

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5069467号
(P5069467)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月24日(2012.8.24)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 29/24 (2006.01)	B O 1 J 29/24 A
B O 1 J 29/46 (2006.01)	B O 1 J 29/46 A
B O 1 J 29/76 (2006.01)	B O 1 J 29/76 A
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 C
B O 1 J 37/04 (2006.01)	B O 1 J 37/04 1 O 2
請求項の数 9 (全 27 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2006-529191 (P2006-529191)	(73) 特許権者 000226219 日揮ユニバーサル株式会社 東京都品川区大崎一丁目6番3号
(86) (22) 出願日 平成17年7月15日(2005.7.15)	(74) 代理人 100140109 弁理士 小野 新次郎
(86) 国際出願番号 PCT/JP2005/013171	(74) 代理人 100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号 W02006/006702	(74) 代理人 100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日 平成18年1月19日(2006.1.19)	(74) 代理人 100096013 弁理士 富田 博行
審査請求日 平成20年2月8日(2008.2.8)	(74) 代理人 100108899 弁理士 松本 謙
(31) 優先権主張番号 特願2004-208279 (P2004-208279)	
(32) 優先日 平成16年7月15日(2004.7.15)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機窒素化合物含有排ガスの浄化用触媒、および同排ガスの浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを250 - 400の温度範囲において浄化するための、触媒組成物であって、

(a) 銅酸化物と、ゼオライトと、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上とを含み、

該ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比が3~70であり、該ゼオライトがプロトン型、又は第8族金属、第9族金属、第10族金属、第11族金属のいずれかでイオン交換されたゼオライトの1種又は2種以上であり、

(b) 当該銅酸化物及び当該ゼオライトの重量の和に対する、銅酸化物の重量が0.1wt%から40wt%の範囲にあり、しかも

(c) 銅酸化物及びゼオライトの重量の和に対する、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上の重量の和が1ppmから500ppmの範囲にあることを特徴とする、

(d) 前記排ガスを浄化するための、触媒組成物。

【請求項2】

マンガン酸化物をさらに含む請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】

銅酸化物及びゼオライトの重量の和に対するマンガン酸化物の重量が0.1wt%から10wt%の範囲にある請求項2に記載の触媒組成物。

【請求項4】

Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上を担持したシリカ、チタニア、アルミナよりなる群から選択される無機酸化物粒子を混合してなる、請求項1-3のいずれかに記載の触媒組成物。

【請求項5】

ゼオライトの SiO_2 / Al_2O_3 モル比が5~50である、請求項1-4のいずれかに記載の触媒組成物。

【請求項6】

ゼオライトがプロトン型であって、モルデナイト、MFI、型のいずれか1種又は2種以上である、請求項1-5のいずれかに記載の触媒組成物。

10

【請求項7】

触媒支持体；及び、
該触媒支持体上に形成された、請求項1-6のいずれかに記載の触媒組成物を含む触媒層；
を含む、
有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するための触媒。

【請求項8】

酸化銅粒子、ゼオライト粒子並びにPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びそれらの合金からなる群からより選択される1種以上を担持した、シリカ粒子及び/又はチタニア粒子を

20

混合して混合物を形成し；

該混合物をスラリーとし；

該スラリーを触媒支持体上に塗布して触媒層を形成する；

工程を含む、

有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するための請求項7に記載の触媒の製造方法。

【請求項9】

有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを、銅酸化物粉末、ゼオライト粉末並びにPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上を担持した、シリカ粒子及び/又はチタニア粒子を混合することにより形成される触媒組成物を含む請求項7に記載の触媒と250-400において接触させ、 N_2 に変換する工程；

30

を含む、排ガス処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを直接 N_2 に転化して、浄化するための触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、及び、該排ガス処理方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

有機窒素化合物やアンモニアを含有する排ガス（以下、窒素系排ガスと表記する）は悪臭を有することが多く、人体に有害であることも多いため、その処理が求められている。

【0003】

従来、窒素系排ガスの処理には、白金又はパラジウム等の貴金属担持触媒が用いられてきた。これらの触媒は有機窒素化合物及びアンモニアの分解率は高いものの、 NO 、 NO_2 等の NO_x の選択率が高いため、生成した NO_x をさらに脱硝触媒で N_2 に還元する必要がある。

【0004】

N_2 選択性が高い触媒としては、以下の報告例がある。まず、シリカ担体上にCu等の

50

金属を硫酸化して担持した触媒が報告されている（特許文献1を参照）。しかし、この触媒では、反応中に金属を硫酸化した状態で保持するため、排ガスに揮発性硫黄化合物を添加する必要がある。

【0005】

次に、チタニア及び/又はチタニア・シリカにバナジウム酸化物、タングステン酸化物、及びパラジウムを担持した触媒が報告されており、バナジウム酸化物及びタングステン酸化物に代えて銅化合物を使用することも記載されている（特許文献2）。しかし、銅化合物を用いると活性が劣るとされており、さらなる改良が求められている。

【0006】

さらに、Cu化合物をAl₂O₃及びゼオライト等の担体に担持した触媒も記載されている（特許文献3を参照）。この触媒はアクリロニトリルを高い選択率でN₂に転化するとされているが、より高いN₂選択率を有し、かつ簡便な方法で作成できる触媒が求められている。

10

【0007】

さらに、ディーゼルエンジンの排ガスのNO_x処理用として、酸化銅とZSM5及び/又はゼオライトと、マグネシウム、カルシウム、銀の少なくとも1種の元素の酸化物を含むNO_x浄化用触媒が報告されている（特許文献4を参照）。この触媒を有機窒素化合物の分解処理に適用すると、副生成物であるCOやNH₃の生成が増え、N₂への転化率が低下するという問題がある。

【特許文献1】特開平8-173766号公報

20

【特許文献2】特開2001-293480号公報

【特許文献3】特開2004-58019号公報

【特許文献4】特開2004-167306号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記の事情に鑑みなされたものであり、窒素系排ガスの浄化において、有機窒素含有化合物やアンモニアなどの含窒素化合物を比較的低温で分解し、NO_x、HCN、NH₃、CO等の副生成物の生成を抑制しつつ、N₂へ選択的に転化する、即ち高N₂選択性の触媒組成物、該触媒組成物を含む触媒、及び排ガス処理方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らはこれらの課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子を混合して形成される触媒組成物を用いることにより、高いN₂選択性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

即ち、本発明は、以下のものを提供する。

(1) 有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するための、銅酸化物及びゼオライトを含む触媒組成物。

(2) 銅酸化物粒子及びゼオライト粒子を混合することにより形成される、有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するための触媒組成物。

40

(3) 銅酸化物及びゼオライトの重量の和に対する銅酸化物の重量が0.1wt%から40wt%の範囲にある(1)又は(2)に記載の触媒組成物。

(4) マンガン酸化物をさらに含む(1)-(3)の何れかに記載の触媒組成物。

(5) 銅酸化物及びゼオライトの重量の和に対するマンガン酸化物の重量が0.1wt%から10wt%の範囲にある(4)に記載の触媒組成物。

(6) Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上をさらに含む(1)-(5)の何れかに記載の触媒組成物。

(7) 銅酸化物及びゼオライトの重量の和に対するPt、Pd、Ru、Rh、Ir及び

50

それらの合金からなる群より選択される1種以上の重量の和が1 ppmから500 ppmの範囲にある(6)に記載の触媒組成物。

(8) Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上を担持したシリカ、チタニア、アルミナよりなる群から選択される無機酸化物粒子を混合してなる、(6)又は(7)に記載の触媒組成物。

(9) ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比が3~70であり、該ゼオライトがプロトン型、又は第8属金属、第9属金属、第10属金属、第11属金属のいずれかでイオン交換されたゼオライトの1種又は2種以上である、(1)-(8)の何れかに記載の触媒組成物。

(10) ゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比が5~50である、(1)-(9)の何れかに記載の触媒組成物。 10

(11) ゼオライトがプロトン型であって、モルデナイト、MFI、型のいずれか1種又は2種以上である、(1)-(10)の何れかに記載の触媒組成物。

(12) 触媒支持体；及び、

該触媒支持体上に形成された、(1)-(11)の何れかに記載の触媒組成物を含む触媒層；

を含む、

有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するための触媒。

(13) 酸化銅粒子及びゼオライト粒子を混合する工程を含む、 20
有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するため触媒組成物の製造方法。

(14) 酸化銅粒子、ゼオライト粒子並びにPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上を担持した、シリカ粒子及び/又はチタニア粒子を混合して混合物を形成し；

