

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4063807号
(P4063807)

(45) 発行日 平成20年3月19日(2008.3.19)

(24) 登録日 平成20年1月11日(2008.1.11)

(51) Int. Cl.

F 1

BO1J 35/04	(2006.01)	BO1J 35/04	ZABC
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	IO2F
BO1J 29/035	(2006.01)	BO1D 53/36	IO2H
BO1J 29/03	(2006.01)	BO1J 29/035	A
BO1J 35/10	(2006.01)	BO1J 29/03	A

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-266365 (P2004-266365)
 (22) 出願日 平成16年9月14日(2004.9.14)
 (65) 公開番号 特開2006-81957 (P2006-81957A)
 (43) 公開日 平成18年3月30日(2006.3.30)
 審査請求日 平成16年9月22日(2004.9.22)

(73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 (73) 特許権者 000173924
 財団法人野口研究所
 東京都板橋区加賀1-8-1
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100068238
 弁理士 清水 猛
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

実質的に直径2～50nmの細孔と100～1400m²/gの比表面積とを有しネットワーク状に広がった貫通型の細孔構造をもった難溶性のメソポーラスシリカ、又は該メソポーラスシリカにホウ素、タンゲステン、ニオブ、セリウムがそれぞれ1～20モル%含有されたメソポーラスボロシリケート、メソポーラスタングストシリケート、メソポーラスニオブシリケート、メソポーラスセリウムシリケートの何れかであり、これに主触媒としての平均粒径1～20nmの白金粒子及び/又はイリジウム粒子からなるナノ粒子を0.01～20質量%担持した触媒であることを特徴とするリーンバーン排NO_x浄化用触媒(但し、該触媒からアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属は除く)。

10

【請求項2】

請求項1記載のメソポーラス触媒をモノリス成形体のガス流路内壁に塗布したことを特徴とするリーンバーン排NO_x浄化用モノリス触媒。

【請求項3】

モノリス触媒におけるメソポーラス触媒の塗布量がモノリス触媒の3～30質量%、メソポーラス触媒における白金及び/又はイリジウムの担持量が0.1～10質量%、及びモノリス触媒当たりに換算した白金及び/又はイリジウムの担持量が0.03～3質量%であることを特徴とする請求項2記載のリーンバーン排NO_x浄化用モノリス触媒。

【請求項4】

請求項2又は3記載のリーンバーン排NO_x浄化用モノリス触媒を用いた、リッチバー

20

ンとリーンバーンを交互に行なう小型ディーゼル用の排NO_x浄化用触媒。

【請求項5】

請求項2又は3記載のリーンバーン排NO_x浄化用モノリス触媒を用いた、尿素供給システムを搭載する大型ディーゼル用の排NO_x浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高比表面積のメソポーラス触媒及びこの触媒をモノリス成形体のガス流路内壁に塗布したモノリス触媒に関するものであり、モノリス触媒を用いることによってリーンバーン自動車排ガスに含まれるNO_xを高効率で浄化処理できる。

10

【背景技術】

【0002】

自動車排ガス浄化用触媒の主流となっている三元触媒は、触媒支持体としてコーゼライトのモノリス成形体を用い、該成型体のガス流路内壁に触媒である数100nm～数μmの大きさの白金-パラジウム-ロジウム粒子を含んだ数μm～数十μmの大きさの活性アルミナ粒子を塗布した構造となっている。活性アルミナ粒子は数10nm～数100nmの微粒子の凝集体であり、微粒子間の間隙に触媒粒子が吸着している。間隙型の細孔は空間的な広がりが少なく(平面的)、合成ゼオライトや本発明で用いるメソポーラス材料に存在するネットワーク状に広がった貫通型の細孔構造(細孔チャンネルという)とは基本的に異なる。すなわち、従来の触媒粒子は3次元的な細孔に触媒粒子が捕捉されている状態ではない。合成ゼオライトのような分子ふるいに担持した触媒が、一般的に、細孔担持型触媒と呼ばれているので、これと区別するために、従来の三元触媒型の触媒を、以下では、吸着型担持触媒と記す。三元触媒はガソリン車の排ガス処理には非常に有効であるが、軽油燃料で走行するディーゼル車の排ガス処理にはほとんど効果がない。特に、過渡走行時に排出される150～300の排NO_xを浄化するための触媒開発は触媒化学の分野においても未解決である。そして、現在でも、ディーゼル車排ガス処理のための実用的な触媒は知られていない。この主な理由は、上記三元触媒がディーゼル排ガスにおける比較的高濃度の酸素雰囲気下で著しい活性低下を起こすことからきている。ガソリン車排ガスの酸素濃度は1%以下であるが、軽油の空燃比はガソリンの空燃比の数倍以上であるのでディーゼル排ガスに含まれる酸素濃度は通常5%以上である。ガソリン車の場合、空気と燃料の理論的重量混合比を示す理論空燃比近傍で燃焼させることで共存酸素を1%以下に制御しているため、この燃焼はリッチバーンとよばれているが、ディーゼル燃料の燃焼は吸気量が理論値よりも大過剰であり、燃料供給量が相対的に少ないのでリーンバーンとよばれている。この燃焼の条件で酸素濃度が5%になると三元触媒の活性がほとんど失活するからである。

