

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-196660

(P2012-196660A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 23/85 (2006.01)	B O 1 J 23/85 Z A B A	3 G O 9 1
B O 1 J 23/88 (2006.01)	B O 1 J 23/88 A	4 D O 4 8
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 Z	4 G 1 6 9
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10 A	

審査請求 未請求 請求項の数 19 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2011-256417 (P2011-256417)	(71) 出願人	000004260
(22) 出願日	平成23年11月24日 (2011.11.24)		株式会社デンソー
(31) 優先権主張番号	特願2011-50189 (P2011-50189)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(32) 優先日	平成23年3月8日 (2011.3.8)	(74) 代理人	110000648
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人あいち国際特許事務所
		(72) 発明者	岡本 拓巳
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	伊藤 みほ
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		(72) 発明者	世登 裕明
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭化水素選択酸化触媒及びその製造方法

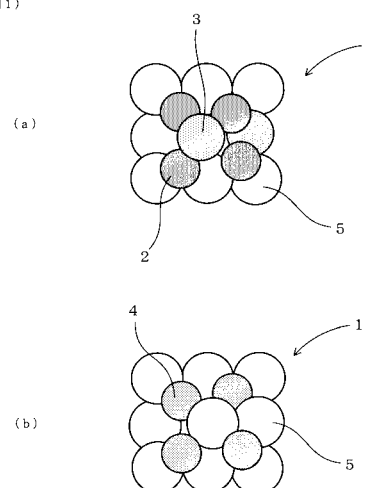
(57) 【要約】

【課題】炭化水素（HC）を選択的に酸化することができる炭化水素選択酸化触媒及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒1及びその製造方法である。炭化水素選択酸化触媒1は、3d遷移金属の酸化物2と5価又は6価の遷移金属の酸化物3、又は3d遷移金属の酸化物の3d遷移金属の一部に5価又は6価の遷移金属が置換固溶してなる固溶体4を含有する。炭化水素選択酸化触媒の製造にあたっては、溶解工程と水溶液乾燥焼成工程とを行う。溶解工程においては、3d遷移金属の塩と、5価又は6価の遷移金属の塩とを水に溶解させて遷移金属水溶液を得る。水溶液乾燥焼成工程においては、遷移金属水溶液を乾燥させ、焼成する。

【選択図】図1

(図1)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒であって、

3 d 遷移金属の酸化物と 5 価又は 6 価の遷移金属の酸化物、及び／又は 3 d 遷移金属と 5 価又は 6 価の遷移金属との酸化物固溶体を含むことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の炭化水素選択酸化触媒において、上記 5 価又は 6 価の遷移金属を、上記 3 d 遷移金属に対して 1. 25 at m % ～ 75 at m % 含有することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の炭化水素選択酸化触媒において、上記 3 d 遷移金属は、Fe 及び／又は Cu であることを特徴とする炭化水素選択酸化触媒。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の炭化水素選択酸化触媒において、上記 5 価又は 6 価の遷移金属は、W、Mo、Nb、及び Ta から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする炭化水素選択酸化触媒。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の炭化水素選択酸化触媒において、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも 1 種をさらに含有することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒。

【請求項 6】

炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

3 d 遷移金属の塩と、5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に溶解させて遷移金属水溶液を得る溶解工程と、

上記遷移金属水溶液を乾燥させ、焼成する水溶液乾燥焼成工程とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記溶解工程においては、上記 3 d 遷移金属に対する上記 5 価又は 6 価の遷移金属の量が 1. 25 at m % ～ 75 at m % となるように上記 3 d 遷移金属の塩と上記 5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に溶解させることを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記溶解工程においては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも 1 種を水に添加することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 9】

炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

3 d 遷移金属を含む酸化物と、5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に混合することにより、3 d 遷移金属を含む酸化物が水に分散し、5 価又は 6 価の遷移金属の塩が水に溶解する混合液 A を得る液相混合工程 A と、

上記混合液 A を乾燥させ、焼成する乾燥焼成工程 A とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記液相混合工程 A においては、上記 3 d 遷移金属に対する上記 5 価又は 6 価の遷移金属の量が 1. 25 at m % ～ 75 at m % となるように上記 3 d 遷移金属を含む酸化物と上記 5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に混合することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記液相混合工程 A においては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも 1 種を水に添加することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 12】

炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

3 d 遷移金属を含有する酸化物と、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを混合して混合物を得る混合工程と、

上記混合物を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

10

【請求項 13】

請求項 12 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記混合工程においては、上記 3 d 遷移金属に対する上記 5 価又は 6 価の遷移金属の量が 1.25 at m % ~ 75 at m % となるように上記 3 d 遷移金属を含有する酸化物と上記 5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを混合することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 14】

請求項 12 又は 13 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記混合工程においては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも 1 種をさらに添加することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

20

【請求項 15】

炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

3 d 遷移金属の塩と、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを水に混合することにより、3 d 遷移金属の塩が水に溶解し、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物が水に分散する混合液 B を得る液相混合工程 B と、

上記混合液 B を乾燥させ、焼成する乾燥焼成工程 B とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 16】

請求項 15 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記液相混合工程 B においては、上記 3 d 遷移金属に対する上記 5 価又は 6 価の遷移金属の量が 1.25 at m % ~ 75 at m % となるように上記 3 d 遷移金属の塩と上記 5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを水に混合することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

30

【請求項 17】

請求項 15 又は 16 に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記液相混合工程 B においては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも 1 種を水に添加することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【請求項 18】

請求項 6 ~ 17 のいずれか一項に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記 3 d 遷移金属は、Fe 及び / 又は Cu であることを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

40

【請求項 19】

請求項 6 ~ 18 のいずれか一項に記載の炭化水素選択酸化触媒の製造方法において、上記 5 価又は 6 価の遷移金属は、W、Mo、Nb、及び Ta から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素 (HC) を選択的に酸化することができる炭化水素選択酸化触媒及びその製造方法に関する。

50

【背景技術】

【0002】

従来から、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）等を浄化するために排ガス浄化触媒が用いられている。排ガス浄化触媒としては、例えば貴金属である白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）等の三元触媒が広く知られている。

【0003】

ところが、貴金属は、コストが高く、また、資源枯渇の観点から安定供給にも懸念がある。

そこで、近年、非貴金属酸化物を用いた排ガス浄化触媒が開発されている（特許文献1

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-104973号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、非貴金属酸化物を用いた排ガス浄化触媒においては、安価ではあるものの、酸化雰囲気（高酸素濃度雰囲気）ではCOとNOとの反応が起こり難くなるという問題がある。また、NO_xの浄化には、COの存在が必要であるが、白金、パラジウム、非貴金属酸化物等からなる従来の排ガス浄化触媒は、比較的低温でHCだけでなくCOも酸化してしまう。そのため、従来の排ガス浄化触媒においては、NO_xの浄化温度に到達する際には、NO_xを浄化するために必要なCOが不足してしまう。それ故、従来の排ガス浄化触媒においては、NO_xの浄化が不十分になってしまうという問題がある。したがって、従来の三元触媒、酸化触媒等を単独で又は組み合わせて用いても、排ガス中のHC、CO、及びNO_xを効率よく浄化することは困難である。

