

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5538760号
(P5538760)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int. Cl.

F 1

BO1J 23/46	(2006.01)	BO1J 23/46	311A
BO1J 23/44	(2006.01)	BO1J 23/44	ZABA
BO1J 21/18	(2006.01)	BO1J 21/18	A
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	104A
FO1N 3/10	(2006.01)	BO1D 53/36	102F

請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-158814 (P2009-158814)
 (22) 出願日 平成21年7月3日(2009.7.3)
 (65) 公開番号 特開2011-11165 (P2011-11165A)
 (43) 公開日 平成23年1月20日(2011.1.20)
 審査請求日 平成24年5月23日(2012.5.23)

(73) 特許権者 591004733
 宮田 清蔵
 東京都西東京市下保谷3丁目18番26号
 (73) 特許権者 000158895
 亀山 秀雄
 東京都三鷹市井の頭2-23-22
 (73) 特許権者 000004374
 日清紡ホールディングス株式会社
 東京都中央区日本橋人形町二丁目31番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、
 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成させてなる炭素材
 料から構成され、炭化水素を酸化し、
前記遷移金属化合物における遷移金属が、Co、Fe又はNiである、酸化触媒。

【請求項2】

前記炭化水素を200 以上で酸化する、請求項1に記載の酸化触媒。

【請求項3】

遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、
 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成させてなる炭素材
 料と、該炭素材料に担持された、Pd、Rh及びその化合物からなる群より選ばれる少な
 くとも一種の担持材料と、から構成され、NO_xを還元し、
前記遷移金属化合物における遷移金属が、Co、Fe又はNiである、還元触媒。

【請求項4】

前記NO_xを200 以上で還元する、請求項3に記載の還元触媒。

【請求項5】

前記炭素材料の重量を基準とする、該担持材料の量が0.05～5質量%である、請求
 項3又は4に記載の還元触媒。

【請求項6】

10

20

請求項 1 又は 2 に記載の酸化触媒及び請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の還元触媒の少なくとも一方を含む、排気ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

内燃機関から排出される排気ガスを浄化するために、種々の触媒が用いられている。例えば、自動車の排気ガス浄化用には、貴金属系排気ガス浄化触媒、特に、Pt、Rh、Pd 等が担体上に担持された三元触媒が有用である（例えば、特許文献 1）。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特公平 3 - 38892 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

自動車からの排気ガスには、NO_x、CO、炭化水素（HC）等が含まれ、このような排気ガスの浄化のためには、CO や HC を酸化し、NO_x（NO、NO₂）を還元する必要がある。この酸化・還元反応は厳しい条件下で行われるため、高活性を保持するための触媒主成分として、白金（Pt）が用いられている。 20

【0005】

しかし、Pt は非常に高価であり、埋蔵量も少なく資源制約があることから、長期に亘って安定的な供給がなされない可能性がある。そのため、Pt に代わる安価で長期的に安定供給が可能な高活性触媒が求められる。

【0006】

そこで、本発明の目的は、Pt を用いずとも、NO_x、CO、HC 等を含む排気ガスを浄化することが可能な触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料から構成され、CO 及び / 又は炭化水素を酸化する、酸化触媒を提供する。

【0008】

本発明はまた、遷移金属化合物及び窒素含有有機物又は遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料と、該炭素材料に担持された、Pd、Rh、Ni、Co、Fe、Ce、Cu、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Bi、Mn 及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の担持材料と、から構成され、NO_x を還元する、還元触媒を提供する。 40

【0009】

炭素材料としては、フタロシアニン含有フラン樹脂を熱処理して粉碎したカーボンアロイ微粒子が、燃料電池の電極の基材として使用可能なことが特開 2004 - 362802 号公報に示されているが、本発明者らは、(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は (ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成させてなる炭素材料が、それ自体酸化触媒作用を有し、また、この炭素材料に上記所定の担持材料を担持させると、還元触媒作用を発揮するようになるという、驚くべき性能を見出し、この知見に基づき上記発明を完成させたものである。

【0010】

酸化触媒については、酸化する温度は 200 以上であることが好ましく、還元触媒に 50

ついても、還元する温度は200 以上であることが好ましい。

【0011】

酸化する温度が200 以上であると、酸化触媒の活性が向上し、COや炭化水素の酸化能力が格段に向上する。また、還元する温度が200 以上であると、還元触媒の活性が向上し、NO_xを還元能力が格段に優れるようになる。

