

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4573320号
(P4573320)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl.

F 1

B01D 53/94	(2006.01)	B01D 53/36	102B
A61M 16/01	(2006.01)	A61M 16/01	M
B01J 23/58	(2006.01)	B01J 23/58	A
B01J 23/60	(2006.01)	B01J 23/60	A
B01J 23/62	(2006.01)	B01J 23/62	A

請求項の数 3 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-180165 (P2001-180165)
 (22) 出願日 平成13年6月14日 (2001.6.14)
 (65) 公開番号 特開2002-153734 (P2002-153734A)
 (43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)
 審査請求日 平成20年6月3日 (2008.6.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-272615 (P2000-272615)
 (32) 優先日 平成12年9月8日 (2000.9.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002004
 昭和電工株式会社
 東京都港区芝大門1丁目13番9号
 (74) 代理人 100081086
 弁理士 大家 邦久
 (74) 代理人 100121050
 弁理士 林 篤史
 (74) 代理人 100118740
 弁理士 植沼 伸司
 (72) 発明者 堀田 雅敏
 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社 川崎生産・技術統括部内
 (72) 発明者 岡 正和
 神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社 川崎生産・技術統括部内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】亜酸化窒素分解触媒、その製造方法及び亜酸化窒素の分解方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウムの少なくとも一部と、マグネシウム、亜鉛、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属により、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体にロジウムが担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。

【請求項2】

ロジウムが、触媒全体の0.05~10%含まれる請求項1に記載の亜酸化窒素分解触媒。

【請求項3】

請求項1に記載の亜酸化窒素分解触媒と亜酸化窒素を含有するガスを接触させることを特徴とする亜酸化窒素の分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、工場や焼却設備などから排出される排ガス中、あるいは手術室から排出される麻酔ガス中に含まれる亜酸化窒素を分解除去するために用いられる触媒、その製造方法及び亜酸化窒素の分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

工場や焼却設備などから排出される排ガス中に含まれる窒素酸化物については、人体に対

する悪影響があるという理由の他に、酸性雨の原因物質となることから、その排出量は厳しく規制されている。従来、排出規制の対象となっている、一般的に NO_x と言われている窒素酸化物は、一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO_2) であり、これらの窒素酸化物を除去する方法としては、還元性物質を用いた接触還元法や、三元触媒法などがすでに実用化されており、最近では、ゼオライトやアルミナ触媒等の存在下、炭化水素を共存させる方法などが提案されている。

【0003】

窒素酸化物のうち、亜酸化窒素に関してはこれまで規制値がなく、分解処理されないまま大気に放出されていたが、地球温暖化防止国際会議 (COP3) において、二酸化窒素、メタン、フロン等と共に、亜酸化窒素は温室効果による温度上昇 (温暖化効果は二酸化炭素の約300倍) などをもたらす地球規模的環境汚染物質として特に注目され、亜酸化窒素の大気中への放出削減の関心が高まっている。

10

【0004】

これらの状況から、排ガス中に含まれる亜酸化窒素除去対策が取られており、いくつかの方法が提案されている。例えば、亜酸化窒素の除去方法としては、還元性ガスを共存させて触媒と反応させる接触還元法 (特開平12-68120号公報等) や、ゼオライト系担体に遷移金属を担持させた触媒 (特開平4-363143号公報等) が挙げられる。しかしながらこれらの方針は、処理温度が高温であったり、処理ガス中に水分が存在すると触媒が失活するなどの問題がある。

20

【0005】

一方、医療分野については、1960年以降、手術室の麻酔ガス汚染と手術室勤務者の健康問題が取り上げられ、手術室内に漏洩した麻酔ガス (亜酸化窒素と揮発性麻酔剤を含む混合ガス) を長時間吸入することによって健康障害が生じることが知られるようになった。アメリカでは国立産業安全保健研究所 (NIOSH) が環境被曝基準として、亜酸化窒素 (N_2O) は25 ppm以下、揮発性麻酔剤は、単独では2 ppm、亜酸化窒素と併用した場合には、0.5 ppm以下に抑えるよう勧告している。このため、余剰麻酔ガス排除装置を全ての麻酔器に装着することが義務づけられ、現在では手術室内環境は、ほぼ前記基準に到達させることができている。

【0006】

余剰麻酔ガス排除装置は、患者の呼気からの余剰麻酔ガスに圧縮空気等を同伴させ屋外に排出する装置である。しかしながら、各手術室内から余剰麻酔ガス排除装置によって排出されたガスは、何の対策もされずそのまま大気に放出されているのが現状である。前述した理由により、この方法では手術室内の環境改善にはなるものの、地球温暖化という環境問題に対しては好ましくなく、大気に放出する前に麻酔ガスを除去または無害化することが望まれている。

30

【0007】

例えば余剰麻酔ガス中の亜酸化窒素を分解する触媒としては、

(1) 白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテニウムからなる群から選ばれる少なくとも1つを主成分とする触媒 (特公昭61-45486号公報)、

(2) 鉄族金属と希土類元素の酸化物を含む触媒、さらに白金族の少なくとも1つを添加した触媒 (特公昭61-45487号公報)、

40

(3) 酸化第二銅と酸化クロムの混合物を主成分とする触媒、さらに酸化第二鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、二酸化マンガンから選ばれた少なくとも1つを添加した触媒 (特公昭61-50650号公報)、

(4) 酸化第二鉄、酸化クロムのうち少なくとも1つを主成分とする触媒 (特公昭62-27844号公報)、

などが知られている。

【0008】

しかしながら、上記の(2)、(3)及び(4)に記載された触媒を用いる亜酸化窒素の分解方法は、高濃度の亜酸化窒素を分解することができるものの、窒素酸化物である一酸

50

化窒素 (NO) 及び二酸化窒素 (NO₂) (以下、合わせて「NO_x」といふことがある。) が 5 ~ 32 ppm 生成し、NO₂ の許容濃度 3 ppm (TWA: 時間加重平均) を超える量の NO_x が発生するという問題がある。また、(1) に記載された触媒を用いる亜酸化窒素の分解方法は、反応ガス中に例えば 1 ~ 3 % 程度の水分が存在すると、触媒の活性が低下する場合があり、課題を残している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明はこのような背景の下になされたものであつて、本発明は水分による活性劣化を受けにくく、低温分解活性を有し、かつ NO_x の発生量を許容濃度以下にすることができる亜酸化窒素の分解触媒、その製造方法及び亜酸化窒素の分解方法を提供することを課題とする。

