

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6345964号
(P6345964)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 20/18 (2006.01)	B O 1 J 20/18 B
B O 1 J 20/30 (2006.01)	B O 1 J 20/30
B O 1 D 53/02 (2006.01)	B O 1 D 53/02
B O 1 D 53/56 (2006.01)	B O 1 D 53/56 I O O
	B O 1 J 20/18 D

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-69533 (P2014-69533)	(73) 特許権者	000002901 株式会社ダイセル 大阪府大阪市北区大深町3番1号
(22) 出願日	平成26年3月28日(2014.3.28)	(74) 代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(65) 公開番号	特開2015-188858 (P2015-188858A)	(74) 代理人	100142594 弁理士 阪中 浩
(43) 公開日	平成27年11月2日(2015.11.2)	(72) 発明者	安田 昌弘 大阪府堺市中央区学園町1-1 公立大学法人 大阪府立大学内
審査請求日	平成28年9月6日(2016.9.6)	(72) 発明者	松田 洋和 兵庫県姫路市網干区新在家1239 株式会社ダイセル内
		審査官	河野 隆一朗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NOx吸着剤及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

NOxを吸着する吸着剤を製造する方法であって、ゼオライトを、水分の存在下、亜硫酸ガス(SO₂)及び/又は硫酸ガス(SO₃)と接触させて、ゼオライトを構成するアルミニウム成分の一部を溶出させ、NOx吸着剤を製造する方法。

【請求項2】

溶出処理に供されるゼオライトのSiO₂/Al₂O₃(モル比)が1~800である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

溶出処理に供されるゼオライトがNa型であり、SiO₂及びAl₂O₃の総量100モルに対して、Na₂Oの割合が0.2~50モルである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

溶出処理に供されるゼオライトがY型ゼオライトである請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】

銅及び鉄を担持させることなく、NOx吸着剤を製造する請求項1~4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

NOを吸着するNOx吸着剤を製造する請求項1~5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法で得られた吸着剤を、NO_xを含むガスと接触させて、NO_xを吸着させる、NO_xの除去方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒素酸化物（NO_x、特にNO）に対する吸着性に優れた吸着剤及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車、船等の内燃機関の排気ガスやゴミ焼却場、ボイラー、発電所等の燃焼施設の燃焼ガスなどに含まれるNO_x〔窒素酸化物は、大気対流圏中ではその殆どが一酸化窒素（NO）又は二酸化窒素（NO₂）として存在することから、NOとNO₂を総称した名称（非特許文献1）〕は、光化学スモッグや酸性雨の原因物質であり、生体毒性が高い、そのため、NO_xの排出量を削減することは環境問題の課題の一つである。

【0003】

NO_x、特にNOは、水に対する溶解度が非常に低く（20℃, 1 atm, 0.00617 g / (100 mL - water)）（非特許文献1）、その除去は非常に困難である。焼却炉の燃焼ガスや車のエンジンなどの内燃機関におけるNO_x排ガスの95%以上はNOからなり、比較的水に溶けやすいNO₂も水に溶解して生成する亜硝酸は不安定であり、室温以上では、NOを再放出する（3NO₂ + H₂O → 2HNO₃ + NO）。

【0004】

気相での空気酸化速度も遅く、水に溶けないNOを多く含むNO_xガスの処理は非常に困難である。このような問題を解決する方法の一つに吸着分離がある。

【0005】

NO_xを吸着除去する物質として、ゼオライトが公知である。特に、ZSM-5型ゼオライトはNO₂吸着性が高いため、NO₂吸着剤として有用である。しかし、燃焼の工程で発生するNO_xの殆どはNOであることから、過酸化水素やオゾンなどの酸化剤でNOをNO₂へ酸化させ、NO₂として吸着剤に吸着させる必要があり、コストがかかる上に、廃液処理等も必要となる場合がある。これは公知のZSM-5型ゼオライトではNO_x吸着剤として十分でないことを意味する。

【0006】

一方、金属イオンを担持したゼオライトが、NO除去が可能な触媒として知られている。特に、銅を担持したゼオライトが有効であるため、種々の銅担持ゼオライトの製造法が知られている。例えば、特許2852667号公報（特許文献1）には、ZSM-5型ゼオライトを銅化合物の水溶液に分散させ、その分散液にアルカリ金属又は弱酸のアルカリ金属塩を添加して少なくともpHを6.0以上に調整すると、銅の担持量の多いゼオライトを製造でき、触媒活性を向上できると記載されている。また、特開平3-213149号公報（特許文献2）には、前記特許文献1のアルカリ金属又は弱酸のアルカリ金属塩に代えて、アルカリ土類金属を使用してもNO除去活性の高いゼオライトを製造できることが記載されている。さらに、特開平10-362号公報（特許文献3）には、銅アンミン錯体のカルボニル塩水溶液にZSM-5型ゼオライトを分散させ、所定の硝酸を添加してpHを8.3~11.0に調整すると、ミクロ細孔への銅担持量を増加でき、ゼオライトの耐久性及び触媒活性を向上できると記載されている。しかし、これらの銅担持ゼオライトは、硫黄酸化物を含む被処理ガス、例えば、ゴミ焼却施設などから発生する燃焼ガスに含まれる硫黄酸化物と接触すると被毒するため、耐久性の面で十分でない。また、高温かつ水蒸気を含む条件下では触媒活性の低下が促進される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