20

【0006】

そこで、HC、CO、NO_x等を含む排ガスにおいては、CO及びNO_xの浄化の前段階としてHCを選択的に浄化することができれば上述のような問題が解消されと考えられる。しかし、排ガス中からHCを選択的に浄化できる触媒はほとんど開発されていないのが現状である。

30

【0007】

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたもので、炭化水素（HC）を選択的に酸化することができる炭化水素選択酸化触媒及びその製造方法を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1の発明は、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒であって、

3d遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物、及び／又は3d遷移金属と5価又は6価の遷移金属との酸化物固溶体を含有することを特徴とする炭化水素選択酸化触媒にある（請求項1）。

40

【0009】

第2の発明は、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

3d遷移金属の塩と、5価又は6価の遷移金属の塩とを水に溶解させて遷移金属水溶液を得る溶解工程と、

上記遷移金属水溶液を乾燥させ、焼成する水溶液乾燥焼成工程とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法にある（請求項6）。

【0010】

第3の発明は、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって

50

、
3 d 遷移金属を含有する酸化物と、5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に混合することにより、3 d 遷移金属を含有する酸化物が水に分散し、5 価又は 6 価の遷移金属の塩が水に溶解する混合液 A を得る液相混合工程 A と、

上記混合液 A を乾燥させ、焼成する乾燥焼成工程 A とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法にある（請求項 9）。

【0011】

第 4 の発明は、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

、
3 d 遷移金属を含有する酸化物と、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを混合して混合物を得る混合工程と、

上記混合物を焼成する焼成工程とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法にある（請求項 12）。

【0012】

第 5 の発明は、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒の製造方法であって、

、
3 d 遷移金属の塩と、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを水に混合することにより、3 d 遷移金属の塩が水に溶解し、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物が水に分散する混合液 B を得る液相混合工程 B と、

上記混合液 B を乾燥させ、焼成する乾燥焼成工程 B とを行うことを特徴とする炭化水素選択酸化触媒の製造方法にある（請求項 15）。

【発明の効果】

【0013】

上記炭化水素選択酸化触媒は、3 d 遷移金属の酸化物と 5 価又は 6 価の遷移金属の酸化物、及び／又は、例えば 3 d 遷移金属の酸化物の 3 d 遷移金属の一部に 5 価又は 6 価の遷移金属が置換固溶してなる固溶体のような 3 d 遷移金属と 5 価又は 6 価の遷移金属との酸化物固溶体を含有する。即ち、炭化水素選択酸化触媒は、酸化鉄、酸化銅等の遷移金属酸化物（3 d 遷移金属酸化物）と、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化タンタル等の遷移金属酸化物（5 価又は 6 価の遷移金属酸化物）とを少なくとも含有するか、又は、酸化鉄、酸化銅等の遷移金属酸化物（3 d 遷移金属酸化物）における遷移金属の一部にニオブ、タングステン、モリブデン、タンタル等の 5 価又は 6 価の遷移金属が置換固溶した固溶体のような 3 d 遷移金属と 5 価又は 6 価の遷移金属との酸化物固溶体を少なくとも含有する。

そのため、上記炭化水素選択酸化触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、及び窒素酸化物（NO_x）を少なくとも含む例えば自動車の排気ガスなどの混合ガスにおいて、一酸化炭素及び窒素酸化物をほとんど酸化することなく、炭化水素を選択的に酸化することができる。

【0014】

また、第 2 の発明は、溶解工程と水溶液乾燥焼成工程とを行うことにより、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒を製造する方法にある。

溶解工程においては、3 d 遷移金属の塩と、5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に溶解させて遷移金属水溶液を得る。これにより、3 d 遷移金属（イオン）と 5 価又は 6 価の遷移金属（イオン）が均一に混じりあって水に溶解した遷移金属水溶液を得ることができる。

【0015】

また、水溶液乾燥焼成工程においては、上記遷移金属水溶液を乾燥させ、焼成する。これにより、上記遷移金属水溶液中の 3 d 遷移金属及び 5 価又は 6 価の遷移金属を酸化させ、3 d 遷移金属の酸化物と 5 価又は 6 価の遷移金属の酸化物とを含有する炭化水素選択酸化触媒、及び／又は 3 d 遷移金属と 5 価又は 6 価の遷移金属との酸化物固溶体を含有する炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。このようにして得られる炭化水素選択酸化触

10

20

30

40

50

媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、及び窒素酸化物（NO_x）を少なくとも含む例えば自動車の排気ガスなどの混合ガスにおいて、一酸化炭素及び窒素酸化物をほとんど酸化することなく、炭化水素を選択的に酸化することができる。

【0016】

また、第3の発明においては、液相混合工程Aと乾燥焼成工程Aとを行うことにより、炭化水素選択酸化触媒を製造する。

上記液相混合工程Aにおいては、3d遷移金属を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属の塩とを水に混合する。これにより、3d遷移金属を含有する酸化物が水に分散し、5価又は6価の遷移金属の塩が水に溶解する混合液Aを得ることができる。

【0017】

また、上記乾燥焼成工程Aにおいては、上記混合液Aを乾燥させ、焼成する。乾燥により、3d遷移金属を含有する酸化物に5価又は6価の遷移金属を付着させ、焼成により5価又は6価の遷移金属を酸化させることができる。その結果、3d遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物とを含有する炭化水素選択酸化触媒、及び／又は3d遷移金属と5価又は6価の遷移金属との酸化物固溶体を含有する炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。このようにして得られる炭化水素選択酸化触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、及び窒素酸化物（NO_x）を少なくとも含む例えば自動車の排気ガスなどの混合ガスにおいて、一酸化炭素及び窒素酸化物をほとんど酸化することなく、炭化水素を選択的に酸化することができる。上記第3の発明の製造方法においては、特に炭化水素に対する選択性に優れた炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。

【0018】

また、第4の発明においては、混合工程と焼成工程とを行うことにより、炭化水素選択酸化触媒を製造する。

上記混合工程においては、3d遷移金属を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物とを混合して混合物を得る。

また、上記焼成工程においては、上記混合物を焼成する。これにより、3d遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物とを含有する炭化水素選択酸化触媒、及び／又は3d遷移金属と5価又は6価の遷移金属との酸化物固溶体を含有する炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。このようにして得られる炭化水素選択酸化触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、及び窒素酸化物（NO_x）を少なくとも含む例えば自動車の排気ガスなどの混合ガスにおいて、一酸化炭素及び窒素酸化物をほとんど酸化することなく、炭化水素を選択的に酸化することができる。上記第4の発明の製造方法においては、特に浄化性能に優れた炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。

【0019】

また、第5の発明においては、液相混合工程Bと乾燥焼成工程Bとを行うことにより、炭化水素選択酸化触媒を製造する。

上記液相混合工程Bにおいては、3d遷移金属の塩と、5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物とを水に混合する。これにより、3d遷移金属の塩が水に溶解し、5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物が水に分散する混合液Bを得ることができる。

