

(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2015-174023

(P2015-174023A)

(43) 公開日 平成27年10月5日(2015.10.5)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) | |
|--------------|--------------|------------------|------|-------|------|-------------|--|
| BO1J | 29/85 | (2006.01) | BO1J | 29/85 | ZABA | 3G091 | |
| BO1D | 53/94 | (2006.01) | BO1D | 53/36 | IO1Z | 4D048 | |
| FO1N | 3/08 | (2006.01) | FO1N | 3/08 | B | 4G169 | |
| FO1N | 3/28 | (2006.01) | FO1N | 3/28 | SO1C | | |

審査請求 有 請求項の数 3 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2014-51563 (P2014-51563)
 (22) 出願日 平成26年3月14日 (2014.3.14)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
 (74) 代理人 100144417
 弁理士 堂垣 泰雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

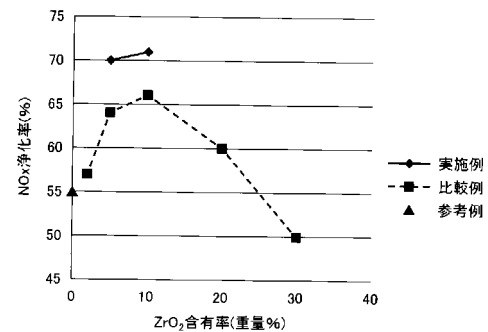
(57) 【要約】

【課題】 高温における改善されたNO_x 浄化率を有する排ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 結晶子径3.9 . 1 nm以下の酸化ジルコニウムが担持されている銅イオン交換型ゼオライトを有する、排ガス浄化用触媒を提供する。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶子径 39 . 1 nm 以下の酸化ジルコニウムが担持されている銅イオン交換型ゼオライトを有する、排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

前記銅イオン交換型ゼオライトに更に酸化アルミニウムが担持されている、請求項 1 に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項 3】

窒素酸化物を含む排ガスとアンモニアとを、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒に接触させて、窒素酸化物を還元することを含む、排ガス浄化方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素 (O_2) を含有している排ガス中において窒素酸化物 (NO_x) を選択的に還元する排ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

車両、例えば自動車の排ガスは、ガソリン等の燃料が燃焼することによって生じる水及び二酸化炭素と並んで、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x)、及び粒子状物質 (PM) 等を含有している。窒素酸化物は環境汚染、例えば大気汚染、光化学スモッグ、酸性雨等の原因となるため、自動車排出ガス規制等によって排出量が制限されている。

20

【0003】

排ガス中の窒素酸化物を低減する技術としては、排ガス浄化用触媒を用いて窒素酸化物とアンモニア等の還元剤とを反応させることによって、窒素酸化物 (NO_x) を窒素 (N_2) 及び水 (H_2O) へと還元する方法が知られている。

【0004】

排ガス浄化用触媒を用いて、酸素 (O_2) を含有している排ガス中において窒素酸化物 (NO_x) を選択的に窒素 (N_2) 及び水 (H_2O) へと還元する方法は、選択的接触還元法、すなわち SCR (Selective Catalytic Reduction) 法と呼ばれている。SCR 法に用いられる排ガス浄化用触媒は、選択還元触媒とも呼ばれている。

30

【0005】

このような排ガス浄化用触媒としては、例えば、銅 (Cu) 元素がイオン交換されているゼオライト、すなわち銅イオン交換型ゼオライトを有するものが知られている。

【0006】

例えば、特許文献 1 は、ディーゼルエンジンの排ガスに含まれる窒素酸化物の選択的な還元に関して、1 ~ 10 質量% の銅を含有しており、かつ均質なセリウム - ジルコニウム混合酸化物及び / 又は酸化セリウムが担持されているゼオライトを有する排ガス浄化用触媒を開示している。

40

【0007】

一般に、排ガス浄化用触媒は、多くの場合、基材、例えばハニカム、又はフィルター等にコーティングされ、排ガス流路上に設けられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献 1】特開 2011 - 121055 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

上記のような従来の酸化ジルコニウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する排ガス浄化用触媒は、高温、例えば500以上において活性が低下することがあった。また、酸化セリウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する従来の排ガス浄化用触媒を基材表面上にコーティングした後、焼成及び/又は使用する際に、この触媒が基材表面から剥離することがあった。