また、鉄を担持したゼオライトも知られている。例えば、特開 2 0 1 4 - 1 9 6 0 2 号公報（特許文献 4）には、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）が 1 0 ~ 3 0 である MEL 型ゼオライトを鉄二価の水溶性化合物水溶液中に分散し、アスコルビン酸を加え、混合攪拌すると NO に対して吸着性を有する Fe (II) 置換 MEL 型ゼオライトが製造できることが記載されている。しかし、銅ゼオライトと同様に、硫黄酸化物を含むガスと接触すると被毒するため、活性が低下するとともに、未だ NO 吸着性が十分でない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特許 2 8 5 2 6 6 7 号公報（請求項 1、実施例）

【特許文献 2】特開平 3 - 2 1 3 1 4 9 号公報（請求項 1、実施例）

【特許文献 3】特開平 1 0 - 3 6 2 号公報（請求項 1、2、3、実施例）

【特許文献 4】特開 2 0 1 4 - 1 9 6 0 2 号公報（請求項 1、8、実施例 1）

【非特許文献】

【 0 0 0 9 】

【非特許文献 1】鈴木仁美、「窒素酸化物の辞典」丸善（2 0 0 8）

【非特許文献 2】佐俣満夫、太田正雄、「高濃度 NO から NO₂ への変換に関する反応速度」横浜市公害研究所報第 1 3 号、3 9 - 4 7（1 9 8 9）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

従って、本発明の目的は、NO_x（特に、NO）に対する吸着性に優れた吸着剤及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

本発明の他の目的は、硫黄酸化物による被毒がなく、耐久性に優れた NO_x 吸着剤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】

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意検討した結果、所定のゼオライトに硫酸を接触させて溶出処理するか、亜硫酸ガス（SO₂）または硫酸ガス（SO₃）を接触させると、NO_x（特に、NO）に対する吸着性及び耐久性に優れた吸着剤が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 1 3 】

すなわち、本発明の吸着剤は、NO_x を吸着する吸着剤であって、ゼオライトが硫酸又は所定の硫黄酸化物で処理されている。この吸着剤では、ゼオライトの構成成分（ゼオライトを構成するアルミニウム成分）の一部が硫酸で溶出しているようである。前記溶出処理に供されるゼオライトの $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）は 1 ~ 8 0 0 程度であってもよい。また、前記ゼオライトは Na 型であってもよく、 SiO_2 及び Al_2O_3 の総量 1 0 0 モルに対して、Na₂O の割合が 0 . 2 ~ 5 0 モル程度であってもよい。特に、前記ゼオライトは Y 型ゼオライトであってもよい。また、前記吸着剤は鉄及び銅を担持していない場合が多い。本発明の吸着剤は種々の NO_x（特に、NO）の吸着処理に適用できる。

【 0 0 1 4 】

また、本発明は、前記ゼオライトを硫酸と接触させてアルミニウム成分の一部を溶出させ、前記 NO_x 吸着剤を製造する方法も包含する。さらに、本発明は、NO_x を含むガスと前記吸着剤とを接触させて、NO_x を吸着させる、NO_x の除去方法も含む。

【 0 0 1 5 】

本明細書において、「硫酸処理後のゼオライト」と記載していない限り、用語「ゼオライト」は、硫酸、或いは亜硫酸ガス（SO₂）及び / 又は硫酸ガス（SO₃）によるアル

10

20

30

40

50

ミニウム成分の溶出処理に供されるゼオライトを意味する。

【発明の効果】

【0016】

本発明では、ゼオライトを構成するアルミニウム成分の一部が溶出し、 NO_x （特に、 NO ）に対する吸着に好適なサイズの細孔が形成されるためか、 NO_x 吸着性に優れた吸着剤を得ることができる。すなわち、本発明の吸着剤は、遷移金属（鉄や銅など）の触媒活性を利用する必要がなく、硫酸化物による被毒を受けず、耐久性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は実施例1及び比較例1の吸着剤の積算細孔分布を示すグラフである。 10

【図2】図2は参考例1、実施例1及び比較例1の吸着剤の NO_x に対する吸着性の試験結果を示すグラフである。

【図3】図3は実施例1及び比較例1、2の吸着剤の NO_x に対する吸着性の試験結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

[NO_x 吸着剤]

