

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4171977号
(P4171977)

(45) 発行日 平成20年10月29日(2008.10.29)

(24) 登録日 平成20年8月22日(2008.8.22)

(51) Int.Cl.

F 1

B O 1 J 21/06 (2006.01)
B O 1 D 53/94 (2006.01)
B O 1 J 23/58 (2006.01)
B O 1 J 32/00 (2006.01)
F O 1 N 3/08 (2006.01)

B O 1 J 21/06 Z A B A
 B O 1 D 53/36 1 O 2 B
 B O 1 D 53/36 1 O 2 H
 B O 1 J 23/58 A
 B O 1 J 32/00

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-115865 (P2003-115865)
 (22) 出願日 平成15年4月21日(2003.4.21)
 (65) 公開番号 特開2004-321847 (P2004-321847A)
 (43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)
 審査請求日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(73) 特許権者 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 番地の1
 (74) 代理人 100081776
 弁理士 大川 宏
 (72) 発明者 今川 晴雄
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 高橋 直樹
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 田中 寿幸
 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1
 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒担体及びその製造方法と触媒及び排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタニアが固溶したアルミナ系酸化物と少なくとも一部が固溶したジルコニアーチタニアとがナノレベルで混合した複合酸化物と、
 該複合酸化物の少なくとも一部の表面に少なくとも一部がアルミナに固溶した状態で存在するチタニア粒子と、からなることを特徴とする触媒担体。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の触媒担体の製造方法であって、

Al, Zr及びTiを含む溶液からAl, Zr及びTiを含む沈殿を生成し、該沈殿を焼成して複合酸化物とし、該複合酸化物にチタニア前駆体を担持した後 500℃以上で焼成することを特徴とする触媒担体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の触媒担体に貴金属及びNO_x 吸蔵材を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の触媒に、常時は硫黄酸化物を含む酸素過剰雰囲気中の排ガスを接触させ、間欠的に酸素不足雰囲気中の排ガスを接触させることを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

10

20

本発明は、排ガス浄化用に最適な触媒担体とその製造方法、及びこの触媒担体を用いた NO_x 吸蔵還元型の触媒とその触媒を用いた排ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、希薄燃焼ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する触媒として、 NO_x 吸蔵還元型触媒が実用化されている。この NO_x 吸蔵還元型触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの NO_x 吸蔵材と貴金属をアルミナ (Al_2O_3) などの多孔質担体に担持したものである。この NO_x 吸蔵還元型触媒では、空燃比を燃料リーン側からパルス状に燃料ストイキ〜リッチ側となるように制御することにより、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵される。そして吸蔵された NO_x はストイキ〜リッチ側で放出され、貴金属の触媒作用によりHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化される。したがって、リーン側においても NO_x の排出が抑制されるので、全体として高い NO_x 浄化能が発現する。

10

【0003】

ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄 (S) が燃焼して生成した SO_2 が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で貴金属により酸化されて SO_3 となる。そしてこれが排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらが NO_x 吸蔵材と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより NO_x 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。この現象は硫黄被毒と称されている。また、 Al_2O_3 などの多孔質担体は SO_x を吸着しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題があった。そして、このように NO_x 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや NO_x を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久後の NO_x 浄化能が低下するという不具合があった。

20

【0004】

そこで特開平08-099034号公報には、 TiO_2 - Al_2O_3 、 ZrO_2 - Al_2O_3 及び SiO_2 - Al_2O_3 から選ばれる少なくとも1種の複合担体を用いることが提案されている。また特開平09-000926号公報には、 TiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 複合酸化物を担体とする排ガス浄化用触媒が開示されている。 TiO_2 などは Al_2O_3 に比べて酸性度が大きいので、 SO_x との親和性が低くなる結果、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制することが可能となる。また TiO_2 及び ZrO_2 を Al_2O_3 と複合酸化物とすることにより、硫黄被毒が抑制されるとともに、耐熱性が向上する。

【0005】

このような複合酸化物担体は、アルコキシド法、共沈法などにより複数の金属元素を含む酸化物前駆体を調製し、それを焼成することで製造されている。中でも共沈法は、アルコキシド法などに比べて原料コストが安価であるため、得られる複合酸化物も安価となる利点があり、複合酸化物の製造に広く用いられている。

30

【0006】

ところが近年の排ガス規制の強化、あるいは高速走行の増加などにより、排ガス温度はきわめて高くなっている。そのため上記した複合酸化物担体を用いても、比表面積の低下や貴金属の粒成長が生じて耐熱性が不十分となる場合があり、さらなる耐熱性の向上が求められている。また硫黄被毒の問題も解消していない。これらの不具合は、複合酸化物を構成する各金属元素の特徴が十分に発現されていないところにあると考えられる。

