

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4233572号  
(P4233572)

(45) 発行日 平成21年3月4日(2009.3.4)

(24) 登録日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>BO1J 23/42 (2006.01)</b>	BO1J 23/42	ZABA
<b>BO1J 35/10 (2006.01)</b>	BO1J 35/10	3O1C
<b>BO1J 37/02 (2006.01)</b>	BO1J 37/02	3O1A
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2B
<b>FO1N 3/28 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2H
請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-30668 (P2006-30668)	(73) 特許権者	000000033 旭化成株式会社
(22) 出願日	平成18年2月8日(2006.2.8)		大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(65) 公開番号	特開2007-209866 (P2007-209866A)	(73) 特許権者	000173924 財団法人野口研究所
(43) 公開日	平成19年8月23日(2007.8.23)		東京都板橋区加賀1-8-1
審査請求日	平成18年2月8日(2006.2.8)	(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	100095902 弁理士 伊藤 穰
		(74) 代理人	100103436 弁理士 武井 英夫
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用ハニカム触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1)モノリス成形体のガス流路内壁に界面活性剤を溶解した酸性溶液を付着させる工程、(2)モノリス成形体のガス流路内壁に気体状態のメソポーラスシリカ材料の前駆物質を流通させ、メソポーラスシリカ材料の中間体を生成させる工程、(3)該中間体を焼成することによってゲル化させ同時に界面活性剤を分解除去することによって薄膜状のメソポーラスシリカ材料を固着させる工程を、順次、経ることによって、モノリス成形体のガス流路内壁に比表面積が100~1400m<sup>2</sup>/g、細孔径が1nm~20nm、及び厚みが10nm~10μmである薄膜状のメソポーラスシリカ材料を被覆して形成させた担持体に、イオン交換法又は含浸法によって白金含有触媒が担持された構造であることを特徴とする排ガス浄化用ハニカム触媒。

【請求項2】

上記メソポーラスシリカ材料の前駆物質が、金属アルコキシドであることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒を用いた、自動車用の排ガス浄化用ハニカム触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はモノリス成形体のガス流路内壁に薄膜状のメソポーラス材料を形成させ、これに触媒を担持させて成るハニカム触媒に関するものであり、該ハニカム触媒を用いることにより、自動車の排ガスに含まれるNO<sub>x</sub>を高効率で浄化処理できる。

【背景技術】

【0002】

自動車の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（鉱物名）製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 $\mu$ mの大きさの白金-パラジウム-ロジウム粒子を含んだ数 $\mu$ m～数十 $\mu$ mの大きさの活性アルミナ（＝ $\gamma$ -アルミナ）粒子を塗布した構造となっている。塗布層の厚みは一般的に50 $\mu$ mから500 $\mu$ mの範囲にあり、通常、100 $\mu$ m程度である。使用され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、微粒子間の空隙に触媒粒子が吸着している。この粒子間の空隙の細孔（空隙型の細孔）は空間的な広がりが少なく（平面的）、本発明における薄膜状の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。

10

【0003】

また、この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120～200ppmの低温排NO<sub>x</sub>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、ディーゼル車の排ガス処理のための実用的な触媒は知られていない。その主な理由は、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質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ので、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

【0004】

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（国際純正及び応用化学連合）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400～1100m<sup>2</sup>/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。

30

【0005】

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。自動車用の排ガス浄化用触媒としては、一般的に、モノリス成形体のガス流路内壁に触媒を塗布した構造をもつ所謂ハニカム触媒が用いられている。その理由は、自動車が排出する排ガスは、一般的に、毎時5万リットル～20万リットルの大流量であり、このような大流量の排ガスを浄化する際の圧損が少なく、しかも効率的に処理するための触媒構造としてハニカム構造が適しているからである。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0.2m<sup>2</sup>/g、触媒を担持するための担体としてのアルミナ粒子の比表面積が110～340m<sup>2</sup>/g、触媒の比表面積は粒径から推定すると20～40m<sup>2</sup>/g程度である。

40

【0006】

一方、上記したように工業材料として1000m<sup>2</sup>/g以上の比表面積をもつメソポーラス材

50

料が知られており、触媒粒子は近年の触媒調整法の発達によって数 nm の粒子を製造できるようになってきている。数 nm の触媒粒子は、それだけで  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  程度の比表面積をもっている。すなわち、従来の自動車用ハニカム触媒は、触媒効率を最大限発揮するのに十分であるとは言いがたい。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ナノ触媒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。