本発明の NO_x 吸着剤は、後述するゼオライトを構成するアルミニウム成分の一部が溶出されており、 NO_x 吸着に好適なサイズの細孔が形成されているようである。前記吸着剤の平均細孔径は、6～17、好ましくは7～15（例えば、8～12）、さらに好ましくは9～14程度であってよい。特に、溶出後の平均細孔径は、溶出前の平均細孔径よりも、小さくてもよい。 20

【0019】

また、前記吸着剤のBET比表面積は、例えば、 $300 \sim 750 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $400 \sim 700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、さらに好ましくは $450 \sim 650 \text{ m}^2 / \text{g}$ （例えば、 $500 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）程度であってよく、平均細孔容積は、例えば、 $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、さらに好ましくは $0.3 \sim 0.6 \text{ cm}^3 / \text{g}$ （例えば、 $0.4 \sim 0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ）程度であってよい。なお、比表面積、平均細孔容積及び平均細孔径は後述する測定装置を用いて測定できる。 30

【0020】

吸着剤において、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）は1～1500程度の範囲から選択でき、例えば、2～1000（例えば、5～800）、好ましくは10～500、さらに好ましくは15～300程度であってよい。また、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ （モル比）は例えば、1～400（例えば、2～200）、好ましくは5～150、さらに好ましくは10～100程度であってよい。

【0021】

前記吸着剤は、遷移金属を担持していてもよいが、遷移金属（例えば、鉄、銅など）を実質的に担持しない方が好ましい。遷移金属を担持する場合、遷移金属の割合は、前記吸着剤100重量部に対して、例えば、1.0重量部以下（例えば、0.1～1.0重量部）、好ましくは0.05重量部以下、さらに好ましくは0.01重量部以下程度であってよい。 40

【0022】

前記吸着剤の形態は、特に限定されず、粉末状であってよく、適当な形態（例えば、粒状、円柱状、球状、ペレット状、ハニカム状、シート状など）に成形して使用してもよい。

【0023】

[NO_x 吸着剤の製造方法]

本発明の吸着剤は、ゼオライトを硫酸と接触させるか、亜硫酸ガス（ SO_2 ）及び/又は硫酸ガス（ SO_3 ）と接触させてアルミニウム成分の一部を溶出させることにより製造できる。 50

【0024】

(ゼオライト)

溶出処理に供される(溶出処理前の)ゼオライトとしては、特に限定されず、例えば、A型、X型、Y型、型、L型、フェリエライト型、モルデナイト型、ZSM-5型(MFI型)などが例示できる。これらのゼオライトは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいゼオライトは、Y型、X型である。特に、Y型ゼオライトを使用すると、NO_x吸着に好適な細孔を形成しやすい。

【0025】

溶出処理前のゼオライトのSiO₂/Al₂O₃(モル比)は、1~800程度の範囲から選択でき、例えば、2~500(例えば、3~400)、好ましくは5~300(例えば、6~200)、さらに好ましくは7~100(例えば、10~50)程度であってもよい。また、ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃(モル比)は、例えば、1~15(例えば、1~12)、好ましくは1.5~10(例えば、2~10)、さらに好ましくは2~8(特に、2~7)程度であってもよい。なお、溶出処理により、ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃(モル比)は、溶出処理前よりも高くなる。ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃(モル比)が高すぎると、NO_x吸着に好適な細孔を形成するために必要なアルミニウム成分の割合が減少するためか、吸着性が低下し、低すぎると、耐久性が低下する場合がある。

10

【0026】

前記ゼオライトは、Na型であってもよく、イオン交換により水素イオンと置換したH⁺型であってもよい。特に、Na₂Oの形態でNaを含むNa型が好ましい。Na₂Oの割合は、SiO₂及びAl₂O₃の総量100モルに対して、例えば、0.2~50モル、好ましくは0.5~30モル、さらに好ましくは1~20モル(例えば、1~15モル)程度であってもよい。

20

【0027】

前記ゼオライトのBET比表面積は、例えば、200~800m²/g(例えば、300~750m²/g)、好ましくは350~700m²/g(例えば、400~700m²/g)、さらに好ましくは450~650m²/g(例えば、500~600m²/g)程度であってもよい。また、細孔容積は、例えば、0.05~1.0cm³/g(例えば、0.1~0.9cm³/g)、好ましくは0.2~0.8cm³/g(例えば、0.3~0.7cm³/g)、さらに好ましくは0.4~0.6cm³/g(例えば、0.5~0.6cm³/g)程度であってもよい。なお、比表面積及び細孔容積は後述する測定装置を用いて測定できる。

30

【0028】

前記ゼオライトは、市販品を用いてもよいが、合成して調製してもよい。合成法としては公知の方法、例えば、アルカリ金属の水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど)、第四級アンモニウム塩(例えば、NH₄OH、Me₃NOHなど)、フッ化物、有機SDA(例えば、有機アミン、有機アンモニウム塩など)などから選択された少なくとも一種と、ケイ素原料及びアルミニウム原料とを混合してゲルを調製し、高温条件下、高いpH域(アルカリ性)で水熱処理する方法が挙げられる。