【0007】

例えば特開2000-327329号公報に記載されたような ZrO_2 - TiO_2 固溶体は、硫黄被毒に対する耐性が大きいので Al_2O_3 と複合化させることで耐硫黄被毒性に優れ、かつ高比表面積を有する触媒担体とすることができる。そこでAl, Zr及びTiを含む水溶液から共沈法によって生成された沈殿を焼成してなる複合酸化物を担体とすることが想起された。このような担体では、 ZrO_2 - TiO_2 固溶体と Al_2O_3 とが互いに50nm以下の微粒子状態で共存して高分散しているので、耐硫黄被毒性が一層向上することが期待される。

40

【0008】

ところがこの複合酸化物では、 ZrO_2 - TiO_2 固溶体と Al_2O_3 とが共に50nm以下の微粒子状態であるために、高温時に比表面積の低下が生じ耐熱性が十分でないという不具合があった。そこでLaの添加を試みたが、Al, Zr, Ti及びLaを含む水溶液から共沈法によって生成さ

50

れた沈殿を焼成してなる複合酸化物では、塩基性の La_2O_3 が $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 固溶体側に固溶してしまい、 La は Al_2O_3 の安定化に寄与せず、かえって耐硫黄被毒性が低下するという現象が認められた。

【0009】

そこで特開2002-282688号公報には、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 系複合酸化物よりなり、メソ細孔領域の細孔を有するとともに、テトラゴナル型ジルコニアを含み、かつ ZrO_2 及び TiO_2 の少なくとも一部が $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 固溶体となっている触媒担体が記載されている。この触媒担体によれば、既に高温で焼成されているため、触媒として使用時の比表面積の低下が抑制される。また高温での焼成によって触媒担体中の不純物が除去される。その結果、担持された貴金属及び NO_x 吸蔵材の本来の特性が発現され、触媒として高温で使用した場合でも、貴金属及び NO_x 吸蔵材のシンタリングが抑制されるとともに、耐硫黄被毒性が向上する。

10

【0010】

【特許文献1】

特開平08-099034号

【特許文献2】

特開平09-000926号

【特許文献3】

特開2000-327329号

【特許文献4】

特開2002-282688号

20

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

特開2002-282688号公報に記載の触媒担体では、触媒としたときの耐硫黄被毒性にまだ改善の余地があり、さらに性能を向上させることが望まれている。

【0012】

すなわち本発明は特開2002-282688号公報と同様の課題を解決することを課題とするものであり、硫黄被毒をさらに抑制できるとともに高い耐久性を有する NO_x 吸蔵還元型の触媒を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

30

上記課題を解決する本発明の触媒担体の特徴は、 TiO_2 が固溶した Al_2O_3 系酸化物と少なくとも一部が固溶した $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ とがナノレベルで混合した複合酸化物と、複合酸化物の少なくとも一部の表面に少なくとも一部が Al_2O_3 に固溶した状態で存在する TiO_2 粒子と、からなることにある。

【0015】

また本発明の触媒担体の製造方法の特徴は、 Al 、 Zr 及び Ti を含む溶液から Al 、 Zr 及び Ti を含む沈殿を生成し、沈殿を焼成して複合酸化物とし、複合酸化物に TiO_2 前駆体を担持した後 500℃以上で焼成することにある。

【0016】

そして本発明の触媒の特徴は、本発明の触媒担体に貴金属及び NO_x 吸蔵材を担持してなることにあり、本発明の排ガス浄化方法の特徴は、本発明の触媒に、常時は硫黄酸化物を含む酸素過剰雰囲気中の排ガスを接触させ、間欠的に酸素不足雰囲気中の排ガスを接触させることにある。

40

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の触媒担体では、 TiO_2 が固溶した Al_2O_3 系酸化物と少なくとも一部が固溶した $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ とがナノレベルで混合した複合酸化物の少なくとも一部の表面に、少なくとも一部が Al_2O_3 に固溶した状態で TiO_2 粒子が存在している。したがって Al_2O_3 にも TiO_2 の酸性質が付与されるために、 NO_x 吸蔵還元型触媒としての使用時に硫黄酸化物の付着がより抑制されるとともに、硫黄酸化物が付着しても脱離しやすいという特性が高まり、特開2002