20

30

【0003】

一般に、工業的な触媒は多孔性材料に担持した状態で使用されることが多い。多孔性材料の細孔は、IUPACによると、細孔直径が2nm以下のミクロ細孔、2～50nmのメソ細孔、及び50nm以上のマクロ細孔に分類されている。ミクロからメソの範囲にわたる広い分布をもつような単一の多孔性材料は活性炭以外には知られていない。近年、数nmの位置に細孔ピークをもち、比表面積が400～1100m²/gという非常に大きな値を有するシリカ、アルミナ、及びシリカアルミナ系メソポーラス分子ふるいが開発された。これらは、例えば、特許文献1、2、及び3等に開示されている。

40

【0004】

触媒反応は表面反応であるので触媒の比表面積が大きいほど触媒活性が高い。また、触媒を担持するための担体は比表面積が大きいほど触媒活性を発現しやすい。このような観点から自動車用三元触媒をみると、支持体としてのモノリス成形体の比表面積が約0.2m²/g、吸着剤としてのアルミナ粒子の比表面積が110～340m²/gである。触媒の比表面積は粒径から20～40m²/g程度であると推定される。したがって、高比表面積を有するメソポーラス材料に担持したnm-サイズの触媒(以下では、nm-サイズの触媒をナノ触媒、メソポーラス材料の細孔にナノ触媒を担持してなる細孔担持型触媒をメソポーラス触媒という。ナノ

50

触媒の表面積は三元触媒の $10^2 \sim 10^4$ 倍である。)をモノリス成形体に塗布することによってディーゼル排ガスに対する触媒活性の向上を図ることが考えられるが、従来、このような発想に基づいたリーンバーン排ガス浄化のための効果的なメソポーラス触媒は知られていない。

【0005】

【特許文献1】特開平5-254827号公報

【特許文献2】特表平5-503499号公表

【特許文献3】特表平6-509374号公表

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、従来達成できなかったリーンバーン排ガスに含まれる NO_x 浄化処理を低温領域でも極めて効率よく行う新規な触媒を提供することである。具体的には、従来困難であったディーゼル排 NO_x を効率的に浄化するために、リーンバーンの比較的高濃度酸素雰囲気下でも排 NO_x に対して活性を示す新規のメソポーラス触媒及びこの触媒を塗布したモノリス触媒を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の細孔分布と高比表面積を有するメソポーラス材料に特定の貴金属を担持した触媒がリーンバーン排 NO_x 処理に対して非常に有効であることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至ったもので、本発明は、実質的に直径 $2 \sim 50\text{nm}$ の細孔と $100 \sim 1400\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積とを有する難溶性のメソポーラス材料に主触媒としての平均粒径 $1 \sim 20\text{nm}$ の白金粒子及び/又はイリジウム粒子からなるナノ粒子を $0.01 \sim 20$ 質量%担持した触媒であることを特徴とするリーンバーン排 NO_x 浄化用メソポーラス触媒、及び該メソポーラス触媒をモノリス成形体のガス流路内壁に塗布したモノリス触媒を提供するものである。すなわち、本発明は、下記1.から5.の発明に係わる。

20

【0008】

1. 実質的に直径 $2 \sim 50\text{nm}$ の細孔と $100 \sim 1400\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積とを有しネットワーク状に広がった貫通型の細孔構造をもった難溶性のメソポーラスシリカ、又は該メソポーラスシリカにホウ素、タングステン、ニオブ、セリウムがそれぞれ $1 \sim 20$ モル%含有されたメソポーラスポロシリケート、メソポーラスタングストシリケート、メソポーラスニオブシリケート、メソポーラスセリウムシリケートの何れかであり、これに主触媒としての平均粒径 $1 \sim 20\text{nm}$ の白金粒子及び/又はイリジウム粒子からなるナノ粒子を $0.01 \sim 20$ 質量%担持した触媒であることを特徴とするリーンバーン排 NO_x 浄化用触媒(但し、該触媒からアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属は除く)。

30

2. 前記1.記載のメソポーラス触媒をモノリス成形体のガス流路内壁に塗布したことを特徴とするリーンバーン排 NO_x 浄化用モノリス触媒。

3. モノリス触媒におけるメソポーラス触媒の塗布量がモノリス触媒の $3 \sim 30$ 質量%、メソポーラス触媒における白金及び/又はイリジウムの担持量が $0.1 \sim 10$ 質量%、及びモノリス触媒当たりに換算した白金及び/又はイリジウムの担持量が $0.03 \sim 3$ 質量%であることを特徴とする前記2.記載のリーンバーン排 NO_x 浄化用モノリス触媒。

