

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5794908号
(P5794908)

(45) 発行日 平成27年10月14日(2015.10.14)

(24) 登録日 平成27年8月21日(2015.8.21)

(51) Int.Cl.

F 1

B 0 1 J	23/89	(2006.01)	B 0 1 J	23/89	Z A B A
B 0 1 J	32/00	(2006.01)	B 0 1 J	32/00	
B 0 1 J	23/62	(2006.01)	B 0 1 J	23/62	A
B 0 1 D	53/86	(2006.01)	B 0 1 D	53/86	2 2 2
			B 0 1 D	53/86	2 4 5

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2011-284546 (P2011-284546)

(22) 出願日

平成23年12月26日(2011.12.26)

(65) 公開番号

特開2013-75286 (P2013-75286A)

(43) 公開日

平成25年4月25日(2013.4.25)

審査請求日 平成26年1月14日(2014.1.14)

(31) 優先権主張番号 特願2011-201029 (P2011-201029)

(32) 優先日 平成23年9月14日(2011.9.14)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

(出願人による申告) 平成23年度、文部科学省、「元素戦略プロジェクト「高分散貴金属ミニマム化触媒の物質設計とプロセシング」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(73) 特許権者 504159235

国立大学法人 熊本大学

熊本県熊本市中央区黒髪二丁目39番1号

(74) 代理人 100101236

弁理士 栗原 浩之

(72) 発明者 佐藤 隆広

埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内

(72) 発明者 中原 祐之輔

埼玉県上尾市上尾下1013-1 三井金属鉱業株式会社 触媒事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化用触媒構成体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホウ酸アルミニウム中のアルミニウム原子の2.5~11.5at%がN_iで置換されている置換ホウ酸アルミニウムを含む担体と、該担体に担持されたPdとを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】

一般式

M_mAl_{20-m}B₄O₃₆ (式中、MはN_iであり、mは0.5~2.3である)で表されるM置換ホウ酸アルミニウムを含む担体と、該担体に担持されたPdとを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

10

【請求項3】

一般式

M_nAl_{18-n}B₄O₃₃ (式中、MはN_iであり、nは0.45~2.07である)で表されるM置換ホウ酸アルミニウムを含む担体と、該担体に担持されたPdとを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】

セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体と、該触媒支持体上に担持されている請求項1、2又は3記載の排気ガス浄化用触媒の層とを含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒構成体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化用触媒構成体に関し、より詳しくは、酸素貯蔵能力に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能、特にリッチ域でのNO_x浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒及び排気ガス浄化用触媒構成体に関する。

【背景技術】**【0002】**

自動車等の内燃機関から排出される排気ガス中には炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)等の有害成分が含まれている。それで、従来から、これらの有害成分を浄化して無害化するために三元触媒が用いられている。

10

【0003】

このような三元触媒においては、触媒活性成分としてPt、Pd、Rh等の貴金属が用いられており、担体としてアルミナ、セリア、ジルコニアや酸素吸蔵能力を持つセリア-ジルコニア複合酸化物等が用いられており、触媒支持体としてセラミックス又は金属材料からなるハニカム、板、ペレット等の形状のものが用いられている。

【0004】

自動車排気ガスの規制強化に伴い、内燃機関排気ガス浄化用触媒の主要触媒活性成分であるPt及びRhの需要が増大し、価格が高騰したことを受け、特にRhについて価格変動の影響が大きいので、貴金属の中でも廉価であるPdへの代替化が望まれ、比較的安価なPdを触媒活性成分として利用することにより排気ガス浄化用触媒のコストを削減することが検討され、種々の手段が提案されている(例えば、特許文献1、2、3参照)。また、担体としてホウ酸アルミニウムを用いた例もあり、ホウ酸アルミニウムウィスカーによって外側が覆われその内部に中空部が形成された粉状体を含む圧粉体に触媒成分を担持させることで、ガス拡散性の向上を図っている(特許文献4参照)。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】****【特許文献1】特開平06-099069号公報****【特許文献2】特開平07-171392号公報****【特許文献3】特開平08-281071号公報**

30

【特許文献4】特開2002-370035号公報**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、Pdは高温の還元性雰囲気下においてシントーリングにより排気ガス浄化性能の低下を招くことが報告されており、今後の省貴金属触媒の設計に向けてPdのシントーリング抑制は不可避な課題となっている。また、ホウ酸アルミニウムウィスカーは針状であるので比表面積が小さく、それで耐久後の貴金属の凝集が避けられず、耐久性に問題がある。

40

【0007】

本発明の目的は、酸素貯蔵能力に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能、特にリッチ域でのNO_x浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【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検討した結果、耐熱性に優れたケージ型構造を有するホウ酸アルミニウム中の一部のアルミニウム原子がFe、Co、Ga、Ni等の原子で置換されている置換ホウ酸アルミニウム系化合物、特にFe、Niで置換されているホウ酸アルミニウム系化合物をPdの担体として用いた場合には、酸素貯蔵能力が発現し、リッチ域のNO_x浄化活性が無置換ホウ酸アルミニウム又はLa安定化アルミナをPdの担体として用いた場合に比較して大幅に向上することを見出し、本発明を完成し

50

た。

【0009】

なお、ホウ酸アルミニウムの特性及びその製造方法等については、例えば、Siba P. Ray, "Preparation and Characterization of Aluminum Borate", J. Am. Ceram. Soc., 75 [9], p2605-2609 (1992)等に記載されている。