50

—282688号公報に記載の触媒に比べて硫黄被毒をさらに抑制することができる。

【0018】

特開2002—282688号公報に記載の触媒担体の製造方法では、基本的にはAl、Zr及びTiの塩から共沈させ、それを焼成する方法であるために、 ZrO_2 への TiO_2 の固溶が優先して生じ、 Al_2O_3 への TiO_2 の固溶はきわめて僅かであった。しかし本発明の触媒担体の製造方法では、Al、Zr及びTiを含む溶液からAl、Zr及びTiを含む沈殿を生成し、沈殿を焼成して複合酸化物とし、複合酸化物に TiO_2 前駆体を担持した後 500℃以上で焼成している。したがって複合酸化物に TiO_2 前駆体を担持した後の焼成時には、 TiO_2 の少なくとも一部が複合酸化物に固溶する。複合酸化物には Al_2O_3 が含まれているので、 Al_2O_3 に TiO_2 が固溶する確率も高まり、 Al_2O_3 にも TiO_2 の酸性質が付与されるので、特開2002—282688号公報に記載の触媒に比べて硫黄被毒をさらに抑制することができる。

10

【0019】

また特開2002—282688号公報にも記載されているように、既に高温で焼成されているため、触媒として使用時の比表面積の低下が抑制される。また高温での焼成によって触媒担体中の不純物が除去され、その結果、担持された貴金属及び NO_x 吸蔵材の本来の特性が発現されると考えられる。そして、触媒として高温で使用した場合でも、貴金属及び NO_x 吸蔵材のシンタリングが抑制されるとともに、耐硫黄被毒性が向上する。しかもこの触媒担体は、高温耐久後でも $120m^2/g$ 以上の比表面積を有しているので、高い触媒活性が得られる。なお他の酸化物としては、 ZrO_2 が代表的に例示されるが、これに限るものではない。

【0020】

本発明の触媒担体において、 Al_2O_3 — TiO_2 固溶体における TiO_2 の Al_2O_3 への固溶量は、5～50モル%の範囲が好ましい。 TiO_2 の固溶量が5モル%より少ないと耐硫黄被毒性が低下し、50モル%より多くなると耐熱性が低下する。

20

【0021】

また TiO_2 粒子は、一部が Al_2O_3 あるいは ZrO_2 に固溶した状態の TiO_2 粒子のみからなることが望ましい。 TiO_2 単味として存在することは好ましくないものの、存在していても構わない。

【0022】

本発明の触媒担体は、粒径が $20\mu m$ 以下の凝集粒子（二次粒子）中に Al_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 からなる複合酸化物又は固溶体が50nm以下の微粒子として分散していることが望ましい。この場合には Al_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 が高分散状態であっても、既に凝集した状態であるので更なる凝集が抑制され、耐熱性が向上するとともに耐硫黄被毒性が一層向上する。

30

【0023】

またこの触媒担体では、凝集粒子は表面と内部とで金属元素の分布が異なっていることが望ましい。例えば表面に Al_2O_3 が多い構成とすれば、担持される貴金属を安定化することができる。また表面に ZrO_2 — TiO_2 固溶体が多い構成とすれば、 SO_x がさらに付着しにくくなり耐硫黄被毒性が格段に向上する。

【0024】

本発明の触媒担体において、それぞれの酸化物の構成比は、モル比で $Al_2O_3 : ZrO_2 : TiO_2 = 12 \sim 82 : 5 \sim 66 : 3 \sim 66$ の範囲とすることが好ましい。 Al_2O_3 の比率がこの範囲より少ないと活性が低下し、この範囲より多くなると耐硫黄被毒性が低下するようになる。また ZrO_2 の比率がこの範囲より少ないと NO_x 吸蔵材と担体の固相反応が起こりやすくなり、この範囲より多いと担体の比表面積低下を引き起こす原因となる。さらに TiO_2 の比率がこの範囲より少ないと耐硫黄被毒性が低下し、この範囲より多くなると担体の比表面積が低下する。

40

【0025】

本発明の触媒担体の製造方法では、先ずAl、Zr及びTiを含む溶液からAl、Zr及びTiを含む沈殿を生成し、沈殿を焼成して複合酸化物とする。ここまでの方法は、特開2002—282688号公報に記載の方法と同様である。

【0026】

50

先ず、Al、Zr及びTiの塩の溶液をそれぞれ用意し、それぞれの塩の溶液とアルカリ溶液とを混合してそれぞれ沈殿を形成し、それぞれの沈殿を混合した沈殿物を 550℃以上で焼成する方法を採用することができる。あるいは、Al、Zr及びTiの塩の溶液をそれぞれ用意し、塩の全量を中和可能なアルカリ溶液と混合することで塩の溶液から沈殿物を逐次生成し、この沈殿物を 550℃以上で焼成してもよい。

【0027】

沈殿物の焼成温度は 550℃以上であることが必要であるが、650℃以上がさらに望ましく、650～900℃であることが特に望ましい。焼成温度が 550℃未満であると、触媒として耐久試験を行った場合に貴金属などのシンタリングが生じやすく、耐硫黄被毒性も低下する。また焼成温度が 900℃を超えると、 Al_2O_3 の結晶化並びに相転移による比表面積の低下などが生じるため好ましくない。

