

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5661256号
(P5661256)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014.12.12)

(51) Int. Cl.		F I			
BO1J 23/26	(2006.01)	BO1J	23/26		A
BO1J 23/652	(2006.01)	BO1J	23/64		103A
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D	53/36		104Z

請求項の数 13 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-153268 (P2009-153268)
 (22) 出願日 平成21年6月29日(2009.6.29)
 (65) 公開番号 特開2010-17707 (P2010-17707A)
 (43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)
 審査請求日 平成24年2月29日(2012.2.29)
 (31) 優先権主張番号 10 2008 032 200.8
 (32) 優先日 平成20年7月9日(2008.7.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 512069429
 ヘレーウス プレシヤス メタルズ ゲゼ
 ルシャフト ミット ベシュレンクテル
 ハフツング ウント コンパニー コマン
 ディートゲゼルシャフト
 Heraeus Precious Me
 tals GmbH & Co. KG
 ドイツ連邦共和国 ハナウ ヘレーウスシ
 ュトラーセ 12-14
 Heraeusstrasse 12-1
 4, 63450 Hanau, Ger
 many
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一酸化炭素に対して選択的に炭化水素を酸化するための触媒において、触媒が、金属のセリウム、チタンおよびクロムをベースとする混合酸化物であり、

前記混合酸化物中に、セリウム：チタン：クロムが、2：5：3の質量比で存在しており、その許容差は20%以内である、

ことを特徴とする、一酸化炭素に対して選択的に炭化水素を酸化するための触媒。

【請求項2】

前記混合酸化物が、成形体上の被覆として固定されていることを特徴とする、請求項1記載の触媒。

【請求項3】

前記混合酸化物に、貴金属0.5質量%未満がドーブされていることを特徴とする、請求項1または2記載の触媒。

【請求項4】

排ガスの浄化法において、金属のセリウム、チタンおよびクロムをベースとする混合酸化物を触媒として用いて酸化可能な排ガス成分を酸化し、

前記混合酸化物中に、セリウム：チタン：クロムが、2：5：3の質量比で存在しており、その許容差は20%以内である、

ことを特徴とする、排ガスを浄化する方法。

【請求項5】

一酸化炭素または窒素酸化物に対して炭化水素を優先的に酸化することを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

燃焼機関のための酸化触媒の製造方法において、酸化セリウム、酸化チタン、酸化クロムおよび場合により、その金属が Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sn、原子番号 79 までを含む遷移元素（Tc および Cd を除く）、ランタニド（Pm を除く）からなる群から選択されている別の金属酸化物からなる混合酸化物を、金属製または酸化物製または炭化物製の高温安定性成形体または酸化物セラミック上に固定し、その際、酸化物セラミックは成形体上に固定され、

前記混合酸化物中に、セリウム：チタン：クロムが、2：5：3 の質量比で存在しており、その許容差は 20 % 以内である、

10

ことを特徴とする、燃焼機関のための酸化触媒の製造方法。

【請求項 7】

前記成形体が、ワイヤメッシュまたはハニカム構造体であることを特徴とする、請求項 6 記載の酸化触媒の製造方法。

【請求項 8】

混合酸化物がその上に固定されている酸化物セラミックがウォッシュコートであることを特徴とする、請求項 6 または 7 記載の酸化触媒の製造方法。

【請求項 9】

燃焼室と、該燃焼室に接続している排ガス管または排ガス返送管とを有する装置において、該装置中に、酸化セリウム、酸化チタンおよび酸化クロムをベースとする混合酸化物が、酸化触媒として固定されており、

20

前記混合酸化物中に、セリウム：チタン：クロムが、2：5：3 の質量比で存在しており、その許容差は 20 % 以内である、

ことを特徴とする、燃焼室と、該燃焼室に接続している排ガス管または排ガス返送管とを有する装置。

【請求項 10】

混合酸化物に、Pd 0.001 ~ 0.1 質量 % がドーブされていることを特徴とする、請求項 9 記載の装置。

【請求項 11】

30

一酸化炭素に対して炭化水素を優先的に酸化するための、300 ~ 1000 の温度を有する小出力エンジンの排ガスにおける炭化水素を選択的に酸化するための非貴金属触媒において、触媒が、金属のセリウム、チタンおよびクロムをベースとする混合酸化物触媒であり、

