

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3897483号  
(P3897483)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成19年1月5日(2007.1.5)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1J 23/58 (2006.01)</b>	BO1J 23/58 ZABA
<b>BO1J 37/04 (2006.01)</b>	BO1J 37/04 IO2
<b>BO1J 37/08 (2006.01)</b>	BO1J 37/08
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 IO4A

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平11-163859	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成11年6月10日(1999.6.10)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2000-342967(P2000-342967A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成12年12月12日(2000.12.12)	(73) 特許権者	000003609
審査請求日	平成14年4月5日(2002.4.5)		株式会社豊田中央研究所
(31) 優先権主張番号	特願平11-92681		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(32) 優先日	平成11年3月31日(1999.3.31)	(74) 代理人	100081776
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	平田 裕人
			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	蜂須賀 一郎
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒とその製造方法及び排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のチタニア粒子と多孔質酸化物との混合物からなる担体と、該担体に担持された貴金属と、該担体に担持されたアルカリ金属、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種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素と、よりなる排ガス浄化用触媒であって、該混合物からなる該担体は熱安定化されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記超微粒子状のチタニア粒子の平均粒子径は20nm以下である請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

繊維状で超微粒子状のチタニアと繊維状の多孔質酸化物との混合物からなる担体と、該担体に担持された貴金属と、該担体に担持されたアルカリ金属、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種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項4】

前記繊維状で超微粒子状のチタニアは、直径5nm以下かつ長さ30nm以下である請求項3に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】

平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のTiO<sub>2</sub>と、多孔質酸化物と、を混合して熱処理を行

い熱安定化混合物とする熱処理工程と、

該熱安定化混合物にアルカリ金属、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種の $\text{NO}_x$  吸蔵元素と貴金属を担持する担持工程と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項6】

前記熱処理工程における熱処理温度は 300～1100 である請求項5に記載の排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項7】

請求項1～4に記載のいずれかの排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が18以上で運転され間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させ、該排ガス中に含まれる $\text{NO}_x$  を燃料リーン雰囲気で該 $\text{NO}_x$  吸蔵元素に吸蔵し、燃料ストイキ～リッチ雰囲気で該 $\text{NO}_x$  吸蔵元素から放出された $\text{NO}_x$  を還元す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】

本発明は排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排ガス中の、 $\text{NO}_x$  を効率よく浄化できる排ガス浄化用触媒と、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】

リーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキ～リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として $\text{NO}_x$  を還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、リーン雰囲気では $\text{NO}_x$  を吸蔵し、吸蔵された $\text{NO}_x$  をストイキ～リッチ雰囲気で放出する $\text{NO}_x$  吸蔵元素を用いた $\text{NO}_x$  吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【0003】

例えば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtを $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平6-31139号公報には、Kなどのアルカリ金属とPtを $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtを $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

【0004】

この $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比をリーン側からパルス状にストイキ～リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からパルス状にストイキ～リッチ雰囲気となる。したがって、リーン側では $\text{NO}_x$  が $\text{NO}_x$  吸蔵元素に吸蔵され、それがストイキ又はリッチ側で放出されてHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても $\text{NO}_x$  を効率良く浄化することができる。また排ガス中のHC及びCOは、貴金属により酸化されるとともに $\text{NO}_x$  の還元にも消費されるので、HC及びCOも効率よく浄化される。

【0005】

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 $\text{SO}_2$  が含まれ、それがリーン雰囲気の排ガス中で貴金属により酸化されて $\text{SO}_3$  となる。そしてそれがやはり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 $\text{NO}_x$  吸蔵元素と反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより $\text{NO}_x$  吸蔵元素が被毒劣化することが明らかとなった。また、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体は $\text{SO}_x$  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る。

【0006】

そして、このように $\text{NO}_x$  吸蔵元素が亜硫酸塩や硫酸塩となって被毒劣化すると、もはや $\text{NO}_x$  を吸蔵することができなくなり、その結果上記触媒では、耐久試験後(以下、耐久後と

10

20

30

40

50

いう)のNO<sub>x</sub>の浄化性能が低下するという不具合があった。

【0007】

また、TiO<sub>2</sub>担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、SO<sub>x</sub>はTiO<sub>2</sub>には吸着されずそのまま下流に流れ、貴金属と直接接触したSO<sub>x</sub>のみが酸化されるだけであるので被毒の程度は少ないことが明らかとなった。ところがTiO<sub>2</sub>担体では、浄化活性が初期段階から低いという不具合がある。

【0008】

そこで本願出願人は、特開平8-099034号公報において、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりなる複合担体を用いることを提案している。このようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とを混合あるいは複合酸化物とした複合担体を用いることで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の長所により初期のNO<sub>x</sub>浄化率が高くなる。またTiO<sub>2</sub>は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に比べてSO<sub>x</sub>を吸着しにくく、かつTiO<sub>2</sub>に吸着されたSO<sub>x</sub>はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に吸着された場合に比べて低温で脱離しやすいので、NO<sub>x</sub>吸蔵元素とSO<sub>x</sub>との接触確率が低くなる。したがって上記複合担体を用いると、初期段階から高いNO<sub>x</sub>浄化率が確保され、硫黄被毒が抑制されるため耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率が向上する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記特開平8-099034号公報に開示されているようにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>とを混合した担体を用いた排ガス浄化用触媒では、TiO<sub>2</sub>の耐熱性の低さから、高温での耐久試験を行うと熱劣化により浄化性能が低下するという不具合があった。