40

【0029】

ケイ素原料としては、例えば、アルコキシド(例えば、ケイ酸テトラエトキシド、ケイ酸テトラメトキシドなど)、水ガラス、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸テトラメチルアルミニウム、シリカ、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、沈降シリカ、メソポーラスモレキュラーシーブなどが例示できる。

【0030】

アルミニウム原料としては、例えば、アルミン酸塩(例えば、アルミン酸ナトリウムなど)、アルミニウム塩(例えば、硝酸アルミニウムなど)、アルミナゾル、酸化アルミニウム、オキシ水酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどが例示できる。

【0031】

50

(製造方法)

ゼオライトの溶出処理方法は、液相で硫酸を接触させる方法であってもよく、気相で水蒸気とともに硫黄酸化物などの硫酸形成成分を接触させる方法であってもよい。

【0032】

液相法では、ゼオライトを硫酸水溶液に分散又は浸漬するなどにより接触でき、硫酸散水溶液での処理の後、乾燥させてもよい。

【0033】

硫酸水溶液の濃度は、分散させるゼオライトの量により適宜選択でき、例えば、 $1 \sim 10 \text{ mol/L}$ 、好ましくは $1.5 \sim 5 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 4 \text{ mol/L}$ 程度であってもよい。硫酸水溶液の濃度が高すぎると、取り扱い性が低下するとともに、吸着剤の耐久性が低下する場合があります、低すぎるとアルミニウムの溶出に時間を要し、 NO_x 吸着性が低下する場合があります。

10

【0034】

前記ゼオライトの割合は、硫酸100重量部に対して、例えば、 $1 \sim 200$ 重量部、好ましくは $10 \sim 100$ 重量部、さらに好ましくは $25 \sim 75$ 重量部程度であってもよい。

【0035】

前記硫酸水溶液は硫酸のみで構成してもよく、他の成分を含んでいてもよい。他の成分としては、特に限定されず、無機酸（例えば、亜硫酸、硝酸、塩酸、リン酸など）、有機酸（例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸など）などが例示できる。これらの成分は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。他の成分を含む場合、硫酸の割合は、硫酸と他の成分との総量に対して、70モル%以上（例えば、80モル%以上）、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは $95 \sim 100$ モル%程度であってもよい。

20

【0036】

硫酸水溶液による前記ゼオライトの処理温度（例えば、硫酸水溶液の温度）は、特に限定されず、 $0 \sim 80$ （例えば、 $10 \sim 50$ ）、好ましくは $15 \sim 40$ （例えば、 $20 \sim 30$ ）程度であってもよく、特に、室温（ $15 \sim 25$ ）が好ましい。また、接触時間は、特に限定されず、例えば、 $1 \sim 100$ 時間、好ましくは $10 \sim 60$ 時間、さらに好ましくは $15 \sim 50$ 時間程度であってもよい。

【0037】

硫酸処理後のゼオライトは、加熱下で乾燥してもよく、常圧又は減圧下で乾燥してもよいが、通常、加熱乾燥される。加熱温度としては、例えば、 $100 \sim 800$ （例えば、 $200 \sim 700$ ）、好ましくは $300 \sim 600$ 、さらに好ましくは $400 \sim 500$ 程度であってもよく、乾燥時間は、例えば、 $30 \text{分} \sim 30$ 時間、好ましくは $1 \sim 25$ 時間、さらに好ましくは $2 \sim 20$ 時間程度であってもよい。

30

【0038】

気相法では、水分と硫黄酸化物（又は硫黄前駆体）とを含む処理ガスをゼオライトと接触させた後、乾燥させてもよい。

【0039】

硫黄酸化物としては、例えば、一酸化硫黄（ SO ）、二酸化硫黄（ SO_2 ）、三酸化硫黄（ SO_3 ）、四酸化硫黄（ SO_4 ）などが例示できる。好ましい硫黄酸化物は、水分と反応して硫酸を形成するのが容易な硫黄酸化物、例えば、亜硫酸ガス（ SO_2 ）及び/又は硫酸ガス（ SO_3 ）などである。これらの硫黄酸化物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

40

【0040】

水分と硫黄酸化物（以下、硫酸形成成分と総称する場合があります）との割合は、例えば、前者/後者（モル比）= $99/1 \sim 50/50$ 、好ましくは $97/3 \sim 70/30$ 、さらに好ましくは $95/5 \sim 90/10$ （例えば、 $90/10 \sim 95/5$ ）程度であってもよい。

