

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6448629号
(P6448629)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.	F I
B O 1 J 23/755 (2006.01)	B O 1 J 23/755 A
B O 1 J 23/889 (2006.01)	B O 1 J 23/889 A
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 2 1 A
B O 1 D 53/86 (2006.01)	B O 1 D 53/86 2 2 2
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 D 53/86 2 4 1
請求項の数 15 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2016-518297 (P2016-518297)	(73) 特許権者 510199432 ユニヴェルシテット・ヤジェロンスキ ポーランド・P L-3 1-0 0 7・クラク フ・ゴレビア・2 4
(86) (22) 出願日 平成26年6月5日(2014.6.5)	
(65) 公表番号 特表2016-525940 (P2016-525940A)	
(43) 公表日 平成28年9月1日(2016.9.1)	
(86) 国際出願番号 PCT/PL2014/050035	(74) 代理人 100108453 弁理士 村山 靖彦
(87) 国際公開番号 W02014/196883	(74) 代理人 100110364 弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日 平成26年12月11日(2014.12.11)	(74) 代理人 100133400 弁理士 阿部 達彦
審査請求日 平成29年5月10日(2017.5.10)	(72) 発明者 ミェチスラファ・ナイバル ポーランド・P L-3 1-4 7 7・クラク フ・ウジツカ・5 7/4 5
(31) 優先権主張番号 P.404146	
(32) 優先日 平成25年6月5日(2013.6.5)	
(33) 優先権主張国 ポーランド (PL)	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 特に炭素発電所のオフガスからNO及び炭素粒子を同時に除去するためのモノリス触媒の生産方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

特に炭素発電所のオフガスからの、NO及び炭素粒子を同時に除去するためのモノリス触媒の生産方法であって、モノリスが酸化され、その後に生じた酸化物層がニッケル塩溶液で洗浄され、後にニッケルイオンを前記酸化物層に挿入する目的で前記モノリスが酸化雰囲気中でバークされ、最後にこの得られた酸化物層が還元されることを特徴とする、モノリス触媒の生産方法。

【請求項 2】

前記モノリスの酸化がエアーフロー中で実行されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

熱プログラムを用いて前記モノリスが加熱される間に前記モノリスが酸化されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記モノリスが 7 0 0 から 8 0 0 の温度範囲まで加熱される間に前記モノリスが酸化され、その後、最終温度で前記モノリスがバークされることを特徴とする、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記モノリスが最終温度で 2 時間から 5 時間酸化されることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記酸化されたモノリスの酸化物層が 0.1 から 0.25 mol/dm^3 の濃度のニッケルイオン溶液で洗浄されることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

ニッケルイオンによる前記酸化物層の洗浄は、前記モノリスを可溶性ニッケル塩溶液に浸すことによって行われることを特徴とする、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記モノリスはニッケル塩溶液に 1 から 4 秒間浸されることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の方法。

10

【請求項 9】

酢酸ニッケル溶液が前記酸化物層の洗浄に用いられることを特徴とする、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ニッケルイオンによる前記酸化物層の洗浄の後で、熱プログラムを用いて前記モノリスは 700 から 800 の温度までもう一度加熱され、最終温度で 2 時間バークされることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

挿入されたニッケルを有する前記酸化物層の還元が水素フロー中で実行されることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 12】

水素の流速 ($\text{cm}^3/\text{分}$) がモノリスの体積に依存することを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

挿入されたニッケルイオンを有する前記酸化物層の還元が、熱プログラムを用いて前記モノリスを最終温度の 400 から 600 に加熱する間に実行されることを特徴とする、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記最終温度における還元が 0.5 から 4 時間実行されることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

30

【請求項 15】

還元された触媒は水素フロー中で室温まで冷却されることを特徴とする、請求項 11 から 14 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の対象は、耐酸性鋼ベース上の、特に炭素発電所のオフガスから、 NO_x 及び炭素粒子を同時に除去するためのモノリス触媒である。