【0010】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、担体にTiO<sub>2</sub>を含む排ガス浄化用触媒の耐熱性を向上させ、耐久性を一層向上させることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、粒径が50nm未満の超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子と多孔質酸化物との混合物からなる担体と、担体に担持された貴金属と、担体に担持されたアルカリ金属、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種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素と、よりなる排ガス浄化用触媒であって、混合物からなる担体は熱安定化されていることにある。

【0012】

上記した排ガス浄化用触媒をさらに改良するもう一つの発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、繊維状で超微粒子状のTiO<sub>2</sub>と繊維状の多孔質酸化物との混合物からなる担体と、担体に担持された貴金属と、担体に担持されたアルカリ金属、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種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素と、よりなることにある。

【0013】

また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、平均粒子径が50nm未満の超微粒子状のTiO<sub>2</sub>と、多孔質酸化物と、を混合して熱処理を行い熱安定化混合物とする熱処理工程と、熱安定化混合物にアルカリ金属、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種のNO<sub>x</sub>吸蔵元素と貴金属を担持する担持工程と、よりなることにある。

【0014】

そして本発明の排ガス浄化方法の特徴は、上記した排ガス浄化用触媒を、空燃比(A/F)が18以上で運転され間欠的に燃料ストイキ~リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させ、排ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>を燃料リーン雰囲気でのNO<sub>x</sub>吸蔵元素に吸蔵し、燃料ストイキ~リッチ雰囲気でのNO<sub>x</sub>吸蔵元素から放出されたNO<sub>x</sub>を還元することにある。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒では、超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子と多孔質酸化物との混合物からなる担体が熱安定化されている。したがって高温の耐久試験を行っても、TiO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>吸蔵元素との反応が抑制される。またTiO<sub>2</sub>粒子の粒成長が防止されているため、TiO<sub>2</sub>上に担持さ

10

20

30

40

50

れている貴金属の粒成長が抑制される。これらの作用により、耐久後にも高いNO<sub>x</sub> 浄化能を示すと考えられる。

【0016】

そして本発明の排ガス浄化用触媒では、担体中に超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子とそれ以外の多孔質酸化物を含んでいる。このような構成の担体とすることにより、担持されているNO<sub>x</sub> 吸蔵元素の硫黄被毒を効果的に抑制することができ、耐久後にも高いNO<sub>x</sub> 浄化能が発現される。このようになる理由は明らかではないが、超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子を用いることにより他の多孔質酸化物との界面がきわめて多くなり、界面において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> など他の多孔質酸化物にSO<sub>x</sub> が吸着しにくいいため、界面に存在するNO<sub>x</sub> 吸蔵材の硫黄被毒が防止されるから、と考えられる。

10

【0017】

超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子の粒径は、50nm未満であることが必要であり、20nm以下であることがさらに望ましい。粒径が50nm以上になると、NO<sub>x</sub> 吸蔵元素が硫黄被毒されやすくなり、耐久後のNO<sub>x</sub> 浄化能が低下するようになる。

【0018】

超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子以外の多孔質酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などを用いることができ、中でも活性が高く耐熱性に優れた -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が特に望ましい。この多孔質酸化物の粒径は特に制限されない。

【0019】

超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子と多孔質酸化物との混合比率は、浄化性能と耐硫黄被毒性とのバランスをとりながら、多孔質酸化物の種類に応じて適宜設計することができる。例えば他の多孔質酸化物が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合には、モル比で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub> = 4 / 1 ~ 1 / 3 の範囲とすることが望ましい。この範囲とすることで浄化性能と耐硫黄被毒性を両立させることができる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がこれより少ないと浄化性能が低く貴金属のシタリングが生じやすくなり、TiO<sub>2</sub> がこれより少ないと耐硫黄被毒性が低下する。

20

【0020】

また担体には、CeO<sub>2</sub>を含むことが好ましい。CeO<sub>2</sub>の酸素吸蔵放出能により、浄化性能が一層向上する。またZrO<sub>2</sub>で安定化されたCeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> (セリア - ジルコニア複合酸化物)を用いれば、その耐久性が一層向上する。

【0021】

貴金属としては、Pt, Rh, Pd, IrあるいはRuの1種又は複数種を用いることができる。その担持量は、担体体積1リットル当たり、Pt及びPdの場合は0.1~20gが好ましく、0.5~10gが特に好ましい。またRhの場合は0.01~10gが好ましく、0.05~5gが特に好ましい。

30

【0022】

またNO<sub>x</sub> 吸蔵材としては、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一種を用いることができる。中でもアルカリ度が高くNO<sub>x</sub> 吸蔵能の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のが好ましい。

【0023】

アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが例示される。アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムなどが例示される。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ジスプロシウム、イッテルビウムなどが例示される。

40

【0024】

NO<sub>x</sub> 吸蔵材の担持量は、担体体積1リットルに対して0.05~1.0モルの範囲が望ましい。担持量が0.05モルより少ないとNO<sub>x</sub> 吸蔵能力が小さくNO<sub>x</sub> 浄化性能が低下し、1.0モルを超えて含有しても効果が飽和し他の成分量の低下による不具合が生じる。

