

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5582490号
(P5582490)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

(51) Int. Cl.

F 1

BO1J 23/652	(2006.01)	BO1J 23/64	103A
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	301M
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	104A
FO1N 3/10	(2006.01)	BO1D 53/36	102H
		BO1D 53/36	102B

請求項の数 8 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-256166 (P2009-256166)
 (22) 出願日 平成21年11月9日(2009.11.9)
 (65) 公開番号 特開2011-98321 (P2011-98321A)
 (43) 公開日 平成23年5月19日(2011.5.19)
 審査請求日 平成24年8月9日(2012.8.9)

前置審査

(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 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人SSINPAT
 (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
 (72) 発明者 篠田 潔
 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】 排ガス処理用触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

プラセオジウム〔Pr〕、ネオジウム〔Nd〕およびガドリウム〔Gd〕よりなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素の酸化物と、 ZrO_2 からなる耐熱性無機酸化物とからなる担体の表面に、酸化タングステン〔 WO_3 〕を介してロジウム〔Rh〕が担持されていることを特徴とする排ガス処理用触媒。

【請求項2】

上記触媒に、バインダーとしてアルミナバインダー又は CeO_2-ZrO_2 系複合酸化物を用いることを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理触媒。

【請求項3】

酸化タングステン〔 WO_3 〕によってその表面が被覆されている上記担体の総重量を100重量%としたとき、該担体を被覆する WO_3 の重量が、1~5重量%であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理触媒。

【請求項4】

上記担体が、 CeO_2 および TiO_2 よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸化物を含むことを特徴とする請求項1に記載の排ガス処理触媒。

【請求項5】

下記工程(i)および(ii)を含むことを特徴とする排ガス処理用触媒の製造方法；
 工程(i)：プラセオジウム〔Pr〕、ネオジウム〔Nd〕およびガドリウム〔Gd〕よりなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素〔X〕の硝酸塩または硫酸塩と、ジル

10

20

コニウム〔Zr〕とを混合し、焼成させることによって ZrO_2-X からなる担体を得る工程、および、

工程(i i)：該担体とメタタングステン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ 〕(式中、 $n \leq 6$)とを混合し、400～800 で焼成することにより、該担体を酸化タングステン〔 WO_3 〕によって被覆する工程。

【請求項6】

上記排ガス処理触媒の製造方法が、さらに工程(i i i)を含むことを特徴とする請求項5に記載の排ガス処理触媒の製造方法；

工程(i i i)：上記工程(i i)で得られた酸化タングステンでその表面が被覆された上記担体を貴金属の硝酸塩の水溶液に分散させるとともにアルミナバインダーまたは CeO_2-ZrO_2 系複合酸化物バインダーを添加して、湿式粉末処理を施すことによって貴金属含有スラリーを得る工程。

10

【請求項7】

酸化タングステン〔 WO_3 〕によってその表面が被覆されている上記担体を100重量%とするとき、該 WO_3 が1～5重量%であることを特徴とする請求項5に記載の排ガス処理触媒の製造方法。

【請求項8】

上記担体が、 CeO_2 および TiO_2 よりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機酸化物を含むことを特徴とする請求項5に記載の排ガス処理触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス処理用触媒、その製造方法および排ガス処理方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、希土類元素の酸化物または長周期型周期表の2A族元素の塩と耐熱性無機酸化物とからなる担体の表面に貴金属が安定に担持されている構造を有する排ガス処理用触媒、その製造方法および排ガス処理方法に関する。

【背景技術】

【0002】

排ガス浄化用触媒において、その活性点として白金〔Pt〕、パラジウム〔Pd〕、ロジウム〔Rh〕などの貴金属が使用されている。これらの貴金属は、資源面からも使用量をミニマイズするための試みが多くなされており、そのひとつの手段として貴金属自体の性能を向上させるため、貴金属の担持キャリア(以下、単に「キャリア」または「担体」とも言う。)として考えられている酸化アルミニウム(アルミナ)〔 Al_2O_3 〕、酸化セリウム(セリア)〔 CeO_2 〕、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)〔 ZrO_2 〕等の金属酸化物に酸素貯蔵能(OSC; Oxygen Storage Capacity)や酸・塩基性などを付加する研究も盛んに行われている。

30

【0003】

例えば、特許文献1には、タングステン含有無機酸化物担体と該担体に担持してなるPt, Pd, Rh, ルテニウム〔Ru〕, イリジウム〔Ir〕および金〔Au〕から選ばれる少なくとも2種の貴金属とを含有する排ガス処理用触媒が記載されている。該担体は、アルミニウム〔Al〕, セリウム〔Ce〕およびジルコニウム〔Zr〕から選ばれる少なくとも1種とタングステン〔W〕とを含有することができ、さらにイットリウム〔Y〕, ランタン〔La〕およびプラセオジウム〔Pr〕から選ばれる少なくとも1種を含有してもよいとの記載もある。

40

【0004】

このような触媒の製造方法として、例えば、タングステン含有無機酸化物担体がCe-Zr-La複合酸化物の形態で含まれている担体の場合、まずCe-Zr-La複合酸化物粉体にタングステン酸化物粉体およびアルミニウム酸化物粉体を加え、混合、粉碎した後、所望の形状に成型するか、または混合物のスラリーを調製し、例えばセラミック製ハニカム成型体に塗布することによって担体を得る。次に、貴金属の硝酸塩などの溶液に得

50

られた担体を含浸や浸漬することによって触媒が得られることが特許文献1に開示されている。

【0005】

特許文献2には、Pt, Pd, RhおよびIrからなる群から選ばれる少なくとも1種が担持された、WおよびZrからなる複合化した金属酸化物を含む排気ガス浄化用触媒が提案されている。

【0006】

特許文献3には、排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒として、表面触媒層（触媒成分A）と内部触媒層（貴金属触媒成分Bと触媒成分Cとの組み合わせ）とを有する触媒が記載され、触媒成分A～Cはそれぞれ以下の通りである。

【0007】

触媒成分A：(a) H-モルデナイト等の固体酸、および/または(b)バナジウム〔V〕, W, モリブデン〔Mo〕, 銅〔Cu〕, 鉄〔Fe〕, コバルト〔Co〕, ニッケル〔Ni〕およびマンガン〔Mn〕から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物および/またはイオンを担持させた該固体酸；

