

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5025148号
(P5025148)

(45) 発行日 平成24年9月12日(2012.9.12)

(24) 登録日 平成24年6月29日(2012.6.29)

(51) Int.Cl.	F I	
B O 1 J 29/03 (2006.01)	B O 1 J 29/03	Z A B A
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 F
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 2 B
F O 1 N 3/10 (2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 2 H
F O 1 N 3/28 (2006.01)	F O 1 N 3/10	A
請求項の数 3 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2006-68205 (P2006-68205)
 (22) 出願日 平成18年3月13日(2006.3.13)
 (65) 公開番号 特開2007-244934 (P2007-244934A)
 (43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)
 審査請求日 平成21年2月26日(2009.2.26)

(73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
 (73) 特許権者 000173924
 公益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 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章
 (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

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】

細孔径が2～50nmの細孔と100～1400m²/gの比表面積を有し、細孔(＝空孔)に起因する1本の小角X線回折ピークを持ちTEM観察によって細孔配列の秩序性がまったく観測されない非晶性メソポーラスシリカ担体に平均粒径が1～20nmの白金粒子を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NOx浄化用メソポーラス触媒。

【請求項2】

請求項1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付着させたことを特徴とするリーンバーン排NOx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付着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の担持量が0.1～10質量%、及びモノリス触媒当たり換算した白金の担持量が0.03～3質量%であることを特徴とする請求項2に記載のリーンバーン排NOx浄化用モノリス触媒。

【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付着させ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。

【背景技術】

【0002】

従来、ガソリン車の排ガスに含まれるNO_x、一酸化炭素、及び炭化水素は、白金族元素から成る三元触媒によって浄化されている（特許文献1参照）。三元触媒は、通常、触媒支持体としてコーゼライト製のモノリス成形体を用い、該成形体のガス流路内壁に数μm～数十μmの大きさの活性アルミナ粒子を塗布し、該塗布層に数100nm～数μmの大きさの白金-パラジウム-ロジウム粒子を担持させた構造となっている。

三元触媒による浄化方法は、空気：燃料の重量混合比である空燃比を理論空燃比（=14.7）近傍に制御することで（この燃焼はリッチバーンと呼ばれている）排ガスに含まれる酸素濃度を1%以下に維持できるので、排ガスに含まれる一酸化炭素及び炭化水素をNO_xの還元剤として利用できるという利点を持つが、排ガス中の酸素濃度が数%以上になると触媒の著しい酸化劣化が生じるという問題がある。

10

【0003】

また、軽油燃料で走行するトラック、バス等の大型ディーゼル車の排ガス処理は、触媒として遷移金属化合物又は白金族元素を用い還元剤として尿素水を用いる、所謂尿素SCR法が検討されている（特許文献2参照）。この方法は、100℃付近の比較的低温領域から600℃付近の比較的高温領域に渡ってNO_xを効率的に浄化できるという利点を持つが、還元剤として高価な尿素水の搭載が必要であるという問題がある。

一方、ディーゼル乗用車等の小型ディーゼル車の排NO_x処理には三元触媒が使用できない。それは、空燃比がガソリンの空燃比の数倍以上であるので（ディーゼル燃料の燃焼はリーンバーンとよばれている）ディーゼル排ガス中の酸素濃度が通常5%以上であり還元性物質がほとんど含まれていないためである。同様の理由でリーンバーンガソリン車の排ガスも三元触媒では浄化が難しい。

20

【0004】

小型ディーゼル車の排NO_x処理には、触媒として白金族触媒にNO_x吸蔵剤を添加した所謂NO_x吸蔵還元触媒が検討されている（特許文献3参照）。この方法は、リーンバーンとリッチバーンのサイクル燃焼を行い、リーンバーン排NO_xをNO_x吸蔵剤で吸収し、吸収NO_xをリッチバーン雰囲気下で放出させ、放出NO_xをリッチバーン排ガス中の一酸化炭素、水素、炭化水素等の還元性物質で還元処理するという考えに立脚している

30

NO_x吸蔵還元触媒を用いた浄化方法は、ガソリン乗用車の排ガス処理に用いられている三元触媒が使用できないような高濃度の酸素雰囲気中でも250℃付近から600℃付近に渡ってNO_xを浄化できるという利点を持つが、200℃付近以下でのNO_x浄化は非常に困難であるという問題と排ガス中の水分及び少量のSO_xによってNO_x吸蔵剤が著しく劣化するという問題がある。