【0010】

従来は、ホウ酸アルミニウムは化学分析により式 $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) で表示されていたが、Martin 等, "Crystal-chemistry of mullite-type aluminoborates $\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$ and Al_5BO_9 : A stoichiometry puzzle", Journal of Solid State Chemistry 184(2011) 70-80には、結晶構造解析によればホウ酸アルミニウム 10 は Al_5BO_9 ($5 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_{2.0}\text{B}_4\text{O}_{3.6}$)、すなわち、式 $10 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ で表示されること、ホウ酸アルミニウムに対しては式 $9 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) 及び Al_5BO_9 ($5 \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_{2.0}\text{B}_4\text{O}_{3.6}$) の両方が許容されること（即ち、同一物質であること）が記載されている。

【0011】

よって、本発明で用いるホウ酸アルミニウムは、式 $10 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($5 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_{2.0}\text{B}_4\text{O}_{3.6}$) で表示されるもの、又は式 $9 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) で表示されるものを包含するものである。 20

【0012】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、ホウ酸アルミニウム中のアルミニウム原子の 2 . 5 ~ 11 . 5 at % が Fe、Co、Ga 又は Ni で置換されている置換ホウ酸アルミニウムを含む担体と、該担体に担持された Pd を含むことを特徴とする。ここで、本発明におけるホウ酸アルミニウムは、酸化アルミニウムと酸化ホウ素の比が 10 : 2 ~ 9 : 2 のホウ酸アルミニウムであり、式 $10 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($5 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_{2.0}\text{B}_4\text{O}_{3.6}$) で表示されるもの、又は式 $9 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) で表示されるものを包含する。かかるホウ酸アルミニウムは、X線回折によつて式 $10 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ で表わされるホウ酸アルミニウムであると同定できるが、X線回折の標準チャートとして式 $9 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) も存在し、式 $9 \text{Al}_{1.2}\text{O}_3 \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) とも同定できるものである。 30

【0013】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、一般式

$M_m \text{Al}_{2.0-m} \text{B}_4\text{O}_{3.6}$ (式中、M は Fe、Co、Ga 又は Ni であり、m は 0 . 5 ~ 2 . 3 である) で表される M 置換ホウ酸アルミニウムを含む担体と、該担体に担持された Pd を含むことを特徴とすると記載することができる。

【0014】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、一般式

$M_n \text{Al}_{1.8-n} \text{B}_4\text{O}_{3.3}$ (式中、M は Fe、Co、Ga 又は Ni であり、n は 0 . 45 ~ 2 . 07 である) で表される M 置換ホウ酸アルミニウムを含む担体と、該担体に担持された Pd を含むことを特徴とすると記載することもできる。 40

【0015】

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、担体が鉄置換ホウ酸アルミニウムであることが好ましい。

【0016】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒構成体はセラミックス又は金属材料からなる触媒支持体と、該触媒支持体上に担持されている上記の排気ガス浄化用触媒の層とを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の排気ガス浄化用触媒は酸素貯蔵能力に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能、特にリッチ域でのNO_x浄化性能に優れたものである。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】参考例1で得た鉄置換ホウ酸アルミニウムのXRDパターン及び参考例2で得た無置換ホウ酸アルミニウムのXRDパターンである。

【図2】参考例3で得た鉄置換ホウ酸アルミニウムの酸素吸放出挙動及び参考例4で得た無置換ホウ酸アルミニウムの酸素吸放出挙動を示す図である。

【図3】排気ガス浄化用触媒の空燃比の変化によるCOに対する触媒性能を示すグラフである。 10

【図4】排気ガス浄化用触媒の空燃比の変化によるHCに対する触媒性能を示すグラフである。

【図5】排気ガス浄化用触媒の空燃比の変化によるNO_xに対する触媒性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の排気ガス浄化用触媒で用いる担体は、ホウ酸アルミニウム中のアルミニウム原子の2.5~11.5at%がFe、Co、Ga又はNiで置換されている置換ホウ酸アルミニウムである。このような置換ホウ酸アルミニウムは一般式

$M_m Al_{20-m} B_4 O_{36}$ (式中、MはFe、Co、Ga又はNiであり、mは0.5~2.3である)で表すことも、一般式

$M_n Al_{18-n} B_4 O_{33}$ (式中、MはFe、Co、Ga又はNiであり、nは0.45~2.07である)で表すこともできる。 20

【0020】

置換ホウ酸アルミニウムにおいて、ホウ酸アルミニウム中の置換されるアルミニウム原子の量が2.5at%未満(上記のmが0.5未満、nが0.45未満)の場合には酸素吸蔵能力、高温耐久後の触媒の排気ガス浄化性能が不十分となる傾向がある。ホウ酸アルミニウム中の置換されるアルミニウム原子の量が11.5at%を超える(上記のmが2.3を超える、nが2.07を超える)と固溶限界を超えて不純物相(Feならヘマタイト相)が形成される傾向があったり、又は比表面積が極端に低下して貴金属を高分散に担持できない傾向がある。 30

【0021】

上記のM置換ホウ酸アルミニウムは例えば下記の方法で製造することができる。

【0022】

<固相法>

目的化合物のM置換ホウ酸アルミニウム(一般式 $M_n Al_{18-n} B_4 O_{33}$)の所定比となるように秤量したホウ酸をイオン交換水に溶解する。その溶液に所定比となるように秤量した硝酸鉄、硝酸コバルト又は硝酸ガリウムを混合して溶解させる。その後、所定比となるように秤量した酢酸ベーマイトゾルを混合し、加熱攪拌する。得られたゲル状生成物を120度で12時間以上乾燥する。乾燥後、空气中300度で1時間程度焼成し、更に1000度で5時間程度焼成してM置換ホウ酸アルミニウムを得ることができる。 40

