

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6007193号
(P6007193)

(45) 発行日 平成28年10月12日(2016.10.12)

(24) 登録日 平成28年9月16日(2016.9.16)

(51) Int.Cl.			F I		
CO1F	7/02	(2006.01)	CO1F	7/02	D
BO1J	27/053	(2006.01)	BO1J	27/053	ZABA
BO1D	53/86	(2006.01)	BO1D	53/86	222
BO1J	35/10	(2006.01)	BO1J	35/10	301J
FO1N	3/10	(2006.01)	FO1N	3/10	A

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2013-555145 (P2013-555145)
 (86) (22) 出願日 平成24年12月5日(2012.12.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2012/081472
 (87) 国際公開番号 W02013/111457
 (87) 国際公開日 平成25年8月1日(2013.8.1)
 審査請求日 平成27年8月24日(2015.8.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-10690 (P2012-10690)
 (32) 優先日 平成24年1月23日(2012.1.23)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000228198
 エヌ・イーケムキャット株式会社
 東京都港区浜松町2丁目4番1号
 (74) 代理人 100107836
 弁理士 西 和哉
 (74) 代理人 100185018
 弁理士 宇佐美 亜矢
 (72) 発明者 藤村 雄大
 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケ
 ムキャット株式会社 沼津事業所内
 (72) 発明者 高橋 禎憲
 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケ
 ムキャット株式会社 沼津事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法、及び排気ガス浄化用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫酸バリウムを5～70質量%含有するアルミナ材料の製造方法であって、粉碎機にアルミナ、硫酸バリウムを単独または両方と水を加えて、平均粒子径が10nm～2.0μmになるまで粉碎・分散処理を行い、硫酸バリウムとアルミナの分散スラリーを調製した後、この混合スラリーをスプレードライヤーを用いて、平均粒子径1～60μmまで造粒させ、焼成することにより、アルミナ材料中に分散している硫酸バリウムの平均粒子径が4μm以下、アルミナの平均粒子径が50μm以下で、アルミナ材料のBET比表面積が20～250m²/gとなるようにすることを特徴とする硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法。

【請求項2】

アルミナの種類が、 - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナ、又はペーライトのいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の硫酸バリウムを含むアルミナ材料を用い、触媒層として一体構造担体に被覆することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項4】

触媒層がさらに貴金属を含有し、硫酸バリウムを含むアルミナ材料が前記貴金属と同一層に存在する事を特徴とする請求項3に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

10

20

【請求項 5】

貴金属の種類が、ロジウム、パラジウム、又は白金から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 6】

ロジウムが、硫酸バリウムを含むアルミナ材料とは異なる多孔質無機酸化物に担持されていることを特徴とする請求項 5 に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 7】

パラジウム及び / 又は白金が、硫酸バリウムを含むアルミナ材料に担持されていることを特徴とする請求項 5 に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法、及び排気ガス浄化用触媒の製造方法に関し、より詳しくは、硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法、及び触媒や吸着剤、特にガソリン車、ディーゼル車などの内燃機関から排出される排気ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

重油や軽油などの高沸点炭化水素をより低沸点の炭化水素に分解する触媒、あるいは石油精製の際に生じる硫黄酸化物の放出を抑制する吸着剤としてアルカリ土類元素の硫酸化合物である硫酸マグネシウムその他、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどを含むアルミナ材料が知られている (特許文献 1 参照)。

20

一方、ガソリン車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化する触媒装置には、その目的に応じて様々な触媒が使用されてきた。この主要な触媒成分には白金族金属があり、通常、活性アルミナ等の高表面積の耐火性無機酸化物上に高分散に担持して使用されている (特許文献 2 参照)。

【0003】

排気ガスを浄化する触媒成分としての白金族金属には、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) が知られており、広くガソリン車等の内燃機関から排出される排気ガス浄化用触媒に使用されてきた。具体的には、Pt、Pd など酸化活性に優れた触媒活性種と、NO_x の浄化活性に優れた Rh を組み合わせて使用されることが多い。近年、排気ガス中に含まれる有害物質、特に NO_x に対する規制が厳しさを増している。そのため、NO_x の浄化活性に優れた Rh を効果的に使用する必要がある。また、Rh は産出量も少なく、高価であり、近年市場価格も高騰している。そのため、触媒活性種としての Rh は、資源保護の観点、またコスト面からその使用量を少なくすることが好ましい。

30

【0004】

また、最近では、ディーゼル車等の内燃機関から大量に排出される NO_x を浄化するために白金族金属が積極的に使用されるようになった。NO_x の浄化方法としては一般的に、NO_x (NO 及び NO₂) を含む排気ガスを尿素の分解で発生するアンモニア (NH₃) 成分の存在下で、酸化チタン、酸化バナジウム、ゼオライト等を主成分とする選択還元触媒と接触させて式 (1) の反応により還元脱硝する技術が、選択還元法、または選択的触媒還元 (Selective Catalytic Reduction: 以下、SCR ということがある) 法として知られている。

40



【0005】

しかし、この選択的触媒還元 { 反応式 (1) } が効率よく進行するには、NO と NO₂ が概ね半分ずつ含まれることが好ましい (非特許文献 1 参照)。しかしながら、希薄燃焼機関から排出される NO_x 成分の殆どは一酸化窒素 (NO) である (特許文献 3 参照)。そのため、NO_x の効率的な浄化のため、排気ガス中の NO₂ 成分の濃度を増すために、排気ガス流路に NO 酸化手段を配置することが提案されている (特許文献 3 参照)。具体

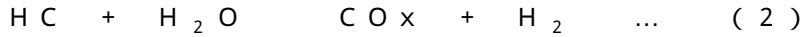
50

的には、NOの酸化能力の高いPtが酸化触媒として使用される。

【0006】

一方、空燃比(Air/Fuel Ratio:以下、A/Fということがある)を理論空燃比近傍で制御しているガソリン自動車では、RhによるNOxの浄化が重要となり、例えばスチームリフォーミング反応{反応式(2)}やCO+NO反応{反応式(4)}がRh成分を介して以下のように促進され、NOxを浄化{反応式(3)}するものと考えられている。

そして、ジルコニウム酸化物は、Rh成分と共に用いるとスチームリフォーミング反応やCO+NO反応を促進することが公知の技術となっている(特許文献4参照)。



10

【0007】

加えて最近では、Rhの使用量を低減するための方法としてPtやPdにおいてもスチームリフォーミング反応{反応式(2)}やウォーターガスシフト反応{反応式(5)}により発生するH₂を用いてNOxの浄化を促進することが考えられ、助触媒成分として水溶性の酢酸バリウムを原料とするアルカリ土類金属の使用が検討されている(特許文献5参照)。



【0008】

Ba成分に代表されるアルカリ土類金属は、助触媒成分として排気ガス中に含まれるNOxを一時的に吸蔵し、吸蔵したNOxを排気ガスに含まれる還元成分によりN₂に還元して浄化する(特許文献6参照)。

一般に、エンジンに供給される燃料が少ないとき、空気の量が多いとき、燃焼温度が高いときにNOxが多量に発生する。Ba成分は、このように発生するNOxをBa(NO₃)₂として一時的に吸収する。