また、上記乾燥焼成工程Bにおいては、上記混合液Bを乾燥させ、焼成する。乾燥により、5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物に3d遷移金属を付着させ、焼成により3d遷移金属を酸化させることができる。その結果、3d遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物とを含有する炭化水素選択酸化触媒、及び／又は3d遷移金属と5価又は6価の遷移金属との酸化物固溶体を含有する炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。このようにして得られる炭化水素選択酸化触媒は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、及び窒素酸化物（NO_x）を少なくとも含む例えば自動車の排気ガスなどの混合ガスにおいて、一酸化炭素及び窒素酸化物をほとんど酸化することなく、炭化水素を選択的に酸化することができる。上記第5の発明の製造方法においては、特に浄化性能に優れた炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例1にかかる、炭化水素選択酸化触媒における各酸化物粒子の分散状態を示す説明図であって、アルミナ粒子と2種類の酸化物の粒子とからなる様子を示す説明図(a)、アルミナ粒子と固溶体の粒子とからなる様子を示す説明図(b)。

【図2】実施例1にかかる、炭化水素選択酸化触媒を担持したハニカム構造体の全体を示す説明図(a)、炭化水素選択酸化触媒を担持したハニカム構造体の径方向の断面を拡大して示す説明図(b)。

【図3】実施例1にかかる、炭化水素選択酸化触媒を担持したハニカム構造体を排気管内に配置した様子を示す説明図。

【図4】実施例1にかかる、炭化水素選択酸化触媒(試料E1)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図5】実施例1にかかる、従来の酸化鉄からなる排ガス浄化触媒(試料C1)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図6】実施例2にかかる、炭化水素選択酸化触媒(試料E2)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図7】実施例2にかかる、炭化水素選択酸化触媒(試料E3)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図8】実施例2にかかる、炭化水素選択酸化触媒(試料E4)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図9】実施例3にかかる、炭化水素選択酸化触媒(試料E5)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図10】実施例3にかかる、従来の酸化銅からなる排ガス浄化触媒(試料C2)の温度と、三元ガスの浄化率との関係を示す説明図。

【図11】実施例4にかかる、炭化水素選択酸化触媒における5価又は6価の遷移金属(W)の量と、炭化水素(HC)の浄化率が50%となるときの温度 T_{50} との関係を示す説明図。

【図12】実施例4にかかる、炭化水素選択酸化触媒における5価又は6価の遷移金属(W)の量と、炭化水素(HC)に対する酸化の選択性との関係を示す説明図。

【発明を実施するための形態】

【0021】

次に、本発明の好ましい実施形態について説明する。

本発明において、炭化水素選択酸化触媒は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、及び窒素酸化物(NO_x)を少なくとも含む混合ガス(例えば自動車の排気ガス)において、一酸化炭素及び窒素酸化物をほとんど酸化することなく、炭化水素を優先して選択的に酸化させることができる。

したがって、炭化水素選択酸化触媒は、排ガス浄化装置、炭化水素濃度センサ等に用いることができる。

【0022】

排ガス浄化装置の用途としては、上記炭化水素選択酸化触媒を例えばハニカムに担持させて排ガス流路に配置することにより、排ガス中から炭化水素を選択的に酸化して浄化させることができる。この場合には、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NO_x)を含むが、HCをほとんど含有しない排ガスを生成することができる。そのためこの場合には、排ガス流路において、上記炭化水素選択酸化触媒を担持したハニカムの下流側に、Pt、Pd等の貴金属や、Fe、Cr、Cu等の遷移金属又はその酸化物を担持したハニカムを配置することにより、下流側のハニカムにおいてCOと NO_x とを反応させ、これらを十分に浄化させることが可能になる。

また、炭化水素濃度センサにおいては、上記炭化水素選択酸化触媒によって、例えば排ガス中に含まれるHCを選択的に酸化し、このときの酸素濃度の変化を測定することにより、排ガス中のHC濃度を選択的に測定することが可能になる。

【0023】

上記炭化水素選択酸化触媒は、3 d 遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物を少なくとも含有するか、又は3 d 遷移金属と5価又は6価の遷移金属との酸化物固溶体を少なくとも含有する。

上記炭化水素選択酸化触媒においては、3 d 遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物、及び上記酸化物固溶体が共存していてもよい。

【0024】

上記炭化水素選択酸化触媒においては、3 d 遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物のうち、主成分を3 d 遷移金属の酸化物にすることができる。また、上記固溶体においては、3 d 遷移金属と5価又は6価の遷移金属のうち、主成分を3 d 遷移金属にすることができる。

【0025】

上記炭化水素選択酸化触媒においては、3 d 遷移金属の酸化物と5価又は6価の遷移金属の酸化物のうち、主成分を5価又は6価の遷移金属の酸化物にすることもできる。また、上記固溶体においては、3 d 遷移金属と5価又は6価の遷移金属のうち、主成分を5価又は6価の遷移金属にすることができる。この場合には、上記炭化水素選択酸化触媒の炭化水素に対する選択性を向上させることができる。

【0026】

また、上記炭化水素選択酸化触媒は、上記5価又は6価の遷移金属を、上記3 d 遷移金属に対して1. 25 at m % ~ 75 at m % 含有することが好ましい（請求項2）。

5価又は6価の遷移金属が上記3 d 遷移金属に対して1. 25 at m % 未満の場合には、炭化水素に対する選択的な酸化特性が低下するおそれがある。より好ましくは2. 5 at m % 以上がよい。一方、75 at m % を超える場合には、炭化水素に対する酸化特性自体が低下し、より高温での酸化が必要になるおそれがある。より好ましくは50 at m % 以下がよい。

【0027】

また、上記炭化水素選択酸化触媒において、上記3 d 遷移金属としては、例えばFe、Cu、Co、Mn、Ni、及びTi等から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

好ましくは、上記3 d 遷移金属は、Fe及び／又はCuであることがよい（請求項3）。

この場合には、炭化水素に対する選択的な酸化特性をより向上させることができる。より好ましくは、3 d 遷移金属は、Feであることがよい。

【0028】

また、好ましくは、上記5価又は6価の遷移金属は、W、Mo、Nb、及びTaから選ばれる少なくとも1種であることがよい（請求項4）。

この場合には、炭化水素に対する選択的な酸化特性をより向上させることができる。

【0029】

また、上記炭化水素選択酸化触媒は、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも1種をさらに含有することが好ましい（請求項5）。

この場合には、上記炭化水素選択酸化触媒を、例えばコーゼライト等からなるハニカム体に担持させ易くなる。そのため、上記炭化水素選択酸化触媒を排ガス浄化装置に適用し易くなる。

【0030】

上記炭化水素選択酸化触媒は、溶解工程と水溶液乾燥焼成工程とを行うことにより製造することができる。

上記溶解工程においては、3 d 遷移金属の塩と、5価又は6価の遷移金属の塩とを水に溶解させて遷移金属水溶液を得る。

3 d 遷移金属の塩及び5価又は6価の遷移金属の塩としては、水溶液中で3 d 遷移金属のイオン、5価又は6価の遷移金属のイオンを生成するものを採用することができる。ま

10

20

30

40

50

た、後工程の水溶液乾燥焼成工程において、3 d 遷移金属、及び5価又は6価の遷移金属以外の成分（塩の陰イオン）は焼失するものであることが好ましい。

具体的には、3 d 遷移金属の塩、5価又は6価の遷移金属の塩としては、それぞれ、塩化物塩、硝酸塩、水酸化物、及びアンモニウム塩等を用いることができる。

【0031】

また、上記溶解工程においては、上記3 d 遷移金属に対する上記5価又は6価の遷移金属の量が1.25 at m %～75 at m %となるように上記3 d 遷移金属の塩と上記5価又は6価の遷移金属の塩とを水に溶解させることが好ましい（請求項7）。