10

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、次の〔1〕~〔6〕のいずれかの触媒、

- 〔1〕アルミニウム、マグネシウム及びロジウムが担体に担持されている触媒、
- 〔2〕マグネシウム及びロジウムがアルミナ担体に担持されている触媒、
- 〔3〕アルミニウムの少なくとも一部とマグネシウムにより、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体に、ロジウムが担持されている触媒、
- 〔4〕亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属、
アルミニウム及びロジウムが担体に担持されている触媒、
- 〔5〕亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属及びロジウムがアルミナ担体に担持されている触媒、
- 〔6〕アルミニウムの少なくとも一部と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属により、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体にロジウムが担持されている触媒、

20

を用いれば前記の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。本発明は以下の〔1〕~〔6〕に関する。

【0011】

〔1〕アルミニウム、マグネシウム及びロジウムが担体に担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。

30

〔2〕担体が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の担体である上記〔1〕に記載の亜酸化窒素分解触媒。

〔3〕マグネシウム及びロジウムがアルミナ担体に担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。

〔4〕アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で 2 以上含まれる上記〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

〔5〕アルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成する上記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

〔6〕マグネシウムが、触媒全体の 0.1 ~ 20.0 質量 % 含まれる上記〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

40

〔7〕ロジウムが、触媒全体の 0.05 ~ 1.0 質量 % 含まれる上記〔1〕~〔6〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

〔8〕アルミニウムの少なくとも一部とマグネシウムにより、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体に、ロジウムが担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。

〔9〕アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で 2 以上含まれる上記〔8〕に記載の亜酸化窒素分解触媒。

〔10〕マグネシウムが、触媒全体の 0.1 ~ 20.0 質量 % 含まれる上記〔8〕または〔9〕に記載の亜酸化窒素分解触媒。

50

[11] ロジウムが、触媒全体の0.05～1.0質量%含まれる上記[8]～[10]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

【0012】

[12] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属、アルミニウム及びロジウムが担体に担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。

[13] 担体が、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも1種の担体である上記[12]に記載の亜酸化窒素分解触媒。

[14] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属及びロジウムがアルミナ担体に担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。 10

[15] アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で2以上含まれる上記[12]～[14]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

[16] アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成する上記[12]～[15]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

[17] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が、触媒全体の0.1～40.0質量%含まれる上記[12]～[16]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

[18] ロジウムが、触媒全体の0.05～1.0質量%含まれる上記[12]～[17]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。 20

[19] アルミニウムの少なくとも一部と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属により、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体に、ロジウムが担持されていることを特徴とする亜酸化窒素分解触媒。

[20] アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で2以上含まれる上記[19]に記載の亜酸化窒素分解触媒。

[21] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が、触媒全体の0.1～40.0質量%含まれる上記[19]または[20]に記載の亜酸化窒素分解触媒。 30

[22] ロジウムが、触媒全体の0.05～1.0質量%含まれる上記[19]～[21]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

[23] 亜酸化窒素の分解の際に発生するNO_x量が1ppm以下である上記[1]～[22]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒。

【0013】

[24] 次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミニウム及びマグネシウムを担体に担持する工程

(2) 工程(1)で得られる、アルミニウム及びマグネシウムが担持された担体を焼成する工程

(3) 工程(2)で得られる焼成された担体にロジウムを担持した後に焼成する工程 40

[25] 担体が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも1種の担体である上記[24]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[26] アルミニウムを、マグネシウムに対する原子比で2以上担持する上記[24]または[25]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[27] マグネシウムの担持量が、触媒全体の0.1～20.0質量%である上記[24]～[26]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[28] ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05～1.0質量%である上記[24]～[27]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[29] 次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。 50

(1) アルミニウム及び、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を担体に担持する工程

(2) 工程(1)で得られる、アルミニウム及び、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が担持された担体を焼成する工程

(3) 工程(2)で得られる焼成された担体にロジウムを担持した後に焼成する工程

[30] 担体が、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる少なくとも1種の担体である上記[29]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[31] アルミニウムを、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で2以上担持する上記[29]または[30]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。 10

[32] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の担持量が、触媒全体の0.1~40.0質量%である上記[29]~[31]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[33] ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05~1.0質量%である上記[29]~[32]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

【0014】

[34] 次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミナ担体にマグネシウムを担持する工程

(2) 工程(1)で得られる、マグネシウムが担持された担体を焼成する工程 20

(3) 工程(2)で得られる焼成された担体にロジウムを担持した後に焼成する工程

[35] マグネシウムの担持量が、アルミニウムに対する原子比で1/2以下である上記[34]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[36] マグネシウムの担持量が、触媒全体の0.1~20.0質量%である上記[34]または[35]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[37] ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05~1.0質量%である上記[34]~[36]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[38] 次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミナ担体に、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を担持する工程 30

(2) 工程(1)で得られる、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が担持された担体を焼成する工程

(3) 工程(2)で得られる焼成された担体にロジウムを担持した後に焼成する工程

[39] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の担持量が、アルミニウムに対する原子比で1/2以下である上記[38]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[40] 亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の担持量が、触媒全体の0.1~40.0質量%である上記[38]または[39]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[41] ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05~1.0質量%である上記[38]~[40]のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。 40

【0015】

[42] 次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミニウム塩及びマグネシウム塩を中和沈殿させる工程

(2) 工程(1)で得られる沈殿物を焼成する工程

(3) 工程(2)で得られる焼成体にロジウムを担持した後に焼成する工程

[43] アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で2以上である上記[42]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

[44] マグネシウムが、触媒全体の0.1~20.0質量%である上記[42]または[43]に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。 50