Ba成分に吸収されたNOxは、排気ガス中のNOxの濃度が低く炭酸ガス(CO₂)濃度が高くなったときにBa成分から放出される。これは前記Ba(NO₃)₂が水蒸気共存下で炭酸ガスと反応し、BaCO₃になるものであり、化学平衡であるといえる。Ba成分から放出されたNOxは、前述したようにRh成分表面で還元成分と反応して還元浄化される。

20

30

【0009】

このような助触媒成分は、2種以上を併用することもでき、例えば、Ba成分と酸化セリウムを使用したTWCが知られている(特許文献7参照)。ところが、触媒材料の組み合わせによっては浄化性能を低下してしまうことがあり、例えば、Rh成分とBa成分が同一組成中に存在するとNOxの浄化性能が低下することが報告されている(特許文献8参照)。浄化性能が低下する理由は、BaからRhへの電子供与作用による酸化Rh構造の安定化に起因するためと思われる。

【0010】

そのため、Rh成分とBa成分を分離してアルミナに担持することで、NOx浄化性能と耐熱性を向上させることが提案されている(特許文献9参照)。ここには、触媒層中のRh成分とBa成分がどの程度分離しているかについて言及が無いが、Ba源として水溶性の酢酸バリウムを用いた場合は、触媒成分をハニカムに塗布するためのスラリー製造工程でBa成分がスラリー中に溶出してしまうので、最終的に触媒層中においてRh成分とBa成分が十分に分離できているとは言い難い。結果、Rh成分とBa成分が近接してしまうため、NOx浄化性能は十分に発現しない。

40

このように、触媒成分の組み合わせは様々であり、触媒成分相互の相関作用による複雑な反応経路を経ることから、これらを総合的に検討して、最も浄化作用が発揮される触媒成分の組み合わせが模索されている。

【0011】

50

ところで、排気ガス浄化触媒は、排気ガス流路の中に一つ配置されれば良いが、2個以上配置される場合もある。これは、排ガス規制の強化に伴って、排気ガス浄化触媒の特性をより生かすための処置であり、白金、パラジウム、ロジウムのそれぞれの貴金属が有する耐久性（耐熱性、耐雰囲気性、耐被毒性）、触媒特性（酸化活性、還元活性）等に応じてそれぞれ最適の位置を設定するためである。

また、高価な貴金属や希土類の使用量を削減することは、限りある資源の効率的な活用に繋がっているため、それぞれの貴金属や希土類の特性に応じて排気ガス流路の最適の位置に排気ガス浄化触媒を設置することが求められている。

【0012】

さらに、近年、排気ガス規制は、ますます厳しくなる一方であり、複数の触媒を使用して、より優れた排気ガス浄化性能を発揮する触媒の登場が望まれている。排気ガスの中でも特にNOxに対する規制値が厳しくなっており、NOxの浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒の必要性が高まっている。

10

【0013】

このような中で、TWCの材料として、硫酸バリウムとPdを含むアルミナ材料を用いることが提案されている（特許文献10参照）。

PdはHCの低温浄化に優れるが、熱により粒子同士が接合して粒径が肥大化するという現象（シンタリング）が生じやすく、Pdがシンタリングすると排気ガス中に含まれるHCとの接触面積が減少するため、HCの低温浄化性能が低減してしまう。BaはPdと共存することで、Baの電子的作用により、例えば、Pdのシンタリングを抑制し、Pdの活性を維持することができる。一方、RhはTWCの材料としてNOxの浄化性能に優れるが、Baは、RhによるNOxの浄化反応に対してはネガティブに働き、Rhの活性を低下させる可能性がある。そこで、アルミナ上にPdとBaを共存させる一方、スラリー中でBaが溶出してRhと接触することを避けるため、難溶性の硫酸バリウムを使用している。

20

【0014】

しかしながら、硫酸バリウムは、排気ガス中700以上の還元雰囲気下で分解して触媒層中に無作為に分散するという特徴を有する。触媒層中のBaの配置を十分にコントロールするためには、難溶性の硫酸バリウムを例えばアルミナのような多孔質無機酸化物担体に担持し、硫酸バリウムの分散範囲を制限することが望ましい。ところが、特許文献10の場合、硫酸バリウムのアルミナへの担持方法についてはほとんど言及されず、所望の触媒性能が得られるかどうかは疑問である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】特開昭61-54234号公報

【特許文献2】特開平05-237390号公報

【特許文献3】特開平08-103636号公報

【特許文献4】再公表特許2000/027508号公報

【特許文献5】特開平7-251073号公報

40

【特許文献6】特開2007-329768号公報

【特許文献7】特開平03-106446号公報

【特許文献8】特開2002-326033号公報

【特許文献9】特開平09-215922号公報

【特許文献10】特開2010-274162号公報

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献1】Catalysis Today 114(2006)3-12

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0017】

本発明の目的は、上記従来の課題に鑑み、硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法、及び触媒や吸着材、特にガソリン車、ディーゼル車などの内燃機関から排出される排気ガスに含まれる有害物質を浄化するための触媒として好適なNO_x浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明者らは、上記従来の課題を解決するために鋭意研究を重ね、ガソリン車、ディーゼル車など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)、窒素酸化物(NO_x)の内、特にNO_xを浄化する排気ガス浄化触媒として、特定量の硫酸バリウム(BaSO₄)を含むアルミナ材料を用い、アルミナ材料中に分散している硫酸バリウムの平均粒子径、アルミナの平均粒子径を特定値以下とし、かつ、アルミナ材料のBET比表面積が特定範囲であると、窒素酸化物(NO_x)の浄化(又は酸化)が促進することを見出して、本発明を完成するに至った。

【0019】

すなわち、第1の発明によれば、硫酸バリウムを5~70質量%含有するアルミナ材料の製造方法であって、粉砕機にアルミナ、硫酸バリウムを単独または両方と水を加えて、平均粒子径が10nm~2.0μmになるまで粉砕・分散処理を行い、硫酸バリウムとアルミナの分散スラリーを調製した後、この混合スラリーをスプレードライヤーを用いて、平均粒子径1~60μmまで造粒させ、焼成することにより、アルミナ材料中に分散している硫酸バリウムの平均粒子径が4μm以下、アルミナの平均粒子径が50μm以下で、アルミナ材料のBET比表面積が20~250m²/gとなるようにすることを特徴とする硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法が提供される。

【0020】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、アルミナの種類が、-アルミナ、-アルミナ、-アルミナ、又はペーライトのいずれかであることを特徴とする硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法が提供される。

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明の硫酸バリウムを含むアルミナ材料を用い、触媒層として一体構造型担体に被覆することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、触媒層がさらに貴金属を含有し、硫酸バリウムを含むアルミナ材料が前記貴金属と同一層に存在することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、貴金属の種類が、ロジウム、パラジウム、又は白金から選ばれる1種以上であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

また、本発明の第6の発明によれば、第5の発明において、ロジウムが、硫酸バリウムを含むアルミナ材料とは異なる多孔質無機酸化物に担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