【0023】

具体的には、目的化合物の鉄置換ホウ酸アルミニウム($Fe_1 Al_{17} B_4 O_{33}$)の所定比となるように秤量したホウ酸をイオン交換水に溶解する。その溶液に所定比となるように秤量した硝酸鉄九水和物を混合して溶解させる。その後、所定比となるように秤量した酢酸ベーマイトゾルを混合し、加熱攪拌する。得られたゲル状生成物を120度で12時間以上乾燥する。乾燥後、空气中300度で1時間焼成し、更に1000度で5時間焼成して鉄置換ホウ酸アルミニウムを得る。

【0024】

<逆共沈法>

目的化合物のM置換ホウ酸アルミニウム(一般式 $M_n Al_{18-n} B_4 O_{33}$)の所定比となるように秤量したホウ酸を純温水に溶解させ、その溶液に所定比となるように秤量した硝酸アルミニウムと、所定比となるように秤量した硝酸鉄、硝酸コバルト又は硝酸ガリウムとを混合して溶解させる。次いで、その溶液を炭酸アンモニウム水溶液に滴下する。得られた沈殿物を純水でろ過洗浄し、ろ過し、120度で一晩乾燥し、空気中300度で1時間程度焼成した後、更に空気中1000度で5時間程度焼成してM置換ホウ酸アルミニウムを得ることができる。

【0025】

具体的には、目的化合物の鉄置換ホウ酸アルミニウム($Fe_1 Al_{17} B_4 O_{33}$)の所定比となるように秤量したホウ酸をイオン交換水に溶解する。その溶液に所定比となるように秤量した硝酸アルミニウム九水和物及び硝酸鉄九水和物を混合して溶解させる。次いで、その溶液を炭酸アンモニウム水溶液に滴下した。得られた沈殿物を純水でろ過洗浄し、120度で12時間以上乾燥する。次いで、空気中300度で1時間焼成した後、更に空気中1000度で5時間焼成して鉄置換ホウ酸アルミニウムを得る。この逆共沈法で調製した鉄置換ホウ酸アルミニウムと上記の固相法で調製した鉄置換ホウ酸アルミニウムとの間には差異は認められない。

【0026】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記のM置換ホウ酸アルミニウムを含む担体にPdを持たせたものである。上記のM置換ホウ酸アルミニウムにPdを持たせることにより、酸素貯蔵能力に優れ、高温耐久後の排気ガス浄化性能、特にリッチ域での NO_x 浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒となるが、Pdの持存量はPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして好ましくは0.35~3質量%、より好ましくは0.4~2質量%である。Pdの持存量がPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして0.35質量%未満である場合には貴金属の絶対量が少ないため耐久性が悪くなり、3質量%を超える場合には貴金属の量が多すぎて高分散担持することができないことがある。

【0027】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、例えば、前記した固相法又は逆共沈法で製造したM置換ホウ酸アルミニウムとPd化合物(可溶性のPd化合物、例えば、硝酸Pd、塩化Pd、硫酸Pd)の溶液とを、Pdの持存量がPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして好ましくは0.2~3質量%となる量比で混合し、その後、蒸発乾固させ、450~650度で焼成することにより製造することができる。なお、本明細書等の記載において、「溶液」を構成する溶媒は溶液を形成できるものであれば特には制限されないが、一般的には水が用いられる。

【0028】

本発明の排気ガス浄化用触媒構成体は、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体上に上記の本発明の排気ガス浄化用触媒からなる層を形成させ、持たせたものである。このような排気ガス浄化用触媒構成体においては、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体の形状は、特に限定されるものではないが、一般的にはハニカム、板、ペレット等の形状である。ハニカム形状の場合、触媒支持体に持たせる排気ガス浄化用触媒の持存量は好ましくは70~200g/L、より好ましくは100~200g/Lである。この持存量が70g/L未満である場合には持存量不足により耐久性が悪くなる傾向がある。また、このような触媒支持体の材質としては、例えば、アルミナ($Al_2 O_3$)、ムライト($3Al_2 O_3 - 2SiO_2$)、コーチェライト($2MgO - 2Al_2 O_3 - 5SiO_2$)等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料を挙げることができる。

【0029】

本発明の排気ガス浄化用触媒構成体は、例えば、次の方法によって製造することができる。M置換ホウ酸アルミニウム50~70質量部、好ましくは50~60質量部、La安定化アルミナ20~40質量部、好ましくは20~30質量部、水酸化バリウム0~3質量部、好ましくは1~3質量部、及びアルミナ系バインダー5~10質量部をPd化合物

10

20

30

40

50

の溶液と混合し、湿式粉碎処理してスラリーを調製する。この際、Pdの担持量がPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして好ましくは0.35~3質量%、好ましくは0.4~2質量%となる量比で混合する。得られたスラリーを、周知の方法に従って、セラミックス又は金属材料からなる触媒支持体、好ましくはハニカム形状の触媒支持体に、排気ガス浄化用触媒の担持量が好ましくは70~200g/L、より好ましくは100~200g/Lとなるように塗布し、乾燥させ、450~650で焼成して、触媒支持体と、該触媒支持体上に担持されている排気ガス浄化用触媒の層とを含む排気ガス浄化用触媒構成体を得る。

