(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
2024年10月3日(03.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/203020 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 23/80* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 23/83* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/889* (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/008243

(22) 国際出願日： 2024年3月5日(05.03.2024)

(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 2023-055605 2023年3月30日(30.03.2023) JP
特願 2023-110590 2023年7月5日(05.07.2023) 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).

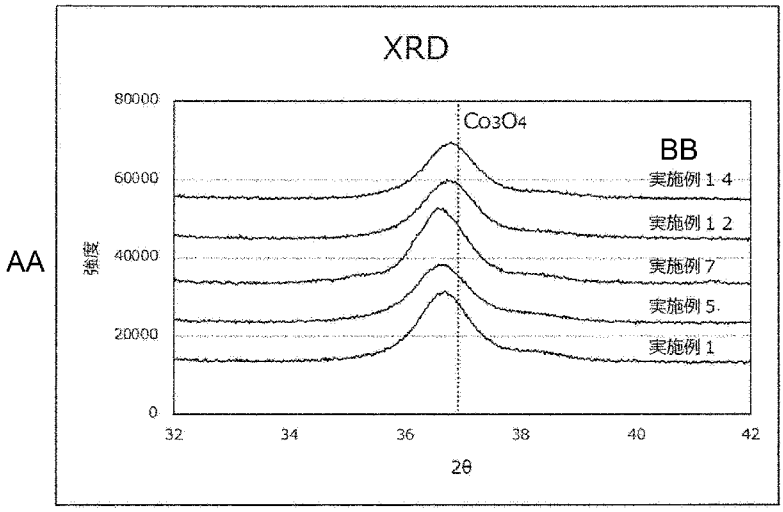
(72) 発明者: 清水 香奈(**SHIMIZU, Kana**); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 庄野 恵美(**SHONO, Emi**); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 西 亜美(**NISHI, Tsugumi**); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人いくみ特許事務所(**IKUMI PATENT ATTORNEYS OFFICE**); 〒5320003 大

(54) **Title:** NITROUS OXIDE DECOMPOSITION CATALYST AND METHOD FOR DECOMPOSING NITROUS OXIDE

(54) 発明の名称： 亜酸化窒素分解触媒、および、亜酸化窒素の分解方法

図1



AA ... Intensity
BB ... Example

(57) **Abstract:** This nitrous oxide decomposition catalyst contains a compound represented by formula (1). (1): $Ni_XA_{1-X}Co_2O_4$ (In formula (1), A represents at least one element that is selected from the group consisting of Fe, Mn, Ce, Zr, La, alkali metals and alkaline earth metals. In addition, X is more than 0 and less than 1.)

(57) 要約：亜酸化窒素分解触媒は、下記式（１）で示される化合物を含む。$Ni_XA_{1-X}Co_2O_4$ （１）（式（１）中、Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｘは０超過、１未満である。）

［続葉有］

WO 2024/203020 A1

阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 ＯＮＥＳＴ新大阪スクエア３階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

亜酸化窒素分解触媒、および、亜酸化窒素の分解方法

技術分野

[0001]　本発明は、亜酸化窒素分解触媒、および、亜酸化窒素の分解方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、排ガスを処理するために、排ガスの流れる排気通路に、排ガス処理用の触媒を配置して、排ガス中の有害物質を分解する技術が知られている。

[0003]　例えば、排ガスに含まれる亜酸化窒素（N_2O）の分解方法として、コバルトと、ニッケルと、銅とを含む亜酸化窒素分解触媒を用いた分解方法が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

[0004]　特許文献１の亜酸化窒素分解触媒を用いた亜酸化窒素の分解方法は、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素を分解することができる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２２－０９８８６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006]　しかしながら、特許文献１の亜酸化窒素分解触媒を用いた亜酸化窒素の分解方法は、排ガスが、通常含み得る水分を有する条件下において、亜酸化窒素を十分に分解できないという不具合がある。

[0007]　本発明は、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる亜酸化窒素分解触媒および亜酸化窒素の分解方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明［１］は、下記式（１）で示される化合物を含む、亜酸化窒素分解触媒を含む。

$$Ni_XA_{1-X}Co_2O_4 \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｘは０超過、１未満である。）

[0009] 本発明［２］は、前記式（１）において、Ｘが０．７５以上である、［１］に記載の亜酸化窒素分解触媒を含む。

[0010] 本発明［３］は、前記Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｒ、Ｃｓ、および、Ｌａからなる群より選択される少なくとも１つである、［１］に記載の亜酸化窒素分解触媒を含む。

[0011] 本発明［４］は、下記式（２）で示される化合物を含む、亜酸化窒素分解触媒を含む。

$$Mg_YB_{1-Y}Co_2O_4 \qquad (2)$$

（式（１）中、Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属（Ｍｇを除く）からなる群より選択される少なくとも１つの金属である。また、Ｙは０超過、１未満である。）

[0012] 本発明［５］は、前記式（２）において、Ｙが０．７５以上である、［４］に記載の亜酸化窒素分解触媒を含む。

[0013] 本発明［６］は、前記Ｂは、ＺｎおよびＮｉからなる群より選択される少なくとも１つである、［４］に記載の亜酸化窒素分解触媒を含む。

[0014] 本発明［７］は、［１］～［６］のいずれか一項に記載の亜酸化窒素分解触媒を用いて、排ガス中の亜酸化窒素を分解する工程を含む、亜酸化窒素の分解方法を含む。

[0015] 本発明［８］は、前記排ガスにおける、H_2O濃度が５体積％以上であり、前記亜酸化窒素を分解する工程において、分解温度が４５０℃以下である、［７］に記載の亜酸化窒素の分解方法を含む。

発明の効果

[0016] 本発明の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる。

[0017] 本発明の亜酸化窒素の分解方法は、上記の亜酸化窒素分解触媒を用いて、排ガス中の亜酸化窒素を分解する工程を含む。そのため、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図１は、実施例１、５、７、１２、および、１４の亜酸化窒素分解触媒のＸ線回折（ＸＲＤ）パターンのグラフを示す。

[図2]図２は、実施例１および比較例２の亜酸化窒素分解触媒のＸ線回折（ＸＲＤ）パターンのグラフを示す。

発明を実施するための形態

[0019] １．亜酸化窒素分解触媒

亜酸化窒素分解触媒は、排ガス中の亜酸化窒素（N_2O）を、窒素（N_2）と酸素（O_2）とに分解する触媒である。

[0020] ＜第１実施形態＞

第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、下記式（１）で示される化合物を含む。

[0021] $$Ni_XA_{1-X}Co_2O_4 \qquad (1)$$

（式（１）中、Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｘは０超過、１未満である。）

[0022] 上記したように、第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、四酸化二コバルトと、Ｎｉと、後述するＡとを含む。