40

4. 前記2.又は3.記載のリーンバーン排 NO_x 浄化用モノリス触媒を用いた、リッチバーンとリーンバーンを交互に行なう小型ディーゼル用の排 NO_x 浄化用触媒。

5. 前記2.又は3.記載のリーンバーン排 NO_x 浄化用モノリス触媒を用いた、尿素供給システムを搭載する大型ディーゼル用の排 NO_x 浄化用触媒。

【発明の効果】

【0009】

本発明のメソポーラス触媒は、従来達成できなかったリーンバーン排 NO_x 浄化処理を低温領域でも極めて効率よく行うことができる。例えば、三元触媒では酸素濃度 14% の雰囲気

50

気下における一酸化窒素はほとんど浄化できないが、本発明のメソポーラスポロシリケートに担持した白金触媒は、酸素濃度14%の雰囲気と共存する一酸化窒素の80%以上を150~300において浄化できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の特徴の一つは、メソポーラス材料を NO_x 浄化用触媒の担体として用いることである。その理由は、メソポーラス材料は貫通型の細孔をもつので触媒の捕捉が強いこと、細孔チャンネルを通じたガス拡散の効果が期待できること、細孔分布を制御することで触媒活性種の好ましい粒径範囲を維持できること、触媒を細孔内に担持することで触媒粒子の再凝集を抑制し触媒の均一高分散を図れること、などの優れた効果があるからである。以下で述べるように、 NO_x に対して高活性を示す触媒粒子の粒径はナノサイズであるので、担体であるメソポーラス材料の細孔径は触媒粒子と同程度でなければならない。通常、メソポーラス材料の細孔内に担持される触媒の粒径は、細孔径とほぼ同程度であるので、メソポーラス材料の細孔径を制御することによって、好ましい粒径を有するナノ触媒を均一に分散担持することができる。

【0011】

したがって、メソポーラス材料の細孔径と細孔分布が重要な設計要素であり、比表面積はそれに次ぐ設計要素である。ナノ触媒を担持するためのメソポーラス材料の細孔直径は、実質的に2~50nmの範囲にあり、好ましくは2~20nmの範囲にある。ここでいう実質的とは、2~50nmの範囲の細孔が占める細孔容積が全細孔容積の60%以上であることをいう。細孔径が2nm未満であってもナノ触媒の担持は可能であるが不純物等による汚染の影響が大きいのであまり好ましくない。50nmを越えると分散担持されたナノ触媒が水熱高温条件などによるシンタリングによって巨大粒子に成長しやすくなるので好ましくない。比表面積は特別な事情がない限り高ければ高いほどよい。本発明に用いることのできるメソポーラス材料の比表面積は100~1400 m^2/g であり、好ましくは100~1200 m^2/g 、さらに好ましくは、400~1200 m^2/g である。比表面積が100 m^2/g 未満では、触媒の担持量が少なくなるので担持触媒の触媒性能はあまり大きくはない。比表面積が1400 m^2/g を超えると材料強度上の問題があるので好ましくない。

【0012】

本発明で用いるメソポーラス材料としては、排ガス中に含まれる高温の水蒸気に対する耐久性の観点から、難溶性のメソポーラス材料を用いる。材料の難溶性は、サンプルを150の熱水中に1時間置いた時に抽出される物質の重量が0.01%以下であれば実用上問題はない。難溶性のメソポーラス材料として、実質的に直径2~50nmの細孔と100~1400 m^2/g の比表面積とを有しネットワーク状に広がった貫通型の細孔構造をもった難溶性のメソポーラスシリカ、又は該メソポーラスシリカにホウ素、タングステン、ニオブ、セリウムがそれぞれ1~20モル%含有されたメソポーラスポロシリケート、メソポーラスタングストシリケート、メソポーラスニオブシリケート、メソポーラスセリウムシリケートの何れかである。これらのメソポーラス材料によって、メソポーラス触媒による触媒反応の開始温度が50~100ほど低下するという予想外の低温活性機構ははまだ未解明であるが、触媒近傍での NO_x 濃縮効果が関係しているものと考えられる。これらの元素の導入量はメソポーラス材料を構成する主金属に対して1~20モル%が好ましい。

【0013】

本発明で用いる主触媒は、白金及び/又はイリジウムの貴金属ナノ粒子を含有した触媒である。従来、白金を含有する自動車排ガス処理用触媒としては三元触媒が知られているが、この触媒はディーゼル排 NO_x 浄化処理にはほとんど効果がないことが知られている。その理由は、白金以外の構成元素であるパラジウム及びロジウムが低濃度の酸素によって表面酸化を受けるためである。三元触媒は白金-パラジウム-ロジウムで構成されているので表面酸化を受けるとたちまち失活し易い。本発明で白金及び/又はイリジウムを用いる理由は、これらの貴金属が排 NO_x の主成分である一酸化窒素を共存酸素によって二酸