【0012】

還元触媒においては、担持材料が、Pd及びRhからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、炭素材料の重量を基準とする、担持材料の量が0.05～5質量%であると、還元活性が特に優れ、NO_xを還元能力が極めて良好となる。

【0013】

本発明はまた、上述した酸化触媒及び還元触媒の少なくとも一方を含む、排気ガス浄化触媒を提供する。本発明の酸化触媒や還元触媒を排気ガス浄化触媒として適用することで、排気ガスに含まれる、NO_x、CO、炭化水素等を高効率で浄化することが可能になる。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、Ptを用いず炭素材料から構成された、NO_x、CO又は炭化水素を浄化することができる、酸化触媒、還元触媒及び排気ガス浄化触媒を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】浄化されるNO_xやCO、炭化水素の濃度を測定する装置の概略図である。

【図2】測定する装置における反応管の概略図である。

【図3】実施例1における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図4】実施例1における、触媒上での活性の経時変化を示す図である。

【図5】実施例2における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図6】実施例2における、触媒上での活性の経時変化を示す図である。

【図7】実施例2における、350 における長時間の試験結果を示す図である。

【図8】実施例3における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図9】実施例4における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図10】実施例5における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図11】比較例1における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図12】比較例2における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【図13】比較例3における、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)の転化率及び炭素バランスの測定結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について説明する。本実施形態で用いる酸化触媒、還元触媒又は排気ガス浄化触媒を構成する炭素材料は、(i)遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は(ii)遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成させてなる。このような炭素材料はその炭素骨格に窒素原子がドーブし、遷移金属元素を含有しているカーボンアロイ触媒であり、活性が高い。

【0017】

上記炭素材料を生成する上で、窒素含有有機物が窒素源としてだけでなく、炭素源として十分に炭素を含有している場合には、遷移金属化合物及び窒素含有有機物を原料とし、炭素源がより必要な場合には、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を原料として焼成する。

【 0 0 1 8 】

ここで、窒素非含有炭素化合物としては、特に制限されないが、例えば、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリフルフリルアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、エポキシ樹脂、ピッチ、ポリ塩化ビニリデン、ポリメタクリル酸等の汎用プラスチックやエンジニアリングプラスチック、ポリスルホン等のスーパーエンジニアリングプラスチック、又はアイオノマー樹脂等を用いることができる。また石炭などの無機物を用いることもできる。これらの化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。この中でもコスト、炭素化収率の観点から、ポリメタクリル酸が好ましい。

10

【 0 0 1 9 】

また、窒素含有有機物としては、例えば、ポリピロール等のピロール化合物、フタロシアニン錯体、ポリイミド、ポリカルボジイミド等のイミド化合物、ポリアミド等のアミド化合物、ポリイミダゾール等のイミダゾール化合物、リグニン、バイオマス、ポリビニルピリジン、メラミン樹脂、ユリア樹脂、キレート樹脂、フミン酸、ポリアニリン、ポリアクリロニトリル、 ϵ -カプロラクタム、タンパク質等を用いることができ、この中でも ϵ -カプロラクタムが好ましい。

20

【 0 0 2 0 】

遷移金属としては、周期表の3族から12族の第4周期に属する元素を用いることができ、例えば、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)が好ましく、遷移金属化合物としては、上記遷移金属の塩、水酸化物、酸化物、窒化物、硫化物、炭素化合物、錯体、高分子錯体を用いることができ、このうち特に、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄が好ましい。Co, Fe, Mn, Ni, Cu, Ti, Cr, Zn及びその化合物は、炭素触媒の触媒活性を向上させる。

【 0 0 2 1 】

(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物は、溶媒に溶解させて混合させることにより前駆組成物にしてもよい。溶媒は、これらの窒素非含有炭素化合物、窒素含有有機物及び遷移金属化合物を溶解させることができるものであれば特に制限されないが、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどを用いることができる。

30

【 0 0 2 2 】

また、(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、の混合物にカーボンブラック等の炭素添加物を加えることも好ましい。炭素添加物を加えることによって、炭素材料の活性能を向上させることができる。

40

【 0 0 2 3 】

(i) 遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、(ii) 遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物、を焼成する際には、生成される炭素材料への不純物の混入を防ぐために、窒素等でパージされた不活性雰囲気中で焼成することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

また、生成された炭素材料は、ボールミル等の粉碎で微粒子化することができる。さらに、目開きの異なる篩いを用い、粗大物を取り除き、均一な微粒子にすることによって、炭素材料の表面積が増大し、浄化材としての活性が向上する。