10

【0028】

上記複合酸化物の製造方法において、Al、Zr及びTiの塩の溶液をアルカリ溶液に逐次添加して沈殿を生成することが望ましい。この方法を逐次共沈法と称する。実際には、複数種の塩が溶解した混合溶液から沈殿させる場合でも、溶解度あるいはイオン化傾向などの差から沈殿は逐次生成している。しかしこれでは制御が困難であるので、逐次共沈法を用いることが好ましい。この逐次共沈法によれば、先ず先に添加された溶液から塩が中和され金属水酸化物として析出する。そして後から添加された塩溶液が中和されると、新しい金属水酸化物は先に生成している析出物を核としてその表面に優先的に析出し、沈殿する。あるいは析出物を介在物としてその粒界に析出し、沈殿する。

20

【0029】

望ましくは、Al、Zr及びTiを含む溶液からAl、Zr及びTiを含む第1沈殿を生成し、次いでAlを含む溶液からAlを含む第2沈殿を生成する。あるいは逆にAlを含む溶液からAlを含む第1沈殿を生成し、次いでAl、Zr及びTiを含む溶液からAl、Zr及びTiを含む第2沈殿を生成する。又はAl、Zr及びTiを含む溶液からAl、Zr及びTiを含む第1沈殿を生成し、次いで希土類元素及びアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一種及びAlを含む溶液から希土類元素及びアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一種及びAlを含む第2沈殿を生成する。あるいはその逆に、希土類元素及びアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一種及びAlを含む溶液から希土類元素及びアルカリ土類金属酸化物の少なくとも一種及びAlを含む第1沈殿を生成し、次いでAl、Zr及びTiを含む溶液からAl、Zr及びTiを含む第2沈殿を生成する。

30

【0030】

第1沈殿と第2沈殿を同一容器内で生成させるには、先ず単一又は複数種の第1金属元素を含む溶液とその酸量を中和する量のアルカリ溶液とを接触させて第1沈殿を生成し、その後さらに複数種又は単一の第2金属元素を含む溶液とその酸量を中和する量のアルカリ溶液を添加して第2沈殿を生成すればよい。なお第3あるいは第4の沈殿をさらに混合してもよいし、第2沈殿生成後に第3あるいは第4の沈殿を生成してもよい。

【0031】

したがってこの沈殿物を焼成して得られる複合酸化物では、一次粒子が凝集して生成する凝集粒子において、中心部分と表面部分とで金属元素の分布が異なることとなり、本発明の製造方法によれば用いる塩の種類を適切に選択することで、表面と内部とで金属元素の分布が異なる本発明の触媒担体を製造することができる。

40

【0032】

塩としては必要とされる水又はアルコールへの溶解度を有するものであれば特に制限がないが、硝酸塩が特に好ましく用いられる。アルカリ溶液としては、アンモニア、炭酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどを溶解した水溶液、アルコール溶液が使用できる。焼成時に揮散するアンモニア、炭酸アンモニウムが特に好ましい。なお、アルカリ溶液のpHは、9以上であることがより好ましい。

【0033】

沈殿の析出方法には、様々な調節方法があり、アンモニア水などを瞬時に添加し強攪拌する方法や、過酸化水素などを加えることで酸化物前駆体の沈殿し始めるpHを調節した後、

50

アンモニア水などで沈殿を析出させる方法などがある。またアンモニア水などで中和させる際にかかる時間を十分に長くし、好ましくは10分以上で中和させる方法や、pHをモニターしながら段階的に中和する又は所定のpHに保つような緩衝溶液を添加する方法などがある。

【0034】

また塩の溶液を添加するには、塩の溶液を一度に添加するのが好ましい。これにより沈殿粒子の粒径をより微細とすることができ、50nm以下の微粒子が凝集した20 μ m以下の凝集粒子からなる複合酸化物を容易に製造することができる。そして逐次添加するには、2段階以上の複数段階で行うことができ、段階の上限は特に規制されない。

【0035】

そして、水又は水を含む溶液を分散媒とした懸濁状態または系内に水が十分に存在する状態で混合物を加温する熟成工程を行うことがさらに望ましい。これにより、メカニズムは不明であるが、細孔が制御された触媒担体が得られる。

【0036】

系内に水分が十分に存在している状態で沈殿を熟成するには、沈殿を含む溶液ごと加熱して溶媒を蒸発させ、そのまま焼成することで行うことができる。あるいは濾別された沈殿物を水蒸気の存在下で焼成してもよい。この場合は、飽和水蒸気雰囲気中で焼成することが好ましい。

