$ 還元触媒と排ガスが接触する反応器の前段の排ガスが流通する配管内にCOを供給したり、触媒層や反応器に排ガス供給口とは別に直接のCO供給口を設けることができる。

40

【0025】

当然だが、炭化水素除去工程が不要な場合も同様の添加方法を用いることができる。

【0026】

< $NO_x$ 浄化触媒>

$NO_x$ を還元する触媒の例としては、リーン $NO_x$ 触媒や三元触媒などが使用でき、それらを使用するために排ガス組成を制御してもよい。本発明における触媒は、粒状、柱状、ペレット状などに成形して使用することができる。成形法としては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法など目的に応じ任意の方法を採用できる。

50

## 【0027】

触媒活性成分としては、遷移金属や貴金属を使用することができる。触媒活性成分を分散させるための担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等がよい。

## 【0028】

〔実施例〕

以下、実施例にて本発明を説明するが、これらに限定されるものではない。

## 【実施例1】

## 【0029】

(触媒の調整)

本実施例では、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 及び $\text{Co}$ 原子数が4の $\text{Co}$ クラスタをメソポーラスシリカに担持した $\text{NO}_x$ 浄化触媒(参考触媒1, 触媒2)を調製した。 10

<参考触媒1>  $\text{Co}_3\text{O}_4$  / MCM-41

担体として、メソポーラスシリカであるMCM-41(市販品, ズードケミー製)を使用したMCM-41は使用前に120℃で1時間乾燥した。0.260gの硝酸コバルト6水和物(和光純薬製)を3.236gの純水に溶解し、乾燥後の0.5gのMCM-41に含浸した。この粉末を、200kgf/cm<sup>2</sup>でプレス成型し、乳鉢で破碎し、0.5~1mmに整粒した。

## 【0030】

なお、メソポーラスシリカは高比表面積を有するために、触媒を高分散させることができる。上記のMCM-41(Mobil Catalytic Material)は、均一な六角型メソポーラスの積層構造を有する。六角型以外にもキュービック型、平面型などの骨格を有するメソポーラスシリカがあり、高比表面積を有するそれらを使用することができる。 20

## 【0031】

<触媒2>  $\text{Co}_4$ クラスタ / MCM-41

MCM-41はD. Dasらの方法を参考にした(Chem. Commun., (1999) 473-474)。セチルトリメチルアンモニウムブロマイド(CTMABr)とテトラプロピルアンモニウムブロマイド(TPABr)とを $\text{H}_2\text{O}$ に添加し、約40℃に加熱しながら攪拌した。この水溶液に、約3.7%の $\text{NaOH}$ と約7.0%の $\text{SiO}_2$ を含むナトリウムシリケート溶液(Sodium silicate sol.)を添加した。この $\text{SiO}_2$ 含有ゲルを室温で約10分間攪拌した後、1.1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液の添加によりpHを9.5~10に調節した。このゲルを室温で約2時間攪拌した。攪拌後、ゲルをポリプロピレンの容器に移し、100℃で4日間、常圧で加熱した。加熱中はポリプロピレン容器の蓋を緩め、溶媒を蒸発させた。加熱後のゲルをポリプロピレン容器のまま水道水流中に静置して冷却した。固体物質をろ紙上に移し、水道水流で減圧ろ過しながら $\text{Br}^-$ イオンがなくなるまで水洗した。その後、固体を乾燥し、最後に550℃で焼成した。 30

## 【0032】

次に、 $\text{Co}_4$ クラスタである $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ を調製した。 $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ は $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ の熱重合で調製した。1.00gの $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ を二口フラスコに入れ、 $\text{N}_2$ 下で攪拌しながらオイルバス中で60℃に加熱した。加熱は20時間行った。加熱後、フラスコを室温まで徐冷し、固体の $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ を得た。 40