この場合には、炭化水素に対する選択的な酸化特性により優れると共に、より低温で炭化水素の酸化が可能な炭化水素選択酸化触媒を製造することができる。より好ましくは、2.5 at m %以上、50 at m %以下がよい。

10

【0032】

また、上記溶解工程においては、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、二酸化珪素から選ばれる少なくとも1種を水に添加することが好ましい（請求項8）。

この場合には、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、二酸化珪素から選ばれる少なくとも1種をさらに含有する炭化水素選択酸化触媒を製造することができる。かかる炭化水素選択酸化触媒は、例えばコーゼライト等からなるハニカム体に担持させ易くなる。そのため、上記炭化水素選択酸化触媒は、排ガス浄化装置に適用し易くなる。

【0033】

次に、水溶液乾燥焼成工程においては、上記遷移金属水溶液を乾燥させ、焼成する。

20

上記遷移金属水溶液の乾燥は、例えば温度80～180℃で行うことができる。この乾燥により、水分を蒸発させることができる。上記水溶液乾燥焼成工程においては、乾燥後に得られる固形物を焼成する。焼成温度は、例えば温度300～1050℃にすることができる。この焼成により、上記炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。

【0034】

また、上記炭化水素選択酸化触媒は、上記溶解工程と上記水溶液乾燥焼成工程を行う方法の他に、次のようにして作製することもできる。

即ち、3 d 遷移金属を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物とを混合して混合物を得る混合工程と、上記混合物を焼成する焼成工程とを行うことによって、上記炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。上記混合工程は、固相で行うこともできるが例えば水等の溶媒（液相）中で行うこともできる。この場合には、上記焼成工程の前に溶媒を蒸発させる乾燥工程を行うことにより、乾燥後の固形分として上記混合物を得ることができる。

30

【0035】

また、上記炭化水素選択酸化触媒は、次のようにして作製することもできる。

即ち、3 d 遷移金属を含有する酸化物と5価又は6価の遷移金属の塩、又は3 d 遷移金属の塩と5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物を水中で混合し、酸化物と塩との混合液を得る液相混合工程と、上記混合液を乾燥させ、焼成する乾燥焼成工程とを行うことによって、上記炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。上記液相混合工程後に上記混合液を乾燥させると、3 d 遷移金属を含有する酸化物の表面に5価又は6価の遷移金属の塩が析出した複合体、又は5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物の表面に3 d 遷移金属の塩が析出した複合体を得ることができる。この複合体を焼成することにより、上記炭化水素選択酸化触媒を得ることができる。

40

【0036】

上記混合工程及び上記液相混合工程においては、上記溶解工程と同様に、上記3 d 遷移金属に対する上記5価又は6価の遷移金属の量が1.25 at m %～75 at m %となるように、混合を行うことが好ましい（請求項10、請求項13、及び請求項16）。より好ましくは、2.5 at m %以上、50 at m %以下がよい。

【0037】

また、上記混合工程及び上記液相混合工程においては、上記溶解工程と同様に、酸化ア

50

ルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、及び二酸化珪素から選ばれる少なくとも１種をさらに添加することが好ましい（請求項１１、請求項１４、及び請求項１７）。

上記混合工程及び上記液相混合工程においてさらに添加する上述の酸化アルミニウム、酸化チタン等は、上記３ｄ遷移金属を含有する酸化物、及び５価又は６価の遷移金属を含有する酸化物等とは別の粉末材料として添加することもできるが、上記３ｄ遷移金属を含有する酸化物との複合体、及び５価又は６価の遷移金属を含有する酸化物等との複合体として添加することが好ましい。具体的には、例えば酸化アルミニウムを添加する場合には、３ｄ遷移金属を含有する酸化物と酸化アルミニウムとの複合体、５価又は６価の遷移金属を含有する酸化物と酸化アルミニウムの複合体を用いることができる。

10

この場合には、焼成時に、３ｄ遷移金属を含有する酸化物の粒子同士、又は５価又は６価の遷移金属を含有する酸化物の粒子同士が凝集することを抑制することができる。その結果、上記炭化水素選択酸化触媒の浄化性能の低下を抑制することができる。

【００３８】

また、上記炭化水素選択酸化触媒を製造するにあたって、上記３ｄ遷移金属としては、上述のごとく例えばＦｅ、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ、及びＴｉ等から選ばれる少なくとも１種を用いることができる。また、上記３ｄ遷移金属は、Ｆｅ及び／又はＣｕであることがよく（請求項１８）、上記５価又は６価の遷移金属は、Ｗ、Ｍｏ、Ｎｂ、及びＴａから選ばれる少なくとも１種であることがよい（請求項１９）。

これらの場合には、炭化水素に対する選択的な酸化特性をより向上させることができる。

20

【実施例】

【００３９】

（実施例１）

次に、炭化水素選択酸化触媒の実施例につき、図１～図５を用いて説明する。

本例においては、炭化水素を選択的に酸化する炭化水素選択酸化触媒を製造する。

図１（ａ）及び（ｂ）に示すごとく、本例の炭化水素選択酸化触媒１は、３ｄ遷移金属の酸化物２と５価又は６価の遷移金属の酸化物３、及び／又は３ｄ遷移金属と５価又は６価の遷移金属との酸化物固溶体４を含有する。本例においては、３ｄ遷移金属がＦｅ、５価又は６価の遷移金属がＷである炭化水素選択酸化触媒１を製造する。

30

また、本例の炭化水素選択酸化触媒１は、酸化アルミニウム５をさらに含有する。

【００４０】

本例の炭化水素選択酸化触媒の製造にあたっては、溶解工程と水溶液乾燥焼成工程とを行う。

本例の溶解工程においては、３ｄ遷移金属の塩と、５価又は６価の遷移金属の塩とを水に溶解させて遷移金属水溶液を得る。

また、水溶液乾燥焼成工程においては、遷移金属水溶液を乾燥させ、焼成する。

【００４１】

以下、本例の炭化水素選択酸化触媒の製造方法につき、詳細に説明する。

まず、Ｆｅに対するＷの量が５０ａｔｍ％となる配合割合で、硝酸鉄とタングステン酸アンモニウムパラ５水和物とを水に溶解させた。得られた水溶液に、水に酸化アルミニウムを分散させたアルミナ分散液を添加した。ここで添加する酸化アルミニウム量は、焼成後に得られる酸化鉄と酸化アルミニウムとの重量比が１：３となるような配合割合に調整した。

40

【００４２】

次いで、水溶液を温度１２０℃で乾燥させ、水分を除去して固形物を得た。この固形物を温度６００℃で焼成し、炭化水素選択酸化触媒の粉末を得た。これを試料Ｅ１とする。

X線回折（XRD）による分析結果から、本例の炭化水素選択酸化触媒１（試料Ｅ１）は、酸化鉄（３ｄ遷移金属の酸化物２）と酸化タングステン（５価又は６価の遷移金属の酸化物３）とを含有すると共に、酸化鉄の一部は、その鉄の一部にタングステンが固溶し

50

た固溶体 4 を形成していると考えられる（図 1（a）及び（b））。

【0043】

次に、本例の炭化水素選択酸化触媒をハニカム体に担持し、排ガスに対する浄化性能を評価する。

具体的には、まず、図 2（a）及び（b）に示すごとく、コーゼライトセラミックスからなる円筒形上のハニカム構造体 6 を準備した。ハニカム構造体 6 は、四角形格子状に配された多孔質のセル壁 6 1 と、このセル壁 6 1 に囲まれた四角形状の多数のセル 6 2 とを有する。