10

20

30

40

50

化窒素に酸化する触媒能力が高く、高温の酸素雰囲気中でも化学的に安定であるからである。又、貴金属類の中では白金は比較的低温活性であり、イリジウムは比較的高温活性であるので、これらの混合触媒によって広い温度範囲での触媒反応が期待できる。触媒反応によって生成する二酸化窒素は、炭素数1から6の低級オレフィン及び低級パラフィン(燃料に少量含まれる)又はアンモニア態尿素(トラックなどに搭載できる)などの還元性物質によって容易に窒素と水に分解される。

【0014】

触媒粒子の表面積は粒径の二乗に反比例するので、触媒粒子が小さいほど触媒活性が高くなる。例えば、1nmの触媒粒子の表面積は0.1 μm のそれと比べると 10^4 倍大きい。また、ナノサイズに微粒化された触媒粒子は、活性を示すエッジ、コーナー、ステップなどの高次数の結晶面を多量にもつので、触媒活性が著しく向上するだけでなく、バルクでは触媒活性を示さないような不活性金属でも予期しなかった触媒活性を発現する場合があることが知られている。したがって、触媒能力の観点からは触媒粒子は細かいほど好ましいのであるが、反面、微粒化による表面酸化、副反応などの好ましくない性質もでてくるので、微粒子の粒子径には最適範囲が存在する。本発明における目的の NO_x 分解浄化処理に対して効果的な活性を示す触媒粒子の平均粒径は1~20nmの範囲にあり、特に1~10nmの範囲が高活性を示すことがわかった。

【0015】

本発明の触媒はメソポーラス材料の細孔に担持された担持型触媒である。主触媒としての白金及び/又はイリジウムの担持量は0.01~20質量%であり、好ましくは0.1~10質量%であるが、量的な問題がなければ、通常は、数%の担持量で用いる。混合触媒における白金とイリジウムのモル比は任意である。通常、等モルであれば、低温から高温にわたって高活性が達成できる。低温活性を優先する場合には白金の比率を大きくし、高温活性を優先する場合にはイリジウムの比率を大きくするのがよい。メソポーラス材料の触媒担持量は20質量%以上でも可能であるが、担持量が過剰になると反応にほとんど寄与しない細孔深部の触媒が増えるのでよくない。また、0.01質量%未満では活性が十分ではない。

【0016】

本発明の主触媒である白金及び/又はイリジウム触媒に異なる機能をもつ助触媒的成分を添加することによってシナジー効果による触媒性能の向上をはかることもできる。このような成分として、例えば、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タンゲステン、ランタン、セリウム及びこれらの化合物をあげることができる。これらの中で、不動態化膜になるクロム、鉄、コバルト、ニッケル、還元剤の吸着力が比較的高い銅、中程度の酸化力をもつ酸化セリウムと三酸化マンガン、 SO_x 被毒防止に有効な銅-亜鉛、鉄-クロム、酸化モリブデン、などは好ましい。この成分の添加量は、通常、主触媒と同質量程度から100倍程度であるが、必要に応じて100倍以上であってもよい。

【0017】

本発明のメソポーラス材料の合成法は特に限定するものでなく、従来の方法を用いて所用の材料を製造することができる。例えば、界面活性剤をメソ細孔のテンプレートとして用いる従来の方法(例えば、特許文献1、2、及び3)に準じて製造することができる。この方法では、メソポーラス材料の前駆物質には、通常、金属アルコキッドを用いる。界面活性剤は、従来のメソポア分子ふるいの作成に用いられているミセル形成の界面活性剤、例えば、長鎖の4級アンモニウム塩、長鎖のアルキルアミンN-オキッド、長鎖のスルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等のいずれであってもよい。溶媒として、通常、水、アルコール類、ジオールの1種以上が用いられるが、水系溶媒が好ましい。反応系に金属への配位能を有する化合物を少量添加すると反応系の安定性を著しく高めることができる。このような安定剤としては、アセチルアセトン、テトラメチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸、ピリジン、ピコリンなどの金属配位能を有する化合物が好ましい。前駆物質、界面活性剤、溶媒及び安

10

20

30

40

50

定剤からなる反応系の組成は、前駆物質のモル比が0.01~0.60、好ましくは0.02~0.50、前駆物質/界面活性剤のモル比が1~30、好ましくは1~10、溶媒/界面活性剤のモル比が1~1000、好ましくは5~500、安定化剤/主剤のモル比が0.01~1.0、好ましくは0.2~0.6である。

【0018】

反応温度は、20~180、好ましくは20~100の範囲である。反応時間は5~100時間、好ましくは10~50時間の範囲である。反応生成物は通常、濾過により分離し、十分に水洗後、乾燥し、次いで、含有している界面活性剤をアルコールなどの有機溶媒により抽出後、500~1000の高温で熱分解することによって完全除去し、メソポーラス材料を得ることができる。