触媒成分B：Pt, Rh, Pdおよびこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種；

触媒成分C：(c)セリア、または(d)酸化プラセオジウム、または(e)Ce, Zr, Pr, ネオジウム〔Nd〕, テルビウム〔Tb〕, サマリウム〔Sm〕, ガドリニウム〔Gd〕およびLaから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物および/または複合酸化物。

【0008】

また、特許文献4には、排ガス中の窒素酸化物を接触還元するための触媒が開示され、該触媒を構成する触媒成分A～Cはそれぞれ以下の通りである。

触媒成分A：(a)セリア、または(b)酸化プラセオジウム、または(c)Ce, Zr, Pr, Nd, Tb, Sm, GdおよびLaから選ばれる少なくとも2つの元素の酸化物の混合物および/または複合酸化物；

触媒成分B：(d)Pt, Rh, Pdおよびこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種からなる貴金属触媒成分と(e)担体；

触媒成分C：(f)固体酸、および/または(g)V, W, Mo, Cu, Fe, Co, NiおよびMnから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物を担持させた固体酸。

【0009】

しかしながら、特許文献1～4に記載の触媒は、いずれも貴金属と担体との結合力が弱く、熱により凝集して触媒活性に有効な活性サイトが減少してしまうため、予め貴金属を多量に用いる必要がある。このように特許文献1～4に記載の触媒は埋蔵量が乏しい貴金属を多量に消費するため、貴重な資源の枯渇を早々に招いてしまう虞がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-238106号公報

【特許文献2】特開平11-123331号公報

【特許文献3】特開2006-314989号公報

【特許文献4】特開2008-62235号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、排ガス処理用触媒に用いられている貴金属の担持量を従来のものより減らしつつ、かつ触媒機能を従来のものより向上させた排ガス処理用触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

10

20

30

40

50

本発明者は、貴金属の中でも特に埋蔵量が乏しく、今後需要・供給のバランスが不安視されているが触媒としての効果が高いRhに注目して開発を行った。

キャリアである Al_2O_3 上に担持されたRhは高温熱処理により、 Al_2O_3 内へ固溶するため、または $RhAlO_3$ を形成するため、その性能が低下することが報告されている。これに対しては、耐熱性能面および浄化性能面において Al_2O_3 より優れている ZrO_2 を用いることによりその課題は解決する。

【0013】

そして、Rhの性能をさらに向上させ、さらには、 ZrO_2 の構造安定性を向上させるために、第2元素の添加または酸化タングステン(WO_3)による ZrO_2 表面の修飾により、酸塩基強度を制御し、Rhの反応性向上を企画した。その結果、希土類元素および長周期型周期表の2A族元素により構造安定化がなされた ZrO_2 をRhのキャリアとして用いることでRhの性能向上が認められ、さらに WO_3 で表面修飾したキャリアを用いることで、Rh触媒で反応性の向上が見られた。

10

【0014】

ところで、Wは6価の酸化物が最も安定であるが、827 ぐらいから WO_3 の昇華が始まり、1127 以上の温度では顕著な昇華が生じる。上述のように、 WO_3 の表面修飾は触媒性能向上に有効な手段であり、高温状態(< 1000)に晒される触媒に高い耐熱性を付与するためには重要な手段である。

【0015】

そして、本発明者は、排ガス処理用触媒において、希土類元素を添加された ZrO_3 担持面に WO_3 処理を行うことで、 WO_3 を介してキャリアにRhを担持することにより、活性点であるRhの性能を向上させることができ、さらにキャリア、 WO_3 そしてRhの組合わせによってキャリア表面で WO_3 を安定化させ、キャリアに対するRhの安定性を向上させることができるとの知見を得た。

20

【0016】

すなわち、本発明の排ガス処理触媒は、プラセオジウム[Pr]、ネオジウム[Nd]およびガドリウム[Gd]よりなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素の酸化物と、 ZrO_2 からなる耐熱性無機酸化物とからなる担体の表面に、酸化タングステン(WO_3)を介してロジウム[Rh]が担持されていることを特徴としている。

【0019】

上記耐熱性無機酸化物は、二酸化ジルコニウム(ZrO_2)である。

上記貴金属はロジウム[Rh]である。

30

【0020】

酸化タングステン(WO_3)によってその表面が被覆されている上記担体の総重量を100重量%とするとき、該担体を被覆する WO_3 の重量は1~5重量%であることが好ましい。

【0021】

また、本発明の排ガス処理用触媒は、下記工程(i)および(ii)；

工程(i)：プラセオジウム[Pr]、ネオジウム[Nd]およびガドリウム[Gd]よりなる群から選択される少なくとも1種の希土類元素[X]の硝酸塩または硫酸塩と、ジルコニウム[Zr]とを混合し、焼成させることにより ZrO_2-X からなる担体を得る工程、および、

40

工程(ii)：該担体とメタタングステン酸アンモニウム $((NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O)$ (式中、 $n \geq 6$)とを混合し、400~800 で焼成することにより、該担体を酸化タングステン(WO_3)によって被覆する工程を用いて製造することができる。

さらに、本発明の排ガス処理用触媒の製造工程は、さらに次の工程(iii)を含むことが好ましい。

工程(iii)：上記工程(ii)で得られた酸化タングステンでその表面が被覆された上記担体を貴金属の硝酸塩の水溶液に分散させるとともにアルミナバインダーまたはC

50

e O₂-Zr O₂系複合酸化物を添加して、湿式粉末処理を施すことによって貴金属含有スラリーを得る工程。

【0023】

酸化タングステン〔W O₃〕によってその表面が被覆されている上記担体の総重量を100重量%とするとき、該担体を被覆するW O₃の重量が、1～5重量%であることが好ましい。

【0024】

また、本発明の排ガス処理触媒は、上記製造方法によって製造され、希土類元素の酸化物と、二酸化ジルコニウム〔Zr O₂〕とからなる担体の表面に、酸化タングステン〔W O₃〕を介して貴金属が担持されていることを特徴とする。