## 【0033】

最後に $\text{Co}_4$ クラスタ / MCM-41を以下の方法で調製した。シュレンク管に入れた200mgのMCM-41を、攪拌しながら真空下で195℃で2時間乾燥した。乾燥後、 $\text{N}_2$ グローブボックス内でシュレンク管に $\text{Co}$ クラスタを添加した。 $\text{Co}$ クラスタの添加量はMCM-41重量に対して $\text{Co}$ 量として10wt%とした。 $\text{Co}$ クラスタとMCM-41粉末をよく攪拌し、約20mlの無水エーテルを添加した。クラスタが無水エーテルに溶解しない場合は、クラスタを溶かす溶媒を20滴滴下した。混合物は $\text{N}_2$ 下で室温で48時間攪拌した。攪拌後、エーテルを真空吸引し、触媒粉末を得た。

## 【0034】

触媒粉末は200kgf/cm<sup>2</sup>でプレス成型し、乳鉢で破碎し、0.5~1mm粒径に整粒し 50

た。クラスタは5 nm以下の小さな凝集体として分散していた。

【0035】

原子数を制御した金属原子を金属または金属酸化物または配位子を有する金属クラスタを担体に担持した触媒は、高濃度のO<sub>2</sub>存在下でも高いNO<sub>x</sub>浄化活性を示す。金属原子の例としてはコバルトがある。本来、触媒活性成分の特に活性な表面は相互に反応しやすく、安定な原子数の凝集体が形成されやすい。しかし、その原子数を制御することで、反応の選択性が生じやすい反応面がより多く存在していると考えている。

【0036】

コバルトの原子数を制御する方法として、配位子を有するコバルトクラスタを使用する。配位子としては、一般的な配位子を使用することができる。特にCOの場合はコバルトと配位結合をしており、容易に脱離することができ、活性な表面が出易いと考えられる。

10

【0037】

この配位子を有するクラスタを担体上に分散させることで、コバルトクラスタの凝集を数nm以下に抑制することができる。前述の担体としては、メソポーラスを有するMCM-41(メソポーラスシリカ)等が好ましい。MCM-41は高比表面積を有するために、クラスタが高分散することができる。MCM-41(Mobil Catalytic Material)は、均一な六角型メソポーラスの積層構造を有する。六角型以外にもキュービック型、平面型などの骨格を有するメソポーラスシリカがあり、高比表面積を有するそれらを使用することができる。

【0038】

本発明で用いられる反応温度は、約150~400が好ましいが、特に、150~350では長時間COクラスタの形態を保持するので望ましい。より好ましくは、150~275である。400以上では、COクラスタが分解して従来の酸化触媒と類似の凝集構造となりやすく、性能低下が早い。また、150以下での使用は、排ガス中に水蒸気を多量に含む場合等は、水の凝縮などが起こりやすくなるため、不適である。

20

【0039】

担体に担持するコバルトクラスタの量は、担体の比表面積、細孔径により調節してよい。担持量が多すぎると、クラスタ同士の凝集が起こりやすくなる。逆に少ないと、効果が少ない。今回使用した細孔径2-3nmのMCM-41では、Co原子として5~15wt%となるよう添加することが好ましい。特に8~12wt%が望ましい。

30

【0040】

本発明の触媒担体であるMCM-41を調製するためには、通常のみセルを用いる方法を使用することができる。例えば、ナトリウムシリケート溶液に、セチルメチルアンモニウム塩とテトラアルキルアンモニウム塩を含む溶液を使用してみセルを形成することができる。

【0041】

<参考触媒3> FeO/MCM-41

担体として、メソポーラスシリカであるMCM-41(市販品、ズードケミー製)を使用した。MCM-41は使用前に120で1時間乾燥した。0.408gの硝酸鉄9水和物(和光純薬製)を1.176gの純水に溶解し、乾燥後の0.6gのMCM-41に含浸した。この粉末を200kgf/cm<sup>2</sup>でプレス成型し、乳鉢で破碎し、0.5~1mmに整粒した。

