

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年10月1日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146913 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/46 (2006.01) F01N 3/08 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 29/68 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058742
- (22) 国際出願日: 2015年3月23日(23.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-060080 2014年3月24日(24.03.2014) JP
- (71) 出願人: 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉田 諭史 (YOSHIDA, Satoshi); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 日教谷 進 (HIKAZUDANI, Susumu); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式

会社内 Osaka (JP). 清水 香奈 (SHIMIZU, Kana); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 庄野 恵美 (SHONO, Emi); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 渡邊 彰, 外 (WATANABE, Akira et al.); 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋1丁目13番18号 イナバビル3階 キシモト特許事務所内 Osaka (JP).

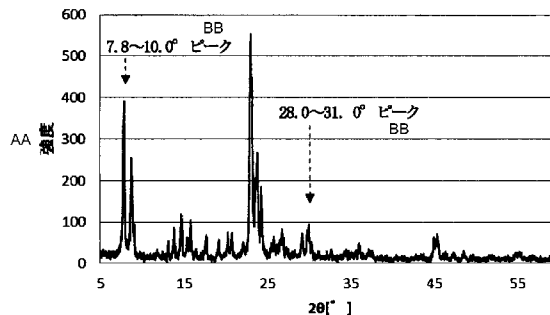
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: COMBUSTION EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND METHOD FOR PURIFYING COMBUSTION EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 燃焼排ガス浄化用触媒、および燃焼排ガスの浄化方法

[図1]



AA... INTENSITY
BB... PEAK

(57) Abstract: Provided are a combustion exhaust gas purifying catalyst and a method for purifying combustion exhaust gas which, when used, e.g., in the removal of nitrogen oxides in relatively low-temperature exhaust gases discharged from an internal combustion engine such as a marine diesel engine, improves the selectivity of an alcohol reducing agent in a denitration reaction in comparison with previous methods, thereby improving the denitration performance of the reducing agent even in amounts equivalent to those in previous methods so that exhaust gas treatment takes place with higher efficiency. This denitration catalyst is employed in a method for purifying combustion exhaust gas involving being brought into contact with a combustion exhaust gas to which alcohol has been added as a reducing agent so as to remove nitrogen oxides from the exhaust gas, and is characterized in that a catalyst metal is supported on a zeolite support, and in powder X-ray diffraction (XRD) measurements of the denitration catalyst, the ratio (relative peak intensity ratio) $r = I/J$, where I is the diffraction peak height at a diffraction angle (2θ) of 7.8-10.0°, and J is the diffraction peak height at a diffraction angle (2θ) of 28.0-31.0°, is in the range of 3.0-5.0.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/146913 A1



- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
 - 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

例えば船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される比較的低温域の排ガス中の窒素酸化物除去において、従来よりもアルコール還元剤の脱硝反応への選択率が向上するため、従来と同等の還元剤量でも脱硝性能が向上し、より高効率な排ガス処理が行なえる、燃焼排ガス浄化用触媒、および燃焼排ガスの浄化方法を提供する。還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスに接触させて、該排ガス中の窒素酸化物を除去する燃焼排ガスの浄化方法に用いられる脱硝触媒は、担体であるゼオライトに触媒金属が担持されたものであり、かつ前記脱硝触媒の粉末 X 線回折 (XRD) 測定において回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 (相対ピーク強度比) $r = I / J$ が、3.0 ~ 5.0 の範囲にあることを特徴としている。

明 細 書

発明の名称：

燃焼排ガス浄化用触媒、および燃焼排ガスの浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関などから排出される燃焼排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）を除去するための燃焼排ガス浄化用触媒、および燃焼排ガスの浄化方法に関するものである。

背景技術

[0002] 船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関の燃焼排ガス中の窒素酸化物を除去する場合、その方法として、アンモニア選択還元法が主流である。このアンモニア選択還元法は、バナジウムやチタニアを主成分とする脱硝触媒を触媒として用い、アンモニアを還元剤として用いる方法である。

[0003] しかしながら、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関では、自動車用ディーゼルエンジンの場合と異なり、内燃機関によりC重油等を燃焼させるため、C重油等には硫黄成分が含有されており、窒素酸化物（ NO_x ）と共に硫黄酸化物（ SO_x ）も燃焼排ガス中に生ずることになる。このような燃焼排ガスに対して、アンモニア選択還元法を用いて脱硝をする場合は、燃焼排ガス中において、硫黄酸化物とアンモニアが反応して硫酸アンモニウム〔（ NH_4 ） $_2\text{SO}_4$ 〕（硫安）が生じる。そして、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関では、過給機を通過した後の排ガス温度が約250℃程度の低温になるため、排ガス中の硫黄酸化物と還元剤であるアンモニアが反応した硫酸アンモニウム（硫安）が排気路に析出して、熱交換器の閉塞が生じるという問題があった。

[0004] 一方、アンモニア以外の還元剤による還元除去方法として、例えば下記の特許文献1には、ゼオライトに金属を担持させた触媒に、アルコールを還元剤として用いる方法が記載されている。

[0005] また、下記の特許文献2には、2系統に分岐した排ガス処理流路に脱硝触

媒層を配置し、1つの排ガス処理流路を閉鎖して排ガスの供給を停止し且つ他の排ガス処理流路では排ガス処理を続けながら、排ガスの供給を停止した排ガス処理流路の脱硝触媒層をその場で350～800℃で加熱処理することにより、低下した脱硝性能を回復させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-358454号公報