[0023] Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１つである。

[0024] アルカリ金属としては、例えば、Ｃｓ、Ｋ、Ｒｂ、および、Ｎａが挙げら

れる。

[0025] アルカリ土類金属としては、例えば、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、および、Ｂａが挙げられる。

[0026] Ａは、好ましくは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、Ｃｓ、Ｃａ、Ｓｒ、および、Ｂａからなる群より選択される少なくとも１つであり、より好ましくは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、Ｃｓ、および、Ｓｒからなる群より選択される少なくとも１つであり、さらに好ましくは、Ｆｅ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、および、Ｃｓからなる群より選択される少なくとも１つであり、とりわけ好ましくは、Ｆｅである。

[0027] Ａが、上記した元素を含めば、第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる。具体的には、Ａが、上記した元素を含めば、第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含んでおり、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素の分解率を向上させることができる。

[0028] また、Ａは、二酸化硫黄（SO_2）耐久性の観点から、好ましくは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｒ、Ｃｓ、および、Ｌａからなる群より選択される少なくとも１つであり、より好ましくは、Ｆｅ、Ｓｒ、および、Ｌａからなる群より選択される少なくとも１つである。

[0029] 具体的には、Ａが、上記した元素を含めば、二酸化硫黄（SO_2）含有ガス（後述）にさらされた第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒であっても、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素を十分に分解することができる。つまり、Ａが、上記した元素を含めば、第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが二酸化硫黄（SO_2）および水分を含み、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素の分解率を向上させることが示唆される。

[0030] 上記式（１）において、Ｘは、０超過、好ましくは、０．２５以上、より好ましくは、０．５０以上、さらに好ましくは、０．７５以上、とりわけ好

ましくは、０．９０以上である。また、Ｘは、１未満、好ましくは、０．９５以下である。

[0031] Ｘが、上記範囲内であれば、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素の分解率を向上させることができる。また、二酸化硫黄（SO_2）耐久性の観点からも、Ｘが、上記範囲内であることが好ましい。

[0032] なお、上記式（１）において、ＡがＭｇの場合、後述する式（２）と、元素の種類が同じになるが、Ｘが０．５以上は、第１実施形態に含み、Ｘが０．５未満は、後述する第２実施形態に含まれる。また、Ａは、好ましくは、Ｍｇを含まない。そのような場合は、（１）は下記の通りとなる。

[0033] $Ni_XA_{1-X}Co_2O_4$ （１）

（式（１）中、Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属（Ｍｇは除く）からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｘは０超過、１未満である。）

[0034] 第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒において、式（１）の化合物は、例えば、スピネル構造を形成する。スピネル構造とは、金属の酸化物にみられる結晶構造の１つであり、例えば、四酸化三コバルト（Co_3O_4）が有する構造である。具体的には、式（１）の化合物は、Ｃｏと、Ｎｉと、Ａとが固溶体となり、四酸化三コバルト（Co_3O_4）における、一部のＣｏがＮｉおよび／またはＡに置換したスピネル構造を形成する。

[0035] ＜第２実施形態＞

第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、下記式（２）で示される化合物を含む。

[0036] $Mg_YB_{1-Y}Co_2O_4$ （２）

（式（２）中、Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属（Ｍｇを除く）からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｙは０超過、１未満である。）

[0037] 上記したように、第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、四酸化二コバルトと、Ｍｇと、後述するＢとを含む。

[0038] Bは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属（Ｍｇを除く）からなる群より選択される少なくとも１つである。

[0039] アルカリ金属としては、例えば、Ｃｓ、Ｋ、Ｒｂ、および、Ｎａが挙げられる。

[0040] アルカリ土類金属（Ｍｇを除く）としては、例えば、Ｃａ、Ｓｒ、および、Ｂａが挙げられる。

[0041] Bは、好ましくは、Ｆｅ、Ｚｎ、Ｎｉ、および、Ｓｒからなる群より選択される少なくとも１つであり、より好ましくは、Ｚｎ、および、Ｎｉからなる群より選択される少なくとも１つであり、さらに好ましくは、Ｚｎである。

[0042] Bが、上記した元素を含めば、第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる。具体的には、Bが、上記した元素を含めば、第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含んでおり、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素の分解率を向上させることができる。

[0043] また、Bは、二酸化硫黄（SO_2）耐久性の観点から、好ましくは、ＺｎおよびＮｉからなる群より選択される少なくとも１つである。

[0044] また、上記式（２）において、Ｙは、０超過、好ましくは、０．２５以上、より好ましくは、０．５０以上、さらに好ましくは、０．７５以上、とりわけ好ましくは、０．９０以上である。また、Ｙは、１未満、好ましくは、０．９５以下である。

[0045] 具体的には、Bが、上記した元素を含めば、二酸化硫黄（SO_2）含有ガス（後述）にさらされた第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒であっても、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素を十分に分解することができる。つまり、Bが、上記した元素を含めば、第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが二酸化硫黄（SO_2）および水分を

含み、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素の分解率を向上させることが示唆される。

[0046] Ｙが、上記範囲内であれば、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素の分解率を向上させることができる。また、二酸化硫黄（SO_2）耐久性の観点からも、Ｙが、上記範囲内であることが好ましい。

[0047] なお、上記式（２）において、ＢがＮｉの場合、上記式（１）と元素の種類が同じになるが、Ｙが０．５以上は、第２実施形態に含み、Ｙが０．５未満は、上記した第１実施形態に含まれる。また、ＢがＮｉの場合においても、Ｙは、好ましくは、０．７５以上、より好ましくは、０．９以上、また、１未満、好ましくは、０．９５以下である。このような場合、式（２）は下記のようになる。

[0048] $Mg_YB_{1-Y}Co_2O_4$ （２）

（式（２）中、Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属（Ｍｇを除く）からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｙは０超過、１未満である。なお、ＢがＮｉの場合、Ｙは０．５以上、１未満である。）

[0049] 第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒において、上記式（２）の化合物は、例えば、スピネル構造を形成する。スピネル構造とは、金属元素の酸化物にみられる結晶構造の１つであり、例えば、四酸化三コバルト（Co_3O_4）が有する構造である。具体的には、上記式（２）の化合物は、Ｃｏと、Ｍｇと、Ｂとが固溶体となり、四酸化三コバルト（Co_3O_4）における、一部のＣｏがＭｇおよび／またはＢに置換したスピネル構造を形成する。