【0030】

以下に、参考例、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。

10

【0031】

参考例1

鉄置換ホウ酸アルミニウム($\text{Fe}_1\text{Al}_{1.7}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$)を以下に示す固相法で調製した。目的化合物の所定比となるように秤量したホウ酸をイオン交換水に溶解した。その溶液に所定比となるように秤量した硝酸鉄九水和物を混合して溶解させた。その後、所定比となるように秤量した酢酸ベーマイトゾルを混合し、加熱攪拌した。得られたゲル状生成物を120で12時間以上乾燥した。乾燥後、空気中300で1時間焼成し、更に1000で5時間焼成して鉄置換ホウ酸アルミニウムを得た。この鉄置換ホウ酸アルミニウムのXRDパターンは図1に示す通りであった。

【0032】

20

参考例2

無置換ホウ酸アルミニウム($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$)を以下に示す固相法で調製した。目的化合物の所定比となるように秤量したホウ酸をイオン交換水に溶解した。その後、所定比となるように秤量した酢酸ベーマイトゾルを混合し、加熱攪拌した。得られたゲル状生成物を120で12時間以上乾燥した。乾燥後、空気中300で1時間焼成し、更に1000で5時間焼成して無置換ホウ酸アルミニウムを得た。この無置換ホウ酸アルミニウムのXRDパターンは図1に示す通りであった。このホウ酸アルミニウムはX線回折によって式 $10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ で表わされるホウ酸アルミニウムであると同定できる。

【0033】

30

また、X線回折の標準チャートとして式 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$)が存在するが、生成物は、式 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$)とも同定できるものである。

【0034】

図1に示す鉄置換ホウ酸アルミニウムのXRDパターン及び無置換ホウ酸アルミニウムのXRDパターンの比較から明らかなように、無置換ホウ酸アルミニウムの場合のピークと比較して鉄置換ホウ酸アルミニウムの場合のピークが低角度側にシフトしていることが認められ、ホウ酸アルミニウム中のAl原子がFe原子により置換されていると判断される。

【0035】

40

参考例3

鉄置換ホウ酸アルミニウム($\text{Fe}_1\text{Al}_{1.7}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$)を以下に示す逆共沈法で調製した。目的化合物の所定比となるように秤量したホウ酸をイオン交換水に溶解した。その溶液に所定比となるように秤量した硝酸アルミニウム九水和物及び硝酸鉄九水和物を混合して溶解させた。次いで、その溶液を炭酸アンモニウム水溶液に滴下した。得られた沈殿物を純水でろ過洗浄し、120で12時間以上乾燥した。次いで、空気中300で1時間焼成した後、更に空気中1000で5時間焼成して鉄置換ホウ酸アルミニウムを得た。この逆共沈法で調製した鉄置換ホウ酸アルミニウムとの間には差異は認められなかった。この鉄置換ホウ酸アルミニウムの酸素吸放出挙動を、温度800で、還元性雰囲気： $1.4\%\text{H}_2/\text{He}$ と、酸化

50

性雰囲気：0.7%O₂/Heとの切り替え時の質量変化で調べたところ図2に示す通りであった。

【0036】

参考例4

参考例2で得た無置換ホウ酸アルミニウムの酸素吸放出挙動を、温度800で、還元性雰囲気：1.4%H₂/Heと、酸化性雰囲気：0.7%O₂/Heとの切り替え時の質量変化で調べたところ図2に示す通りであった。

【0037】

図2に示す酸素吸放出挙動から明らかなように、還元性雰囲気と酸化性雰囲気との切り替え時の質量変化は鉄置換ホウ酸アルミニウムの場合には0.49%であり、無置換ホウ酸アルミニウムの場合には0.18%である。従って、無置換ホウ酸アルミニウムの場合の酸素貯蔵能力と比較して鉄置換ホウ酸アルミニウムの場合の酸素貯蔵能力は約2.7倍であった。

【0038】

参考例5

硝酸パラジウム溶液中に参考例3で製造した鉄置換ホウ酸アルミニウム担体を、Pdの担持量がPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして0.4質量%となる量比で浸漬させ、その後、120で一晩(約15時間)蒸発乾固させ、空気中600で3時間焼成して参考例5の排気ガス浄化用触媒(0.4質量%Pd/Fe₁Al₁₇B₄O₃)を製造した。

【0039】

比較例1

硝酸パラジウム溶液中にLa安定化アルミナ担体を、Pdの担持量がPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして0.4質量%となる量比で浸漬させ、その後、120で一晩(約15時間)蒸発乾固させ、空気中600で3時間焼成して比較例1の排気ガス浄化用触媒(0.4質量%Pd/La安定化アルミナ)を製造した。

【0040】

比較例2

硝酸パラジウム溶液中に参考例2で製造した無置換ホウ酸アルミニウム担体を、Pdの担持量がPdメタルの質量に換算して担体の質量を基準にして0.4質量%となる量比で浸漬させ、その後、120で一晩(約15時間)蒸発乾固させ、空気中600で3時間焼成して比較例2の排気ガス浄化用触媒(0.4質量%Pd/Al₁₈B₄O₃₃)を製造した。

【0041】

参考例6

参考例5と同様にして0.4質量%のPdを担持した鉄置換ホウ酸アルミニウム、0.4質量%のPdを担持したガリウム置換ホウ酸アルミニウム、及び0.4質量%のPdを担持したコバルト置換ホウ酸アルミニウムを製造した。得られた3種の排気ガス浄化用触媒と比較例2の排気ガス浄化用触媒の酸素吸放出挙動を、温度800で、還元性雰囲気：1.4%H₂/Heと、酸化性雰囲気：0.7%O₂/Heとの切り替え時の質量変化で調べたところ第1表に示す通りであった。