【0041】

前記処理ガスとゼオライトの接触方法は、処理ガス雰囲気中にゼオライトを放置しても

50

よいが、処理ガスをゼオライトに流通させるのが好ましい。

【0042】

水分と硫酸化物とを含む処理ガスはそのまま使用してもよいが、希釈して使用してもよい。希釈気体としては、例えば、空気、窒素、酸素、希ガス（ヘリウム、アルゴンなど）、CO、CO₂、ハロゲン（塩素、臭素など）、ハロゲン化水素（塩化水素、臭化水素など）、窒素酸化物（NO、NO₂など）などが挙げられる。これらの気体は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。好ましい希釈気体としては、空気、窒素、酸素、希ガス（ヘリウム、アルゴンなど）などが挙げられる。

【0043】

希釈する場合、処理ガス中の硫酸形成成分の割合は、処理ガス全体積に対して、常温常圧下で、例えば、0.05～50体積%（例えば、0.1～30体積%）、好ましくは0.5～15体積%（例えば、1～10体積%）、さらに好ましくは1～5体積%（例えば、2～3体積%）程度であつてもよい。硫酸形成成分の割合が多すぎると耐久性が低下する場合があります、低すぎると細孔の形成に時間を要し、吸着性が低下する場合があります。

10

【0044】

前記処理ガスの温度は、ゼオライトの種類により選択できるが、例えば、0～120（例えば、5～100）、好ましくは10～80（例えば、15～60）、さらに好ましくは20～40（例えば、25～30）程度であつてもよい。また、処理ガスを流通させる時間は、特に限定されないが、例えば、1～500時間（例えば、5～300時間）、好ましくは10～300時間（例えば、20～200時間）、さらに好ましくは30～100時間（例えば、40～60時間）程度であつてもよい。

20

【0045】

前記処理ガスの流量（常温、常圧下）は、処理ガス中の硫酸形成成分の割合に応じて適宜選択でき、例えば、ゼオライト100gに対して10～2000L/h（例えば、50～1500L/h）、好ましくは100～1000L/h（例えば、150～700L/h）、さらに好ましくは200～500L/h（例えば、300～400L/h）程度であつてもよい。また、空間速度（SV）は、特に限定されないが、例えば、50～10000h⁻¹（例えば、200～8000h⁻¹）、好ましくは500～5000h⁻¹（例えば、700～4000h⁻¹）、さらに好ましくは1000～2500h⁻¹（例えば、1500～2000h⁻¹）程度であつてもよい。

30

【0046】

また、前記処理ガスで処理した後、ゼオライトを乾燥させてもよい。乾燥温度及び乾燥時間は、前記液相法（湿式法）と同様に範囲から選択できる。

【0047】

気相法は処理ガスで処理するため、液相法と比較して、アルミニウム成分と接触しやすいためか、本発明の吸着剤を形成するのに有利な条件であると推定される。すなわち、安定してNO_x吸着性の高い吸着剤を得ることができる。

【0048】

なお、前記硫酸処理（溶出処理）により、アルミニウム成分と思われる成分が溶出し、硫酸処理前のゼオライト100重量部は、例えば、50～95重量部、好ましくは60～90重量部、さらに好ましくは70～85重量部（例えば、75～80重量部）程度に低減してもよい。

40

【0049】

[NO_xの除去方法]

本発明のNO_x吸着剤は窒素酸化物（NO_x）のみで構成された被処理ガス（被吸着ガス）に接触させ、NO_xを吸着させて吸着除去してもよいが、通常、NO_x以外の他の成分を含む被処理ガスを吸着処理して除去してもよい。

【0050】

NO_xとしては、例えば、亜酸化窒素（N₂O）、一酸化窒素（NO）、二酸化窒素（NO₂）、三酸化窒素（NO₃）、三酸化二窒素（N₂O₃）、四酸化二窒素（N₂O₄

50

)、五酸化二窒素(N_2O_5)などが挙げられる。これらの NO_x は単独で又は二種以上含んでいてもよい。好ましい被処理ガスは、少なくとも NO 及び/又は NO_2 、特に NO を含んでいる。

【0051】

他の成分としては、例えば、水蒸気、酸素、水素、窒素、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)、硫黄酸化物[例えば、一酸化硫黄(SO)、二酸化硫黄(SO_2)、三酸化硫黄(SO_3)、四酸化硫黄(SO_4)、三酸化二硫黄(S_2O_3)、七酸化二硫黄(S_2O_7)など]、炭化水素(メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンゼン、トルエンなど)、ハロゲン(塩素、臭素など)、ハロゲン化水素(塩化水素、臭化水素など)、希ガス(ヘリウム、アルゴンなど)などが挙げられる。これらの他の成分は単独で又は2

10

【0052】

前記吸着剤による被処理ガスの処理方法は、特に限定されず、例えば、被処理ガスの流路に吸着剤を配置又は充填し、被処理ガスを吸着剤に流通させてもよい。なお、吸着処理において、前記吸着剤は単独で用いてもよく、必要であれば、他の吸着剤及び/又は触媒(活性炭、他のゼオライトなど)などと組み合わせて用いてもよい。