10

【0025】

上記のように本発明で使用する貴金属はロジウム〔Rh〕である。

さらに、本発明の排ガス処理方法は、内燃機関から排出された排ガスを、上記排ガス処理用触媒に接触させることによって浄化することを特徴とする。

【発明の効果】

【0026】

本発明の排ガス処理用触媒は、(1)担体表面の酸素が欠損(または欠陥)している部位にW O₃を導入することによって、該表面のブレンステッド酸点が増加し、さらに(2)該表面のブレンステッド酸の酸性質が向上するものと推定され、また(3)W O₃の蒸発を防止することにより、触媒当りの貴金属量を減少させることができ、しかもこのような貴金属量の減少によっても触媒としての性能は低下しない。その結果、本発明に排ガス処理用触媒は、長期間に渡り触媒性能に優れる。

20

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1の(a)、(b)はそれぞれ、希土類元素の酸化物と耐熱性無機酸化物とからなる担体1の表面に、酸化タングステン〔W O₃〕2を介して貴金属3が担持された構造を有する排ガス処理用触媒10の横断面を表す。

【図2】図2は、ネオジム〔Nd〕の酸化物とZr O₂とからなる担体の表面に、酸化タングステン〔W O₃〕を介してロジウム〔Rh〕が担持された本発明の排ガス処理用触媒(0.4% Rh / 5% W / Nd - Zr O₂)の電子顕微鏡による画像、および該触媒の任意の3点によるエネルギー分散型X線分析装置(EDX; Energy Dispersive X-ray spectroscopy)を測定して得られたデータをそれぞれ表す。なお、該触媒において、その表面をW O₃に被覆された担体を100重量%とするときW O₃の含有率は5重量%であり、該触媒全部を100重量%とするときRhの含有率は0.4重量%である。これらのデータから、Nd / Zr比とW / Zr比との傾向が一致していることがわかり、Nd₂O₃とW O₃とは担体表面で共存していることが確認された。すなわち、Nd₂O₃とW O₃とは相互作用していることを示唆している。

30

【図3】図3は、本発明の排ガス処理用触媒として、図1(b)と同じ態様の構成を有する触媒横断面について表面近傍の任意の1点を拡大した模式図を表す。Nd₂O₃とZr O₂とからなる担体(図中、「Nd₂O₃-Zr O₂」と表記)表面近傍の酸素が欠損(欠陥)している部位(図中、「酸素欠損」と表記)にW O₃が導入され、該担体上のブレンステッド酸点(以下、単に「酸点」とも言う。)がさらに増加している。このような酸点は、Zr O₂、Nd₂O₃およびW O₃の表面上の他に、それぞれの界面にも新たな酸点が発現し、自動車(ガソリン、ディーゼル)、ボイラー等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素〔HC〕、一酸化炭素〔CO〕および窒素酸化物〔NO_x〕が浄化される反応に寄与するものと推定される。このような推定は、互いに価数の異なるイオンであるZn⁴⁺およびW⁶⁺に架橋したOH基が、ブレンステッド酸点を示すという事実に基づく。

40

【図4】図4は、自動車(ガソリン、ディーゼル)、ボイラー等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素〔HC〕、一酸化炭素〔CO〕および窒素酸化物〔NO_x〕が浄化される反応メカニズムの第1段階を、図3を用いて模式的に示した図である。第1段階

50

では、本発明の排ガス処理用触媒が有する酸点によって、HCにH⁺が供与され、カルベニウムイオン(C_nH_{m+1}⁺)が生成される。

【図5】図5は、上記反応メカニズムの第2段階を模式的に示した図である。第2段階では、第1段階で生成したカルベニウムイオンが部分酸化されてプロピレン反応中間体C_nH_mO_xが生成する。

【図6】図6は、上記反応メカニズムの第3段階を模式的に示した図である。第3段階では、本発明の排ガス処理用触媒の担体表面またはRh表面で、第2段階で生成したC_nH_mO_xとNOとが反応することによって、CO₂、H₂OおよびN₂が生成する。

【発明を実施するための形態】

【0028】

10

以下、本発明の排ガス処理用触媒、その製造方法および排ガス処理方法について具体的に説明する。

<排ガス処理用触媒>

本発明の排ガス処理用触媒では、希土類元素の酸化物と耐熱性無機酸化物とからなる担体の表面に、酸化タングステン〔WO₃〕を介して貴金属が担持されている。

【0029】

なお本明細書において、本発明の排ガス処理用触媒が、希土類元素をXとし、例えば、貴金属としてRhを、耐熱性無機酸化物としてZrO₂を用いた場合、以下「Rh担持WO₃修飾ZrO₂-X触媒」とも表記する。

【0030】

20

また、触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば、耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体などが挙げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用することが好ましく、このハニカム材料としては、一般に、例えばセラミックス等のコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることもでき、さらには触媒粉末そのものをハニカム形状に成形してもよい。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

【0031】

[構造の特徴]

30

本発明の排ガス処理用触媒は、模式的には図1(a)または(b)に示すような構造を有すると考えられる。すなわち、本発明の排ガス処理用触媒10は、希土類元素の酸化物または長周期型周期表の2A族元素の塩と耐熱性無機酸化物とからなる担体1の表面に、酸化タングステン〔WO₃〕2を介して貴金属3が担持された構造を有するものである。

【0032】

WO₃2は、担体1の表面の全部を被覆する態様(図1(a))であってもよく、図1(b)に示すように担体1の表面を被覆するWO₃2の少なくとも一部が欠落していてもよく、さらに担体1の表面の一部を被覆する態様であってもよい。

【0033】

本発明の排ガス処理用触媒においては、このように担体1上にある貴金属3はWO₃2を介して、担体1上に担持されているが、貴金属3の一部はWO₃2を介さずに担体1上に直接担持していてもよい。本発明は、貴金属3の一部でもWO₃2を介して担体1上に担持されていれば、本発明の効果を奏することができる。

40

【0034】

このように担体1は、WO₃2によってその表面の全部または一部が被覆されており、WO₃2によって被覆された担体1の総重量を100重量%とするとき、該担体を被覆するWO₃2の重量は、0重量%を超え10重量%以下の割合で含まれることが好ましく、1~5重量%であることがより好ましい。

【0035】

WO₃修飾担体のWO₃2の含有率が1重量%未満であるとWO₃2による効果が十分に

50

発現しない場合があり、また10重量%を超える量を添加してもその増加に見合った効果は得られないことがある。

【0036】

本発明の排ガス処理用触媒において、図2に示すように、担体である $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ の表面は部分的に酸素が欠陥（欠損）している部位を有し、該部位に WO_3 が導入されることによって、さらにブレンステッド酸点が増加する。ブレンステッド酸点が増加すると、排ガスの浄化効率が向上する。