特許文献2：特開2006-220107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1に記載の脱硝触媒では、大量の還元剤が必要となるためコストの増大が避けられなかった。また、ゼオライトに金属を担持させた触媒にアルコールを接触させると、所期の脱硝反応以外に副反応も起こり、このような副反応による副生成物によって触媒表面にいわゆるコーク（カーボン）が析出し、経時的に脱硝性能が低下するという問題があった。

[0008] また、上記の特許文献2では、還元剤の量が多い場合には、時間の経過と共に触媒上に炭素類等が堆積して、脱硝性能が低下するという問題があった。

[0009] 本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される比較的低温域の排ガス中の窒素酸化物除去において、従来よりもアルコール還元剤の脱硝反応への選択率が向上するため、従来と同等の還元剤量でも脱硝性能が向上し、より高効率な排ガス処理が行なえる、燃焼排ガス浄化用触媒、および燃焼排ガスの浄化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の点に鑑み鋭意研究を重ねた結果、燃焼排ガス浄化用

触媒に用いるゼオライト担体として、X線回折（XRD）分析において、所定の相対ピーク強度比をもった物性を有するゼオライトを用いることで、従来よりも脱硝触媒の脱硝性能を向上させることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

- [0011] 上記の目的を達成するために、請求項1の発明は、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスに接触させて、該排ガス中の窒素酸化物を除去する燃焼排ガスの浄化方法に用いられる脱硝触媒であって、前記脱硝触媒が、担体であるゼオライトに触媒金属が担持されたものであり、かつ前記脱硝触媒の粉末X線回折（XRD）測定において回折角（ 2θ ） $=7.8\sim10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角（ 2θ ） $=28.0\sim31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比（相対ピーク強度比） $r=I/J$ が、 $3.0\sim5.0$ の範囲にあることを特徴としている。
- [0012] 請求項2の発明は、請求項1に記載の燃焼排ガス浄化用触媒であって、担体であるゼオライトが、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなるものであることを特徴としている。
- [0013] 請求項3の発明は、請求項1に記載の燃焼排ガス浄化用触媒であって、触媒金属が、コバルト（Co）であることを特徴としている。
- [0014] 請求項4の発明は、請求項2に記載の燃焼排ガス浄化用触媒であって、触媒金属が、コバルト（Co）であることを特徴としている。
- [0015] 請求項5の発明は、請求項1～4のうちのいずれか一項に記載の燃焼排ガス浄化用触媒であって、還元剤としてのアルコールが、メタノール、またはエタノールであることを特徴としている。
- [0016] 請求項6の発明は、燃焼排ガスの浄化方法であって、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなる担体に触媒金属が担持されかつ粉末X線回折（XRD）測定において回折角（ 2θ ） $=7.8\sim10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角（ 2θ ） $=28.0\sim31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比（相対ピーク強度比） $r=I/J$ が、 $3.0\sim5.0$ の範囲にある脱硝触媒に、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを接触さ

せることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴としている。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される比較的低温域の排ガス中の窒素酸化物除去において、従来よりもアルコール還元剤の脱硝反応への選択率が向上するため、従来と同等の還元剤量でも脱硝性能が向上し、より高効率な排ガス処理が行なえるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の実施例2で得られた脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)チャートである。

[図2]本発明の実施例5で得られた脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)チャートである。

[図3]比較例1で得られた脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)チャートである。

[図4]比較例2で得られた脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)チャートである。

[図5]本発明の実施例において触媒性能試験に用いられる脱硝率測定装置の一例を示すフロー図である。

[図6]MF1(ZSM-5)型ゼオライトにコバルト(Co)を担持させた脱硝触媒についての相対ピーク強度比 r と、脱硝率の関係を示すグラフである。

[図7]フェリエライト(FER)型ゼオライトにコバルト(Co)を担持させた脱硝触媒についての相対ピーク強度比 r と、脱硝率の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] つぎに、本発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0020] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒は、例えばディーゼルエンジン、油焚きボイラー、およびガスタービン等の内燃機関などから排出される燃焼排ガ

ス中の窒素酸化物（ NO_x ）を除去するために用いられる。

[0021] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒は、担体であるゼオライトに触媒金属が担持されたものであり、かつ前記脱硝触媒の粉末X線回折（XRD）測定において回折角（ 2θ ）＝ $7.8\sim 10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角（ 2θ ）＝ $28.0\sim 31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比（相対ピーク強度比） $r = I / J$ が、 $3.0\sim 5.0$ の範囲にあることを特徴としている。

[0022] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒において、ゼオライトは、脱硝性能が発揮できれば特に制限はないが、MOR型ゼオライトのように、酸強度が強い構造を有するゼオライトを用いると大量の還元剤が必要になり、また、 200°C 付近の低温領域でも脱硝性能を発揮させるためには β 型ゼオライトやY型ゼオライトのように酸強度が弱いゼオライトでは、還元剤が反応し難くなるため、MOR型よりも比較的酸強度が弱く、 β 型ゼオライトやY型ゼオライトよりも酸強度が強い構造を有するMFI型ゼオライト、またはFER型ゼオライトを用いることが好ましい。

[0023] また、本発明による燃焼排ガス浄化用触媒において、担体であるゼオライトは、予め窒素等の不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなるものであることが好ましい。