10

3A族元素、3B族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素を複合したメソポーラス材料は、メソポーラス材料の前駆物質にこれらの元素のアルコキシド、アセチルアセトナート、等を適当量加えて、上記メソポーラス材料の製造法と同様の方法によって製造することができる。

【0019】

本発明のメソポーラス触媒は、例えば、イオン交換法又は含浸法によって製造することができる。これらの二つの方法は、担体への触媒の沈着化について、イオン交換法が担体表面のイオン交換能を利用し、含浸法が担体のもつ毛管作用を利用しているという違いはあるが、基本的なプロセスはほとんど同じである。すなわち、メソポーラス材料を触媒原料の水溶液に浸した後、濾過、乾燥し、必要に応じて水洗を行い、還元剤で還元処理することによって製造することができる。白金の触媒原料としては、例えば、 H_2PtCl_4 、 $(NH_4)_2PtCl_4$ 、 H_2PtCl_6 、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 、 $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 、 $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ 、 $PtCl_4$ 、白金のアセチルアセトナート、等を用いることができる。イリジウムの触媒原料としては、例えば、 H_2IrCl_4 、 $(NH_4)_2IrCl_4$ 、 H_2IrCl_6 、 $(NH_4)_2IrCl_6$ 、 $IrCl_4$ 、イリジウムのアセチルアセトナート、等を用いることができる。

20

【0020】

必要に応じて主触媒に添加する助触媒的成分の原料としては、例えば、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩などの水溶性塩類を用いることができる。白金とイリジウムの共担持触媒は、それぞれの触媒原料を混合して同様にして製造することができる。また、白金及び/又はイリジウムに助触媒的成分を添加した触媒についても、その原料を主触媒原料に混合して同様にして製造することができる。還元剤としては、水素、ヒドラジン水溶液、ホルマリン、等を用いることができる。還元は、それぞれの還元剤について知られている通常の条件で行なえばよい。例えば、水素還元は、ヘリウムなどの不活性ガスで希釈した水素ガス気流下にサンプルを置き、通常、300~500で数時間処理することによって行なうことができる。還元後、必要に応じて、不活性ガス気流下500~1000で数時間熱処理してもよい。

30

【0021】

本発明のモノリス成形体とは、成形体の断面が網目状で、軸方向に平行に互いに薄い壁によって仕切られたガス流路を設けている成形体のことである。成形体の外形は、特に限定するものではないが、通常は、円柱形である。本発明のモノリス触媒とは、メソポーラス触媒をモノリス成形体のガス流路内壁に塗布した触媒を意味している。メソポーラス触媒の塗布量は、3~30質量%が好ましい。30%を超える塗布は、担体内部に存在する触媒へのガス拡散が遅いので好ましくない。また、3%以下では触媒性能が十分ではない。モノリス成形体への触媒の塗布量相当の付着量は、成形体の0.03~3質量%が好ましい。

40

【0022】

本発明のモノリス触媒は、自動車用三元触媒を付着したモノリス成形体の製造方法に準じて製造することができる。例えば、メソポーラス触媒とバインダーとしてのコロイダルシリカを、通常、1:(0.01~0.2)の質量割合で混合した混合物をつくり、これを水分散することによって通常10~50質量%のスラリーを調整した後、該スラリーにモノリス成形体を浸漬してモノリス成形体のガス流路の内壁にスラリーを付着させ、乾燥後、窒素、ヘ

50

【 0 0 2 6 】

「比較例1」比較サンプルの合成

0.215 g の $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.106 g の $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、及び0.162 g の $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を20ml の蒸留水に溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに10 g の γ -アルミナ（粒径2~3 μm の微粒子）を加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100 で3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れヘリウム希釈水素ガス（10%v/v）気流下500 で3時間還元し、貴金属の含有量が約2重量%の触媒を合成した。これを、三元触媒を模した貴金属触媒として比較実験に用いた。

【 0 0 2 7 】

「実施例1」白金/メソポーラスシリカ触媒の合成

1リットルのビーカーに、蒸留水300 g、エタノール240 g、及びドデシルアミン30 g を入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン125 g を加えて室温で22時間攪拌した。生成物を濾過、水洗し、110 で5時間温風乾燥した後、空气中で550 5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、結晶性のメソポーラスシリカ材料を得た。細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.2nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が933 m^2/g 、細孔容積が1.35 cm^3/g 、2~50 nmの細孔が占める容積は1.34 cm^3/g であった。蒸留水20 g に $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.267 g 溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに上記のメソポーラスシリカ材料5 g を加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100 3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れ、ヘリウム希釈水素ガス（10v/v%）気流下500 で3時間還元し、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。メソポーラス触媒に担持された白金粒子の平均粒径は約3.0nmであった。