[0050] 亜酸化窒素分解触媒には、必要に応じて、添加剤を加えることができる。

[0051] 添加剤としては、例えば、亜酸化窒素の分解反応を促進する成分、亜酸化窒素分解触媒の形状を制御する成分、亜酸化窒素分解触媒同士を結着させる成分などが挙げられる。

[0052] このような添加剤としては、通常、亜酸化窒素分解触媒に用いられる添加剤であれば、特に制限されない。添加剤としては、例えば、ケイ酸塩、チタ

ン酸塩、アルミン酸塩、および、ジルコン酸塩が挙げられる。

[0053] 添加剤の配合量としては、触媒の活性を損なわない範囲であれば、特に制限されない。添加剤の配合量は、亜酸化窒素分解触媒１００質量部に対して、例えば、５０質量部以下、好ましくは、３０質量部以下、より好ましくは、２０質量部以下、さらに好ましくは、１０質量部以下、とりわけ好ましくは、５質量部以下、最も好ましくは、３質量部以下である。また、添加剤を含む場合、添加剤の配合量は、亜酸化窒素分解触媒１００質量部に対して、例えば、０．１質量部以上、好ましくは０．３質量部以上、より好ましくは、０．５質量部以上である。

[0054] 亜酸化窒素分解触媒の形状は、特に制限はなく、例えば、粉体、顆粒、球状、ペレット状、押し出し成形体、および、タブレットが挙げられる。

[0055] また、亜酸化窒素分解触媒は、例えば、ハニカム担体などにコーティングして、使用することもできる。

[0056] ハニカム担体の材料としては、例えば、無機繊維シート（例えば、ガラスペーパー（ガラス不織布））、コージェライト、炭化珪素、ムライト、アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポンジュメン、アルミノシリケート、および、マグネシムシリケートが挙げられる。ハニカム担体であるガラスペーパー(ガラス不織布)にコーティングする方法としては、例えば、特許５９０９４３６に記載の方法が挙げられる。

[0057] 亜酸化窒素分解触媒における、亜酸化窒素（N_2O）の分解率は、例えば、５５．０％超過、好ましくは、５８．０％以上、より好ましくは、６０．０％以上、さらに好ましくは、６５．０％以上、とりわけ好ましくは、７０．０％以上、最も好ましくは、８０．０％以上である。

[0058] なお、亜酸化窒素分解触媒における、亜酸化窒素（N_2O）の分解率は、下記式によって求めることができる。詳しくは後述する実施例に記載するが、反応器において、亜酸化窒素分解触媒と排ガスとを接触させる。つまり、反応器供給口のN_2O濃度は、亜酸化窒素分解触媒に接触前の排ガスのN_2O濃

度であり、反応器排出口のＮ$_2$Ｏ濃度は、亜酸化窒素分解触媒に接触後の排ガスのＮ$_2$Ｏ濃度である。

Ｎ$_2$Ｏの分解率（％）＝（反応器供給口のＮ$_2$Ｏ濃度－反応器排出口のＮ$_2$Ｏ濃度）／（反応器供給口のＮ$_2$Ｏ濃度）×１００

[0059] 亜酸化窒素分解触媒における、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後の亜酸化窒素（Ｎ$_2$Ｏ）の分解率は、例えば、４０．０％以上、好ましくは、４２．０％以上、より好ましくは、４５．０％以上、さらに好ましくは、５０．０％以上、とりわけ好ましくは、５１．０％以上である。

[0060] 亜酸化窒素分解触媒における、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後の亜酸化窒素（Ｎ$_2$Ｏ）の分解率が、上記下限値以上であることから、亜酸化窒素分解触媒は、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久性を有する。具体的には、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）含有ガス（後述）にさらされた亜酸化窒素分解触媒であっても、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素を十分に分解することができる。つまり、亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）および水分を含み、比較的低温の条件下において、排ガス中の亜酸化窒素の分解率を向上させることが示唆される。

[0061] なお、亜酸化窒素分解触媒における、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後の亜酸化窒素（Ｎ$_2$Ｏ）の分解率は、下記式によって求めることができる。詳しくは後述する実施例に記載するが、反応器において、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後の亜酸化窒素分解触媒と排ガスとを接触させる。つまり、反応器供給口のＮ$_2$Ｏ濃度は、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後の亜酸化窒素分解触媒に接触前の排ガスのＮ$_2$Ｏ濃度であり、反応器排出口のＮ$_2$Ｏ濃度は、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後の亜酸化窒素分解触媒に接触後の排ガスのＮ$_2$Ｏ濃度である。

二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試験後のＮ$_2$Ｏの分解率（％）＝（反応器供給口のＮ$_2$Ｏ濃度－反応器排出口のＮ$_2$Ｏ濃度）／（反応器供給口のＮ$_2$Ｏ濃度）×１００

[0062] また、詳しくは後述する実施例に記載するが、二酸化硫黄（ＳＯ$_2$）耐久試

験とは、亜酸化窒素分解触媒を、二酸化硫黄（SO_2）含有ガス（N_2O：１００ｐｐｍｖｄ、O_2：１２体積％、N_2：Ｂａｌａｎｃｅ、H_2O：１０体積％、SO_2：１０ｐｐｍｖｄを含むガス）に８時間さらす試験である。

[0063] ２．亜酸化窒素分解触媒の製造方法

次に、亜酸化窒素分解触媒の製造方法について説明する。

[0064] 亜酸化窒素分解触媒の製造方法としては、例えば、共沈法、クエン酸錯体法、蒸発乾固法、含浸法、および、アルコキシド法が挙げられ、好ましくは、共沈法が挙げられる。

[0065] ＜第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒の製造方法＞

亜酸化窒素分解触媒の製造方法が、共沈法である場合、上記した第１実施形態では、コバルト塩と、ニッケル塩と、Ａの元素を含む塩とを、溶媒に溶解させる調製工程と、調製した溶液に共沈剤を添加して、式（１）で示される化合物を含む沈殿物を共沈させる共沈工程と、沈殿物を焼成させる焼成工程とを含む。

[0066] ［調製工程］

調製工程では、コバルト塩と、ニッケル塩と、Ａの元素を含む塩とを、溶媒に溶解させる。

[0067] コバルト塩としては、例えば、コバルトの無機金属塩が挙げられる。コバルトの無機金属塩としては、例えば、硝酸コバルト、硫酸コバルト、および、塩化コバルトが挙げられ、好ましくは、硝酸コバルト（$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）が挙げられる。

[0068] ニッケル塩としては、例えば、ニッケルの無機金属塩が挙げられる。ニッケルの無機金属塩としては、例えば、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、および、塩化ニッケルが挙げられ、好ましくは、硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）が挙げられる。