[0024] そして、例えばディーゼルエンジン等の内燃機関などから排出される燃焼排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）を除去するために、排ガスを、還元剤であるアルコールの存在下に、ゼオライトに所定の触媒金属を担持させてなる本発明の脱硝触媒と接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物が還元除去される。

[0025] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒において、脱硝触媒の粉末X線回折（XRD）測定において回折角（ 2θ ）＝ $7.8\sim 10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角（ 2θ ）＝ $28.0\sim 31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比（相対ピーク強度比） $r = I / J$ が大きい程、ゼオライトの酸点となる骨格内 AlOH が少なく、また、 $r = I / J$ が小さい程、骨格内 AlOH が多

い傾向にある。

[0026] 従って、脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)測定において回折角(2θ) $=7.8\sim 10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角(2θ) $=28.0\sim 31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比(相対ピーク強度比) $r=I/J$ が、 $3.0\sim 5.0$ の範囲にある本発明の脱硝触媒では、脱硝触媒表面上の酸点が適量となり、アルコール還元剤の選択率が向上し、脱硝率が向上するものと考えられる。

[0027] そして、 $r=I/J$ が、 $3.0\sim 5.0$ の範囲より小さな物性をもつ脱硝触媒は、触媒表面上の酸点が過多となり、アルコール還元剤の無駄な消費が多く、選択率が低いために、脱硝率が低下し、 $r=I/J$ が、 $3.0\sim 5.0$ の範囲より大きな物性をもつ脱硝触媒は、酸点が減少し、アルコール還元剤の選択率は良好となるが、反応性自体も低下するため、脱硝率が低下するものと考えられる。

[0028] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒において、ゼオライトに担持する触媒金属は、コバルト(Co)であることが好ましい。その前駆体化合物としては、無機酸塩(例えば硝酸塩、塩化物など)や有機酸塩(例えば酢酸塩など)を用いることができる。触媒金属の担持方法は、脱硝性能が発揮できればよく、イオン交換法や含浸担持法などが挙げられる。例えばイオン交換法は、コバルト(Co)の前駆体化合物を含む水溶液に、ゼオライトを懸濁させ、イオン交換により触媒金属が結合したゼオライトを水溶液から取り出して乾燥した後、焼成する方法がある。

[0029] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒において、還元剤としてのアルコールは、燃焼排ガスの還元処理時の温度において還元力を有するものであれば、特に制限されるものではないが、炭素数の少ないアルコールであるメタノール、エタノールを用いることが好ましい。

[0030] 本発明による燃焼排ガス浄化用触媒の形状は、粒状、ペレット状、ハニカム状、板状など、適用する反応器や、ガス流通条件により任意に選定することができる。

[0031] つぎに、本発明による燃焼排ガスの浄化方法は、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなる担体に触媒金属が担持されかつ粉末X線回折(XRD)測定において回折角(2θ) = 7.8~10.0°の回折ピーク高さIと、同回折角(2θ) = 28.0~31.0°の回折ピーク高さJとの比(相対ピーク強度比) $r = I/J$ が、3.0~5.0の範囲にある脱硝触媒に、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを、180~400°C、好ましくは200~300°Cの温度において接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴としている。

[0032] 本発明による燃焼排ガスの浄化方法において、燃焼排ガスに還元剤を、還元剤/排ガス中NO_xの濃度比は0.1~4、好ましくは1~4である割合で添加することが好ましい。ここで、還元剤/排ガス中NO_xの濃度比は、要求される脱硝率に依存し、例えば要求される脱硝率が30%以下であれば、還元剤/排ガス中NO_xの濃度比は0.1~1であっても達成可能となる。

[0033] 本発明の燃焼排ガスの浄化方法によれば、船舶用ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出される比較的低温域の排ガス中の窒素酸化物除去において、従来よりもアルコール還元剤の脱硝反応への選択率が向上するため、従来と同等の還元剤量でも脱硝性能が向上し、より高効率な排ガス処理が行うことができる。

実施例

[0034] つぎに、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

[0035] (実施例1)

(Co/MFIゼオライト触媒の調製)

本発明の燃焼排ガス浄化用脱硝触媒として、MFI(ZSM-5)型ゼオライトにコバルト(Co)を担持させた触媒を製造した。

[0036] まず、市販のMFI型ゼオライト(東ソー製、HSZ-830NHA)を、N₂雰囲気下で、650°Cで12時間焼成した。焼成後のゼオライト10gを、硝酸コバルト(キシダ化学株式会社製)0.1モル(M)の水溶液20

0 ml に入れて、温度 80℃で、12時間以上、浸漬攪拌し、イオン交換した。イオン交換後、濾過し、440 ml のイオン交換水で水洗した後、100℃で12時間乾燥することにより、コバルト (Co) イオン交換ゼオライトよりなる脱硝触媒を得た。

[0037] この脱硝触媒の Co 含有量を、蛍光 X 線分析 (XRF) 測定により求めたところ、Co 担持量は 0.5 重量%であった。

[0038] つぎに、この脱硝触媒の粉末 X 線回折 (XRD) 測定において、回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 (相対ピーク強度比) $r = I / J$ を測定したところ、 $r = 3.2$ であった。

[0039] 下記の表 1 に、使用した担体ゼオライトの種類、焼成条件、脱硝触媒の Co 含有量 (重量%)、および相対ピーク強度比 $r = I / J$ を示した。