【 0 0 2 8 】

「実施例2」イリジウム/メソポーラスシリカ触媒の合成

蒸留水20 g に H_2IrCl_4 を0.175 g 溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに実施例1のメソポーラスシリカ材料5 g を加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100 3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れ、ヘリウム希釈水素ガス（10v/v%）気流下500 で3時間還元し、イリジウムの含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。メソポーラス触媒に担持されたイリジウム粒子の平均粒径は約3.0nmであった。

【 0 0 2 9 】

「参考例1」白金/メソポーラスアルミナ触媒の合成

1リットルのビーカーに、蒸留水300 g、エタノール240 g、及びドデシルアミン30 g を入れ、溶解させた。攪拌下でトリイソプロポキシアルミニウム120 g を加えて室温で22時間攪拌した。生成物を濾過、水洗し、110 で5時間温風乾燥した後、空气中で550 5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、結晶性のメソポーラスアルミナ材料を得た。細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.2nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が870 m^2/g 、細孔容積が1.32 cm^3/g 、2~50 nmの細孔が占める容積は1.28 cm^3/g であった。この材料5 g を用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

【 0 0 3 0 】

「参考例2」白金/メソポーラスジルコニア触媒の合成

1リットルのビーカーに蒸留水210 g、エタノール114 g 及び1-ヘキサデシルトリメチルアミンプロマイド32.7 g を入れ、攪拌しながら、これに、70%ジルコニウムテトラプロポキシド140.1 g、エタノール150 g 及びアセチルアセトン12 g の混合溶液をゆっくり滴下した。室温で2時間攪拌後、80 で48時間静置した。これをステンレスのオートクレーブに移し、160 で24時間攪拌して反応混合物を得た。反応混合物を濾過、水洗、80 で乾燥を行った後、0.1規定塩酸酸性のエタノール溶液によってテンプレートを抽出除去した。次いで、110 で1時間温風乾燥を行った後、空气中550 で5時間焼成して含有するテンプレートを完全除去した。細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.5nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が155 m^2/g 、細孔容積が0.48 cm^3/g 、2~50 nmの細孔が占める容積は0.42 cm^3/g であった。この材料5 g を用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が

10

20

30

40

50

約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

【0031】

「参考例3」白金/メソポーラスチタニア触媒の合成

1リットルのビーカーに蒸留水210 g、エタノール114 g、及び1-ヘキサデシルトリメチルアミンプロマイド32.7 gを入れ溶解させた。攪拌下でテトライソプロポキシチタン140 g、エタノール150 g、及びアセチルアセトン12 gの混合溶液をゆっくり滴下した。室温で2時間攪拌後、80℃で48時間静置した。これをステンレスのオートクレーブに移し、160℃で24時間攪拌して反応混合物を得た。反応混合物を濾過、水洗後、0.1規定塩酸酸性のエタノール溶液によってテンプレート抽出除去した。100℃で5時間温風乾燥した後、空气中550℃で5時間焼成して含有するテンプレートを完全除去し、メソポーラスチタニア材料を得た。窒素吸脱着法による比表面積、及び細孔分布を測定した結果、約5.2nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が350m²/g、細孔容積が0.56cm³/g、2~50nmの細孔が占める容積は0.50cm³/gであった。この材料5gを用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

10

【0032】

【0033】

「実施例3」白金-銅/メソポーラスシリカアルミナ触媒の合成

1リットルのビーカーに蒸留水300 g、エタノール240 g、及びドデシルアミン30 gを入れ溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン125 gとアルミニウムイソプロポキシド24 gを加えて室温で22時間攪拌した後、生成物を濾過、水洗し、100℃で5時間温風乾燥した後、空气中550℃で5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスシリカアルミナ材料を得た。Si/Alモル比は約5であった。細孔分布及び比表面積測定の結果、約2.1nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が1065m²/g、細孔容積が0.73cm³/g、2~50nmの細孔が占める容積は0.51cm³/gであった。

20

蒸留水10gにH₂PtCl₆・6H₂Oを0.023g、及び酢酸第二銅を2.85g溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに上記のメソポーラスシリカアルミナ材料10gを加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100℃3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れ、ヘリウム希釈水素ガス(10v/v%)気流下500℃で3時間還元し、白金の含有量が約0.1重量%、及び銅の含有量が約10質量%のメソポーラス触媒を合成した。

【0034】

「実施例4」白金/メソポーラスポロシリケート触媒の合成

1リットルのビーカーに、蒸留水300 g、エタノール240 g、及びドデシルアミン30 gを入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン112 gとトリメトキシボラン5.4 gを加えて室温で22時間攪拌した後、生成物を濾過、水洗し、100℃で5時間温風乾燥した後、空气中550℃で5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスポロシリケート材料を得た。Si/Bモル比は約10であった。細孔分布及び比表面積測定の結果、約2.7nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が1132m²/g、細孔容積が0.92cm³/g、2~50nmの細孔が占める容積は0.80cm³/gであった。この材料5gを用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