さらに、 WO_3 を導入したことによって該担体の表面積が増加するので、この触媒の比表面積が増加して触媒効率が向上する。

【0037】

[担体]

本発明で用いられる担体は、希土類元素の酸化物と耐熱性無機酸化物とからなる。

【0038】

「希土類元素の酸化物」は、「担体」を100重量%とするとき、0重量%を超え50重量%以下の割合で含まれることが好ましく、5～30重量%がより好ましい。

【0039】

担体における「希土類元素の酸化物」の含有率が上記範囲内であると、ブレンステッド酸点が発現するため好適である。一方、「希土類元素の酸化物」を担体に50重量%を超えて含有させたとしても、50重量%を超えた増加分に見合った効果が得られない場合がある。

【0040】

(希土類元素の酸化物)

本発明で用いられる希土類元素は、プラセオジウム〔Pr〕、ネオジウム〔Nd〕およびドリウム〔Gd〕からなる群から選択される少なくとも1種の元素である。

【0041】

このような希土類元素の酸化物としてはそれぞれ、 Pr_6O_{11} 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 が挙げられる。これらのうち、担体に Nd_2O_3 を含んでなる排ガス処理用触媒の400における NO_x の浄化率（本実施例においては400）とHCに対する低温活性（本実施例においてはTC50）とがバランス良く優れるため、 Nd_2O_3 が好ましい。

【0044】

(耐熱性無機酸化物)

本発明で用いる耐熱性無機酸化物は、セリア〔 CeO_2 〕、二酸化チタン（チタニア）〔 TiO_2 〕を含んでいても良い ZrO_2 である。

【0045】

[貴金属]

本発明で用いる貴金属は、ロジウム〔Rh〕である。

【0046】

このような貴金属は、 WO_3 を介して上記担体に担持されており、本発明の排ガス処理用触媒（100gとする。）を八ニカム基材に塗布し、乾燥・焼成して得られた八ニカム担体1リットル当りの貴金属の担持量は、0.01～10gが好ましく、0.02～5gがより好ましい。貴金属の担持量が0.01g未満であると、十分な浄化性能が得られない場合があり、一方10gを超えて高価な貴金属を担持させても、その増加分に見合った効果が得られないことがある。

【0047】

<排ガス処理用触媒の製造方法>

本発明の排ガス処理用触媒の製造方法は、下記工程(i)および(ii)を有する。

工程(i)：希土類元素および長周期型周期表の2A族元素に含まれる元素のうち少なくとも1種の元素〔X〕の硝酸塩または硫酸塩とジルコニウム〔Zr〕とを混合し、焼成させることによって $\text{ZrO}_2 - \text{X}$ からなる担体を得る工程。

【0048】

10

20

30

40

50

工程 (i i) : 該担体とメタタングステン酸アンモニウム $\{ (NH_4)_6 (H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O \}$ (式中、 $n \geq 6$) とを混合し、 $400 \sim 800$ で焼成することによって、該担体を酸化タングステン $\{WO_3\}$ によって被覆する工程。

【0049】

[工程 (i)]

本発明の製造方法に係る工程 (i) とは、希土類元素および長周期型周期表の 2 A 族元素に含まれる元素のうち少なくとも 1 種の元素 $\{X\}$ の硝酸塩または硫酸塩とジルコニウム $\{Zr\}$ とを混合し、好ましくは湿式にて混合し、焼成させる、好ましくは乾燥後焼成させることによって $ZrO_2 - X$ からなる担体を得る工程である。

「希土類元素および長周期型周期表の 2 A 族元素に含まれる元素」は、上述したものと同様のものを用いることができる。

10

【0050】

[工程 (i i)]

本発明の製造方法に係る工程 (i i) とは、上記工程 (i) で得られた担体とメタタングステン酸アンモニウム $\{ (NH_4)_6 (H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O \}$ (式中、 $n \geq 6$) とを混合し、好ましくは大気中にて $50 \sim 200$ で $1 \sim 24$ 時間乾燥させた後に、 $400 \sim 800$ で焼成することによって、該担体を酸化タングステン $\{WO_3\}$ によって被覆する工程である。

【0051】

メタタングステン酸アンモニウムは、その化学式として $(NH_4)_6 (H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ と表され、該化学式中の n は平均値として 6 を示す。

20

メタタングステン酸アンモニウムは、 WO_3 修飾 $ZrO_2 - X$ 系触媒の総重量を 100 重量% とするとき、 WO_3 換算で、0 重量% を超え 10 重量% 以下で添加ことが好ましく、 $1 \sim 5$ 重量% で添加することがより好ましい。

なお、本発明の排ガス処理用触媒の製造方法は、さらに下記工程 (i i i) を含むことが好ましい。

【0052】

[工程 (i i i)]

工程 (i i i) は、上記工程 (i i) で得られた酸化タングステン $\{WO_3\}$ でその表面を被覆された上記担体 (WO_3 修飾 $ZrO_2 - X$ 系触媒) を貴金属の硝酸塩の水溶液中に分散させ、さらにアルミナバインダー (好ましくは $5 \sim 100$ g / L の濃度) または $CeO_2 - ZrO_2$ 系複合酸化物 (好ましくは $0 \sim 100$ g / L の濃度) を添加した後、湿式粉末処理を施すことによって貴金属含有スラリーを得る工程である。

30

工程 (i i i) で用いる貴金属としては、上述したものと同様のものを用いることができる。

【0053】

<排ガス処理方法>

本発明の排ガス処理方法は、内燃機関から排出された排ガスを、上述した排ガス処理用触媒に接触させることによって浄化するので好適に用いることができる。

【0054】

40

すなわち、本発明の排ガス処理方法とは、自動車 (ガソリン、ディーゼル)、ボイラーなどの内燃機関、好ましくは理論空燃比近傍で運転されたガソリンエンジン車の内燃機関から排出された排気ガスに含まれる炭化水素 $\{HC\}$ 、一酸化炭素 $\{CO\}$ および窒素酸化物 $\{NO_x\}$ を、本発明の排ガス処理用触媒に接触させることによって、水 $\{H_2O\}$ 、二酸化炭素 $\{CO_2\}$ および窒素 $\{N_2\}$ からなるガスに変換する (すなわち、浄化する) ことを特徴とする。特に、ディーゼルエンジン車の排ガス中には HC が存在するため、 HC の存在下でリーン域の NO_x が浄化できる本発明の排ガス処理方法は、本発明の排ガス処理用触媒の機能を十分に発揮できることとなる。