【0025】

さて、超微粒子状のTiO<sub>2</sub>粒子と多孔質酸化物との混合物を熱安定化するには、両者を混合

50

して熱処理することにより行うことができる。例えば多孔質酸化物が  $-Al_2O_3$  の場合には、400 以上で熱処理することにより熱安定化することができる。温度が高いほど短時間の処理でよく、400 であれば50時間程度、800 であれば10時間程度の熱処理で十分である。ただし、熱処理温度が1050 程度で  $-Al_2O_3$  が生成し、1250 程度で  $-Al_2O_3$  が生成するので、1000 以下とすることが望ましい。 $Al_2O_3$  以外の多孔質酸化物を用いる場合を加味すると、熱処理温度は 300~1100 の範囲が好ましい。この熱処理により、熱安定化された混合粉末（以下、熱安定化混合物という）が得られる。

【0026】

なお熱処理温度は、排ガス浄化用触媒として使用時に作用する最高温度以上とすることが望ましい。触媒に熱処理温度より高温が作用すると、 $TiO_2$  と  $NO_x$  吸蔵元素との反応や  $TiO_2$  粒子の粒成長などが生じる場合があり、耐熱性が低下する場合がある。

10

【0027】

また超微粒子状の  $TiO_2$  粒子の一部又は全部に、超微粒子状の 水酸化チタン 粒子を用いて熱処理を行ってもよい。熱処理により超微粒子状の 水酸化チタン 粒子は超微粒子状の  $TiO_2$  粒子となるので、超微粒子状の  $TiO_2$  粒子を用いた場合と同様の熱安定化混合物を形成することができる。

【0028】

得られた熱安定化混合物には、 $NO_x$  吸蔵元素と貴金属が担持される。粉末状の熱安定化混合物に  $NO_x$  吸蔵元素と貴金属を担持し、それをペレット状に成形してペレット触媒としてもよいし、スラリー化した後にコーゼライト製などのハニカム基材にコート層を形成してモノリス触媒とすることもできる。また、粉末状の熱安定化混合物からペレットやコート層を形成し、その後  $NO_x$  吸蔵元素と貴金属を担持してもよい。また担持方法としては、吸着担持法、含浸担持法など公知の担持法を用いることができる。

20

【0029】

ところで、多孔質酸化物として代表的に用いられる  $-Al_2O_3$  の一次粒子は繊維状である。一方、超微粒子状の  $TiO_2$  粒子の一次粒子形状は球状あるいは回転楕円体状である。そのため、上記した超微粒子状の  $TiO_2$  粒子と例えば  $-Al_2O_3$  との混合物からなる担体を用いた触媒では、 $TiO_2$  粒子と  $-Al_2O_3$  粒子とを一次粒子レベルで均一に混合することが困難となり、図2に示すように  $-Al_2O_3$  粒子1の一次粒子が絡み合っている二次粒子上に  $TiO_2$  粒子2が乗っている状態となりやすい。したがって高温耐久試験を行うと、図2に示すように  $TiO_2$  粒子2が粒成長する場合がある。

30

【0030】

そこで、繊維状で超微粒子状の  $TiO_2$  と繊維状の多孔質酸化物との混合物からなる担体を用いることが望ましい。これにより、図1に示すように、 $TiO_2$  粒子2と例えば  $-Al_2O_3$  粒子1とを一次粒子レベルで均一に混合することが可能となり、 $TiO_2$  粒子2どうしの接触が  $-Al_2O_3$  粒子1によって抑制されるため、高温耐久試験時の  $TiO_2$  粒子2の粒成長を抑制することができ、耐久性が一層向上する。

【0031】

また繊維状で超微粒子状の  $TiO_2$  粒子2と繊維状の  $-Al_2O_3$  粒子1などの多孔質酸化物粒子とが絡み合っているため、 $TiO_2$  と多孔質酸化物との界面がきわめて多くなり、界面において  $-Al_2O_3$  など他の多孔質酸化物に  $SO_x$  が吸着しにくくなるため、界面に存在する  $NO_x$  吸蔵材の硫黄被毒が防止される。

40

【0032】

繊維状で超微粒子状の  $TiO_2$  粒子は、直径5 nm以下かつ長さ30nm以下であることが望ましい。直径が5 nmを超えたり長さが30nmを超えると、繊維状の多孔質酸化物との均一な混合が困難となり、高温耐久試験時に  $TiO_2$  粒子が粒成長しやすくなるとともに、界面の減少により硫黄被毒防止効果が低くなる。また多結晶型の繊維状粒子を用いてもよいし、単結晶であるウイスカを用いることもできる。

【0033】

繊維状の多孔質酸化物としては、 $-Al_2O_3$ 、繊維状  $ZrO_2$ 、繊維状  $SiO_2$  などが例示される。

50

多結晶型の繊維状粒子を用いてもよいし、単結晶であるウイスカを用いることもできる。

【0034】

繊維状で超微粒子状の $TiO_2$ と多孔質酸化物との混合比率は、浄化性能と耐硫黄被毒性とのバランスをとりながら、上記と同様に多孔質酸化物の種類に応じて適宜設計することができる。例えば他の多孔質酸化物が $Al_2O_3$ の場合には、モル比で $Al_2O_3 / TiO_2 = 4 / 1 \sim 1 / 3$ の範囲とすることが望ましい。また担持される $NO_x$ 吸蔵元素及び貴金属の種類及び担持量は、先に例示したもと同様とすることができる。