【0037】

上記した熟成工程を行った場合には、加温の熱によって溶解・再析出が促進されるとともに粒子の成長が生じる。この場合は、塩の全てを中和できる当量以上の塩基で中和することが望ましい。これにより酸化物前駆体がより均一に熟成され、細孔が効果的に形成されるとともに、ZrO₂-TiO₂固溶体の固溶がさらに促進される。

【0038】

この熟成工程は、室温以上、好ましくは100～200℃で、さらに好ましくは100～150℃で行うことが望ましい。100℃未満の加温では熟成の促進効果が小さく、熟成に要する時間が長大となる。また200℃より高い温度では、10気圧以上に耐えうる合成装置が必要となり、設備コストが高くなるため触媒担体には適さない。

【0039】

得られた沈殿は、550℃以上で焼成される。上記したように、焼成温度が550℃未満であると、触媒として耐久試験を行った場合に貴金属などのシンタリングが生じやすく、耐硫黄被毒性も低下する。また焼成温度が900℃を超えると、Al₂O₃の結晶化並びに相転移による比表面積低下が生じるため好ましくない。

【0040】

本発明の触媒担体の製造方法では、上記のようにして得られた複合酸化物にチタニア前駆体を担持した後、500℃以上で焼成している。チタニア前駆体としては、チタンの可溶性塩から析出沈殿された水酸化物などの前駆体、あるいはチタンアルコキシドから加水分解によって形成された前駆体などが例示される。このような前駆体を複合酸化物に担持するには、複合酸化物粉末をチタンの可溶性塩の水溶液中に混合しておき、そこでチタン前駆体を沈殿析出させる方法、チタンアルコキシドが溶解したアルコール溶液中に複合酸化物粉末を混合しておき、チタンアルコキシドを加水分解して析出させる方法などを採用することができる。

【0041】

チタニア前駆体を担持した後は、500℃以上で焼成する。焼成温度が500℃未満であると、固溶が生じず複合酸化物表面にチタニア粒子が存在した状態となり、Al₂O₃への酸性質の付与が不十分となって耐硫黄被毒性が低下する。また、チタニア前駆体の構成成分の一つである有機物が燃焼除去される500～900℃で焼成するのが望ましい。900℃以上で焼成すると、Al₂O₃の結晶化並びに相転移による比表面積低下が生じるため好ましくない。

【0042】

本発明の触媒は、上記した本発明の触媒担体に貴金属及びNO_x吸蔵材を担持してなる。貴

10

20

30

40

50

金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir, Ruなどが利用できるが、NOの酸化活性が高いPtが特に好ましい。この貴金属の担持量は、触媒1リットル当たり 0.1~20 g とすることができる。貴金属の担持量がこの範囲より少ないとNO_x 浄化活性が低く、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストが上昇する。

【0043】

NO_x 吸蔵材は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種であり、塩基度が高いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方を用いることが望ましい。アルカリ金属は高温域におけるNO_x 吸蔵能が高く、アルカリ土類金属は低温域におけるNO_x 吸蔵能が高いので、両者を併用することが好ましく中でもK及びBaを併用するとよい。このNO_x 吸蔵材は、炭酸塩などの塩あるいは酸化物、水酸化物などの状態

10

【0044】

NO_x 吸蔵材の担持量は、触媒1リットル当たり 0.1~ 1.2モル担持されていることが望ましい。なおNO_x 吸蔵材の担持量が多すぎると、貴金属がNO_x 吸蔵材で覆われる現象が生じ、NO_x 浄化活性が低下するようになる。

【0045】

本発明の触媒は、コーゼライト製、メタル箔製などの耐熱性基材に本発明の触媒担体粉末からコート層を形成し、それに貴金属とNO_x 吸蔵材を担持することで製造することができる。この触媒は、ガソリンエンジン、ディーゼルエンジンあるいはガスエンジン（GHP）などからの排ガスの浄化に利用できる。

20

【0046】

そして本発明の排ガス浄化方法では、本発明の触媒に、常時は硫黄酸化物を含む酸素過剰雰囲気中の排ガスを接触させ、間欠的に酸素不足雰囲気中の排ガスを接触させる。本発明の触媒は表面の酸性質が強いため硫黄酸化物の近接が抑制され、NO_x 吸蔵材の硫黄被毒が抑制される。またNO_x 吸蔵材が硫黄被毒したとしても、酸素不足雰囲気中の排ガス中で硫黄酸化物が容易に離脱して雰囲気中に豊富に存在する還元性ガスと反応して還元除去される。したがって硫黄被毒したNO_x 吸蔵材のNO_x 吸蔵能が低温域から容易に回復され、高いNO_x 浄化能が長期間維持される。