【0053】

前記被処理ガスの温度は、特に限定されず、例えば、 $0 \sim 150$ 、好ましくは $10 \sim 100$ 、さらに好ましくは $20 \sim 50$ (例えば、 $20 \sim 35$)程度であつてもよい。

20

【0054】

また、被処理ガスの流量は、特に限定されず、ゼオライト $100g$ に対して、例えば、 $10 \sim 10000L/h$ 、好ましくは $50 \sim 5000L/h$ 、さらに好ましくは $100 \sim 1000L/h$ 程度であつてもよく、空間速度(SV)は、特に限定されず、例えば、 $50 \sim 50000h^{-1}$ 、好ましくは $250 \sim 25000h^{-1}$ 、さらに好ましくは $500 \sim 5000h^{-1}$ 程度であつてもよい。

【0055】

なお、前記吸着剤は使用前に、加熱乾燥し、吸着された水分及び/又は気体を脱着させると吸着性を向上できる。加熱温度としては、 $100 \sim 800$ 、好ましくは $200 \sim 700$ 、さらに好ましくは $300 \sim 600$ (例えば、 $400 \sim 500$)程度であつてもよい。

30

【0056】

このような方法で、 NO_x 、特に NO を効率よく吸着除去できる。そのため、本発明では、水に対して溶解度が非常に低い NO を除去するのに極めて有効である。

【実施例】

【0057】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0058】

[BET比表面積及び平均細孔容積]

40

BET比表面積及び平均細孔容積は、自動比表面積/細孔分布測定装置(日本ベル(株)製、「BELSORPmax」)を用いて測定した。なお、BET比表面積は、BET1点法により算出し、細孔容積は定容量型窒素吸着法により算出した。

【0059】

[平均細孔径及び積算細孔分布]

粒子の平均細孔径及び細孔分布は水銀ポロシメーター(Thermo Scientific社製「Pascal 140」及び「Pascal 240」)を用いた場合は、約 $0.5g$ の粒子を電極付ガラス製サンプルチューブ(Thermo Scientific社製「dilatometer CD-3PL」)に加え、細孔に水銀を導入する前に、Pascal 140を用いて $30 \sim 60$ 分間脱気した。 $3\mu m$ よりも大きなサイズ

50

の細孔（マクロ孔）は、Pascal 140を用いて測定し、 $3\ \mu\text{m} \sim 7\ \text{nm}$ のマクロ又はメソ孔は、Pascal 140を用いて粒子間の隙間に水銀を満たした後、Pascal 240を用いて測定した。Pascal 140を用いて水銀を満たした膨張計はオイルセル中に設置し、オイルを満たすことにより空気を除去した。次いで、粒子のメソ孔に水銀を満たすためにPascal 240を用いて200 MPaまで圧力を加えた。細孔径とその分布はBET吸着等温平衡理論に従い、円柱細孔を仮定したBJH法により求めた。

【0060】

[SiO₂、Al₂O₃、Na₂O組成]

Al₂O₃の含有量は、ICP-MS装置（（株）リガク製「CIROS120」）を用い、ICP発光分析法により求めた。Na₂Oの含有量は原子吸光分析装置（（株）日立製作所製「Z-5710」）を用い、ファーンズ原子吸光分析法により求めた。SiO₂の含有量は、Al成分、Na成分以外の他の成分の含有量を前記ICP-MS装置及び/又は前記原子吸光装置を用いて測定し、Al成分、Na成分及び他の成分の含有量とのバランスとして算出した。

10

【0061】

[ゼオライトの合成例]

純水19.95 gに水酸化ナトリウム4.07 g及びアルミン酸ナトリウム2.09 gを溶解させ、水溶液を得た。この水溶液に珪酸ナトリウム22.72 gを加え、10分間攪拌した後、一晩静置し、混合物（1）を得た。

20

【0062】

また、純水130.97 gに水酸化ナトリウム0.14 g及びアルミン酸ナトリウム13.09 gを溶解させ、水溶液を得た。この水溶液に珪酸ナトリウム溶液142.43 gを攪拌しながら添加し、均一なゲルを得た。得られたゲルに上記混合物（1）16.50 gを少しずつ添加し、ホモジナイザーで20分間攪拌した後、24時間100 で熟成し、結晶と上澄み液を分離した。分離した結晶を遠心分離法により水洗し、この操作をpH 9以下になるまで繰り返し行った後、110 で乾燥させ、NaY型ゼオライトを得た。得られたNaY型ゼオライトのSiO₂、Al₂O₃、Na₂Oの組成は、SiO₂/Al₂O₃/Na₂O（モル比）= 62.1/25.6/12.3であり、比表面積は636 m²/g、平均細孔容積は0.53 cm³/gであった。