該混合物をスラリーとし；

該スラリーを触媒支持体上に塗布して触媒層を形成する；

工程を含む、

有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを浄化するための触媒製造方法。 30

(15) 有機窒素化合物、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含む排ガスを、銅酸化物粉末、ゼオライト粉末並びにPt、Pd、Ru、Rh、Ir及びそれらの合金からなる群より選択される1種以上を担持した、シリカ粒子及び/又はチタニア粒子を混合することにより形成される触媒組成物を含む触媒と250-600において接触させ、N₂に変換する工程；

を含む、排ガス処理方法。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、本発明の触媒I、II、VIIおよびVIII、並びに比較例の触媒AおよびFについて、反応温度300~450におけるN₂収率を示す。 40

【図2】図2は、本発明の触媒IX及び比較例の触媒Eについて、300~450におけるN₂収率を示す。

【図3】図3は、本発明の触媒II、XI、及びXIIについて、300-400におけるアンモニアからのN₂収率を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の触媒組成物は銅酸化物及びゼオライトを含み、好ましくは、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子を混合することにより形成される。予め準備した銅酸化物粒子を使用することにより、銅酸化物粒子の平均粒径及び粒度分布等の粉体特性を容易に制御することが可能となり、それによって触媒性能を向上することができる。それに加え、含浸法や共沈 50

法等の通常用いられる方法と比較して、簡便な方法で同等又はそれ以上の性能の触媒を製造することができる。

【0013】

本明細書で銅酸化物とは銅を含む酸化物を指し、銅含有複合酸化物を含む。例えば、 CuO_x ($0.45 < x < 1.1$) の組成式で表される酸化銅が挙げられ、典型的には CuO 及び Cu_2O である。複数の組成の銅酸化物を組み合わせて使用してもよい。銅酸化物は市販のものを使用することができ、銅酸化物を含む酸化物の混合物を用いてもよい。例えば、ホブカライト中の CuO を使用してもよい。

【0014】

本発明で用いられる銅酸化物粒子の形状に特に制限はなく、球形、半球形、立方体、りん片状などが含まれる。該銅酸化物の平均粒径は、触媒性能の観点から平均粒径が $0.01 \mu m$ 以上、好ましくは $0.05 \mu m$ 以上であり、 $5 \mu m$ 以下の粒子が好ましい。なお特に断らない限り、本明細書で平均粒径とは2次粒子の粒径を指す。何れの理論にも拘束されるものではないが、銅酸化物粒子の平均粒径を変化させることによってゼオライト粒子との接触状態を制御することにより、 NO_x 、 N_2O 、 HCN 、 NH_3 、及び CO 等の好ましくない成分の生成を抑制しつつ、高い N_2 選択率を実現しているとも考えられる。

【0015】

本発明に使用されるゼオライトに特に制限はなく、天然品であっても合成品であってもよい。例えば、天然品のゼオライトとして、モルデナイト、エリオナイト、フェリエライト、シャバサイトが挙げられる。合成品としては、X型ゼオライト；Y型ゼオライト；ZSM-5等のMFI型ゼオライト；L型ゼオライト；A型ゼオライト；型ゼオライト；が挙げられる。代表的なゼオライトとしては、UOP社製LZY-84として入手可能なHY型ゼオライト、UOP社製MFI-40として入手可能なシリカライト、UOP社製BETA-ZEOLITEゼオライトとして入手可能な型ゼオライト、UOP社製LSM-8として入手可能なモルデナイトが例示される。これらゼオライトのうち、モルデナイト、MFI型および型のゼオライトであって、しかもその構成成分であるシリカとアルミナのモル比 (SiO_2 / Al_2O_3 モル比) が、3以上、好ましくは5以上、70以下、より好ましくは5~50、特に好ましくは5~30のゼオライトを使用すると、有機窒素化合物の分解率が高く、 NO_x 、 N_2O 、 NH_3 、 CO の生成が少なく、 N_2 への転化率が高い触媒が得られる。

【0016】

本発明で用いられるゼオライトはプロトン型であってもよく、以下に述べる置換型であってもよい。ゼオライトとして、プロトン型ゼオライトと置換型ゼオライトとの混合物を使用してもよい。ここでプロトン型ゼオライトとは、イオン交換可能なカチオンサイトの少なくとも一部が H^+ で占有されているゼオライトを指し、たとえばモルデナイトのプロトン型はH-モルデナイトと、MFI型の1例としてのZSM-5のプロトン型は、H-ZSM5と、型ゼオライトの場合、H-ゼオライトと表示する。イオン交換されたNaイオンあるいはKイオン（これらアルカリ金属元素をMで表す）の含有量の、 SiO_2 含有量に対するモル比（酸化物としてのモル比、すなわち M_2O / SiO_2 ）が $0 \sim 0.1$ 、好ましくは $0 \sim 0.05$ 、より好ましくは $0 \sim 0.03$ のプロトン型ゼオライトが、 N_2 選択率の向上のために、本発明の触媒成分として、特に好ましく使用される。

【0017】

置換型ゼオライトとは、イオン交換可能なカチオンサイトの少なくとも一部がプロトン以外のカチオン（置換カチオン）、例えば NH_4^+ や金属カチオンで占有されているゼオライトを指す。以下、置換カチオンが金属カチオンである場合、金属置換ゼオライトと表記する。本明細書では、プロトン型Y型ゼオライトはHY型ゼオライトと表記し、Feカチオンがカチオンサイトを占有するY型ゼオライトをFe-Y型ゼオライトと表記し、 NH_4^+ がカチオンサイトを占有するY型ゼオライトは NH_4 -Y型ゼオライトと表記する。他のゼオライトについても同様に表記する。またFeカチオンで置換されたゼオライト全般をFe-ゼオライトと表記する。同様にCuやCoカチオンで置換したゼオライト全般を

10

20

30

40

50

それぞれCu-ゼオライト、Co-ゼオライトと表記する。

【0018】

金属置換型ゼオライトのイオン交換可能なカチオンサイトを占有する置換金属に特に制限はなく、Fe等の8族金属；Co及びRh等の9族金属；Ni及びPd等の10族金属；Cu及びAg等の11族元素が挙げられる。好ましい置換金属はFe、Cu、Ni、Co及びそれらの組み合わせである。

【0019】

本発明において、金属置換ゼオライトのうち、Na、Kなどのアルカリ金属置換ゼオライト、あるいはMg、Caなどのアルカリ土類金属置換ゼオライトを使用した触媒は、Fe、Cu、Co、Niの金属置換ゼオライトを使用した触媒に比べて、有機窒素化合物のN₂転化率が低いため、これらアルカリ金属またはアルカリ土類金属置換ゼオライトは、触媒組成物に対して、金属酸化物として1.0重量%以下、好ましくは0~0.5重量%、より好ましくは0~0.3重量%になるように制限することが好ましい。

10

【0020】

したがって本発明で好ましく用いられる金属置換型ゼオライトとして、Fe、Cu、Ni、Coのいずれかで置換されたゼオライトが例示され、これらのゼオライトは単独で用いてもよく組み合わせて用いてもよい。Fe、Cu、Ni、Coのいずれかの置換金属イオンの量はゼオライトのSiO₂/Al₂O₃モル比に依存して適宜選択されるが、一般的には、ゼオライトの重量に対し置換イオンの総量が1-6wt%の範囲にある。

【0021】

20

本発明で使用されるゼオライト粒子の平均粒径は、銅酸化物粒子の平均粒径が0.01~1μmの範囲にある場合、典型的には1μm以上、好ましくは2μm以上、50μm以下、好ましくは30μm以下である。(ゼオライト粒子の平均粒径)/(銅酸化物粒子の平均粒径)の比に制限はないが、典型的には10以上、好ましくは20以上であり、200以下、好ましくは100以下である。この平均粒径の比は、触媒層中でゼオライト粒子と銅酸化物粒子との接触を促進するよう選択される。

【0022】

本発明の触媒組成物において、銅酸化物及びゼオライトの重量の総和に対する銅酸化物の重量は、本発明の効果が得られる限り特に制限はないが、0.1wt%以上、好ましくは0.5wt%以上、より好ましくは1.0wt%以上、さらに好ましくは2.0wt%以上であり、40wt%以下、好ましくは30wt%以下である。上記範囲未満では、本発明の目的である有機窒素化合物やアンモニアの分解活性が十分でない場合やN₂への転化が不十分になる場合がある。また上記範囲を超えると、NO_xの生成が促進される結果、N₂への転化が不十分になる場合がある。

30

【0023】

本発明の触媒組成物は、貴金属の1種以上を含んでもよい。貴金属としては、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、それらの合金、又はそれらの混合物が挙げられる。

【0024】

触媒組成物または触媒中における貴金属の形態に特に制限はなく、銅酸化物及び/又はゼオライトに担持されていてもよく、あるいはシリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニアなどの耐熱性無機酸化物粒子に担持した粒子がゼオライト粒子との混合状態で存在しても良い。