【0005】

また、ディーゼル排ガス等の排NO_x浄化用に研究されているゼオライト担持触媒は、水熱条件下での水分及び酸素によって著しく活性が低下するという問題がある。

ところで、国内ではディーゼル乗用車の排出する排ガスの温度は過渡走行時でおよそ120℃～200℃であり安定走行時でおよそ200℃～400℃であるが、排出されるNO_xの約80%が過渡走行時に排出されている。したがって、ディーゼル乗用車の排NO_x処理に要求される触媒は、上記120℃～200℃の低温領域で高活性を有する触媒であることが望まれている。

40

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。

【0006】

50

近年、細孔径が数 nm の細孔が規則的に配列し、比表面積が $400 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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のメソポーラス分子篩が開発された。これらは、例えば、特許文献 1、2、及び 3 等に開示されており、細孔の細孔配列があたかも結晶性物質の原子配列に類似していることから結晶性メソポーラス分子篩と命名されている。

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であり、その比表面積が約 $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、担体としてのアルミナ粒子の比表面積が $110 \sim 340 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、触媒の比表面積は粒径から $20 \sim 40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度であると推定される。したがって、従来の触媒粒子の粒径よりも一桁から二桁小さいナノサイズの触媒粒子を上記結晶性のメソポーラス材料の細孔内に担持することによって触媒の表面積は従来の三元触媒の $10^2 \sim 10^4$ 倍大きくなるので、これをモノリス成形体に塗布することによって自動車排ガスに対する触媒活性の向上を図ることが考えられ、この考えは、例えば、特許文献 4～9 に開示されている。しかし、ディーゼル乗用車等が排出する $120 \sim 200$ 付近の低温排 NO_x を効果的に除去することはできなかった。

【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

【特許文献 4】米国特許第 5, 143, 707 号明細書

【特許文献 5】特開平 8 - 257407 号公報

【特許文献 6】特開 2001 - 9275 号公報

【特許文献 7】特開 2002 - 210369 号公報

【特許文献 8】特開 2002 - 320850 号公報

【特許文献 9】特開 2003 - 135963 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、リーンバーン排ガスに含まれる NO_x の浄化のための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付着させ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】

【0008】

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非晶性メソポーラスシリカ担体に白金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。

すなわち、本発明は、

(1) 細孔径が $2 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔と $100 \sim 1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有し、細孔 (= 空孔) に起因する 1 本の小角 X 線回折ピークを持ち TEM 観察によって細孔配列の秩序性がまったく観測されない非晶性メソポーラスシリカ担体に平均粒径が $1 \sim 20 \text{ nm}$ の白金粒子を $0.01 \sim 20$ 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。

(2) 上記 (1) 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付着させ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付着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の担持量が $0.1 \sim 10$ 質量%、及びモノリス触媒当た

10

20

30

40

50

りに換算した白金の担持量が0.03~3質量%であることを特徴とする上記(2)に記載のリーンバーン排NOx浄化用モノリス触媒、に関する。

【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NOx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、本発明の非晶性のメソポーラスシリカに担持した白金触媒は、酸素濃度14%の雰囲気中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】

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の特徴の一つは、非晶性メソポーラスシリカをNOx浄化用触媒の担体として用いることである。その理由は、非晶性メソポーラスシリカの細孔に触媒を担持できること、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。

本発明における非晶性メソポーラスシリカとは、細孔(=空孔)に起因する1本の小角X線回折ピークを持ちTEM観察によって細孔配列の秩序性がまったく観測されないメソポーラスシリカのことである。

【0011】

一般に、多孔性材料に存在する空孔は小角X線回折法によって観測することができ、また、TEMによって直接観察することができる。メソ領域の大きさ(2nm~50nm)の空孔は、横軸に回折角 2θ 、縦軸にX線回折強度をとったとき、通常、回折角 2θ が数度以内の領域でブロードな回折ピークを示す。空孔が多孔性材料の細孔であり、それがあある程度の長距離範囲において規則正しく配列している場合には、上記回折角の領域において、一般に、結晶性物質に観測されるような複数本の回折ピークが観測され、そのパターンから、細孔配列の帰属ができる。また、この材料をTEM(=透過型電子顕微鏡)観察すると細孔が秩序よく配列している像を観測することができる。このような規則配列した細孔を有するメソポーラス材料がモービルオイル社によって発明され、結晶性のメソポーラス分子篩と命名された(特許第3443428号公報)。