【0055】

排ガスに含まれる HC 、 CO 、 NO_x を浄化する反応メカニズムを図 4 ~ 6 に模式的に

50

示す。簡単に説明すると、第1段階において、例えば、HCとしてプロピレンが本発明の排ガス処理用触媒表面のブレンステッド酸点によってH⁺を供与され、不安定なカルベニウムイオン(C₃H₃⁺-CH⁺-C₃H₃)を形成する(図4に示す)。

【0056】

第2段階において、該カルベニウムイオンが本発明の排ガス処理用触媒から酸素を付与されることによって部分酸化され、プロピレン反応中間体であるC_nH_mO_x(ここで、nが1~3、mが1~7、xが1~2を表す。)が生成するとともにCOとH₂Oとが放出される(図5に示す)。

【0057】

第3段階において、WO₃もしくは担体表面または担持された貴金属によってプロピレン反応中間体とNO_xとが反応し、CO₂、H₂OおよびN₂が生成する(図6に示す)。

本発明の排ガス処理方法において、排ガスの流れに対する本発明の排ガス処理用触媒の配置位置は特に限定されず、例えば、マニホールド直下位置や床下位置などが挙げられる。該触媒の前段・後段にそれぞれ1個ずつの触媒を用いたのでは浄化性能が充分でない場合、さらに前段・後段のいずれかまたは両方に複数個の触媒を用いた多種触媒としてもよい。また、排ガスの流れに対する本発明の排ガス処理用触媒の配置方法としては、例えば、1個の触媒コンバータ内に2種の触媒を装着して配置する方法や、該2種の触媒を別々のコンバータに入れて配置する方法など公知の方法を用いることができる。

【実施例】

【0058】

次に、本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

製造したハニカム触媒について、下記(i)~(iv)の項目に従い、その性能を評価した。得られた評価結果をそれぞれ表1に示す。

【0059】

(i) WO₃分析値

実施例1および比較例3, 4において、触媒中のWO₃成分の耐熱性を評価するために、耐久処理(900 × 25時間、1000 × 25時間および1000 × 100時間)後の各サンプルについてICP発光分光分析法により各サンプル中に含まれるWO₃(重量%)を定量した。

【0060】

(ii) T50

触媒の浄化性能として、CO, CO₂, C₃H₆, H₂, O₂, NO, H₂OおよびN₂バランスからなる完全燃焼を想定した模擬ガスを、空間速度〔SV〕が100, 000/時となるようにハニカム触媒に流通させ、100~400までを20/minで昇温し、出口ガス成分をCO/HC/NO分析計を用いて測定した。

【0061】

得られた温度-浄化率データより、CO/HC/NOそれぞれの50%浄化率に到達する温度〔T50〕()を求めた。

なお、T50はエージング後の触媒について測定したものである。エージングは1000に保持した電気炉に触媒をセットし、C₃H₆とO₂(完全燃焼比)の混合ガスを50秒間添加した後、混合ガスを止めてAirを50秒間添加し、この繰り返しを1000で25時間行った。

【0062】

(iii) 400

触媒の浄化性能として、上記T50の場合と同様にして得られた温度-浄化率データより、400における浄化率〔400〕(%)を求めた。

T50の場合と同様、400も上記エージング後の触媒について測定したものである。

【0063】

10

20

30

40

50

(iv) NH_3 - TPD

サンプルとしてそれぞれ、上記1000 x 25時間のエージング(耐久)前(表1中の“Fresh”に相当する。)のもの、および該エージング後(表1中の“Aged”に相当する。)であるものを用意した。

【0064】

NH_3 - TPD法による酸量測定の手順として、まず、各サンプルをヘリウム[He]気流中600まで昇温(10/min)し、600で1時間処理した後、He中で100まで降温した。

【0065】

次いで、0.5% NH_3 / Heを1時間流通した後、He中で30分間パージし、600まで10/minの速度でHe中昇温し、脱離ガス(mmole/g)を質量分析計にて定量した。

なお、表1中、 NH_3 - TPD法による酸量は、サンプルNo. 1を用いて得られた数値(Fresh, Agedともに)を100.0とした相対値で表す。

【0066】

[実施例1] Rh担持 WO_3 修飾 ZrO_2 - X系触媒の製造

成分X(Xは、Nd, Pr, およびGd)とZrとを湿式にて混合し、乾燥・焼成したものを ZrO_2 - Xとした。

【0067】

得られた ZrO_2 - Xに純水およびメタタングステン酸アンモニウム[(NH_4)₆($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) · n H_2O](式中、n = 6)を室温にて攪拌・混合した後、大気中で120にて一昼夜乾燥させ、さらに大気中で600にて焼成した。

【0068】

この際、メタタングステン酸アンモニウムは ZrO_2 - Xに対して WO_3 換算で1重量%または5重量%となるように添加した。

得られた WO_3 修飾 ZrO_2 - X系触媒を硝酸Rh水溶液中に分散させ、さらにアルミナバインダーを添加した後、湿式粉碎処理を施してRh含有スラリーを得た。得られたスラリーをハニカム基材に塗布し、乾燥・焼成したものを活性評価用のハニカム触媒とした。

各成分の担持量は、ハニカム担体1リットル当り、Rhが1g、 WO_3 修飾 ZrO_2 - Xが70g、アルミナが30gであった。ただし、トータルコート量を100gとした。

【0069】

[実施例2]

実施例1のサンプルNo. 19(表1に示す。)において、ハニカム担体1リットル当りのRh担持量を0.28gに変更した以外は実施例1のサンプルNo. 19と同様にして触媒を製造した。