40

【0025】

これら耐熱性無機酸化物粒子は球状あるいは半球状で、平均粒径は1~30μmが好ましく、前記貴金属を金属分として0.01~2.0重量%の範囲で担持したものが好ましい。

【0026】

本発明の触媒組成物中の貴金属の重量割合は、銅酸化物及びゼオライトの重量の総和に対して、1ppm以上、好ましくは2ppm以上、さらに好ましくは5ppm以上、1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下であ

50

る。

【0027】

前記範囲で貴金属成分を含む本発明の触媒組成物は、250 - 600、好ましくは300 - 500、より好ましくは300 - 450、さらに好ましくは300 - 400の温度範囲において、排ガス中に含まれる有機窒素化合物及び/またはアンモニアを高い選択率で N_2 へ転化するとともに、炭素質の未燃焼成分あるいはタール等の高沸点成分が触媒上に残留することを防ぎ、かつ炭化水素成分由来の中間生成物(例えばCOなど)の副生を抑制するのに有用である。しかも該貴金属成分を含む触媒組成物は、 SO_2 など酸性成分を1 - 200 ppm程度含む排ガスを処理する場合において、長期間使用中に発生する触媒劣化によるCOや NH_3 など副生成物の増加傾向を抑制し、有機窒素化合物やアンモニアの N_2 への転化率の低下を抑制する、すなわち活性低下の抑制に特に効果を発揮する。

10

【0028】

触媒組成物への貴金属の添加は、各種公知の手段を用いて行うことができる。例えば、銅酸化物及びゼオライトを混合した後に貴金属を担持してもよい。別の態様では、予め銅酸化物に貴金属を担持した後に、これをゼオライト粒子と混合してもよい。さらに別の態様では、予めゼオライトに貴金属を担持した後に、これを銅酸化物粒子とを混合してもよい。さらに別の態様では、銅酸化物及びゼオライト以外の物質に貴金属を担持した後、その物質を銅酸化物及びゼオライトと混合してもよい。貴金属を担持する物質は有機窒素化合物またはアンモニアに触媒活性を有していてもよく、有していなくてもよいが、耐熱性であることが好ましい。このような物質として、シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、チタニアなどが挙げられる。なかでもシリカあるいはチタニア粒子にPtあるいはRuを担持した粒子を酸化銅およびゼオライト粒子を混合してなる触媒組成は、特に有機窒素化合物をほぼ完全に分解するとともに、 N_2 へ高い割合で転化する効果に優れる。

20

【0029】

本発明の触媒組成物の別の態様としては、マンガン酸化物を含んでもよい。マンガン酸化物を添加することにより、COの生成を抑制できる場合がある。本発明の触媒組成物がマンガン酸化物を含む場合、銅酸化物及びゼオライトの重量の総和に対してマンガン酸化物の重量は、0.1 wt%以上、10 wt%以下であることが好ましい。上記範囲未満ではマンガン酸化物の効果が検出し難い場合があり、上記範囲を超えると NO_x や N_2O の生成が促進されることがある。ここでマンガン酸化物とは、マンガンを含む酸化物を指し、マンガン含有複合酸化物も含まれる。マンガン酸化物としては組成式 MnO_x ($0.9 < x < 2.1$)で表される酸化マンガン、例えば MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 が挙げられる。複数のマンガン酸化物を組み合わせて使用してもよい。マンガン酸化物の平均原子価に特に制限はないが、典型的には2.5以上、好ましくは2.9以上であり、4.1以下である。マンガン酸化物は、他の金属の酸化物との混合物の形態で供給されてもよい。例えば、マンガン酸化物としてホブカライト中の MnO_2 を使用できる。

30

【0030】

本発明の触媒組成物は、銅酸化物及びゼオライトを必須成分とするが、目的の触媒作用を阻害しない限り、これら以外の成分、例えばアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなど耐火性無機酸化物をさらに含んでもよい。一方 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO などアルカリ金属酸化物あるいはアルカリ土類金属酸化物の含有は、有機窒素化合物の分解率を低下させ、さらには長期間の使用で、活性低下によるCOの上昇原因になるため、酸化物として1.0重量%以下、より好ましくは0~0.5重量%、さらに好ましくは0~0.3重量%に制限することが好ましい。

40

【0031】

以下、本発明の触媒組成物の例示的な組成について説明する。

【0032】

本発明の一の態様では、本発明の触媒組成物は、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトを含み、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトの重量の和に対する銅酸化物の重量が、2.0

50

- 20 wt %の範囲にある。

【0033】

別の態様では、本発明の触媒組成物は、銅酸化物、プロトン型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は0.5 - 10 wt %の範囲にあり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。

【0034】

別の態様では、本発明の触媒組成物は、銅酸化物、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5 ~ 50のプロトン型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は2 ~ 30 wt %の範囲にあり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。

10

【0035】

別の態様では、本発明の触媒組成物は、銅酸化物、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5 ~ 50であって、モルデナイト、MFI、型のいずれか1種または2種以上のプロトン型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は2 ~ 30 wt %の範囲にあり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。

【0036】

別の態様では、本発明の触媒組成物は、銅酸化物、プロトン型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 - 10 wt %の範囲にあり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。貴金属はシリカ粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子、またはそれらの混合物に担持されており、該粒子が銅酸化物粒子およびプロトン型ゼオライト粒子と混合されている。

20

【0037】

別の態様では、本発明の触媒組成物は、銅酸化物、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5 ~ 50であって、モルデナイト、MFI、型のいずれか1種または2種以上のプロトン型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及びプロトン型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 ~ 30 wt %の範囲にあり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。貴金属はPtまたはRuであって、シリカ粒子、チタニア粒子またはそれらの混合物に担持されており、該粒子が銅酸化物粒子およびプロトン型ゼオライト粒子と混合されている。

30

【0038】

別の態様では、本発明の触媒組成物は銅酸化物及びFe、Cu、Ni、Coの1種以上の金属置換型ゼオライトを含み、銅酸化物及び金属置換型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 - 15 wt %である。

【0039】

別の態様では、本発明の触媒組成物は銅酸化物、Fe、Cu、Ni、Coの1種以上の金属置換型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及び金属置換型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 - 10 wt %の範囲にあり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。貴金属はシリカ粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子、またはそれらの混合物に担持されており、該粒子は銅酸化物粒子およびプロトン型ゼオライト粒子と混合されている。

40

【0040】

別の態様では、本発明の触媒組成物は銅酸化物、Fe、Cu、Ni、Coの1種以上の金属置換型ゼオライト、及び貴金属を含み、銅酸化物及び金属置換型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 - 30 wt %の範囲にあり、金属置換型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は5 ~ 50であり、貴金属の重量の和は2 ~ 500 ppmの範囲にある。貴金属はシリカ粒子、チタニア粒子、アルミナ粒子、またはそれらの混合物に担持されており、該粒子は銅酸化物粒子および金属置換型ゼオライト粒子と混合されている。

【0041】

50

別の態様では、本発明の触媒組成物は銅酸化物、Fe、Cu、Ni、Coの1種以上の金属置換型ゼオライト及びMnO₂を含み、銅酸化物及び金属置換型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 - 10 wt %の範囲にあり、マンガン酸化物の重量は0.5 wt % - 10 wt %の範囲にある。

【0042】

さらに別の態様では、本発明の触媒組成物は銅酸化物、Fe、Cu、Ni、Coの1種以上の金属置換型ゼオライト及びMnO₂を含み、銅酸化物及び金属置換型ゼオライトの重量の和に対し、銅酸化物の重量は1.0 - 10 wt %の範囲にあり、マンガン酸化物の重量は0.5 wt % - 10 wt %の範囲にある。前記銅酸化物及びマンガン酸化物はホブカライトの成分である。

【0043】

本発明の触媒組成物は、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子を混合することにより製造される。混合手段に特に制限はなく、乾式混合及び湿式混合等任意の公知手段を用いることができる。乾式混合を用いることにより、粉体状の触媒組成物を製造することができ、湿式混合を用いることにより、スラリー状の触媒組成物を製造することができる。混合の際、銅酸化物及びゼオライト以外の成分を併せて混合してもよく、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子を混合した後に他の成分を混合してもよい。他の成分としては、バインダー成分、貴金属担持シリカ粒子、貴金属担持チタニア粒子、貴金属担持アルミナ粒子が挙げられる。これらの貴金属担持粒子の平均粒径は、一般に0.5 ~ 20 μmの範囲にある。バインダーとして各種公知のバインダーを用いることができ、その例としてコロイダルシリカ、アルミナゾル、ケイ酸ゾル、ペーマイトが挙げられる。この様に、本発明の触媒組成物は粉体状であってもよく、ペレット状であっても、スラリー状であってもよい。