【0012】

回折ピークが1本しか観測されないときには、パターンの帰属ができないので結晶性であるとは断定できない。このような場合、結晶性なのか非晶性なのかを決定するためにはTEM観察が有効である。本願発明のメソポーラスシリカは、細孔に起因する小角X線回折ピークを1本しか持たない。さらに、TEM観察によって細孔配列の長距離秩序性がまったく観測されないことから結晶性ではなく、所謂、非晶性であることが確認された。結晶性メソポーラスシリカと本願発明の非晶性メソポーラスシリカは、小角X線回折測定及びTEM観察によって明確に区別することができる。

次に、触媒の担体としてメソポーラス材料を考える時には、細孔の形態、細孔分布、比表面積、等の細孔特性のパラメーターが重要である。細孔の形態は、細孔内における触媒粒子の捕捉状態に影響し、細孔分布は触媒粒子の粒径に影響し、比表面積は触媒の分散状態に影響するからである。前記に述べたモービルオイル社発明の結晶性メソポーラス分子篩は細孔配列が六方晶系に属しているので、細孔を有する面が層状に積層しており、各層の面内において繊維状の細長い円筒形状の細孔がそれぞれ平行に配列した蜂の巣状の形態をしている。一方、本願発明の非晶性メソポーラスシリカは、小角X線回折測定及びTEM観察によって、無定型の浅い細孔が所々連結して無秩序に分散した構造をしている。

【0013】

これら2種類のメソポーラスシリカに触媒を担持してNOx浄化反応の触媒活性を比較

10

20

30

40

50

すると、本願発明のメソポーラス触媒のほうがはるかに優れた低温活性を有することが見出された。この意外な触媒活性の違いは、次のように説明することができる。すなわち、六方晶系メソポーラスシリカであるメソポーラスシリカMCM-41に担持された触媒は細孔の表面張力によって細長い細孔内の奥深くに捕捉され、本願発明の非晶性メソポーラスシリカに担持された触媒は細孔の入り口近くの浅い所に捕捉されており、触媒表面での気相反応である排NOx浄化反応に対しては、物質移動が速やかに達成される本発明の非晶性メソポーラスシリカのほうが結晶性メソポーラスシリカよりも触媒担体として優れているからであろう。

【0014】

本発明担体の細孔径と細孔に担持される触媒の粒径は密接に関係している。以下で述べるように、NOx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シリカの細孔径は触媒粒子と同程度でなければならない。通常、メソポーラスシリカ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、メソポーラスシリカ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触媒を均一分散担持することができる。したがって、メソポーラスシリカの細孔径は重要な設計要素である。

本発明非晶性メソポーラスシリカの細孔の大部分は、細孔径（直径表示）が2～50nmの範囲にあり、好ましくは2～20nmの範囲にあり、より好ましくは2～10nmの範囲にある。ここでいう細孔の大部分とは2～50nm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。50nmを越えると分散担持された触媒が水熱高温条件などによるシンタリング（＝焼結）によって巨大粒子に成長しやすくなるので50nm以下が好ましい。なお、本発明における細孔径は、吸脱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りBJH法によって求められる1～200nmの範囲の細孔分布（微分分布表示）で示される。

【0015】

次に、担体の比表面積は触媒の均一な分散性を図るために重要な設計要素である。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シリカの比表面積は100～1400m²/gであり、好ましくは100～1200m²/g、さらに好ましくは、400～1200m²/gである。比表面積が100m²/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100m²/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1400m²/g以下であることが好ましい。なお、本発明における比表面積は、吸脱着の気体として窒素を用いたBET窒素吸着法によって測定される値である。

【0016】

なお、本発明で用いるメソポーラスシリカは、メソポーラスシリカを構成するケイ素の一部としてランタノイド族を含む3A族元素、3B族元素、4A族元素、5A族元素、及び6A族元素からなる群から選ばれた少なくとも一種類の元素を導入したメソポーラスシリカ複合体とした場合は、意外にも、触媒に低温活性を付与することがわかったので好ましい。

3A族元素では、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ガドリニウムが好ましく、3B族元素ではホウ素が好ましく、4A族元素ではチタン、及びジルコニウムが好ましく、5A族ではニオブ、及びタンタルが好ましく、6A族ではクロム、モリブデン、及びタングステンが好ましい。