30

【0035】

「実施例5」白金-イリジウム/メソポーラスポロシリケート触媒の合成

蒸留水20gにH₂PtCl₆・6H₂Oを0.134g、及びH₂IrCl₄を0.125g溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに実施例3のメソポーラスポロシリケート材料5gを加え、スチームバスで蒸発乾固した後、真空乾燥機に入れ100℃3時間真空乾燥を行った。この試料を石英管に入れ、ヘリウム希釈水素ガス(10v/v%)気流下500℃で3時間還元し、白金及びイリジウムをそれぞれ約1質量%含有したメソポーラス触媒を合成した。

40

【0036】

【0037】

「実施例6」白金/メソポーラスタングストシリケート触媒の合成

1リットルのビーカーに、蒸留水300 g、エタノール240 g、及びドデシルアミン30 gを

50

入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン99.6 g とタングステン酸アンモニウムの水溶液（タングステン酸アンモニウム五水和物17.87 g を蒸留水40 g に溶解した溶液）を加えて室温で22時間攪拌した後、生成物を濾過、水洗し、100 °C で5時間温風乾燥した後、空气中550 °C で5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスタングストシリケート材料を得た。Si/Wモル比は約10であった。細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.0nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が830m²/g、細孔容積が0.65cm³/g、2~50 nmの細孔が占める容積は0.60 cm³/gであった。この材料5 g を用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

【0038】

「実施例7」白金/メソポーラスニオブシリケート触媒の合成

1リットルのビーカーに、蒸留水150 g、エタノール120 g、及びドデシルアミン30 g を入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン62 g とペンタエトキシニオブのエタノール溶液（ペンタエトキシニオブ9.5gをエタノール5gに溶解した溶液）を加えて室温で22時間攪拌した後、生成物を濾過、水洗し、100 °C で5時間温風乾燥した後、空气中550 °C で5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスニオブシリケート材料を得た。Si/Nbモル比は約10であった。細孔分布及び比表面積測定の結果、約2.5nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が757m²/g、細孔容積が0.63cm³/g、2~50 nmの細孔が占める容積は0.60cm³/gであった。この材料5 g を用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

【0039】

「実施例8」白金/メソポーラスセリウムシリケート触媒の合成

1リットルのビーカーに、蒸留水300 g、エタノール240 g、及びドデシルアミン30 g を入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン124 g とテトラエトキシセリウムのエタノール溶液（テトラエトキシセリウム19.05 g をエタノール20 g に溶解した溶液）を加えて室温で22時間攪拌した後、生成物を濾過、水洗し、100 °C で5時間温風乾燥した後、空气中550 °C で5時間焼成して含有するドデシルアミンを分解除去し、メソポーラスセリウムシリケート材料を得た。Si/Ceモル比は約10であった。細孔分布及び比表面積測定の結果、約3.2nmの位置に細孔ピークがあり、比表面積が850m²/g、細孔容積が0.68cm³/g、2~50 nmの細孔が占める容積は0.65cm³/gであった。この材料5 g を用いて、実施例1と同様の方法で、白金の含有量が約2質量%のメソポーラス触媒を合成した。

【0040】

「実施例9」モノリス触媒の合成

実施例1の触媒1 g とコロイダルシリカ0.1 g を蒸留水10 ml に加え、攪拌して、スラリーを調整した。これに、市販のコーゼライトモノリス成形体（400cells/in²、直径118 mm × 長さ50 mm、重量243 g）から切り出したミニ成形体（21 cells、直径8 mm × 長さ9mm、重量0.15 g）を5個浸漬し、試料をとりだし風乾した後、窒素気流下で500 °C -3時間熱処理した。メソポーラス触媒の付着量は、ミニ成形体の約10重量%であり、ミニ成形体当たりの白金の担持量は約0.2質量%であった。

【0041】

「実施例10」還元剤としてエチレンを用いたNO_x処理

比較例及び実施例の触媒サンプルを石英製の連続流通式反応管に0.3 g充填し、ヘリウムで濃度調整した一酸化窒素を流通処理した。被処理ガスの成分モル濃度を、一酸化窒素0.1%、酸素14%、水蒸気10%、及びエチレン0.3%とした。反応管へ導入した混合ガスの流量を毎分100ml、処理温度を100~350 °C とした。50 °C ごとに排ガスをサンプリングし、一酸化窒素の浄化処理率を求めた。結果を表1に示した。

表1から、本発明のメソポーラス触媒は、エチレンなどの炭化水素を還元剤に用いて高濃度酸素共存下でのNO_xを低温領域でも効率よく浄化できることがわかる。特に、メソポーラスボロシリケートに担持の白金及び白金-イリジウム触媒は、かつてない150~300 °C での効率的なNO_x浄化を可能にした。したがって、小型ディーゼル車の排NO_x処理に適していることがわかる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