〔45〕ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05～1.0質量%である上記〔42〕～〔44〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔46〕次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミニウム塩及び、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の塩を中和沈殿させる工程

(2) 工程(1)で得られる沈殿物を焼成する工程

(3) 工程(2)で得られる焼成体にロジウムを担持した後に焼成する工程

〔47〕アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で2以上である上記〔46〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

10

〔48〕亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が、触媒全体の0.1～40.0質量%である上記〔46〕または〔47〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔49〕ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05～1.0質量%である上記〔46〕～〔48〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

【0016】

〔50〕次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミナ及び／または水酸化アルミニウムと、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム及び／またはマグネシウム塩を混合する工程

(2) 工程(1)で得られる混合物を焼成する工程

20

(3) 工程(2)で得られる焼成体にロジウムを担持した後に焼成する工程

〔51〕アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で2以上である上記〔50〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔52〕マグネシウムが、触媒全体の0.1～20.0質量%である上記〔50〕または〔51〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔53〕ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05～1.0質量%である上記〔50〕～〔52〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔54〕次の3工程を含むことを特徴とする亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

(1) アルミナ及び／または水酸化アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物、水酸化物及び／または金属塩を混合する工程

30

(2) 工程(1)で得られる混合物を焼成する工程

(3) 工程(2)で得られる焼成体にロジウムを担持した後に焼成する工程

〔55〕アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で2以上である上記〔54〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔56〕亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が、触媒全体の0.1～40.0質量%である上記〔54〕または〔55〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔57〕ロジウムの担持量が、触媒全体の0.05～1.0質量%である上記〔54〕～〔56〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

40

【0017】

〔58〕工程(2)における焼成温度が400～900である上記〔24〕～〔57〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔59〕工程(3)における焼成温度が200～500である上記〔24〕～〔58〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔60〕工程(3)の後に還元処理工程を行う上記〔24〕～〔59〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔61〕還元処理工程が水素還元処理工程である上記〔60〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

50

〔62〕水素還元処理温度が400～900である上記〔61〕に記載の亜酸化窒素分解触媒の製造方法。

〔63〕上記〔1〕～〔23〕のいずれかに記載の亜酸化窒素分解触媒と亜酸化窒素を含有するガスを接触させることを特徴とする亜酸化窒素の分解方法。

〔64〕接触温度が200～600である上記〔63〕に記載の亜酸化窒素の分解方法。

〔65〕分解するガスが麻酔ガス中に含まれる亜酸化窒素であり、亜酸化窒素の濃度が70%以下である上記〔63〕または〔64〕に記載の亜酸化窒素の分解方法。

〔66〕分解するガスが、工場または焼却設備から排出される排ガス中に含まれる亜酸化窒素であり、亜酸化窒素の濃度が10%以下である上記〔63〕または〔64〕に記載の亜酸化窒素の分解方法。

〔67〕亜酸化窒素の分解の際に発生するNO_x量が1ppm以下である上記〔63〕～〔66〕のいずれかに記載の亜酸化窒素の分解方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。

工場や焼却設備から排出される排ガス中に含まれる亜酸化窒素の濃度は10%以下であり、一方手術室から排出される余剰麻酔ガス中に含まれる亜酸化窒素の濃度は、余剰麻酔ガス排除装置で圧縮空気によって多少は希釈されているとはいえる70%以下であり、非常に高濃度である。本発明の亜酸化窒素の分解触媒は低濃度から高濃度の亜酸化窒素の分解に対応できる触媒である。

【0019】

また、本発明の亜酸化窒素の分解触媒は、比較的低温での分解処理が可能であり、水分が共存する場合においても水分による活性劣化を受けにくく、しかもNO_xの発生量を許容濃度以下に抑制することができ、従来の分解触媒に対し、約1/10～1/100以下にまでNO_xの発生量を低減することができる。

【0020】

本発明の亜酸化窒素の分解触媒は、アルミニウム、マグネシウム及びロジウムの3種の金属を必須成分として含有する次の〔1〕～〔3〕のいずれかの触媒、〔1〕アルミニウム、マグネシウム及びロジウムが担体に担持されている触媒、〔2〕マグネシウム及びロジウムがアルミナ担体に担持されている触媒、

〔3〕アルミニウムの少なくとも一部とマグネシウムにより、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体に、ロジウムが担持されている触媒、

及び、アルミニウム及びロジウムの2種の金属と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を必須成分として含有する次の〔4〕～〔6〕のいずれかの触媒、

〔4〕亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と、アルミニウム及びロジウムが担体に担持されている触媒、

〔5〕亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と、ロジウムがアルミナ担体に担持されている触媒、

〔6〕アルミニウムの少なくとも一部と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属により、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体にロジウムが担持されている触媒、

から選ばれる少なくとも1種の触媒を用いることができる。

【0021】

〔1〕の触媒に用いられる担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる担体を用いることができ、〔4〕の触媒に用いられる担体としては、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズから選ばれる担体を用いることができる。担体は、表面積がそれぞれ30～300m²/g程度のものを用いることができ、形状については特に制限はないが、反応器あるいは反応方法によ

10

20

30

40

50

つて、粒状、粉末状、ハニカム状など、それぞれに適した形状を選ぶことができる。

【0022】

[1]の触媒において、これらの担体に担持するアルミニウムとマグネシウムは、アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で少なくとも2以上含まれることが好ましい。また、マグネシウムは金属原子換算で、触媒全体の0.1~20.0質量%含まれることが好ましい。

【0023】

また、アルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成することが好ましく、スピネル型結晶性複合酸化物は、例えばアルミニウムとマグネシウムを担持させた担体を焼成することによって生成することができる。スピネル構造とは XY_2O_4 の化学式を持つ酸化物に見られる構造で立方晶系に属し、AlとMgは $MgAl_2O_4$ のスピネル構造を形成することが知られている。本発明の亜酸化窒素の分解触媒は、その理由は定かではないが、アルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成していることが、亜酸化窒素の分解能を向上させると共に、 NO_x の発生量を低減させる効果を発揮すると考えられる。