【0070】

[比較例1] Rh担持 ZrO_2 触媒の製造

単斜晶構造の ZrO_2 粉末を硝酸Rh水溶液中に分散させ、さらにアルミナバインダーを添加した後、湿式粉碎処理を施してRh含有スラリーを得た。

【0071】

得られたスラリーをハニカム基材に塗布し、乾燥・焼成したものを活性評価用のハニカム触媒とした。

各成分の担持量は、ハニカム担体1リットル当り、Rhが1g、 ZrO_2 が70g、アルミナが30gであった。ただし、トータルコート量を100gとした。

【0072】

[比較例2] Rh担持 ZrO_2 - X'系触媒の製造

成分X'(X'は、Y, La, Nd, Pr, Gd, Mg, BaおよびAlからなる群から選択される1種の元素)の硝酸塩または硫酸塩とZrとを湿式にて混合し、乾燥・焼成したものを ZrO_2 - X'とした。

【0073】

10

20

30

40

50

得られた $ZrO_2 - X$ 粉末を硝酸 Rh 水溶液中に分散させ、さらにアルミナバインダーを添加した後、湿式粉碎処理を施して Rh 含有スラリーを得た。得られたスラリーをハニカム基材に塗布し、乾燥・焼成したものを活性評価用のハニカム触媒とした。

各成分の担持量は、ハニカム担体 1 リットル当り、Rh が 1 g、 $ZrO_2 - X$ が 70 g、アルミナが 30 g であった。ただし、トータルコート量を 100 g とした。

【0074】

[比較例 3] Rh 担持 WO_3 修飾 ZrO_2 触媒の製造

単斜晶構造の ZrO_2 粉末に純水およびメタタングステン酸アンモニウム〔 $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ 〕を室温にて攪拌・混合した後、大気中で 120 にて一昼夜乾燥させ、さらに大気中で 600 にて焼成した。

10

【0075】

この際、メタタングステン酸アンモニウムは ZrO_2 に対して WO_3 換算で 5 重量%となるように添加した。

得られた WO_3 修飾 ZrO_2 触媒を硝酸 Rh 水溶液中に分散させ、さらにアルミナバインダーを添加した後、湿式粉碎処理を施して Rh 含有スラリーを得た。得られたスラリーをハニカム基材に塗布し、乾燥・焼成したものを活性評価用のハニカム触媒とした。

各成分の担持量は、ハニカム担体 1 リットル当り、Rh が 1 g、 WO_3 修飾 ZrO_2 が 70 g、アルミナが 30 g であった。ただし、トータルコート量を 100 g とした。

【0076】

[比較例 4] Rh 担持 WO_3 修飾 $ZrO_2 - Al$ 触媒の製造

20

実施例 1 において、成分 X を Al とした以外は実施例 1 と同様にしてハニカム触媒を製造した。

【0077】

[比較例 5]

比較例 1 (サンプル No. 1) および比較例 2 のサンプル No. 4 において、ハニカム担体 1 リットル当りの Rh 担持量を 0.28 g に変更した以外はそれぞれ比較例 1 (サンプル No. 1) および比較例 2 のサンプル No. 4 と同様にして触媒を製造した。

【0078】

【表 1】

表1: 評価結果

No.	サンプル その構成 (※頭の数字は重量%を表す。)	実施例 または 比較例	(i)WO ₃ 分析値(重量%)				(ii)T50 (°C)			(iii)η400 (%)			(iv)NH ₂ -TPD (mmol/g)	
			900°C 25時間	1000°C 25時間	1000°C 100時間	1000°C 100時間	CO	HC	NOx	CO	HC	NOx	Fresh	Aged
1	100ZrO ₂	比較例1	-	-	-	-	270	300	285	83.0	70.9	51.7	100.0	100.0
2	95ZrO ₂ -5Nd ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	263	290	271	86.3	74.5	57.8	-	-
3	85ZrO ₂ -15Nd ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	268	285	260	91.0	90.0	62.6	-	-
4	80ZrO ₂ -20Nd ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	250	270	250	92.5	97.0	69.0	111.9	108.9
5	70ZrO ₂ -30Nd ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	255	278	265	91.8	95.7	68.0	-	-
6	80ZrO ₂ -20La ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	265	290	280	84.4	73.2	55.5	-	-
7	80ZrO ₂ -20Pr ₆ O ₁₁	比較例2	-	-	-	-	268	282	277	88.6	90.8	61.1	-	-
8	80ZrO ₂ -20Gd ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	277	295	289	82.9	72.4	52.0	-	-
9	80ZrO ₂ -20Y ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	270	291	273	85.6	72.6	53.9	-	-
10	80ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃	比較例2	-	-	-	-	263	293	280	87.9	95.4	60.9	-	-
11	80ZrO ₂ -20MgO ₄	比較例2	-	-	-	-	254	277	266	92.0	96.5	67.9	-	-
12	80ZrO ₂ -20BaO ₄	比較例2	-	-	-	-	248	271	263	92.8	96.5	66.9	-	-
13	95ZrO ₂ -5WO ₃	比較例3	4.73	2.24	1.42	1.42	262	281	265	84.0	97.3	71.0	104.2	130.0
14	75ZrO ₂ -20Al ₂ O ₃ -5WO ₃	比較例4	-	3.78	2.72	2.72	260	277	255	85.9	98.0	66.0	-	-
15	75ZrO ₂ -20Y ₂ O ₃ -5WO ₃	比較例6	-	4.77	4.71	4.71	258	278	240	84.7	97.9	76.4	-	-
16	75ZrO ₂ -20La ₂ O ₃ -5WO ₃	比較例7	-	4.85	4.89	4.89	260	275	241	84.9	98.3	77.9	-	-
17	75ZrO ₂ -20Pr ₆ O ₁₁ -5WO ₃	実施例1	-	4.9	4.91	4.91	257	274	245	85.0	98.4	75.6	-	-
18	75ZrO ₂ -20Nd ₂ O ₃ -1WO ₃	実施例1	-	1.04	1.05	1.05	250	273	253	86.7	96.5	76.1	-	-
19	75ZrO ₂ -20Nd ₂ O ₃ -5WO ₃	実施例1	4.58	4.53	4.82	4.82	253	273	244	85.8	98.2	78.4	119.3	150.0
20	75ZrO ₂ -20Gd ₂ O ₃ -5WO ₃	実施例1	-	4.65	4.60	4.60	257	280	246	80.5	97.2	74.5	-	-
21	75ZrO ₂ -20MgSO ₄ -5WO ₃	比較例8	-	5.08	5.09	5.09	253	278	240	85.8	98.0	79.2	-	-
22	75ZrO ₂ -20BaSO ₄ -5WO ₃	比較例9	-	5	5.02	5.02	247	270	250	86.3	98.3	80.2	-	-
23	(=No. 1)	比較例5	-	-	-	-	388	453	444	56.5	18.5	35.3	-	-
24	(=No. 4)	比較例5	-	-	-	-	327	400	374	76.7	50.3	54.9	-	-
25	(=No. 19)	実施例2	-	-	-	-	328	385	360	76.0	56.5	60.8	-	-