【0035】

なお繊維状で超微粒子状の $TiO_2$ と繊維状の多孔質酸化物との混合物からなる担体を用いた触媒は、そのまま用いても十分な高温耐久性を示すが、上記したように熱安定化して用い

10

【0036】

そして本発明の排ガス浄化方法では、上記した本発明の排ガス浄化用触媒を用い、空燃比(A/F)が18以上で運転され間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされるリーンバーンエンジンからの排ガスと接触させる。すると燃料リーン雰囲気では、排ガス中に含まれるNOが触媒上で酸化されて $NO_x$ となり、それが $NO_x$ 吸蔵材に吸蔵される。そして間欠的に燃料ストイキ～リッチ雰囲気とされると、 $NO_x$ 吸蔵材から $NO_x$ が放出され、それが触媒上で排ガス中のHCやCOと反応して還元される。

【0037】

このとき、 $TiO_2$ と他の多孔質酸化物との界面においては、他の多孔質酸化物表面への $SO_x$ の吸着が抑制されており、かつ $TiO_2$ は微粒子状であるため界面がきわめて多い。したがって他の多孔質酸化物表面への $SO_x$ の吸着をきわめて抑制することができ、吸着した $SO_x$ による $NO_x$ 吸蔵材の硫黄被毒を効果的に抑制することができる。さらに $TiO_2$ と多孔質酸化物の混合物からなる担体が熱安定化されていれば、高温が作用しても $NO_x$ 吸蔵元素との反応が抑制されるとともに粒成長が抑制される。これらの作用により耐久性が著しく向上し、高い $NO_x$ 浄化能を長期間維持することができる。

20

【0038】

【実施例】

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。

【0039】

(実施例1)

平均粒子径が20nmの超微粒子 $TiO_2$ 粉末と、粒径300～400nmの $-Al_2O_3$ 粉末を、重量比で1対1となるように混合し、ボールミルにて24時間ミリングして十分に混合した。この混合粉末を空気中にて800で10時間焼成し、熱安定化した。

30

【0040】

この熱安定化された混合粉末40gを200gの水に分散させ、酢酸バリウム17.03gを加えてよく攪拌して溶解させた後、濃縮・乾固し、550で2時間焼成した。

【0041】

次に、炭酸水素アンモニウム( $NH_4HCO_3$ )4.3gを300gの水に溶解した溶液中に、上記で得られた酢酸Ba担持粉末全量を混合し、15分間攪拌した後吸引濾過・乾燥して炭酸Ba担持粉末とした。この炭酸Ba担持粉末全量を300gの水に分散させ、そこへ所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体水溶液の所定量(Ptとして $3.42 \times 10^{-3}$ モル)を混合して30分間攪拌し、濾過後110で2時間乾燥し、450で2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、混合粉末1g当たり $8.54 \times 10^{-5}$ モルであり、Baの担持量は混合粉末1g当たり $1.67 \times 10^{-3}$ モルである。

40

【0042】

得られた触媒粉末は、定法により粒子径1～3mmのペレット触媒とされ、後述の試験に使用した。

【0043】

(参考例1)

50

平均粒子径が20nmの超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末の代わりに平均粒子径が20nmの超微粒子水酸化チタン粉末を同量用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考例1のペレット触媒を調製した。

【0044】

(比較例1)

混合粉末を空気中にて800で10時間焼成する熱安定化工程を省略したこと以外は実施例1と同様にして、比較例1のペレット触媒を調製した。

【0045】

(比較例2)

平均粒子径が20nmの超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末の代わりに平均粒子径が50nmの超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末を同量用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例2のペレット触媒を調製した。 10

【0046】

(比較例3)

平均粒子径が20nmの超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末を空気中にて800で10時間焼成し、それを粒径300~400nmの-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と重量比で1対1となるように混合し、ボールミルにて24時間ミリングして十分に混合した。

【0047】

この混合粉末を用い、さらなる熱処理を行うことなく、実施例1と同様にしてBa及びPtを担持し同様にペレット化して、比較例3のペレット触媒を調製した。

【0048】

(比較例4)

平均粒子径が20nmの超微粒子水酸化チタン粉末を空気中にて800で10時間焼成し、それを粒径300~400nmの-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末と重量比で1対1となるように混合し、ボールミルにて24時間ミリングして十分に混合した。

【0049】

この混合粉末を用い、さらなる熱処理を行うことなく、実施例1と同様にしてBa及びPtを担持し同様にペレット化して、比較例4のペレット触媒を調製した。

【0050】

<試験1・評価>

実施例と参考例及び比較例の各ペレット触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表1 30  
に示す組成のモデル排ガスを、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で導入した。触媒床温度250~450の範囲で、リッチガス定常状態からリーンガス定常状態にガスを切換えて排出ガスのNO<sub>x</sub>濃度が定常になるまでに、それぞれの触媒が吸蔵したNO<sub>x</sub>量(NO<sub>x</sub>飽和吸蔵量)を測定した。またリーンガス定常状態から10秒間リッチガスをスパイク状(パルス状)に導入し、再びリーンガスに切換えた後のNO<sub>x</sub>吸蔵量(リッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量)を測定した。結果をそれぞれ図3及び図4に示す。

