(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7659278号
(P7659278)

(45)発行日　令和7年4月9日(2025.4.9)

(24)登録日　令和7年4月1日(2025.4.1)

(51)国際特許分類

Ｂ０１Ｊ　29/16　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	29/16	Ａ ＺＡＢ
Ｂ０１Ｄ　53/86　(2006.01)	Ｂ０１Ｄ	53/86	２２２

ＦＩ

請求項の数　1　外国語出願　（全14頁）

(21)出願番号　特願2023-102919(P2023-102919)
(22)出願日　令和5年6月23日(2023.6.23)
(65)公開番号　特開2024-68616(P2024-68616A)
(43)公開日　令和6年5月20日(2024.5.20)
審査請求日　令和5年6月23日(2023.6.23)
(31)優先権主張番号　10-2022-0148259
(32)優先日　令和4年11月8日(2022.11.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)
特許法第３０条第２項適用 令和４年６月２４日にｈｔｔｐｓ：／／ｗｗｗ．ｓｃｉｅｎｃｅｄｉｒｅｃｔ．ｃｏｍ／ｓｃｉｅｎｃｅ／ａｒｔｉｃｌｅ／ａｂｓ／ｐｉｉ／Ｓ０９２６３３７３２２００６１３０？ｖｉａ%３Ｄｉｈｕｂに掲載

(73)特許権者　509329800
ソウル大学校産学協力団
ＳＥＯＵＬ ＮＡＴＩＯＮＡＬ ＵＮＩＶＥＲＳＩＴＹ Ｒ&ＤＢ ＦＯＵＮＤＡＴＩＯＮ
大韓民国 ０８８２６ ソウル クァナクーク クァナクーロ１

(73)特許権者　510273880
コリア ユニバーシティ リサーチ アンド ビジネス ファウンデーション
ＫＯＲＥＡ ＵＮＩＶＥＲＳＩＴＹ ＲＥＳＥＡＲＣＨ ＡＮＤ ＢＵＳＩＮＥＳＳ ＦＯＵＮＤＡＴＩＯＮ
大韓民国、０２８４１ ソウル、ソンブクーグ、アナムーロ １４５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　窒素酸化物除去用触媒及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ゼオライト表面に炭素層を形成するステップ、及び

前記炭素層が形成されたゼオライトを金属触媒と混合した後グラインディングするステップを含み、

前記金属触媒はバナジウム（Ｖ）を含み、

前記ゼオライトはYゼオライトを含み、

前記炭素層を形成するステップは、前記ゼオライトに有機シラン化合物を提供するステップを含み、

前記有機シラン化合物は、前記ゼオライトの表面にある水酸基と反応し、

前記有機シラン化合物はオクタデシルトリクロロシランを含むことを特徴とする窒素酸化物除去用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、窒素酸化物除去用触媒及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

NH_3を用いた窒素酸化物（Ｎｏｘ）の選択的触媒還元（NH_3－ＳＣＲ）は、産業排出物から有害なＮＯｘ種を除去するための技術である。ＳＣＲ触媒のうち、V_2O_5－ＷＯ

$_3$／ＴｉＯ$_2$は、排ガスの硫黄成分によって化学的に毒されない唯一の触媒である。しかしながら、このようなＶ系触媒も実際の条件では２５０℃以下の低温で細孔中のアンモニウム二硫酸（ＡＢＳ）の縮合による物理的中毒により失活し、ＳＣＲ触媒の低温活性を低下させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

本発明は、優れた性能を有する窒素酸化物除去用触媒を提供する。

本発明は、前記窒素酸化物除去用触媒の製造方法を提供する。

本発明の他の目的は以下の詳細な説明及び添付図面から明確になるであろう。

【課題を解決するための手段】

【０００４】

本発明の実施例による窒素酸化物除去用触媒は、金属触媒とゼオライトを混合した後グラインディングして製造され、前記ゼオライトは、その表面に形成された炭素層を有する。

【０００５】

本発明の実施例による窒素酸化物除去用触媒の製造方法は、ゼオライト表面に炭素層を形成するステップ及び前記炭素層が形成されたゼオライトを金属触媒と混合した後グラインディングするステップを含む。

【発明の効果】

【０００６】

本発明の実施例による窒素酸化物除去用触媒は優れた性能を有することができる。例えば、前記窒素酸化物除去用触媒は、触媒活性（ＳＣＲ活性）が低下することを防止しながら、優れた耐硫黄性（ＳＯ$_2$抵抗性）を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【０００７】

【図１】ＡＢＳ形成によって２２時間不活性化されたＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ触媒の２２０℃でのＮＨ$_3$－ＳＣＲ活性を示す。

【図２】標準ＮＨ$_3$－ＳＣＲ反応中の温度によるＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ触媒の定常状態のＮＯｘ転換率を示す。

【図３】ＶＷＴｉ＋Ｙ触媒におけるＶＷＴｉ対Ｙゼオライトの質量比が触媒活性に及ぼす影響を示す。

【図４】グラインディングをしていない場合と機械的グラインディングをした場合の、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の固体状態の^{29}Ｓｉ　ＮＭＲスペクトルを示す。

【図５】グラインディングをしていない場合と機械的グラインディングをした場合の、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の固体状態の^{27}Ａｌ　ＮＭＲスペクトルを示す。

【図６】グラインディングをしていない場合と機械的グラインディングをした場合の、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の固体状態の^{51}Ｖ　ＮＭＲスペクトルを示す。

【図７】グラインディング後のＶＷＴｉ＋Ｙ－１２触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒のＴＥＭイメージおよびＥＤＳライン走査スペクトルを示す。

【図８】ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒及びＶＷＴｉ＋Ｙ－１２触媒について機械的グラインディング効果を比較したＨ$_2$－ＴＰＲ結果を示す。

【図９】Ａｌ含浸ＶＷＴｉ触媒のＨ$_2$－ＴＰＲ結果を示す。

【図１０】乾式および湿式反応条件下でのＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の動力学分析の結果を示す。

【図１１】本発明の一実施例による窒素酸化物除去用触媒の製造方法を説明するための図である。

【図１２】ＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒の^{51}Ｖ固体状態のＮＭＲスペクトルを示す。