【0047】

【実施例】

30

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0048】

（実施例1）

硝酸アルミニウムと、オキシ硝酸ジルコニル及び四塩化チタンを水中で攪拌混合し、混合水溶液を調製した。これにアンモニア水を添加して中和し、共沈法により沈殿物を得た。この沈殿物を溶液とともに2気圧下 120℃で2時間保持する熟成を行った。その後、沈殿物を 400℃で5時間仮焼した後大気中 800℃で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジアン径D50 10 μmに粉碎して複合酸化物粉末を調製した。

【0049】

次にクエン酸 0.9モルをイオン交換水 450mlに溶解した水溶液を調製し、75℃に加熱し攪拌しながら、チタンイソプロポキシド 0.3モルを徐々に添加してチタニア前駆体を調製した。そして上記複合酸化物 120 g に対して、TiO₂換算で5モル%含むようにチタニア前駆体を担持し、110℃で10時間乾燥し、大気中 800℃で3時間焼成して触媒担体粉末を調製した。各酸化物の組成は、重量比で Al₂O₃ : ZrO₂ : TiO₂ = 48 : 34 : 18である。

40

【0050】

（比較例1）

硝酸アルミニウムと、オキシ硝酸ジルコニル及び四塩化チタンを水中で攪拌混合し、混合水溶液を調製した。これにアンモニア水を添加して中和し、共沈法により沈殿物を得た。この沈殿物を溶液とともに2気圧下 120℃で2時間保持する熟成を行った。その後、沈殿物を 400℃で5時間仮焼した後大気中 800℃で5時間焼成し、湿式ボールミルにてメジ

50

ン径 D50 10 μm に粉碎して比較例の触媒担体粉末を調製した。各酸化物の組成は、重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2 : \text{TiO}_2 = 48 : 34 : 18$ である。

【0051】

<試験・評価>

実施例 1 及び比較例 1 の触媒担体粉末を FE-TEM 測定し、その FE-TEM 写真を図 1 ～図 3 に、元素分析結果を表 1 に示す。図中には元素分析点を番号で示している。

【0052】

【表 1】

	元素分析点	組成 (mol%)			TiO_2 の状態
		Ti	Zr	Al	
実施例 1	1	11.6	1.6	86.8	Al_2O_3 へ固溶
	2	11.5	1.8	86.8	Al_2O_3 へ固溶
	3	12.6	3.7	83.7	Al_2O_3 へ固溶
	4	20.6	6.2	73.3	Al_2O_3 へ固溶
	5	28.1	4.9	67.1	粒子
	6	41.0	2.4	56.6	粒子集合部
	7	54.7	3.8	41.5	粒子
比較例 1	8	3.8	2.5	93.8	Al_2O_3 へ微量固溶

【0053】

図 1 ～図 3 において、二次粒子（凝集粒子）中で輪郭のはっきりした一次粒子が $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ 固溶体であり、薄く輪郭のはっきりしない一次粒子が Al_2O_3 である。したがって実施例 1 及び比較例 1 の触媒担体は、 Al_2O_3 と $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ 固溶体がナノレベルで混合されていることがわかる。

【0054】

また薄く輪郭のはっきりしない一次粒子（ Al_2O_3 ）の部分に相当する、元素分析点 1 ～ 4（実施例 1）と元素分析点 8（比較例 1）の元素組成を比較すると、元素分析点 1 ～ 4 では Ti 元素が多いことがわかる。

【0055】

すなわち FE-TEM において、 TiO_2 粒子の存在が確認されなかったにも関わらず、Ti 量が多い Al_2O_3 部分である元素分析点 1 ～ 4 が存在していることが認められた。800℃で焼成しているから、 TiO_2 粒子が存在していれば粒成長していると考えられるので FE-TEM で確認できるはずであり、 TiO_2 粒子が FE-TEM で確認不可能な Å オーダーの超微粒子として存在しているとは考えられない。したがって元素分析点 1 ～ 4 では、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 固溶体が形成されていると判断される。

【0056】

すなわち元素分析点 1 ～ 4 及び元素分析点 8 では、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 固溶体が形成されていると考えられ、 TiO_2 の固溶量は実施例 1 の触媒担体の方が比較例 1 より約 4 倍多くなっている。

【0057】

さらに元素分析点 5 ～ 7 では組成中に Ti 元素が多く、実施例 1 の触媒担体では数 nm オーダーの TiO_2 粒子が存在していると認められる。なお比較例 1 の触媒担体では、 TiO_2 は $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ 固溶体と、 TiO_2 が僅かに固溶した $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 固溶体としてのみ存在し、 TiO_2 粒子の存在は認められなかった。