前記混合酸化物中に、セリウム：チタン：クロムが、2：5：3 の質量比で存在しており、その許容差は 20 % 以内である、

ことを特徴とする、小出力エンジンの排ガスにおける炭化水素を選択的に酸化するための非貴金属触媒。

【請求項 12】

燃焼室または排ガス管または排ガス返送管中の酸化触媒としての、酸化セリウム、酸化チタンおよび酸化クロムをベースとする混合酸化物の使用であって、前記混合酸化物中に、セリウム：チタン：クロムが、2：5：3 の質量比で存在しており、その許容差は 20 % 以内である、前記使用。

40

【請求項 13】

混合酸化物を、炭化水素の酸化のために使用することを特徴とする、請求項 12 記載の混合酸化物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、200 ~ 1000 の温度で排ガス成分を酸化するための触媒であって、一

50

酸化炭素よりも優先的に炭化水素を酸化する触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化物担体材料に対して貴金属を0.1～5質量%含有する貴金属触媒は、200以
降、特に300以降の温度で良好な、ないしは極めて良好な酸化作用を示す。高温、特
に850を超える温度に対するこのような系の安定性は、高い貴金属使用量によって改
善される。

【0003】

貴金属を全く添加しない混合酸化物触媒は、低い空間速度で十分な酸化活性を有するし
うる。一般に、該触媒の有効性に関する開始温度は部分的には貴金属触媒の開始温度を明
らかに上回る。高温に対する安定性は一般に貴金属触媒の場合よりも劣っている。さら
に非貴金属触媒はしばしば選択的に一酸化炭素と反応し、炭化水素の燃焼にはあまり適切
ではない。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の課題は、貴金属を含有していないか、またはわずかに含有するのみであり、高
温安定性で、炭化水素を選択的に酸化する触媒を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願発明による課題を解決するために、セリウム、チタンおよびクロムの元素の酸化物
をベースとする、特にセラミック担体上の混合酸化物を提供する。有利には混合酸化物を
、セラミック担体、特に酸化アルミニウム上に析出させる。本発明の実施態様では、貴金
属、特にパラジウムを、0.05質量%未満、特に0.02質量%未満の量で後から添加
する。本発明によれば、パラジウムによるドーブの際に、従来技術では1～5質量%の貴
金属使用量でのみ達成可能であるような触媒効果を達成することができる。

20

【0006】

本発明の課題は、独立請求項の特徴により解決される。従属請求項は有利な実施態様を
記載している。

【0007】

本発明によれば、元素のセリウム、チタンおよびクロムの混合酸化物を用いて、400
を超える温度、特に500を越える温度で炭化水素を酸化する。この触媒作用を有す
る混合酸化物は、担体、たとえば慣用の金属ハニカム上に固定することができる。有利
には混合酸化物を、セラミック担体、たとえば酸化アルミニウム上に固定し、かつ混合酸
化物とセラミック担体材料とからなる該複合材をウォッシュコートとして慣用の担体、た
とえば金属ハニカム上に固定する。

30

【0008】

有利には酸化チタンが、特に40～60質量%の含有率で混合酸化物触媒の主成分とな
る。混合酸化物触媒の3つの金属酸化物成分のそれぞれは、少なくとも10質量%、特に
15質量%含有され、その際、セリウムの含有率は有利には10～30質量%、特に15
～25質量%であり、かつ酸化クロムの割合は有利には20～40質量%、特に25～3
5質量%である。特に、Ce:Ti:Crの比率は、2:5:3であり、その許容差は2
0%、特に10%である。

40

【0009】

酸化セリウム、酸化チタンおよび酸化クロムからなる混合酸化物は、その金属が、Mg
、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sn、原子番号79までを含む遷移元素(Tc
およびCdを除く)、ランタニド(Pmを除く)からなる群から選択される別の金属酸化
物と相容性である。混合酸化物のための一般式は、 $Ce_{0.1-0.5}Ti_{0.2-0.8}Cr_{0.1-0.5}$
 $Me_{0.0-0.2}O_x$ 、特に $Ce_{0.2-0.5}Ti_{0.3-0.7}Cr_{0.2-0.5}Me_{0.0-0.1}O_x$ である。

【0010】

50

この非貴金属触媒は、一酸化炭素に対して炭化水素を選択的に酸化するための、30～1000の温度を有する排ガス中の炭化水素を選択的に酸化するために適切である。700を超える、特に850を越える使用温度で、温度安定性は多くの貴金属触媒の場合よりも良好である。