【図１３】ＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒のＨ$_2$－ＴＰＲ結果を示す。

【図１４】ＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒及びこの触媒の焼成形態（ＶＷＴｉ＋ＳＹ－５．１）に対する標準NH_3－ＳＣＲ反応中の温度による定常状態のＮＯｘ転換率を示す。
【図１５】触媒にＡＢＳを形成し、４４時間不活性化の間、２２０℃でのNH_3－ＳＣＲ反応における　ＮＯｘ転換率を示す。
【図１６】ＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒にＡＢＳを形成し、４４時間不活性化の間、１８０℃でのNH_3－ＳＣＲ反応におけるＮＯｘ転換率を示す。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００８】
以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明の目的、特徴、利点は以下の実施例から容易に理解できるであろう。本発明は、ここで説明される実施例に限定されず、他の形態に具体化されることもできる。ここで紹介される実施例は、開示された内容が徹底的で完全なものとなるように、かつ本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者に本発明の思想が十分に伝達されるようにするために提供されるものである。よって、以下の実施例により本発明が限定されてはならない。
【０００９】
図面において、要素の大きさ、または要素間の相対的な大きさは、本発明に対するさらに明確な理解のために多少誇張して示されうる。また、図示した要素の形状が製造工程上の変異などによって多少変更できるであろう。したがって、本明細書で開示した実施例は、特別な記載がない限り、図示した形状に限定されてはならず、ある程度の変形を含むものと理解されるべきである。
【００１０】
本発明の実施例による窒素酸化物除去用触媒は、金属触媒とゼオライトを混合した後グラインディング（研削）して製造され、前記ゼオライトは、その表面に形成された炭素層を有する。
前記金属触媒はバナジウム（Ｖ）を含み、前記ゼオライトはＹゼオライトを含む。
前記炭素層は、有機シラン化合物を前記ゼオライトの表面にある水酸基と反応させて形成される。前記有機シラン化合物はオクタデシルトリクロロシランを含む。
本発明の実施例による窒素酸化物除去用触媒の製造方法は、ゼオライト表面に炭素層を形成するステップ及び前記炭素層が形成されたゼオライトを金属触媒と混合した後グラインディングするステップを含む。
前記金属触媒はバナジウム（Ｖ）を含み、前記ゼオライトはＹゼオライトを含む。
前記炭素層を形成するステップは、前記ゼオライトに有機シラン化合物を提供するステップを含み、前記有機シラン化合物は、前記ゼオライトの表面にある水酸基と反応する。前記有機シラン化合物はオクタデシルトリクロロシランを含む。
【００１１】
［窒素酸化物除去用触媒の製造例］
本発明の実施例に係る窒素酸化物除去用触媒と比較例の触媒は、以下の方法で製造した。
【００１２】
５ｗｔ．％のV_2O_5を含有するV_2O_5／WO_3－$T1_2$触媒（ＶＷＴｉ触媒）は、湿式含浸法によって製造することができる。０．６４７ｇのアンモニウムメタバナデート（９９％）と０．６ｇのシュウ酸を２５０ｍＬの蒸留水に溶解して酸性バナジウム前駆体溶液を調製する。WO_3－TiO_2支持体をバナジウム前駆体溶液に添加し、３０分間激しく混合する。黄色のコロイド溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて８０℃で乾燥し、オーブンで、１０５℃で乾燥する。得られた粉末を５００℃の電子炉で４時間焼成する。
【００１３】
ＶＷＴｉ＋Ｙゼオライトハイブリッド触媒は、ＶＷＴｉ触媒とＹゼオライト（ＦＡＵ構造、Ｓｉ：Al_2＝５．１または１２）を１０分間陶磁器モルタルで粉砕し、混合して製造する。ＶＷＴｉ対Ｙゼオライトの比は質量比で２：１、１６：１、６４：１である。
【００１４】
Ａｌ－ＶＷＴｉ触媒を製造するのに必要な量の$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$を蒸留水に溶

解し、次いで初期湿式含浸法を用いてＶＷＴｉ触媒に蒸着させる。Ａｌ対Ｖのモル比は０．５、１、２である。含浸後、試料を５００℃の静的空気中で１時間か焼する。

【００１５】

オクタデシルトリクロロシラン（ＯＴＳ）でコーティングされたＹゼオライト（ＯＴＳＹ）を製造するために、まずＹ－５．１ゼオライト（１ｇ、Ｓｉ：Al_2＝５．１）を２０ｍＬのトルエンに分散させ、１０分間超音波処理する。０．５９１ｍＬのオクタデシルトリクロロシラン（ＯＴＳ）を５０ｍＬのトルエン溶媒に溶解させる。分散したＹ－５．１ゼオライトをＯＴＳ－トルエン溶液に添加し、３０℃で２４時間撹拌する。懸濁液を濾紙で濾過し、エタノールで数回洗浄する。得られた白色粉末を１０５℃のオーブンで一晩乾燥してＯＴＳＹ－５．１ゼオライトを形成する。

【００１６】

ＯＴＳＹ－ゼオライトとの比較のために使用されたヒドロカーボン修飾Ｙゼオライト複合体を製造するためにデンプン粉末を使用した。０．１８ｇのデンプンと１ｍＬのNH_4OHを蒸留水（２５０ｍＬ）に加え、９０℃で４時間膨潤させる。Ｙゼオライト２．５ｇを加え、１時間撹拌した後、ロータリーエバポレーターを用いて乾燥させる。得られた複合体（デンプン－Ｙ）を１０５℃のオーブンで一晩乾燥させる。元素分析によれば、ＯＴＳＹ－５．１ゼオライト（２．８ｗｔ．％）およびデンプン－Ｙ－５．１（２．２ｗｔ．％）の炭素量は類似する。

【００１７】

［触媒反応システム］

NH_3－ＳＣＲ反応のための様々な触媒の触媒活性は、０．２５インチ管状石英反応器で測定した。全ての触媒をペレット化し、圧力降下を防止し、データ再現性を確保するために１８０－２５０μｍに篩い分けした。シミュレーションされた反応供給物は、N_2（他の反応供給物を除く残り）、ＮＯ（５００ｐｐｍ）、NH_3（６００ｐｐｍ）、O_2（１０％）、CO_2（５％）、H_2O（１０％、脱イオン化）、およびSO_2（３０または１００ｐｐｍ）を含んだ。反応供給物のＧＨＳＶ（ｇａｓ ｈｏｕｒｌｙ ｓｐａｃｅ ｖｅｌｏｃｉｔｙ）は１５０，０００ｍＬ／ｈ・g_{cat}であった。ＧＨＳＶは、機械的に混合されたハイブリッド触媒（０．０８ｇＶＷＴｉ＋Ｙ－ゼオライト０．０４ｇ）の場合、ＶＷＴｉ触媒（０．０８ｇ）の重量に基づいて設定された。総流速は２００ｍＬ／ｍｉｎに固定した。ＮＯｘ濃度はＮＯｘ化学発光分析器を用いて記録し、ＮＯｘ変換率は以下の式を用いて計算した。

【００１８】

【数１】

$$NOx\ conversion\ (\%) = \frac{[NOx]_{in} - [NOx]_{out}}{[NOx]_{in}} \times 100$$

【００１９】

SO_2およびH_2Oの存在下でＡＢＳ不活性化をシミュレーションするために、触媒を上記の反応条件で１８０または２２０℃で３０または１００ｐｐｍのSO_2に２２時間または４４時間曝露した。ＡＢＳ形成に対する触媒不活性化は、SO_2濃度が上昇し、反応温度が低下するにつれて増加する。ＡＢＳ種を分解して触媒を再生する場合、触媒を１０％O_2、５％CO_2、および１０％H_2O残量で、N_2で、３５０℃で２時間加熱した。