[0040] (実施例 2 ~ 4)

上記実施例 1 の場合と同様にして、本発明の燃焼排ガス浄化用脱硝触媒を製造するが、上記実施例 1 の場合と異なる点は、実施例 2 では、市販の MF1 型ゼオライトの焼成条件を、700℃で12時間とし、実施例 3 では、市販の MF1 型ゼオライトの焼成条件を、700℃で24時間とし、実施例 4 では、市販の MF1 型ゼオライトの焼成条件を、700℃で36時間とした点にある。

[0041] そして、上記実施例 1 の場合と同様にして、実施例 2 ~ 4 の脱硝触媒の Co 含有量を求めるとともに、実施例 2 ~ 4 の脱硝触媒の粉末 X 線回折 (XRD) 測定 (商品名: MultiFlex 株式会社リガク社製) において、回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 (相対ピーク強度比) $r = I / J$ を測定し、得られた結果を、使用した担体ゼオライトの種類、および焼成条件と共に、下記の表 1 にあわせて示した。

[0042] なお、本発明の実施例 2 で得られた燃焼排ガス浄化用脱硝触媒の粉末 X 線回折 (XRD) チャートを示せば、図 1 の通りである。

[0043] (実施例5)

上記実施例2の場合と同様にして、本発明の燃焼排ガス浄化用脱硝触媒を製造するが、上記実施例2の場合と異なる点は、ゼオライトとして市販のフェリエライト(FER)型ゼオライト(商品名HSZ-720NHA、東ソー株式会社製)を用い、Co/FERゼオライトの脱硝触媒を製造して使用した点にある。

[0044] そして、上記実施例1の場合と同様にして、実施例5の脱硝触媒のCo含有量を求めるとともに、実施例5の脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)測定(商品名:UltimaIV 株式会社リガク社製)において、回折角(2θ) = $7.8 \sim 10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角(2θ) = $28.0 \sim 31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比(相対ピーク強度比) $r = I/J$ を測定し、得られた結果を、使用した担体ゼオライトの種類、および焼成条件と共に、下記の表1にあわせて示した。

[0045] また、本発明の実施例5で得られた燃焼排ガス浄化用脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)チャートを示せば、図2の通りである。

[0046] (比較例1)

比較のために、上記実施例1の場合と同様にして、燃焼排ガスの浄化用脱硝触媒を製造するが、上記実施例1の場合と異なる点は、市販のMF1型ゼオライトの焼成を行わず、未焼成のMF1型ゼオライトを使用した点にある。

[0047] そして、上記実施例1の場合と同様にして、比較例1の脱硝触媒のCo含有量を求めるとともに、比較例1の脱硝触媒の粉末X線回折(XRD)測定(商品名:MultiFlex 株式会社リガク社製)において、回折角(2θ) = $7.8 \sim 10.0^\circ$ の回折ピーク高さIと、同回折角(2θ) = $28.0 \sim 31.0^\circ$ の回折ピーク高さJとの比(相対ピーク強度比) $r = I/J$ を測定し、得られた結果を、使用した担体ゼオライトの種類、および焼成条件と共に、下記の表1にあわせて示した。

[0048] (比較例2)

比較のために、上記実施例5の場合と同様にして、燃焼排ガスの浄化用脱硝触媒を製造するが、上記実施例5の場合と異なる点は、市販のフェリエライト（FER）型ゼオライトの焼成を行わず、未焼成のFER型ゼオライトを使用した点にある。

[0049] そして、上記実施例1の場合と同様にして、比較例2の脱硝触媒のC_o含有量を求めるとともに、比較例2の脱硝触媒の粉末X線回折（XRD）測定（商品名：Ultima I V 株式会社リガク社製）において、回折角（ 2θ ）＝7.8～10.0°の回折ピーク高さIと、同回折角（ 2θ ）＝28.0～31.0°の回折ピーク高さJとの比（相対ピーク強度比） $r = I / J$ を測定し、得られた結果を、使用した担体ゼオライトの種類、および焼成条件と共に、下記の表1にあわせて示した。

[0050] なお、比較例1と比較例2で得られた燃焼排ガス浄化用脱硝触媒の粉末X線回折（XRD）チャートを示せば、図3と図4の通りである。

[0051] （比較例3と4）

比較のために、上記実施例1の場合と同様にして、燃焼排ガスの浄化用脱硝触媒を製造するが、上記実施例1の場合と異なる点は、比較例3では、市販のMF I型ゼオライトの焼成条件を、600℃で12時間とし、比較例4では、市販のMF I型ゼオライトの焼成条件を、800℃で12時間とした点にある。

[0052] そして、上記実施例1の場合と同様にして、比較例3と4の脱硝触媒のC_o含有量を求めるとともに、比較例3と4の脱硝触媒の粉末X線回折（XRD）測定（商品名：MultiFlex 株式会社リガク社製）において、回折角（ 2θ ）＝7.8～10.0°の回折ピーク高さIと、同回折角（ 2θ ）＝28.0～31.0°の回折ピーク高さJとの比（相対ピーク強度比） $r = I / J$ を測定し、得られた結果を、使用した担体ゼオライトの種類、および焼成条件と共に、下記の表1にあわせて示した。

[表1]