30

【0063】

[参考例1]

合成例で得られたNaY型ゼオライト70.2 gを室温で3 mol/Lの硫酸水溶液200 mlに深沈し、一晩放置した。その後、ナイロンメッシュを用いて濾別し、イオン交換水で水洗した。濾紙上に洗浄したゼオライトを置き、軽く水分を除去した後、ピーカーに入れ、電気炉内で400 の条件下、16時間乾燥し、55.2 gの粉末状の吸着剤を得た。この吸着剤の比表面積は621 m²/g、細孔容積は0.57 cm³/g、平均細孔径は11.5 であった。

【0064】

[実施例1]

合成例で得られたNaY型ゼオライト200 gを、アルミナバインダーを用いて円柱型（直径4 mm、長さ10 mm）に成形し、内径6 cmの円筒型吸着塔内に充填した。この円柱型吸着塔の底面から14 cmの高さまでゼオライトを充填した。前記吸着塔に、室温下で、60時間、ガス全体積（空気で希釈）に対して、水蒸気0.5～1体積%及びSO₂100 ppmを含む混合ガス（処理ガス）を、流量：360 L/h、空間速度（SV）：910 h⁻¹で接触させた。接触させたゼオライトを吸着塔の下部から抜き取って、400 の条件下、16時間乾燥させ、粉末状の吸着剤172 gを得た。この吸着剤の比表面積は625 m²/g、細孔容積は0.55 cm³/g、平均細孔径は10.8 であった。

40

【0065】

50

[比較例 1]

比較例 1 として、合成例で得られた Na Y 型ゼオライトを吸着剤として使用した。

【 0 0 6 6 】

[比較例 2]

合成例で得られた Na Y 型ゼオライトを 80 で硝酸第二銅水溶液に浸漬させる操作を 2 回繰り返すことにより Cu 担持 Na Y 型ゼオライトを調製した。前記硝酸第二銅水溶液は、前記ゼオライト 1 重量部に対して 5 重量部の純水に、前記ゼオライトに対して 20 重量%の Cu を含む硝酸第二銅を溶解させて調製した。得られた Cu 担持 Na Y 型ゼオライトの Cu、SiO₂、Al₂O₃、Na₂O の組成は、Cu / SiO₂ / Al₂O₃ / Na₂O (モル比) = 22.9 / 81.3 / 33.1 / 0.05 であり、比表面積は 509 m² / g、平均細孔容積は 0.4 cm³ / g であった。

10

【 0 0 6 7 】

[積算細孔分布]

実施例 1 及び比較例 1 の吸着剤の積算細孔分布を図 1 に示す。この図 1 から明らかなように、Na Y 型ゼオライトを硫酸で処理すると、50 ~ 500 nm の範囲のマクロポアの細孔表面積が減少することを示している。すなわち、硫酸処理により、ゼオライトのドメインの流出が起こり細孔同士がつながり、比表面積が減少するものの、溶出前のゼオライトの組成とは異なる NO 吸着に好適な表面が、面積が少ないながらも形成されると推定できる。

【 0 0 6 8 】

20

[NO_x 吸着性評価 1]

実施例 1、参考例 1 及び比較例 1 の吸着剤 70 g を、アルミナバインダーを用いて円柱型 (直径 4 mm、長さ 10 mm) に成形した。立設した円筒型吸着塔 (内径 6 cm) 内に予め、空気の整流のためにガラス球 (直径 10 mm) を層高 10 cm 充填し、ガラス繊維フェルトを置き、このガラス繊維フェルト上に 4 cm の高さまで吸着剤の成形体を充填した。さらに、ガラス繊維フェルトを置き、その上からステンレス製のコイル (直径 5.5 mm、長さ 30 mm) を用いて充填物全体を圧密した。前記吸着塔の下部 (ガラス球の充填部) の側部入口から、室温下、ガス全体積 (空気で希釈) に対して NO 濃度 190 ppm 及び NO₂ 濃度 10 ppm の混合ガスを流入し [流量: 360 L / h、空間速度 (SV): 3185 h⁻¹]、吸着塔の上部 (コイルが配設された空間) の側部出口の NO_x 濃度を化学発光型 NO_x 検出器 [(株) ベスト測器製、「CL-200H」及び日本サーモ (株) 製、「Model 42C」] を用いて測定した。

30

【 0 0 6 9 】

結果を図 2 [縦軸に NO_x 濃度 (ppm)、横軸に時間 (hr)] に示す。図 2 から明らかなように、比較例 1 の吸着剤と比べ、参考例 1 及び実施例 1 の吸着剤は NO_x 吸着性が著しく向上した。また、参考例 1 で得られた吸着剤と比較し、実施例 1 で得られた吸着剤は高い吸着性を示した。