【0007】

しかしながら、従来方法によるモノリス成形体へのメソポーラス材料の塗布には幾つかの問題がある。従来法では塗布に際しモノリス成形体との密着性を高めるために、通常、バインダーとメソポーラス材料の混合物を塗布することが行われるのであるが、メソポーラス材料の細孔内にバインダー粒子が侵入することによる有効細孔数の減少、メソポーラス材料の細孔表面がバインダー粒子によって被覆されることによる有効比表面積の減少、等の問題が生じる。また、メソポーラス材料に予め担持した触媒をモノリス成形体に塗布する場合でも、バインダーを用いる限り、上記のような問題が生じる。これらの問題は、モノリス成形体のガス流路を高速で通過する排ガスと担持触媒との接触効率の低下を生じるので好ましくない。

本発明の特徴は、上記の問題を解決するために、バインダーを用いることなくモノリス成形体のガス流路内壁に薄膜状のメソポーラス材料を形成させたことにある。

【0008】

【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】

【0009】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、自動車の排ガス、特にディーゼル排ガスに含まれる  $\text{NO}_x$  の浄化のための新規なハニカム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  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  に対して高活性を示す新規のハニカム触媒を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

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薄膜状のメソポーラス材料をモノリス成形体のガス流路内壁にバインダーを用いることなく特定手段で形成させ、これに特定の貴金属を担持させることによって作成したハニカム触媒がリーンバーン排  $\text{NO}_x$  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。

【0011】

すなわち、本発明は、

1. (1)モノリス成形体のガス流路内壁に界面活性剤を溶解した酸性溶液を付着させる工程、(2)モノリス成形体のガス流路内壁に気体状態のメソポーラスシリカ材料の前駆物質を流通させ、メソポーラスシリカ材料の中間体を生成させる工程、(3)該中間体を焼成することによってゲル化させ同時に界面活性剤を分解除去することによって薄膜状のメソポーラスシリカ材料を固着させる工程を、順次、経ることによって、モノリス成形体のガス流路内壁に比表面積が  $100 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径が  $1 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ 、及び厚みが  $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$  である薄膜状のメソポーラスシリカ材料を被覆して形成させた担持体に、イオン交換法又は含浸法によって白金含有触媒が担持された構造であることを特徴とする排ガス浄化用ハニカム触媒、

2. 上記メソポーラスシリカ材料の前駆物質が、金属アルコキシドであることを特徴とする上記1.に記載の排ガス浄化用ハニカム触媒、

10

20

30

40

50

3. 上記1. 又は2. に記載の排ガス浄化用八ニカム触媒を用いた、自動車用の排ガス浄化用八ニカム触媒、に関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の八ニカム触媒は、従来達成できなかったリーンバーン排NO<sub>x</sub>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、本発明の白金触媒を担持した八ニカム触媒は、酸素濃度14%の雰囲気中に存在する一酸化窒素の80%以上を160~300において浄化できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、薄膜状のメソポーラス材料をモノリス成形体のガス流路内壁に形成させ、これを触媒の担体として用いる。従来方法では担体材料(通常、活性アルミナ)とバインダーの混合分散液にモノリス成形体を浸漬後、乾燥、焼成することによってバインダー粒子を含む担体材料をモノリス成形体のガス流路内壁に塗布した後、触媒を担持することによって八ニカム触媒を製造していた。この方法では、触媒は塗布層の最表面に担持されるが内部には侵入しにくいので一回の塗布では所定の触媒量を担持することができず、塗布工程を数回から10回程度繰り返すことを行っていた。そのため、触媒層の厚みが少なくとも100 $\mu$ m以上になっていた。しかし、自動車排ガスの浄化反応は触媒表面での接触によって起きるので塗布層の表面近傍に存在する触媒は有効であるけれども内部に存在する触媒はあまり利用されておらず非効率的であった。これに対して本発明の八ニカム触媒における薄膜状のメソポーラス材料は、比表面積が従来使用されている担体の数倍から10倍程度あるので、担体の最表面に触媒を担持させるだけで触媒の担持量を従来の数倍から10倍にすることができる。したがって、従来よりも桁違いの高い効率で排ガス浄化を行うことができる。薄膜状のメソポーラス材料の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薄膜状のメソポーラス材料の比表面積は100~1400m<sup>2</sup>/gであり、好ましくは400~1200m<sup>2</sup>/gであり、より好ましくは600m<sup>2</sup>/g~1000m<sup>2</sup>/gである。比表面積が100m<sup>2</sup>/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を引き出す上で100m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましい。一方、材料強度上の面からは比表面積が1400m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。