40

【0042】

<参考触媒4> NiO/MCM-41

担体として、メソポーラスシリカであるMCM-41(市販品、ズードケミー製)を使用した。MCM-41は使用前に120で1時間乾燥した。0.294gの硝酸ニッケル6水和物(和光純薬製)を1.227gの純水に溶解し、乾燥後の0.6gのMCM-41に含浸した。この粉末を200kgf/cm<sup>2</sup>でプレス成型し、乳鉢で破碎し、0.5~1mmに整粒した。

【0043】

50

## &lt; 参考触媒 5 &gt; SrO / MCM - 41

担体として、メソポーラスシリカであるMCM - 41（市販品、ズードケミー製）を使用した。MCM - 41は使用前に120 で1時間乾燥した。0.214 gの硝酸ストロンチウム（和光純薬製）を1.339 gの純水に溶解し、乾燥後の0.6 gのMCM - 41に含浸した。この粉末を200 kgf / cm<sup>2</sup>でプレス成型し、乳鉢で破碎し、0.5 ~ 1 mmに整粒した。

## 【実施例 2】

## 【0044】

本参考実施例では、参考触媒 1 を用いてHC 共存の有無でNO 除去率を調べた。反応ガス組成は下記とし、空間速度が20,000 h<sup>-1</sup>となるよう設定した。HCとしてC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を用いた。

10

## 【0045】

[NO] = 0.10 (vol%)

[CO] = 0.10 (vol%)

[O<sub>2</sub>] = 5.00 (vol%)

[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>] = 0.10 (vol%)

Balance; He

NO 除去率は次式で算出した。

## 【0046】

NO 除去率 (%) = (1 - 出口NO 濃度 / 入口NO 濃度) × 100

20

空間速度は、次式で算出した。

## 【0047】

空間速度 (h<sup>-1</sup>) = 反応ガス量 (ml / h<sup>-1</sup>) / 触媒量 (ml)

なお、HC 無しの試験は、参考触媒 1 の前段にAg 担持ゼオライトを使用し、試験の間C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を収着させた。

## 【0048】

図1に200 ~ 275 でのNO 除去率を示す。HC が共存する場合は、200, 250 ではNO 除去率が7、8%とほぼ同じであったが、275 に上げるとほぼゼロとなった。一方、HC を前段で収着させた場合は、250 で17.4%、275 で31%とNO 浄化率が向上した。共存する炭化水素を除去することで、NO 除去率が向上した。即ち、HC 共存時のNO 除去率低下は、HC 燃焼反応が同時に進行することによる反応阻害が原因と考えている。

30

## 【実施例 3】

## 【0049】

本実施例では、触媒 2 を用いてHC 共存の有無でNO 除去率を調べた。反応ガス組成、条件は実施例 2（参考触媒 1）と同じである。

## 【0050】

図2に200 ~ 275 でのNO 除去率を示す。HC が共存する場合は、200 ではNO 除去率が29%と参考触媒 1 に比べて高い値を示した。しかし、250 では12%、275 では8%と低下した。一方、HC を前段で収着させた場合は、200 で51%、250 で84%、275 で98%とNO 浄化率は向上した。

40

## 【実施例 4】

## 【0051】

本参考実施例では、参考触媒 1 を用いてNO 除去率のHC 濃度依存性を調べた。実施例 2 に記載の反応ガス組成のうち、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度を変化させた。全反応ガス量は同じとなるようHeで調節した。

## 【0052】

図3に250 でのNO 除去率を示す。HC が共存しない場合は25%であるのに対し、HC が共存すると、NO 除去率が大きく変化した。100 ppm では37.1%に向上し、250 ppm では22.8%となり、HC を添加しない場合より除去率が低下した。さら

50

に増やすと750 ppm では17.1%となり、1000 ppm で添加すると14.0 ppm まで低下した。

【実施例5】

【0053】

本参考実施例では、メソポーラス体に担持する金属成分を変えてNO除去率を調べた。反応ガス組成、条件は実施例2と同じである。

【0054】

図4に150 でのNO除去率を示す。参考触媒1では7.1%なのに対して、参考触媒3では11.9%、参考触媒4では28.4%とNO除去率が向上した。しかし、塩基性金属であるSrを添加した参考触媒5では、NOは浄化されなかった。