さらに、本発明の第7の発明によれば、第5の発明において、パラジウム及び/又は白金が、硫酸バリウムを含むアルミナ材料に担持されていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0021】

本発明のアルミナ材料の製造方法は、特定量の硫酸バリウム(BaSO₄)を含むアルミナ材料を用い、アルミナ材料中に分散している硫酸バリウムの平均粒子径、アルミナの平均粒子径を特定値以下とし、かつ、アルミナ材料のBET比表面積が特定範囲に調製できるために、排気ガス浄化用触媒の材料として用いると、窒素酸化物の除去活性に優れ、各種燃焼装置から排出される窒素酸化物に対して高い浄化性能を発揮する。

さらに、本発明の排気ガス浄化用触媒は、高価な活性金属の使用量が少なく済むため

10

20

30

40

50

低コストで製造する事ができ、排気ガス浄化装置を安定的に生産し供給することができる。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法、及び排気ガス浄化用触媒の製造方法について詳細に説明する。なお、ガソリンエンジンにおける実施形態を中心に述べるが、本発明は自動車用途に限定されるものではなく、吸着剤など排気ガス中の窒素酸化物の脱硝技術に広く適用可能である。

【0023】

1. 硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法

本発明の硫酸バリウムを含むアルミナ材料の製造方法において、硫酸バリウム ($BaSO_4$) は含有量 5 ~ 70 質量% であり、アルミナ材料中に分散して存在する。

【0024】

(1) 硫酸バリウム

硫酸バリウム ($BaSO_4$ 、以下、Ba成分ともいう) は、水に極めて難溶である。また、硫酸バリウムは融点が 1600 と極めて耐熱性に富んだ材料で、加熱により凝集することの少ない材料である。また、硫酸バリウムは、他のバリウム塩が劇物に指定されているなかで唯一、劇物から除外されており安全面の上でも問題がない。

これに対して、バリウム塩の中でも炭酸バリウムは、水に難溶性であるが、硫酸バリウムに比べ溶解しやすく、融点が 811 であり、硫酸バリウムに比べ半分程度の耐熱性が有しないため、加熱による凝集の恐れがあることから、排気ガス浄化用触媒としての使用は好ましくない。

硫酸バリウムは、水に極めて難溶であることから、後述するように Rh が担持された母材と共にスラリー化した際に、Ba成分として水へほとんど溶け出さない為、Rh への被毒作用を著しく抑制することができ、Rh成分表面での炭化水素、一酸化炭素などの還元剤による NO_x の還元作用を抑制しない。

【0025】

本発明における Ba成分の役割は、使用分野・用途にも依るが、例えば排気ガス浄化用触媒では NO_x の一時的な吸着である。触媒が 700 を超える排気ガスに晒されるなか、硫酸バリウムは、還元雰囲気下で分解し、 $A/F = 14.7$ (理論空燃比) 近傍に空燃比を制御する間に排気ガス中の CO_2 と反応することで NO_x 吸着能を有する炭酸バリウムなどを形成する。

硫酸バリウムは、単独では BET比表面積が $10 m^2 / g$ 以下と小さいため、 NO_x の吸着量を増やすためには、硫酸バリウム自体を増量するか、高表面積でかつ高耐熱性を有する母材に硫酸バリウムを担持することにより表面積を増大させる。

【0026】

また、アルミナ中に分散される硫酸バリウムの平均粒子径は、 $4 \mu m$ 以下とする。平均粒子径は、 $2 \mu m$ 以下が好ましく、 $1 \mu m$ 以下がより好ましく、 $500 nm$ 以下が特に好ましい。硫酸バリウムの平均粒子径が $4 \mu m$ を越えると、高表面積を有する母材上に硫酸バリウムを担持しても表面積を有効に増大させることができないため、好ましくない。

【0027】

(2) アルミナ

本発明において、アルミナは、多孔質無機酸化物の一種であり、Baの他、貴金属である Rh、Pd、Pt を担持するために使用される。アルミナの種類は、
- アルミナ、
- アルミナ、
- アルミナ、又はペーライトのいずれかである。

【0028】

これらの中でも BET比表面積の大きいアルミナが好ましい。これに対して、
- アルミナは BET比表面積が $10 m^2 / g$ 以下と小さいため、低 BET比表面積を有する硫酸バリウムを担持する材としては好ましくない。但し、BET比表面積が $250 m^2 / g$ を超えると粒子内の細孔径が小さくなり過ぎ、細孔内でのガスの拡散性が低下するため好ま

10

20

30

40

50

しくない。

このようなことから、アルミナのBET比表面積は、 $20 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ でなければならない。 $80 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、さらには $100 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ がより好ましい。

本発明において、アルミナは細孔径（モード径、以下同じ）が $3 \sim 150 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 150 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。アルミナの細孔径が 3 nm より小さいと細孔内でのガスの拡散が遅くなる上、被覆物質などにより細孔が閉塞される恐れがある。一方、細孔径が 150 nm より大きいと相対的にBET比表面積が小さくなり、貴金属や助触媒などの分散性が悪化するので好ましくない。

10

【0029】

また、アルミナの平均粒子径は $50 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $50 \text{ nm} \sim 45 \mu\text{m}$ で、 $50 \text{ nm} \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましい。アルミナの平均粒子径が $50 \mu\text{m}$ を越えると、粒子の中心部までのガス拡散が遅くなり、アルミナ粒子の中心部が有効に活用されないだけでなく、硫酸バリウムを担持できる量も少なくなるため、好ましくない。一方、 50 nm 未満では粒子・粒子間の空隙が小さくなり過ぎて、空隙間のガスの拡散が遅くなるので好ましくない。

アルミナの耐久性を向上させるため、さらにバリウム、マグネシウムなどのアルカリ土類、セリウム、ランタン、ネオジム、プラセオジムなどの希土類などを付与してもよい。ただし、希土類などの添加量は、アルミナの高BET比表面積の大幅な低減を避けるためにも30重量%以下が好ましい。

20

【0030】

(3) 担持方法

硫酸バリウムをアルミナに担持するには、例えば、以下のような方法が挙げられる。

【0031】

(プロセス1)

硫酸バリウムの出発塩として、酢酸バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、水酸化バリウム等の水に可溶性の塩を用意する。水への溶解性に優れた酢酸バリウムや塩化バリウムの使用が好ましい。これらのバリウム塩を水に溶解させて調製したバリウムを含む水溶液をアルミナに含浸させた後、焼成する。その後、硫酸もしくは硫酸アンモニウムを SO_4 / Ba 比が $1 \sim 2$ になるように加えて、再度焼成する。

30

【0032】

(プロセス2)

ビーズミル等の粉碎機にアルミナ、硫酸バリウムを単独または両方と水を加えて、平均粒子径が $10 \text{ nm} \sim 2.0 \mu\text{m}$ になるまで粉碎・分散処理を行い、硫酸バリウムとアルミナの分散スラリーを調製する。この混合スラリーをスプレードライヤー、流動層造粒乾燥機等で平均粒子径 $1 \sim 60 \mu\text{m}$ まで、より好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ まで造粒させ、焼成する。