	担体ゼオライト	焼成条件	C _o 2O ₃ (重量%)	脱硝率 (%)	相対強度ピーク比 r
実施例 1	MF I	650°C、12時間	0.50	39	3.2
実施例 2	MF I	700°C、12時間	0.21	55	4.1
実施例 3	MF I	700°C、24時間	0.23	54	4.2
実施例 4	MF I	700°C、36時間	0.17	49	4.6
実施例 5	FER	700°C、12時間	0.11	66	3.7
比較例 1	MF I	未焼成	3.40	26	1.9
比較例 2	FER	未焼成	1.01	35	2.5
比較例 3	MF I	600°C、12時間	1.85	31	2.0
比較例 4	MF I	800°C、12時間	0.11	37	5.5

[0053] つぎに、本発明による実施例 1～5 および比較例 1～4 の脱硝触媒を用いて、燃焼排ガスの浄化方法に対応する脱硝触媒性能評価試験を実施した。図

5に脱硝触媒の性能評価試験装置のフロー図を示す。

- [0054] まず、上記のようにして得られたC o / M F I型ゼオライトよりなる触媒をプレス成形後に粉碎し、メッシュサイズ26から16に整粒して、ペレット触媒とした。これを、図5にフロー図を示す試験装置において、内径10.6mmのステンレス製反応管よりなる脱硝反応器(1)に充填した。
- [0055] 上記の脱硝触媒が充填された脱硝反応器(1)の上部から脱硝試験用のガスが導入され、脱硝反応器(1)の下部から排出された処理済のガスは、外部に排出されるとともに、一部についてはガス分析に供される。
- [0056] 脱硝反応器(1)に導入される試験用のガスは、空気、N₂ガス、およびNO/N₂ガスを混合することにより調製される。混合後のガスは、蒸発器(2)の上端部に導入される。この蒸発器(2)の上端寄り部分には、アルコール水溶液槽(4)から定量送液ポンプ(3)で汲み上げられた還元剤としてのアルコールの水溶液が供給される。蒸発器(2)ではヒーターの加熱によりアルコール水溶液を蒸発させて、蒸発器(2)の下部からNO/N₂混合ガスと共に脱硝反応器(1)へと供給される。脱硝反応器(1)において温度250℃の脱硝反応の処理後に脱硝反応器(1)から排出された脱硝処理済のガスは、外部に排出されるとともに、一部についてはガス分析に供される。
- [0057] NO濃度が1000ppmの試験用排ガスに対して、還元剤/排ガス中NO濃度比=2で、還元剤としてのメタノール(MeOH)を濃度2000ppmで用い、かつ下記の表2に示す試験条件で、評価試験を行った。

[表2]

試験条件	
ガス組成：NO	1000 ppmvd
窒素濃度	Balance
水蒸気濃度	5.0容量%
酸素濃度	14.0容量%
ガス流量	1 L/min
触媒量	2 g
空間速度	30,000 l/h
反応温度	250℃

[0058] なお、反応器出口のガス分析は、窒素酸化物（NO_x）計を用いて、出口NO_x濃度を測定した。NO_x計での測定値から、下記の数式（1）によって触媒のNO_x除去性能である脱硝率を算出した。

$$[0059] \quad \text{脱硝率 (\%)} = (\text{NO}_{x_{in}} - \text{NO}_{x_{out}}) / \text{NO}_{x_{in}} \times 100 \quad \dots (1)$$

得られた脱硝触媒性能の評価試験の結果を、上記の表1にあわせて示した。

[0060] また、各焼成条件での、粉末X線回折（XRD）相対ピーク強度比 r と、脱硝率の関係を図6と図7に示した。ここで、図6は、MFI（ZSM-5）型ゼオライトにコバルト（Co）を担持させた実施例1～実施例4の脱硝触媒、および比較例1、比較例3と比較例4の脱硝触媒についての相対ピーク強度比 r と、脱硝率の関係を示すものであり、図7は、フェリエライト（FER）型ゼオライトにコバルト（Co）を担持させた実施例5の脱硝触媒、および比較例2の脱硝触媒についての相対ピーク強度比 r と、脱硝率の関係を示すものである。

[0061] なお、上記表1、および図6と図7では、粉末X線回折（XRD）装置由来の測定誤差の影響を無視するため、変化の見られた $2\theta = 7.8 \sim 8.0^\circ$ のピーク強度を、サンプル間でほとんど変化の見られない $2\theta = 28.0^\circ$

° ~ 31.0° のピーク強度で割って算出した相対ピーク強度比 r (($2\theta = 7.8 \sim 8.0^\circ$ 付近のピーク強度 I) / ($2\theta = 28.0^\circ \sim 31.0^\circ$ のピーク強度 J)) を用いた。

[0062] 上記表 1、および図 6 と図 7 の結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 5 で得られた、粉末 X 線回折 (XRD) 測定において回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 $r = I / J$ が、3.0 ~ 5.0 の範囲にある脱硝触媒は、比較例 1 ~ 4 の脱硝触媒に比べて、優れた脱硝性能を有するものであることがわかる。