【００２０】

図１はＡＢＳ形成によって２２時間不活性化されたＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ触媒の２２０℃でのNH_3－ＳＣＲ活性を示す。ＶＷＴｉ＋Ｙ触媒におけるＶＷＴｉ対Ｙゼオライトの質量比は２：１である。ＶＷＴｉ触媒とＹゼオライトとの機械的混合およびグラインディングによってよく混合された触媒が形成される。２つの異なる粒子、すなわちゼオライトとTiO_2はサイズが異なるので容易に区別することができる。ゼオライトは数百ナノメートルのサイズを有するが、TiO_2粒子は数十ナノメートルと非常に小さい。反応供給物は、N_2（他の反応供給物を除く残り）、ＮＯ（５００ｐｐｍ）、NH_3（

６００ｐｐｍ）、O_2（１０％）、CO_2（５％）、H_2O（１０％）、およびSO_2（３０ｐｐｍ）を含む。前記反応供給物のＧＨＳＶは１５０，０００ｍＬ／ｇ・ｈである。

【００２１】

図１を参照すると、ＶＷＴｉ触媒は、ＡＢＳがある低温（２２０℃）で不活性化された触媒活性を示す。初期ＮＯｘ転換率は６５％であったが、２２時間後に約４０％に徐々に減少した。約１２のＳｉ：Al_2比を有するＹゼオライトとＶＷＴｉとを混合することにより製造されたＶＷＴｉ＋Ｙ触媒の初期活性はＶＷＴｉ触媒と類似したが、ＶＷＴｉ＋Ｙ触媒内のゼオライト粒子のＡＢＳトラッピング能力によりＡＢＳ不活性化がはるかに遅く進んだ。

【００２２】

Ａｌが豊富なＹゼオライト（Ｓｉ：Al_2＝約５．１：１）とＶＷＴｉを混合して製造されたＶＷＴｉ＋Ｙ触媒は全く異なる挙動を示した。初期活性は６５％から４５％に大きく低下したが、この初期活性はＮＯｘ転換率の低下なしに２２時間維持された。ＶＷＴｉ＋Ｙ触媒の優れた耐硫黄性は、Ａｌに富むゼオライトが一般ゼオライトと比較してＶＷＴｉ表面でＡＢＳをより効率的に吸収できることを示す。Ｙ－５．１ゼオライト（Ｓｉ：Al_2＝約５．１：１）とＹ－１２ゼオライト（Ｓｉ：Al_2＝約１２：１）の粒径はほぼ同じであり、ゼオライトとＶＷＴｉ粒子との物理的接触面積に差がないのを意味する。したがって、Ｙ－５．１ゼオライトとＹ－１２ゼオライトの唯一の違いは、ＡＢＳの移動を促進するＡｌ種の酸性サイト（ａｃｉｄｉｃ　ｓｉｔｅｓ）である。

【００２３】

図２は標準NH_3－ＳＣＲ反応中の温度によるＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ触媒の定常状態のＮＯｘ転換率を示す。ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の初期活性低下の原因を特定するために、触媒の定常状態活性を広い温度範囲で比較した。図３はＶＷＴｉ＋Ｙ触媒におけるＶＷＴｉ対Ｙゼオライトの質量比が触媒活性に及ぼす影響を示す。グラインディングによる触媒不活性化が、Ａｌが豊富なゼオライトによるものかどうかを決定するために、ＶＷＴｉ対Ｙゼオライトの混合比を変更した。反応供給物は、N_2（他の反応供給物を除く残り）、ＮＯ（５００ｐｐｍ）、NH_3（６００ｐｐｍ）、O_2（１０％）、CO_2（５％）、およびH_2O（１０％）を含み、前記反応供給物のＧＨＳＶは１５０，０００ｍＬ／ｇ・ｈである。

【００２４】

図２を参照すると、Ｙ－５．１ゼオライトの機械的混合は全温度範囲（１５０～３５０℃）でＶＷＴｉ触媒の活性にわずかな低下をもたらしたが、Ｙ－１２ゼオライトの混合はＳＣＲ性能にほとんど影響を与えなかった。

【００２５】

図３を参照すると、ＶＷＴｉ＋Ｙ－１２触媒の場合、６４：１の質量比で触媒の初期活性がわずかに減少したが、ＶＷＴｉ対Ｙ－ゼオライトの混合比にかかわらず、ある程度初期触媒活性は維持された。しかしながら、Ｙ－５．１ゼオライトをより多く添加するほど、ＮＯｘ転換率は徐々に減少し、SO_2抵抗は絶えず増加した。ＶＷＴｉと混合したＡｌが豊富なＹ－ゼオライトの量が触媒活性とＡＢＳトラッピング能力に同時に大きな影響を与え、ゼオライトのＡｌ種が耐硫黄性を提供しながらも初期触媒活性低下の原因として現れた。

【００２６】

図４から図６は、それぞれグラインディングをしていない場合と機械的グラインディングをした場合のＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の固体状態^{29}Si、^{27}Al、および^{51}VＮＭＲスペクトルを示す。ＶＷＴｉ対Ｙ－５．１ゼオライトの質量比は２：１であり、グラインディングされていないＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒はガラス瓶から２つの材料をハンドシェイクで軽く混合して製造した。物理的混合後に異常な触媒不活性化の原因を調べるために、Ａｌが富むＹ－５．１およびＶＷＴｉを粉砕した後、材料の物理化学的変化を様々な特性評価方法によって分析した。

【００２７】

図４から図６を参照すると、^{29}Ｓｉ－ＮＭＲスペクトルは－１０７ｐｐｍでピーク強度の減少を示した。これはＳｉ－Ｏ基の四面体配位構造に相当するが、－９０および－９５ｐｐｍの化学シフトにおけるピークの増加は、３つまたは２つのＡｌで囲まれたＳｉ－Ｏ基に起因する。^{27}Ａｌ－ＮＭＲスペクトルは、エキストラ－フレームワークＡｌ（０ｐｐｍ）におけるＡｌ^{VI}に対応するピークの増加と、エキストラ－フレームワークＡｌ（ＥＦＡｌ）に対応するＡｌ^{V}ピークの強度のわずかな減少を示し、これは４配位ＥＦＡｌの減少と６配位ＥＦＡｌ種の増加を示す。この変化は、周囲条件下でもグラインディング中に一部のＥＦＡｌ種のフレームワークＡｌ種に再度切り替えられることを意味し、触媒に機械的力を加えると、フレームワークＡｌの構造的再配列またはゼオライトケージでＥＦＡｌ種の移動を誘導することができることを示す。