10

【0055】

本結果から、複数の金属成分を添加することで、高いNO浄化率が得られる温度域を広げられることが示唆された。即ち、Niを含む参考触媒4とCoを含む参考触媒1を物理的に混合してもよく、両金属成分を同一担体上に担持してもよい。

【実施例6】

【0056】

本参考実施例ではNOx還元に必要なCOが不足した場合のCO供給法を図5に示す。炭化水素除去工程を通過した後のガス中のCOとNOx濃度を測定し、当量比以上のCOを計算し、不足分のCOをCO供給部から供給する。COはNOxがNOx還元触媒と接触する前に供給すればよい。

20

【実施例7】

【0057】

図6は、収着材を用いた炭化水素除去法の実施例である。NOx含有ガスを、まず、炭化水素除去工程1の収着材に導入させる。このとき、バルブ12, 14以外のバルブは閉止する。次に、バルブ14を通過後のガス中の炭化水素がNOx量に対して所定量、例えば20 vol%以上になった場合は、収着材が飽和したと判断し、バルブ12, 14を閉止し、バルブ16, 17を開きNOx含有ガスを炭化水素除去工程2の収着材に導入させる。炭化水素除去工程2を使用している間、炭化水素除去工程1のバルブ11を開き、不活性ガスを流通させて、吸着していた炭化水素を脱離させる。また、収着材を加熱して、脱離の促進や脱離しにくい炭化水素を放出させることも可能である。加熱は収着材が入った容器を外側から電気炉等で加熱したり、加温された不活性ガスを流通させたりすることにより可能である。排ガス13に含まれる炭化水素は燃焼プロセスに送り燃焼処理できる。この操作を交互に繰り返すことで、長時間、効率よく炭化水素を除去することができる。

30

【実施例8】

【0058】

図7は、物理的に炭化水素を分離する装置を用いた炭化水素除去法の参考実施例を示す。NOx含有ガスが流通する配管21内に多孔管20, 22を設置し、NOx含有ガスを多孔管20, 22内部に導入させる。多孔管20, 22の外部を内部より負圧となるよう制御する。多孔管20, 22の孔径はCO, NO, CH<sub>4</sub>のみが流通できるサイズとする。もし、C<sub>2</sub>の炭化水素が存在してもNOx量に対して20 vol%以下であれば、C<sub>2</sub>の炭化水素も通過できる孔径にしてよい。これによりNOx含有ガスから炭化水素を容易に効率良く除去することができる。

40

【産業上の利用可能性】

【0059】

燃焼反応などで発生するNOを触媒により高効率でN<sub>2</sub>に転化することができる。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本触媒の性能を示す図である。

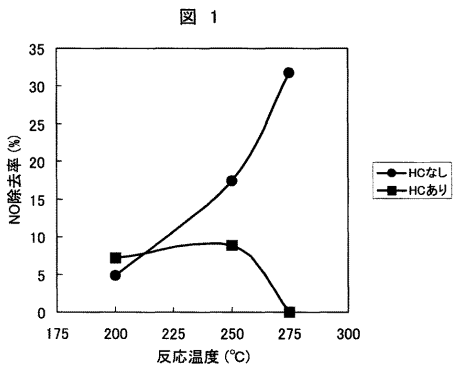
【図2】本触媒の性能を示す図である。

【図3】本触媒の性能を示す図である。

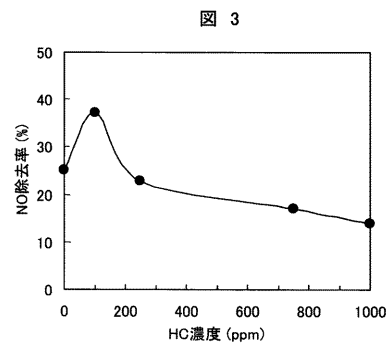
50

【図4】本触媒の性能を示す図である。  
【図5】本システムの構成を示す図である。  
【図6】本システムの構成を示す図である。  
【図7】本システムの構成を示す図である。