【背景技術】

【0002】

40

発電所、CHPプラント、廃棄物焼却工場、または硝酸製造所などの定常的な排出サイトからの一酸化窒素の除去には DeNO_x と呼ばれる技術が一般に用いられている。この技術の基本は、アナターゼ型 TiO_2 上に配置された五酸化二バナジウムに基づく触媒上における、一酸化窒素のアンモニアによる還元である。この技術で現在用いられる触媒は、五酸化二バナジウム (1% 未満の量) の他に、多量の三酸化タンゲステン (10% など) または三酸化モリブデン (6% など) も通常含む (P. Forzatti 著、Appl. Catal., 222 巻、221 - 236 頁、2001 年)。上記三酸化物は触媒の活性及び熱的安定性を向上させ、 SO_2 の SO_3 への酸化を減らし、硝酸アンモニウム堆積物の形成を導く。それ以外に、 MoO_3 は、ヒ素化合物が排ガス内に存在する場合には、ヒ素化合物による触媒の失活を防ぐ (E. Hums 著、Chemiker Zeit

50

ung、2巻、33頁、1991年)。

【0003】

五酸化ニバナジウムに基づく触媒に関する最近の特許出願の刊行物は、合成法の有利な変更の可能性または助触媒 (promoter) の量及び質の変更の可能性を指し示す (例えば WO 2013002492 A1)。出願 US 2011250114 A1 も、三酸化モリブデン及び三酸化タングステン並びに三酸化モリブデンの揮発性を低下させる成分を同時に使用することを開示している。

【0004】

DeNO_x 技術におけるセラミックモノリス上の V - W 酸化物触媒の表面は、生じる硫酸アンモニウム及び静電集塵機を通るすすの小粒子の両方によってブロックされ得る。更に、アンモニアは非常に高価な還元剤であり、高コストな配分装置を必要とし、また大気を汚染し、従って人間の呼吸器系に負の影響を有する。

10

【0005】

触媒をセラミックモノリスチャネルの表面上及び/または細孔中に配置することが可能である。ポーランド特許 PL 199013 B1 によれば、触媒は金属モノリスチャネルの表面上に配置された。しかし、セラミック担体はとても脆く、その壁はとても厚い。

【0006】

従って、理想的な解決法は金属膜ベース上の耐久性のあるモノリス触媒であろう。

【0007】

他方で、非常に吸熱的な反応で酸素及び窒素から形成された一酸化窒素は大きな内部エネルギーを含む。従って適切な触媒を用いて酸素と窒素へと簡単に還元されるだろう。この酸化物粒子の電子構造は、最低非占有軌道が反結合性の p 軌道である。従って NO 粒子を吸着する表面酸化物カチオンの電子が多いほど (還元されるほど)、表面酸化物カチオン上に吸着された NO 粒子の解離が容易となる (M. Najbar 著、Catal. Today、73巻、249 - 254頁、2002年)。定常的な排出源のオフガスには2~7%の酸素が存在しているので、酸化物触媒表面の還元の高い状態の維持は、触媒の動作温度が気相中の酸素圧力を酸化物に対する酸素の平衡圧力よりも低く維持するのに十分高温である場合にのみ達成可能であり、さもなければ追加の還元剤が使用される必要がある。

20

【0008】

炭素粒子を含む埃っぽいオフガス中の NO の直接還元は、酸化物表面還元が可能な温度で追加の還元剤を導入する必要なく起こり得る。前の炭素粒子上での NO 還元で形成した、及び/または粒子と酸化物表面上で形成する原子状酸素との反応の結果としての酸化炭素の補助を伴って還元が起こる可能性が高い (T. Kyotani 及び A. Tomita 著、J. Phys. Chem. B、103巻、3434頁、1999年)。従って、NO の最適な分解は、酸化物上の O₂ 解離及び酸化物上で解離した酸素によって活性化された炭素粒子上での NO 分解が同時に起こる温度範囲で期待することができる。

30

【0009】

US 20060073964 A1 及び US 20070025901 において、酸素担体上の貴金属は、追加の還元剤なしで、酸素を含有する雰囲気中で一酸化窒素を直接分解する触媒として記述された。

40

【0010】

他方、EP 0526099 A1 及び EP 0679427 A1 において、酸化物担体上の銀及び銀酸化物は、追加の還元剤なしで、酸素を含有する雰囲気中で一酸化窒素を直接分解する触媒として記述され、KR 101011830 B1 ではそのような触媒はハイドロタルサイト構造中に遷移金属を含む金属酸化物であった。