【0014】

さらに薄膜状の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。以下で述べるように、NO<sub>x</sub>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、担体である薄膜状の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、薄膜状の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。ナノ触媒を担持するための薄膜状のメソポーラス材料が有する細孔の大部分は、細孔径(直径表示)が1~20nmの範囲にあり、好ましくは2~10nmの範囲にあり、より好ましくは2~6nmにある。ここでいう細孔の大部分とは、1~20nm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を考えると2nm以上が好ましい。20nm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20nm以下が好ましい。なお、本発明における薄膜状のメソポーラス材料が有する比表面積及び細孔径は、脱吸着の気体として窒素を用いた窒素吸着法によって測定される値である。比表面積はBET法によって測定され、細孔径を与える細孔分布は1~200nmの範囲を測定し、BJH法で求められる微

10

20

30

40

50

分分布で示される。

【0015】

本発明で用いる薄膜状のメソポーラス材料としては、例えば、メソポーラスのシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、イットリア、セリア、ニオブ、シリカ-アルミナ、及びこれらの複合材料があり、このなかで、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ-アルミナ及びこれらの複合物は機械物性が比較的高いので好ましい。これらの中でもメソポーラスシリカは比表面積が高く細孔径が数nmの範囲にあり耐熱性も高いので、最も好ましい。

【0016】

前記に説明したように、モノリス成形体のガス流路内壁に形成させる薄膜状のメソポーラス材料の厚みは、薄ければ薄いほど浄化反応には好都合である。反面、薄すぎると機械的な衝撃等によって欠陥が生じる恐れがある。したがって、適度な厚みの範囲が存在する。本発明における薄膜状のメソポーラス材料の厚みは、10nmから10 $\mu$ mの範囲が好ましく、さらに好ましくは100nmから1 $\mu$ mである。10 $\mu$ m以上の厚みにすることは可能であるが、内部への排ガスの拡散が少ないので10 $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0017】

本発明のモノリス成形体のガス流路内壁への薄膜状のメソポーラス材料の形成は、通常、化学的蒸着法(CVD法:Chemical Vapor Deposition)によって行うことができる。この方法では、最初にモノリス成形体のガス流路内壁に界面活性剤を溶解した酸性溶液を付着させる。しかる後、モノリス成形体に気体状態のメソポーラス材料の前駆物質を所定時間、所定温度で流通させ、メソポーラス材料の中間体(通常はゾル状物質)を生成させる。必要に応じてアンモニア水又はアンモニアガスを流通させ、反応をクエンチすることもできる。生成した中間体を所定温度で焼成することによってゲル化させ同時に界面活性剤を分解除去することによって薄膜状のメソポーラス材料を固着させる。必要に応じて水洗することによって含有する酸を除去する。界面活性剤としては、従来のメソポーラス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-オキシド、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。上記界面活性剤の他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。溶媒としては、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。酸としては、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、無水リン酸、ポリリン酸、酢酸、シュウ酸、過塩素酸、ホウ酸、ヘテロポリ酸などの通常の酸を用いることができる。酸性水溶液のpHは、通常、5~0.01の範囲である。メソポーラス材料の前駆物質としては、通常、金属アルコキシドを用いるが、昇華性又は常温・常圧で気体状である金属のハロゲン化物、水素化物、有機金属化合物、等を用いることもできる。反応時間、反応温度は、使用するメソポーラス材料の前駆物質の反応性に応じて適当に設定するのであるが、通常、数秒から数十時間、-20 から200 の範囲である。生成した中間体の焼成は、通常、空气中500 から1000 の範囲で数10分から数十時間行う。前駆物質、界面活性剤、溶媒及び安定剤からなる反応系の組成は、前駆物質の全組成に対するモル比が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/前駆物質のモル比が0.01~1.0、好ましくは0.2~0.6である。