【 0 0 2 5 】

窒素非含有炭素化合物と窒素含有有機物の配合割合は、焼成後の炭素材料中の窒素原子

50

量が、炭素材料の全重量に対し、0.5質量%以上20質量%以下、より好ましくは5質量%以上20質量%以下となるように配合することが好ましい。

【0026】

窒素非含有炭素化合物、窒素含有有機物及び遷移金属化合物、又はそれらを溶媒に溶解させて混合させた前駆組成物の炭素化処理は、800～1000で0.5～2時間行うことが好ましく、特に900～1000で0.5～2時間行うことが好ましい。

【0027】

また、本炭素材料には、ホウ素原子及び/又はカルコゲン化合物をドーブさせてもよい。ホウ素原子及び/又はカルコゲン化合物をドーブした炭素材料は、窒素原子をドーブする炭素材料よりも活性が向上する。ホウ素原子及び/又はカルコゲン化合物を炭素材料にドーブさせるには、ホウ素含有有機物として、例えばホウ酸、ホウ酸塩、ハロゲン化ホウ酸塩などを、カルコゲン化合物として酸化物、硫化物などを、遷移金属化合物及び窒素含有有機物、又は、遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物の混合物に加えればよい。

10

【0028】

本酸化触媒は、酸化雰囲気において、COを酸化しCO₂にすることができ、酸化する温度が200以上になると活性が向上することによってCOからCO₂への転化率が向上し、250以上になるとさらに転化率が向上し、300以上になると転化率はほぼ100%になり完全にCOを浄化できる。特に、酸素濃度が1%以上の酸素存在下であると、白金触媒では反応が生じないことが知られている100以下、例えば25前後の常温状態であっても、COを酸化しCO₂にすることができる。

20

【0029】

また、本酸化触媒は、酸化する温度を200以上にすると、プロパンやブタンなどの炭化水素をより効率的に酸化し、水とCO₂にすることができる。250以上になると水やCO₂への転化率が向上する。そして300以上になると、転化率はほぼ100%になりほぼ完全に炭化水素を浄化できる。

【0030】

本実施形態における還元触媒は、遷移金属化合物及び窒素含有有機物又は遷移金属化合物、窒素含有有機物及び窒素非含有炭素化合物を焼成させてなる炭素材料と、該炭素材料に担持されたPd、Rh、Ni、Co、Fe、Ce、Cu、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Bi、Mn及びその化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の担持材料から構成され、還元雰囲気において、NO_xを還元する。NO_xを還元する温度は200以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましく、300以上であることがさらに好ましい。

30

【0031】

上記担持材料は、Pd、Rh、Ni、Co、Fe、Ce、Cu、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Bi、Mn及びその化合物のうち、特に、Pd又はRhは還元活性が高くなることから好ましい。炭素材料の重量を基準として、Pd又はRhは、0.05～5重量%の割合で炭素材料に担持されていることが好ましく、0.1～3重量%担持されていることがより好ましく、0.5～2重量%担持されていることが特に好ましい。

40

【0032】

ここで、炭素材料にPd又はRhを担持させる場合には、まず、担持させたい量のPdを含んだPdCl₂、あるいは担持させたい量のRhを含んだRh(NO₃)₃の水溶液を調製する。その水溶液に炭素材料を室温で混合させ、1～5時間攪拌する。その水溶液を70～100で10～20時間保持し、水分を蒸発させる。その結果得られる金属原子などが担持した炭素材料を十分研磨することによって、Pd又はRhを担持した炭素材料を得ることができる。なお、金属原子などの担持量は、投入した試料量からの簡易計算で求めることができ、精度を高くして分析する場合には、ICP発光分析装置などを用いることもできる。

50

【 0 0 3 3 】

さらに、本実施形態における排気ガス浄化触媒は、上記酸化触媒と上記還元触媒の少なくとも一方を含んでおり、排気ガスに含まれる NO_x 、 CO 又は炭化水素を浄化することができる。そして、上記酸化触媒と上記還元触媒の両方を含んだ排気ガス浄化触媒は、酸素と還元剤が共存する酸化還元雰囲気下においては、 NO_x 、 CO 及び炭化水素を同時に浄化する三元触媒として機能する。

【 0 0 3 4 】

NO_x 、 CO 、炭化水素を含む排気ガスとしては、例えば自動車からの排気ガスが想定される。自動車排気ガスにおいては、酸化雰囲気において CO は CO_2 へ、炭化水素は水と CO_2 に酸化され、還元雰囲気において NO_x は窒素に還元されるが、酸化と還元がバランス良く反応する領域は理論空燃比近傍に制限されている。よって、本触媒の性能を確認する場合には理論空燃比雰囲気でガスの組成比を制御することが好ましい。