【００２８】

機械的グラインディングはＡｌ種だけでなくＶ種の配位環境に大きな影響を与えた。TiO_2表面で高分散して孤立したモノマーＶＯｘ種（－５３５および－５７２ｐｐｍ）のピークは、グラインディング後にほぼ消失し、グラインディング後にオリゴマーＶＯｘまたはナノサイズのV_2O_5に対応する－６１４ｐｐｍのピークのみが残った。ゼオライト構造における分散したＶＯｘ種の同時減少とＡｌ種の変化を観察すると、機械的グラインディングがＶとＡｌ種間の相互作用を誘導し、TiO_2表面から移動性Ａｌ種の分離したＶＯｘ種への拡散によるものであることを確認することができる。また、低温でのNH_3脱着量はグラインディング後減少したが、高温で酸性サイトの数は増加した。

【００２９】

図７はグラインディング後のＶＷＴｉ＋Ｙ－１２触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒のＴＥＭイメージおよびＥＤＳライン走査スペクトルを示す。ＶＷＴｉ対Ｙゼオライトの質量比は２：１である。

【００３０】

図７を参照すると、ＶＷＴｉ粒子の一部が機械的混合後にかなりの量のＡｌを含有し、これはＥＦＡｌ移動およびグラインディング工程の結果として孤立したＶサイトとのその後の相互作用の可能性を示す。

【００３１】

図８はＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒及びＶＷＴｉ＋Ｙ－１２触媒について機械的グラインディング効果を比較したH_2－ＴＰＲ結果を示し、図９はＡｌ含浸ＶＷＴｉ触媒のH_2－ＴＰＲ結果を示す。

【００３２】

図８を参照すると、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒における機械的相互作用によるＡｌ種の変化は、孤立したＶサイトの酸化還元挙動の変化をもたらした。H_2－ＴＰＲプロファイルで分散したＶＯｘおよびＷＯｘ種の還元に割り当てられた３７０～６２０℃の全還元ピークは、グラインディング後より高い温度に移動した。Ｙ－５．１ゼオライトの使用は、Ｙ－１２ゼオライトと比較して混合触媒の還元温度でより明確な変化をもたらした。孤立したＶＯｘ種の還元性における重要な変化は、Ａｌ－Ｏ結合を形成することによってＶ－Ｏ－Ｔｉの還元を阻害するＡｌ種との化学的相互作用によってのみ説明することができる。

【００３３】

図９を参照すると、ＶＯｘの還元性に対するＡｌ種の潜在的な影響を確認するために、ＶＷＴｉ触媒にＡｌ$(NO_3)_3$溶液を含浸させてＡｌの移動（マイグレーション）をシミュレーションし、H_2－ＴＰＲ結果の変化を観察した。Ａｌが含浸されたＶＷＴｉ触媒において同様の傾向が観察されて、４５０℃未満の還元ピークは減少したが、５００℃以上のピークはＡｌが含浸するにつれて増加した。これらの結果は、ゼオライトに由来する拡散されたＡｌ種がグラインディング工程によってTiO_2に対するＶＯｘ種の還元性に影響を与えることを示す。

【００３４】

図１０は乾式および湿式反応条件下でのＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の動力学分析の結果を示す。ＳＣＲ反応におけるＶＯｘ－Ａｌ相互作用が反応経路に及ぼ

す影響を調べるために、触媒の動力学分析を行った。ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒におけるＶＷＴｉ対Ｙ－５．１ゼオライトの質量比は２：１である。

【００３５】

図１０を参照すると、湿式供給物があるＶＷＴｉ触媒の活性化エネルギー（Ｅａ）は、標準ＳＣＲ条件で約６０ｋＪ／ｍｏｌと測定された。しかし、Ｙ－５．１ゼオライトと一緒にグラインディングした後、活性化エネルギーは約６９ｋＪ／ｍｏｌに増加した。同様に、乾式条件下でのＶＷＴｉの活性化エネルギーは５２ｋＪ／ｍｏｌであり、一方、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の活性化エネルギーは６４ｋＪ／ｍｏｌに増加して水の有無にかかわらず活性化エネルギーが増加した。活性化エネルギーの増加によって表される反応力学の変化は、反応の活性サイトの調節によってのみ説明することができる。

【００３６】

Ａｌ－含浸されたＶＷＴｉ触媒の活性化エネルギーは、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒と同様に、ＶＷＴｉ触媒の活性化エネルギーよりも高かった（７２ｋＪ／ｍｏｌ）。したがって、ＶとＡｌの間の相互作用はＳＣＲ反応でより高い活性化エネルギーを引き起こし、これはグラインディング後の触媒不活性化の主な原因である。TiO_2の表面ＶＯｘ種は反応条件下で動的であり、これはＶＯｘ分散の変化がグラインディング後不活性化を引き起こす可能性があることを意味する。これを確認するために、様々なＶロード（ｌｏａｄｉｎｇ）を有するＶＷＴｉ触媒の動力学分析が湿式条件下で行われ、活性化エネルギーはＶロードに関係なく５２～６０ｋＪ／ｍｏｌであることが示された。したがって、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒の活性化エネルギーの増加は、Ｖ分散の変化ではなくＡｌ種との相互作用に起因する。

【００３７】

図１１は本発明の一実施例による窒素酸化物除去用触媒の製造方法を説明するための図である。

【００３８】

図１１を参照すると、ＶＷＴｉとＹゼオライトを混合する前に、Ｙゼオライトを炭素層でコーティングする。オクタデシルトリクロロシラン（ＯＴＳ）をトルエン溶媒に溶解してＯＴＳ－トルエン溶液を形成し、Ｙゼオライトを上記ＯＴＳ－トルエン溶液に添加すると、ＯＴＳがＹゼオライトの水酸基と反応してＨＣｌが形成され、ＹゼオライトはＯＴＳでコーティングされてＹゼオライト表面にＯＴＳ層（炭素層）が形成される。ＯＴＳ層を有するＹゼオライト（ＯＴＳＹ）とＶＷＴｉとを混合した後、グラインディングしてＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒を製造することができる。

【００３９】

図１２はＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒の^{51}Ｖ固体状態のＮＭＲスペクトルを示し、図１３はＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒のH_2－ＴＰＲ結果を示す。

【００４０】

図１２及び図１３を参照すると、炭素層でコーティングされたＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒は、グラインディングの前後に同様の^{51}Ｖ　ＮＭＲピーク強度を示した。また、H_2－ＴＰＲプロファイルは、グラインディング後のＶＷＴｉの還元性の減少も示さなかった。これらの結果は、孤立されたＶＯｘがＡｌ種の相互作用なしに保存されることを示す。

【００４１】

図１４はＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒及びこの触媒の焼成形態（ＶＷＴｉ＋ＳＹ－５．１）に対する標準NH_3－ＳＣＲ反応中の温度による定常状態のＮＯｘ転換率を示す。ＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒におけるＶＷＴｉ対ＯＴＳＹ－５．１ゼオライトの質量比は２：１である。

【００４２】

図１４を参照すると、ＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１触媒と比較して、ＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒は、１００～３００℃で不活性化なしに初期触媒活性を維持した。これは、ゼオ