【0011】

スピネル構造との混合酸化物触媒が、還元要因の存在下で直接 NO を分解するために提案された (JP 7284663、JP 10180105)。

【0012】

50

酸素の解離温度よりも低温での直接NO分解が混合V-W酸化物触媒上で観察された(P P 2006-344611)。

【0013】

$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 上の活性酸素を用いる、すす上における直接NO分解の試験が多くの刊行物に記載されている(D. Reichert著、Applied Catalysis B: Environmental、80巻、248—259頁、2008年、D. Reichert著、Applied Catalysis B: Environmental、84巻、803—812頁、2008年)。

【0014】

また酸素の存在なしでの、金属鉄上におけるNOの分解が調査された(A. N. Hayhurst著、Chemical Engineering Science、53巻、1481—1489頁、1998年、及びB. Gradon著、Fuel、89巻、3505—3509頁、2010年)。

【0015】

残念ながら上述の触媒のうち工業スケールで使用されているものは一つもない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】国際公開第2013/002492号

【特許文献2】米国特許出願公開第2011/250114号明細書

【特許文献3】ポーランド特許PL199013B1

【特許文献4】米国特許出願公開第2006/0073964号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2007/0025901号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第0526099号明細書

【特許文献7】欧州特許出願公開第0679427号明細書

【特許文献8】韓国登録特許第10-1011830号公報

【特許文献9】特許第7284663号明細書

【特許文献10】特許第10180105号明細書

【特許文献11】P P 2006-344611

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】P. Forzatti著、Appl. Catal.、222巻、221—236頁、2001年

【非特許文献2】E. Hums著、Chemiker Zeitung、2巻、33頁、1991年

【非特許文献3】M. Najbar著、Catal. Today、73巻、249—254頁、2002年

【非特許文献4】T. Kyotani及びA. Tomita著、J. Phys. Chem. B、103巻、3434頁、1999年

【非特許文献5】D. Reichert著、Applied Catalysis B: Environmental、80巻、248—259頁、2008年

【非特許文献6】D. Reichert著、Applied Catalysis B: Environmental、84巻、803—812頁、2008年

【非特許文献7】A. N. Hayhurst著、Chemical Engineering Science、53巻、1481—1489頁、1998年

【非特許文献8】B. Gradon著、Fuel、89巻、3505—3509頁、2010年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、一体的な鋼構造上の酸化物相を含み、直接NO分解中の高い活性によるその還元状態及びオフガス中に含まれる炭素粒子中の窒素への、高く、安定的な選択性によって特徴づけられるモノリス触媒の合成の発展である。

【0019】

本発明に係る、特に炭素発電所のオフガスからのNO_x及び炭素粒子を同時に除去するためのモノリス触媒は、正弦曲線的に波形を付けられた滑らかな膜の交互に配置された帯(band)によって形成される耐酸性鋼からなるモノリスを含む。交互に配置された帯は、好ましくは「ダブルS法」によって折り畳まれ、シリンダケーシング内で一体的な円筒状のキューブを形成する、及び/または立方体状のケーシング内に配置されて一体的な立方体状のキューブを形成することができる。

10

【0020】

好ましくは、以下の組成を有する鋼が使用されるべきである：約2.0%のMn、0.8%のSi、0.045%のP、0.03%のS、0.3%のCu、19.0%のCr、10.0%のNi及び0.8%のTi。最も好ましい選択肢は、オーステナイト鋼のH18N9T/1.4541である。

【0021】

触媒の酸素層はモノリスチャネルの表面に位置し、スピネル構造を有する相(NiFe₂O₄及びFeCr₂O₄)を含む；これらの相は微結晶を形成し、追加的にMnを含む。触媒の適切な酸化物表面は、好ましくは1~5m²/gであるべきであり、かつ厚さが0.1~0.4µmであるべきである。