【0042】

実施例1

硝酸鉄九水和物の代わりに硝酸ニッケル六水和物を使用した以外は参考例5と同様にして0.4質量%のPdを担持したニッケル置換ホウ酸アルミニウムを製造した。得られた排気ガス浄化用触媒と比較例2の排気ガス浄化用触媒の酸素吸放出挙動を、温度800で、還元性雰囲気：1.4%H₂/Heと、酸化性雰囲気：0.7%O₂/Heとの切り替え時の質量変化で調べたところ第1表に示す通りであった。

【0043】

10

20

30

40

【表1】

第1表

排気ガス浄化用触媒の組成	質量変化、%
0.4質量%Pd/A _{1.8} B ₄ O _{3.3}	0.24
0.4質量%Pd/Fe ₁ A _{1.7} B ₄ O _{3.3}	0.49
0.4質量%Pd/Ga ₂ A _{1.6} B ₄ O _{3.3}	0.48
0.4質量%Pd/Co ₁ A _{1.7} B ₄ O _{3.3}	0.45
0.4質量%Pd/Ni ₁ A _{1.7} B ₄ O _{3.3}	1.10

10

【0044】

第1表のデータから明らかなように、無置換ホウ酸アルミニウムの場合の酸素貯蔵能力と比較して鉄、ガリウム又はコバルト置換のホウ酸アルミニウムの場合の酸素貯蔵能力は約2倍であった。さらに本発明のニッケル置換のホウ酸アルミニウムの場合の酸素貯蔵能力は、無置換ホウ酸アルミニウムの場合の酸素貯蔵能力と比較して約4倍であった。

【0045】

<空燃比の変化による触媒性能評価>

比較例2で製造した0.4質量%のPdを担持した無置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/A_{1.8}B₄O_{3.3})からなる比較例の排気ガス浄化用触媒及び参考例5の0.4質量%のPdを担持した鉄置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Fe₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる参考例の排気ガス浄化用触媒及び実施例1の0.4質量%のPdを担持したニッケル置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Ni₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる実施例の排気ガス浄化用触媒をそれぞれ水蒸気10%を含んだ大気雰囲気中で、900で25時間耐久処理した後、それらの排気ガス浄化用触媒の空燃比の変化による触媒活性の変化を以下のようにして評価した。即ち、固定床流通型反応装置を用い、反応管に触媒粉をセットし、完全燃焼を想定したCO:0.51%、NO:500ppm、C₃H₆:1182ppmC、O₂:0.1~0.9%、H₂O:10%、残余N₂からなり、O₂濃度の変動により13.7~15.0の範囲内の空燃比(A/F)を有する模擬排気ガスをW/F=5.0×10⁻⁴g·min·cm⁻³となるように反応管に流通させ、スキャン速度0.0363/min、測定温度390で出口ガス成分をCO/HC/NO分析計(HORIBA VA-3000)を用いて測定した。O₂濃度の変動によりリッチからリーンまで測定し、その後リーンからリッチに戻して測定した。その測定の結果はCOについては図3、HCについては図4、NO_xについては図5に示す通りであった。また、A/F=13.7での400における浄化率(400)は第2表に示す通りであった。

【0046】

【表2】

第2表

	CO	HC	NO _x
0.4質量%Pd/A _{1.8} B ₄ O _{3.3}	17	51	24
0.4質量%Pd/Fe ₁ A _{1.7} B ₄ O _{3.3}	19	42	60
0.4質量%Pd/Ni ₁ A _{1.7} B ₄ O _{3.3}	10	61	51

40

【0047】

この結果、0.4質量%のPdを担持した鉄置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Fe₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる参考例の排気ガス浄化用触媒は、無置換の比較例と比べて、リッチ域でのCO及びNO_xの浄化率が向上し、0.4質量%のPdを担持したニッケル置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Ni₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる実施例の排気ガス浄化用触媒は、比較例と比較して、HC及びNO_xの浄化率が

50

向上することがわかった。

【0048】

<耐熱後のBET、Pd分散度及び触媒性能評価>

比較例2で製造した0.4質量%のPdを担持した無置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/A_{1.8}B₄O_{3.3})からなる比較例の排気ガス浄化用触媒及び実施例1の0.4質量%のPdを担持したニッケル置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Ni₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる実施例の排気ガス浄化用触媒をそれぞれ水蒸気10%を含んだ大気雰囲気中で、900で25時間耐久処理した後、それらの排気ガス浄化用触媒の比表面積をBET法により測定した。

【0049】

また、それぞれのPd分散度を公知手段であるCOパルス吸着法(T. Takeguchi、S. Manabe、R. Kikuchi、K. Eguchi、T. Kanazawa、S. Matsumoto、Applied Catalysis A: 293 (2005) 91.)に基づいて測定した。このPd分散度は式

Pd分散度 = CO吸着量に相当するPd量(モル) / 含まれているPdの総量(モル)により計算される値である。

【0050】

さらに、固定床流通型反応装置を行い、反応管に各浄化用触媒をセットし、0.05%NO、0.51%CO、0.039%C₃H₆、0.4%O₂、残りがHeの模擬排気ガスを、W/F = 5.0 × 10⁻⁴ g · min · cm⁻³で流通させ、100 ~ 500まで10/minで昇温し、100 ~ 500における出口ガス成分をCO/HC/NO_x分析計を用いて測定した。得られたライトオフ性能評価結果より、CO、HC及びNO_xの50%浄化率に到達する温度(T50)を求めた。