【0017】

中でも、ホウ素、タングステン、ニオブ、及びセリウムが更に好ましく、持続性の面からはタングステン、及びセリウムが特に好ましい。

これらの元素の導入量はメソポーラスシリカを構成する主金属に対して1～20モル%が好ましく、より好ましくは1～10モル%である。

なお、上記の3A族元素等を導入したメソポーラスシリカ複合体とは、メソポーラスシ

10

20

30

40

50

リカを構成するケイ素の一部が上記の3A族元素等の元素で置換された複合体構造のものを言う。

次に、本発明で用いる触媒は、白金触媒である。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。

【0018】

本発明で白金触媒を用いる理由は、白金が排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、白金は低温活性であることがわかったからである。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、1nmの触媒粒子の表面積は0.1μmのそれと比べると10⁴倍大きい。

【0019】

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白金粒子の平均粒径は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。

【0020】

本発明の触媒はメソポーラスシリカ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、数%の担持量で用いる。メソポーラスシリカの触媒担持量は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20質量%以下が好ましい。また、十分な触媒活性を得るには0.01質量%以上が好ましい。

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、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、白金重量の0.01倍から100倍程度から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。

【0021】

本発明の非晶性メソポーラスシリカの製造法は特に限定するものでなく、従来の方法である界面活性剤のミセルをテンプレートとして用いるゾル-ゲル法を応用することによって所用の材料を製造することができる。メソポーラスシリカの前駆物質には、通常、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシラン等のアルコキシドを用いる。

10

20

30

40

50

ミセル形成の界面活性剤は、例えば、長鎖のアルキルアミン、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。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。

【0022】

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。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、乾燥後、500~1000の高温焼成によってテンプレートを熱分解除去し、メソポーラスシリカを得ることができる。必要に応じて、焼成前に界面活性剤をアルコールなどで抽出することもできる。

10

【0023】

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、メソポーラスシリカ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。

20

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。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。

30

【0024】

なお、3A族元素、3B族元素、4A族元素、5A族元素、及び/又は6A族元素をメソポーラスシリカのケイ素の変わりに導入するメソポーラスシリカ複合体は、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。

40

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付着させた触媒を意味している。メソポーラス触媒の付着量は、3~30質量%が好ましい。担体内部に存在する触媒へのガス拡散の面から30%未満が好ましい。また、十分な触媒性能を引き出す上で3%以上が好ましい。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。

【0025】

50

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、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気下500～1000で数時間熱処理することによって製造することができる。

コロイダルシリカ以外のバインダーとしては、メチルセルロース、アクリル樹脂、ポリエチレングリコールなどを適宜用いることもできる。あるいは、モノリス成形体に非晶性メソポーラスシリカを塗布したのち、触媒原料を該メソポーラスシリカに含浸し、還元処理、熱処理を行う方法によっても製造することができる。

【0026】

また、他の製法としては、スラリーを付着させる代わりに、気体状のメソポーラスシリカの前駆物質を用いて薄膜状のメソポーラスシリカを直接付着させる化学的蒸着法によって行うこともできる。そして、蒸着によって薄膜状のメソポーラスシリカを付着したモノリス成形体への白金触媒の担持は、通常、触媒原料の水溶液を含浸、乾燥後、還元処理、熱処理を行う方法によって行うことができる。

モノリス成形体に付着させるメソポーラス触媒層の厚みは、付着方法によって異なり、前記のスラリーを付着させる方法では、通常、1 μ m～100 μ mであるのが好ましく、10 μ m～50 μ mの範囲が特に好ましい。100 μ mを超えると反応ガスの拡散が遅くなるので100 μ m以下が好ましい。触媒性能の劣化を抑制するためには1 μ m以上が好ましい。また、前記の化学的蒸着法では、通常、10nm～10 μ mの範囲が好ましく、さらに好ましくは100nm～1 μ mである。10 μ 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 μ m以下であることが好ましい。

【0027】

本発明のモノリス触媒は、自動車、特にディーゼル自動車及びリーンバンプガソリン自動車に搭載することによって、自動車が排出するリーンバンプ排NO_xを160～300

の低温領域において極めて効果的に浄化することができる。排NO_x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。リッチバンプの時には酸素濃度が高くリーンバンプの時には酸素濃度が低いので、リッチバンプとリーンバンプ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、160～600の広い温度範囲において効率よく排NO_x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_x浄化用触媒としても用いることができる。

【実施例】

【0028】

以下に実施例などを挙げて本発明を具体的に説明する。

実施例中の小角X線回折パターン及び粉末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。

担体の細孔及び触媒は日立製作所製H-9000UHR型透過型電子顕微鏡を用いて直接観察した。透過型電子顕微鏡によって観察した触媒の粒径は、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プトマチック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。製造したメソポーラスシリカ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。このピークを与える細孔直径が細孔径である。