【0044】

次に、上記のようにして作製した炭化水素選択酸化触媒（試料 E 1）を水に分散させて触媒スラリーを作製した。次いで、触媒スラリーにハニカム構造体を浸漬し、引き上げる

10

ことより、炭化水素選択酸化触媒をハニカム構造体 6 に付着させた。そして、ハニカム構造体を乾燥させ、加熱した。

このようにして、図 2（a）及び（b）に示すごとく、セル壁 6 1 等に試料 E 1 の炭化水素選択酸化触媒 1 が担持されたハニカム構造体 6 を得た。

【0045】

次に、図 3 に示すごとく、試料 E 1 を担持したハニカム構造体 6 を排気管 7 内に配置し、排気管 7 内に流量 20 L / 分で排ガス G を流通させた。ハニカム構造体に流入させる排ガス G（ G_0 ）中の三元ガス（CO、HC、NO）の濃度は、それぞれ CO：4600 ppm、HC：1700 ppm、NO：2500 ppm とした。

20

【0046】

次いで、ハニカム構造体 6 に流入させる排ガス G の温度を昇温速度 20 °C / 分で室温から徐々に上昇させた。そして、ハニカム構造体 6 を通過した後の排ガス G（ G_1 ）中に含まれる各三元ガスの浄化率（%）を測定した。

各三元ガスの浄化率は、ハニカム構造体 6 を通過する前の排ガス G（ G_0 ）中における各三元ガスの濃度とハニカム構造体 6 を通過した後の排ガス G（ G_1 ）中における各三元ガスの濃度との差を求めると共に、この差を、ハニカム構造体 6 を通過する前の排ガス G（ G_0 ）中における各三元ガスの濃度で除し、100 分率で表すことにより算出することができる。その結果を図 4 に示す。図 4 において、横軸は排ガスの温度（°C）を示し、縦軸は浄化率（%）を示す。なお、排ガス G 中に含まれる各三元ガスの濃度は、H O R I B A 製の M E X A 1 5 0 0 D により測定した。

30

【0047】

また、本例においては試料 E 1 の比較用として、酸化鉄からなる排ガス浄化触媒を準備した。

かかる排ガス浄化触媒は、酸化鉄と酸化アルミニウムとを重量比が 1：3 となるような配合割合で水中に混合し、乾燥し温度 600 °C で加熱して得られたものである。これを試料 C 1 とする。

試料 C 1 についても、試料 E 1 と同様にしてこれをハニカム構造体に担持し、排ガス（三元ガス）に対する浄化性能を評価した。その結果を図 5 に示す。図 5 において、横軸は排ガスの温度（°C）を示し、縦軸は浄化率（%）を示す。

40

【0048】

図 4 及び図 5 より知られるごとく、試料 E 1 及び試料 C 1 は、排ガス中の HC を酸化して浄化できることがわかる。試料 C 1 においては、温度 450 °C を超えたあたりから CO も浄化され、さらに温度 550 °C を超えたあたりから NO も浄化されており、HC だけでなく、CO 及び NO も浄化されている（図 5 参照）。これに対し、図 4 に示すごとく、試料 E 1 においては、HC を酸化して浄化する一方、CO 及び NO についてはほとんど浄化していない。

このように、本例の炭化水素選択酸化触媒（試料 E 1）は、炭化水素（HC）を選択的に酸化することができる。

【0049】

50

(実施例 2)

実施例 1 においては、3d 遷移金属が Fe で、5 価又は 6 価の遷移金属が W である炭化水素選択酸化触媒を製造したが、本例においては、3d 遷移金属が Fe で、5 価又は 6 価の遷移金属が Mo、Nb、又は Ta である 3 種類の炭化水素選択酸化触媒（試料 E 2 ～ E 4）をそれぞれ作製する。

本例において、試料 E 2 が 5 価又は 6 価の遷移金属として Mo を用いた炭化水素選択酸化触媒であり、試料 E 3 が 5 価又は 6 価の遷移金属として Nb を用いた炭化水素選択酸化触媒であり、試料 E 4 が 5 価又は 6 価の遷移金属として Ta を用いた炭化水素選択酸化触媒である。

【0050】

各試料 E 2 ～試料 E 4 は、実施例 1 の塩化タングステンの代わりに、それぞれ塩化モリブデン、塩化ニオブ、塩化タンタルを用いた点を除いては、実施例 1 の試料 E 1 と同様にして作製した。

XRD による分析結果から、各炭化水素選択酸化触媒（試料 E 2 ～試料 E 4）は、酸化鉄と、それぞれ酸化モリブデン、酸化ニオブ、又は酸化タンタルとを含有すると共に、酸化鉄の一部は、その鉄の一部にそれぞれモリブデン、ニオブ、又はタンタルが固溶した固溶体を形成していると考えられる。

【0051】

次に、実施例 1 の試料 E 1 と同様に、各試料 E 2 ～試料 E 4 の炭化水素選択酸化触媒をハニカム構造体に担持し、排ガス（三元ガス）に対する浄化性能の評価を行った。その結果を図 6 ～図 8 に示す。図 6 が試料 E 2 の結果、図 7 が試料 E 3 の結果、図 8 が試料 E 4 の結果である。図 6 ～図 8 において、横軸は排ガスの温度（℃）を示し、縦軸は浄化率（％）を示す。

【0052】

図 6 ～図 8 より知られるごとく、試料 E 2 ～試料 E 4 の炭化水素選択酸化触媒は、実施例 1 の試料 E 1 と同様に、HC を酸化して浄化する一方、CO 及び NO についてはほとんど浄化していないことがわかる。

したがって、本例によれば、実施例 1 の W だけでなく、Mo、Nb、及び Ta 等の 5 価又は 6 価の遷移金属を用いても、炭化水素を選択的に酸化して浄化できる炭化水素選択酸化触媒を製造できることがわかる。

【0053】

(実施例 3)

実施例 1 においては、3d 遷移金属として Fe を用いて炭化水素選択酸化触媒を製造したが、本例は、3d 遷移金属として Cu を用いて炭化水素選択酸化触媒（試料 E 5）を製造する例である。

【0054】

本例の炭化水素選択酸化触媒は、実施例 1 の硝酸鉄の代わりに、硝酸銅を用いた点を除いては、実施例 1 の試料 E 1 と同様にして作製した。これを試料 E 5 とする。

XRD による分析結果から、本例の炭化水素選択酸化触媒（試料 E 5）は、酸化銅と、それぞれ酸化タングステンとを含有すると共に、酸化銅の一部は、その銅原子の一部にタングステンが固溶した固溶体を形成していると考えられる。

【0055】

次に、実施例 1 の試料 E 1 と同様に、試料 E 5 の炭化水素選択酸化触媒をハニカム構造体に担持し、排ガス（三元ガス）に対する浄化性能の評価を行った。その結果を図 9 に示す。図 9 において、横軸は排ガスの温度（℃）を示し、縦軸は浄化率（％）を示す。

【0056】

また、本例においては、試料 E 5 の比較用として、酸化銅からなる排ガス浄化触媒を準備した。

かかる排ガス浄化触媒は、酸化銅と酸化アルミニウムとを重量比が 1 : 3 となるような配合割合で水中に混合し、乾燥し温度 600℃で加熱して得られたものである。これを試