【0011】

本発明によれば、一酸化炭素に対して炭化水素を選択的に酸化するための触媒は、CeO₂、TiO₂およびCr₂O₃をベースとする混合酸化物である。このことによって、酸化可能な排ガス成分が酸化される触媒として混合酸化物を使用して排ガスを浄化することが可能になる。特に炭化水素が一酸化炭素に対して優先的に酸化される。基本的に、CeTiCr混合酸化物をベースとする酸化触媒は、完全な酸化が必要とされる全てのプロセス、たとえば工業用排ガスの浄化またはディーゼル酸化触媒としての適用にとって好適である。CeTiCr混合酸化物をベースとする触媒調製物は、特にHC排出を低減するための小出力エンジンの適用における使用にとって適切である。

10

【0012】

触媒作用のための最低温度を、特に400より低い温度に低下させるために、前記混合酸化物触媒はさらに、貴金属、特にパラジウムまたは銀がドーブされる。貴金属割合は、400を下回る温度範囲のための従来のPt/Rh触媒と比較して、同等の効果で劇的に低減される。その際、PtおよびRhは、その他の貴金属、特にAg、PdおよびIrによって交換可能である。この場合、特に貴金属の使用量は、従来技術と比較して少なくとも一桁低減される。公知の貴金属触媒が、貴金属、特に高価な貴金属のPtおよびRhを、担体材料に対して1～5質量%含有している一方で、本発明によれば、貴金属は0.5質量%未満、特に0.2質量%未満で十分である。というのも、本発明によれば、従来の貴金属ベースの触媒により達成可能な結果を達成するためには貴金属はすでに0.005質量%で十分だからである。その際、本発明によれば、安価な貴金属のAu、Ru、Irおよび特にPdおよびAg0.5質量%未満、特に0.2質量%未満で十分である。

20

【0013】

本発明によれば、貴金属触媒と比較して実質的により低い貴金属使用量で貴金属触媒に匹敵する触媒活性が達成され、かつ高温に対する改善された安定性が達成される。さらに、炭化水素に対して高い選択率を有する混合酸化物触媒がはじめて提供される。特に、触媒作用がすでに200～300で行われるべき場合には、混合酸化物に貴金属をドーブする。

30

【0014】

本発明によればさらに、特に簡単な製造が可能となる。燃焼機関のための酸化触媒を製造するために、酸化セリウム(IV)、酸化チタン(IV)および酸化クロム(III)からなる混合酸化物が、成形体または酸化物セラミック上に固定される。このために、成形体を混合酸化物の水溶液で含浸し、かつ混合酸化物により含浸された成形体を乾燥することが有利であることが実証されている。同様に、混合酸化物を成形体上に析出させることが有利であることが実証されている。成形体は、高温安定性の材料からなっており、特に金属または酸化物または炭化物からなる。有利には成形体は八二カム構造体であるか、またはワイヤメッシュである。特に有利には、酸化物セラミック上に混合酸化物が固定されており、その際、酸化物セラミックは成形体上に固定される。このような酸化物セラミックはウォッシュコートとも呼ばれる。場合により混合酸化物は、その金属が、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sn、原子番号79までを含む遷移元素(TcおよびCdを除く)、ランタニド(Pmを除く)からなる群から選択される別の金属酸化物を含有する。特にCeO₂、TiO₂およびCr₂O₃が、混合酸化物の主成分であり、別の金属酸化物は、副成分であるか、またはドーブ成分である。

40

【0015】

混合酸化物は燃焼室、特に燃料の完全燃焼のための内燃機関中での酸化触媒として適切である。排ガス管または排ガス返送管中で、酸化触媒により炭化水素が酸化される。本発明によれば、燃焼室および該燃焼室に接続している排ガス管または排ガス返送管を有する

50

装置も提供され、その際、該装置の内部では、酸化セリウム、酸化チタンおよび酸化クロムをベースとする混合酸化物が酸化触媒として固定されている。

【0016】

特にこの装置中では、金属の原子割合は、

Ce 0.1 ~ 0.5、有利には0.2 ~ 0.5であり、

Ti 0.2 ~ 0.8、有利には0.3 ~ 0.7であり、

Cr 0.1 ~ 0.5、有利には0.2 ~ 0.5であり、

その際、混合酸化物は場合により、その金属が、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sn、原子番号79までを含む遷移元素（TcおよびCdを除く）、ランタニド（Pmを除く）からなる群から選択されている別の金属酸化物を含有しており、その際、別の金属の原子割合は合計して0 ~ 0.2であり、有利には0 ~ 0.1である。