【0044】

本発明は、前述の触媒組成物を含む触媒層を触媒支持体（構造体ともいう）上に形成した触媒にも関する。典型的な触媒は、触媒支持体表面上に、銅酸化物及びゼオライトを含む触媒組成物を用いて触媒層を形成した形態のものである。したがって該触媒層中において、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子は混合状態で存在し、粒子間および粒子と支持体の間は適当なバインダーで固定されている。触媒層の厚さは、概して10 ~ 1000 μmの範囲にある。使用する触媒支持体の形状に特に制限はなく、ガス流通時に発生する差圧が小さく、ガスとの接触面積が大きい形状が好ましい。好ましい形状には、ハニカム、コルゲート、発泡金属、シート、メッシュ、繊維、パイプ、フィルターが含まれる。支持体の材質に特に制限はなく、ホブカライト、コーゼライト、アルミナ、シリカ・アルミナ、炭素繊維、金属繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ステンレス等の金属が挙げられる。支持体の材質としては、耐腐食性及び耐熱性に優れたものが好ましい。

【0045】

以下、本発明の触媒の例示的な製造方法を説明する。まず、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子の混合物を形成する。前述の触媒組成物が粉体状である場合、この触媒組成物を該混合物として用いてもよい。該混合物に水と、場合によりバインダーとを加えて混練し、スラリーとする。前述の触媒組成物がスラリー状である場合、該触媒組成物を該スラリーとして後の工程に用いてもよい。なお、銅酸化物粒子及びゼオライト粒子を混合する工程とスラリー化する工程を逐次的に行っても、連続的に行っても、同時に行ってもよい。必要に応じ、マンガン酸化物及び/または貴金属を、混合工程及び/またはスラリー化工程において添加してもよい。このスラリーを触媒支持体に塗布し、乾燥する。塗布方法に特に制限はなく、ウォッシュコートやディッピングを含む公知の方法を用いることができる。必要に応じてこれら操作を繰り返して、触媒層の厚さを調整することができる。

【0046】

本発明は、前述の触媒を用いた排ガス浄化装置にも関する。本排ガス浄化装置は排ガス流路を有し、該流路中に、本発明の触媒が収容された第一の触媒領域、及び、貴金属担持触媒が収容された第二の触媒領域を備え、第一の触媒領域（前段）より第二の触媒領域（後段）が下流にある。該流路中に、さらに別の触媒領域を設置してもよい。第二の触媒領

10

20

30

40

50

域に收容される貴金属担持触媒として各種公知の触媒、たとえばアルミナに担持した白金触媒 (Pt/Al_2O_3 で表す。) を用いることができる。該貴金属担持触媒は、炭化水素の酸化能を有することが好ましい。後段に貴金属担持触媒を設置することにより、前段から流入する未反応の炭化水素及び/又はCOを酸化し、有害成分の排出を防ぐことができる。

【0047】

本発明の触媒が收容された領域よりも上流の流路中に、排ガス中の触媒毒成分を捕獲または分解するための吸着剤または分解触媒が收容された領域をさらに設けても良い。例えば有機窒素化合物とともに有機シリコンが含まれる排ガスの処理には、貴金属が担持されたアルミナ粒子とゼオライト粒子との1:99~70:30(重量比)の混合物を含む触媒を本発明の触媒よりも上流に設けることにより、本発明の触媒の寿命を著しく向上させることができる。

10

【0048】

本発明の触媒で処理できる有機窒素化合物には、アセトニトリル、アクリロニトリル等のニトリル;ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド;メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン;蛋白質;アミノ酸;エタノールアミン等のアルカノールアミン;ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、ピロリドン等の複素環式化合物;第四級アンモニウム化合物などのアンモニウム化合物;塗料成分や繊維成分としての用途を有するイミド化合物やウレタン化合物が挙げられる。なお、有機窒素化合物とは、分子中に少なくとも1つの窒素原子を含有する化合物をいう。

20

【0049】

有機窒素化合物及び/又はアンモニアを含有する排ガスは、これらの化合物の製造工程、これら化合物を原料や溶媒として使用する各種の工程、及びこれらの化合物が副生成物となる各種の工程で発生する。例えば、該排ガスは、コーヒー焙煎;排水処理;植物や動物の処理加工;食品加工;ニトリルを重合単位として有する合成繊維、合成ゴム、合成樹脂の製造;有機窒素化合物を溶媒または塗料成分として含む塗料を用いた塗布工程;ポリイミドやアクリル系塗料などの塗装工程(例えば電着工程)や焼付工程で発生する。いずれの排ガスにも、有機窒素化合物以外に有機溶剤やその他の有機化合物あるいは熱分解生成物が共存するのが通常である。例えばコーヒー焙煎から発生する排ガス中には、蛋白質やアミノ酸、これらの熱変性成分などの有機窒素化合物以外に、セルロース、ヘミセルロース、脂肪酸、カフェインなどの有機化合物が混在する。本発明の触媒は、これら有機窒素化合物及び/又はアンモニアに加えてその他の有機化合物成分を含有する排ガスの処理に用いることができる。

30

【0050】

本発明の触媒は、小さい空間速度(例えばSVが3,000 hr^{-1} ;SVは単位時間あたりの触媒体積に対する通過するガスの体積の比である)だけでなく、大きい空間速度(例えばSV=50,000~100,000 hr^{-1})でも、有機窒素化合物及び/又はアンモニアの高い分解率、並びに高N₂選択性を示すと共に、NO、NO₂、NH₃、HCN、含窒素中間体(例えばアミン、イミン、イミドなど)及びCO等の望ましくない副生成物の生成を低減することができる。なおハニカム状触媒の場合、SVは、そのハニカム体の空間部分を含む体積に対する1時間あたり通過する排ガスの体積比をいう。また押出成型品等の粒状触媒が充填された触媒層の場合、SVは、充填層の体積に対する1時間あたり通過する排ガスの体積比をいう。

40

【0051】

本発明の触媒で処理される排ガスには、排ガス中の有機成分を酸化してCO₂として除去するため、少なくとも酸化反応に必要な量の酸素が含まれることが好ましい。

【0052】

本発明の触媒を250以上、好ましくは300以上、より好ましくは300以上600以下、好ましくは500以下、より好ましくは450以下、さらに好ましく

50

は300 - 400 で、有機窒素化合物及び/又はアンモニアを窒素分として1 ~ 1000重量ppm含有する排ガスと接触させる場合、これら成分を効率的に分解するとともに、高いN₂選択率が得られる。

【実施例】

【0053】

以下、実施例に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明が以下の実施例に制限されるものではない。

【0054】

NH₄-モルデナイト(NH₄-SCM5)の調製

Na型モルデナイト(UOP社製SCM-5、SiO₂/Al₂O₃モル比10.7、平均粒径5.6μm)を600g、塩化アンモニウムを300g、及び脱イオン水2300gを混合し、80 で3時間攪拌した。次いで吸引ろ過し、1回あたり2リットルの水で2回洗浄後、回収した濾物を150 にて5時間乾燥器にて乾燥して、NH₄-モルデナイト(NH₄-SCM5)を得た。

10

[金属置換ゼオライトの調製]

Fe-モルデナイトの調製

42.7gの塩化第二鉄4水和物を1557gの脱イオン水に溶解し、さらに404gのNH₄-モルデナイト(前掲のNH₄-SCM5)を加えた。この液に、攪拌下でpHを計測しながら28%アンモニア水を加えてpH8.0とし、攪拌を続けた後、吸引濾過した。濾別された固体を脱イオン水で洗浄した後、150 で5時間乾燥し、さらにマッフル炉中で空気下において500 で2時間焼成し、Fe-モルデナイトを得た。

20

【0055】

Cu-モルデナイトの調製

1.4gの硝酸銅3水和物を389gの脱イオン水に溶解し、28%アンモニア水を加えてpHを10.5~11に調製した。この液に101gのNH₄-モルデナイト(前掲のNH₄-SCM5)を加え攪拌した後、吸引濾過した。濾別された固体を脱イオン水で洗浄した後、150 で5時間乾燥し、さらにマッフル炉中で空気下において500 で2時間焼成し、Cu-モルデナイトを得た。

【0056】

Cu-ZSM5の調製

酢酸銅の4.0gを水500ccに溶解し、80 に保持して、これにNH₄-MFI-40(UOP社製ゼオライト、SiO₂/Al₂O₃モル比40)29gを加えて、3時間攪拌した。ろ過、洗浄を行う。回収したる物を150 で3時間乾燥した。回収した粉末を上記と同じ溶液、方法にて再度イオン交換を行った。2回のイオン交換の後、500 で4時間焼成し、Cu-ZSM5を調製した。

30

[触媒の製造]