10

【0024】

[4]の触媒において、これらの担体に担持する、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とアルミニウムは、アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で、少なくとも2以上含まれることが好ましい。また、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属は、金属原子換算で触媒全体の0.1~40.0質量%含まれることが好ましい。

20

【0025】

また、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成することが好ましい。スピネル型結晶性複合酸化物は、アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を担持させた担体を焼成することによって生成することができる。アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルは MAl_2O_4 (M=Zn, Fe, Mn, Ni)のスピネル構造を形成することが知られている。本発明の亜酸化窒素の分解触媒は、その理由は定かではないが、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成していることが、亜酸化窒素の分解能を向上させると共に、 NO_x の発生量を低減させる効果を発揮すると考えられる。

30

【0026】

[2]の触媒に用いられる担体はアルミナであり、アルミナに特に制限はないが、表面積が50~300m²/g程度のものを用いることができる。アルミナに担持するマグネシウムは、アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で少なくとも2以上含まれることが好ましい。マグネシウムは、金属原子換算で触媒全体の0.1~20.0質量%含まれることが好ましい。また、アルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成することが好ましい。

40

【0027】

[5]の触媒に用いられる担体はアルミナであり、アルミナに特に制限はないが、表面積が50~300m²/g程度のものを用いることができる。アルミナに担持する、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属は、アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成することが好ましい。亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属は、金属原子換算で触媒全体の0.1~40.0質量%含まれることが好ましい。また、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成することが好ましい。

50

【0028】

[3]の触媒は、アルミニウムの少なくとも一部とマグネシウムにより、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体を用いる。[3]の触媒におけるアルミニウムとマグネシウムの原子比は、アルミニウムが、マグネシウムに対する原子比で少なくとも2以上含まれることが好ましい。また、マグネシウムは金属原子換算で触媒全体の0.1~20.0質量%含まれることが好ましい。

【0029】

[6]の触媒は、アルミニウムの少なくとも一部と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属により、スピネル型結晶性複合酸化物が形成されている担体を用いる。[6]の触媒におけるアルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の原子比は、アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属に対する原子比で、少なくとも2以上含まれることが好ましい。また、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属は、金属原子換算で触媒全体の0.1~40.0質量%含まれることが好ましい。

10

【0030】

本発明の亜酸化窒素の分解触媒に含まれるロジウムは、[1]~[6]のいずれの触媒を用いる場合も、金属原子換算で触媒全体の0.05~10質量%であることが好ましく、さらに好ましくは、0.1~6.0質量%であることがよい。ロジウムの担持量を増加させることによって低温における触媒活性を向上させることは可能であるが、10質量%以上担持させることは触媒のコストを考えると好ましくなく、また0.05質量%以下であると十分な亜酸化窒素の分解活性が得られない。

20

【0031】

次に本発明の亜酸化窒素の分解触媒の製造方法について説明する。

本発明の亜酸化窒素の分解触媒は各種の製造方法を用いることができ、例えば(1)含浸法、(2)共沈法、(3)混練法、等を用いることができる。以下に、この3つの製造方法を例に挙げて、本発明の亜酸化窒素の分解触媒の製造方法を説明する。

【0032】

(1) 含浸法を用いる触媒の製造方法

含浸法を用いると、前記の[1]~[6]の触媒を製造することができる。[1]の触媒を製造する場合には、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる担体に、先ずアルミニウム及びマグネシウムの無機酸塩(硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等)または有機酸塩(シュウ酸塩、酢酸塩等)を含浸させる。[4]の触媒を製造する場合には、アルミナ、ジルコニア、セリア、チタニア及び酸化スズからなる群から選ばれる担体に、先ずアルミニウム及び、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の無機酸塩(硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等)または有機酸塩(シュウ酸塩、酢酸塩等)を含浸させる。[2]の触媒を製造する場合には、アルミナ担体にマグネシウムの無機酸塩(硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等)または有機酸塩(シュウ酸塩、酢酸塩等)を含浸させる。[5]の触媒を製造する場合には、アルミナ担体に、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の無機酸塩(硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等)または有機酸塩(シュウ酸塩、酢酸塩等)を含浸させる。アルミニウム塩、マグネシウム塩及び、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属塩は、好ましくはいずれも硝酸塩を用いるのがよい。

30

【0033】

[1]の触媒を製造する場合、アルミニウムとマグネシウムの担体に担持する量としては、アルミニウムがマグネシウムに対する原子比で2以上となるように担持することが好ましく、またマグネシウムの担持量が、触媒全体の0.1~20.0質量%となるようにすることが好ましい。[4]の触媒を製造する場合、アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の担体に担持する量としては、アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1

40

50

種の金属に対する原子比で2以上となるように担持することが好ましく、また、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の担持量が、触媒全体の0.1~40.0質量%となるようにすることが好ましい。〔2〕の触媒を製造する場合には、マグネシウムが、アルミニウムに対する原子比で1/2以下となるように担持することが好ましく、またマグネシウムの担持量が、触媒全体の0.1~20.0質量%となるようにすることが好ましい。また、〔5〕の触媒を製造する場合には、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が、アルミニウムに対する原子比で1/2以下となるように担持することが好ましく、また亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の担持量が、触媒全体の0.1~40.0質量%となるようにすることが好ましい。

10

【0034】

担体に目的とする金属塩を担持した後、担体を乾燥して焼成処理することによって、例えばアルミニウム及びマグネシウムを含有し、アルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成した担体を得ることができ、この担体を〔1〕の触媒の担体として用いる。また、同様にして、アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有し、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成した担体を得ることができ、この担体を〔4〕の触媒の担体として用いる。例えば〔1〕の触媒におけるアルミニウム塩及びマグネシウム塩を含浸させた後の乾燥温度、〔4〕の触媒におけるアルミニウム塩と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属塩を含浸させた後の乾燥温度はそれぞれ特に制限はないが、好ましくは80~150の温度範囲がよく、さらに好ましくは100~130の温度範囲がよい。また、乾燥雰囲気は特に制限はなく、窒素や空気を用いることができる。乾燥時間は特に制限はないが、含浸法を用いた場合、通常2~4時間程度でよい。