20

【0022】

本解決法に係る、炭素発電所のオフガスからのNO_x及び炭素粒子を同時に除去するためのモノリス触媒の生産方法は、正弦曲線的に波形を付けられた滑らかな膜の帯を交互に積むことによってモノリスを形成するステップにある。交互に積まれた帯は「ダブルS法」を用いて折り畳まれ、シリンダケーシング内に配置され、従って、一体的な円筒状のキューブを形成し、または立方体状のケーシング内に配置されて一体的な立方体状のキューブを形成することができる。好ましくは以下の組成を有する鋼が用いられるべきである：2.0%のMn、0.8%のSi、0.045%のP、0.03%のS、0.3%のCu、19.0%のCr、10.0%のNi及び最終的に0.8%のTi。最も好ましい選択肢は、オーステナイト鋼のH18N9T/1.4541または1H18N9T/1.4541である。

30

【0023】

酸化物相は、700~800の温度まで2~6/分の速度で加熱し、その後、酸素を含む雰囲気下で2~6時間の期間、この温度でベーキングするとき、酸化によって耐酸性鋼からなるモノリス上に直接生産される。炉冷の速度で室温までモノリスが冷却された後、モノリスチャネルの表面上に形成された酸素層は、モノリスを硝酸塩溶液に浸すことによって洗浄される。2~6時間室温の大気中でモノリスを乾燥した後、熱プログラムを用いて、700~800の温度までエアフロー中で再び加熱され、2~6時間の期間、最終的な温度でバークされる。炉が室温まで冷却してから、水素を200~300cm³/分の流速で1時間通すことによって大気除去され、その後、触媒は500

40

まで2~6/分の速度で水素フロー(90~250cm³/分)中で加熱され、この温度で0.5~1.5時間バークされる。

【0024】

好ましくは、モノリスは90~150cm³/分の流速でフローする大気雰囲気中でバークされるべきである。

【0025】

好ましくは、モノリスは最大730~750で、エアフロー中でバークされるべきである。

【0026】

好ましくは、モノリスの形状及び寸法は炉室の形状及び寸法と厳密に調和するべきであ

50

る。

【 0 0 2 7 】

好ましくは、酸化物層を洗浄するのに酢酸ニッケル溶液が用いられるべきである。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、モノリスをニッケル塩溶液中に浸す時間は 1 ~ 4 秒であるべきである。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、溶液中のニッケルイオン濃度は 0 . 1 ~ 0 . 2 5 モル / d c m ³ であるべきである。

【 0 0 3 0 】

好ましくは、還元温度は 5 0 0 であるべきである。

10

【 0 0 3 1 】

耐酸性鋼ベーキングプロセスの結果、鋼チャネルの表面上に最初の酸化物層が形成され、主にマグネタイトとヘマタイトを露出するが、おそらくマンガンフェライトも露出する。最初の相を洗浄し、後に膜を酸化した結果として形成された酸化物層中の支配相は、マグヘマイト (m h) と呼ばれるスピネル構造を有する F e ₂ O ₃ 相の混合材を伴う、スピネル相のニッケルフェライト N i F e ₂ O ₄ である。C r、M n、T i 原子はこれらの相に溶けている。水素での還元によって、酸化物層の結晶子へとクロム、マンガン、及びチタンが拡散し、それによって鉄及びニッケルの表面濃度が高くなる。

【 0 0 3 2 】

耐酸性鋼に基づくスピネル触媒は、比較的低温 (3 0 0 ~ 3 5 0) における、炭素発電所からのオフガス中の N O の分解及び炭素粒子の酸化を同時に行う領域での良好な活性によって特徴づけられる。

20

【 0 0 3 3 】

0 . 1 ~ 0 . 4 μ m の厚さを有し、モノリスチャネル壁上に形成された本発明に係る酸化物触媒の薄くて密な層は、欠けることがなく、その下の金属表面への更なる腐食に対して良好な保護を提供する。