なお、アルミナや硫酸バリウムを各々単独で粉碎・分散処理をすることにより、アルミナと硫酸バリウムの平均粒子径を各々自由に制御することが可能となる。

40

その際、一次結晶径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ と小さい硫酸バリウムや、アルミナの前駆体であるペーサイトを使用すればより分散しやすい。

【0033】

(プロセス3)

一次結晶径が $10 \sim 500 \text{ nm}$ と小さい硫酸バリウムを水と混合し、イオン性の界面活性剤を添加し、ミキサーで分散・邂逅させ、硫酸バリウム分散液を調製する。この分散液をアルミナ粉末に含浸担持し、焼成する。

上記のプロセスで得られた硫酸バリウムを含むアルミナ材料は、硫酸バリウムの多少によらず硫酸バリウムがアルミナの表面、内部に均一に含有される。但し、プロセス2を用いた場合には、アルミナ、硫酸バリウムをビーズミル等の粉碎機により微粒子にした後、

50

スプレードライヤー、流動層造粒乾燥機等で再造粒するため、再造粒された粒子の物性の内、特に、細孔径、細孔容積などは調製前のアルミナ、硫酸バリウムとは異なることが多い。

【0034】

上記の担持方法により調製される硫酸バリウム担持アルミナは、BET比表面積、細孔径、細孔容積などの物性が、調製前のバリウムを含有する出発材料、使用量およびアルミナの性状に影響される。

すなわち、アルミナへの硫酸バリウムの混合割合を5～70重量%にすること、プロセス1～3の担持方法を用いることにより、硫酸バリウムの分散が良好で、かつ、ガスが拡散し易いBET比表面積となる。本発明において、BET比表面積は20～250 m²/gであり、好ましくは30～200 m²/gで、40～200 m²/gがより好ましい。

また、同様にして細孔径についても、硫酸バリウムの分散が良好で、かつ、ガスが拡散し易い3～150 nmとなり、好ましくは5 nm～150 nmで、5 nm～100 nmがより好ましい。さらに、細孔容積についても、同様に硫酸バリウムの分散が良好で、かつ、ガスが拡散し易い0.4～2.5 cc/gとなり、好ましくは0.5～2.5 cc/gで、0.5～2.0 cc/gがより好ましい。

【0035】

硫酸バリウムのアルミナへの担持量は、5重量%～70重量%とする。より好ましい担持量は10重量%～60重量%であり、12重量%～50重量%であることが特に好ましい。硫酸バリウムの担持量が5重量%未満であると、脱硝性能には影響しないが、同一重量の硫酸バリウムを母材に添加しようとする、アルミナ自体の含有量が増大するため、触媒重量が重くなる上にハニカム構造体のセルが狭くなる。これにより、触媒の昇温特性が悪化する上、圧損も増大するので好ましくない。一方、硫酸バリウムの担持量が70重量%を越えると、高BET比表面積を有するアルミナに担持する効果が薄れ、硫酸バリウム単独の効果しか得られなくなるので好ましくない。

【0036】

2. 排気ガス浄化用触媒

本発明の排気ガス浄化用触媒（以下、触媒組成物ともいう）は、硫酸バリウムを含むアルミナ材料が触媒層として一体構造型担体に被覆されている。また、触媒層がさらに貴金属を含有し、硫酸バリウムを含むアルミナ材料が貴金属と同一層にあることが好ましい。

ただし、貴金属の種類により担持位置が異なる。
例えば、貴金属がロジウム（Rh）の場合、ロジウムは硫酸バリウムを含むアルミナ材料とは別の多孔質無機酸化物に担持させる。これにより、触媒層内でRhの少なくとも一部がBaとは独立して存在することになる。

これに対し、貴金属がパラジウム（Pd）及び、又は白金（Pt）の場合、パラジウム及び、又は白金は硫酸バリウムを含むアルミナ材料に担持させる。これにより、触媒層内でPd及び/又はPtの一部はBaと共存することになる。

【0037】

(1) 多孔質無機酸化物

本発明において、多孔質無機酸化物は、種類によって特に制限されず、酸化ジルコニウム系複合酸化物、アルミナ、アルミナ系複合酸化物、またはセリアなどが挙げられる。特に、多孔質無機酸化物は、アルミナ、または酸化ジルコニウム系複合酸化物から選ばれた1種以上からなることが好ましい。

【0038】

このうち酸化ジルコニウム系複合酸化物は、ジルコニウムと希土類元素などとの複合酸化物とすることが好ましい。ジルコニウム単一成分の酸化ジルコニウムでは耐熱性が低い為である。希土類としては、Ce、La、Nd、Pr、又はYから選ばれる1種以上が好ましい。また、酸化ジルコニウム系複合酸化物に占める希土類元素の割合は、酸化物基準で5重量%～50重量%であることが好ましく、10重量%～40重量%がより好ましい。

。

10

20

30

40

50

希土類酸化物の割合が5重量%未満であると、酸化ジルコニウム系複合酸化物の耐熱性が低下し、50重量%を超えると、酸化ジルコニウムが有するスチームリフォーミング機能が低下することがある。

酸化ジルコニウム系複合酸化物は、例えば無機または有機ジルコニウム化合物の1種以上を大気中、450～600 で焼成し、得られた酸化物粒子を粉碎したものを原料粉末とし、これに希土類酸化物の原料粉末を混合して製造できる。

【0039】

(2) ロジウム (Rh)

本発明においては、活性金属として、NO_xの浄化活性に優れる貴金属元素のロジウムを使用することができる。

ロジウムは、上記多孔質無機酸化物に担持し、硫酸バリウムを含むアルミナ材料には担持しない。その際に使用する出発塩としては、硝酸ロジウム、塩化ロジウム、酢酸ロジウム、硫酸ロジウム等が好ましい。特に、焼成後に塩素、硫化物等の残渣が残らない硝酸ロジウム、または酢酸ロジウムの使用が好ましい。

多孔質無機酸化物へのロジウムの担持量は、0.05g/L～2.0g/Lが好ましく、0.1～1.5g/Lがより好ましい。ロジウムの量が0.05g/Lより少ないと脱硝性能が急激に低下し、2.0g/Lより多いと脱硝性能には問題はないが、価格の面で好ましくない。

【0040】

(3) パラジウム (Pd)

本発明においては、活性金属として、貴金属元素のパラジウムを使用することができる。

パラジウムは、前記硫酸バリウムを含むアルミナ材料に担持され、その際に使用する出発塩としては硝酸パラジウム、塩化パラジウム、ジニトロジアンミンパラジウム等が好ましい。特に、焼成後に塩素、硫化物等の残渣が残らない硝酸パラジウム、またはジニトロジアンミンパラジウムの使用が好ましい。

パラジウムの担持量は、0.01g/L～10.0g/Lが好ましく、0.1～7.0g/Lがより好ましい。パラジウムの量が0.01g/Lより少ないと脱硝性能が急激に低下することがあり、10.0g/Lより多いと脱硝性能には問題はないが、価格の面で好ましくない。

【0041】

(4) 白金 (Pt)