10

【0017】

セラミック担体の選択は、金属、セラミックまたは炭化物からなる成形体上の酸化触媒の活性、温度安定性ならびに被覆性にも影響を与える。

【0018】

触媒的に不活性のAl₂O₃の使用により、特に被覆可能性および熱安定性が改善される。この場合、Al₂O₃の塩基性表面によって、成形体の酸化物表面への改善された結合が可能となり、混合酸化物のために温度安定性の支持構造が提供される。

【0019】

触媒活性な担体、たとえばCeO₂を使用することにより、特に酸化活性が改善される

20

【0020】

触媒的に不活性な担体、たとえばAl₂O₃、および触媒活性な担体、たとえばCeO₂の使用により、被覆性、付着特性および温度安定性も、酸化性能も向上することができる。

【0021】

セラミック担体上での混合酸化物触媒の固定は、混合酸化物：担体の比5：1 ~ 1：3で、有利には3：1 ~ 1：1の比で行われる。特に7：3 ~ 6：4の比率が特に活性であることが判明した。

【0022】

同様に貴金属触媒の酸化活性を支援するために、混合酸化物を貴金属触媒と一緒に物理的な混合物として適用して貴金属の適用を低減することができる。

30

【0023】

この点に関して炭化水素を選択的に酸化するため非貴金属触媒は、850 を超える温度で小出力エンジンの排ガスにおいて一酸化炭素に対して炭化水素を優先的に酸化するために特に適切である。混合酸化物にわずか0.01 ~ 0.05質量%の貴金属、特にPdをドープすることによって、すでに300 よりも低い温度で活性な酸化触媒が提供される。

【0024】

燃焼室または排ガス管または排ガス返送管内での酸化触媒としての酸化セリウム、酸化チタンおよび酸化クロムをベースとする混合酸化物の使用は、特に金属の原子割合が、

40

Ce 0.1 ~ 0.5、有利には0.2 ~ 0.4、

Ti 0.2 ~ 0.8、有利には0.3 ~ 0.7、

Cr 0.1 ~ 0.5、有利には0.2 ~ 0.4

である場合に、従来使用されていた貴金属を節約し、その際、混合酸化物は場合により、その金属が、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sn、原子番号79までを含む遷移元素（TcおよびCdを除く）、ランタニド（Pmを除く）からなる群から選択される別の金属酸化物を含有しており、その際、別の金属の原子割合は0 ~ 0.2である。

【0025】

以下では、図面を参照しながら実施例に基づいて本発明を説明する。

50

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明による混合酸化物触媒の存在下での炭化水素および一酸化炭素の変換を示す。

【図2】酸化物セラミック上に固定された混合酸化物による炭化水素および一酸化炭素の、温度に依存する変換率を示す。

【図3】パラジウムでドーブされた混合酸化物触媒による炭化水素および一酸化炭素の変換率を示す。

【実施例】

【0027】

CO 6体積%、CO₂ 8.7体積%、O₂ 4.5体積%、プロパン 1.1体積% および残分N₂からなる排ガス組成物をそのつど空間速度10000/hで、実施例1~3に記載の触媒により処理した。

【0028】

例1:

20:50:30の比のCe-Ti-Cr-酸化物

硝酸Cr(III) 230.9gを、脱塩水300ml中に溶解した(pH=0.94)。硝酸Ce溶液(Ce19.5%)102.4gおよび酸化チタン硫酸溶液521.6gを秤量し、酸化チタン硫酸溶液を硝酸Cr溶液に添加した。引き続き、硝酸Ce溶液を添加した。12.5%のNH₃溶液600mlを容器に装入し、かつCeTiCr溶液を徐々にNH₃溶液に滴下した。添加の間、追加のNH₃溶液によりpH値を>7に維持した。析出したCeTiCr酸化物を濾過し、かつ硫酸塩不含になるまで洗浄した。得られた粉末を110で乾燥させ、かつ500で4時間熱処理した。引き続き、粉末を粉砕して被覆可能なウォッシュコートスラリーを形成した。触媒活性の試験のために、金属八ニカム構造体を200g/lの被覆量で被覆し、かつ合成ガス装置中で試験した。

【0029】

図1には炭化水素と一酸化炭素の、温度に依存する変換率が記載されている。

【0030】

例2:

Al₂O₃ 40%および20:50:30の比のCeTiCr酸化物60%の比でのAl₂O₃-Ce-Ti-Cr酸化物

例1に相応して、硝酸Ce溶液、酸化チタン硫酸溶液および硝酸Cr(III)溶液からなる沈殿反応試薬を製造した。市販の-Al₂O₃を水中に懸濁させ、かつNH₃溶液でpH8~9に調整した。次いでCe-Ti-Cr溶液をpH値制御下(>7)で徐々に滴加した。Al₂O₃上に析出したCe-Ti-Cr-酸化物を濾過し、硫酸塩不含になるまで洗浄し、乾燥させ、かつ熱処理した。引き続き粉末を粉砕して被覆可能なウォッシュコートスラリーを形成した。触媒活性を試験するために、金属八ニカム構造体を200g/lの被覆量で被覆し、かつ合成ガス装置中で試験した。

【0031】

図2には炭化水素および一酸化炭素の、温度に依存した変換率が記載されている。

【0032】

例3:

Al₂O₃ 40%と、20:50:30の比のCeTiCr酸化物60%との比率でのPd0.018g/lを含有するAl₂O₃-Ce-Ti-Cr酸化物

例1に相応して、硝酸Ce溶液、酸化チタン硫酸溶液および硝酸Cr(III)溶液から沈殿反応試薬を製造した。市販の-Al₂O₃を水中に懸濁させ、かつNH₃溶液でpH8~9に調整した。次いでCe-Ti-Cr溶液をpH値制御下(>7)で、徐々に滴加した。Al₂O₃上に析出したCe-Ti-Cr-酸化物を濾過し、硫酸塩不含になるまで洗浄し、乾燥させ、かつ熱処理した。引き続き粉末を粉砕して被覆可能なウォッシュコートスラリーを形成した。pH値4で、ウォッシュコート懸濁液の固体含有率に相応して

10

20

30

40

50

硝酸Pd溶液を滴加して、Pd 0.018 g/l (0.5 g/ft³)の貴金属使用量が生じた。触媒活性の試験のために、金属八ニカム構造体を、200 g/lの被覆量で被覆し、かつ合成ガス装置中で試験した。

【0033】

炭化水素および一酸化炭素の、温度に依存した変換率は図3に記載されている。

【0034】

その他の比率を異なった混合酸化物粉末の製造に基づいて実施したが、その際、混合酸化物粉末を管型反応器中で引き続き乾燥させ、かつ焼した粉末としてCO、プロパンおよびO₂を含有する排ガス(CO 5.5体積%、CO₂ 8体積%、O₂ 5体積%、プロパン1体積%および残分N₂)中で試験した。この結果は第1表に記載されている。

10

【0035】

炭化水素およびCOに関する変換率(%)は、温度350 および空間速度15000 0/hに関する。

【0036】

Ce 60 : Ti 20 : Cr 20の比率での混合酸化物の製造は、炭化水素の酸化に関する活性に関して、ならびにCO変換に対するHC変換に関する選択性に関して、Ce 70 : Ti 20 : Cr 10の比での混合酸化物についての結果に匹敵する結果につながった。この粉末と比較して、前記のCe 20 : Ti 50 : Cr 30の調製物は、炭化水素に関して特に高い酸化活性によって際だっている。

20

【0037】

これに対してCe Tiをベースとする混合酸化物は、炭化水素の酸化を示さない。Ce Crをベースとする混合酸化物は、炭化水素の酸化に関して劣った選択率で中程度の炭化水素酸化活性を示す。Ti Crをベースとする混合酸化物は確かに良好な選択率を示すが、しかし炭化水素の酸化に関する基本的な活性は、Ce Ti Cr調製物に対して明らかに低減している。個々の成分Ce、TiおよびCrそれぞれを別々に酸化触媒として使用する場合、Ceのみが酸化活性を示すものの、その程度は低く、かつ炭化水素に対してもCOに対しても同等である。TiはCO酸化に対してごくわずかな活性を有するのみであり、かつCrは炭化水素の酸化に対してわずかな活性を示すのみである。