<実施例>

触媒I

前述のNH₄-SCM5粉末25gとCuO粉末(ケミライト社製、平均粒径0.52μm)0.56gとを乳鉢で均一になるよう混合し、得られた混合物にバインダーとしてのアルミナゾル28g及び脱イオン水26gを加え、十分に混練して、スラリーを得た。このスラリーを用いてセラミックコルゲート状ハニカム支持体(ニチアス製、直径21×長さ50mm、セル数200セル/平方インチ)にウォッシュコートし、乾燥機で150 において2時間乾燥し、さらにマッフル炉で空気下500 において1時間焼成し、触媒Iを得た。

40

【0057】

触媒Iの

$$(CuOの重量) / (CuOの重量 + ゼオライトの重量) \times 100 (\%)$$

で表されるCuOの割合(以下、特に断らない限り、各成分の割合は(CuOの重量+ゼオライトの重量)の和に対する割合として表記する)は、2.2wt%であった。

50

【 0 0 5 8 】

触媒II及びIII

CuOの割合が6.9wt% (触媒II) 及び12.3wt% (触媒III) となるよう前掲のNH₄-SCM5粉末及びCuO粉末の量を選択した点を除き、触媒Iと同様にして触媒II及びIIIを製造した。

【 0 0 5 9 】

触媒IV

NH₄-SCM5に代えて25.2gのFe-モルデナイト粉末(平均粒径4.2μm)を用い、CuO粉末の量を0.52gとした点を除き、触媒Iと同様にして触媒IVを製造した。触媒IVにおけるCuOの割合は、2.2wt%であった。

10

【 0 0 6 0 】

触媒V

CuO粉末に代えて0.19gのホブカライト粉末を用い、Fe-モルデナイトの量を25.5gにした点を除き、触媒IVと同様にして触媒Vを製造した。触媒VにおけるCuOの割合は0.2wt%であった。なお使用したホブカライトはズードケミー社製であり、その組成は以下の通りであり、平均粒径は7.3μmであった。

【 0 0 6 1 】

MnO₂: 72.6wt%; CuO: 21.1wt%; K₂O: 3.7wt%.

触媒VI

ホブカライト粉末の量を0.56gとし、25.5gのFe-モルデナイトに代えて25.2gのCu-モルデナイトを使用した点を除き、触媒Vと同様にして触媒VIを製造した。触媒VIにおけるCuOの割合は0.5wt%であった。

20

【 0 0 6 2 】

触媒VII

CuOの割合が0.8wt%となるようCu-ゼオライト及びホブカライトの量を選択した点を除き、触媒Vと同様にして触媒VIIを製造した。

【 0 0 6 3 】

触媒VIII

前掲のNH₄-SCM5を487g、CuO粉末を10.5g、Pt担持SiO₂粉末(Pt担持量: 0.04wt%)を17.5g、アルミナゾルを525g、及び脱イオン水を460g用いてスラリーを作成した。このスラリーを用い、触媒Iと同様にして触媒VIIIを製造した。

30

【 0 0 6 4 】

触媒IX

NH₄-SCM5に代えてH-ZSM5(UOP社製、H-MFI40、SiO₂/Al₂O₃モル比40(H-ZSM5と同等品); 平均粒径2.8μm)を、アルミナゾルに代えてシリカゾルを用い、触媒におけるCuOの割合が6.0wt%となるよう、H-ZSM5及びCuOの重量を選択した点を除き、触媒Iと同様にして触媒IXを製造した。

【 0 0 6 5 】

触媒X

CuOの割合が6.3wt%、酸化マンガンの割合が0.7wt%となるようCuO粉末、酸化マンガン粉末(カラス社製)および前述のNH₄-SCM5の量を選択し、触媒Vと同様にして触媒Xを製造した。

40

【 0 0 6 6 】

触媒XI

CuOの割合が1.7wt%となるよう前述のFe-ゼオライト、前述のホブカライトの量を選択し、バインダーとしてアルミナゾルに代えて32gのシリカゾルを使用した点を除き、触媒Vと同様にして触媒XIを製造した。

【 0 0 6 7 】

触媒XII

50

前掲の $\text{NH}_4\text{-SCM5}$ を105g、CuO粉末を14.0g、Pt担持 TiO_2 粉末(Pt担持量:0.04wt%)を35g、アルミナゾル105g、脱イオン水240gを用いてスラリーを作成した。このスラリーを用い、触媒Iと同様にして触媒XIIを製造した

触媒XIII

CuOの割合が24wt%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が18のH型モルデナイト(UOP社製、LZM8)が76wt%の割合で、CuO粉末とプロトン型ゼオライトの量を選択した以外は触媒Iと同様にして、触媒XIIIを製造した。

【0068】

触媒XIV

CuOの割合が13wt%、触媒XIIIで用いたと同じのH型モルデナイト(UOP社製、LZM8)が87wt%の割合で、CuO粉末とプロトン型ゼオライトの量を選択した以外は触媒Iと同様にして、触媒XIVを製造した。

【0069】

触媒XV

CuO粉末と前掲のH型モルデナイト(UOP社製、LZM8)を触媒XIVと同様の割合で用い、これにPt担持の TiO_2 粉末(Pt担持量:0.04wt%)を更に添加した以外は触媒XIVと同様にして、触媒XVを製造した。

【0070】

触媒XVI

Pt担持 TiO_2 粉末の代わりに、Pt担持の SiO_2 粉末(Pt担持量:0.04wt%)を用いた以外は触媒XVと同様にして、触媒XVIを製造した。

【0071】

触媒XVII

CuO粉末と前掲のH型モルデナイト(UOP社製、LZM8)を同様の割合で用い、これにPd担持の Al_2O_3 粉末(Pd担持量:0.04wt%)を更に添加した以外は触媒XVと同様にして、触媒XVIIを製造した。

【0072】

触媒XVIII

触媒XVのH型モルデナイトの代わりに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比25の型ゼオライト(UOP社製、ゼオライト)を用いた以外は触媒XVと同様にして、触媒XVIIIを製造した。

【0073】

触媒XIX

触媒XVのH型モルデナイトの代わりに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比30のMFI型ゼオライト(ゼオリスト社製、CBV-3020)を用いた以外は触媒XVと同様にして、触媒XIXを製造した。

【0074】

触媒XX

触媒XVのH型モルデナイトの代わりに、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比50のMFI型ゼオライト(ゼオリスト社製、CBV-5524)を用いた以外は触媒XVと同様にして、触媒XXを製造した。

【0075】

触媒I-XXについて、組成を以下の表1に示す。各成分の割合は、CuO及びゼオライトの重量の和に対するwt%として表記する。

【0076】

10

20

30

40

【表 1】

表1 触媒組成(実施例)

触媒	CuOの重量	ゼオライトの種類(上段) 及び重量(下段)	ゼオライトの SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比(モ ル)	CuO及びゼオライト以外の 活性成分の種類(上段) 及び重量(下段)
I	2.2	H-モルデナイト 97.8	10.7	—
II	6.9	H-モルデナイト 93.1	10.7	—
III	12.3	H-モルデナイト 87.7	10.7	—
IV	2.2	Fe-モルデナイト 97.8	10.7	—
V	0.2	Fe-モルデナイト 99.8	10.7	MnO ₂ 0.5
VI	0.5	Cu-モルデナイト 99.5	10.7	MnO ₂ 1.6
VII	0.8	Fe-モルデナイト 99.2	10.7	MnO ₂ 2.7
VIII	2.2	H-モルデナイト 97.8	10.7	Pt/SiO ₂ 0.01
IX	6.0	H-ZSM5 94.0	40.0	—
X	6.3	H-モルデナイト 93.7	10.7	MnO ₂ 0.7
XI	1.7	Fe-モルデナイト 98.3	10.7	MnO ₂ 6.0
XII	11.7	H-モルデナイト 88.3	10.7	Pt/TiO ₂ 0.014
XIII	24.0	H-モルデナイト 76.0	18	—
XIV	13.0	H-モルデナイト 87.0	18	—
XV	13.0	H-モルデナイト 87.0	18	Pt/TiO ₂ 0.014
XVI	13.0	H-モルデナイト 87.0	18	Pt/SiO ₂ 0.014
XVII	13.0	H-モルデナイト 87.0	18	Pd/Al ₂ O ₃ 0.014
XVIII	13.0	H-βゼオライト 87.0	25	Pt/TiO ₂ 0.014
XIX	13.0	H-ZSM 87.0	30	Pt/TiO ₂ 0.014
XX	13.0	H-ZSM 87.0	50	Pt/TiO ₂ 0.014