本発明においては、活性金属として、貴金属元素の白金を使用することができる。

白金は、前記硫酸バリウムを含むアルミナ材料に担持され、その際に使用する出発塩としては塩化白金(IV)酸、亜硝酸ジアンミン白金(II)、水酸化白金酸アミン溶液、塩化白金酸、硝酸白金等が好ましい。特に、焼成後に塩素、硫化物等の残渣が残らない亜硝酸ジアンミン白金(II)、水酸化白金酸アミン溶液、または硝酸白金等の使用が好ましい。

白金の担持量は、0.05g/L～5.0g/Lが好ましく、0.1～3.0g/Lがより好ましい。白金の量が0.05g/Lより少ないと脱硝性能が急激に低下することがあり、5.0g/Lより多いと脱硝性能には問題はないが、価格の面で好ましくない。

【0042】

本発明では、硫酸バリウムを含むアルミナ材料を用いることで、触媒層内でRhの少なくとも一部がBaとは独立して存在する構成(乖離配置)とすることができる。硫酸バリウムは700以上の高温かつ還元雰囲気において分解して、Ba酸化物として周辺構成材料中に無作為に分散するため、従来は硫酸バリウムの量が多すぎると、分散したBaがRhと近接することにより、NO_x浄化性能の低下を引き起こす要因となっていた。しかし、本発明では、微細な硫酸バリウムをアルミナに担持させ、硫酸バリウム分解時の分散箇所を制限している。こうして本発明の硫酸バリウム担持アルミナを用いることで、Ba成分が多く、例えば20g/L程度であっても、Rh成分との乖離配置が達成され、更

10

20

30

40

50

なるNO_x浄化性能の向上が期待される。

【0043】

(5) バインダー

本発明においては、必要に応じ、バインダー成分を添加してもよい。

バインダー成分としては、アルミナゾル、シリカゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル等のような種々のゾルを使用できる。また、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等の可溶性の塩も使用できる。その他、溶媒（pH調整剤）として、酢酸、硝酸、塩酸、硫酸等の酸も使用できる。

【0044】

3. 一体構造型担体

本発明の排気ガス浄化用触媒は、上記触媒成分が各種担体、特に一体構造型担体の表面に被覆された構造型触媒として用いることができる。ここで担体の形状は、特に限定されるものではなく、角柱状、円筒状、球状、ハニカム状、シート状などの構造型担体から選択可能である。構造型担体のサイズは、特に制限されないが、角柱状、円筒状、球状のいずれかであれば、例えば数ミリから数センチの直径（長さ）のものが使用できる。中でも、ハニカム状のハニカム構造型担体の使用が好ましい。

【0045】

(ハニカム構造型担体)

ハニカム構造型担体とは、コーゼライト、シリコンカーバイド、窒化珪素等のセラミックや、ステンレス等の金属からなるもので、その構造は構造型担体中の全体に渡って伸びている平行な多数の微細な気体流路を有している。材質としてはコーゼライトが耐久性、コストの理由で好ましい。

また、このようなハニカム構造型担体としては、さらに開口部の孔数についても処理すべき排気ガスの種類、ガス流量、圧力損失あるいは除去効率などを考慮して適正な孔数が決められるが、そのセル密度は100～900セル/inch²（15.5～139.5セル/cm²）であることが好ましく、200～600セル/inch²（31～93セル/cm²）がより好ましい。セル密度が900セル/inch²（139.5セル/cm²）を超えると、付着した粒子状成分（PM）で目詰まりが発生しやすく、100セル/inch²（15.5セル/cm²）未満では幾何学的表面積が小さくなるため、触媒の有効使用率が低下してしまう。なお、セル密度とは、ハニカム構造型担体を気体流路に対して直角に切断した際の断面における単位面積あたりのセル数のことである。

また、ハニカム構造型担体には、気体流路が連通しているフロールー型構造体と、気体流路の一部端面が目封じされ、かつ気体流路の壁面を通して気体が流通可能になっているウォールフロー型構造体とが広く知られている。フロールー型構造体であれば空気抵抗が少なく、排気ガスの圧力損失が少ない。また、ウォールフロー型構造体であれば、排気ガス中に含まれる粒子状成分を濾し取ることが可能である。本発明の排気ガス浄化用触媒は、そのどちらの構造体にも用いる事ができる。

【0046】

(層構成)

本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記触媒組成物をハニカム構造型担体に一層以上被覆したものである。層構成は、一層でもよいが、排気ガス浄化性能を高めるために、二層以上とすることが好ましい。

【0047】

(触媒調製法)

本発明の排気ガス浄化用触媒を調製するには、前記触媒組成物と、必要に応じてバインダーなどを水系媒体と混合してスラリー状混合物にしてから、一体構造型担体へ塗工して、乾燥、焼成する。

すなわち、まず、触媒組成物と水系媒体を所定の比率で混合してスラリー状混合物を得る。本発明においては、水系媒体は、スラリー中で触媒組成物が均一に分散できる量を用いれば良い。

10

20

30

40

50

この際、必要に応じてpH調整のための酸、塩基を配合したり、粘性の調整やスラリー分散性向上のための界面活性剤、分散用樹脂等を配合する事ができる。スラリーの混合方法としては、ボールミルなどによる粉碎混合が適用可能であるが、他の粉碎、もしくは混合方法を適用しても良い。

【0048】

次に、一体構造型担体へスラリー状混合物を塗工する。塗工方法は、特に限定されないが、ウオッシュコート法が好ましい。

塗工した後、乾燥、焼成する事により、触媒組成物が担持された排気ガス浄化用触媒が得られる。なお、乾燥温度は、70～150が好ましく、80～120がより好ましい。また、焼成温度は、300～700が好ましく、400～600が好ましい。加熱手段については、電気炉やガス炉等の公知の加熱手段によって行う事ができる。

【0049】

4. 排気ガス浄化用触媒を用いた触媒装置

本発明においては、上記排気ガス浄化用触媒をエンジンからの排気系に配置して触媒装置を構成する。

エンジンからの排気系における触媒の位置および個数は、排気ガス規制の程度に応じて適宜設計できる。排気ガス規制が厳しくない車種では、1個使いが可能である。しかし、排気ガス規制の厳しい車種では2個使いとし、排気系の上流に直下触媒を配置し、その後方床下位置に、脱硝性能に優れた効果を発揮しうる本発明の触媒を配置することができる。

その際、本発明の触媒の層構成は、NO_xの排出濃度、稼動システムに応じて決定でき、硫酸バリウムを含むアルミナ材料と単一の貴金属又は複数の貴金属ならなる単層触媒とするか、硫酸バリウムを含むアルミナ材料と単一の貴金属又は複数の貴金属ならなる複層触媒とするなど使い分けることができる。

【実施例】

【0050】

以下、本発明の実施例、比較例を示すが、本発明は、この実施例に限定して解釈されるものではない。なお、製造した触媒サンプルは、次の要領で物性を測定した。

【0051】

< XRD測定 >

実施例および比較例の粉末サンプルに関して、PANalytical社製X線回折測定装置X'Pert PRO MPDを用いて回折パターンを測定し、ICSDカードデータと照合することで、成分の同定を行い、その結果を表2にまとめた。