【0038】

【表1】

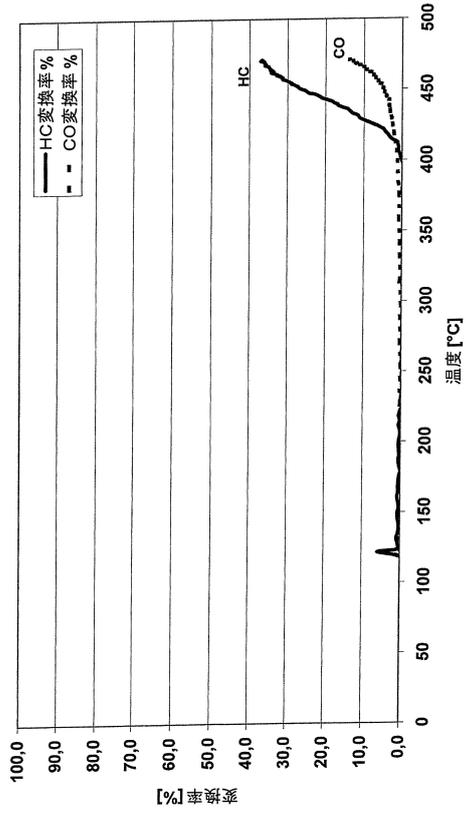
30

第1表

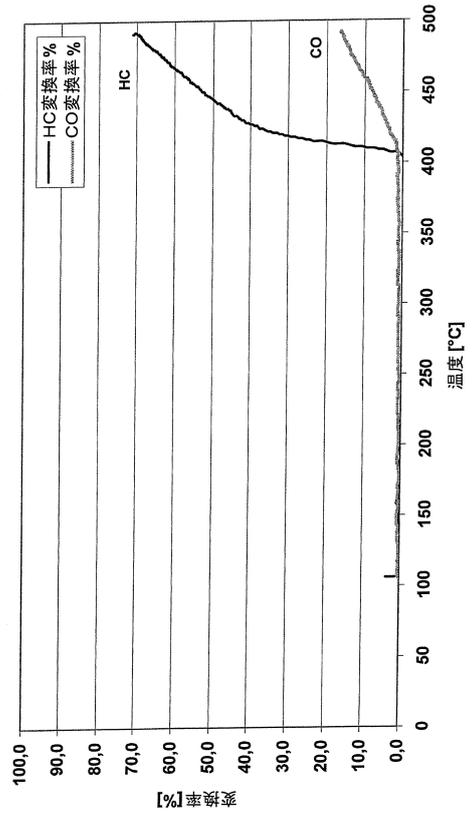
	Ce	Ti	Cr	HC変換率	CO変換率
例4	60	20	20	55	17
例5	70	20	10	48	17
例6	20	50	30	75	18
比較例1	29	71	0	0	5
比較例2	40	0	60	32	20
比較例3	0	63	37	32	2
比較例4	100	0	0	22	22
比較例5	0	100	0	0	8
比較例6	0	0	100	8	0

40

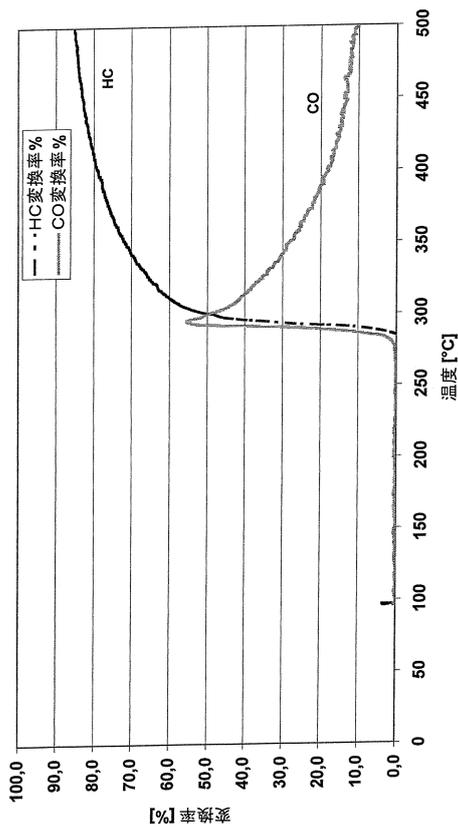
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100071216
弁理士 明石 昌毅
- (72)発明者 ウーヴェ エントルシャット
ドイツ連邦共和国 フランクフルト ゾフィーエンシュトラッセ 49
- (72)発明者 アンスガー ヴィレ
ドイツ連邦共和国 ハーナウ - ミッテルブーヘン リュッツェルブーヘナー シュトラッセ 100

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開2000-042368(JP,A)
特開平01-203045(JP,A)
特開平07-232084(JP,A)
特開2003-206733(JP,A)
特開2002-001065(JP,A)
特開2003-071245(JP,A)
特表2004-525047(JP,A)
米国特許出願公開第2002/0006374(US,A1)
米国特許出願公開第2002/0009406(US,A1)
国際公開第2001/070631(WO,A1)
独国特許出願公開第10342162(DE,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/86
B01D 53/88
B01D 53/94