符号の説明

- [0063] 1 : 脱硝反応器
2 : 蒸発器
3 : 定量送液ポンプ
4 : アルコール水溶液槽

請求の範囲

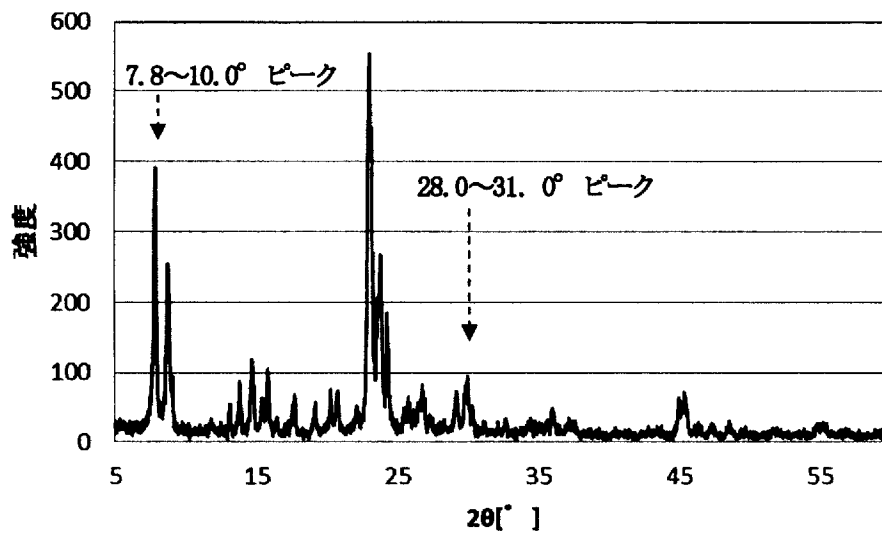
- [請求項1] 還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスに接触させて、該排ガス中の窒素酸化物を除去する燃焼排ガスの浄化方法に用いられる脱硝触媒であって、前記脱硝触媒が、担体であるゼオライトに触媒金属が担持されたものであり、かつ前記脱硝触媒の粉末X線回折測定において回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 $r = I / J$ が、3.0 ~ 5.0 の範囲にあることを特徴とする、燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 担体であるゼオライトが、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなるものであることを特徴とする、請求項1に記載の燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 触媒金属が、コバルト (Co) であることを特徴とする、請求項1に記載の燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 触媒金属が、コバルト (Co) であることを特徴とする、請求項2に記載の燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 還元剤としてのアルコールが、メタノール、またはエタノールであることを特徴とする、請求項1~4のうちのいずれか一項に記載の燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項6] 燃焼排ガスの浄化方法であって、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなる担体に触媒金属が担持されかつ粉末X線回折測定において回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 $r = I / J$ が、3.0 ~ 5.0 の範囲にある脱硝触媒に、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする、燃焼排ガスの浄化方法。

補正された請求の範囲

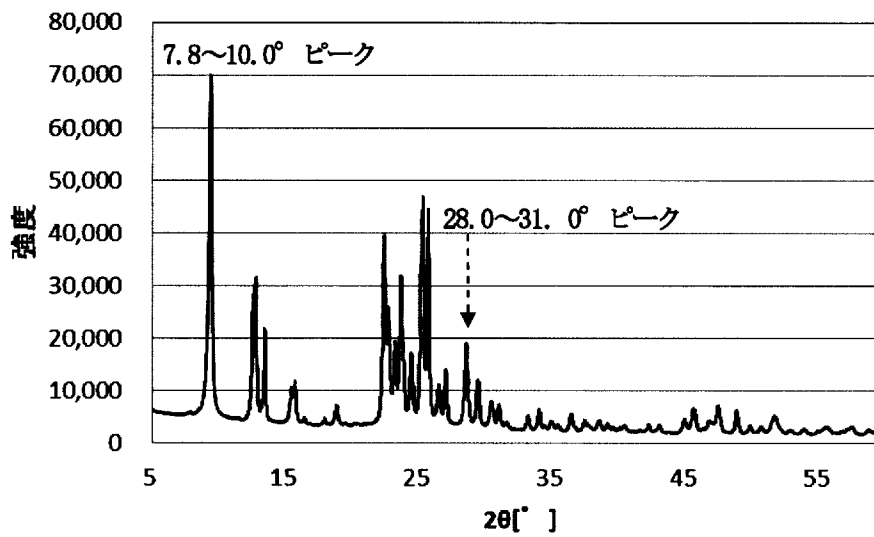
[2015年7月30日 (30.07.2015) 国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスに接触させて、該排ガス中の窒素酸化物を除去する燃焼排ガスの浄化方法に用いられる脱硝触媒であって、前記脱硝触媒が、担体であるゼオライトに触媒金属コバルト (Co) が担持されたものであり、かつ前記脱硝触媒の粉末X線回折測定において回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 $r = I / J$ が、3.0 ~ 5.0 の範囲にあることを特徴とする、燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 担体であるゼオライトが、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなるものであることを特徴とする、請求項1に記載の燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] (削除)
- [請求項4] (削除)
- [請求項5] 還元剤としてのアルコールが、メタノール、またはエタノールであることを特徴とする、請求項1~4のうちのいずれか一項に記載の燃焼排ガス浄化用触媒。
- [請求項6] (補正後) 燃焼排ガスの浄化方法であって、予め不活性ガス雰囲気下において焼成したゼオライトよりなる担体に触媒金属コバルト (Co) が担持されかつ粉末X線回折測定において回折角 (2θ) = 7.8 ~ 10.0° の回折ピーク高さ I と、同回折角 (2θ) = 28.0 ~ 31.0° の回折ピーク高さ J との比 $r = I / J$ が、3.0 ~ 5.0 の範囲にある脱硝触媒に、還元剤としてアルコールを添加した燃焼排ガスを接触させることにより、排ガス中の窒素酸化物を除去することを特徴とする、燃焼排ガスの浄化方法。