【 0 0 3 5 】

本触媒は自動車排気ガスの浄化用途に限られず、他のガスに含まれる NO_x や CO 、炭化水素を浄化することもできる。例えば、燃料電池の燃料として、天然ガス等を改質して得た水素に含まれる微量の CO を除去する酸化触媒の用途に適し、燃料電池の燃料極にガスを供給するための CO 除去装置に本酸化触媒を配置し、あるいは本酸化触媒を燃料電池の燃料極触媒と混合して燃料極部分に用いることで、水素中の CO を CO_2 に酸化し、電極触媒の被毒を防止することもできる。

【 0 0 3 6 】

NO_x 、 CO 、又は炭化水素が酸化又は還元されて CO_2 や窒素等に転化される割合を測定するには、例えば、自動車排気ガスを直接用いることもできるが、含まれる NO_x や CO 、炭化水素の濃度を制御することが難しいことから、モデルガスを用いることもできる。モデルガスは、例えば、ガソリン車の実排気ガスと類似する組成にすることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

図1に、 NO_x や CO 、炭化水素として C_3H_6 を含むモデルガスの濃度を測定する装置の概略図を示す。標準ガスボンベ1、マスフローコントローラー2、反応管3、冷却器5、ガス分析装置6などで構成される測定装置は、まず、標準ガスボンベ1から各モデルガスを発生させ、マスフローコントローラー2によりガスが混合されて反応管3へ導入される。そして、モデルガスが入った反応管3が電気加熱炉4により加熱される。各モデルガスは反応管3内の触媒10により酸化または還元される。反応後のガスは、冷却器5において水蒸気が抜かれた後、ガス分析装置6で組成が分析される。ガス分析装置6は、例えば、ガスクロマトグラフィーで、 O_2 、 CO 、 N_2O 、 CO_2 、炭化水素(C_3H_6)等の定量分析を行うことができ、 NO_x 、 NO 、 NO_2 、 CO 、 SO_2 等は、例えば、 NO_x 分析計で定量的に分析することができる。

【 0 0 3 8 】

上記測定装置の一部である反応管の概略図を図2に示す。反応管3は石英でできており、排気ガス浄化触媒10はその中心部に充填することが好ましい。そして、モデルガスを触媒のある部分に分布させるために触媒10の両側に石英砂11や石英ウール12を詰めることもできる。

【 0 0 3 9 】

上記測定装置においては、触媒の浄化性能は以下の算出式により各ガスの転化率として評価することができる。

$$\text{NO}_x \text{ 転化率} = \{ (\text{入口のNOモル流量} + \text{NO}_2 \text{モル流量}) - (\text{出口のNOモル流量} + \text{NO}_2 \text{モル流量}) \} / (\text{入口のNOモル流量} + \text{NO}_2 \text{モル流量}) \times 100\%$$

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 転化率} = (\text{入口のC}_3\text{H}_6 \text{モル流量} - \text{出口のC}_3\text{H}_6 \text{モル流量}) / (\text{入口のC}_3\text{H}_6 \text{モル流量}) \times 100\%$$

$$\text{CO 転化率} = (\text{入口のCOモル流量} - \text{出口のCOモル流量}) / (\text{入口のCOモル流量}) \times 100\%$$

10

20

30

40

50

炭素バランス = (出口の炭素総モル流量 - 入口の炭素総モル流量) / (入口の炭素総モル流量) × 100 %

【0040】

上記の転化率は、 NO_x や CO 、炭化水素がどの程度、触媒によって酸化又は還元されたかを示しており、転化率は高い方がよく酸化又は還元されていることを示し、100%であれば完全に NO_x や CO 、炭化水素が浄化されたことを示す。

【実施例】

【0041】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0042】

本実施例で使用する炭素材料は、以下のように調製した。

【0043】

まず、1.5 g のポリメタクリル酸を20 g のジメチルホルムアミドに溶解させた。その後、1.5 g の酸化コバルト(日清紡ホールディングス株式会社製)と1.5 g の γ -カプロラクタム(東京化成工業株式会社製)、1.5 g のn-ブチル化メラミン樹脂(製品名:ユーバン21R、三井化学株式会社)を6時間攪拌して混合溶液を得た。こうして前駆組成物を得た。なお、酸化コバルトは、国際公開第2007/049549号パンフレットに記載の方法に準じて電気透析処理により製造した。