【0051】

【表1】

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーンガス	0	0	600	800	0	11.0	7	3	残部
リッチガス	0.15	6000	330	100	0	11.0	0	3	残部

10

## 【0052】

また実施例と参考例及び比較例の各ペレット触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表2に示す組成のモデル排ガスを触媒床温度600、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で、リーンガス55秒-リッチガス5秒の周期で繰り返し4時間導入し、それぞれ硫黄被毒耐久試験を行った。そして硫黄被毒耐久試験後のそれぞれの触媒について、上記と同様にしてNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量とリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量を測定し、結果を図5及び図6に示す。

## 【0053】

20

## 【表2】

	H <sub>2</sub> %	CO ppm	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ppm	NO ppm	SO <sub>2</sub> ppm	CO <sub>2</sub> %	O <sub>2</sub> %	H <sub>2</sub> O %	N <sub>2</sub>
リーンガス	0	0	930	800	300	7.3	10.5	3	残部
リッチガス	0.89	36000	330	0	300	11.3	0	3	残部

30

## 【0054】

また、実施例と参考例及び比較例の各ペレット触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、表2に示す組成からSO<sub>2</sub>を除いた組成のモデル排ガスを触媒床温度800、ガス空間速度100,000h<sup>-1</sup>の条件で、リーンガス2分-リッチガス2分の周期で繰り返し4時間導入し、それぞれ高温耐久試験を行った。そして高温耐久試験後のそれぞれの触媒について、上記と同様にしてNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量とリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量を測定し、結果を図7及び図8に示す。

40

## 【0055】

以上の試験結果を、まとめて表3に示す。なお表3において、○は性能が高いことを示し、×は性能が低いことを示す。

## 【0056】

## 【表3】

	混合したTiO <sub>2</sub> 種	混合粉末の 熱安定化	硫黄被毒 耐久後	高温 耐久後
実施例 1	平均粒子径20nmのTiO <sub>2</sub>	有り	○	○
参考例 1	平均粒子径20nmの水酸化チタン	有り	○	○
比較例 1	平均粒子径20nmのTiO <sub>2</sub>	無し	○	×
比較例 2	平均粒子径50nmのTiO <sub>2</sub>	無し	×	×
比較例 3	TiO <sub>2</sub> のみ焼成	無し	×	○
比較例 4	水酸化チタンのみ焼成	無し	×	×

10

## 【 0 0 5 7 】

図 3 ~ 8 より、初期のNO<sub>x</sub> 吸蔵量は実施例及び参考例と比較例の間に大きな差はないが、硫黄被毒耐久後及び高温耐久後のNO<sub>x</sub> 吸蔵量は実施例及び参考例の触媒が格段に向上していることがわかる。

## 【 0 0 5 8 】

また図 5 ~ 8 及び表 3 から、比較例 1 の触媒は耐硫黄被毒性は良好であるが高温耐久性が低いこと、逆に比較例 3 の触媒は高温耐久性は良好であるが耐硫黄被毒性が低いことがわかる。つまり、平均粒子径20nmのTiO<sub>2</sub>を熱安定化しない場合には、耐硫黄被毒性は良好であるが高温耐久性が低下し、またTiO<sub>2</sub>のみを焼成して -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と混合しても、焼成時にTiO<sub>2</sub>が粒成長するため高分散化が困難となり耐硫黄被毒性が低下する。

20

## 【 0 0 5 9 】

したがって実施例 1 と参考例 1 の触媒が耐硫黄被毒性と高温耐久性の両方に優れるのは、TiO<sub>2</sub>が高分散された効果と熱安定化された効果の両方が発現されたためと考えられる。

## 【 0 0 6 0 】

## ( 実施例 2 )

一次粒子の直径 5 nm以下、長さ30nm以下の繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と、二次粒子の粒径 0.1 ~ 1 μm (一次粒子の直径10nm以下、長さ30nm以下)の -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を、重量比で 1 対 1 となるように混合し、ボールミルにて24時間ミリングして十分に混合した。この混合粉末40gを 200gの水に分散させ、酢酸バリウム 17.03gを加えてよく攪拌して溶解させた後、濃縮・乾固し、550 で2時間焼成した。

30

## 【 0 0 6 1 】

次に、炭酸水素アンモニウム ( NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> ) 4.3gを 300gの水に溶解した溶液中に、上記で得られた酢酸Ba担持粉末全量を混合し、15分間攪拌した後吸引濾過・乾燥して炭酸Ba担持粉末とした。この炭酸Ba担持粉末全量を 300gの水に分散させ、そこへ所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体水溶液の所定量 ( Ptとして $3.42 \times 10^{-3}$ モル ) を混合して30分間攪拌し、濾過後 110 で2時間乾燥し、450 で2時間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、混合粉末 1 g 当たり $8.54 \times 10^{-5}$ モルであり、Baの担持量は混合粉末 1 g 当たり $1.67 \times 10^{-3}$ モルである。

40

## 【 0 0 6 2 】

得られた触媒粉末は、定法により粒子径 1 ~ 3 mmのペレット触媒とされ、後述の試験に使用した。

## 【 0 0 6 3 】

## &lt; 状態観察 &gt;

実施例 2 で用いた繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と、実施例 1 で用いた超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末の電子顕微鏡写真を図 9 及び図10に示す。

## 【 0 0 6 4 】

また実施例 2 で用いた繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を重量比で 1 対 1 に混合