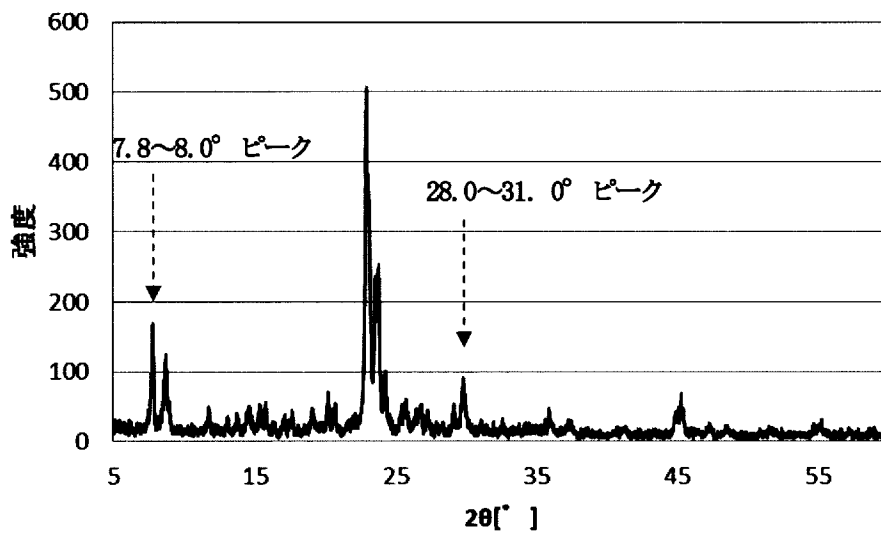
[図1]



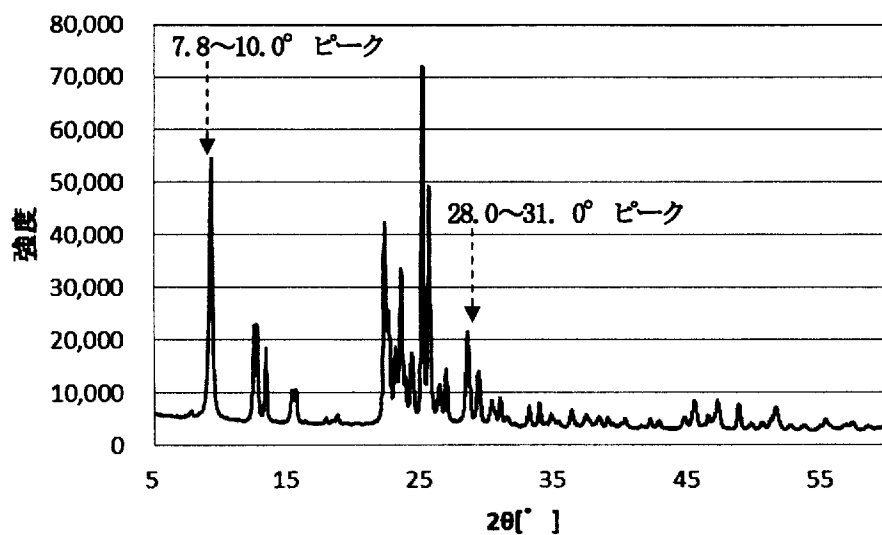
[図2]



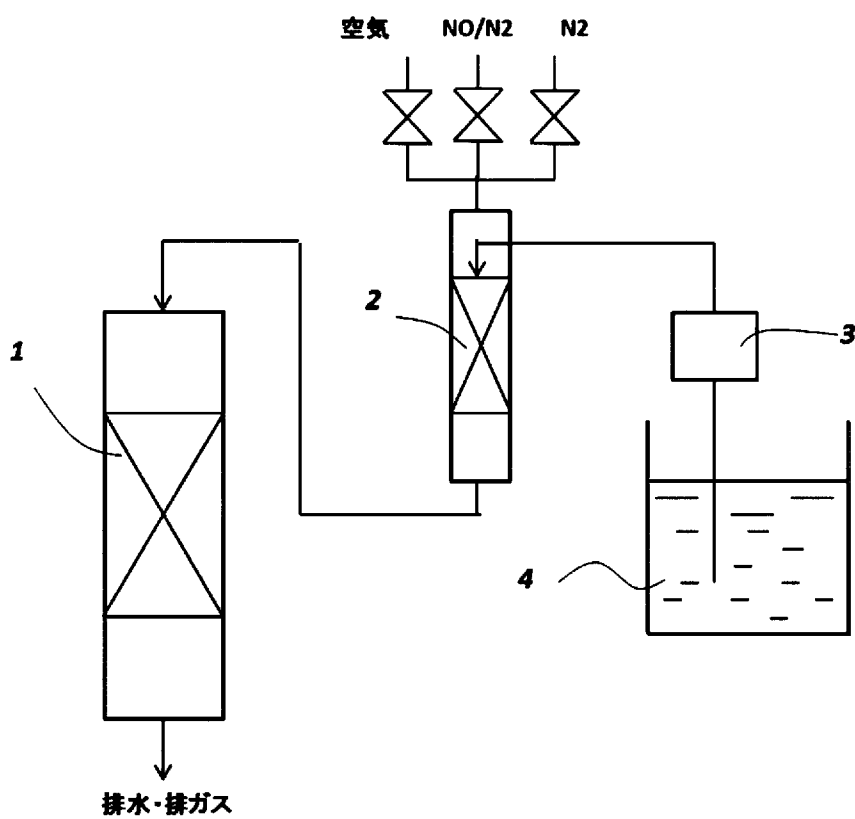
[図3]