【0010】

本発明は、従来の酸化ジルコニウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する排ガス浄化用触媒と比較して、高温における改善されたNO_x浄化率を有する排ガス浄化用触媒を提供する。

【0011】

また、本発明は、酸化セリウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する従来の排ガス浄化用触媒と比較して、基材表面にコーティングしたときに低減された剥離率を有する排ガス浄化用触媒を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、例えば以下の実施形態によって上記課題を解決する。

1 結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムが担持されている銅イオン交換型ゼオライトを有する、排ガス浄化用触媒。

2 上記銅イオン交換型ゼオライトに更に酸化アルミニウムが担持されている、項目1に記載の排ガス浄化用触媒。

3 窒素酸化物を含む排ガスとアンモニアとを、項目1又は2のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒に接触させて、窒素酸化物を還元することを含む、排ガス浄化方法。

【発明の効果】

【0013】

本発明の排ガス浄化用触媒は、従来の酸化ジルコニウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する排ガス浄化用触媒と比較して、高温、例えば500以上において改善されたNO_x浄化率(%)を有する。

【0014】

更に、上記の項目2に記載の本発明の排ガス浄化用触媒は、酸化セリウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する従来の排ガス浄化用触媒と比較して、基材表面にコーティングしたときに基材表面からの触媒の剥離率(%)が低減されている。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、実施例1及び2、比較例1~5、並びに参考例1の排ガス浄化用触媒の、600におけるNO_x浄化率(%)を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明の排ガス浄化用触媒は、結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムが担持されている銅イオン交換型ゼオライトを有する。

【0017】

《酸化ジルコニウム》

酸化ジルコニウムの結晶子径の上限は39.1nm以下とすることができ、下限は0.1nm以上、例えば1nm以上、10nm以上、20nm以上、又は30nm以上とすることができる。

【0018】

上記のような結晶子径を有する酸化ジルコニウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する本発明の排ガス浄化用触媒は、特に高温、例えば500以上、550以上、又は600以上において、従来の酸化ジルコニウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する排ガス浄化用触媒と比較して改善されたNO_x還元率を有する。

【0019】

10

20

30

40

50

理論に限定されないが、酸化ジルコニウムの結晶子径を上記のような範囲にすることにより、銅イオン交換型ゼオライトの粒子上に酸化ジルコニウムを均質に分散担持することができるため、排ガス浄化用触媒のNO_x還元率の改善につながると考えられる。

【0020】

本発明において、酸化ジルコニウムの結晶子径は日本工業規格JIS H7805に従い、以下のように行うことができる。すなわち、試料にX線を照射して得られるX線回折(XRD: X-ray Diffraction)パターンを測定する。最も強い酸化ジルコニウムの回折ピーク、典型的には2 28.2°付近のピークから、回折線幅の拡がり(Δ2θ)と結晶子径との関係を表すScherrerの式を用いて、結晶子径(nm)を算出する。

10

【0021】

酸化ジルコニウムの含有量の上限は、ゼオライトの全質量を基準として25質量%以下、例えば20質量%以下、15質量%以下、又は10質量%以下とすることができる。下限は、ゼオライトの全質量を基準として0.1質量%以上、例えば1質量%以上、2質量%以上、3質量%以上、又は5質量%以上とすることができる。

【0022】

《他の金属酸化物》

銅イオン交換型ゼオライト上に、結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムに加えて、任意に他の金属酸化物、例えば、酸化セリウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化ランタン、酸化バナジウム等が更に担持されていてもよい。

20

【0023】

特に、銅イオン交換型ゼオライト上に、結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムに加えて、更に酸化アルミニウムが担持されている場合、本発明の排ガス浄化用触媒の剥離率は、酸化セリウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトを有する従来の排ガス浄化用触媒と比較して低減される。

【0024】

理論に限定されないが、酸化セリウムなどの金属酸化物と比較して熱膨張係数が小さい酸化ジルコニウムを使用していること、及び酸化ジルコニウムの結晶子径を39.1nm以下にしていることによって、コーティングと基材との密着性が改善し、剥離率の低減につながると考えられる。