50

し、それをボールミルで24時間混合した混合粉末の電子顕微鏡写真を図11に示し、実施例1で用いた超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を重量比で1対1に混合し、それをボールミルで24時間混合した混合粉末の電子顕微鏡写真を図12にそれぞれ示す。

【0065】

図12から、実施例1の混合粉末では、 -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の繊維状一次粒子が絡み合っている二次粒子上に超微粒子TiO<sub>2</sub>が乗っている状態が観察される。一方実施例2の混合粉末では、図11に示すように、繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一次粒子とは区別がつかないきわめて均一な状態で混合されていることがわかる。

【0066】

<試験2・評価>

実施例2と実施例1の各ペレット触媒をそれぞれ実験室用反応器に配置し、試験1と同様にしてNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量とリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量を測定した。結果を図13及び図14に示す。またSO<sub>2</sub>を400ppm含むこと以外は表2と同様のリーンガスとリッチガスを用いて試験1と同様にして硫黄被毒耐久試験を行い、その後のNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量とリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量を同様に測定した。結果を図15及び図16に示す。

【0067】

図13~14に示したように、実施例2と実施例1とは初期のNO<sub>x</sub>吸蔵能はほとんど同等である。しかし硫黄被毒耐久試験後には、図15~16に示すように、実施例2の触媒は実施例1に比べてNO<sub>x</sub>吸蔵量が1.5~5倍多く、きわめて優れたNO<sub>x</sub>吸蔵能を示していることがわかる。これは実施例2の触媒において繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の混合粉末を担体とした効果であることが明らかであり、硫黄被毒が著しく抑制された効果であると考えられる。

【0068】

(実施例3)

所定量のRhを含有する硝酸ロジウム水溶液をZrO<sub>2</sub>粉末に含浸させ、蒸発乾固後に焼成することでRhを担持して、Rh/ZrO<sub>2</sub>粉末を調製した。Rh/ZrO<sub>2</sub>粉末中のRhの担持量は0.42重量%である。

【0069】

このRh/ZrO<sub>2</sub>粉末と、直径5nm以下長さ30nm以下の繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と、二次粒子の粒径0.1~1μm(一次粒子の直径10nm以下、長さ30nm以下)の -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末とを混合して混合粉末を調製した。TiO<sub>2</sub>と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とは重量比で1対1で混合し、Rh/ZrO<sub>2</sub>はTiO<sub>2</sub>と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計重量の1/20を混合した。さらにCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物粉末をTiO<sub>2</sub>と -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計重量の1/10となるように混合し、よく混合して混合粉末を調製した。

【0070】

この混合粉末を所定の方法でスラリー化し、容量1.3Lのセラミックス製八ニカム基材表面にウェットコートし、250℃で15分乾燥してコート層を形成した。コート層は八ニカム基材1Lあたり270g形成された。

【0071】

次に、コート層をもつ八ニカム基材に所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、250℃で15分乾燥後500℃で30分焼成してBaを担持した。Baの担持量は八ニカム基材1Lあたり0.2モルである。これを濃度15g/Lの重炭酸アンモニウム水溶液に15分間浸漬した後、250℃で15分乾燥してBaを炭酸塩とした。

【0072】

さらに所定濃度のジニトロジアミン白金錯体の硝酸水溶液に浸漬し、引き上げて余分な液滴を吹き払った後300℃で15分乾燥・焼成してPtを担持した。Ptの担持量は八ニカム基材1Lあたり2.0gである。

【0073】

さらに所定濃度の硝酸カリウム及び硝酸リチウムを含む水溶液の所定量を含浸させ、250℃で乾燥後500℃で30分焼成してKとLiを担持した。K及びLiは、それぞれ八ニカム基材1Lあたり0.1モル担持された。

10

20

30

40

50

## 【0074】

## (比較例5)

直径5nm以下長さ30nm以下の繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末に代えて、実施例1で用いた超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末を用いたこと以外は実施例3と同様にして、比較例5のハニカム触媒を調製した。

## 【0075】

## &lt;試験3・評価&gt;

実施例3と比較例5のハニカム触媒をそれぞれ1.8Lのリーンバーンエンジンの排気系に装着し、リッチガス定常状態からリーンガス定常状態にガスを切換えて排出ガスのNO<sub>x</sub>濃度が定常になるまでに、それぞれの触媒が吸蔵したNO<sub>x</sub>量(NO<sub>x</sub>飽和吸蔵量)を測定した。またリーンガス定常状態から10秒間リッチガスをスパイク状(パルス状)に導入し、再びリーンガスに切換えた後のNO<sub>x</sub>吸蔵量(リッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量)を測定した。結果をそれぞれ図17及び図18に示す。

10

## 【0076】

さらに硫黄添加剤を燃料中硫黄濃度が500ppmになるように添加した燃料を用い、市街地走行を模擬したパターンで50時間促進耐久試験を行った。その後上記と同様にしてNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量とリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量を測定し、結果を図19及び図20に示す。

## 【0077】

図17~20から、初期状態では実施例3の方が比較例5より僅かに高いNO<sub>x</sub>吸蔵能を示している。また促進耐久試験後には、実施例3の触媒の方が1.2~1.5倍のNO<sub>x</sub>吸蔵量を示し、実施例3の触媒は比較例5の触媒よりNO<sub>x</sub>吸蔵能が高いことがわかる。これは実施例3の触媒において繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の混合粉末を担体とした効果であることが明らかであり、硫黄被毒が著しく抑制された効果であると考えられる。