[0069] Ａの元素を含む塩としては、例えば、Ａの元素を含む無機金属塩が挙げられる。Ａの元素を含む無機金属塩としては、例えば、Ａの元素を含む硝酸塩、硫酸塩、および、塩化物が挙げられ、好ましくは、Ａの元素を含む硝酸塩

が挙げられる。

[0070] 具体的には、ＡがＦｅであれば、鉄塩としては、例えば、鉄の無機金属塩が挙げられる。鉄の無機金属塩としては、例えば、硝酸鉄、硫酸鉄、および、塩化鉄が挙げられ、好ましくは、硝酸鉄（$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）が挙げられる。

[0071] 溶媒としては、例えば、イオン交換水、および、超純水が挙げられ、好ましくは、イオン交換水が挙げられる。

[0072] コバルト塩は、例えば、０．０２ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは、０．２ｍｏｌ／Ｌ以上、また、例えば、２０ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは、２ｍｏｌ／Ｌ以下の濃度となるように溶媒に添加することができる。

[0073] ニッケル塩は、例えば、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、また、例えば、１０ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは、１ｍｏｌ／Ｌ以下の濃度となるように溶媒に添加することができる。

[0074] Ａの元素を含む塩は、例えば、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、また、例えば、１０ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは、１ｍｏｌ／Ｌ以下の濃度となるように溶媒に添加することができる。

[0075] また、コバルト塩、ニッケル塩、および、Ａの元素を含む塩は、式（１）の化合物における、組成比を満たすように、溶媒に添加し、溶解させる。

[0076] このようにして、コバルト塩と、ニッケル塩と、Ａの元素を含む塩とを、溶媒に溶解させた溶液を得ることができる。

[0077] ［共沈工程］

調製した溶液に、共沈剤を添加し、式（１）に示す化合物を含む沈殿物を溶液中に共沈させ、沈殿物を洗浄する。

[0078] 共沈剤としては、例えば、アルカリ性の液体および固体を用いることができる。具体的には、K_2CO_3、NH_3水、および、ＮａＯＨが挙げられ、好ましくは、K_2CO_3が挙げられる。

[0079] 共沈剤は、溶液中に沈殿物が生じる限度で添加すればよく、例えば、溶液のｐＨが９になるまで滴下する。滴下によって、沈殿物が生じる。なお、共

沈剤は室温で添加することができる。

[0080] 次いで、得られた沈殿物を回収する。

[0081] 回収方法としては、特に限定されず、例えば、ろ過、および、アスピレーターによって、溶媒を除くことで回収できる。

[0082] 回収後の沈殿物は、必要に応じて、洗浄し、乾燥させる。

[0083] 洗浄方法としては、特に限定されず、例えば、イオン交換水で、ｐＨ７になるまで、繰り返し洗浄する方法が挙げられる。

[0084] また、洗浄後の沈殿物の乾燥方法としては、特に限定されず、蒸発乾固などの方法が挙げられる。これによって、洗浄後の沈殿物を、乾燥粉末として得ることができる。

[0085] 乾燥温度としては、例えば、７０℃以上、好ましくは、９０℃以上、また、例えば、１２０℃以下である。また、乾燥時間は、例えば、６時間以上、また、例えば、１００時間以下、好ましくは、５０時間以下、より好ましくは、２４時間以下である。

[0086] このようにして、式（１）に示す化合物を含む沈殿物（乾燥粉末）を得ることができる。

[0087] ［焼成工程］

式（１）に示す化合物を含む沈殿物（乾燥粉末）を焼成する。

[0088] 焼成方法としては、特に限定されず、所望の触媒が得られる限りにおいて、公知の方法を用いることができる。

[0089] 焼成温度としては、例えば、３００℃以上、好ましくは、３５０℃以上、また、例えば、８００℃以下、好ましくは、７００℃以下、より好ましくは、６００℃以下、さらに好ましくは、５００℃以下である。また、焼成時間としては、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１時間以上、また、例えば、１２時間以下、好ましくは、６時間以下、より好ましくは、４時間以下、さらに好ましくは、３時間以下である。

[0090] 焼成温度および時間が、上記範囲内であれば、活性低下を起こすことなく、酸化物とすることができる。

[0091] このようにして、式（１）に示す化合物を含む触媒を得ることができる。

[0092] ＜第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒の製造方法＞

亜酸化窒素分解触媒の製造方法が、共沈法である場合、上記した第２実施形態では、コバルト塩と、マグネシウム塩と、Ｂの元素を含む塩とを、溶媒に溶解させる調製工程と、調製した溶液に共沈剤を添加して、式（２）で示される化合物を含む沈殿物を共沈させる共沈工程と、沈殿物を焼成させる焼成工程とを含む。

[0093] なお、第２実施形態の亜酸化窒素分解触媒の製造方法のうち、第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒の製造方法と同様の工程（共沈工程および焼成工程）については、記載を省略する。つまり、下記には、調製工程のみ記載する。

[0094] ［調製工程］

調製工程では、コバルト塩と、マグネシウム塩と、Ｂの元素を含む塩とを、溶媒に溶解させる。

[0095] コバルト塩としては、上記の第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒の製造方法と同様のコバルト塩が挙げられる。

[0096] マグネシウム塩としては、例えば、マグネシウムの無機金属塩が挙げられる。マグネシウムの無機金属塩としては、例えば、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、および、塩化マグネシウムが挙げられ、好ましくは、硝酸マグネシウム（$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）が挙げられる。

[0097] Ｂの元素を含む塩としては、例えば、Ｂの元素を含む無機金属塩が挙げられる。Ｂの元素を含む無機金属塩としては、例えば、Ｂの元素を含む硝酸塩、硫酸塩、および、塩化物が挙げられ、好ましくは、Ｂの元素を含む硝酸塩が挙げられる。

[0098] 具体的には、ＢがＺｎであれば、亜鉛塩としては、例えば、亜鉛の無機金属塩が挙げられる。亜鉛の無機金属塩としては、例えば、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、および、塩化亜鉛が挙げられ、好ましくは、硝酸亜鉛（$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）が挙げられる。

[0099] 溶媒としては、上記の第１実施形態の亜酸化窒素分解触媒の製造方法と同様の溶媒が挙げられる。

[0100] コバルト塩は、例えば、０．０２ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは、０．２ｍｏｌ／Ｌ以上、また、例えば、２０ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは、２ｍｏｌ／Ｌ以下の濃度となるように溶媒に添加することができる。

[0101] マグネシウム塩は、例えば、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、また、例えば、１０ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは、１ｍｏｌ／Ｌ以下の濃度となるように溶媒に添加することができる。