* 各成分の重量は、CuO及びゼオライトの重量の和に対する割合(%)として表示した。

*触媒V-VII及びXIのMnO₂はホブカライトの成分として存在する。

【0077】

< 比較例 >

触媒 A

CuOを全てFe-モルデナイトで代替した点を除き、触媒IVと同様にして触媒Aを製造した。

【0078】

触媒 B

Fe-モルデナイトを全てホブカライトで代替した点を除き、触媒Vと同様にして触媒

10

20

30

40

50

Bを製造した。

【0079】

触媒C

市販の脱硝触媒（触媒化成社製）の粉碎品25.6g、ホプカライト2.1g、シリカゾル32gおよび水20gの混合スラリーを使用し、触媒Vと同様にして触媒Cを製造した。

【0080】

触媒D

MnO₂粉末を1.3g、NH₄-SCM5を25g、アルミナゾルを28g、および水26gでスラリーを作成し、触媒Iと同様にして触媒Dを製造した。

10

【0081】

触媒E

Fe-モルデナイトを全てCu-ZSM5で置き換えた点を除き、触媒Aと同様にして触媒Eを製造した。

【0082】

触媒F

Cu-モルデナイトに代えてPt担持アルミナ触媒を用いた点を除き、触媒Dと同様にして触媒Fを製造した。

【0083】

触媒G

触媒XVのH型モルデナイトの代わりに、SiO₂/Al₂O₃モル比240（東ソー製、HSZ-690HOA）のH型モルデナイトを用いた以外は触媒XVと同様にして、触媒Gを製造した。

20

【0084】

触媒H

触媒XVのH型モルデナイトの代わりに、SiO₂/Al₂O₃モル比18（東ソー社製、HSZ-642NAA）のNa型モルデナイトを用いた以外は触媒XVと同様にして、触媒Hを製造した。

【0085】

触媒I

硝酸銅20.0gと硝酸マグネシウム14.0gを脱イオン水100gに溶解した溶液に、H-ZSM5ゼオライト（UOP社製H-MFI40、SiO₂/Al₂O₃モル比40）粉末61gおよび型ゼオライト（ゼオリスト社製、CBV-3020、SiO₂/Al₂O₃モル比30）粉末22.6gを投入し、十分攪拌した後、乾燥機中にて120、10時間乾燥した。得られた粉末をメノウ乳鉢で更に粉碎し、得られた粉末を空気下、500で2時間焼成して、CuOとMgOを含有するゼオライト粉末を得た。得られた粉末21.6gとシリカバインダー25.9gを脱イオン水31gに投入し、スラリーを調製した。このスラリーを触媒Iの製造に使用したと同じコルゲート状ハニカムにウォッシュコートして、150で2時間乾燥した後、空気下で500、1時間焼成することにより触媒Iを得た。

30

40

得られたハニカム担持触媒（触媒I）1リットルあたりの組成は以下のとおりであった；CuO：6.3g；MgO：2.1g；ゼオライト80.4g（内訳：H-ZSM5：63.5g、型ゼオライト：16.9g）；CuO：ゼオライト（重量比）=7.3：92.7；MgO含有率（CuOとゼオライトの合計に対する重量%）：2.4%。

触媒A-Iの組成を以下の表2に示す。

【0086】

【表2】

表2 触媒組成 (比較例)

触媒	CuOの重量	ゼオライトの種類(上段)及び重量(下段)	ゼオライトのSiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比(モル)	CuO及びゼオライト以外の活性成分の種類(上段)及び重量(下段)
A	-	Fe-モルデナイト 100	10.7	-
B	100	-	-	MnO ₂ 346
C	100	-	-	WO _x , VO _x , MnO ₂
D	-	H-モルデナイト 100	10.7	MnO ₂ 5.2
E	-	Cu-ZSM5 100	40	-
F	-	-	-	Pt/Al ₂ O ₃
G	13	H-モルデナイト 87	240	Pt/TiO ₂
H	13	Na-モルデナイト 87	18	Pt/TiO ₂
I	7.3	H-ZSM5+βゼオライト 92.7	約35	MgO 2.4

* 触媒 A-C では、各成分の重量をCuO及びゼオライトの重量の和に対する割合(%)として表示した。

触媒D及びEでは、活性成分としてそれぞれCu-ZSM5及びPt/Al₂O₃のみを使用した。

*触媒B及びCのMnO₂はホプカライトの成分として存在する。

【0087】

[評価例1]

前述の各八ニカム型触媒にジメチルホルムアミドを含むガスを流通し、触媒活性を評価した。使用したガスの組成は以下の通りである。

【0088】

ジメチルホルムアミド(DMF)	3000ppm
O ₂	10mol%
水	1mol%
窒素	残部

SVは10000hr⁻¹とし、反応温度を300、350、400、及び450とした。

【0089】

詳細な測定条件は以下の通りである。まず、リアクターに触媒を充填し、N₂流通下で所定温度まで加熱した。ガスの各成分の流量を調整し、所定のガス組成としてから、測定を開始した。サンプリングは、リアクターの入口及び出口で行った。各種成分の定量は、それぞれ以下の方法を用いた。

【0090】

NO及びNO₂：化学発光法

CO：定電位電解法

NH₃、CO₂、及びN₂O：ガスクロマトグラフィー(TCD)

DMF、その他の生成物：ガスクロマトグラフィー(FID)

DMFの分解率、DMFのN₂への転化率及び各生成物の収率は、以下の式により求めた。なお特に断らない限り、分解率、残存率、収率、選択率はモル%で表記する。

【 0 0 9 1 】

【数 1】

$$\text{DMF分解率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{出口DMF濃度}}{\text{入口DMF濃度}}\right) \times 100$$

【 0 0 9 2 】

【数 2】

$$\text{DMF残存率 (\%)} = \frac{\text{出口DMF濃度}}{\text{入口DMF濃度}} \times 100$$

10

【 0 0 9 3 】

【数 3】

$$\text{CO収率 (\%)} = \frac{\text{出口CO濃度}}{\text{入口DMF濃度} \times 3} \times 100$$

20

【 0 0 9 4 】

【数 4】

$$\text{CO}_2\text{収率 (\%)} = \frac{\text{出口CO}_2\text{濃度}}{\text{入口DMF濃度} \times 3} \times 100$$

【 0 0 9 5 】

【数 5】

$$\text{NH}_3\text{収率 (\%)} = \frac{\text{出口NH}_3\text{濃度}}{\text{入口DMF濃度}} \times 100$$

30

【 0 0 9 6 】

【数 6】

$$\text{NO収率 (\%)} = \frac{\text{出口NO濃度}}{\text{入口DMF濃度}} \times 100$$

40

【 0 0 9 7 】

【数 7】

$$\text{NO}_2\text{収率 (\%)} = \frac{\text{出口NO}_2\text{濃度}}{\text{入口DMF濃度}} \times 100$$

【 0 0 9 8 】

50

【数 8】

$$\text{NO}_x \text{ 収率 } (\%) = \text{NO 収率} + \text{NO}_2 \text{ 収率}$$

【0099】

【数 9】

$$\text{N}_2\text{O 収率 } (\%) = \frac{\text{出口N}_2\text{O濃度} \times 2}{\text{入口DMF濃度}} \times 100$$

10

【0100】

リアクター通過後のガス中に含まれる NH_3 、 NO_x 、 N_2O 以外の窒素有機化合物（「その他のN含有成分」と表記する）の生成量は、以下の方法で算出した。まず、触媒出口にさらに Pt 触媒を設置し、本発明の触媒通過後のガス中に残存する DMF、生成した NH_3 、及び「その他のN含有成分」を N_2 、 NO_x 及び N_2O に転化させた。この Pt 触媒通過後のガスを前述の方法で分析し、 NO_x 収率及び N_2O 収率を求めた。以下、この収率を NO_x 収率 (Pt) 及び N_2O 収率 (Pt) と表記する。 NO_x 収率 (Pt) 及び N_2O 収率 (Pt) には、本発明の触媒により生成した NO_x 及び N_2O に加え、Pt 触媒により DMF、 NH_3 、及び「その他のN含有成分」から生じた NO_x 及び N_2O が寄与する。

20

【0101】

【数 10】

$$\begin{aligned} & \text{NO}_x \text{ 収率 (Pt)} + \text{N}_2\text{O 収率 (Pt)} (\%) \\ & = (\text{NO}_x \text{ 収率} + \text{N}_2\text{O 収率}) + (\text{Pt触媒で生成したNO}_x \text{ 収率} + \text{Pt触媒で生成したN}_2\text{O 収率}) \end{aligned}$$

【0102】

なお、Pt 触媒により、DMF、 NH_3 、及び「その他のN含有成分」の窒素の 80% が NO_x 及び N_2O に転化し、20% が N_2 に転化したと仮定した。