20

## 【0078】

## 【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法によれば、初期から耐久試験後まで安定して高いNO<sub>x</sub>浄化性能が得られ、耐久性が格段に向上する。また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、耐久性が向上した排ガス浄化用触媒を安定してかつ容易に製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

30

【図1】繊維状で超微粒子状のチタニアと繊維状の多孔質酸化物との混合状態を示す模式的説明図である。

【図2】繊維状でない粒子状のチタニアと繊維状の多孔質酸化物との混合状態を示す模式的説明図である。

【図3】温度と初期のNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図4】温度と初期のリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図5】温度と硫黄被毒耐久試験後のNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図6】温度と硫黄被毒耐久試験後のリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図7】温度と高温耐久試験後のNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

40

【図8】温度と高温耐久試験後のリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図9】繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図10】超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図11】繊維状超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の混合粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図12】超微粒子TiO<sub>2</sub>粉末と-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末の混合粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図13】温度と初期のNO<sub>x</sub>飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図14】温度と初期のリッチスパイク後NO<sub>x</sub>吸蔵量との関係を示すグラフである。

50

【図15】温度と硫黄被毒耐久試験後のNO<sub>x</sub> 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図16】温度と硫黄被毒耐久試験後のリッチスパイク後NO<sub>x</sub> 吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図17】温度と初期のNO<sub>x</sub> 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図18】温度と初期のリッチスパイク後NO<sub>x</sub> 吸蔵量との関係を示すグラフである。

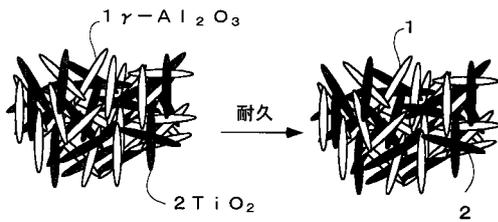
【図19】温度と促進耐久試験後のNO<sub>x</sub> 飽和吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図20】温度と促進耐久試験後のリッチスパイク後NO<sub>x</sub> 吸蔵量との関係を示すグラフである。

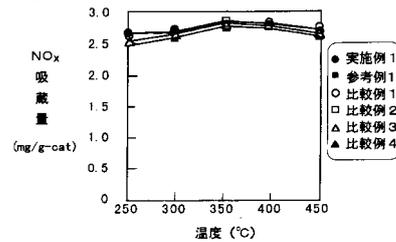
【符号の説明】

- 1 :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子 (繊維状の多孔質酸化物)
- 2 :  $\text{TiO}_2$  粒子 (繊維状で超微粒子状のチタニア)