[0102] Ｂの元素を含む塩は、例えば、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上、好ましくは、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、また、例えば、１０ｍｏｌ／Ｌ以下、好ましくは、１ｍｏｌ／Ｌ以下の濃度となるように溶媒に添加することができる。

[0103] また、コバルト塩、マグネシウム塩、および、Ｂの元素を含む塩は、式（２）の化合物における、組成比を満たすように、溶媒に添加し、溶解させる。

[0104] このようにして、コバルト塩と、マグネシウム塩、および、Ｂの元素を含む塩とを、溶媒に溶解させた溶液を得ることができる。

[0105] ３．亜酸化窒素の分解方法（亜酸化窒素分解触媒の使用方法）

次に、亜酸化窒素の分解方法について説明する。

[0106] 亜酸化窒素の分解方法としては、例えば、上記した亜酸化窒素分解触媒を用いて、排ガス中の亜酸化窒素を分解する工程を含む。

[0107] 具体的には、亜酸化窒素の分解方法としては、上記した亜酸化窒素分解触媒を反応器に充填し、反応器供給口から亜酸化窒素（N_2O）を含む排ガスを供給することで、排ガス中の亜酸化窒素と、亜酸化窒素分解触媒とを接触させ、亜酸化窒素（N_2O）を、窒素（N_2）と酸素（O_2）とに分解する。分解後の排ガスは、反応器排出口より、排出される。

[0108] 亜酸化窒素分解触媒の充填量としては、特に限定されず、排ガスの供給量、排ガス中に含まれる亜酸化窒素濃度などによって、調整することができる。

[0109] 排ガスは、例えば、N_2Oと、O_2と、H_2Oとを含む。また、N_2を含んでいてもよい。

[0110] 排ガスにおける、N_2Oの濃度は、特に限定されず、例えば、１０ｐｐｍｖｄ以上、好ましくは、３０ｐｐｍｖｄ以上、より好ましくは、５０ｐｐｍｖｄ以上、さらに好ましくは、８０ｐｐｍｖｄ以上、また、例えば、５０００ｐｐｍｖｄ以下、好ましくは、１００００ｐｐｍｖｄ以下、より好ましくは、５０００ｐｐｍｖｄ以下、さらに好ましくは、１０００ｐｐｍｖｄ以下である。なお、ｐｐｍｖｄとは、乾燥ガスにおける、体積当たりの百万分率を示す。

[0111] 排ガスのおける、O_2の濃度は、例えば、３体積％以上、好ましくは、５体積％以上、より好ましくは、８体積％以上、さらに好ましくは、１０体積％以上、また、例えば、３０体積％以下、好ましくは、２５体積％以下、より好ましくは、２０体積％以下、さらに好ましくは、１５体積％以下である。

[0112] 排ガスにおける、H_2Oの濃度は、例えば、１体積％以上、好ましくは、３体積％以上、より好ましくは、５体積％以上、さらに好ましくは、８体積％以上、また、例えば、３０体積％以下、好ましくは、２５体積％以下、より好ましくは、２０体積％以下、さらに好ましくは、１５体積％以下、とりわけ好ましくは、１２体積％以下である。

[0113] 上記した亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが上記範囲内の水分を含んでいる場合であっても、亜酸化窒素を十分に分解することができる。

[0114] 排ガスの供給量としては、特に限定されない。

[0115] 通風量ＳＶ（触媒体積当たりの通風量）は、例えば、１，０００h^{-1}以上、好ましくは、３，０００h^{-1}以上、より好ましくは、５，０００h^{-1}以上、さらに好ましくは、８，０００h^{-1}以上、また、例えば、５０，０００h^{-1}以下、好ましくは、３０，０００h^{-1}以下、より好ましくは、２０，０００h^{-1}以下、さらに好ましくは、１５，０００h^{-1}以下である。

[0116] 亜酸化窒素の分解温度は、例えば、２００℃以上、好ましくは、２５０℃以上、より好ましくは、３００℃以上、さらに好ましくは、３５０℃以上、

また、例えば、７００℃以下、好ましくは、６００℃以下、より好ましくは、５００℃以下、さらに好ましくは、４５０℃以下、とりわけ好ましくは、４００℃以下である。

[0117] 上記した亜酸化窒素分解触媒は、上記したような比較的低温の条件下においても、亜酸化窒素を十分に分解することができる。なお、上記した亜酸化窒素の分解温度は、反応器内の排ガスの温度である。

[0118] ＜作用効果＞

本発明の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる。

[0119] また、本発明の亜酸化窒素の分解方法は、本発明の亜酸化窒素分解触媒を用いる。そのため、排ガスが水分を含んでいる場合であっても、排ガス中の亜酸化窒素を、比較的低温の条件下において、十分に分解することができる。

[0120] ＜用途＞

上記の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスの流れる排気通路に配置することで、排ガス中の有害物質を分解する触媒の一つとして用いることができる。このような亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが、通常含み得る水分を有し、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素を十分に分解できる。そのため、排ガスの水分を除く工程や排ガスの温度を調整する工程を省略することができる。このような亜酸化窒素分解触媒は、化学プラント、NH_3を混合したＬＮＧ燃料、重油燃料、メタン燃料およびメタノール燃料の舶用エンジン、および、NH_3を混合した火力発電所などから排出される排ガスの亜酸化窒素分解処理に用いられる。

実施例

[0121] 以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体

的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0122] 実施例１

＜亜酸化窒素分解触媒の調製＞

硝酸ニッケル（Ｎｉ（NO_3）$_2$・６H_2O）、硝酸鉄（Ｆｅ（NO_3）$_3$・９H_2O）、および、硝酸コバルト（Ｃｏ（NO_3）$_2$・６H_2O）を、組成比（原子比）が、$Ni_{0.9}Fe_{0.1}Co_2O_4$となるように、秤量し、イオン交換水に溶解させた。次いで、溶液を撹拌しながら１５質量％のK_2CO_3を１０ｍＬ／ｍｉｎでｐＨ９になるまで滴下し、沈殿物を得た。沈殿物を、ろ過し、イオン交換水で洗浄した。洗浄に使用したイオン交換水のｐＨが７になるまで、ろ過および洗浄を繰り返した。洗浄後の沈殿物を回収し、１００℃で１２時間乾燥し、４００℃で２時間焼成することで、実施例１の亜酸化窒素分解触媒を得た。なお、亜酸化窒素分解触媒は、粉砕し、ペレット状に成型した。

[0123] 実施例２～１９、および、比較例１

亜酸化窒素分解触媒が、表１～表３に記載の組成および組成比となるように、各硝酸塩を秤量した以外は、実施例１と同様にして、各実施例および比較例１の亜酸化窒素分解触媒を得た。