これらの結果は第3表に示す通りであった。

【0051】

【表3】

第3表

	比表面積 (m ² /g)	Pd分散度 (%)	T50 (°C)		
			CO	HC	NO _x
0.4質量%Pd/A _{1.8} B ₄ O _{3.3}	5.9	4	315	313	328
0.4質量%Pd/Ni ₁ A _{1.7} B ₄ O _{3.3}	5.4	7	302	317	302

【0052】

この結果、0.4質量%のPdを担持したニッケル置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Ni₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる実施例の排気ガス浄化用触媒は、耐久後の比表面積が無置換のものと同等で、Pd分散性が高いことがわかった。また、0.4質量%のPdを担持したニッケル置換ホウ酸アルミニウム(0.4質量%Pd/Ni₁A_{1.7}B₄O_{3.3})からなる実施例の排気ガス浄化用触媒は、低温活性が高く、無置換のものと比較して、CO及びNO_xのT50の温度が低温となった。

【0053】

参考例7

硝酸Pd溶液に参考例1に記載の方法で製造した鉄置換ホウ酸アルミニウム(Fe₁A_{1.7}B₄O_{3.3})55質量部、La安定化アルミナ25質量部、水酸化バリウム2質量部及びアルミナ系バインダー8質量部を添加し、湿式粉碎処理を施してPd含有スラリーを得た。この時、Pd担持濃度は固体分に対し0.4質量%になるように硝酸Pd溶液を加えた。得られたスラリーをセラミックハニカム基材に100g/Lとなる量で塗布し、乾燥し、焼成して本発明のハニカム触媒(排気ガス浄化用触媒構成体)を得た。

【0054】

比較例3

硝酸Pd溶液にLa安定化アルミナ88質量部、水酸化バリウム2質量部及びアルミナ

10

20

30

40

50

系バインダー 8 質量部を添加し、湿式粉碎処理を施して Pd 含有スラリーを得た。この時、Pd 担持濃度は固形分に対し 0.4 質量 % になるように硝酸 Pd 溶液を加えた。得られたスラリーをセラミックハニカム基材に 100 g / L となる量で塗布し、乾燥し、焼成して比較例のハニカム触媒（排気ガス浄化用触媒構成体）を得た。

【0055】

比較例 4

硝酸 Pd 溶液に固相法にて調製したホウ酸アルミニウム ($\text{Al}_{1.8}\text{B}_4\text{O}_{3.3}$) 55 質量部、La 安定化アルミナ 25 質量部、水酸化バリウム 2 質量部及びアルミナ系バインダー 8 質量部を添加し、湿式粉碎処理を施して Pd 含有スラリーを得た。この時、Pd 担持濃度は固形分に対し 0.4 質量 % になるように硝酸 Pd 溶液を加えた。得られたスラリーをセラミックハニカム基材に 100 g / L となる量で塗布し、乾燥し、焼成して比較例のハニカム触媒（排気ガス浄化用触媒構成体）を得た。

【0056】

< 空燃比の変化による触媒性能評価 >

第 4 表に示す組成及び空燃比 (A / F) を有する CO, CO₂, C₃H₆, H₂, O₂, NO, H₂O 及び N₂ バランスから成る完全燃焼を想定した模擬排ガスを用いて評価を実施した。また、1000 に保持した電気炉にハニカム触媒をセットし、第 4 表に示す組成及び空燃比を有する模擬排ガス (50 s) 及び空気 (50 s) を周期させながら流通させ 25 時間耐久処理したハニカム触媒について浄化性能を評価した。

【0057】

【表 4】

第 4 表

A / F	14.2	14.4	14.5	14.6	14.7	14.8
CO, %	1.00	0.73	0.60	0.50	0.44	0.40
H ₂ , %	0.33	0.24	0.20	0.17	0.15	0.13
C ₃ H ₆ , ppmC	1200	1200	1200	1200	1200	1000
NO, ppm	500	500	500	500	500	500
O ₂ , %	0.35	0.41	0.45	0.46	0.55	0.60
CO ₂ , %	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
H ₂ O, %	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
N ₂	残余	残余	残余	残余	残余	残余

【0058】

触媒のスキャンは、第 4 表に示す模擬排ガスを = 0.4 ~ 1.5 までスキャンを行い、SV = 100, 000 h⁻¹ となるように参考例 7、比較例 3 及び比較例 4 のセラミックハニカム触媒に模擬排ガスを流通させて 400 における出口ガス成分を CO / HC / NO_x 分析計を用いて測定し、各セラミックハニカム触媒の性能を評価した。その結果は CO については第 5 表、HC については第 6 表、NO_x については第 7 表に示す通りであった。

【0059】

【表 5】

第 5 表 (CO についての浄化率、%)

A / F	14.2	14.4	14.5	14.6	14.7	14.8
0.4 質量% Pd / La 安定化アルミナ	33	45	77	97	98	98
0.4 質量% Pd / Al _{1.8} B ₄ O _{3.3}	34	46	72	96	98	99
0.4 質量% Pd / Fe ₁ Al _{1.7} B ₄ O _{3.3}	29	46	74	96	99	99

10

20

30

40

50

【0060】

【表6】

第6表 (HCについての浄化率、%)