30

【0103】

【数 11】

$$\begin{aligned} & \text{Pt触媒で生成したNO}_x \text{ 収率} + \text{Pt触媒で生成したN}_2\text{O 収率 } (\%) \\ & = (\text{DMF 残存率} + \text{NH}_3 \text{ 収率} + \text{その他のN含有成分収率}) \times 0.8 \end{aligned}$$

【0104】

上の二つの式より、その他のN含有成分収率を以下の式で算出した。

【0105】

【数 12】

$$\begin{aligned} & \text{その他のN含有成分収率 } (\%) \\ & = \{(\text{NO}_x \text{ 収率 (Pt)} + \text{N}_2\text{O 収率 (Pt)}) - (\text{NO}_x \text{ 収率} + \text{N}_2\text{O 収率})\} / 0.8 - (\text{DMF 残存率} + \text{NH}_3 \text{ 収率}) \end{aligned}$$

【0106】

N_2 収率は、以下の式で求めた。

【0107】

40

【数 1 3】

$$\text{N}_2\text{収率 (\%)} = 100 - (\text{NO}_x\text{収率} + \text{N}_2\text{O収率} + \text{NH}_3\text{収率} + \text{DMF残存率} + \text{その他のN含有成分収率})$$

【 0 1 0 8 】

評価結果を以下の表 3 及び 4 に示す。また本発明の触媒 I、II、VII および VIII、並びに比較例の触媒 A および F について、反応温度 300 ~ 450 での N₂ 収率を図 1 に示す。

【 0 1 0 9 】

【表 3】

表3 DMF含有ガスに対する触媒反応における窒素系生成物の収率
(反応温度350°Cの場合)

触媒	収率(%)				
	N ₂	NO _x	N ₂ O	NH ₃	その他 N含有成分
I	98.3	0.7	0.7	0.3	0.0
II	96.8	0.5	2.7	0.0	0.0
III	94.9	0.7	4.4	0.0	0.0
IV	99.2	0.0	0.0	0.3	0.5
V	84.9	1.0	4.4	9.3	0.4
VI	89.0	0.2	10.8	0.0	0.0
VII	94.4	0.0	5.6	0.0	0.0
VIII	79.6	11.6	8.7	0.1	0.0
IX	97.7	0.6	1.6	0.1	0.0
X	93.0	1.8	5.2	0.0	0.0
XI	91.4	2.2	6.4	0.0	0.0
XII	94.9	0.1	5.0	0.0	0.0
XIII	94.9	0.7	4.4	0.0	0.0
XIV	95.3	0.2	4.5	0.0	0.0
XV	94.7	0.2	5.1	0.0	0.0
XVI	91.8	0.7	7.5	0.0	0.0
XVII	81.5	15.4	3.1	0.0	0.0
XVIII	92.4	0.1	7.1	0.0	0.4
XIX	95.4	0.5	4.1	0.0	0.0
XX	94.2	1.0	4.8	0.0	0.0
A	31.7	0.4	0.0	32.8	35.1
B	58.3	15.1	26.6	0.0	0.0
C	79.4	3.5	9.8	7.3	0.0
D	78.1	10.4	11.5	0.0	0.0
E	49.7	2.4	1.3	10.6	34.8
F	28.0	39.0	33.0	0.0	0.0
G	69.1	22.8	8.1	0.0	0.0
H	63.1	29.0	7.9	0.0	0.0
I	74.3	3.9	3.2	13.5	4.1

注1;触媒A-HのDMF分解率は100%

注2;触媒IのDMF分解率は99%

【表4】

表4 DMF含有ガスに対する触媒反応における窒素系生成物の収率
(反応温度400°Cの場合)

触媒	収率(%)				
	N ₂	NO _x	N ₂ O	NH ₃	その他 N含有成分
I	98.5	0.4	1.1	0.0	0.0
II	93.7	1.3	5.0	0.0	0.0
III	88.6	3.9	7.5	0.0	0.0
IV	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
V	99.8	0.1	0.0	0.1	0.0
VI	90.4	0.4	9.2	0.0	0.0
VII	96.7	1.3	2.0	0.0	0.0
VIII	88.7	0.4	1.9	0.0	0.0
IX	96.0	0.8	3.2	0.0	0.0
X	93.3	0.3	6.4	0.0	0.0
XI	93.7	3.3	3.0	0.0	0.0
XII	90.9	1.6	7.5	0.0	0.0
XIII	88.6	3.9	7.5	0.0	0.0
XIV	90.5	2.0	7.5	0.0	0.0
XV	89.6	2.6	7.8	0.0	0.0
XVI	88.9	3.0	8.1	0.0	0.0
XVII	78.4	19.4	2.2	0.0	0.0
XVIII	88.8	1.2	10.0	0.0	0.0
XIX	94.7	1.4	3.9	0.0	0.0
XX	91.0	4.2	4.8	0.0	0.0
A	63.1	0.2	0.0	36.7	0.0
B	44.4	26.5	29.1	0.0	0.0
C	72.3	10.8	12.7	0.3	3.9
D	66.1	22.9	11.0	0.0	0.0
E	99.2	0.7	0.0	0.1	0.0
F	26.0	55.0	19.0	0.0	0.0
G	62.2	29.5	8.3	0.0	0.0
H	58.8	33.7	7.5	0.0	0.0
I	95.5	1.3	2.7	0.0	0.5

注1; いずれの触媒もDMF分解率は100%

【0111】

表3、表4および図1に示すように、酸化銅とゼオライトを含む本発明の触媒は、350～450において、DMFをほぼ100%分解するとともに、NH₃、NO_x、N₂O、その他N含有成分およびCOの生成が抑制され、N₂への転化率が極めて高い触媒であることがわかる。例えば、触媒I-IV、VII、IX-XIでは、N₂への転化率は90%以上である。

【0112】

これに比べて、酸化銅を含まずゼオライトのみの触媒(触媒A及びD)は、350に

10

20

30

40

50

において NH_3 または N 含有成分が多量に生成し、 N_2 選択性が極めて低い。ゼオライトを含まない酸化銅系触媒（触媒 B および C）および貴金属系触媒（触媒 F）は、 NO_x 及び / または N_2O 選択率が高く、 N_2 選択性が低い。また MgO を含有する比較例の触媒 I は、350 において NH_3 を多量に生成し、 N_2 収率性が低い。

【0113】

従って、本発明の触媒は、窒素系排ガスの処理において優れた性能を示すといえる。

【0114】

次に、銅酸化物及びゼオライトを混合した本発明の触媒（触媒 IX）の評価結果と、Cu でイオン交換された比較例の触媒（触媒 E）の評価結果を比較した（表 5 及び図 2）。

【0115】

【表 5】

表5 DMF 含有ガスに対する触媒性能の評価結果

CuO + H-ゼオライト(触媒 IX)及び Cu 置換ゼオライト(触媒 E)の対比

触媒	反応温度 °C	DMF 分解率 (%)	収率(%)					
			N_2	NH_3	NO_x	N_2O	その他 N 含有 成分	CO
X2 IX	300	100	76.2	14.6	0.5	0.2	8.5	6.8
	350	100	97.7	0.1	0.6	1.6	0	2.5
	400	100	96.0	0.0	0.8	3.2	0	0
	450	100	95.8	0.0	0.7	3.5	0	0
X1 E	300	79	37.2	8.2	1.4	0	39.9	14.4
	350	98.8	49.7	10.6	2.4	1.3	34.8	28.1
	400	100	99.2	0.1	0.7	0	0	0
	450	100	99.2	0.0	0.2	0	0	0

【0116】

まず、銅酸化物及びゼオライトを混合した本発明の触媒（触媒 IX）の 300 における DMF 分解率が 100% であるのに対し、Cu でイオン交換したゼオライトである Cu-ZSM5（触媒 E）は 79% であり、本発明の触媒の方が高活性であることがわかる。さらに、本発明の触媒 IX の 300 - 350 における N_2 選択率が 76 - 98% であるのに対し、比較例の触媒 E では 32 - 47% であり、本発明の触媒の方が選択性も優れていることがわかる。DMF の炭化水素成分に起因する CO の選択率に関しても、本発明の触媒 IX は 300 ~ 350 で約 2 ~ 7% であるのに対し、比較例の触媒 E では、18 ~ 28% であった。この結果から、本発明の触媒を用いると CO の発生も抑制できることがわかる。

【0117】

以上より明らかのように、本発明の触媒は、有機窒素化合物の分解率がほぼ 100% という条件であっても NO_x 、 N_2O 、CO の生成量が極めて低く、高選択率で N_2 へ転化することができる。

[評価例 2]