【0044】

次に、前駆組成物の炭素化処理を行った。すなわち、前駆組成物を石英管に入れ、楕円面反射型赤外線ゴールドイメージ炉にて、当該石英管に50分間窒素パージした。そして、加熱を開始し、ゴールドイメージ炉の温度を、1 / 分の昇温速度で室温から900まで昇温した。その後、この石英管を900 で1時間保持した。こうして前駆組成物が炭素化されることにより生成された炭素材料を得た。

【0045】

さらに、炭素材料の粉碎処理を行った。すなわち、遊星ボールミル(製品名:P-7、フリッチュジャパン株式会社)内に1.5 cm 径の窒化ケイ素ボールをセットし、炭素化処理により得られた炭素材料を回転速度800 rpm で60分間粉碎した。粉碎した炭素材料を取り出し、目開き46 μm の篩で分級し、触媒を得た。

【0046】

また、炭素材料にPd又はRhを担持させた触媒を用いる場合には、担持させたい量のPdを含んだPdCl₂、あるいは担持させたい量のRhを含んだRh(NO₃)₃の水溶液を25 ml 調製し、その水溶液に炭素材料を室温25 で混合させ、2時間攪拌した。その水溶液を80 で10時間保持し、水分を蒸発させ、研磨することによって、Pd又はRhを担持した触媒を得た。

【0047】

上記で得られた触媒を内径6 mm の石英反応管の中心部に0.1 g 充填し、ガス分布のために触媒層の両側にそれぞれ0.5 g の石英砂を詰めた。

【0048】

本実施例において、 NO_x 、 CO 、又は炭化水素はモデルガスを用いた。表1に、モデルガスの成分と反応条件を示す。反応システムは、理論空燃比雰囲気(= 1.0、A/F = 14.63)

【0049】

10

20

30

40

【表 1】

モデルガス構成	
O ₂	0.90 %
NO	0.10 %
CO	1.00 %
C ₃ H ₆	0.10 %
He	Base
λ*	1.0 (化学当量点)
A/F**	14.63 (理論空燃比)
反応条件	
流速	150 mL/min
触媒	0.10 g 粉末
空間速度 (F/w)	90000 mL/(g·h)
反応器	固定床石英反応器 (i.d. 6 mm)
温度範囲	150 °C – 500 °C
* λ=(2*O ₂ +NO)/(CO+9*C ₃ H ₆)	
** A/F = 14.63 / (1 + 0.02545 * (CO + 9*C ₃ H ₆ - 2*O ₂ - NO)) ([CO]、[C ₃ H ₆]、[O ₂]、[NO]: vol%)	

【 0 0 5 0 】

モデルガスの分析は、ガスクロマトグラフィー（製品名：G C - 1 4 B、（株）島津製作所製）でO₂、CO、N₂O、CO₂、炭化水素等の定量分析を行った。また、NO_x、NO、NO₂、CO、SO₂等は、NO_x分析計（製品名：P G - 2 5 0、（株）堀場製作所製）で定量分析を行った。

【 0 0 5 1 】

本実施例においては、上記で調製した炭素材料からなる触媒、及びその炭素材料に金属原子を担持させた触媒について、触媒を用いない場合、Pt系触媒の場合と比較しながら、150 から500 の範囲における50 間隔の各温度で1時間モデルガスと反応した後のデータを収集し、NO_x、CO、炭化水素（C₃H₆）の転化率及び炭素バランスを算出した。

【 0 0 5 2 】

（実施例 1）

反応管内に炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを反応管に導入し、NO_x、CO、炭化水素（C₃H₆）の転化率及び炭素バランスを測定した。その結果を図3に示す。

【 0 0 5 3 】

図3のとおり、炭素材料からなる触媒の場合、酸素濃度が約1%であるにもかかわらず、150 においてCOが酸化され、200 においては約15%転化され、250 においてはCOの転化率は88%を示した。そして、300 においてCOは完全に浄化し、C₃H₆も約80%の転化率となった。NO_xの転化率は400 までは約15%、500 で約39%のNO_xを浄化できた。

【 0 0 5 4 】

また、触媒上での活性の経時変化を図4に示す。出口のCO濃度は約100分後（200 ）に8000 ppmまで下がり、150～250分の間（250 ）では約2000 ppmまで下がった。その後250分後以降はほぼ0 ppmであった。一方、出口のNO_x濃度は当初の1000 ppmから約550分後（500 ）には約500 ppmまで低下した。