実施例において、添加元素として希土類元素(Nd₂O₃, Pr₆O₁₁, Gd₂O₃)を選定した。アルカリ土類金属の塩は、高温に置いて不安定なものが多い中でMgSO₄およびBaSO₄の分解温度はそれぞれ1124 および1200 と高い温度を有しているこ

とから、硫酸塩を用いることとした。

【0079】

表1から、実施例で用いた ZrO_2 の構造は単斜晶系であるが、第2元素Xを添加することで、より対称性が高い正方晶または立方晶で安定化されたことがわかる。

また、希土類元素およびアルカリ土類元素のうちMg, Baを添加することで、性能の向上が認められた。特に効果が大きかった元素は、 Nd_2O_3 、 $MgSO_4$ および $BaSO_4$ であり、特に Nd_2O_3 の性能が高かったことから添加量の影響を調べた結果、20重量%程度が適量であった。

【0080】

さらに性能向上を図るため、 WO_3 を添加することによって担体表層への酸点の導入の検討を行った。しかしながら、比較例3において、 ZrO_2 に WO_3 を担持した後、 900×25 時間のエージングでは、仕込み量が耐久後もほぼ残存しているが、さらに耐久温度を上げた 1000×25 時間では仕込みの50%程度しか残っていなかった。次に耐久時間を100時間まで延長した際には、仕込みの28%程度しか残っておらず、これは WO_3 の低耐熱性に起因するものと示唆される。

10

【0081】

一方、比較例3($5WO_3 - ZrO_2$)の 1000×25 時間耐久後の性能は、比較例1($100ZrO_2$)の性能と比較して、低温活性(T50)およびHC, NO_x の高温活性(400)の向上が認められた。耐久後の WO_3 の分析結果より、仕込み量(5重量%)のうち28%程度しか残っていないが、1重量%程度の WO_3 でも性能向上に有効であると考えられる。

20

【0082】

そこで、上記で検討を行った材料(サンプルNo. 2~12)を WO_3 で修飾することで、さらなる性能向上の検討を行った。その結果、サンプルNo. 14~22(比較例4および実施例1)で良好な結果が得られており、 WO_3 添加の効果が認められた。また同時に WO_3 の分析を行った結果、エージング後サンプルNo. 14(比較例4)の Al_2O_3 添加材料では WO_3 が仕込みの54%程度しか残っていなかった。一方、サンプルNo. 15~22(実施例1)の触媒ではほぼ仕込みの WO_3 がエージング後も安定に存在しており、希土類元素および長周期型周期表の2A族元素と共存させることで、従来問題となっていた WO_3 による酸化雰囲気での高温安定性の改善が可能であることが明らかとなった。

30

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明の排ガス処理用触媒および排ガス処理方法は、自動車(ガソリン、ディーゼル)、ボイラーなどの内燃機関から排出される排ガスを浄化するために利用することができる。

【符号の説明】

【0084】

1.....希土類元素の酸化物または長周期型周期表の2A族元素の塩と耐熱性無機酸化物とからなる担体

40

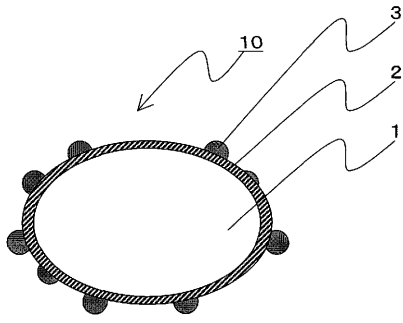
2.....酸化タングステン [WO_3]

3.....貴金属

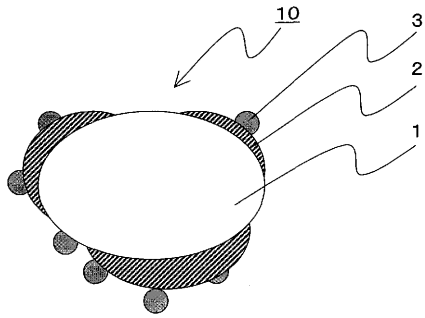
10.....排ガス処理用触媒

【図1】

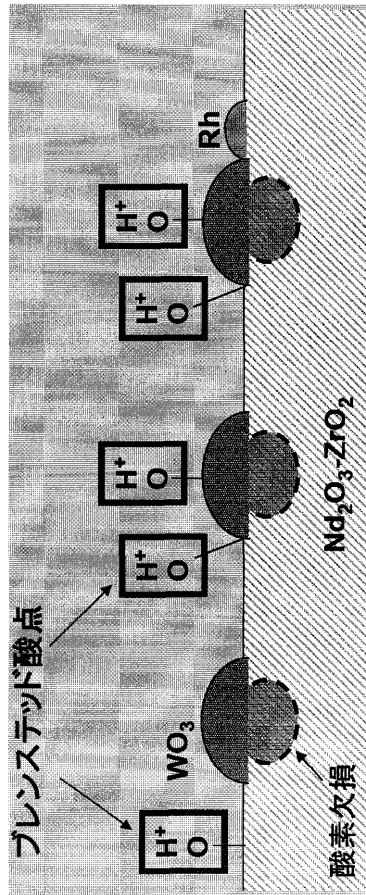
(a)



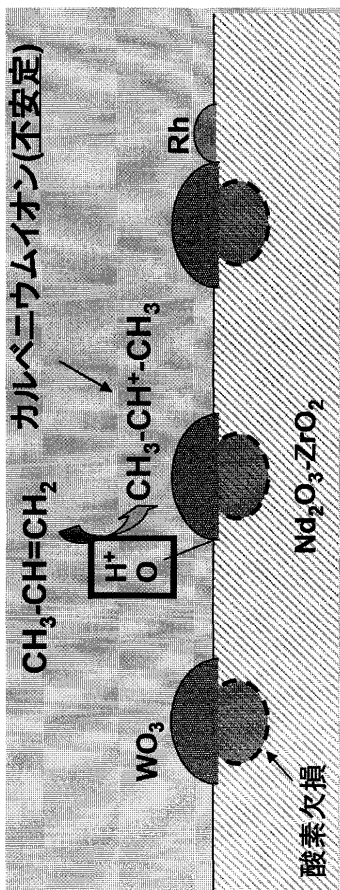
(b)