自動車排NO_x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_x分析計（日本サーモ株式会社製造：モデル42i-HL及び46C-H）によって処理後のガスに含まれる一酸化窒素を測定し、以下の式（1）によって算出した。

【0029】

【数1】

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

「製造例1」三元触媒類似の貴金属触媒の合成

10

0.215gのPtCl₄・5H₂O、0.106gのPdCl₂・2H₂O、及び0.162gのRh(NO₃)₃・2H₂Oを20mlの蒸留水に溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに10gのγ-アルミナ（粒径2~3μm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。

【0030】

「製造例2」Pt/結晶性メソポーラスシリカ触媒の合成

米国特許第5,143,707号明細書における実施例21の方法に従ってMCM-41タイプのメソポーラスシリカを合成した。すなわち、29質量%濃度のドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドの水溶液300gをハライド交換樹脂用 hidrookisid 10gを充填したカラムを通して、セチルトリメチルアンモニウム hidrookisid の水溶液を得た。これを29質量%濃度のドデシルトリメチルアンモニウムブロマイドの水溶液306gと混合し、これにテトラエチルオルトシリケートを30g加え、40℃で1時間攪拌した。この溶液をポリプロピレン製容器に移し、加湿器に入れ100℃で48時間放置した。

20

【0031】

生成した沈殿を減圧濾過、水洗後、窒素気流中540℃で1時間仮焼成した後、さらに空気中540℃で6時間焼成した。得られた材料の比表面積は1450m²/g、細孔径は2.5nmであった。小角X線回折パターンは4本の回折ピークを示し、それぞれの面間隔（d値）は3.2nm（strong）、1.8nm（weak）、1.6nm（weak）、及び、1.2nm（very weak）であった。

30

上記の小角X線回折パターンは、米国特許第5,143,707号明細書における実施例21に記載のMCM-41のデータと一致することから、MCM-41タイプのメソポーラスシリカであることが確認された。

次に、蒸留水20gにH₂PtCl₆・6H₂Oを0.267g溶解した水溶液を蒸発皿に入れ、これに上記のMCM-41タイプのメソポーラスシリカ材料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（10%v/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。担持された白金触媒の粒径は約2.5nmであった。

40

【0032】

「製造例3」白金/非晶性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300g、エタノール240g、及びドデシルアミン30gを入れ、溶解させた。攪拌下でテトラエトキシシラン125g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、空気中で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、メソポーラスシリカを得た。

該メソポーラスシリカを小角X線回折測定した結果、図1に示すように2θ角が2.72度（d=3.25nm）の所に1本のブロードな回折ピークを示した。

50

また、透過型電気顕微鏡観察の結果、図2に示すように細孔の配列には規則的な配列が観測されず無秩序に分散している状態が観測された。

【0033】

これらの結果から、製造したメソポーラスシリカは非晶性であることが確認された。また、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933m²/g、細孔容積が1.35cm³/g、2~50nmの細孔が占める容積は1.34cm³/gであった。

蒸留水20gにH₂PtCl₆・6H₂Oを0.267g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5gを加え、スチームパ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。

【0034】

「製造例4」Pt/非晶性メソポーラスシリカ/モノリス触媒の合成

製造例3の触媒1gとコロイダルシリカ0.1gを蒸留水10ml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118mm×長さ50mm、重量243g)から切り出したミニ成形体(21cells、直径8mm×長さ9mm、重量0.15g)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℃-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質量%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。

【0035】

「実施例1」還元剤としてエチレンを用いたリーンバーンNO_x処理

製造例1及び2の触媒サンプルをそれぞれ石英製の連続流通式反応管に0.3g充填し、製造例3のモノリス触媒は触媒担持のミニ成形体を1個充填し、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160~300℃とした。排ガスをサンプリングし、一酸化窒素の処理率を求めた。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。また、結晶性メソポーラスシリカMCM-41に担持した白金触媒は、一酸化窒素の最大反応率を与える温度が200℃であるのに対して、本発明のメソポーラス触媒は、170℃で一酸化窒素の最大反応率を与える。したがって、本発明のメソポーラス触媒は低温活性が格段に優れていることがわかる。

【0036】

「実施例2」還元剤としてエチレンを用いたリッチバーンNO_x処理

製造例3及び4の触媒をそれぞれ0.3g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160~600℃とした。排ガスをサンプリングし、一酸化窒素の処理率を求めた。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、本発明のメソポーラス触媒は、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。