10

20

30

40

50

料 C 2 とする。

試料 C 2 についても、ハニカム構造体に担持し、排ガス（三元ガス）に対する浄化性能を評価した。その結果を図 10 に示す。図 10 において、横軸は排ガスの温度（℃）を示し、縦軸は浄化率（％）を示す。

【0057】

図 9 及び図 10 より知られるごとく、試料 E 5 及び試料 C 2 は、排ガス中の H C を酸化して浄化できることがわかる。また、試料 C 2 においては、H C だけでなく C O 及び N O も浄化されている（図 10 参照）。これに対し、図 9 に示すごとく、試料 E 5 においては、試料 C 2 よりも優れた浄化性能で H C を浄化する一方、試料 C 2 比べて C O 及び N O に対する浄化が抑制されている。

したがって、本例によれば、実施例 1 の F e だけでなく、C u 等の 3 d 遷移金属を用いても、炭化水素を選択的に酸化して浄化できる炭化水素選択酸化触媒を製造できることがわかる。

【0058】

（実施例 4）

本例は、5 価又は 6 価の遷移金属（W）の量の異なる複数の炭化水素選択酸化触媒を作製し、その H C に対する選択的な浄化性能を評価する例である。

具体的には、まず、F e に対する W の量を変えて異なる配合割合で硝酸鉄と塩化タングステンとを水に溶解させた。次いで、実施例 1 と同様に、水溶液にアルミナ分散液を添加し、乾燥後焼成して W 量が異なる複数の炭化水素選択酸化触媒を作製した。

【0059】

次に、実施例 1 と同様に、各炭化水素選択酸化触媒をハニカム構造体にそれぞれ担持し、排ガス（三元ガス）に対する浄化性能の評価を行った。そして、本例においては、各炭化水素選択酸化触媒について、H C の変化量（浄化率）が 50％になるときの温度 T_{50} （℃）を求めた。その結果を図 11 に示す。同図において、横軸は F e に対する W の添加量（a t m％）を示し、縦軸は H C の T_{50} （℃）を示す。

【0060】

また、本例においては、各炭化水素選択酸化触媒について、H C に対する浄化の選択性を評価した。

選択性（％）は、次のようにして算出した。

具体的には、まず、実施例 1 の浄化性能の評価と同様に、本例の各炭化水素選択酸化触媒をそれぞれ担持した各ハニカム構造体をそれぞれ排気管内に配置し、排気管内に流量 20 L／分で排ガスを流通させた。排ガス中の三元ガス（C O、H C、N O）の濃度は、C O：4600 p p m、H C：1700 p p m、N O：2500 p p m とした。次いで、ハニカム構造体に流入させる排ガスの温度を 600℃まで上昇させた。そして、温度 600℃の条件下において、ハニカム構造体に担持された各炭化水素選択酸化触媒による酸化によって浄化された C O 及び H C の浄化濃度を求めた。

C O 及び H C の各浄化濃度は、ハニカム構造体を通過する前の排ガス中の C O 及び H C の濃度とハニカム構造体を通過した後の排ガス中の C O 及び H C の濃度との差から求めることができる。

そして、C O の浄化濃度を C_{CO} （p p m）、H C の浄化濃度を C_{HC} （p p m）とすると、選択性 S （％）は、 $S = C_{HC} / (C_{CO} + C_{HC}) \times 100$ という式から算出することができる。

その結果を図 12 に示す。同図において、横軸は各炭化水素選択酸化触媒における F e に対する W の添加量（a t m％）を示し、縦軸は H C の選択性（％）を示す。

【0061】

図 11 より知られるごとく、3 d 遷移金属である F e に対する 5 価又は 6 価の遷移金属である W の添加量が増大すると、H C を酸化して浄化するために必要な温度が高くなる傾向にあり、H C に対する酸化性能が低下することがわかる。図 11 より、W 等の 5 価又は 6 価の遷移金属の添加量は、F e などの 3 d 遷移金属に対して 75 a t m％以下が好まし

10

20

30

40

50

いことがわかる。より好ましくは50atm%以下がよい。

【0062】

また、図12より知られるごとく、3d遷移金属であるFeに対する5価又は6価の遷移金属であるWの添加量が少なくなると、HCに対する選択的な浄化性能（選択性）が低下する傾向にあることがわかる。図11より、W等の5価又は6価の遷移金属の添加量は、Feなどの3d遷移金属に対して1.25atm%以上が好ましいことがわかる。より好ましくは2.5atm%以上がよい。

【0063】

このように、本例によれば、炭化水素選択酸化触媒においては、5価又は6価の遷移金属の添加量を3d遷移金属に対して1.25atm%～75atm%にすることにより、3d遷移金属が本来有するHCに対する酸化性能を損ねることなく、HCに対する選択的な酸化性能を向上できることがわかる。

【0064】

（実施例5）

本例においては、実施例1とは異なる製造方法により、複数の炭化水素選択酸化触媒（試料E6～E8）を製造し、その性能を評価する例である。

まず、3d遷移金属を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属の塩とを水に混合する液相混合工程（液相混合工程A）及び乾燥焼成工程（乾燥焼成工程A）を行って、炭化水素選択酸化触媒（試料E6）を製造する例について説明する。

上記液相混合工程Aにおいては、3d遷移金属（Fe）を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属（W）の塩とを水に混合することにより、3d遷移金属を含有する酸化物が水に分散し、5価又は6価の遷移金属の塩が水に溶解する混合液Aを得る。

また、上記乾燥焼成工程Aにおいては、混合液Aを乾燥させ、焼成する。

【0065】

以下、具体的に説明する。

まず、酸化アルミニウムを水に分散させた酸化アルミニウム分散液に、硝酸鉄を溶解させた。硝酸鉄は、 Fe_2O_3 量に換算したときの重量比が $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 60 : 20$ となるように溶解した。次いで、混合液を乾燥し、温度600℃で焼成することにより、酸化鉄と酸化アルミニウムとの複合体粉末（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末）を得た。

【0066】

次に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末を水に分散させ、Feに対するW量が1.25atm%となる配合割合で、分散液にタングステン酸アンモニウムパラ5水和物を溶解させた。得られた混合液を温度120℃で乾燥させ、水分を除去して固形物を得た。この固形物を温度600℃で焼成し、炭化水素選択酸化触媒の粉末を得た。これを試料E6とする。

【0067】

また、本例においては、3d遷移金属を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属を含有する酸化物とを混合する混合工程、及び焼成工程を行って、炭化水素選択酸化触媒（試料E7）を製造する。

混合工程においては、3d遷移金属（Fe）を含有する酸化物と、5価又は6価の遷移金属（W）を含有する酸化物とを混合して混合物を得る。

また、焼成工程においては、混合物を焼成する。

【0068】

以下、具体的に説明する。

まず、酸化アルミニウムを水に分散させた酸化アルミニウム分散液に、硝酸鉄を溶解させた。硝酸鉄は、 Fe_2O_3 量に換算したときの重量比が $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 30 : 20$ となるように溶解した。次いで、得られた混合液を乾燥し、温度300℃で焼成することにより、酸化鉄と酸化アルミニウムとの複合体粉末（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末）を得た。