20

【0035】

含浸して乾燥させた後の担体の焼成処理は、400~900の温度範囲で行うことができる、好ましくは、500~700である。焼成温度が400より低い場合は、結晶化が十分ではなく、900以上では担体の比表面積の減少を招き好ましくない。焼成時間は特に限定されないが、1~10時間程度がよく、好ましくは2~4時間程度であり、段階的に焼成温度を変化させてもよい。長時間の焼成は、その効果が飽和するので経済的に好ましくなく、短時間の焼成ではその効果が薄い場合がある。また、焼成は焼成炉やマッフル炉等を用いて行うことができ、この時の流通ガスとしては、窒素または空気のいずれを使用してもよい。

30

【0036】

次に、前記の焼成して得られた担体にロジウム塩を担持する。ロジウム塩としては、無機酸塩（硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等）または有機酸塩（シュウ酸塩、酢酸塩等）を用いることができ、硝酸塩を用いることが好ましい。ロジウム塩を担持する工程は、例えばアルミニウム、マグネシウム及びロジウムの3種の金属を必須成分として含有する触媒を製造する場合には、前記の方法を用いて得られたアルミニウムの少なくとも一部がマグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体に対して行うことが好ましいが、担体にアルミニウムとマグネシウムを含浸担持する工程、あるいはアルミナ担体にマグネシウムを含浸担持する工程と同時にてもよい。また、ロジウムの担持量は、触媒全体の0.05~1.0質量%となるようにすることが好ましい。

40

【0037】

同様に、ロジウム塩を担持する工程は、アルミニウム及びロジウムの2種の金属と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を必須成分として含有する触媒を製造する場合には、前記の方法を用いて得られたアルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体に対して行うことが好ましいが、担

50

体にアルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含浸担持する工程、あるいはアルミナ担体に、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含浸担持する工程と同時にあってもよい。また、ロジウムの担持量は、触媒全体の0.05~1.0質量%となるようにすることが好ましい。

ここで、予めアルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体を用いれば、この担体に前記と同様にしてロジウム塩を担持することにより〔3〕の触媒を製造することができる。また、予めアルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体を用いれば、この担体にロジウム塩を担持することにより〔6〕の触媒を製造することができる。10

【0038】

次に、このロジウムを担持させた触媒前駆体を前記と同様の乾燥条件で乾燥し、乾燥した触媒前駆体を焼成する。この焼成温度は200~500であることが好ましく、さらに好ましくは300~400がよい。焼成して得られた触媒は亜酸化窒素分解触媒として使用することができるが、さらに還元処理をすることが好ましく、還元処理をすることにより活性の高いロジウム含有触媒を得ることができる。還元処理は、例えば、(1)ヒドラジンで還元後に再乾燥し、焼成する方法、または(2)水素還元する方法、によって行うことができ、水素還元する方法を用いることが好ましい。水素還元する方法を用いる場合は、還元温度は200~500であることが好ましく、より好ましくは300~400がよい。還元時間は特に限定されないが、1~10時間程度で処理することができ、好ましくは2~4時間程度である。また、焼成処理をせずに還元処理を行ってもよく、この場合も活性の高いロジウム含有触媒を得ることができる。焼成処理をせずに還元処理を行って触媒を製造する方法としては、200~500の温度で水素還元する方法が好ましい。20

【0039】

(2) 共沈法を用いる触媒の製造方法

共沈法を用いると、前記の〔3〕及び〔6〕の触媒を製造することができる。

共沈法を用いて〔3〕の触媒を製造する方法としては、例えばアルミニウムとマグネシウムの硝酸塩を含む水溶液にアンモニア水を滴下して中和沈殿させ、必要に応じて熟成放置し、ろ過水洗し、洗浄水の電導度などで十分に水洗したことを確認する。次に、含浸法と同様の条件で10~12時間程度乾燥後、得られた乾燥体を粉碎し、粒度を揃えて成型する。さらに窒素または空気雰囲気において、含浸法と同様の条件で焼成処理することにより、アルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体を得る。30

【0040】

アルミニウムとマグネシウムの量としては、アルミニウムがマグネシウムに対する原子比で2以上となるようにすることが好ましく、マグネシウムは、金属原子換算で触媒全体の0.1~2.0.0質量%含まれることが好ましい。こうして得られたアルミニウムの少なくとも一部が、マグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体にロジウム塩を担持するが、その方法、担持量及びその後の処理方法としては前記の含浸法と同様に行うことができる。40

【0041】

また、共沈法を用いて〔6〕の触媒を製造する方法としては、例えばアルミニウムの硝酸塩と、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の硝酸塩を含む水溶液にアンモニア水を滴下して中和沈殿させ、必要に応じて熟成放置し、ろ過水洗し、洗浄水の電導度などで十分に水洗したことを確認する。次に、含浸法と同様の条件で10~12時間程度乾燥後、得られた乾燥体を粉碎し、粒度を揃えて成型する。さらに窒素または空気雰囲気において、含浸法と同様の条件で焼成処理することにより、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ば50

れる少なくとも 1 種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体を得る。

【0042】

アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の量としては、アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属に対する原子比で 2 以上となるようにすることが好ましく、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属は、金属原子換算で触媒全体の 0.1 ~ 40.0 質量% 含まれることが好ましい。こうして得られた、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成する担体にロジウム塩を担持するが、その方法、担持量及びその後の処理方法としては前記の含浸法と同様に行うことができる。

10

【0043】

(3) 混練法を用いる触媒の製造方法

混練法を用いると、〔3〕及び〔6〕の触媒を製造することができる。

混練法を用いて〔3〕の触媒を製造する方法としては、例えば、アルミナ及び／または水酸化アルミニウムと、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム及び／またはマグネシウム塩に、例えば必要に応じて水を加え、機械的に混合して得られる混合物を乾燥し、さらに含浸法と同様の条件で焼成処理を行い、前記のスピネル型結晶性複合酸化物を得ることができる。アルミニウムとマグネシウムの量としては、アルミニウムがマグネシウムに対する原子比で 2 以上となるようにすることが好ましく、マグネシウムは、金属原子換算で触媒全体の 0.1 ~ 20.0 質量% 含まれることが好ましい。