30

【0025】

他の金属酸化物、例えば酸化アルミニウムの含有量の上限は、ゼオライトの全質量を基準として10質量%以下、例えば7質量%以下、又は5質量%以下とすることができる。下限は、ゼオライトの全質量を基準として0.1質量%以上、例えば1質量%以上、又は2質量%以上とすることができる。

【0026】

《銅イオン交換型ゼオライト》

ゼオライトは沸石とも呼ばれ、一般に、ケイ素、酸素、アルミ等の元素が網目状に結合した骨格構造を有するアルミノケイ酸塩である。ゼオライトは、骨格構造中の負電荷を補償するように、任意の元素の陽イオン、例えば水素イオン、アルカリ金属イオン、又はアルカリ土類金属イオンもまた含んでいる。

40

【0027】

本発明におけるゼオライトは、このようなゼオライト中に含まれる任意の陽イオンのうち少なくとも一部が銅イオンによって交換されている銅イオン交換型ゼオライトである。

【0028】

銅イオン交換型ゼオライトの骨格構造は特に限定されず、例えばチャバザイト型、A型、Y型、型、フェリエライト型等が挙げられる。

【0029】

チャバザイト型ゼオライトは、一般に酸素8員環を含む3次元細孔構造を有するゼオライトであり、国際ゼオライト学会(International Zeolite As

50

s o c i a t i o n) において、構造コードCHAとして分類されているゼオライトである。チャバザイト型ゼオライトとしては、例えばSAPO-34、SSZ-13が挙げられる。

【0030】

ゼオライトに含まれる銅の含有量の上限は、ゼオライトの全質量を基準として10質量%以下、例えば5質量%以下、又は3質量%以下とすることができ、下限は、0.1質量%以上、例えば1質量%以上、又は2質量%以上とすることができる。

【0031】

《製造方法》

本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、結晶子径が39.1nm以下の酸化ジルコニウムを銅イオン交換型ゼオライト上に担持することができれば任意の方法を使用することができる。

10

【0032】

そのような方法では、例えば、まずアンモニア水などのアルカリ源を含む溶液と、ジルコニウムイオンを含む溶液、例えば硝酸ジルコニウムを含む溶液とをすばやく混合することによって結晶子径39.1nm以下のジルコニウムを含む分散溶液を得る。

【0033】

上記の混合では、例えば、ジルコニウムイオンを含む溶液を、アンモニア水などのアルカリ源を含む溶液へと速い添加速度で添加し、それによって、ジルコニウムの核を多く生成し結晶の成長を抑えて、結晶子径39.1nm以下のジルコニウムを得ることができる。添加の順序は任意であり、アンモニア水などのアルカリ源を含む溶液を、ジルコニウムイオンを含む溶液へと添加してもよい。

20

【0034】

添加速度は、用いる反応の規模等により異なるが、例えば約100mL~1L程度のラボスケールにおける製造の場合、例えば350mL/分以上、例えば400mL/分以上、450mL/分以上、又は500mL/分以上とすることができる。

【0035】

得られた分散溶液に銅イオン交換型ゼオライトを入れて攪拌し、乾燥及び焼成することにより、結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムが担持されている銅イオン交換型ゼオライトを製造することができる。

30

【0036】

他の方法では、例えば、一次粒子径39.1nm以下、すなわち結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムと、他の任意の金属酸化物粒子とを含む分散溶液中に銅イオン交換型ゼオライトを入れて攪拌して含浸させる。含浸させた銅イオン交換型ゼオライトを乾燥及び焼成することによって、結晶子径39.1nm以下の酸化ジルコニウムが担持されている銅イオン交換型ゼオライトを製造することができる。

【0037】

上記の乾燥及び焼成は、含浸させた銅イオン交換型ゼオライトを基材上にコーティングした後に行ってもよい。

【0038】

酸化ジルコニウムが担持された銅イオン交換型ゼオライトは、それ自体本発明の排ガス浄化用触媒として用いることができ、任意にバインダーなどの他の添加物を含んでもよい。

40

【実施例】

【0039】

《実施例1》

硝酸ジルコニウムを含むイオン交換水を、アンモニア水を含むイオン交換水へと、すばやく攪拌しながら滴下ポートを用いて添加速度500mL/分で添加して、ジルコニウムの微細な結晶を含むpH7~8の分散溶液を作製した。硝酸ジルコニウムの量は、最終的に酸化ジルコニウムの含有量がゼオライトの全質量を基準として5質量%となるように調