【0058】

なお X 線回折から、 $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ は結晶であり、 ZrO_2 の結晶相はテトラゴナル相であった。そして ZrO_2 のテトラゴナル相の (101) は、Cu K α 1 で測定した X 線回折図における 2θ が 30.22° （Powder Diffraction File No. 79-1768）であるが、実施例では 30.42° とピークが高角度側にシフトしていたことから、 TiO_2 が ZrO_2 のテトラゴナル相に固溶してい

10

20

30

40

50

ることが明らかとなった。

【0059】

以上の結果より、本実施例の触媒担体は図4に示す構造となっていると考えられる。すなわち $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 固溶体1と $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ 固溶体2とがナノレベルで混合され、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 固溶体1と $\text{ZrO}_2\text{—TiO}_2$ 固溶体2の表面には、少なくとも一部が Al_2O_3 及び ZrO_2 に固溶した TiO_2 粒子3が存在している。

【0060】

(実施例2)

実施例1で得られた触媒担体粉末に対し、ジニトロジアンミン白金水溶液を用いてPtを担持し、次いで硝酸ロジウム水溶液を用いてRhを担持した。触媒担体粉末 120 g に対して、Ptは 2 g、Rhは 0.1 g 担持された。貴金属担持後の焼成条件は、大気中、250℃で1時間とした。さらに酢酸バリウム水溶液を用いてBaを担持し、酢酸カリウム水溶液を用いてKを担持した。触媒担体粉末 120 g に対して、Baは 0.2モル、Kは 0.1モル担持された。 NO_x 吸蔵材担持後の焼成条件は、大気中、500℃で2時間とした。

【0061】

得られた触媒粉末を定法によりペレット化し、ペレット触媒を調製した。

【0062】

(比較例2)

比較例1で得られた触媒担体粉末を用い、実施例2と同様にしてペレット触媒を調製した。

【0063】

<試験・評価>

【0064】

【表2】

	C_3H_6 (%C)	CO (%)	CO_2 (%)	SO_2 (ppm)	H_2 (%)	NO (ppm)	O_2 (%)	H_2O (%)	N_2
リーン	—	—	—	400	—	—	6.63	3	残部
リッチ	0.344	5.6	11	—	1.87	50	—	3	残部

【0065】

実施例2及び比較例2のペレット触媒を評価装置に同量充填し、表2に示すリーンモデルガスを600℃で30分間流通させて SO_2 を付着させ、その後 N_2 ガス雰囲気下にて100℃まで降温させた。その後、表2に示すリッチモデルガスを流通させながら100℃から800℃まで15℃/分の速度で昇温し、その間に触媒から離脱する SO_x 量(出ガス中の SO_x 濃度)を連続的に測定した。結果を図5に示す。また500℃までと、550℃までに、比較例2の触媒から離脱する SO_x 量に対する実施例2の触媒から離脱する SO_x 量の比を算出し、結果を表3に示す。

【0066】

【表3】

	離脱 SO_x 量比	
	500℃まで	550℃まで
実施例2／比較例2	2.1	1.3

【0067】

図5及び表3より、実施例2の触媒は比較例2の触媒に比べて低温域から SO_x が脱離していることがわかり、これは多くの TiO_2 が固溶した $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ 固溶体と TiO_2 粒子の存在に起因しているものと考えられる。

【0068】

次に、実施例2及び比較例2のペレット触媒を評価装置に同量充填し、表2に示したリー

ンモデルガスを 600℃で30分間流通させてSO₂ を付着させた後、表 4 に示すリッチモデルガスを 600℃で 5 分間流通させ、硫黄被毒回復処理を行った。この回復処理を行った触媒に対し、表 4 に示したリーンモデルガスを流通させながら、200～ 600℃の各温度におけるNO_x 吸蔵量を測定した。測定は、リーンモデルガスを流通後、3 秒間リッチモデルガスを流通させ、再びリーンモデルガスに切り替えた際のNO_x 吸蔵量 (RSNO_x 吸蔵量) を測定した。結果を図 6 及び表 5 に示す。

【0069】

【表 4】

	C ₃ H ₆ (%C)	CO (%)	CO ₂ (%)	NO (ppm)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
リーン	0.06	0.0	11	400	—	7	5	残部
リッチ	0.32	6	11	400	1.6	—	5	残部

10

【0070】

【表 5】

	NO _x 吸蔵量 (μmol/0.5g-cat)				
	250℃	300℃	400℃	500℃	600℃
実施例 2	12.58	39.37	69.98	68.48	30.47
比較例 2	9.76	19.85	62.10	58.52	30.28