[0124] 比較例２

＜亜酸化窒素分解触媒の調製＞

硝酸ニッケル（Ｎｉ（NO_3）$_2$・６H_2O）、硝酸鉄（Ｆｅ（NO_3）$_3$・９H_2O）、および、酸化コバルト（Co_3O_4）を、組成比（原子比）が、Ｎｉ：Ｆｅ：Ｃｏ＝０．７５：０．２５：３となるように、秤量し、混合した。混合物を１２０℃で２時間乾燥し、４００℃で４時間焼成することで、比較例２の亜酸化窒素分解触媒を得た。なお、亜酸化窒素分解触媒は、ペレット状に成型した。

[0125] ＜評価＞

［亜酸化窒素分解評価］

各実施例および各比較例の亜酸化窒素分解触媒（ペレット状）３．２ｇを反応器に充填した。排ガスを想定し、下記のガス組成となるように、空気、N_2、N_2Oを混合し、蒸発器に導入した。さらに、下記の水分量となるように、H_2Oを蒸発器に導入した。蒸発器において、すべてのガス（H_2O含む）を混合し、反応器に２．８ＮＬ／ｍｉｎ－ｗｅｔで供給し、電気ヒーターで反応器の温度（反応器内のガスの温度）を４００℃に加熱した。なお、通風量ＳＶ（触媒体積当たりの通風量）は１０，８１１h^{-1}とした。反応器の供給口および排出口において、N_2O計を用いて、N_2O濃度を測定し、下記式より、N_2Oの分解率を算出した。その結果を表１～表３に示す。

[0126] {ガス組成}

N_2O：１００ｐｐｍｖｄ

O_2 ：１２体積％

N_2 ：Ｂａｌａｎｃｅ

H_2O：１０体積％

[0127] {N_2Oの分解率}

N_2Oの分解率（％）＝（反応器供給口のN_2O濃度－反応器排出口のN_2O濃度）／（反応器供給口のN_2O濃度）×１００

[0128] ［SO_2耐久試験後の亜酸化窒素分解評価］

各実施例および各比較例の亜酸化窒素分解触媒（ペレット状）３．２ｇを反応器に充填した。

[0129] （SO_2耐久試験）

次いで、下記の組成となるように、空気、N_2、N_2O、SO_2を混合し、蒸発器に導入した。さらに、下記の水分量となるように、H_2Oを蒸発器に導入した。蒸発器において、すべてのガス（H_2O含む）を混合し、二酸化硫黄（SO_2）含有ガスを調製した。そして、二酸化硫黄（SO_2）含有ガスを、反応器に２．８ＮＬ／ｍｉｎ－ｗｅｔで供給し、電気ヒーターで反応器の温度

（反応器内のガスの温度）を４００℃に加熱した。なお、通風量ＳＶ（触媒体積当たりの通風量）は１０，８１１h^{-1}とした。また、二酸化硫黄（SO_2）含有ガスは、８時間供給した。換言すれば、各実施例および各比較例の亜酸化窒素分解触媒を、二酸化硫黄（SO_2）含有ガスに８時間さらした。

[0130] {二酸化硫黄（SO_2）含有ガス組成}

N_2O：１００ｐｐｍｖｄ

O_2 ：１２体積％

N_2 ：Ｂａｌａｎｃｅ

SO_2：１０ｐｐｍｖｄ

H_2O：１０体積％

[0131] SO_2耐久試験後の各実施例および各比較例の亜酸化窒素分解触媒に対して、上記同様に亜酸化窒素の分解率を評価した。その結果を表４に示す。

[0132] ［Ｘ線回折パターンの評価］

実施例１、５、７、１２、１４、および、比較例２の亜酸化窒素分解触媒について、ＵｉｔｉｍａｌＶ（Ｒｉｇａｋｕ社製）を用いてＸ線回折（ＸＲＤ）パターンを測定した。

なお、測定条件としては、管電圧４０ｋＶ、管電流４０ｍＡとし、また、ピーク位置を揃えるために、Ｓｉを標準資料として混合し、Ｓｉの2θ＝２８．４４で補正した。その結果を図１、および、図２に示す。なお、図１は実施例１、５、７、１２、および、１４のＸＲＤパターンであり、図２は実施例１および比較例２のＸＲＤパターンである。

[0133]

[表1]

表１

	組成	X	N_2O分解率（%）
実施例１	$Ni_XFe_{1-X}Co_2O_4$	0.90	90.2
実施例２		0.75	75.6
実施例３	$Ni_XCe_{1-X}Co_2O_4$	0.75	85.8
実施例４	$Ni_XMn_{1-X}Co_2O_4$	0.90	84.1
実施例５		0.75	69.5
実施例６	$Ni_XSr_{1-X}Co_2O_4$	0.90	79.1
実施例７		0.75	76.7
実施例８	$Ni_XCs_{1-X}Co_2O_4$	0.25	91.3
実施例９	$Ni_XBa_{1-X}Co_2O_4$	0.75	69.2
実施例１０	$Ni_XCa_{1-X}Co_2O_4$	0.75	64.4
比較例１	$Ni_XCu_{1-X}Co_2O_4$	0.75	55.0
比較例２	1）		1.6

１）硝酸ニッケル（$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）、硝酸鉄（$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）、および、酸化コバルト（Co_3O_4）の混合物であり、組成比（原子比）が、Ni：Fe：Co＝0.75：0.25：3である。

[0134] [表2]

表２

	組成	Y	N_2O分解率（%）
実施例１１	$Mg_YZn_{1-Y}Co_2O_4$	0.95	82.2
実施例１２		0.90	81.1
実施例１３		0.75	64.8
実施例１４	$Mg_YNi_{1-Y}Co_2O_4$	0.90	72.8
実施例１５		0.75	71.5
実施例１６	$Mg_YFe_{1-Y}Co_2O_4$	0.75	59.3
実施例１７	$Mg_YSr_{1-Y}Co_2O_4$	0.75	56.5

[0135]

[表3]

表３

	組成	X	N_2O分解率（%）
実施例１８	$Ni_XLa_{1-X}Co_2O_4$	0.75	79.1
実施例１９	$Ni_XZr_{1-X}Co_2O_4$	0.75	87.6

[0136] [表4]