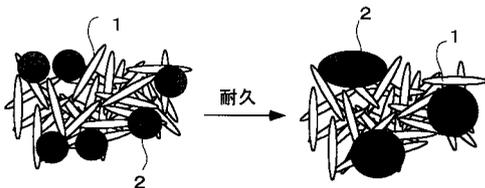
【図1】



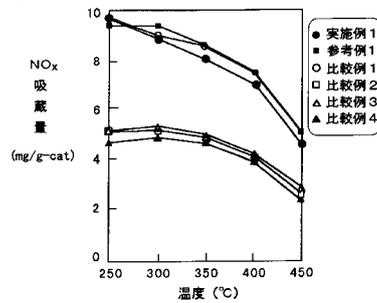
【図4】



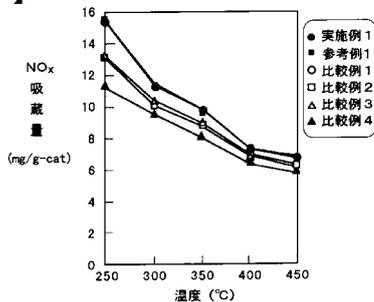
【図2】



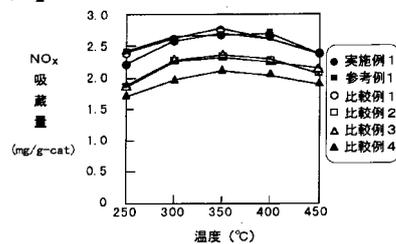
【図5】



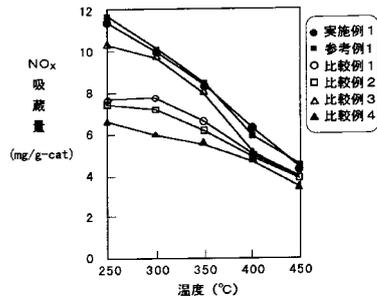
【図3】



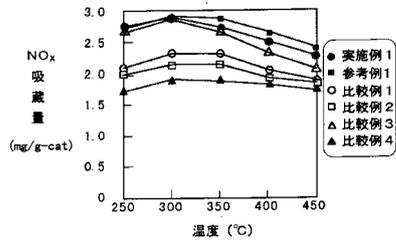
【図6】



【 図 7 】

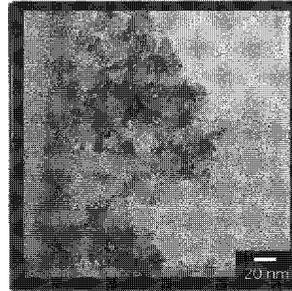


【 図 8 】



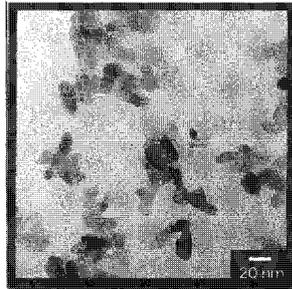
【 図 9 】

図面代用写真



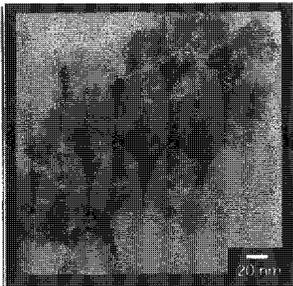
【 図 10 】

図面代用写真



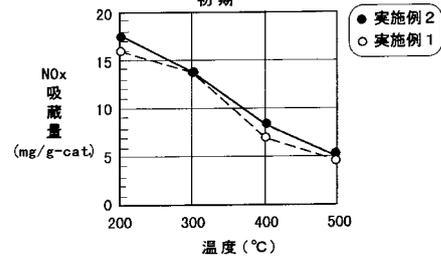
【 図 11 】

図面代用写真



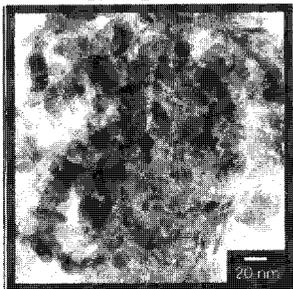
【 図 13 】

初期



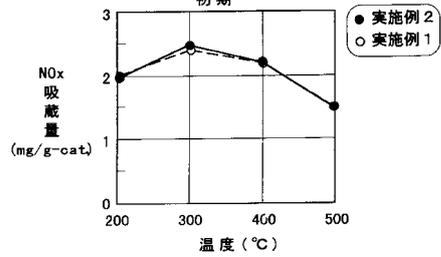
【 図 12 】

図面代用写真

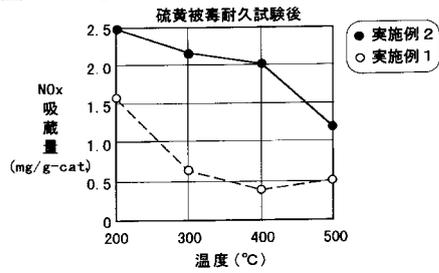


【 図 14 】

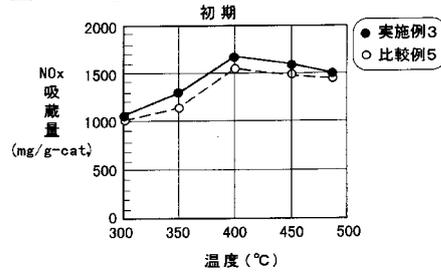
初期



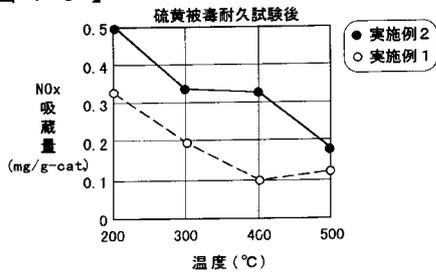
【 図 1 5 】



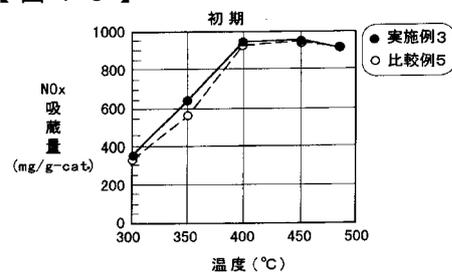
【 図 1 7 】



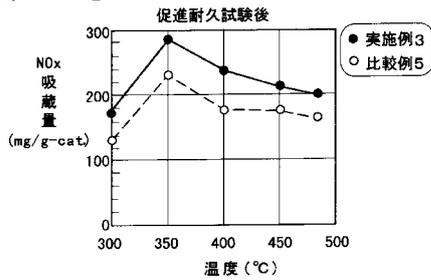
【 図 1 6 】



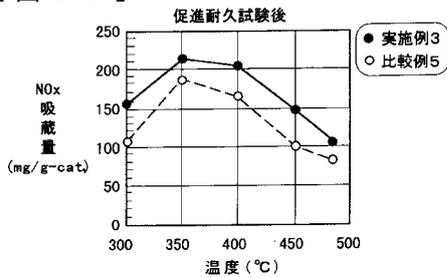
【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



【 図 2 0 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 木村 希夫

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 後藤 政博

- (56)参考文献 特開平11-076838(JP,A)  
特開平02-014818(JP,A)  
特開平03-097623(JP,A)  
特開平01-111442(JP,A)  
特開昭64-045725(JP,A)  
特開昭61-204040(JP,A)  
特開昭51-092792(JP,A)  
特開平10-212933(JP,A)  
特開平08-238430(JP,A)  
特開平08-182928(JP,A)  
特開平09-057098(JP,A)  
特開昭63-004848(JP,A)  
特開平05-221695(JP,A)  
特開平10-258232(JP,A)  
特開2000-246107(JP,A)  
特開昭62-114650(JP,A)  
特開昭62-129146(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86,53/94