【 0 0 3 4 】

耐酸性鋼からなるモノリス上の提案された酸化物触媒の他の利益は、その合成の単純さと比較的低いコストである。

【 0 0 3 5 】

触媒表面の形態及び活性酸素層の厚さが、走査型電子顕微鏡 (S E M) をエネルギー分散 X 線分光分析 (E D S) と組み合わせて用いて調査された。

30

【 0 0 3 6 】

表面の酸化物層の相組成はラマン分光法を用いて調べられた。表面酸化物ナノ層の化学組成は X 線光電子分光 (X P S) を用いて規定された。

【 0 0 3 7 】

直接 N O 分解の最適速度は、酸化物表面上に最大濃度の原子状酸素形態が期待され、同時に酸化物表面上に吸着された原子状酸素形態を用いて炭素が酸化される温度で達成される。モノリスチャネルの壁上に形成された酸化物触媒 (M n - F e - C r - N i) の層は、スピネル相を大きな表面還元を伴って露出し、吸着された電子アクセプタ粒子への電子の透過を容易にする。提案された耐酸性鋼からなる膜に基づくモノリス触媒は、表面上にスピネル相を露出し、主にニッケルフェライト (N i F e ₂ O ₄)、クロム鉄鉱 (F e C r ₂ O ₄) 及び酸化マンガンを含む。これらの相は微結晶を形成し、追加的に M n も含む。

40

【 0 0 3 8 】

耐酸性鋼からなるモノリス上の提案された C r - M n - F e - N i - T 酸化物触媒の追加的な利益は、その合成の単純性及びそれに使用される基板の比較的低いコストである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 9 】

【図 1】様々な処理を経た膜等について得られたラマンスペクトルを示す図である。

50

【図2】OP膜の表面上の酸化物層の二次電子(SE)におけるSEM像を示す図である。

【図3】NO_x 転換の温度依存性を示す図である。

【図4】350 の温度での経時的な安定性を示す図である。

【図5】時間トレースの、400 におけるオフガス及び触媒間の反応下におけるΔ(CO₂)及びΔ(O₂)を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

本発明の対象は以下の実施例に提示された。

【0041】

[実施例1]

耐酸性の1H18N9T/1.4541鋼からなる膜の3本のストリップが、熱プログラムを用いて3 /分の速度で740 まで加熱され、最終温度で4時間ベークされた。炉が冷却した後に、ストリップの1つは更なる試験のために保護され、残りの2つの膜ストリップ上の酸化物層は、Ni(CH₃COO)₂の0.1m溶液に2秒間浸すことによって洗浄された。それらのストリップを乾燥した後に、熱プログラムを用いて、エアフロー中で740 まで再度加熱し、この温度で4時間ベークした。エアフロー中で炉が冷却された後(約4時間後)、ストリップの1つは更なる試験のために保護された。炉内に残された膜ストリップ上の酸化物層が還元された。この目的のために、第一に水素を200cm³/分の流速で1時間流すことによって炉から室温の大気を除去した。その後、熱プログラムを用いてエアフロー中で3 °C/分の速度で500 まで加熱し、その後、この温度で、水素フロー中で1時間ベークすることによって、膜上に形成された酸化物層の還元が実行された。

【0042】

(a)酸化された膜上の酸化物層(O)、(b)最初の酸素層を酢酸ニッケル溶液で洗浄した後に再酸化された膜(OP)、及び(c)再酸化され、その後に水素で還元された膜(OPR)、について得られたラマンスペクトルを図1に示した。

【0043】

最大スペクトル値上に、以下の相のピーク位置を示した：ヘマタイト、αFe₂O₃(M. J. Mass em著、Phys. Rev. B、41巻、7822 - 7827頁、1990年)(225、290、300、415、506、613及び1320cm⁻¹)、マグネタイト、Fe₃O₄(O. N. Shebanova著、Journal of Solid State Chemistry、174巻、424 ~ 430頁、2003年)(670、553、506、427、304cm⁻¹)。ニッケルフェライト、NiFe₂O₄(A. Ahlawat、V. G. Sath e著、J. Raman Spectrosc.、(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/jrs.2791、2010年)(699、650 sh、及び581cm⁻¹)、スピネル構造を有するマグヘマイト、Fe₂O₃(D. L. A. De Faria著、J. Raman Spectrosc. 28巻、873 - 878頁、1997年)(704、650 sh、1358cm⁻¹)。