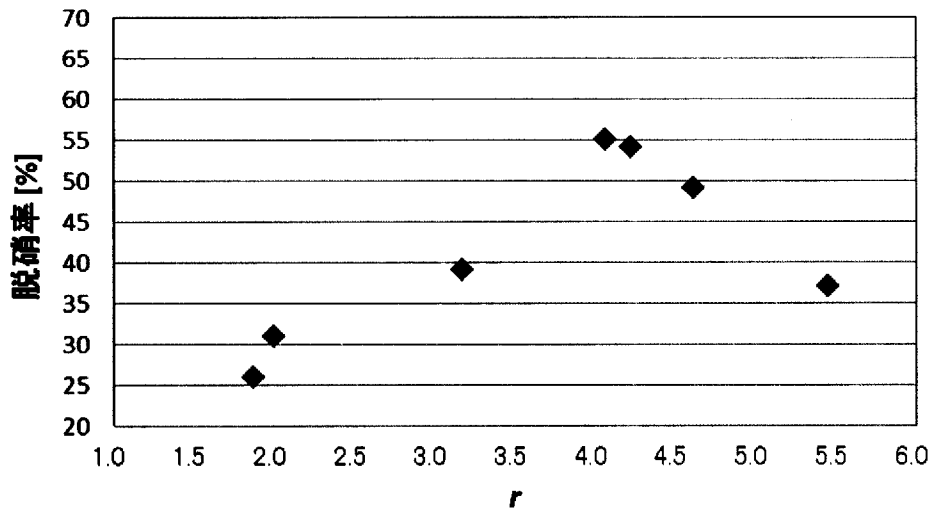
[図4]



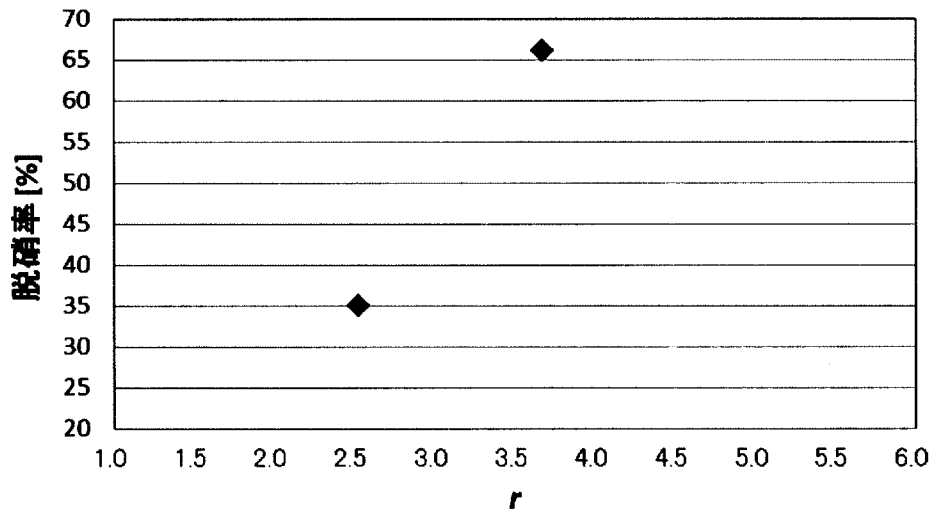
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/058742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J29/46(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J29/68(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J29/46, B01D53/86, B01J29/68, B01J37/08, F01N3/08, F01N3/10, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Ken OGURA et al., "Performance of Purification for Diesel Exhaust Gas over Cobalt Ion-exchanged ZSM-5 Catalyst", Catalyst, 1997.03, vol.39, no.2, page 205	1-6
A	JP 2013-226545 A (Hitachi Zosen Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims; examples & WO 2013/146729 A1	1-6
A	JP 10-33947 A (Meidensha Corp.), 10 February 1998 (10.02.1998), claims; paragraphs [0019] to [0043] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 02 June 2015 (02.06.15)	Date of mailing of the international search report 16 June 2015 (16.06.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058742

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-303820 A (Petroleum Energy Center), 21 November 1995 (21.11.1995), claims; paragraphs [0034], [0044]; table 4 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J29/46(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J29/68(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J29/46, B01D53/86, B01J29/68, B01J37/08, F01N3/08, F01N3/10, F01N3/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	小掠健 ほか, Co イオン交換 ZSM - 5 触媒の NO 浄化特性, 触媒, 1997.03, Vol.39 No.2, Page.205	1-6
A	JP 2013-226545 A (日立造船株式会社) 2013.11.07, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2013/146729 A1	1-6
A	JP 10-33947 A (株式会社明電舎) 1998.02.10, 特許請求の範囲、[0019]-[0043] (ファミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	02.06.2015	国際調査報告の発送日
		16.06.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 延平 修一 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4034

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-303820 A (財団法人石油産業活性化センター) 1995. 11. 21, 特許請求の範囲、[0034]、[0044]、表4 (ファミリーなし)	1-6