また、酸化アルミニウムを水に分散させた酸化アルミニウム分散液に、タングステン酸アンモニウムパラ5水和物を溶解させた。タングステン酸アンモニウムは、 WO_3 量に換算したときの重量比が $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{WO}_3 = 30 : 47$ となるように溶解した。次いで、得

られた混合液を乾燥し、温度 300℃で焼成することにより、酸化タングステンと酸化アルミニウムとの複合体粉末 ($WO_3/A l_2O_3$ 粉末) を得た。

【0069】

次に、Fe に対する W の配合割合が 75 at m % となる配合割合で、 $Fe_2O_3/A l_2O_3$ 粉末と $WO_3/A l_2O_3$ 粉末とを混合し混合物を得た。この混合物を温度 600℃で焼成し、炭化水素選択酸化触媒の粉末を得た。これを試料 E 7 とする。

【0070】

また、本例においては、3d 遷移金属の塩と、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを水に混合する液相混合工程 (液相混合工程 B) 及び乾燥焼成工程 (乾燥焼成工程 B) を行って、炭化水素選択酸化触媒 (試料 E 8) を製造する。

液相混合工程 B においては、3d 遷移金属 (Fe) 塩と、5 価又は 6 価の遷移金属 (W) を含有する酸化物とを水に混合することにより、3d 遷移金属の塩が水に溶解し、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物が水に分散する混合液 B を得る。

また、乾燥焼成工程 B においては、混合液 B を乾燥させ、焼成する。

【0071】

以下、具体的に説明する。

まず、酸化アルミニウムを水に分散させた酸化アルミニウム分散液に、タングステン酸アンモニウムパラ 5 水和物を溶解させた。タングステン酸アンモニウムは、 WO_3 量に換算したときの重量比が $A l_2O_3 : WO_3 = 60 : 47$ となるように溶解した。次いで、得られた混合液を乾燥し、温度 600℃で焼成することにより、酸化タングステンと酸化アルミニウムとの複合体粉末 ($WO_3/A l_2O_3$ 粉末) を得た。

【0072】

次に、 $WO_3/A l_2O_3$ 粉末を水に分散させ、Fe に対する W 量が 75 at m % となる配合割合で、分散液に硝酸鉄を溶解させた。得られた混合液を温度 120℃で乾燥させ、水分を除去して固形物を得た。この固形物を温度 600℃で焼成し、炭化水素選択酸化触媒の粉末を得た。これを試料 E 8 とする。

【0073】

また、本例においては、上記試料 E 6 ~ E 8 と比較するために、実施例 1 と同様に溶解工程及び水溶液乾燥焼成工程を行って 2 種類の炭化水素選択酸化触媒 (試料 E 9 及び試料 E 10) を作製した。

具体的には、試料 E 9 は、Fe に対する W の量が 1.25 at m % となる配合割合で硝酸鉄とタングステン酸アンモニウムパラ 5 水和物とを水に溶解させた点を除いては、実施例 1 の試料 E 1 と同様にして作製した。

また、試料 E 10 は、Fe に対する W の量が 75 at m % となる配合割合で硝酸鉄とタングステン酸アンモニウムパラ 5 水和物とを水に溶解させた点を除いては、実施例 1 の試料 E 1 と同様にして作製した。

なお、試料 E 9 及び試料 E 10 の作製にあたっては、焼成時の焼成時間を 2 時間とした。

【0074】

以上のようにして作製した試料 E 6 ~ 試料 E 10 について、Fe に対する W 量 (at m %) を後述の表 1 に示す。なお、W 量は、例えば透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製の「JEM-2010FD」) にて炭化水素選択酸化触媒の粒子を元素定量分析することにより算出することができる。

【0075】

次に、実施例 1 と同様にして、上記試料 E 6 ~ 試料 E 10 の炭化水素選択酸化触媒をハニカム構造体にそれぞれ担持し、排ガス (三元ガス) に対する浄化性能の評価を行った。そして、各試料について、HC の変化量 (浄化率) が 50 % になるときの温度 T_{50} (℃) を求めた。その結果を表 1 に示す。

また、実施例 4 と同様にして、各試料について、HC に対する浄化の選択性 (%) を測定した。その結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

【 表 1 】

(表1)

試料No.	Feに対するW量 (atm%)	T ₅₀ (°C)	選択性 (%)
試料E6	1.25	475	100
試料E7	75	465	86
試料E8	75	469	92
試料E9	1.25	465	67
試料E10	75	489	100

10

【 0 0 7 7 】

表 1 より知られるごとく、酸化鉄とタングステン酸アンモニウムとを水に混合する液相混合工程 A を行って作製した炭化水素選択酸化触媒（試料 E 6）は、T₅₀が十分に低く、実用上十分に優れた浄化性能を発揮できると共に、Fe に対する W 量が同じである試料 E 9 と比較して炭化水素に対する選択性がさらに向上していた。

20

一方、酸化鉄と酸化タングステンとを混合する混合工程を行って作製した炭化水素選択酸化触媒（試料 E 7）及び酸化タングステンと硝酸鉄とを水に混合する液相混合工程 B を行って作製した炭化水素選択酸化触媒（試料 E 8）は、実用上十分に優れた炭化水素に対する選択性を発揮できると共に、Fe に対する W 量が同じである試料 E 1 0 と比較して T₅₀ がより低下しており、浄化性能がさらに向上していた。

【 0 0 7 8 】

したがって、本例によれば、上記試料 E 6 のように、原料の混合時に、3 d 遷移金属を含有する酸化物と、5 価又は 6 価の遷移金属の塩とを水に混合する液相混合工程 A を行うことにより、炭化水素に対する選択性が特に優れた炭化水素選択酸化触媒を得ることができることがわかる。

30

また、上記試料 E 7 のように、原料の混合時に、3 d 遷移金属を含有する酸化物と 5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを混合することにより、浄化性能が特に優れた炭化水素選択酸化触媒を得ることができることがわかる。

また、上記試料 E 8 のように、原料の混合時に、3 d 遷移金属の塩と、5 価又は 6 価の遷移金属を含有する酸化物とを水に混合する液相混合工程 B を行っても、浄化性能が特に優れた炭化水素選択酸化触媒を得ることができることがわかる。