【 0 0 5 5 】

（実施例 2）

反応管内に、Pdを2重量%担持した炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図5に示す。

【0056】

図5のとおり、Pdを2重量%担持した場合、300℃以上ではCOの転化率がほぼ100%、NO_x、C₃H₆の転化率も90%以上と非常に高くなった。また、250℃における転化率はNO_xが28%、C₃H₆が40%、COは97%と、後述の比較例2のPt系触媒よりも低温での活性が高かった。また炭素バランス率がほぼゼロであり、触媒が500℃の高温でも燃焼していないことが示唆された。

【0057】

また、図6に500℃での触媒上での活性の経時変化を示す。出口のCO濃度及びNO_x濃度は200分後(200℃以上)以降に急激に下がり、温度が500℃となつてから10時間以上連続運転しても出口のCO濃度及びNO_x濃度はほぼゼロであり、触媒の活性が落ちないことが確認された。

【0058】

さらに、図7にPdを2重量%担持した場合の触媒の350℃における長時間の試験結果を示す。NO_x、CO、C₃H₆ともに100%前後の転化率が85時間維持され、本触媒が高い耐久性を有することが確認された。

【0059】

(実施例3)

反応管内に、Rhを0.5重量%担持した炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図8に示す。

【0060】

図8のとおり、200℃でCOの転化率が60%を超え、NO_x、CO、C₃H₆の3成分の転化率が50%に至る温度であるLight-off温度が200-250℃と、実施例2のPdを2重量%担持した場合や比較例2のPt系触媒よりも低くなった。

【0061】

(実施例4)

反応管内に、Rhを実施例3よりも少ない0.1重量%担持した炭素材料からなる触媒を入れ、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図9に示す。

【0062】

図9のとおり、250℃まではNO_x、CO、C₃H₆の3成分の転化率が20%以下とかなり低くなったが、300℃ではC₃H₆以外はほぼ100%の転化率となり、350℃以上ではほぼ100%の転化率となった。

【0063】

(実施例5)

炭素材料からなる触媒を空気雰囲気において500℃で3時間焼成した残渣からなる触媒を準備し、反応管に入れて、モデルガスを流し、上記と同様に測定した。その結果を図10に示す。

【0064】

図10のとおり、炭素材料からなる触媒を空気雰囲気において500℃で3時間焼成した残渣からなる触媒の場合、炭素材料からなる触媒と比較して、低温時のC₃H₆、COの転化率が高くなり、250℃においてCOは完全に浄化し、C₃H₆は約42%の転化率であった。300℃においてC₃H₆は90%以上の転化率となった。しかし、NO_xは温度が上昇しても転化率は数%と非常に低かった。

【0065】

(比較例1)

比較例として、炭素材料を用いずPtからなる触媒として、反応管内にPt-アルミナ触媒を入れて、反応ガスを流し、上記と同様に測定した。Ptの担持量は市販の三元触媒の約8~10倍である、1.7重量%とした。その結果を図11に示す。

【0066】

10

20

30

40

50

図11のとおり、Pt系触媒の場合、200以下ではNO_x、C₃H₆、COの転化率はほぼゼロであった。250においても転化率はかなり低いが、300以上においてはNO_x、C₃H₆、COの3成分が転化率約100%とほぼ完全に浄化した。

【0067】

(比較例2)

反応管内に、炭素材料からなる触媒にさらに窒素ドープを行った触媒を入れて、反応ガスを流し、上記と同様に測定した。窒素ドープの条件は空気とアンモニアの割合を7:2.3、500、3時間とした。その結果を図12に示す。

【0068】

図12のとおり、炭素材料からなる触媒にさらに窒素ドープを行った触媒においては、500まで温度を上昇させてもNO_x、C₃H₆、COの3成分の転化率は向上せず、触媒効果が得られなかった。

10

【0069】

(比較例3)

反応管内に触媒を入れないで、反応ガスを流し、NO_x、CO、炭化水素(C₃H₆)、炭素マスバランスを測定した。その結果を図13に示す。

【0070】

図13のとおり、触媒を入れない場合、150~500におけるNO_x、C₃H₆の転化率はほぼゼロであった。COは300以上になると転化率が徐々に向上したが、500であっても34%でしかなく、触媒を入れないとガスが浄化しないことが確認された。