表４

	組成	XまたはY	SO_2耐久試験後 N_2O分解率（%）
実施例１	$Ni_XFe_{1-X}Co_2O_4$	0.90	58.5
実施例２		0.75	51.6
実施例４	$Ni_XMn_{1-X}Co_2O_4$	0.90	42.1
実施例６	$Ni_XSr_{1-X}Co_2O_4$	0.90	50.0
実施例７		0.75	51.8
実施例８	$Ni_XCs_{1-X}Co_2O_4$	0.25	41.1
実施例１２	$Mg_YZn_{1-Y}Co_2O_4$	0.90	60.8
実施例１４	$Mg_YNi_{1-Y}Co_2O_4$	0.90	45.0
実施例１５		0.75	71.7
実施例１８	$Ni_XLa_{1-X}Co_2O_4$	0.75	71.0
比較例１	$Ni_XCu_{1-X}Co_2O_4$	0.75	39.6

[0137] ＜考察＞

図１のように、実施例のいずれの触媒も、Co_3O_4のスピネル構造に起因する回折ピーク位置から、２θが小さくなる側にシフトした位置に回折ピークを示している。つまり、$Ni_XA_{1-X}Co_2O_4$で示される化合物を含む亜酸化窒素分解触媒および$Mg_YB_{1-Y}Co_2O_4$で示される化合物を含む亜酸化窒素分解触媒は、Co_3O_4のCoのうち、一部のCoが、いずれかのイオンに置換された状態で存在し、固溶体を形成していることが示唆された。そして、実施例１～１９に記載の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素の分解率を向上させることができた

。

[0138] 図２のように、比較例２は、Co_3O_4のスピネル構造に起因する回折ピークの位置と、ほとんど同じ位置に回折ピークを有している。つまり、比較例２の亜酸化窒素分解触媒は、固溶体を形成していないことが示唆された。そして、比較例２の亜酸化窒素分解触媒は、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素の分解率が低かった。さらに、比較例１は、コバルトと、ニッケルと、銅とを含む亜酸化窒素分解触媒であり、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素の分解率が比較的低かった。

[0139] また、実施例１，２，４，６～８，１２，１４，１５，１８の亜酸化窒素分解触媒は、上記のSO_2耐久試験後においても、排ガスが水分を含み、比較的低温の条件下において、亜酸化窒素の分解率を向上させることができた。すなわち、$Ni_XA_{1-X}Co_2O_4$で示される化合物を含み、Ａが、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｒ、Ｃｓ、Ｌａからなる群より選択される少なくとも１つである亜酸化窒素分解触媒、および、$Mg_YB_{1-Y}Co_2O_4$で示される化合物を含み、Ｂが、Ｚｎ、Ｎｉからなる群より選択される少なくとも１つである亜酸化窒素分解触媒は、排ガスに二酸化硫黄（SO_2）および水分が含まれ、比較的低温の条件下においても、亜酸化窒素の分解率が向上することが示唆された。

[0140] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の亜酸化窒素分解触媒は、化学プラント、NH_3を混合したＬＮＧ燃料、重油燃料、メタン燃料およびメタノール燃料の舶用エンジン、および、NH_3を混合した火力発電所などから排出される排ガスの亜酸化窒素分解処理に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で示される化合物を含む、亜酸化窒素分解触媒。

$$Ni_XA_{1-X}Co_2O_4 \quad (1)$$

（式（１）中、Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｅ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｘは０超過、１未満である。）

[請求項2] 前記式（１）において、Ｘが０．７５以上である、請求項１に記載の亜酸化窒素分解触媒。

[請求項3] 前記Ａは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｓｒ、Ｃｓ、および、Ｌａからなる群より選択される少なくとも１つである、請求項１に記載の亜酸化窒素分解触媒。

[請求項4] 下記式（２）で示される化合物を含む、亜酸化窒素分解触媒。

$$Mg_YB_{1-Y}Co_2O_4 \quad (2)$$

（式（２）中、Ｂは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｌａ、アルカリ金属、および、アルカリ土類金属（Ｍｇを除く）からなる群より選択される少なくとも１つである。また、Ｙは０超過、１未満である。）

[請求項5] 前記式（２）において、Ｙが０．７５以上である、請求項４に記載の亜酸化窒素分解触媒。

[請求項6] 前記Ｂは、ＺｎおよびＮｉからなる群より選択される少なくとも１つである、請求項４に記載の亜酸化窒素分解触媒。

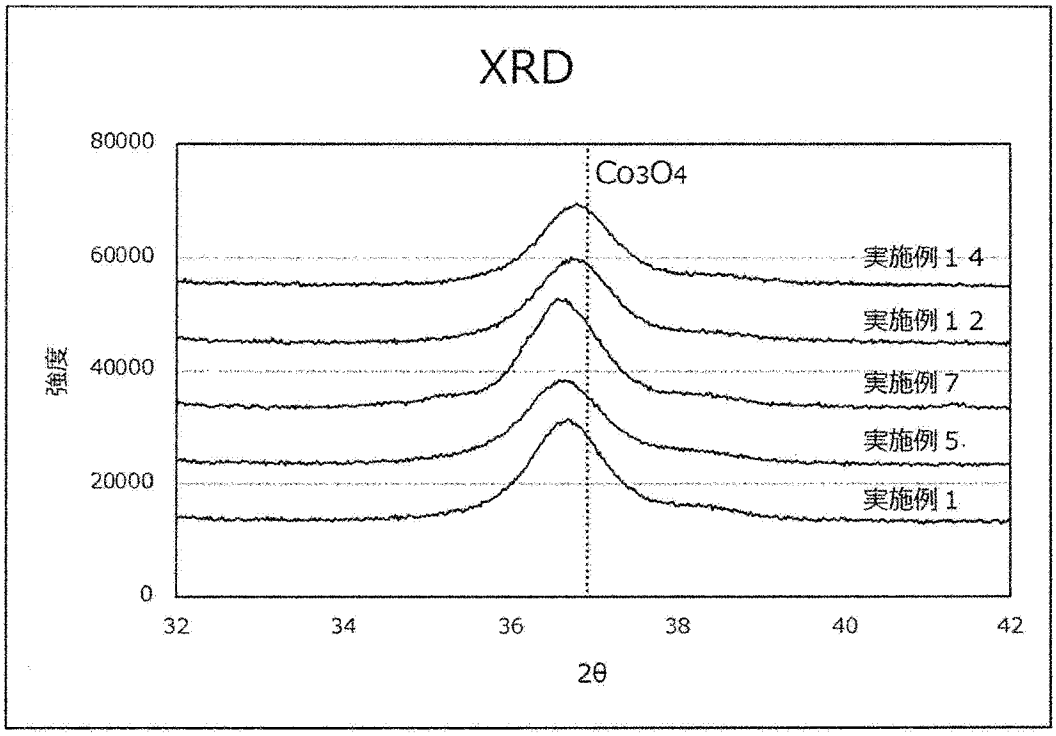
[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載の亜酸化窒素分解触媒を用いて、排ガス中の亜酸化窒素を分解する工程を含む、亜酸化窒素の分解方法。