「実施例 1 1」

実施例 4 及び実施例 9 の触媒をそれぞれ 0.3 g 用いて一酸化窒素を処理した。被処理ガスの成分モル濃度比を、一酸化窒素 0.1%、酸素 1%、エチレン 1% とした。該調整ガスの流量を毎分 100ml、処理温度を 100 ~ 600 とした。処理後の排ガスに含まれる NO_x を定量分析し一酸化窒素の浄化処理率を求めた。結果を表 2 に示した。

表 2 から、本発明のメソポーラス触媒は、炭化水素を還元剤に用いてリッチバーンの条件にある NO_x を中温領域から高温領域にわたって効率よく浄化できることがわかる。したがって、例えば、リーンバーンとリッチバーンを交互に行えば、実施例 4 及び実施例 9 の触媒は、広い温度範囲で NO_x を除去できるので、リーンバーンとリッチバーンを交互に行うことのできる小型ディーゼル車の排 NO_x 処理に適していることがわかる。

10

【 0 0 4 3 】

「実施例 1 2」還元剤としてアンモニアを用いた NO_x 処理

参考例 1、参考例 2、及び実施例 3 の触媒を 0.3 g 用いて一酸化窒素を処理した。被処理ガスの成分モル濃度比を、一酸化窒素 0.1%、酸素 14%、水蒸気 10%、アンモニア 0.3% とした。該調整ガスの流量を毎分 100ml、処理温度を 100 ~ 600 とした。処理後の排ガスに含まれる NO_x を定量分析し一酸化窒素の浄化処理率を求めた。結果を表 3 に示した。

表 3 から、本発明のメソポーラス触媒は、アンモニアを還元剤として用いても高濃度酸素共存下での NO_x を効率よく浄化できることがわかる。したがって、アンモニア源としての尿素供給システムを搭載している大型ディーゼル車の排 NO_x 浄化処理に適していることがわかる。

20

【 0 0 4 4 】

【表 1】

	150℃	200℃	250℃	300℃	350℃
比較例 1 の触媒 Pt-Pd-Rh/ γ -アルミナ	0%	5%	20%	30%	20%
実施例 1 の触媒 Pt/メソポーラスシリカ	34%	95%	84%	77%	65%
実施例 2 の触媒 Ir/メソポーラスシリカ	20%	57%	94%	75%	64%
参考例 1 の触媒 Pt /メソポーラスアルミナ	32%	97%	78%	63%	51%
参考例 2 の触媒 Pt/メソポーラスジルコニア	10%	91%	70%	48%	30%
参考例 3 の触媒 Pt/メソポーラスチタニア	15%	93%	70%	46%	30%
実施例 3 の触媒 Pt-Cu/メソポーラス シリカアルミナ	83%	90%	58%	29%	24%
実施例 4 の触媒 Pt/メソポーラスポロシリケート	82%	97%	84%	80%	66%
実施例 5 の触媒 Pt-Ir/メソポーラスポロシリケート	86%	93%	92%	87%	65%
実施例 6 の触媒 Pt/メソポーラストングストシリケート	54%	98%	86%	77%	69%
実施例 7 の触媒 Pt/メソポーラスニオブシリケート	39%	96%	86%	79%	72%
実施例 8 の触媒 Pt/メソポーラスセリウムシリケート	52%	97%	85%	82%	70%
実施例 9 の触媒 Pt/メソポーラスシリカ/モノリス	30%	93%	82%	75%	63%

10

20

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	150℃	200℃	250℃	300~600℃
実施例 4 の触媒 Pt/メソポーラスポロシリケート	0%	7%	82%	97%
実施例 9 の触媒 Pt/メソポーラスシリカ/モノリス	0%	5%	80%	97%

30

【 0 0 4 6 】

【表 3】

	150℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
実施例 3 の触媒 Pt-Cu/メソポーラス シリカアルミナ	67%	94%	95%	95%	88%	75%

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 7 】

本発明のメソポーラス触媒及びモノリス触媒は、ディーゼル排 NO_x 浄化用触媒として有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>35/10 3 0 1 F</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10 A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28 3 0 1 S</i>

(72)発明者 小松 民邦
 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成株式会社内

(72)発明者 友国 敬三
 東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成株式会社内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 特開平08-257407(JP,A)
 特開2004-148166(JP,A)
 特開2000-229222(JP,A)
 特開2001-170487(JP,A)
 特開2002-282689(JP,A)
 特開2002-210369(JP,A)
 Walter Schiesser et al., Catalytic reduction of NOx over transition-metal-containing M
 CM-41, Catal. Lett., 1998年, vol.56, p.189-194

(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、9 4
 J S T P l u s (J D r e a m 2)
 C A p l u s (S T N)