20

【0044】

こうして得られたアルミニウムの少なくとも一部がマグネシウムとスピネル型結晶性複合酸化物を形成する焼成体にロジウム塩を担持するが、その方法、担持量及びその後の処理方法としては前記の含浸法と同様の方法を用いることができる。また、ロジウム塩はアルミナ等を機械的に混合する際にあらかじめ加えてよい。

【0045】

混練法を用いて〔6〕の触媒を製造する方法としては、例えば、アルミナ及び／または水酸化アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物、水酸化物及び／または金属塩に、例えば必要に応じて水を加え、機械的に混合して得られる混合物を乾燥し、さらに含浸法と同様の条件で焼成処理を行い、前記のスピネル型結晶性複合酸化物を得ることができる。また、アルミニウムと、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の量としては、アルミニウムが、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属に対する原子比で 2 以上となるようにすることが好ましく、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属は、金属原子換算で触媒全体の 0.1 ~ 40.0 質量% 含まれることが好ましい。

30

【0046】

こうして得られた、アルミニウムの少なくとも一部が、亜鉛、鉄、マンガン及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属とスピネル型結晶性複合酸化物を形成する焼成体にロジウム塩を担持するが、その方法、担持量及びその後の処理方法としては前記の含浸法と同様の方法を用いることができる。また、ロジウム塩はアルミナ等を機械的に混合する際にあらかじめ加えてよい。

40

【0047】

次に本発明の分解触媒を用いた亜酸化窒素の分解方法について説明する。

本発明の分解触媒を用いて亜酸化窒素の分解反応を行う場合、200 ~ 600 の温度範囲で行うことができる。好ましくは 300 ~ 500 の温度範囲、さらに好ましくは 350 ~ 450 の温度範囲で、本発明の分解触媒と亜酸化窒素を気相で接触させればよい。200 より温度が低いと亜酸化窒素の分解が十分ではなく、また、600 以上では触媒寿命が短くなる傾向があるので好ましくない。触媒床の方式としては、特に制限される

50

ものはないが、固定床が一般的に好ましく用いられる。

【0048】

また、従来のパラジウムを用いた触媒では水分の影響によって触媒の活性が低下し、水分を除いても元の活性に戻らないのに対し、本発明の分解触媒は、1～3%の水分共存によって活性は僅かに低下する場合があるものの、水分を除くと再び元の活性に戻るという特徴を有する。

【0049】

次に本発明の分解触媒を用いて分解することができるガスの組成について説明する。工場や焼却設備から排出される排ガス中に含まれる亜酸化窒素の濃度は、10%以下であり、本発明の分解触媒を用いることにより、排ガス中に含まれる1 ppm～10%の濃度の亜酸化窒素を分解することができる。一方、手術室から余剰麻酔ガス排除装置によって排出される亜酸化窒素の濃度は3～70%と非常に高濃度の場合がある。また、麻酔ガス中に含まれる亜酸化窒素を分解する場合には、通常酸素が13～20%存在する反応となり、分解触媒にとって過酷な条件下での反応となる。従って、除熱が可能であり、温度コントロールが十分にできれば、分解処理する亜酸化窒素の濃度に特に制限はないが、亜酸化窒素が窒素と酸素に分解する反応は発熱反応であるため、亜酸化窒素の濃度は3～50%がよく、好ましくは3～25%、さらに好ましくは3～10%であることがよい。

【0050】

単位触媒当たりの供給ガス量である空間速度 (S V : space velocity) は、10 H r⁻¹～20000 H r⁻¹の範囲であることがよく、好ましくは100 H r⁻¹～10000 H r⁻¹の範囲である。

【0051】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1) 触媒調製例1

硝酸マグネシウム (Mg (NO₃)₂ · 6H₂O) 0.052 g を蒸留水 4.12 g に溶解し、アルミナ担体 2.04 g を加え全量含浸させた後、90 の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を、120 で 12 時間、空気中で乾燥した後、400 で 3 時間、窒素気流下で焼成後、引き続き、空気気流下、マッフル炉にて 650 で 3 時間焼成し、マグネシウム含有アルミナ担体を得た。21.4% 硝酸ロジウム溶液 (Rh (NO₃)₃ aq.) 1.30 g に 2.08 g の蒸留水を混合し、前記マグネシウム含有アルミナ担体を加えて全量含浸させた後、90 の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を 120 で 12 時間、空気中で乾燥した後、400 で 3 時間、水素還元を行い、アルミナに Rh を 5 質量%、Mg を 0.2 質量% 搅拌した Mg Al₂O₄ を含む触媒を得た。

【0052】

(実施例2) 触媒調製例2

硝酸マグネシウム (Mg (NO₃)₂ · 6H₂O) 21.40 g と硝酸アルミニウム (Al (NO₃)₃ · 9H₂O) 62.52 g を 300 g の蒸留水に溶解させ、攪拌しながらアンモニア水を加え、pH = 9 とし、生成した沈殿物をろ過洗浄した。得られた沈殿物を空気気流下、120 で 12 時間乾燥し、粉碎、12～22 メッシュに整粒後、400 で 3 時間、窒素気流下で焼成し、引き続き空気気流下、マッフル炉にて 650 で 3 時間焼成し、スピネル型結晶性複合酸化物を得た。さらに 21.4% 硝酸ロジウム溶液 (Rh (NO₃)₃ aq.) 8.17 g に 4.77 g の蒸留水を混合し、前記スピネル型結晶性複合酸化物を加え全量含浸させた後、90 の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた触媒前駆体を 120 で 12 時間、空気中で乾燥した後、400 で 3 時間水素還元を行い、Rh を 5 質量% 搅拌した Mg Al₂O₄ 触媒を得た。