【0018】

次に本発明で用いる触媒としては、白金含有触媒が好ましい。従来、白金を含有する自動車の排ガス浄化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NOx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高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

10

20

30

40

50

ち失活し易い。本発明で白金含有触媒を用いる理由は、触媒の主成分である白金が排NO<sub>x</sub>の主成分である一酸化窒素を二酸化窒素に酸化する触媒能力が高く、高濃度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が比較的低温活性であるからでもある。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。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、粒径1nmの触媒粒子の表面積は0.1µmのそれと比べると10<sup>4</sup>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<sub>x</sub>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。本発明の触媒は薄膜状の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、1ないし数質量%の担持量で用いる。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20質量%以下が好ましい。0.01質量%未満では活性が十分ではないので0.01質量%以上が好ましい。また、本発明の主触媒である白金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、バリウム、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、タングステン、ランタン、セリウム、バリウム、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、NO<sub>x</sub>吸蔵性がある酸化バリウム、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<sub>x</sub>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。これらの助触媒的成分の添加量は、通常、白金重量の0.01倍から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。

#### 【0019】

本発明における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。本発明のハニカム触媒とは、モノリス成形体のガス流路内壁に薄膜状のメソポーラス材料を形成させ、そこに触媒を担持させたことによって成る触媒を意味している。触媒の担持量はモノリス成形体に対して、0.1から5質量%が好ましい。5%を超える担持量は、担体内部に存在する触媒へのガス拡散が遅いので5%以下が好ましい。また、触媒性能を十分に発揮する上から0.1%以上であることが好ましい。

#### 【0020】

本発明のハニカム触媒は、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。通常、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、薄膜状のメソポーラス材料をガス流路内壁に形成させたモノリス成形体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<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>、PtCl<sub>4</sub>、白金のアセチルアセトナート、等を用いることができる

10

20

30

40

50

。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。

#### 【0021】

本発明のハニカム触媒は、自動車、特にディーゼル自動車に搭載することによって、自動車10  
 が排出するリーンバーン排NO<sub>x</sub>を100～700 の広い温度範囲において極めて効果的に浄化することができる。排NO<sub>x</sub>の処理には還元剤が必要であるが、乗用車などの小型車の場合には、燃料である軽油に少量含まれている炭素数1から6の低級オレフィン及び低級パラフィンが還元剤となるので、燃料を直接又は改質器を通して触媒上に供給すればよい。リッチバーンの時には酸素濃度が低くリーンバーンの時には酸素濃度が高いので、リッチバーンとリーンバーンを交互に行うことができる小型ディーゼルの排ガス浄化処理のために本発明のモノリス触媒を用いると、150～700 の広い温度範囲において効率よく排NO<sub>x</sub>を浄化処理できる。また、トラックなどの大型車の場合には、通常、尿素水を熱分解して還元剤としてのアンモニアを発生させ触媒上に供給するシステムを利用できるので、尿素供給システムを搭載する大型ディーゼル用の排NO<sub>x</sub>浄化用触媒としても用いる  
 ことができる。 20

#### 【実施例】

#### 【0022】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例中の粉末X線回折パターンは理学電機社製RINT2000型X線回折装置によって測定した。触媒の平均粒径は、透過型電子顕微鏡を用いた直接観察によって決定し、粉末X線回折パターンのメインピークの半値幅をシェラー式に代入して算出した値と一致することを確認した。比表面積及び細孔分布は、脱吸着の気体として窒素を用い、カルロエルバ社製ソーフトマチック1800型装置によって測定した。比表面積はBET法によって求めた。細孔分布は1～200nmの範囲を測定し、BJH法で求められる微分分布で示した。合成した  
 薄膜状のメソポーラス材料の多くは指数関数的に左肩上がりの分布における特定の細孔直径の位置にピークを示した。このピークを、便宜上、細孔ピークと呼ぶ。材料の結晶性と残留界面活性剤を調べるための熱分析は、島津製作所製DTA-50型熱分析装置によって、昇温速度20 min<sup>-1</sup>で測定した。自動車排NO<sub>x</sub>のモデルガスとして、ヘリウム希釈一酸化窒素、酸素、及び還元性ガス（エチレン又はアンモニア）を用いた。一酸化窒素の処理率は、減圧式化学発光法NO<sub>x</sub>分析計（日本サーモ株式会社製造：モデル42C）によって処理後のガスに含まれるNO<sub>x</sub>を測定し、以下の式（1）に従って算出した。 30