50

整した。

【0040】

得られた分散溶液に、銅3.0質量%でイオン交換したSAPO-34ゼオライトを入れて攪拌し、加熱して水分を除去し、微細なジルコニウムが分散担持されたSAPO-34ゼオライトを得た。

【0041】

得られたSAPO-34ゼオライトを120に加熱して乾燥し、乾燥後の固体を乳鉢で粉砕した。得られた粉末を酸素存在下500で2時間焼成し、1トンの圧力で圧粉成形し、粉砕することにより、粒径1.0~1.7mmのペレット状の実施例1の排ガス浄化用触媒を作製した。

10

【0042】

《実施例2及び比較例1~5》

添加速度及び酸化ジルコニウムの含有量を表1のように変化させて、実施例1と同様の方法で、実施例2及び比較例1~5の排ガス浄化用触媒を作製した。

【0043】

《参考例1》

銅3.0質量%でイオン交換したSAPO-34ゼオライトを、酸素存在下500で2時間焼成し、1トンの圧力で圧粉成形し、得られた固体を粉砕することにより、参考例1の排ガス浄化用触媒を作製した。

【0044】

《結晶子径》

実施例2、比較例1~5、並びに参考例1の試料についてX線回折ピークを測定し、28.2°の最も強い酸化ジルコニウムの回折ピークから、酸化ジルコニウムの結晶子径を測定した。結果を表1に示す。なお、実施例1は、実施例2と添加速度が同じであり、実施例2の酸化ジルコニウム分散溶液よりも濃度が低いことから、実施例1における酸化ジルコニウムの結晶子径は、実施例2における酸化ジルコニウムの結晶子径より小さいことが予想される。

20

【0045】

《NO_x浄化率》

実施例1及び2、比較例1~5、並びに参考例1の排ガス浄化用触媒について、以下のようにNO_x浄化率を測定した。すなわち、一酸化窒素500ppm、アンモニア500ppm、酸素10%、水5%、及び残部が窒素である組成を有する流入ガスを、温度600及び流速15L/分で、3gのペレットに接触させて選択的接触還元反応を行った。流入ガス中の一酸化窒素(ppm)及び排出ガス中の一酸化窒素(ppm)を測定し、その減少率をNO_x浄化率(%)とした。結果を表1に示す。

30

【0046】

【表 1】

| | 添加速度 (mL/分) | ZrO ₂ 含有量 (質量%) | 結晶子径 (nm) | 600°CでのNO _x 浄化率 (%) |
|-------|----------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| 実施例 1 | 500 | 5 | — | 70 |
| 実施例 2 | 500 | 10 | 39.1 | 71 |
| 比較例 1 | 100 | 2 | >100 | 57 |
| 比較例 2 | 100 | 5 | >100 | 64 |
| 比較例 3 | 100 | 10 | >100 | 66 |
| 比較例 4 | 100 | 20 | >100 | 60 |
| 比較例 5 | 100 | 30 | >100 | 50 |
| 参考例 1 | — | 0 | >100 | 55 |

【0047】

実施例 1 及び 2 の排ガス浄化用触媒は、比較例 1 ~ 5 の排ガス浄化用触媒よりも、600 °C において高い NO_x 還元率を有した。

【0048】

《参考例 2 ~ 5、及び比較例 6 ~ 8》

参考例 2 ~ 5、及び比較例 6 ~ 8 では、基材としてのハニカム上に排ガス浄化用触媒をコーティングし、触媒の剥離率 (%) を調査した。

【0049】

(1) 市販の酸化アルミニウムの分散溶液、(2) 市販の公称一次粒子径 40 nm 酸化ジルコニウムの分散溶液、及び(3) 市販の公称一次粒子径 20 nm の酸化セリウムの分散溶液の少なくとも一つを、イオン交換水と混合して分散溶液とした。ここで、分散溶液(1)、(2)、及び(3)の量は、金属酸化物の含有量(質量%)がゼオライトの全質量を基準として最終的に下表 2 に記載する量となるようにそれぞれ調整した。なお、公称一次粒子径 40 nm の酸化ジルコニウムとは、すなわち結晶子径 40 nm 以下の酸化ジルコニウムである。