A/F	14.2	14.4	14.5	14.6	14.7	14.8
0.4質量%Pd/La安定化アルミナ	33	70	98	99	99	99
0.4質量%Pd/Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	31	72	96	99	99	99
0.4質量%Pd/Fe ₁ Al ₁₇ B ₄ O ₃₃	41	87	98	99	99	99

【0061】

【表7】

10

第7表 (NO_xについての浄化率、%)

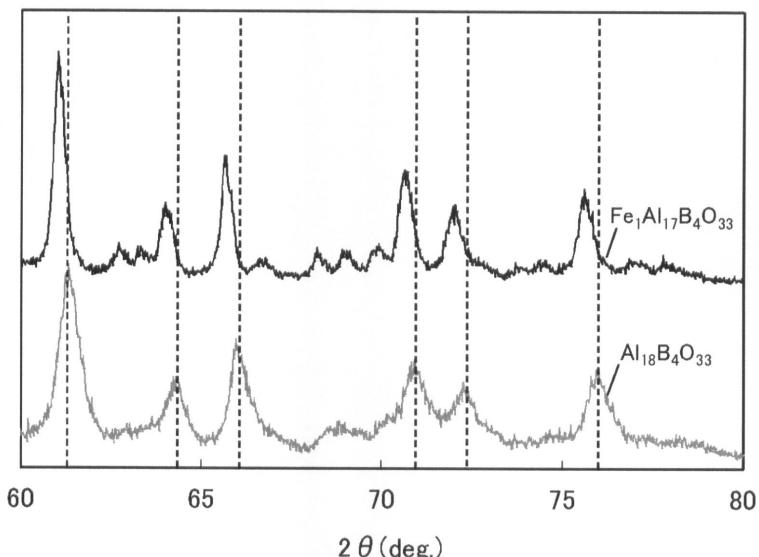
A/F	14.2	14.4	14.5	14.6	14.7	14.8
0.4質量%Pd/La安定化アルミナ	21	22	91	98	10	9
0.4質量%Pd/Al ₁₈ B ₄ O ₃₃	26	26	68	95	10	9
0.4質量%Pd/Fe ₁ Al ₁₇ B ₄ O ₃₃	38	44	83	95	11	10

【0062】

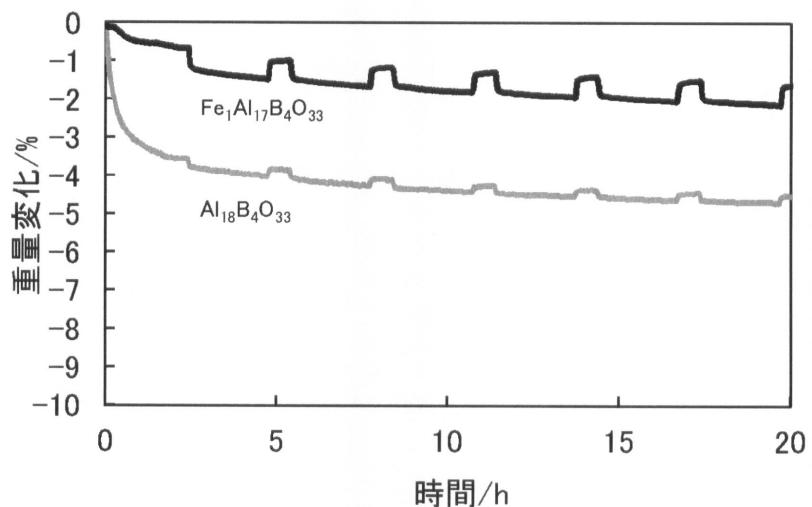
第7表のデータから明らかなように、鉄置換ホウ酸アルミニウムはリッチ域のNO_x浄化性能がA/F = 14.2にて38%、A/F = 14.4にて44%であり、La安定化アルミナ及びホウ酸アルミニウムに比べて優れている。また、第6表のデータから明らかなように、鉄置換ホウ酸アルミニウムはリッチ域のHC浄化性能もA/F = 14.2で41%、A/F = 14.4で87%であり、La安定化アルミナ及びホウ酸アルミニウムに比べて優れている。これは、ホウ酸アルミニウム1分子中のアルミニウム原子18個の一部、好ましくは平均で0.5~2個がFeの原子で置換されることにより、酸素貯蔵能力が向上したことがリッチ域の性能向上に繋がったと推測される。