[請求項8] 前記排ガスにおける、H_2O濃度が５体積％以上であり、

前記亜酸化窒素を分解する工程において、分解温度が４５０℃以下である、請求項７に記載の亜酸化窒素の分解方法。

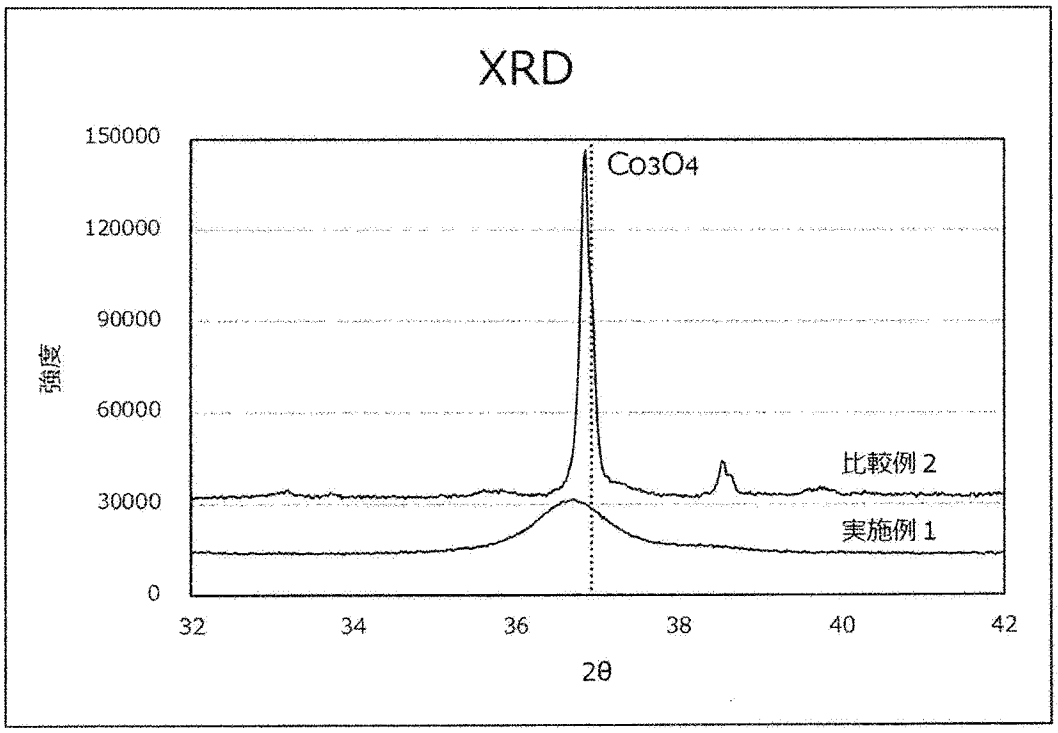
[図1]

図1


XRD
Co3O4
80000
60000
40000
20000
0
強度
32
34
36
38
40
42
2θ
実施例１４
実施例１２
実施例７
実施例５
実施例１

[図2]

図2


XRD
Co3O4
150000
120000
90000
60000
30000
0
強度
32
34
36
38
40
42
2θ
比較例２
実施例１

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/008243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/755(2006.01)i; ***B01D 53/86***(2006.01)i; ***B01D 53/94***(2006.01)i; ***B01J 23/78***(2006.01)i; ***B01J 23/80***(2006.01)i; ***B01J 23/83***(2006.01)i; ***B01J 23/889***(2006.01)i
FI: B01J23/755 A ZAB; B01D53/86 222; B01D53/94 222; B01J23/78 A; B01J23/80 A; B01J23/83 A; B01J23/889 A

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)

B01D 53/94; B01J 21/00-38/74; F01N 3/00-3/38

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-045860 A (ISUZU MOTORS LIMITED) 26 March 2020 (2020-03-26)	1-8
A	JP 2002-537970 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 12 November 2002 (2002-11-12)	1-8
A	JP 2022-098865 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 July 2022 (2022-07-04)	1-8
A	CN 113856690 A (FUZHOU UNIVERSITY) 31 December 2021 (2021-12-31)	1-8
A	LIU, Ning. et al. N 2O Direct Dissociation over MgxCeyCo 1-x-yCo 2O 4 Composite Spinel Metal Oxide. Catalysts. 2017, 7, 10, <DOI: 10.3390/catal 7010010>	1-8
A	CN 103346333 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 09 October 2013 (2013-10-09)	1-8

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 May 2024	**04 June 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/008243

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-045860 A	26 March 2020	(Family: none)	
JP 2002-537970 A	12 November 2002	US 6379640 B1	
		EP 1159057 B1	
		CN 1344178 A	
		KR 10-2001-7011244 B1	
JP 2022-098865 A	04 July 2022	(Family: none)	
CN 113856690 A	31 December 2021	(Family: none)	
CN 103346333 A	09 October 2013	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/008243

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 23/755(2006.01)i; B01D 53/86(2006.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01J 23/78(2006.01)i; B01J 23/80(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 23/889(2006.01)i
FI: B01J23/755 A ZAB; B01D53/86 222; B01D53/94 222; B01J23/78 A; B01J23/80 A; B01J23/83 A; B01J23/889 A

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））

B01D 53/94; B01J 21/00-38/74; F01N 3/00-3/38

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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/JST7580/JSTChina (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	JP 2020-045860 A (いすゞ自動車株式会社) 26.03.2020 (2020-03-26)	1-8
A	JP 2002-537970 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 12.11.2002 (2002-11-12)	1-8
A	JP 2022-098865 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 04.07.2022 (2022-07-04)	1-8
A	CN 113856690 A (FUZHOU UNIVERSITY) 31.12.2021 (2021-12-31)	1-8
A	LIU, Ning. et al., N2O Direct Dissociation over MgxCeyCo1-x-yCo2O4 Composite Spinel Metal Oxide, Catalysts, 2017, 7, 10, <DOI: 10.3390/catal7010010>	1-8
A	CN 103346333 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 09.10.2013 (2013-10-09)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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の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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
02.05.2024	04.06.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
宮脇　直也 4Q 2662
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/008243

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-045860 A	26.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2002-537970 A	12.11.2002	US 6379640 B1	
		EP 1159057 B1	
		CN 1344178 A	
		KR 10-2001-7011244 B1	
JP 2022-098865 A	04.07.2022	（ファミリーなし）	
CN 113856690 A	31.12.2021	（ファミリーなし）	
CN 103346333 A	09.10.2013	（ファミリーなし）	