ライト粒子の外面の薄い炭素層が物理的障壁として効果的に作用し、Ａｌ種の拡散を防止することによってＴｉＯ$_2$表面の孤立した活性ＶＯｘサイトを保護することを示す。この触媒についてＳＣＲ反応を５００℃まで行った後、反応器を室温に冷却し、同じ条件で再試験した。二次ＳＣＲ試験では、ほとんどの炭素層が酸化によって除去されるため、ＶＷＴｉとゼオライト粒子との間に直接接触がなければならない。ＯＴＳＹ－５．１触媒の元素分析は、５００℃で酸化後に少量の炭素層しか残っていないことを示した。ゼオライトとＶＷＴｉ粒子との間の直接的な接触があったにもかかわらず、ＳＣＲ活性は、二次ＳＣＲ試験において何の変化もなく完全に維持されており、これは機械的グラインディング工程がなければ移動性ＥＦＡｌ種による化学的不活性化が起こらないことを示す。これはＡｌ種（ほとんどＥＦＡｌ）が隣接する粒子に移動することが化学ポテンシャルの差ではなく機械的力によって生じることを意味する。比較のために炭素コーティングされたＯＴＳＹ－５．１を５００℃で予め酸化してＳＹ－５．１を作製し、ＶＷＴｉ＋ＳＹ－５．１触媒も製造し、グラインディング前に炭素層が除去された場合にどうなるかを観察した。この場合、予想通りＳＣＲ活性の低下が再び観察され、これはＶＷＴｉ＋Ｙ－５．１の観察と同様である。これは、酸化後にゼオライトに残るシラン基がＶＯｘとＡｌ種との間の機械的化学的相互作用を妨げることができないことを示す。すなわち、グラインディング工程中にＶとゼオライトとの直接接触を防止する薄い炭素層がゼオライト表面に存在しなければならない。

【００４３】

図１５は触媒にＡＢＳを形成し、４４時間不活性化の間、２２０℃でのＮＨ$_3$－ＳＣＲ反応におけるＮＯｘ転換率を示す。触媒は運転中２２時間から２４時間の間に２時間３５０℃で再生した。反応供給物は、Ｎ$_2$（他の反応供給物を除く残り）、ＮＯ（５００ｐｐｍ）、ＮＨ$_3$（６００ｐｐｍ）、Ｏ$_2$（１０％）、ＣＯ$_2$（５％）、Ｈ$_2$Ｏ（１０％）、およびＳＯ$_2$（１００ｐｐｍ）を含み、前記反応供給物のＧＨＳＶは１５０，０００ｍＬ／ｇ・ｈである。図１６はＶＷＴｉ触媒およびＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒にＡＢＳを形成し、４４時間不活性化の間、１８０℃でのＮＨ$_3$－ＳＣＲ反応におけるＮＯｘ転換率を示す。不活性化過程をモニタリングするために、触媒を２２時間および４８時間後に２２０℃に加熱した。ＶＷＴｉ＋ゼオライト触媒におけるＶＷＴｉ対ゼオライトの質量比は２：１である。

【００４４】

図１５を参照すると、ＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒は、ＥＦＡｌ種で発生する化学的不活性化なしに初期触媒活性を維持しながら、４４時間運転中にＡＢＳによる物理的不活性化なしに高いＳＯ$_2$抵抗を首尾よく維持した。この性能は従来のＶＷＴｉおよびＭｎ系触媒と比較して優れており、硫黄含有排ガスのある燃焼施設に活用することができる。

【００４５】

図１６を参照すると、低温（２００℃未満）はＡＢＳの不活性化をさらに加速することができる。なぜなら、ＡＢＳの蒸気圧が、温度が低下するにつれて大きく低下するからである。したがって、触媒ははるかに低い温度（１８０℃）でも試験され、触媒細孔内のＡＢＳの凝縮がより容易に起こった。従来のＶＷＴｉ触媒はこの条件下で５時間で活性を急速に失い、凝縮したＡＢＳはこの温度で分解しにくいため、温度が２２０℃に上昇したときに活性が依然低かった（２０％未満）。対照的に、ＶＷＴｉ＋ＯＴＳＹ－５．１触媒は、２２時間にわたってほとんど不活性化なしに活性を維持し、温度が２２０℃に回復したときに活性が依然として高かった（約６０％）。また、４４時間の間より低い温度に暴露しても触媒が完全に不活性化されないことが確認された。これは実際のＳＣＲ動作中に発生する低温イベントを防ぐことができることを示す。

【００４６】

バルク炭素が有機シランで製造された薄い炭素層と同様の効果を有するかどうかを確認するためにシランを使用する代わりに、ゼオライト粒子に水溶液であるコロイド澱粉であるバルク炭素化合物を蒸着し、ＶＷＴｉ触媒と混合した。この場合、ＡＢＳ不活性化が起こった。これはゼオライトの外面のみを覆うＯＴＳ層とは異なり、長いコロイド澱粉リガ

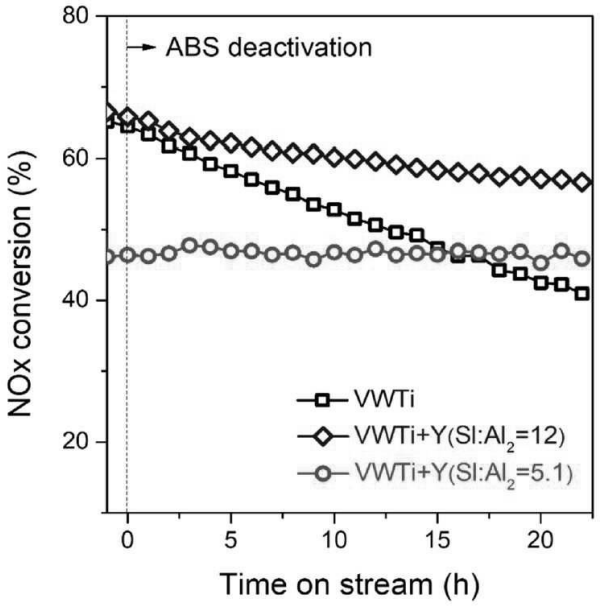
ンドがゼオライト凝集を誘導し、ＡＢＳトラッピングのための十分なＶＷＴｉ－ゼオライト接触を抑制するためである。これは炭素層が効率的なＡＢＳトラッピングのためにＶＷＴｉとゼオライトとの間の必須的な接触を妨げないように導入されるべきであることを示す。