20

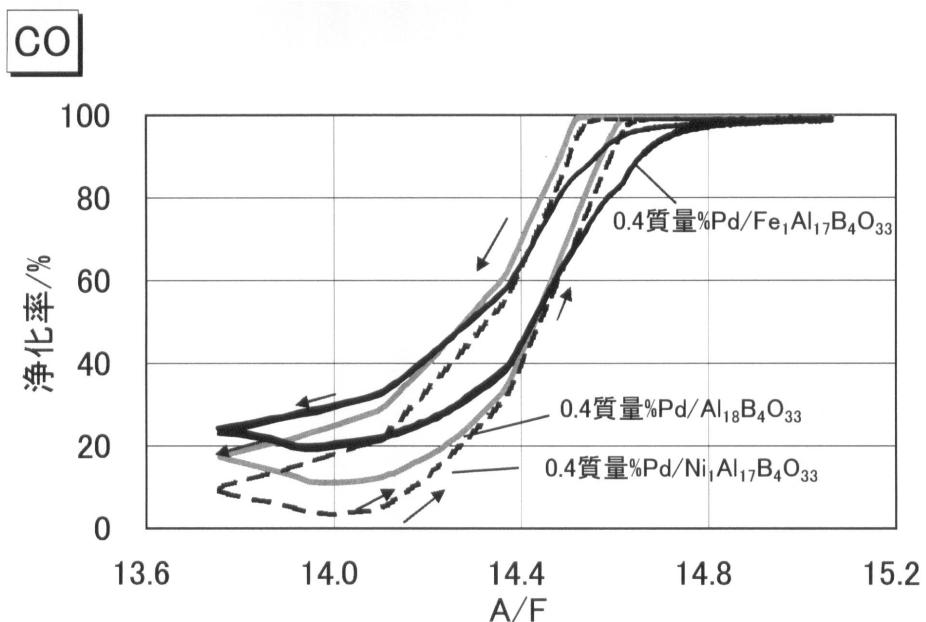
【図1】



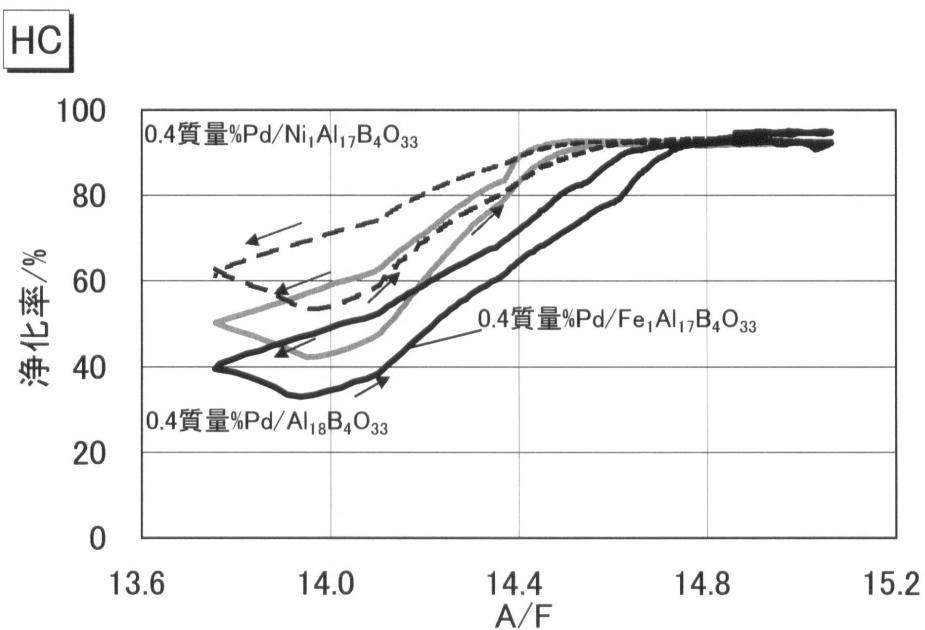
【図2】



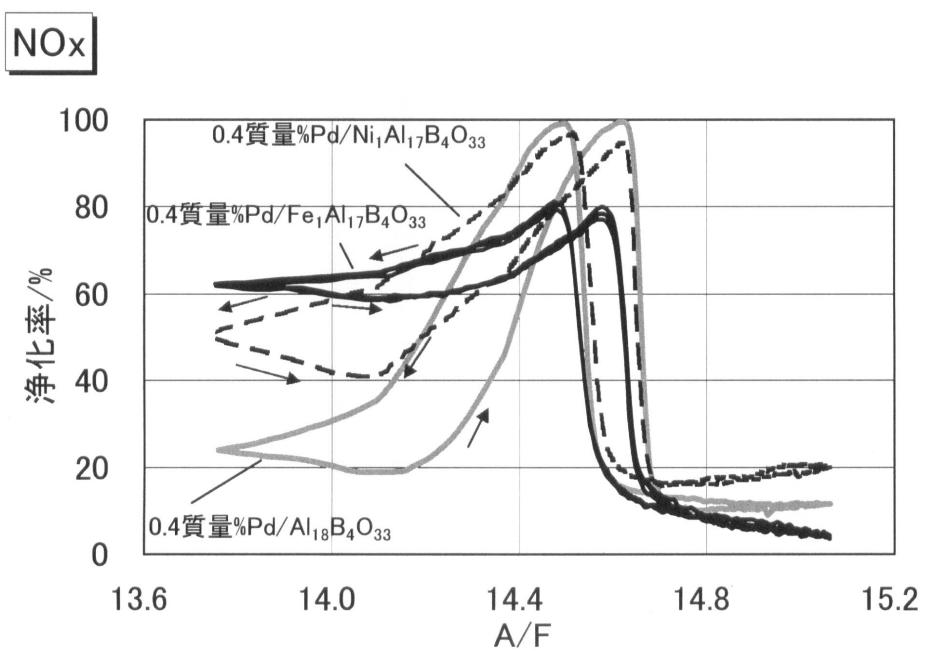
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 0 1 D 53/86 2 8 0

(72)発明者 町田 正人

熊本県熊本市黒髪2丁目39番1号 国立大学法人熊本大学大学院自然科学研究科内

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開昭51-050891(JP,A)

特開昭49-123190(JP,A)

特開2002-370035(JP,A)

特開平04-334526(JP,A)

特開平07-256099(JP,A)

特開2012-016685(JP,A)

嶺岸隆行 他, ホウ酸塩担体を用いる省貴金属触媒の開発(3), 第108回触媒討論会討論会

A予稿集, 2011年 9月13日, Vol.108th, Page163

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 21/00 - 38/74

B 0 1 D 53/86

J S T P l u s (J D r e a m I I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)

J S T C h i n a (J D r e a m I I I)