20

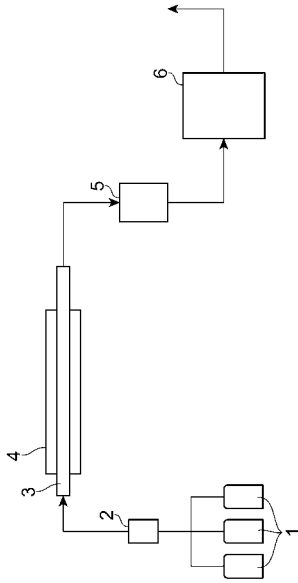
【符号の説明】

【0071】

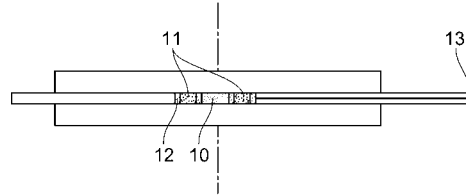
1・・・標準ガスボンベ、2・・・マスフローコントローラー、3・・・反応管、4・・・電気加熱路、5・・・冷却器、6・・・ガス分析装置、10・・・触媒、11・・・石英砂、12・・・石英ウール、13・・・熱電対。

30

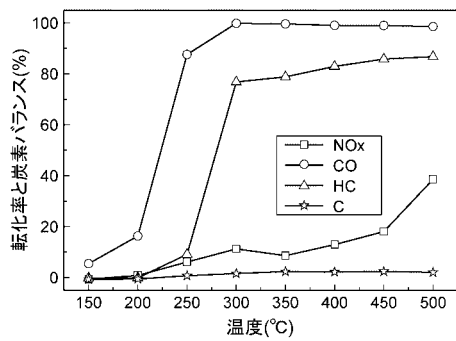
【図1】



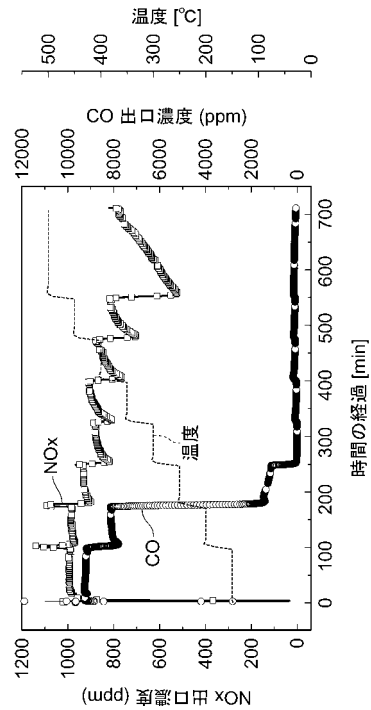
【図2】



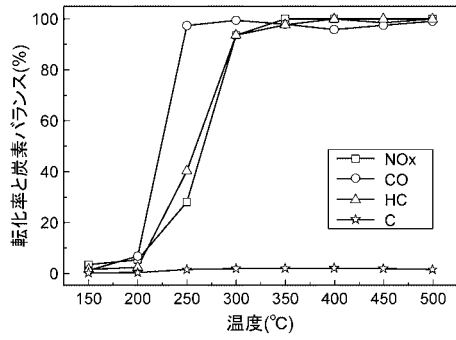
【図3】



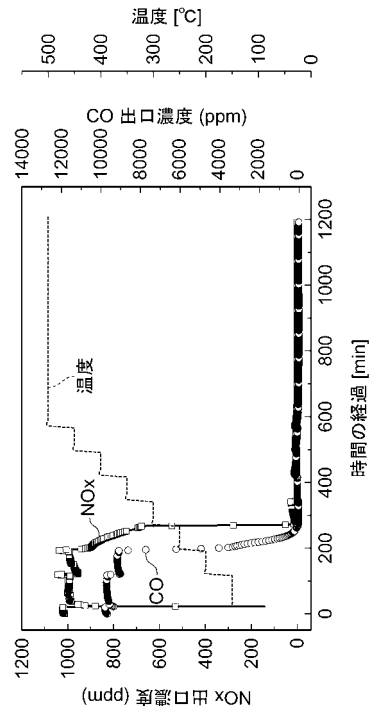
【図4】



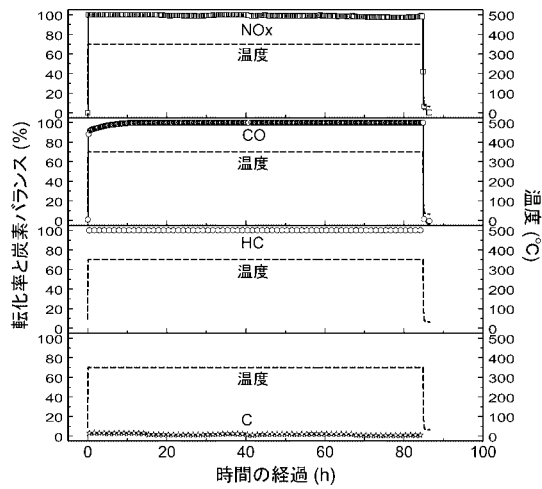
【 図 5 】



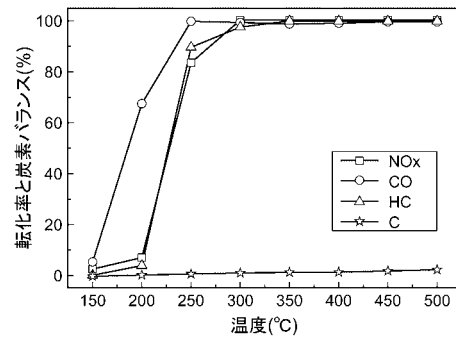
【 図 6 】



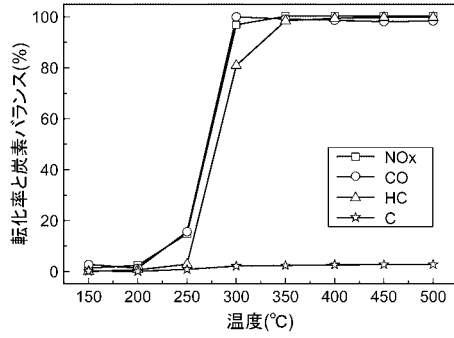
【 図 7 】



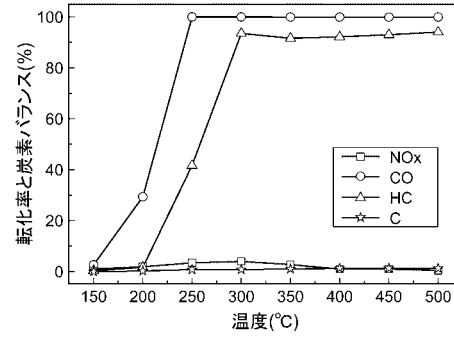
【 図 8 】