【００４７】

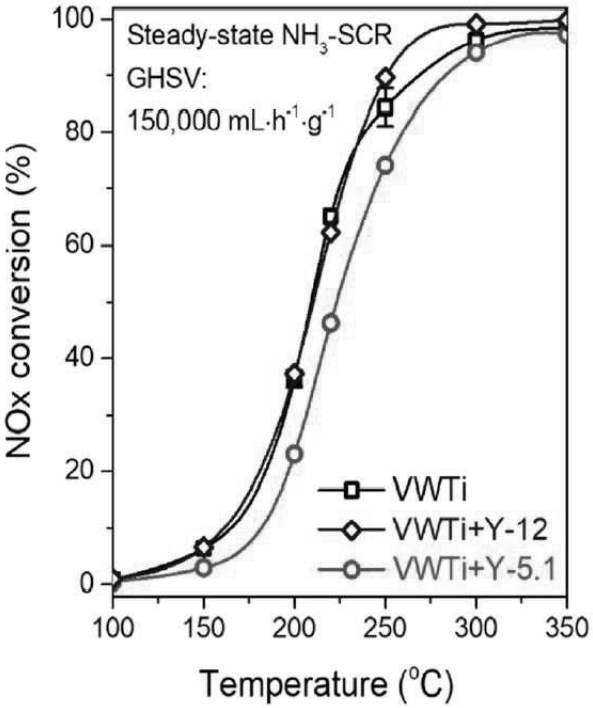
以上、本発明の具体的な実施例について考察した。本発明が属する技術分野における通常の知識を有する者は、本発明が本発明の本質的な特性から逸脱しない範囲で変形した形態で具現できることを理解することができるであろう。したがって、開示された実施例は限定的な観点ではなく、説明的な観点で考慮されるべきである。本発明の範囲は前述した説明ではなく、特許請求の範囲に示されており、それと同等の範囲内にあるすべての差異点は本発明に含まれるものと解釈されるべきである。

【図面】

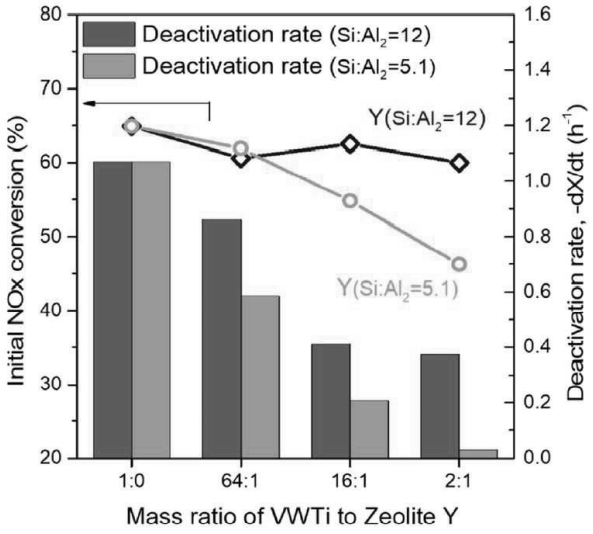
【図１】


ABS deactivation
NOx conversion (%)
Time on stream (h)
VWTi
VWTi+Y(Sl:Al2=12)
VWTi+Y(Sl:Al2=5.1)

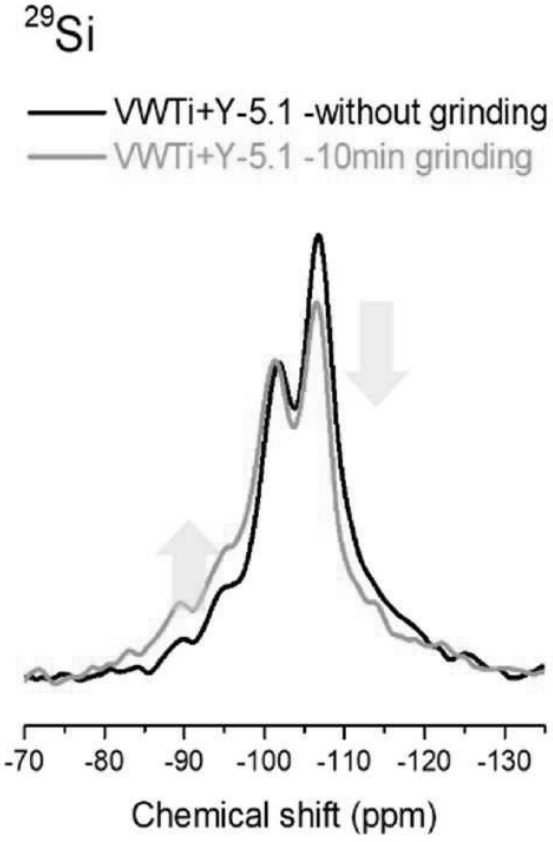
【図２】


Steady-state NH3-SCR
GHSV:
150,000 mL·h-1·g-1
NOx conversion (%)
Temperature (°C)
VWTi
VWTi+Y-12
VWTi+Y-5.1

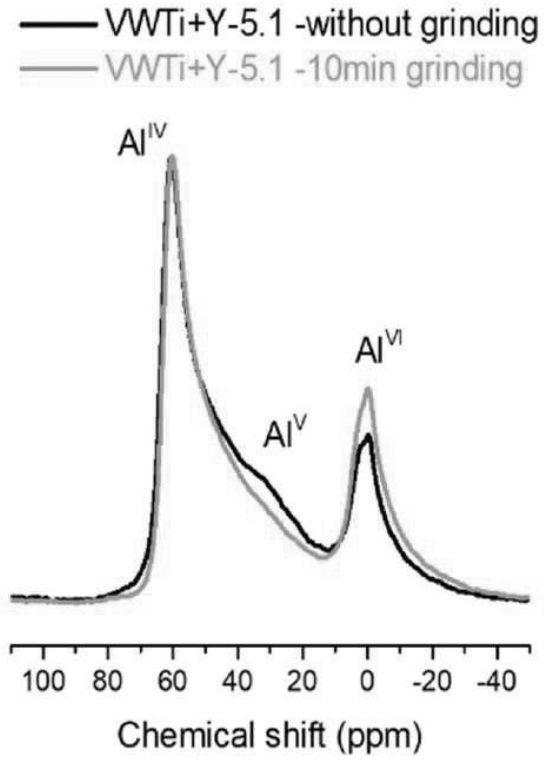
【図３】


Deactivation rate (Si:Al2=12)
Deactivation rate (Si:Al2=5.1)
Y(Si:Al2=12)
Y(Si:Al2=5.1)
Initial NOx conversion (%)
Deactivation rate, -dX/dt (h-1)
Mass ratio of VWTi to Zeolite Y