【0053】

(実施例3) 触媒調製例3

ペーマイト粉末 (コンデア製) 30.00 g に硝酸マグネシウム (Mg (NO₃)₂ · 6H₂O) 10

O_2) 21.37 g を溶かした水溶液を加え、混練機にて混練した。混練後、空気気流下、120で12時間乾燥後、粉碎し12~22メッシュに整粒した。整粒後さらに、400で3時間、窒素気流下で焼成し、引き続き空気気流下、マップル炉にて650で3時間焼成し、スピネル型結晶性複合酸化物を得た。

さらに21.4%硝酸ロジウム溶液($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3\text{aq.}$)3.32gに3.14gの蒸留水を混合し、前記スピネル型結晶性複合酸化物を加え全量含浸させた後、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた触媒前駆体を120で12時間、空气中で乾燥した後、400で3時間水素還元を行い、Rhを5質量%担持した MgAl_2O_4 触媒を得た。

【0054】

(実施例4)触媒調製例4

硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.123gを蒸留水4.37gに溶解し、アルミナ担体4.00gを加え全量含浸させた後、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を、120で12時間、空气中で乾燥した後、400で3時間、窒素気流下で焼成後、引き続き、空気気流下、マップル炉にて650で3時間焼成し、亜鉛含有アルミナ担体を得た。21.4%硝酸ロジウム溶液($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3\text{aq.}$)2.55gに1.78gの蒸留水を混合し、前記亜鉛含有アルミナ担体を加えて全量含浸させた後、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を120で12時間、空气中で乾燥した後、400で3時間、水素還元を行い、アルミナにRhを5質量%、Znを0.7質量%担持した ZnAl_2O_4 を含む触媒を得た。

【0055】

(実施例5)触媒調製例5

硝酸亜鉛の代わりに硝酸鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)0.160gを用いた以外は実施例4と同様にしてアルミナにRhを5質量%、Feを0.6質量%担持した FeAl_2O_4 を含む触媒を得た。

【0056】

(実施例6)触媒調製例6

硝酸亜鉛の代わりに硝酸マンガン($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.115gを用いた以外は実施例4と同様にしてアルミナにRhを5質量%、Mnを0.6質量%担持した MnAl_2O_4 を含む触媒を得た。

【0057】

(実施例7)触媒調製例7

硝酸亜鉛の代わりに硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.116gを用いた以外は実施例4と同様にしてアルミナにRhを5質量%、Niを0.6質量%担持した NiAl_2O_4 を含む触媒を得た。

【0058】

(実施例8)触媒調製例8

硝酸マグネシウム($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)0.110g、及び硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)0.322gを蒸留水1.44gに溶解し、ジルコニア担体(エヌ・イー・ケムキャット製)4.00gを加え全量含浸させた後、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を、120で12時間、空气中で乾燥した後、400で3時間、窒素気流下で焼成後、引き続き、空気気流下、マップル炉にて650で3時間焼成し、マグネシウム、アルミニウム含有ジルコニア担体を得た。21.4%硝酸ロジウム溶液($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3\text{aq.}$)2.59gを前記マグネシウム、アルミニウム含有ジルコニア担体に加えて全量含浸させた後、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を120で12時間、空气中で乾燥した後、400で3時間、水素還元を行い、Rhを5質量%担持した、0.2質量% $\text{MgAl}_2\text{O}_4 / \text{ZrO}_2$ を得た。

【0059】

(実施例9)触媒調製例9

ジルコニア担体の代わりにチタニア担体(堺化学製)4.00gを用いた以外は実施例8と同様にしてRhを5質量%担持した、0.2質量% $\text{MgAl}_2\text{O}_4 / \text{TiO}_2$ を得た。

10

20

30

40

50

【0060】

(実施例10)触媒調製例10

ジルコニア担体の代わりに酸化スズ(エヌ・イー ケムキャット製)4.00gを用いた以外は実施例8と同様にしてRhを5質量%担持した、0.2質量%MgAl₂O₄/SnO₂を得た。

【0061】

(実施例11)触媒調製例11

硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂·6H₂O)0.258gと硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃·9H₂O)0.755g及び硝酸セリウム(Ce(NO₃)₃·6H₂O)21.71gを300gの蒸留水に溶解させ、攪拌しながらアンモニア水を加え、pH=9とし、生成した沈殿物をろ過洗浄した。得られた沈殿物を空気気流下、120で12時間乾燥し、粉碎、12~22メッシュに整粒後、400で3時間、窒素気流下で焼成し、引き続き空気気流下、マッフル炉にて650で3時間焼成し、スピネル型結晶性複合酸化物を得た。さらに21.4%硝酸ロジウム溶液(Rh(NO₃)₃aq.)2.76gに1.61gの蒸留水を混合し、前記スピネル型結晶性複合酸化物4.0gを加え全量含浸させた後、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた触媒前駆体を120で12時間、空气中で乾燥した後、400で3時間水素還元を行い、Rhを5質量%担持した0.3%MgAl₂O₄/CeO₂触媒を得た。

【0062】

(実施例12)触媒調製例12

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂·6H₂O)0.102g、及び硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₂·9H₂O)0.249gを用いた以外は実施例8と同様にしてRhを5質量%担持した、0.5質量%ZnAl₂O₄/ZrO₂を得た。

【0063】

(実施例13)触媒調製例13

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂·6H₂O)0.157g、及び硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₂·9H₂O)0.404gを用いた以外は実施例9と同様にしてRhを5質量%担持した、0.9質量%ZnAl₂O₄/TiO₂を得た。

【0064】

(実施例14)触媒調製例14

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂·6H₂O)0.083g、及び硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₂·9H₂O)0.203gを用いた以外は実施例10と同様にしてRhを5質量%担持した、0.5質量%ZnAl₂O₄/SnO₂を得た。

【0065】

(実施例15)触媒調製例15

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸亜鉛(Zn(NO₃)₂·6H₂O)0.600gを用いた以外は実施例11と同様にしてRhを5質量%担持した、1.5質量%ZnAl₂O₄/CeO₂を得た。