【0052】

< 粒子径分布測定 >

SHIMADZU社製ナノ粒子径分布測定装置SALD-7100を用いて、レーザー散乱法により粉末サンプルの粒度分布を測定し、メディアン径を平均粒子径とし、その結果を表2にまとめた。

【0053】

< 細孔分布測定 >

各種粉末サンプル0.3gを乾燥後、Thermo社製PASCAL140-440を用いて、Hg圧入法により、触媒サンプルの細孔分布および細孔量を測定した。なお、細孔径としてモード径を採用し、その結果を表2にまとめた。

【0054】

< Ba溶出試験 >

実施例および比較例の材料20gを水150gに分散しスラリーを調製し、そこに1.0N硝酸水溶液を3.0g添加し、pHを4.0程度に調整した。その酸性スラリー50gを半透膜フィルムに入れて口を閉じ、pH4.0に調整した硝酸水溶液200gの中にフィルムごとに入れて、一晚静置させた。その後、半透膜フィルム外側の溶液を50g程度サンプリングして、ICP分析により溶液中のBa濃度を求めて、Ba溶出率を算出し、その結果を表3にまとめた。

【 0 0 5 5 】

(実施例 1)

酢酸バリウム 43.8 g を純水 100 mL に溶解して酢酸バリウム水溶液を調製し、BET 比表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径 15 nm、および平均粒子径 $35 \mu\text{m}$ の γ -アルミナ 60 g に含浸担持した。この含水物を空气中 700°C 、1 時間の焼成を行なった。さらに、このバリウム含有粉末に市販の 36 N 濃硫酸 9.2 mL を純水 100 mL に希釈して添加し (S/Ba 比 = 1.0)、 500°C 、1 時間の焼成を行なうことで、実施例 1 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、下記のようにして Rh 触媒層、または Pd 担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。

10

なお、この実施例 1 は、参考例である。

【 0 0 5 6 】

[Rh 担持 Al_2O_3]

硝酸ロジウム溶液を Rh 重量で 0.2 g 量り取り、純水で希釈して、BET 比表面積 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径 15 nm の γ -アルミナ粉末 39.8 g に含浸担持した。この含水粉末を 500°C 、1 時間空气中で焼成することで、0.5 重量% Rh 担持アルミナを調製した。

[Rh 担持 ZrO_2 系複合酸化物]

硝酸ロジウム溶液を Rh 重量で 0.05 g 量り取り、純水で希釈して、BET 比表面積 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径 15 nm の 5.0 重量%酸化セリウム - 5.0 重量%酸化ランタン - 10.0 重量%酸化ネオジウム - 80.0 重量%酸化ジルコニウム複合酸化物粉末 50 g に含浸担持した。この含水粉末を 500°C 、1 時間空气中で焼成することで、0.1 重量% Rh 担持ジルコニア系複合酸化物を調製した。

20

[Rh 触媒層の調製]

実施例 1 の材料 (40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ) 12.5 g、上記 0.5 重量% Rh 担持アルミナ 40 g、上記 0.1 重量% Rh 担持ジルコニア系複合酸化物 50 g、 γ -アルミナ 22.5 g、水 120 mL をポットミルで混合粉碎してスラリーを調製した。容積 250 mL {600 セル / inch^2 (93 セル / cm^2)} のコーゼライト製ハニカム担体にこのスラリーをコーティングし、 80°C 、20 分乾燥後、 450°C 、1 時間の焼成を行うことで、Rh 系触媒 {触媒重量: 125 g / L、Rh: 0.25 g / L、硫酸バリウム: 5.0 g / L} を得た。

30

[Pd 担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$]

硝酸パラジウム溶液を Pd 重量で 1.0 g 量り取り、純水で希釈して上記硫酸バリウム担持アルミナ 99 g に含浸担持した。この含水粉末を 500°C 、1 時間空气中で焼成することで、1.0 重量% Pd 担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。

【 0 0 5 7 】

< 触媒性能試験 >

[評価 (1)]

得られた Rh 系触媒を、石英製の管状炉にて 10% H_2 / N_2 気流中で 900°C 、3 時間の熱処理を行なった。さらに、電気炉にて空气中で 900°C 、3 時間の熱処理を行なった。その熱処理後のハニカム触媒を 7 セル \times 7 セル \times 7 mm で切り出し、サンプルホルダーに入れ、TPDリアクター (昇温脱離ガス分析装置) にて触媒性能試験を行なった。表 1 の評価条件 (1) に設定したモデルガス条件下で Rh 系触媒の NO_x 浄化性能を調べ、その結果を表 4 の評価 (1) にまとめた。

40

[評価 (2)]

1.0 重量% Pd 担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を 10 g、電気炉にて空气中で 1000°C 、12 時間の熱処理を行なった。その熱処理後、30 mg を分取し、サンプルホルダーに入れ、市販の TPDリアクター (昇温脱離ガス分析装置) にて触媒性能試験を行なった。表 1 の評価条件 (2) に設定したモデルガス条件下で Pd 系触媒の NO_x 浄化性能を調べ、その結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

50

【 0 0 5 8 】

【表 1】

評価仕様		評価条件(1)	評価条件(2)
流量		300ml/min	
SV		52, 500hr ⁻¹	
反応ガス濃度	CO	500ppm	1, 500ppm
	NO	500ppm	
	CO ₂	3.0%	
	H ₂ O	2.0%	
	He	残部	
λ		1.00	0.99
評価温度		500℃	300℃

10

【 0 0 5 9 】

(実施例 2)

実施例 1 の硫酸バリウム担持アルミナの調製方法において、濃硫酸の代わりに硫酸アンモニウム 22.6 g を用いた以外は同様にして、実施例 2 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。その結果を表 4 の評価 (1) にまとめた。

なお、この実施例 2 は、参考例である。

【 0 0 6 0 】

(実施例 3)

実施例 1 の硫酸バリウム担持アルミナの調製方法とは異なり、 - アルミナ粉末 95 g と水 200 mL を混合して、ミリング設備で粉碎処理を行い、平均粒子径 0.2 μm のアルミナ分散スラリーを調製した。そこに B E T 比表面積 5 m² / g、平均粒子径 1.0 μm の硫酸バリウム 5 g を添加し、1 時間ハイシェアミキサーで分散混合した。この混合スラリーをスプレードライヤーで平均粒子径 15.0 μm まで造粒させて、さらに 500、1 時間の焼成を行なうことで、実施例 3 の 5 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 6 1 】

(実施例 4)

実施例 3 において、 - アルミナ粉末の重量を 90 g、硫酸バリウムの重量を 10 g とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 4 の 10 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 6 2 】

(実施例 5)

実施例 3 において、 - アルミナ粉末の重量を 80 g、硫酸バリウムの重量を 20 g とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 5 の 20 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100

20

30

40

50

0 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 6 3 】

(実施例 6)

実施例 3 において、 - アルミナ粉末の重量を 6 0 g、硫酸バリウムの重量を 4 0 g とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 6 の 4 0 重量 % 硫酸バリウム担持アルミナ 1 0 0 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 6 4 】

(実施例 7)

実施例 3 において、 - アルミナ粉末の重量を 3 0 g、硫酸バリウムの重量を 7 0 g とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 7 の 7 0 重量 % 硫酸バリウム担持アルミナ 1 0 0 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 6 5 】