【 0 0 7 0 】

なお、硫酸に代えて、塩酸又は硝酸を用いても、比較例 1 と同等の NO_x 吸着性しか示さなかった。この結果から明らかなように、塩酸又は硝酸で処理しても、NO_x の吸着性において、硫酸又は硫酸形成成分で処理したのと同様の効果が得られない。すなわち、硫酸及び硫酸形成成分特有の効果であることが示唆される。

40

【 0 0 7 1 】

[NO_x 吸着性評価 2]

実施例 1、比較例 1 及び 2 の吸着剤を使用したこと、190 ppm の NO 及び 10 ppm の NO₂ 濃度の混合ガスに代えて 850 ppm の NO 及び 50 ppm の NO₂ 濃度の混合ガスを使用したこと以外は NO_x 吸着性評価 1 の項と同様に測定を行った。

【 0 0 7 2 】

結果を図 3 [縦軸に NO_x 濃度 (ppm)、横軸に時間 (hr)] に示す。

【 0 0 7 3 】

50

また、測定開始から破過点〔吸着塔出口のNO濃度が100ppmに達した時点〕に至るまでの時間に基づいて、吸着剤1g当たりのNO吸着量を算出したところ、実施例1の吸着剤は62mg、比較例1の吸着剤は1.2mg、比較例2の吸着剤は0.62mgであった。

【0074】

この結果から示されるように、実施例1の吸着剤は比較例1及び比較例2の吸着剤と比べ、NO吸着量が著しく高い。すなわち、ゼオライトを硫酸又は硫酸形成成分で処理することにより、NO吸着性が著しく向上する。

【0075】

なお、実施例1の吸着剤70gに代えて、200g使用して上記と同様のNOx吸着性評価2を行い、吸着剤1g当たりのNOの吸着量を算出したところ、実施例1の吸着剤のNO吸着量は0.11g/gであった。

【0076】

従来のNOx（特に、NO₂）吸着剤として利用されるZSM型ゼオライト（日揮ユニバーサル製、「MFI-300」）の1g当たりのNO₂吸着量は0.11gであるため、吸着モル数に換算すると、1g当たり2.4ミリモルのNOを吸着できる。一方、実施例1のNOx（特に、NO）吸着剤は、吸着モル数に換算すると、1g当たり3.8ミリモルのNOを吸着できる。すなわち、実施例1の吸着剤は、ZSM型ゼオライトよりも、1.5倍程度のモル数のNO吸着性を有することがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の吸着剤は、NO₂のみならず、NOの吸着性に優れているため、NOxを含む種々の被処理ガス、特に、NOx中のNO含有量が大きく除去が困難とされてきたNOを含むガス、例えば、自動車の排気ガス、ボイラーやゴミ焼却施設などから発生する燃焼ガスを吸着処理する吸着剤として利用できる。

【0078】

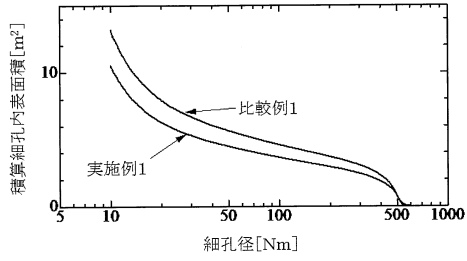
また、本発明の吸着剤は、ディーゼルエンジンなどの酸素を含むガス、ゴムなどの燃焼ガスなどから発生する硫黄酸化物を含むガスに対しても優れた吸着性を有するため、幅広い分野においてNOx吸着除去剤として利用でき、極めて有用である。なお、前記吸着剤は、吸着剤以外の用途、例えば、乾燥剤、イオン交換剤、脱臭剤、吸湿剤などとしても利用できる。

10

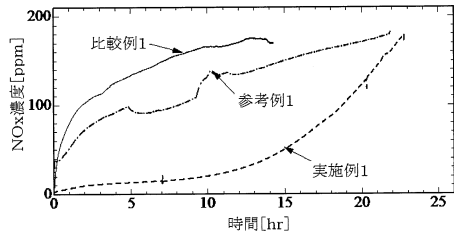
20

30

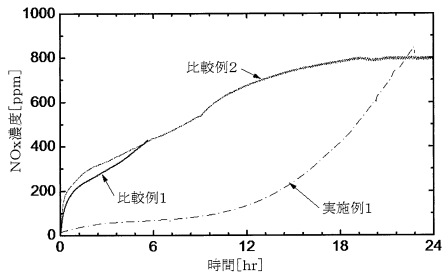
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 097428 (JP, A)
特開2003 - 159511 (JP, A)
特開平11 - 114370 (JP, A)
特開平04 - 210234 (JP, A)
特開昭51 - 133195 (JP, A)
米国特許第04273753 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	20/00	-	20/34
C01B	33/20	-	39/54
B01D	53/34	-	53/73
B01D	53/74	-	53/85
B01D	53/92		
B01D	53/96		
B01D	53/02	-	53/12