【符号の説明】

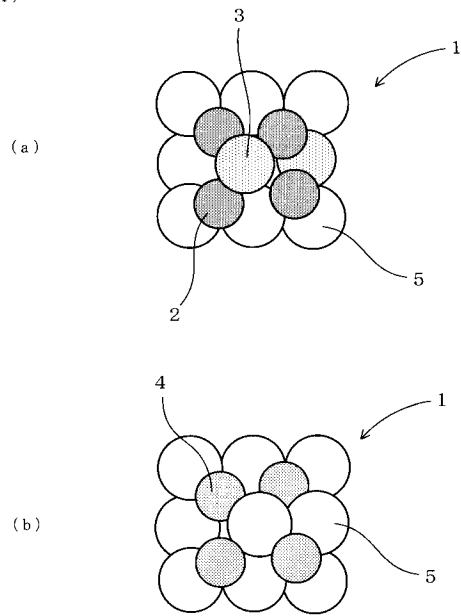
【 0 0 7 9 】

- 1 炭化水素選択酸化触媒
- 2 3 d 遷移金属の酸化物
- 3 5 価又は 6 価の遷移金属の酸化物
- 4 固溶体

40

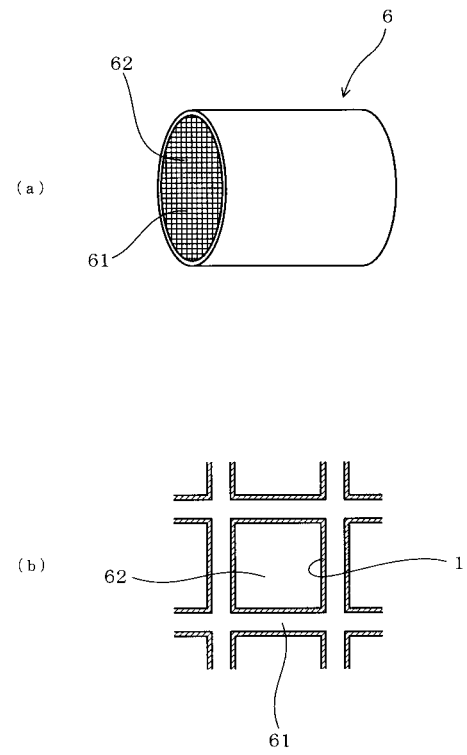
【図 1】

(図 1)



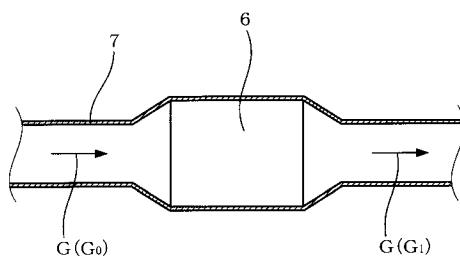
【図 2】

(図 2)



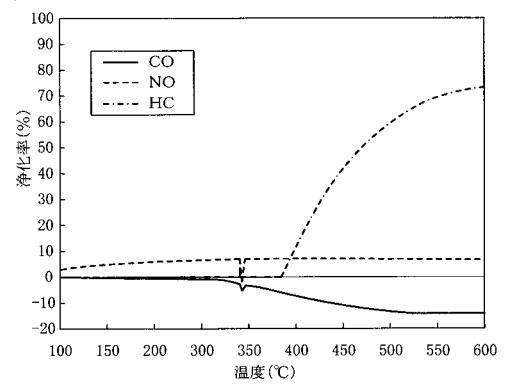
【図 3】

(図 3)



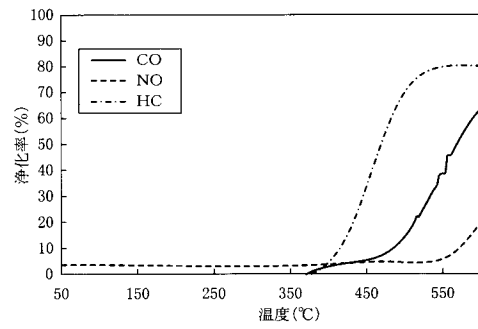
【図 4】

(図 4)



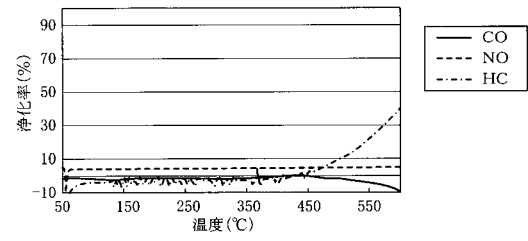
【図 5】

(図 5)



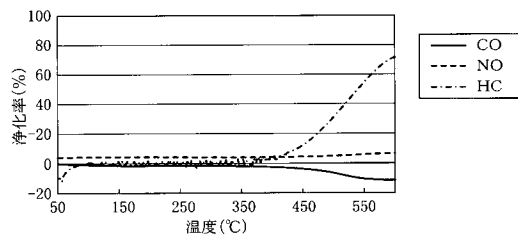
【図 6】

(図 6)



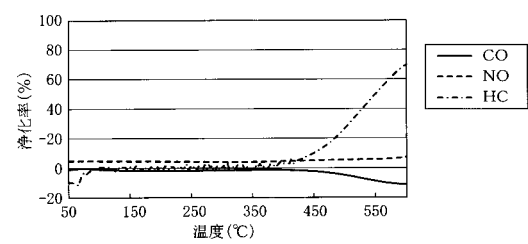
【図 7】

(図 7)



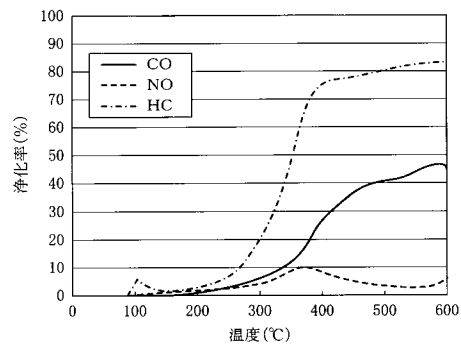
【図 8】

(図 8)



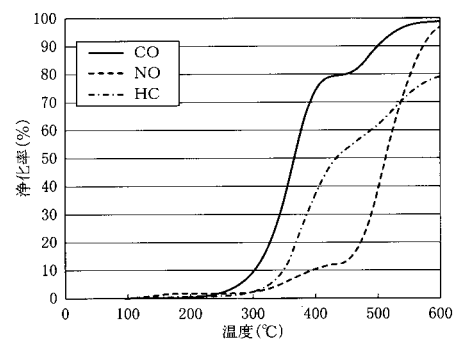
【図 9】

(図 9)



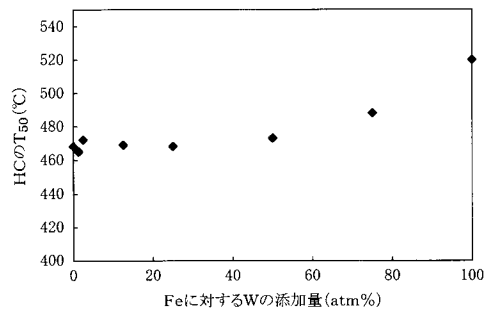
【図 10】

(図 10)



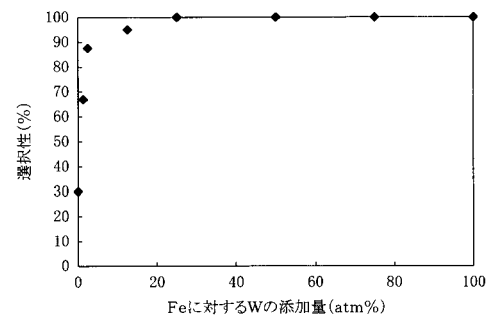
【図 11】

(図 11)



【図 12】

(図 12)



フロントページの続き

(72)発明者 山村 周作

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

F ターム(参考) 3G091 AB02 BA15 BA39 GB01W GB10W

4D048 AA18 AB01 BA03X BA06Y BA07Y BA08Y BA19Y BA24X BA26X BA27X
BA35X BA36X BA42X BB02

4G169 AA02 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BB04A BB04B
BB06A BB06B BC31A BC31B BC43A BC53A BC53B BC55A BC55B BC56A
BC56B BC57A BC57B BC59A BC59B BC60A BC60B BC66A BC66B CA03
CA07 CA15 EA19 FB05 FB06 FB30 FC02 FC08