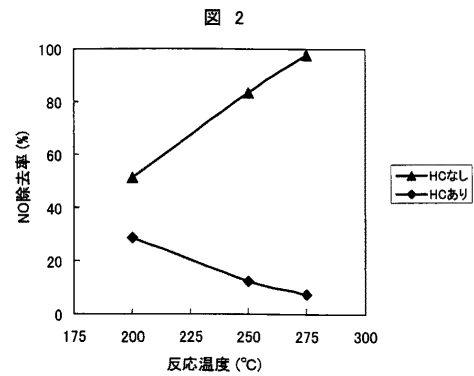
【図1】



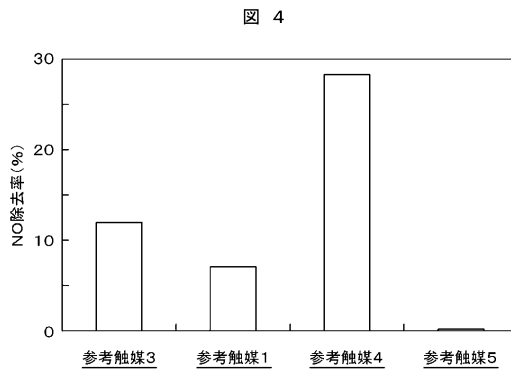
【図3】



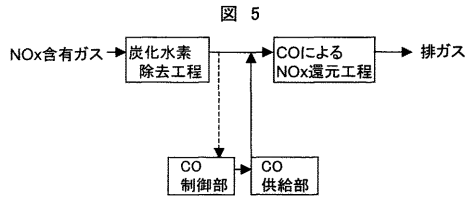
【図2】



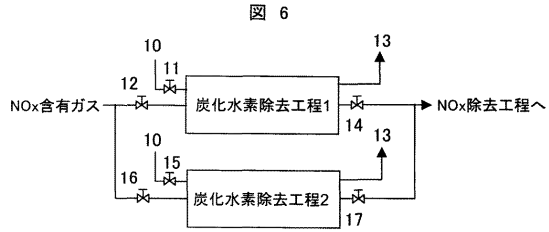
【図4】



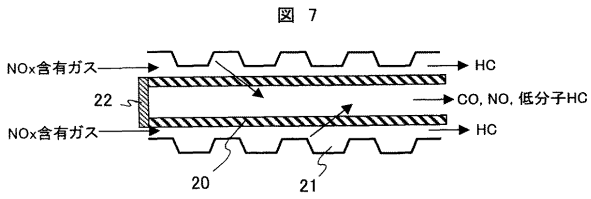
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/08</i>	<i>B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>E</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 C</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>

(56)参考文献 特開2 0 0 7 - 2 3 9 6 1 6 ( J P , A )

特開平 1 0 - 2 6 3 3 6 8 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 1 0 5 7 5 ( J P , A )

特開平 0 2 - 1 2 2 8 3 0 ( J P , A )

Shinya HIGASHIMOTO, Rie TSUMURA, Masaya MATSUOKA, Hiromi YAMASHITA, Michel CHE, Masaka zu ANPO, Local Structures of Active Sites on Mo-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves and their Photocatalytic Reactivity for the Decomposition of NO<sub>x</sub>, Stud. Surf. Sci. Catal., NL, 2 0 0 1 年, Vol.140, p.315-321

A.JENTYS, W.SCHIESSER, H.VINEK, Changes in the oxidation state of transition metal containing MCM-41 during deNO<sub>x</sub> reactions, Catal. Lett., スイス, 1 9 9 7 年 1 0 月, Vol.47, No.3/4, p.193-198

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

B 0 1 D 5 3 / 9 4

B 0 1 D 5 3 / 7 2

B 0 1 J 2 9 / 0 3 5

B 0 1 J 3 1 / 2 0

F 0 1 N 3 / 0 8

F 0 1 N 3 / 1 0

F 0 1 N 3 / 2 4

F 0 1 N 3 / 2 8