20

【0071】

図 6 及び表 5 から、実施例 2 の触媒は比較例 2 の触媒に比べてNO_x 吸蔵量が多いことがわかり、これは実施例 2 の触媒が硫黄被毒回復処理によってNO_x 吸蔵能の回復程度が比較例 2 の触媒に比べて高いことを示している。そして実施例 2 の触媒によれば、多くのTiO₂が固溶した Al₂O₃—TiO₂固溶体とTiO₂粒子とをもつ触媒担体を用いたことで、この格別な効果が発現されていることが明らかである。

【0072】

【発明の効果】

30

すなわち本発明の触媒担体を用いた本発明の触媒によれば、耐硫黄被毒性が向上するとともに、硫黄被毒した後に低温域から容易にSO_x が脱離するため高い回復能が発現される。したがって高いNO_x 吸蔵能を長期間維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 の触媒担体の粒子構造を示すFE-TEM写真である。

【図 2】実施例 1 の触媒担体の粒子構造を示すFE-TEM写真である。

【図 3】比較例 1 の触媒担体の粒子構造を示すFE-TEM写真である。

【図 4】実施例 1 の触媒担体を示す模式的な説明図である。

【図 5】温度と出ガス中のSO_x 濃度との関係を示すグラフである。

【図 6】温度とRSNO_x 吸蔵量との関係を示すグラフである。

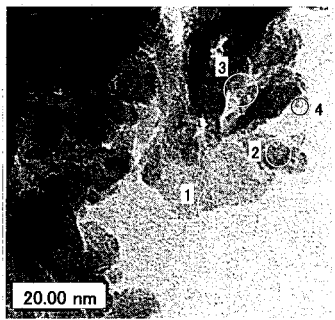
40

【符号の説明】

1 : Al₂O₃—TiO₂固溶体 2 : ZrO₂—TiO₂固溶体 3 : TiO₂粒子

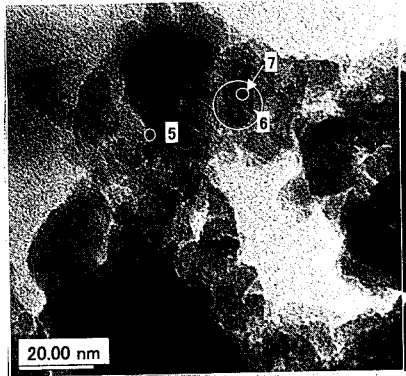
【図 1】

図面代用写真(カラー)



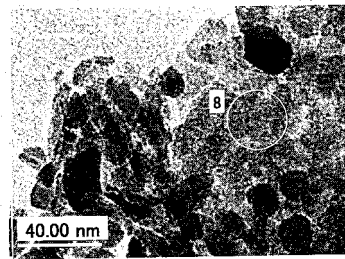
【図 2】

図面代用写真(カラー)

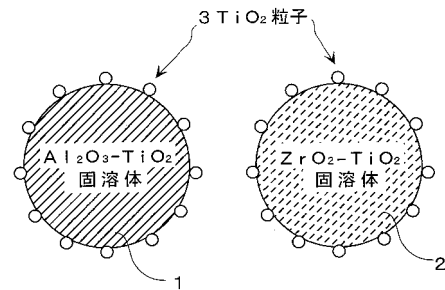


【図 3】

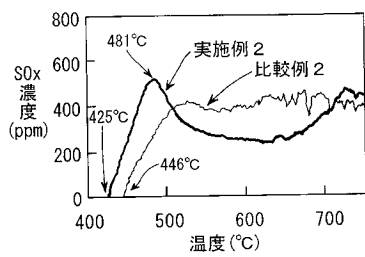
図面代用写真(カラー)



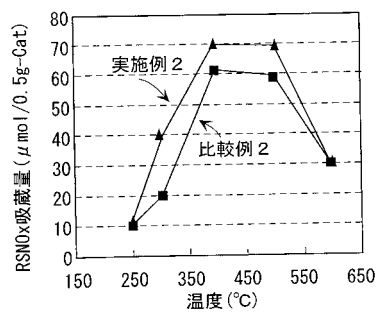
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	F 0 1 N	3/08	A
F 0 1 N	3/24	(2006.01)	F 0 1 N	3/10	A
F 0 1 N	3/28	(2006.01)	F 0 1 N	3/10	Z
			F 0 1 N	3/24	R
			F 0 1 N	3/28	3 0 1 C

(72)発明者 須田 明彦
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 国際公開第 0 2 / 0 6 6 1 5 5 (WO, A 1)
特開平 1 0 - 2 5 8 2 3 2 (J P, A)
特開 2 0 0 2 - 2 8 2 6 8 8 (J P, A)
特開平 1 0 - 1 7 4 8 6 8 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B01J 21/00-38/74
B01D 53/86、53/94