【0044】

簡単に気づくように、O膜の酸化物層の主相はヘマタイト及びマグネタイトである。少量のマグヘマイトを除いて、NiFe₂O₄ネットワークパラメータを有するスピネル相が、OP膜の酸化物層中を支配する。ニッケルフェライトの形成は、ニッケルの強力な偏析(低いタンマン温度)及び最初の酸化物層の形成におけるその少ない参加(低い酸素親和性)によって起こる、塩の結晶子の表面層における高濃度のニッケルを示す。OPR膜の酸化物層の支配的な相もニッケルフェライトである。OP膜上の酸素相の場合に観察された位置に対するピーク位置の小さな差は、還元によって誘起された酸化物相中の拡散プロセスに起因すると考えることができる。走査型電子顕微鏡をエネルギー分散X線分光分析と組み合わせて用いる、この触媒の試験結果は、その表面形態及び酸化物層の厚さにつ

10

20

30

40

50

いての情報を提供する。図2はOP膜の表面上の酸化物層の二次電子(SE)におけるSEM像を示す。酸化物相の組み合わされた結晶子が結晶膜グレインの表面を密に覆っている。この膜のマイクロ領域のEDS(エネルギー分散分光法)分析によって、Anderson-Haslerの式(X-ray Optics and Microanalysis、1966年、310巻、Herman ed., Paris C. Anderson、M. Hasler著)を用いて酸化物層の厚さを約0.3 μmと見積もることが可能となる。

【0045】

[実施例2]

以下の酸化物層の表面ナノ層の分析がXPS法を用いて実行された。

10

【0046】

表1は、鉄、クロム、マンガン、チタン、及びニッケルについての2p電子結合のエネルギー並びに、分析された酸化物ナノ層におけるこれらの元素の相対的な割合の占有率を一覧表にしている。

【0047】

【表1】

表1：0.05mmの厚さを有する1H18N9T鋼からなる膜上の
表面酸化物ナノ層内における異なる金属の2p電子結合エネルギー及び割合占有率

膜	Fe		Cr		Mn		Ti		Ni	
	BE [eV]	占有率 [%at.]	BE [eV]	占有率 [%at.]	BE [eV]	占有率 [%at.]	BE [eV]	占有率 [%at.]	BE [eV]	占有率 [%at.]
O	709.0	1	575.7	56	640.2	29	457.7	6	853.7	1
	710.9	7								
OP	709.0	5	575.7	21	640.5	43	457.8	4	854.6	9
	710.8	18								
OPR	709.0	15	575.4	20	640.0	42	456.8	3	854.0	10
	710.8	10								

20

30

【0048】

簡単に気づくように、表面酸化物ナノ層の組成は、その前の熱処理に大きく依存する。O膜の表面ナノ層では、初期の膜の表面ナノ層上(Cr 6原子%; Mn 2原子%; Ti 0.2原子%)に比べて、酸素親和性の高い元素、Cr、Mn、及びTiの濃度がずっと高い(E. Bielanska著、Adv. Mat. Res. 651巻、319頁、2013年)。これは酸化によって誘起された表面偏析を示す。OP膜及びOPR膜上に存在するNiFe₂O₄及びFe₂O₃-マグヘマイト結晶子の表面ナノ層中の多量のCr、Mn及びTiは、スピネル構造を介した拡散の結果として起こる、酸化によって誘起された強力な表面偏析を示す。スピネル構造中のマンガンのカチオン置換が、似た組成の粉末触媒において、透過電子顕微鏡(TEM)をEDS及び電子の回折と組み合わせた手段によって以前に観察されている(特許請求の範囲、P. 395905)。

40

【0049】

酸化物層の還元は全ての金属の2p電子結合エネルギーの減少として現れ、酸素親和性の最も高い金属の濃度の若干の減少を伴う(Cr、Mn及びTi)。

50

【 0 0 5 0 】

[実施例 3]

実施例 1 に従って得られた二相触媒 ($\text{NiFe}_2\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (mh)) の活性が試験され、炭素発電所からのオフガスの雰囲気中の NO 分解及び炭素粒子の酸化を同時に伴った。排ガスは、ファンを用いて、直径 9.8 cm、高さ 3 cm、体積 226 cm^3 のモノリス触媒の円筒状のキューブを 5 つ含む円筒状の反応器へと向けられた。バイパス構造は、流量計、ガス圧力計、及び圧力低下計を触媒床の上に含み、それらの表示は触媒キューブのモノリスチャネル表面上のダスト堆積の試験として機能した。