【0037】

「実施例3」還元剤としてアンモニアを用いたNO_x処理

製造例 3 及び 4 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 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 150 ~ 600 とした。排ガスをサンプリングし、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。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	NOの処理率 (%)						
	160℃	170℃	180℃	190℃	200℃	250℃	300℃
製造例 1 の触媒 Pt-Pd-Rh/γ-アルミナ	0	0	0	0	5	20	30
製造例 2 の触媒 Pt/結晶性メソポーラスシリカ	10	16	36	86	91	69	45
製造例 3 の触媒 Pt/非晶性メソポーラスシリカ	70	97	96	96	95	84	77
製造例 4 の触媒 Pt/非晶性メソポーラスシリカ/モノリス	70	97	95	95	93	82	75

【 0 0 3 9 】

【表 2】

	NOの処理率 (%)		
	200℃	250℃	300~600℃
製造例 3 の触媒 Pt/非晶性メソポーラスシリカ	7	82	97
製造例 4 の触媒 Pt/非晶性メソポーラスシリカ/モノリス	5	80	97

【 0 0 4 0 】

【表 3】

	NOの処理率 (%)					
	150℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃
製造例 3 の触媒 Pt/非晶性メソポーラスシリカ	95	95	95	95	88	80
製造例 4 の触媒 Pt/非晶性メソポーラスシリカ/モノリス	95	95	95	95	88	80

【産業上の利用可能性】

【 0 0 4 1 】

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。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

【図1】製造例3で製造されたメソポーラスシリカの小角X線回折図

【図2】製造例3で製造されたメソポーラスシリカの透過型電子顕微鏡観察図

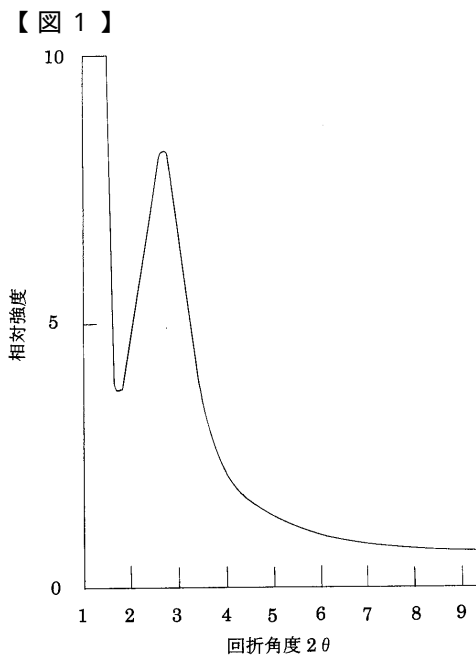


図1 小角X線回折図

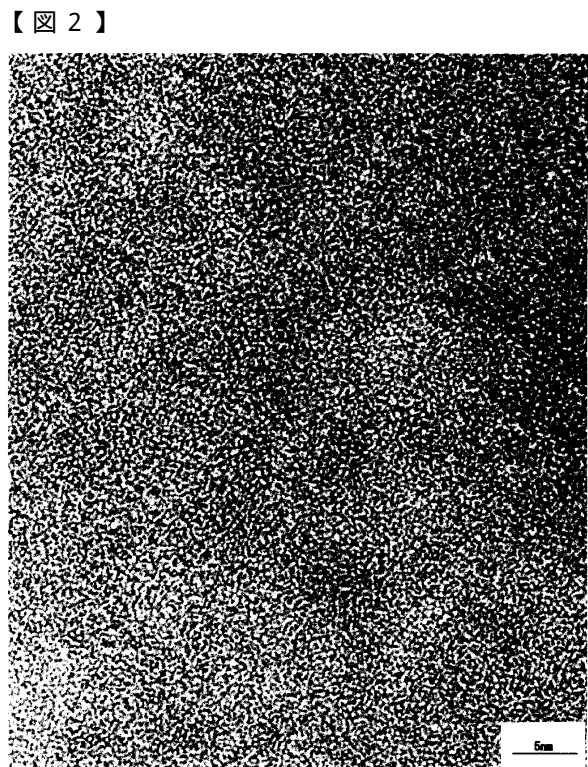


図2 透過型電子顕微鏡観察図

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/28 3 0 1 C
F 0 1 N 3/28 3 1 1 R

(72)発明者 友国 敬三
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開平06-063400(JP,A)
特開2005-169333(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 D r e a m I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)