(実施例 8)

実施例 3 において、硫酸バリウムの平均粒子径を 0 . 2 μ m とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 8 の 4 0 重量 % 硫酸バリウム担持アルミナ 1 0 0 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。その結果を表 4 の評価 (1) にまとめた。

【 0 0 6 6 】

(実施例 9)

実施例 3 において、ミリング後の - アルミナの平均粒子径を 1 . 2 μ m とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 9 の 4 0 重量 % 硫酸バリウム担持アルミナ 1 0 0 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。その結果を表 4 の評価 (1) にまとめた。

【 0 0 6 7 】

(実施例 1 0)

実施例 9 において、アルミナ材として、B E T 比表面積 2 0 0 m² / g、細孔径 1 0 n m、および平均粒子径 3 5 μ m の - アルミナを用いた以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 0 の 4 0 重量 % 硫酸バリウム担持アルミナ 1 0 0 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 6 8 】

(実施例 1 1)

実施例 1 0 において、 - アルミナ粉末の重量を 9 0 g、硫酸バリウムの重量を 1 0 g とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 1 の 1 0 重量 % 硫酸バリウム担持アルミナ 1 0 0 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にして R h 触媒層、または P d 担持 B a S O₄ / A l₂ O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。R h 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、P d 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 9 】

(実施例 1 2)

実施例 1 0 において、アルミナ材として、BET比表面積 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径 25 nm 、および平均粒子径 $35 \mu\text{m}$ の γ -アルミナを用いた以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 2 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。その結果を表 4 の評価 (1) にまとめた。

【 0 0 7 0 】

(実施例 1 3)

実施例 9 において、硫酸バリウムの平均粒子径を $2.0 \mu\text{m}$ とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 3 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、Pd系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 7 1 】

(実施例 1 4)

実施例 9 において、硫酸バリウムの平均粒子径を $0.3 \mu\text{m}$ とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 4 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、Pd系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 7 2 】

(実施例 1 5)

実施例 3 において、アルミナ材として、BET比表面積 $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、細孔径 20 nm 、平均分散粒子径 $0.35 \mu\text{m}$ のペーマイトを用いて、造粒後の焼成温度を 700 とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 5 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層を含むPd系触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。その結果を表 4 の評価 (1) にまとめた。

【 0 0 7 3 】

(実施例 1 6)

実施例 1 5 において、ミリング後のペーマイトの平均粒子径を $0.1 \mu\text{m}$ とした以外は同様の調製方法を行い、実施例 1 6 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、Pd系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【 0 0 7 4 】

(実施例 1 7)

実施例 1 の硫酸バリウム担持アルミナの調製方法とは異なり、平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ の硫酸バリウム 40 g を純水 200 mL に添加し、分散させた。その分散液に 10%硫酸アルミニウム水溶液 (アルミナ重量換算で 15 g) と 10%アルミン酸ナトリウム水溶液 (アルミナ重量換算で 45 g) を交互に滴下し、加水分解させ、ペーマイト (水酸化アルミニウム) を沈殿させた。その混合沈殿物を遠心分離機で分離洗浄後、 80 、 12 時間乾燥後、 500 、 1 時間の焼成を行なうことで、実施例 1 7 の 40 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2、表 3 に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4 / \text{Al}_2\text{O}_3$ を含む

10

20

30

40

50

排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表4の評価(1)、Pd系触媒の結果を表5の評価(2)にまとめた。

なお、この実施例17は、参考例である。

【0075】

(実施例18)

実施例1の硫酸バリウム担持アルミナの調製方法とは異なり、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ の硫酸バリウム 40g および分子量 $20000\sim 30000$ のポリカルボン酸型アニオン性界面活性剤 3g を純水 100mL に添加して、ホモジナイザーで両方をよく混合し、硫酸バリウム分散液を調製した。その分散液をBET比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔径 15nm 、および平均粒子径 $35\mu\text{m}$ の γ -アルミナ粉末 60g に含浸担持し、 500°C 、1時間の焼成を行なうことで、実施例18の40重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100g を得た。物性を表2、表3に示した。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表4の評価(1)、Pd系触媒の結果を表5の評価(2)にまとめた。

なお、この実施例18は、参考例である。

【0076】

(比較例1)

実施例1では硫酸バリウム担持アルミナを製造したが、次のように硫酸バリウムに代えて、炭酸バリウムを担持したアルミナを製造した。

酢酸バリウム結晶 43.8g を水 100mL に溶解して酢酸バリウム水溶液を調製し、BET比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔径 15nm 、および平均粒子径 $35\mu\text{m}$ の γ -アルミナ粉末 60g に含浸担持した。この含水粉末を空气中 500°C 、1時間の焼成を行なうことで、比較例1の36重量%炭酸バリウム(XRD測定で、炭酸バリウムのみが観察された)担持アルミナ 93.85g を得た(硫酸バリウムに換算すると40重量%)。物性を表2、表3に示したが、硫酸バリウムの平均粒子径の欄、硫酸バリウム量の欄の数値は、いずれも炭酸バリウムのものである。

その後、前記と同様にしてRh触媒層を含むRh系触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。その結果を表4の評価(1)にまとめた。

【0077】

(比較例2)

γ -アルミナ材として、BET比表面積 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $5.0\mu\text{m}$ の γ -アルミナ粉末を用いた以外は実施例3と同様の調製方法を行い、比較例2の40重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100g を得た。物性を表2に示した。表2中、無(細孔径)としたのは、細孔分布測定装置では当該粉末の粒子内の一次細孔を確認できなかったためである。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表4の評価(1)、Pd系触媒の結果を表5の評価(2)にまとめた。

【0078】

(比較例3)

γ -アルミナ粉末の重量を 10g 、硫酸バリウムの重量を 90g とした以外は実施例3と同様の調製方法を行い、比較例3の90重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100g を得た。物性を表2に示した。表2中、無(細孔径)としたのは、細孔分布測定装置では当該粉末の粒子内の一次細孔を確認できなかったためである。

その後、前記と同様にしてRh触媒層、またはPd担持 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh系触媒の結果を表4の評価(1)、Pd系触媒の結果を表5の評価(2)にまとめた。

【0079】

(比較例4)

10

20

30

40

50

- アルミナ粉末の重量を 99 g、硫酸バリウムの重量を 1 g とした以外は実施例 3 と同様の調製方法を行い、比較例 4 の 1 重量%硫酸バリウム担持アルミナ 100 g を得た。物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にして Rh 触媒層、または Pd 担持 BaSO₄ / Al₂O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、Pd 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【0080】

(比較例 5)

実施例 1 において、BaSO₄ / Al₂O₃ を - アルミナの単独とし、 - アルミナ粉末の物性を表 2 に示した。

その後、前記と同様にして Rh 触媒層、または Pd 担持 Al₂O₃ を含む排気ガス浄化用触媒を調製し、引き続き、触媒性能試験を行い評価した。Rh 系触媒の結果を表 4 の評価 (1)、Pd 系触媒の結果を表 5 の評価 (2) にまとめた。