【 0 0 5 1 】

試験は炭素焼却炉からの排気孔のバイパスを用いて実行した。NO 濃度について 250 ~ 450 の範囲内で測定が実行され、その測定の間に各特定の温度 (250、300、350、400 及び 450) において NO 濃度は 200 ~ 400 ppm の範囲内で変化した。同時に、 SO_2 濃度は 160 ~ 250 ppm の範囲内で変化した。携帯型の HORIBA PG-250 ガス分析器を用いて NO_x 、 SO_2 、 O_2 及び CO_2 の濃度を測定した。5150 ~ 19250 h^{-1} 体積流量の範囲について測定を実行した。最も少ない流量を除いて、これらの流量は炭素発電所の排ガス流路における典型的な流量に近いが、それより大きかった。

【 0 0 5 2 】

図 3 は NO_x 転換の温度依存性を特定している。

【 0 0 5 3 】

簡単に気づくように、 NO_x 分解は 300 及び 350 の温度で最も急速に生じている。図 4 に 350 の温度での経時的な安定性を示す。NO 分解に由来する酸素の強い影響下で失活が起こらないことは、酸素が触媒表面上に堆積する炭素ナノ粒子の酸化に使用されていることを示唆する。

【 0 0 5 4 】

図 5 は、時間トレースの、400 におけるオフガス及び触媒間の反応下における CO_2 及び O_2 の濃度の変化 ($\Delta(\text{CO}_2)$ 及び $\Delta(\text{O}_2)$) を示す。第 1 の 169 時間で観察された約 2 % の CO_2 濃度の増加は、やはり約 2 % の O_2 濃度の低下を伴っており ($\Delta(\text{CO}_2) = -\Delta(\text{O}_2)$)、炭素粒子の二酸化炭素への触媒的な酸化を示している。169 時間を超える期間では、炭素粒子の酸化速度がまず増加し、それから二酸化炭素の炭素及び酸素への解離が開始する。これは触媒表面の段階的な進展 (evolution) が 400 で起こることを示し、その表面上で CO_2 も解離することができる強力な電子供与センターの創造を導く。より高温における触媒表面のこの段階的な進展が、おそらく NO_x 分解における活性が低い理由である。この種の触媒表面の進展は 300 及び 350 の温度では観察されなかった。

【 0 0 5 5 】

従って、300 ~ 350 の温度で、本発明に記述された触媒は、炭素発電所からのオフガスから NO_x 及び炭素ナノ粒子を同時に除去するのに用いることができる。

【 0 0 5 6 】

Kyotani 及び Tomita が主張するように (T. Kyotani 及び A. Tomita 著、J. Phys. Chem. B、103 巻、3434 頁、1999 年)、酸化物相上に吸着された原子状酸素は炭素粒子の表面上へと拡散し、炭素原子の表面部分の酸化を導く。これによって今度は残りの C 原子が NO 解離の活性センターへと変換されるような、残りの C 原子の周囲の変更が導かれる。同時に、炭素表面上に形成された CO は酸化物表面から過剰な活性酸素を除去し、従って金属原子を露出し、NO 解離の活性センターとなる。酸化物相と炭素粒子との間の共同反応が 300 で観察された最も高い NO_x 転換値の原因であると思われる (図 3)。Kyotani 及び Tomita の成果に基づく上記解決は、NO 分解における酸化物及び炭素の相の相乗作用を説明しているに過ぎない。炭素粒子の活性化酸化は、NO 粒子と酸化物表面上に吸着した原子状酸素との反応の結果として形成される NO_2 の助力によっても生じることができる (I. Atribak

10

20

30

40

50

著、Appl. Catal. B、92巻、126頁、2009年)。

【図1】

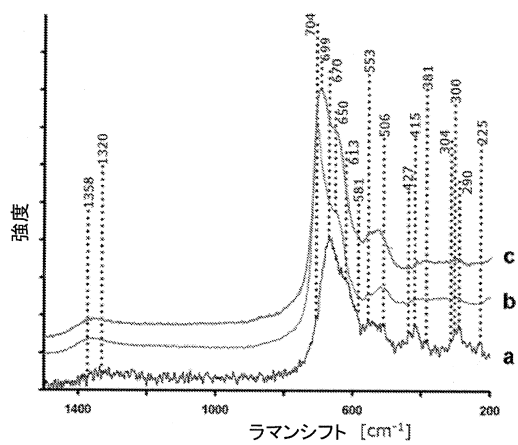


Fig.1.