#### 【0023】

#### 【数1】

$$(1 - \frac{\text{反応後のガスに含まれるNO}_x\text{の含有量}}{\text{反応前のガスに含まれるNOの含有量}}) \times 100 (\%) \quad (1)$$

#### 【0024】

「製造例1」比較サンプル [Pt-Pd-Rh/ -アルミナ/モノリス] の作成

-アルミナ（日揮化学株式会社製造：比表面積250m<sup>2</sup>/g、細孔径6.2nm、粒径2～3 μmの微粒子）10gを10質量%のアルミナゾルの水溶液100gに加え攪拌する。これに市販のコーゼライト製モノリス成形体（400セル/in<sup>2</sup>、直径118mm×長さ50mm、重量243g）から切り出したミニ成形体（21セル、直径8mm×長さ9mm、重量0.15g）を5個入 50

れ10分間静置した後、成形体を取り出し300 で1時間加熱した。この操作を5回繰り返した後、空气中500 で3時間焼成した。 -アルミナの塗布量はミニ成形体の約10質量%であり、塗布層の厚みは約100 μ mであった。次にこの成形体を0.0215 g のPtCl<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O、0.0106 g のPdCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、及び0.0162 g のRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>Oを溶解した水溶液10 g に1時間浸漬した後、成形体を取り出し、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時間熱処理した。貴金属の含有量は約2質量%であった(表1に記載)。

#### 【0025】

「製造例2」比較サンプル[Pt/ -アルミナ/モノリス]の作成

製造例1で作成した -アルミナを塗布したコーゼライト製モノリス成形体のミニ成形体を5個、0.0267 g のH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oを溶解した水溶液10 g に1時間浸漬した後、成形体を取り出し、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時間熱処理した。白金の含有量は約1質量%であった(表1に記載)。

#### 【0026】

「製造例3」白金含有八ニカム触媒[Pt/メソポーラスシリカ/モノリス]の作成

容積100mlのビーカーに、蒸留水30 g、エタノール24 g、ドデシルアミン0.3 g、及び硫酸0.5 gを入れ、攪拌し、均一な水溶液を調整した。これに、製造例1で使用したのと同じミニ成形体を5個入れ、10分間静置した後、ミニ成形体を取り出し風乾した。これを、2 gのテトラエチルオルトシリケート(TEOS)の入ったシャーレを置いた容積200mlのデシケータの中に、TEOSに触れないように水平に置き、乾燥機に入れ、90 で1時間処理した。試料を取り出し500 で5時間焼成した。得られた試料の切片を走査型電子顕微鏡で観察した結果、薄膜状のメソポーラスシリカがミニ成形体のガス流路内壁に形成されていることが確認された。該メソポーラスシリカの厚みは約200 nmであり、比表面積は980 m<sup>2</sup>/g、細孔径は3.2 nmであった。

次に、この成形体を0.0267 g のH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>Oを溶解した水溶液10 g に1時間浸漬した後、成形体を取り出し、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時間熱処理した。白金の含有量は約1質量%であった(表1に記載)。

#### 【0027】

「比較例1、2」還元剤として炭化水素を用いたリーンバーン条件でのNO<sub>x</sub>処理

石英製の連続流通式反応管に製造例1及び2で作成した触媒担持のミニ成形体をそれぞれ1個入れ、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は、一酸化窒素0.1%、酸素14%、水蒸気10%、及びエチレン0.3%であった。反応管へ導入した混合ガスの流量を毎分100 ml、処理温度を160~300 とした。処理後のガスに含まれるNO<sub>x</sub>を測定し、一酸化窒素の処理率を求めた。結果を表2に示した。