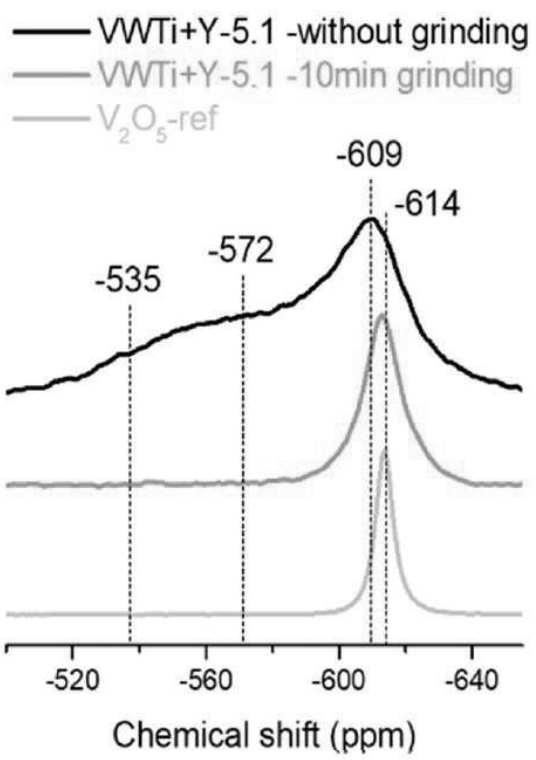
【図４】


29Si
VWTi+Y-5.1 -without grinding
VWTi+Y-5.1 -10min grinding
Chemical shift (ppm)

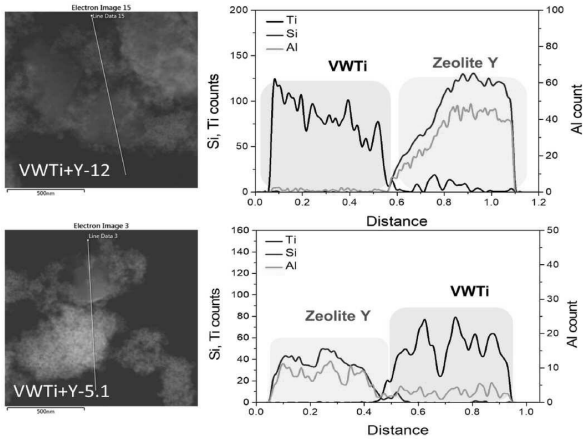
【図５】


27Al
VWTi+Y-5.1 -without grinding
VWTi+Y-5.1 -10min grinding
AlIV
AlV
AlVI
100 80 60 40 20 0 -20 -40
Chemical shift (ppm)

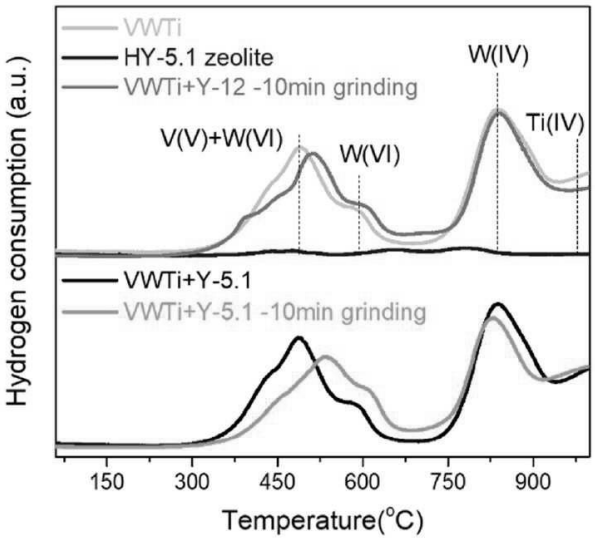
【図６】


51V
VWTi+Y-5.1 -without grinding
VWTi+Y-5.1 -10min grinding
V2O5-ref
-609
-614
-572
-535
-520 -560 -600 -640
Chemical shift (ppm)

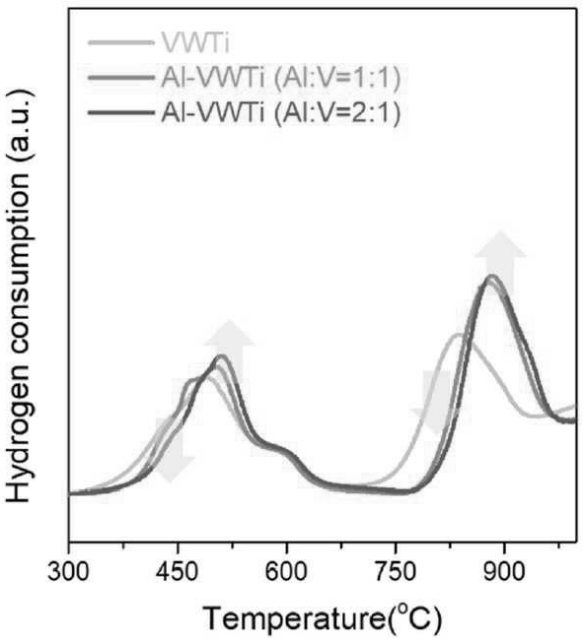
【図７】


Electron Image 15
VWTi+Y-12
Ti
Si
Al
VWTi
Zeolite Y
Si, Ti counts
Al count
Distance
Electron Image 3
VWTi+Y-5.1
Zeolite Y
VWTi

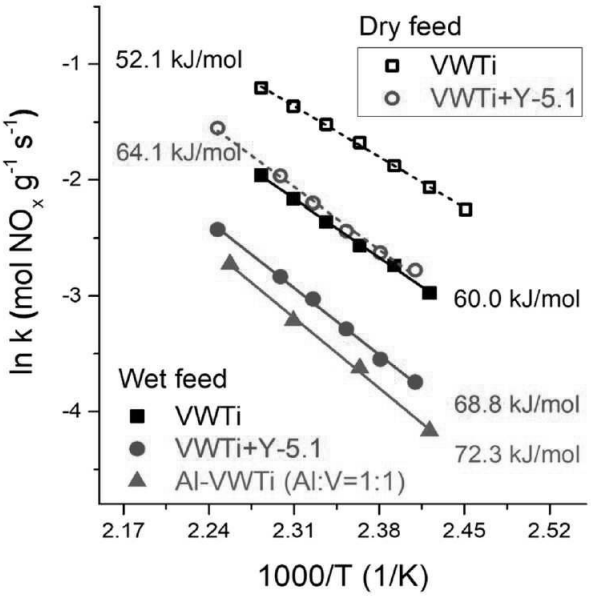
【図８】


VWTi
HY-5.1 zeolite
VWTi+Y-12 -10min grinding
W(IV)
Ti(IV)
V(V)+W(VI)
W(VI)
VWTi+Y-5.1
VWTi+Y-5.1 -10min grinding
Hydrogen consumption (a.u.)
150 300 450 600 750 900
Temperature(°C)