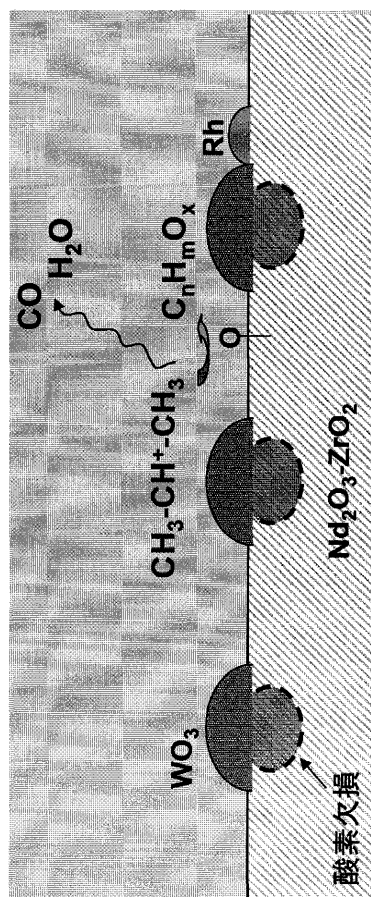
【図3】



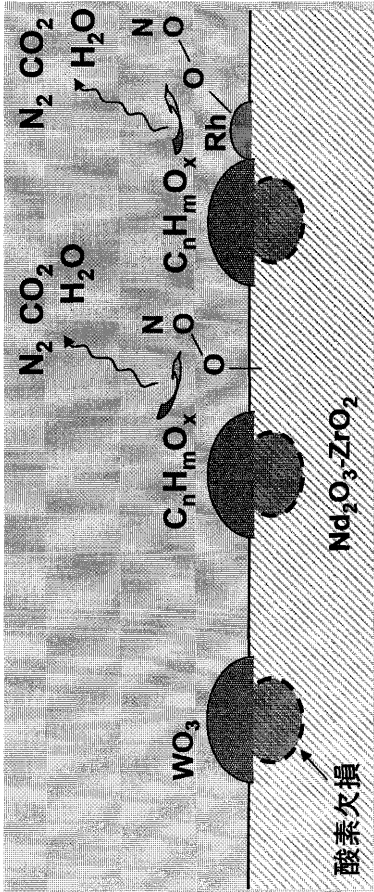
【図4】



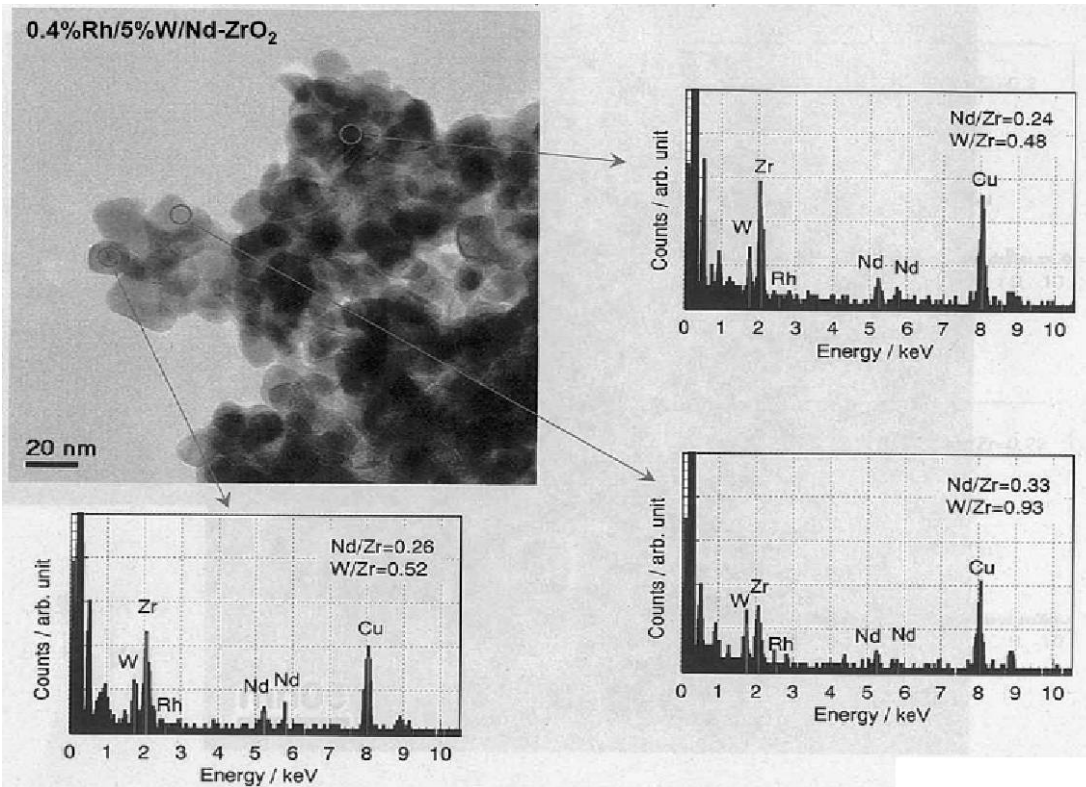
【図5】



【 図 6 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/10 Z A B A

- (72)発明者 法師人 央記
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 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 高木 啓充
埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 羽田 政明
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 藤谷 忠博
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内
- (72)発明者 浜田 秀昭
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特開2003-290658(JP,A)
特開2009-148700(JP,A)
特開平11-010000(JP,A)
特開平06-126175(JP,A)
国際公開第2011/010700(WO,A1)
特開2008-238106(JP,A)
特開2006-181487(JP,A)
特開平11-292538(JP,A)
高橋厚ら, Ba/Ir/WO₃-SiO₂触媒上でのCOによるNO選択還元反応におけるWの役割とBaの促進効果, 触媒, Vol. 49, Pages 512-514 (2007)

- (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
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8 , 9 / 0 0
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