#### 【0028】

「実施例1」還元剤として炭化水素を用いたリーンバーン条件でのNO<sub>x</sub>処理

石英製の連続流通式反応管に製造例3で作成した触媒担持のミニ成形体を1個入れ、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は、一酸化窒素0.1%、酸素14%、水蒸気10%、及びエチレン0.3%であった。反応管へ導入した混合ガスの流量を毎分100 ml、処理温度を160~300 とした。処理後のガスに含まれるNO<sub>x</sub>を測定し、一酸化窒素の処理率を求めた。結果を表2に示した。

表1から、従来の三元触媒類似の触媒は、高濃度酸素雰囲気にあるNO<sub>x</sub>は殆ど処理できないが、これに対して、本発明の八ニカム触媒は、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<sub>x</sub>を160~300 の低温領域でも80%以上浄化できることがわかる。したがって、小型ディーゼル車の排NO<sub>x</sub>処理に適していることがわかる。

#### 【0029】

「実施例2」還元剤として炭化水素を用いたリッチバーン条件でのNO<sub>x</sub>処理

石英製の連続流通式反応管に製造例3で作成した触媒担持のミニ成形体を1個入れ、ヘリ

10

20

30

40

50



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比は、一酸化窒素0.1%、酸素1%、エチレン1%であった。該調整ガスの流量を毎分100 ml、処理温度を300~600 とした。処理後のガスに含まれるNO<sub>x</sub>を測定し一酸化窒素の処理率を求めた。結果を表3に示した。

表3から、本発明のハニカム触媒（製造例3）は、エチレンなどの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<sub>x</sub>を300 から600 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1のハニカム触媒は、広い温度範囲でNO<sub>x</sub>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<sub>x</sub>処理に適していることがわかる。

10

## 【0030】

「実施例3」還元剤としてアンモニアを用いたNO<sub>x</sub>処理

石英製の連続流通式反応管に製造例3で作成した触媒担持のミニ成形体を1個入れ、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比は、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100 ml、処理温度を100~600 とした。処理後のガスに含まれるNO<sub>x</sub>を測定し一酸化窒素の浄化処理率を求めた。結果を表4に示した。

表4から、本発明のハニカム触媒は、アンモニアを還元剤として用いても高濃度酸素共存下（リーンバーン条件下）でのNO<sub>x</sub>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<sub>x</sub>浄化処理に適していることがわかる。

20

## 【0031】

## 【表1】

表1 モノリス触媒の作成

	触媒
製造例1	[Pt-Pd-Rh/γ-アルミナ/モノリス]
製造例2	[Pt/γ-アルミナ/モノリス]
製造例3	[Pt/メソポーラスシリカ/モノリス]

30

## 【0032】

## 【表2】

表2 還元剤として炭化水素を用いたリーンバーン条件でのNO<sub>x</sub>処理

	触媒	160℃	200℃	250℃	300℃
比較例1	製造例1の触媒	0%	5%	20%	30%
比較例2	製造例2の触媒	18%	44%	72%	70%
実施例1	製造例3の触媒	99%	98%	95%	87%

40

## 【0033】

【表 3】

表 3 還元剤として炭化水素を用いたリッチバーン条件でのNO<sub>x</sub>処理

	触媒	300℃	400℃	500℃	600℃
実施例 2	実施例 1 の触媒	99%	99%	99%	99%

【 0 0 3 4 】

10

【表 4】

表 4 還元剤としてアンモニアを用いたNO<sub>x</sub>処理

	触媒	100℃	200℃	400℃	600℃
実施例 3	製造例 3 の触媒	99%	99%	99%	99%

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 5 】

20

本発明のハニカム触媒は、ディーゼル排NO<sub>x</sub>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  
F 0 1 N 3/10 (2006.01) F 0 1 N 3/28 3 0 1 P  
F 0 1 N 3/10 A

(72)発明者 小松 民邦  
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平11-138008(JP,A)  
特開2003-320256(JP,A)  
特開2004-174366(JP,A)  
特開2006-346597(JP,A)  
特開平06-055034(JP,A)  
特開平08-296060(JP,A)  
特開2002-138816(JP,A)  
特開2002-153733(JP,A)  
特表2002-513672(JP,A)  
特開2004-283739(JP,A)  
国際公開第03/075335(WO,A1)  
国際公開第2004/004894(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B 0 1 D 5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 6  
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4  
F 0 1 N 3 / 1 0  
F 0 1 N 3 / 2 8