【図2】

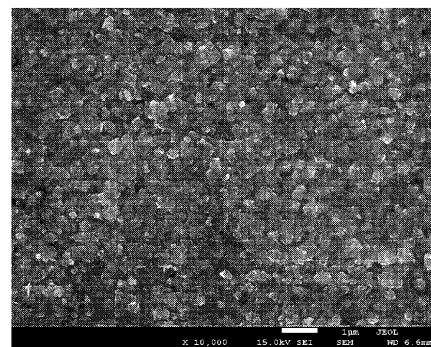


Fig. 2.

【図3】

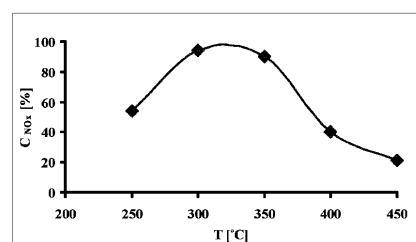


Fig.3.

【 図 4 】

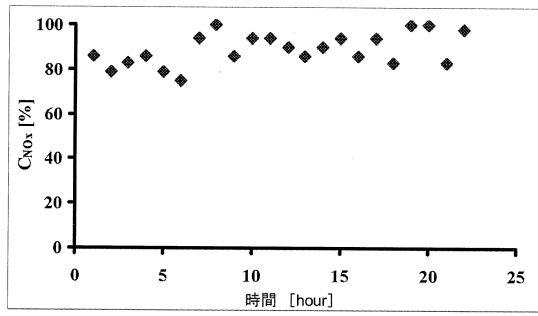


Fig.4.

【 図 5 】

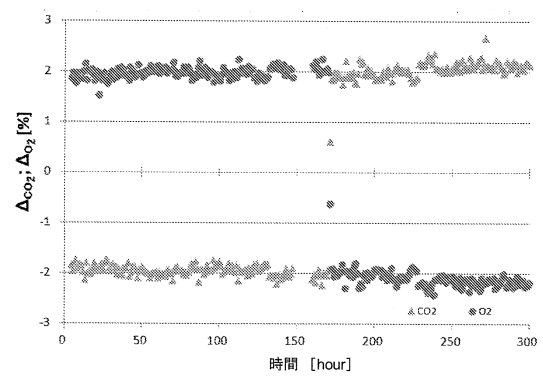


Fig. 5

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 37/14 (2006.01) B 0 1 J 37/02 3 0 1 K
B 0 1 J 37/18 (2006.01) B 0 1 J 37/14 Z A B
 B 0 1 J 37/18

(72)発明者 ヤロスラフ・ドウトキェヴィチ
 ポーランド・P L - 3 1 - 3 4 8・クラクフ・ボハテルフ・ピエトナム・3 / 2 6
 (72)発明者 トマシュ・ヴィルコシュ
 ポーランド・P L - 3 0 - 3 4 8・クラクフ・グロタ・ロヴェキエゴ・4 1 / 1
 (72)発明者 エリズビエタ・ピエランスカ
 ポーランド・P L - 3 0 - 1 0 5・クラクフ・ジャスコルカ・6
 (72)発明者 アレクサンドラ・ヴェセルカ・ビルチンスカ
 ポーランド・P L - 3 1 - 1 4 7・クラクフ・ドゥルガ・4 3 / 4
 (72)発明者 ヨゼフ・カムラ
 ポーランド・P L - 3 1 - 1 4 9・クラクフ・クルツィヴァ・6 / 6
 (72)発明者 ヤヌス・ダンコ
 ポーランド・P L - 3 0 - 5 1 3・クラクフ・ソルキ・1 2 エー / 9
 (72)発明者 ヤクブ・バルティツェル
 ポーランド・P L - 3 0 - 1 4 7・クラクフ・ヴィーデンスカ・8 0

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 3 / 0 2 2 3 5 9 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B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