前述の触媒にアンモニアを含むガスを流通し、触媒活性を評価した。使用したガスの組成は以下の通りである。

【0118】

アンモニア	5000 ppm
O_2	10 mol %
水	2 mol %
窒素	残部

測定条件は、評価例 1 と同様であった。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 9 】

触媒II、XI及びXIIの評価結果を以下の表6及び図3に示す。

【 0 1 2 0 】

【表6】

表6 NH₃含有ガスに対する触媒性能の評価結果

触媒	温度 °C	NH ₃ の分解率 (%)	収率(%)		
			N ₂	NO _x	N ₂ O
B11 II	350	99.7	98.3	0.0	1.4
	400	99.9	99.9	0.0	0.0
XI	350	99.3	82.0	0.0	17.3
	400	99.9	93.6	0.0	6.3
A4 XII	350	100	98.6	0.1	1.3
	400	100	99.2	0.0	0.8

10

【 0 1 2 1 】

表6及び表3に示されるように、本発明の触媒はアンモニアを極めて高い選択率でN₂へ転化することが明らかである。

ゼオライトの種類を変えた触媒組成のDMF分解性を比較した結果を表7に示す。

【 0 1 2 2 】

20

【表 7】

DMF 含有ガスに対する触媒性能の評価結果

触媒	ゼオライト種類 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 比	反応 温度 °C	DMF 分解率 (%)	収率(%)					
				N ₂	NH ₃	NO _x	N ₂ O	その他 N含有 成分	CO
XII	H-モルデナイト 10.7	300	100	97.1	1.5	0	1.4	0	0
		350	100	94.9	0	0.1	5	0	0
		400	100	90.9	0	1.6	7.5	0	0
		450	100	84.2	0	6.1	9.7	0	0
XV	H-モルデナイト 18	300	100	97.5	0.1	0	1.8	0.6	0.6
		350	100	94.7	0	0.2	5.1	0	0.1
		400	100	89.6	0	2.6	7.8	0	0
		450	100	84.2	0	5.8	10	0	0
XVIII	β 25	300	100	84.87	0.5	0.1	4.1	0.5	0.7
		350	100	92.4	0	0.1	7.1	0.4	0
		400	100	88.8	0	1.2	10	0	0
		450	100	83	0	7.8	9.2	0	0
XIX	H-ZSM 30	300	100	95.9	0	0.1	4	0	0.1
		350	100	95.4	0	0.5	4.1	0	0
		400	100	94.7	0	1.4	3.9	0	0
		450	100	93.5	0	3.4	3.1	0	0
XX	H-ZSM 50	300	100	94.4	0	0.8	4.8	0	0.1
		350	100	94.2	0	1	4.8	0	0
		400	100	91	0	4.2	4.8	0	0
		450	100	82.6	0	12.6	4.8	0	0
G	H-モルデナイト 240	300	100	76.9	0	16.1	7	0	6.8
		350	100	69.1	0	22.8	8.1	0	2.6
		400	100	62.2	0	29.5	8.3	0	1
		450	100	53.2	0	39.3	7.5	0	0.3
H	Na-モルデナイト 18	300	100	71.8	0	21	7.2	0	1.6
		350	100	63.1	0	29	7.9	0	0.3
		400	100	58.8	0	33.7	7.5	0	0.1
		450	100	52.6	0	41.3	6.1	0	0.1

【 0 1 2 3 】

H-モルデナイト(SiO₂/Al₂O₃モル比10.7)を使用した触媒XIIは、300~450度においてDMFを100%分解して、これを84.2~97.1% N₂に転化するのに対し、Na-モルデナイト(SiO₂/Al₂O₃モル比10.7)を使用した触媒Hは、DMFを100%分解するが、N₂への転化率は52.6~71.8%であり、一方NO_xとN₂Oの収率が増加する。

【 0 1 2 4 】

またSiO₂/Al₂O₃モル比240のH-モルデナイトを使用した触媒Gも、触媒Hと同様、N₂への転化率は低い。

【 0 1 2 5 】

一方型ゼオライトを使用した触媒XVIII、H-ZSMを使用した触媒XIXおよび触媒XXは、N₂への転化率が高く、有機窒素化合物を100%分解するとともに、NH₃、NO_x、N₂O、COなどの副生成物をほとんど生成することなく、N₂へ高率で転化する性能を発揮することが示されている。

[評価例 3] 加速耐久試験

触媒XIVと触媒XVについて、以下の評価を行った；

流通したガス組成；

ジメチルホルムアミド(DMF)；	3000ppm
O ₂ ；	10mol%
水；	1mol%

10

20

30

40

50

SO₂ ; 2 ppm
 窒素 ; 残部

上記組成のガスをSV20000 hr⁻¹、温度350にて触媒に流通し、500時間運転した後の触媒について、評価例1の条件にて、DMFの分解試験を実施した。500時間後の触媒の活性試験結果は以下のとおりであった；

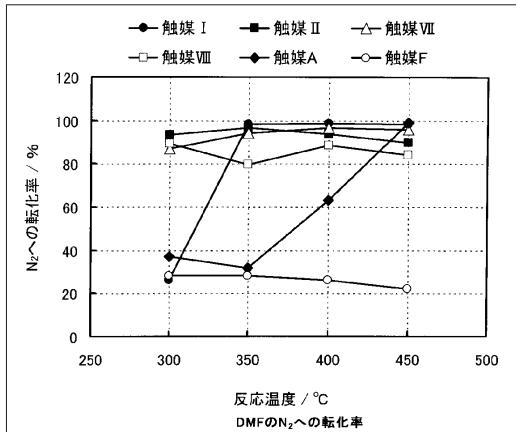
注；反応温度：上段；300、下段350

	DMF分解率 (%)	N ₂ 収率 (%)	CO収率 (%)
触媒XIV；	49.8	32.9	2.7
	100	90.7	14.6
触媒XV；	100	86.6	0.6
	100	90.5	2.7

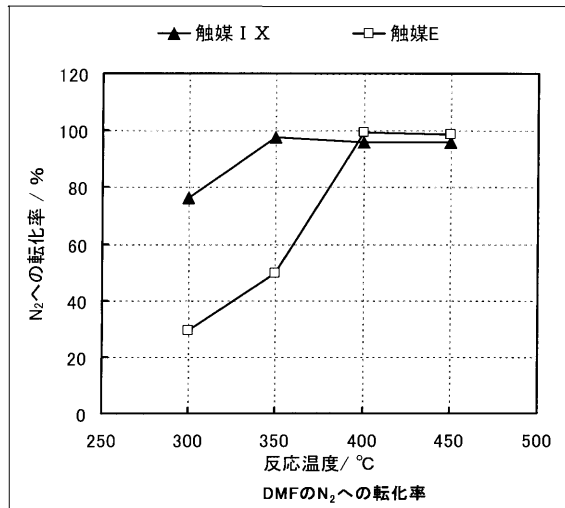
10

Ptを含む触媒XVはSO₂存在下でも活性の低下が少なく、有機窒素化合物の分解率が高く維持され、N₂収率の低下も少ないことが明らかである。Ptの存在により、特に300という比較的低い温度でのN₂収率向上やCO収率低減に効果的である。

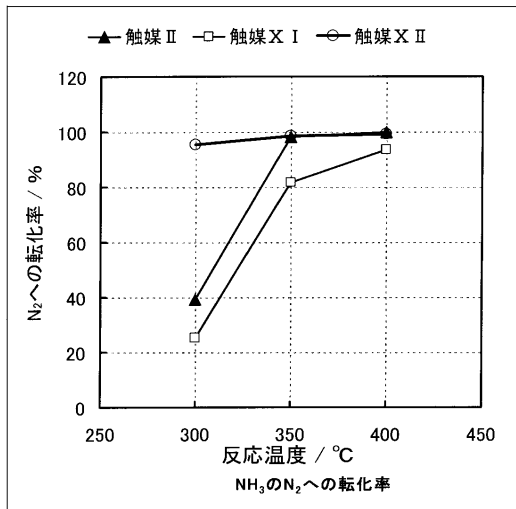
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/86 (2006.01) B 0 1 D 53/36 Z A B G
 B 0 1 D 53/36 E

(72)発明者 生駒 知央
 神奈川県平塚市四之宮7 - 1 4 - 1 日揮ユニバーサル株式会社 平塚事業所研究所内
 (72)発明者 櫻井 孝信
 神奈川県平塚市四之宮7 - 1 4 - 1 日揮ユニバーサル株式会社 平塚事業所研究所内
 (72)発明者 中野 美樹
 神奈川県平塚市四之宮7 - 1 4 - 1 日揮ユニバーサル株式会社 平塚事業所研究所内

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平09 - 299461 (JP, A)
 特許第3485350 (JP, B2)
 特開平08 - 332388 (JP, A)
 特開平05 - 146683 (JP, A)
 特開平07 - 328440 (JP, A)
 特開平08 - 309152 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 B01J 21/00 - 38/74
 B01D 53/86
 B01D 53/88