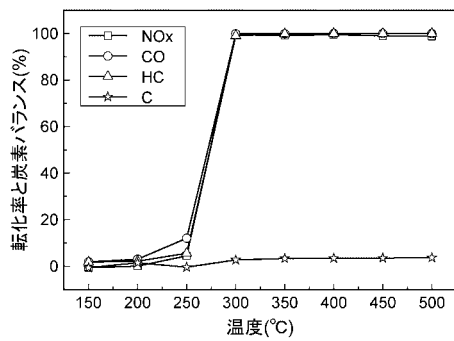
【 図 9 】



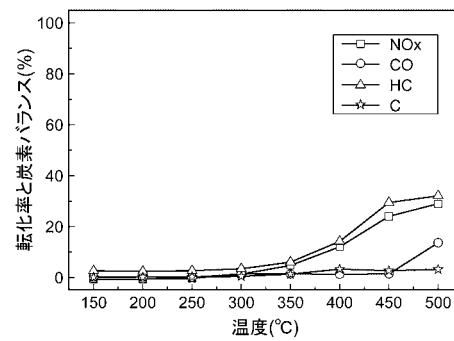
【 図 10 】



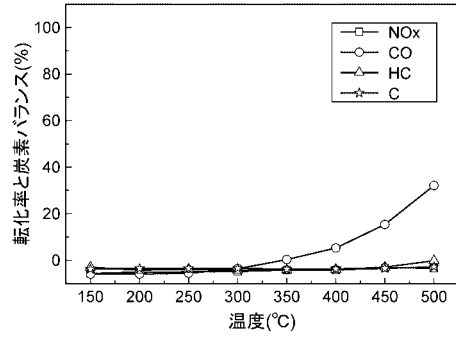
【 図 11 】



【 図 12 】



【 図 1 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/10 A

(72)発明者 宮田 清蔵
東京都西東京市下保谷3丁目18番26号

(72)発明者 亀山 秀雄
東京都三鷹市井の頭2-23-22

(72)発明者 郭 ヌ
東京都小金井市貫井南町5-3-3-40

審査官 壺内 信吾

(56)参考文献 特開平02-068141(JP,A)
特開2011-011166(JP,A)
特開2007-026746(JP,A)
特開2007-207662(JP,A)
特開2008-282725(JP,A)
特開昭57-118009(JP,A)
特開昭59-132943(JP,A)
特開2005-125300(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 8 6 , 5 3 / 9 4
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)