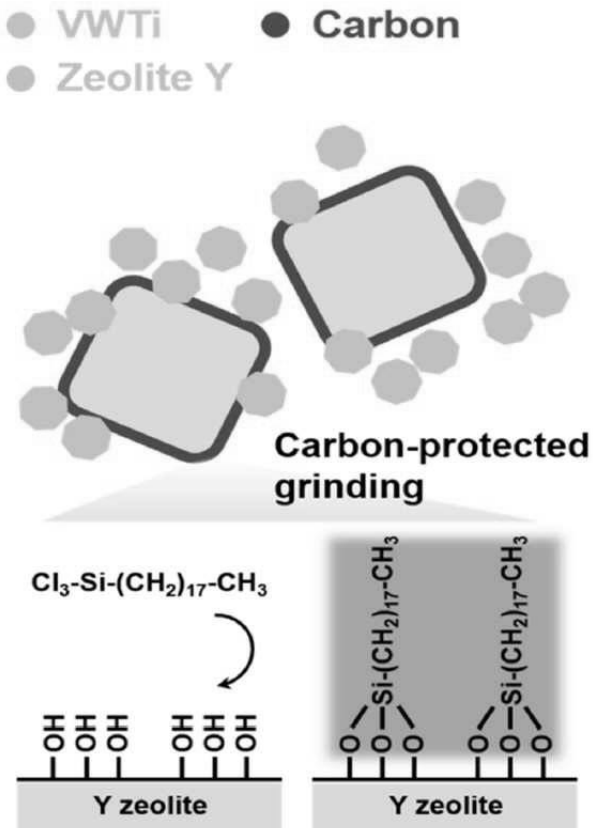
【図９】



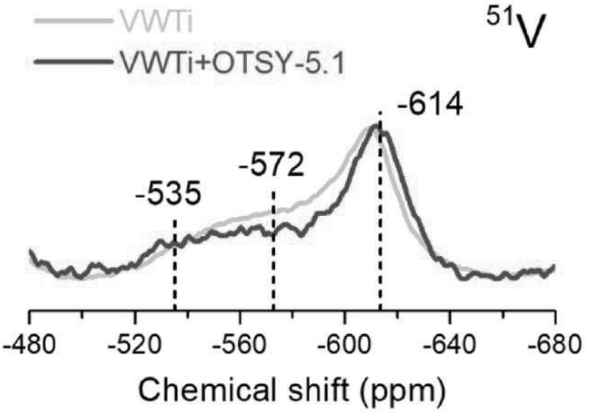
【図１０】



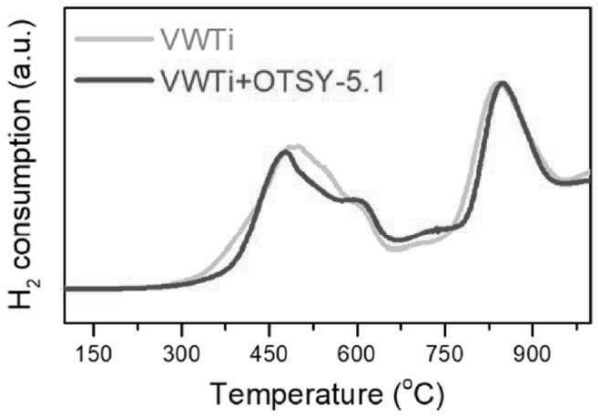
【図１１】



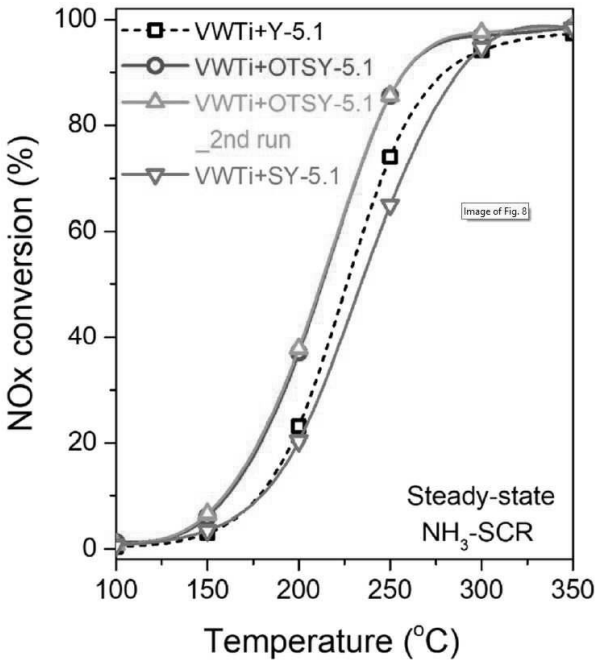
【図１２】



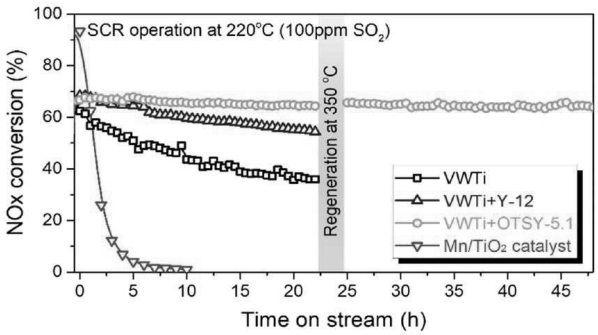
【図１３】



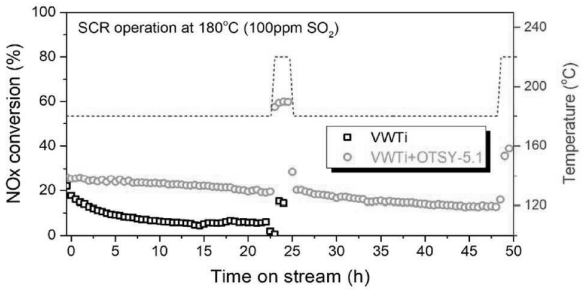
【図１４】



【図１５】



【図１６】



フロントページの続き

(74)代理人　100099623
弁理士　奥山 尚一
(74)代理人　100125380
弁理士　中村 綾子
(74)代理人　100142996
弁理士　森本 聡二
(74)代理人　100166268
弁理士　田中 祐
(74)代理人　100180231
弁理士　水島 亜希子
(72)発明者　ドヒ・キム
大韓民国 ソウル クァナクーグ クァナクーロ １
(72)発明者　セウォン・ジョン
大韓民国 ソウル クァナクーグ クァナクーロ １
(72)発明者　インハク・ソン
大韓民国 ソウル クァナクーグ クァナクーロ １
(72)発明者　クァンヨン・リー
大韓民国 ソウル ソンブクーグ アナムーロ，１４５

審査官　壷内 信吾

(56)参考文献
特表２０２２－５３１８０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１８１３２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１３５４３７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５２３４２４（ＪＰ，Ａ）
Inhak SONG et al.，Simple physical mixing of zeolite prevents sulfur deactivation of vanadia catalysts for NOx removal，Nature Communications，Vol. 12，No. 1，2021年02月10日，p.1-9，DOI: 10.1038/s41467-021-21228-x

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ２１／００－３７／３６
Ｂ０１Ｄ５３／７３
Ｂ０１Ｄ５３／８６－５３／９０
Ｂ０１Ｄ５３／９４
Ｂ０１Ｄ５３／９６