【0050】

混合した分散溶液に、銅 3.0 質量%でイオン交換した SAPO-34 ゼオライトを入れて攪拌及びミリングし、この分散溶液を、直径 30 mm、高さ 50 mm、セル数 400 のハニカム基材上にコーティングした。ここで、ハニカム基材はコーティング前に 250 °C で 1 時間乾燥させたものを用いた。剥離率の測定のため、乾燥後のハニカム基材の質量 W₀ (g) を記録しておいた。

【0051】

コーティングしたハニカム基材を 110 °C で乾燥させ、500 °C で 2 時間焼成することによって、ハニカム基材上にコーティングされた参考例 2 ~ 5、及び比較例 6 ~ 8 の排ガス浄化用触媒を作製した。

【0052】

《剥離率》

得られたハニカム基材のそれぞれを、250 °C で 1 時間乾燥させ、乾燥後の質量 W₁ (g) を測定した。ハニカム基材を室温まで冷却した後、蒸留水中で 10 分間超音波に曝した。ハニカム基材を自然乾燥させ、更に 250 °C で 1 時間乾燥させて、乾燥後のハニカム基材の質量 W₂ (g) を測定した。

【0053】

超音波に曝す前のコーティングの重量 (g) に対する超音波に曝した後のコーティングの重量 (g) の割合 (%)、すなわち $\{(W_1 - W_2) / (W_1 - W_0)\} \times 100$ を触

10

20

30

40

50

媒の剥離率(%)とした。結果を表2に示す。

【0054】

【表2】

| | 金属酸化物含有量(質量%) | | | 剥離率(%) |
|------|--------------------------------|------------------|------------------|--------|
| | Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ | CeO ₂ | |
| 参考例2 | 0 | 7 | 0 | 3.52 |
| 参考例3 | 3 | 5 | 0 | 0.69 |
| 参考例4 | 5 | 2 | 0 | 0.80 |
| 比較例6 | 0 | 0 | 7 | 4.62 |
| 比較例7 | 3 | 0 | 5 | 2.25 |
| 比較例8 | 5 | 0 | 2 | 1.96 |
| 参考例5 | 7 | 0 | 0 | 1.54 |

10

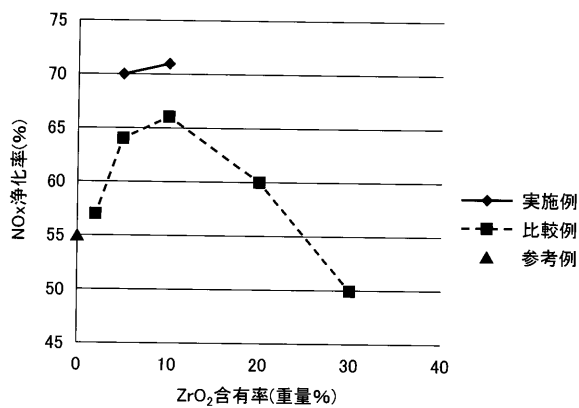
【0055】

参考例2~4は、対応する比較例6~8と比較して剥離率が改善された。また、参考例3及び4は、酸化アルミニウムのみを使用した参考例5よりも剥離率が低く、結晶子径が小さい酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムとの併用が触媒の剥離率の低減に効果的であることを示唆している。

20

【図1】

図1



フロントページの続き

(72)発明者 諸星 圭

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 宮崎 達也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 3G091 AB04 BA01 BA14 GB09X GB10W

4D048 AA06 AB02 AC04 BA03Y BA08X BA11X BA35X BA41X BB02 BB20

4G169 AA03 BA01A BA01B BA05A BA05B BA07A BA07B BC31A BC31B CA02

CA03 CA08 CA13 DA05 EA18 EB18X EB18Y ZA41B