【0066】

(実施例16)亜酸化窒素の分解例1

実施例1で得られた触媒を内径1.9cmのステンレス管に充填し、反応器とした。この反応器を電気炉に入れ反応温度を、350、400とし、空間速度を10000Hr⁻¹として、ガス組成がN₂O/O₂/N₂=5/20/75(v/o1%)の反応ガスを供給し、反応器入口と出口の亜酸化窒素量をガスクロマトグラフィーにて分析した。その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度を検知管で測定したところ、<0.1ppmであった。

【0067】

(実施例17)亜酸化窒素の分解例2

実施例2で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒

10

20

30

40

50

素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

【0068】

(実施例18) 亜酸化窒素の分解例3

実施例3で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、0.2 ppmであった。

【0069】

(実施例19) 亜酸化窒素の分解例4

実施例4で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

10

【0070】

(実施例20) 亜酸化窒素の分解例5

実施例5で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

【0071】

(実施例21) 亜酸化窒素の分解例6

実施例6で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

20

【0072】

(実施例22) 亜酸化窒素の分解例7

実施例7で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

【0073】

(実施例23) 亜酸化窒素の分解例8

実施例8で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

30

【0074】

(実施例24) 亜酸化窒素の分解例9

実施例9で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

【0075】

(実施例25) 亜酸化窒素の分解例10

実施例10で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

40

【0076】

(実施例26) 亜酸化窒素の分解例11

実施例11で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、0.2 ppmであった。

【0077】

(実施例27) 亜酸化窒素の分解例12

実施例12で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化

50

窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

【0078】

(実施例28) 亜酸化窒素の分解例13

実施例13で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

【0079】

(実施例29) 亜酸化窒素の分解例14

実施例14で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、<0.1 ppmであった。

10

【0080】

(実施例30) 亜酸化窒素の分解例15

実施例15で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。また、亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、0.2 ppmであった。

【0081】

(比較例1)

21.4%硝酸ロジウム溶液($Rh(NO_3)_3 \cdot aq.$)1.32gに2.18gの蒸留水を混合し、アルミナ担体2.04gを加え、90の湯浴にて蒸発乾固させた。得られた担体を120で12時間、空気中で乾燥した後、400で3時間水素還元を行い、アルミナにRhを5質量%担持させた触媒を得た。

20

【0082】

(比較例2)

硝酸マグネシウムの代わりに硝酸ランタン($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$)0.087gを用いた以外は実施例1と同様にしてアルミナにRhを5質量%、Laを1.2質量%担持した触媒を得た。

【0083】

(比較例3)

硝酸ロジウムの代わりに硝酸パラジウム・n水和物($Pd(NO_3)_2 \cdot nH_2O$)0.29gを用いた以外は比較例1と同様にしてアルミナにPdを5質量%担持させた触媒を得た。

30

【0084】

(比較例4)

比較例1で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、4 ppmであった。

【0085】

(比較例5)

比較例2で得られた触媒を用いる他は、実施例16と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表1に示した。亜酸化窒素の分解率が>99%での二酸化窒素と一酸化窒素の合計の濃度は、12 ppmであった。

40

【0086】

【表1】

	亜酸化窒素分解率(%)		発生 NO _x 量 (ppm)
	350℃	400℃	
実施例 1 6	>99	>99	<0.1
実施例 1 7	>99	>99	<0.1
実施例 1 8	>99	>99	0.2
実施例 1 9	>99	>99	<0.1
実施例 2 0	>99	>99	<0.1
実施例 2 1	>99	>99	<0.1
実施例 2 2	>99	>99	<0.1
実施例 2 3	>99	>99	<0.1
実施例 2 4	92	>99	<0.1
実施例 2 5	>99	>99	<0.1
実施例 2 6	90	>99	0.2
実施例 2 7	>99	>99	<0.1
実施例 2 8	92	>99	<0.1
実施例 2 9	>99	>99	<0.1
実施例 3 0	91	>99	0.2
比較例 4	>99	>99	4.0
比較例 5	97	>99	12

反応条件 : N₂0 / O₂ / N₂ = 5 / 20 / 75 SV=10,000Hr⁻¹

10

20

30

【0087】

(実施例31) 亜酸化窒素の分解例16

3%の水蒸気を反応ガス中に添加し、350で3時間、亜酸化窒素の分解反応を実施し、その後水蒸気の供給を止めて実施例16と同様にして実施例1で得られた触媒の評価を実施した。その結果を表2に示した。350における、水蒸気添加前、添加後の亜酸化窒素の分解率は、共に>99%と変わらなかった。

【0088】

(比較例6)

比較例3で得られた触媒を用いる他は、実施例31と同様にして触媒の評価を実施し、その結果を表2に示した。350における亜酸化窒素の分解率は、水蒸気添加前で42%、添加後では18%に低下した。

【0089】

【表2】

40

	350°Cにおける亜酸化窒素分解率(%)	
	水蒸気処理前	水蒸気処理後
実施例 3 1	> 9 9	> 9 9
比較例 6	4 2	1 8

反応条件 : $N_2O/O_2/N_2 = 5/20/75$ SV=10,000Hr⁻¹

10

【 0 0 9 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の亜酸化窒素の分解触媒を用いれば、工場や焼却設備などから排出される排ガス中あるいは麻酔ガス中に含まれる亜酸化窒素を、比較的低温で効率よく分解することができ、分解の際に発生するNO_xの量を低減することができる。

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
B 0 1 J 23/656 (2006.01) B 0 1 J 23/64 1 0 4 A
B 0 1 J 23/63 (2006.01) B 0 1 J 23/56 3 0 1 A
B 0 1 J 23/89 (2006.01) B 0 1 J 23/89 A

(72)発明者 古瀬 良雄
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社 川崎生産・技術統括部内
(72)発明者 跡辺 仁志
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社 川崎生産・技術統括部内
(72)発明者 茶圓 茂広
神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電工株式会社内

審査官 大城 公孝

(56)参考文献 國際公開第00/023176 (WO, A1)
特開平06-198187 (JP, A)
特開平10-080633 (JP, A)
特開昭56-010334 (JP, A)
特開平09-225267 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86-53/96