【0081】

【表 2】

	No.	Al ₂ O ₃	BaSO ₄	BaSO ₄ 担持 Al ₂ O ₃				
		平均粒子径 (μm)	平均粒子径 (μm)	BaSO ₄ 量 (wt%)	BET (m ² /g)	XRD	細孔径 (nm)	細孔容積 (cc/g)
実施例	1	35	0.1	40	96	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	17	1.06
	2	35	0.15	40	98	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	17	1.08
	3	0.20	1.0	5.0	135	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	1.39
	4	0.20	1.0	10	127	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	1.22
	5	0.20	1.0	20	113	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	1.00
	6	0.20	1.0	40	84	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	13	0.92
	7	0.20	1.0	70	43	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	12	0.63
	8	0.20	0.20	40	86	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	0.89
	9	1.2	1.0	40	88	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	15	0.98
	10	1.2	1.0	10	180	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	10	1.24
	11	1.2	1.0	40	121	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	10	0.93
	12	1.2	1.0	40	61	BaSO ₄ , θ-Al ₂ O ₃	20	0.77
	13	1.2	2.0	40	82	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	15	0.99
	14	1.2	0.30	40	88	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	12	0.90
	15	0.35	1.0	40	61	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	75	1.32
	16	0.10	1.0	40	89	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	30	0.95
	17	0.20	0.50	40	99	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	11	1.66
	18	35	0.30	40	95	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	18	1.04
比較例	1	35	(0.1)*	(36)**	95	BaCO ₃ , γ-Al ₂ O ₃	18	1.02
	2	1.0	1.0	40	2	BaSO ₄ , α-Al ₂ O ₃	無	0.39
	3	0.20	1.0	90	15	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	無	0.38
	4	0.20	1.0	1.0	141	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	17	1.49
	5	35	無	0	147	γ-Al ₂ O ₃	15	1.50

脚注：*: BaCO₃ の結晶子サイズを表記した。

** : BaCO₃ の担持量を表記した。

【0082】

【表 3】

	Ba溶出率 (%)
実施例1	8.6
実施例2	7.2
実施例6	1.2
実施例7	4.2
実施例8	6.0
実施例9	1.0
実施例11	0.9
実施例12	4.1
実施例13	3.8
実施例16	0.9
実施例17	2.4
実施例18	5.2
比較例1	48

10

【 0 0 8 3 】

【表 4】

	評価 (1)
	NOx浄化率
実施例1	60
実施例2	62
実施例3	55
実施例4	57
実施例5	60
実施例6	67
実施例7	58
実施例8	66
実施例9	65
実施例10	57
実施例11	64
実施例12	62
実施例13	61
実施例14	66
実施例15	66
実施例16	71
実施例17	60
実施例18	62
比較例1	51
比較例2	44
比較例3	46
比較例4	51
比較例5	49

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

【表 5】

	評価 (2)
	NOx浄化率 (%)
実施例1	76
実施例3	81
実施例4	86
実施例5	83
実施例6	79
実施例7	70
実施例10	85
実施例11	72
実施例13	77
実施例14	80
実施例16	79
実施例17	79
実施例18	75
比較例2	32
比較例3	49
比較例4	66
比較例5	64

10

20

【 0 0 8 5 】

「結果と考察」

上記のとおり、実施例 1 ~ 18 (ただし、実施例 1, 2, 17, 18 は参考例) によれば、Ba が硫酸 Ba としてアルミナ材に固定化されることにより、表 3 から明らかなように Ba の溶出率が 9 % 以下に抑えられる共に、表 4 および 5 から明らかなように触媒化後の脱硝性能は Rh 系、Pd 系を問わず、良好であった。

アルミナ上に担持する硫酸バリウムの量は、40 重量% (実施例 6)、70 重量% (実施例 7) まで上げてても、Ba の溶出率は 5 % 以下で、触媒化後の脱硝性能は Rh 系、Pd 系を問わず、良好であった。

また、硫酸バリウムの平均粒子径は、0.2 μm (実施例 8) まで下げ、2.0 μm (実施例 13) まで上げ、さらに、 γ -アルミナの平均粒子径を 1.2 μm (実施例 9) まで上げてても、Ba の溶出率は 7 % 以下で、触媒化後の脱硝性能は、Rh 系、Pd 系を問わず、良好であった。

また、アルミナ材の種類は、BET 比表面積の高い γ -アルミナ (実施例 11)、 δ -アルミナ (実施例 12)、およびペーナイト (実施例 16、17; ただし、実施例 17 は参考例) に代えても、Ba の溶出率は 5 % 以下で、触媒化後の脱硝性能は、Rh 系、Pd 系を問わず、良好であった。

さらに、細孔容積がより高い硫酸バリウム担持アルミナ (実施例 17; ただし参考例) を用いても、触媒化後の脱硝性能は、Rh 系、Pd 系を問わず、良好であった。

これら高い脱硝性能は、本発明の硫酸バリウム担持アルミナ粒子では、20 ~ 250 m^2/g の BET 比表面積を有する平均粒子径 50 μm 以下のアルミナ上に、5 ~ 70 重量% で平均粒子径 4 μm 以下の硫酸バリウムが高分散していることに起因していると考えられる。

そして、表 4 の評価 (1) から、硫酸バリウムの含有量が 10 重量% を超えたアルミナ材 (実施例 1, 3, 5 - 9, 11 - 18; ただし、実施例 18 は参考例) が、10 重量% 以下のもの (実施例 3, 4, 10) よりも優れた NOx 浄化率を示すことが分かる。

【 0 0 8 6 】

50

一方、硫酸塩等の固定化剤を使用しないで酢酸バリウムをアルミナに担持しようとする（比較例 1）、酢酸 Ba が水に易溶性であるため、表 3 から明らかなように Ba の溶出率が 50% 近くにもなり、炭酸バリウムとして触媒に担持され脱硝性能も優れなかった。同様に、BET 比表面積が $2\text{ m}^2/\text{g}$ と小さい硫酸 Ba 担持アルミナ材（比較例 2）は、触媒化後の脱硝性能も Rh 系、Pd 系共によくなかった。

その他、硫酸 Ba の担持量が 90 重量%（比較例 3）と多過ぎたり、1 重量%（比較例 4）と少な過ぎたり、あるいは硫酸 Ba を担持しないと（比較例 5）、触媒化後の脱硝性能は Rh 系、Pd 系共に優れなかった。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明の排気ガス浄化用触媒は、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンなどの内燃機関から排出される排気ガス中の一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NOx）の内、特に NOx 浄化性能に優れる。ただし、本発明は自動車用途に限定されるものではなく、排気ガス中の窒素酸化物の脱硝技術にも広く適用可能である。

フロントページの続き

- (72)発明者 長島 健
静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内
- (72)発明者 高山 豪人
静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内
- (72)発明者 菅野 泰治
静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2010-022918(JP,A)
特開2002-172325(JP,A)
特開2000-117110(JP,A)
特開平11-151439(JP,A)
国際公開第2010/147163(WO,A1)
特開平05-237390(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F	7/00	-	7/76
B01J	21/00	-	38/74
B01D	53/86		
F01N	3/10		