(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/132095 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/652 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *F01N 3/24* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
F01N 3/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076490

(22) 国際出願日: 2011 年 11 月 17 日(17.11.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-077177 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エヌ・イー ケムキャット株式会社(**N.E. CHEMCAT CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1056124 東京都港区浜松町２丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 友章(**ITO Tomoaki**) [JP/JP]; 〒4100314 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 Shizuoka (JP). 岡島 利典(**OKAJIMA Toshinori**) [JP/JP]; 〒4100314 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 Shizuoka (JP). 永田 誠(**NAGATA Makoto**) [JP/JP]; 〒4100314 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 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 河備 健二(**KAWABI Kenji**); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目９番７号 東池袋織本ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: AMMONIA OXIDATION CATALYST, EXHAUST GAS PURIFICATION DEVICE USING SAME, AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD

(54) 発明の名称 : アンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法

(57) **Abstract**: Provided are: an ammonia oxidation catalyst having excellent heat resistance and capable of suppressing N_2O by-production and ammonia leakage despite a low precious metal content, when purifying nitrogen oxide discharged from a boiler etc., by spraying urea water or the like on a selective reduction catalyst; an exhaust gas purification device using same; and an exhaust gas purification method. The present invention is provided by using the ammonia oxidation catalyst (AMOX) or the like for removing by oxidation surplus ammonia when adding urea or ammonia to an exhaust gas and using a selective reduction catalyst (SCR) to selectively reduce the nitrogen oxide, the ammonia oxidation catalyst comprising at least two catalyst layers covering the surface of an integrally structured carrier, said catalyst layers having a catalyst layer (lower layer) including a catalyst carrying a precious metal element in a complex oxide (A) having titania and silica as the main components thereof, and a catalyst layer (upper layer) including a complex oxide (C) comprising tungsten oxide, ceria, and zirconia. The composition of the complex oxide (C) is 1-50 wt% tungsten oxide, 1-60 wt% ceria, and 30-90 wt% zirconia.

(57) 要約: 選択還元触媒に尿素水などを噴霧供給することで、ボイラーなどから排気される窒素酸化物を浄化する際に、低貴金属担持量でもＮ$_2$Ｏの副生およびアンモニアの漏出を抑制することができる、耐熱性に優れたアンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法を提供する。 排気ガスに、尿素またはアンモニアを添加し選択還元型触媒（ＳＣＲ）により窒素酸化物を選択的に還元する際に、余剰のアンモニアを酸化除去するためのアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）において、一体構造型担体の表面に、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）に貴金属元素を担持した触媒を含む触媒層（下層）と、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層（上層）を有する、少なくとも二層の触媒層を被覆してなり、複合酸化物（Ｃ）の組成が、酸化タングステン：１～５０重量%、セリア：１～６０重量%、及びジルコニア：３０～９０重量%であるアンモニア酸化触媒などによって提供する。

WO 2012/132095 A1

明　細　書

発明の名称 ：

アンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、アンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法に関し、より詳しくは、選択還元触媒に還元成分として尿素水やアンモニア水を噴霧供給することで、ボイラー、ガスタービン、またリーンバーン型ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等希薄燃焼機関から排気される窒素酸化物（ＮＯや$ＮＯ_2$）を浄化する際に、高い空間速度（Ｓｐａｃｅ　Ｖｅｌｏｃｉｔｙ：ＳＶともいう）下でも効果的に$Ｎ_2Ｏ$の副生およびアンモニアの漏出を抑制することができ、耐熱性に優れ圧力損失が小さく、かつ貴金属の使用量を低減可能なアンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法に関するものである。

背景技術

[0002] ボイラー、リーンバーン型ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の希薄燃焼機関から排出される排気ガスには、その構造、種類に応じて、燃料や燃焼空気に由来した様々な有害物質が含まれる。このような有害物質には炭化水素（ＨＣ）、可溶性有機成分（Ｓｏｌｕｂｌｅ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｆｒａｃｔｉｏｎ：ＳＯＦともいう）、煤（Ｓｏｏｔ）、一酸化炭素（ＣＯ）、窒素酸化物（ＮＯｘ）などがあり、これらは大気汚染防止法で規制されている。そして、それらの浄化方法として、排気ガスを触媒に接触させ、浄化する接触処理法が実用化されている。

[0003] また、このような希薄燃焼機関では、燃料の種類や供給量に応じて燃焼に最適な量の空気を供給するなどの操作により燃焼温度を制御し、不完全燃焼物であるＣＯやＴＨＣなどの有害物質の発生量を抑制することがあるが、一方で燃焼温度が高くなりＮＯｘの生成を招く場合もある。このような状況は

内燃機関でも同様であり、ディーゼル機関の場合は希薄燃焼によってエンジンを稼動する構造であることから、窒素酸化物が排出されやすい。中でも自動車に搭載されるディーゼルエンジンの場合、その稼動条件は常に変化することから、有害物質の発生を適切に抑制することは特に困難であった。

[0004] このように排出される有害物質の浄化方法として、排ガス流路に触媒を設置する方法が広く検討されてきた。エンジンから排出される有害成分や排気ガス規制により使用する触媒は異なるが、主にＳＯＦ成分を浄化する目的の酸化触媒や未燃ガス成分を酸化浄化する目的の触媒、またそれらとフィルターを組み合わせ煤成分を捕集・酸化浄化させる触媒システムなどが提案されてきた。これらの触媒には酸化反応を促進させる目的で主にＰｔやＰｄなどの貴金属が使用されている。ディーゼルエンジンはガソリンエンジンなどに比べると比較的排気量が大きく流出する排気ガス量が多いことから、十分な浄化性能を得る為には必然的に触媒の容積もガソリンエンジン用触媒などと比べると大きくなり、使用される貴金属量も多い。自動車からの排出ガス規制が先行していたガソリンエンジン用触媒も従来から貴金属成分を使用しており、ディーゼルエンジンの排出ガス規制の強化により、地球上の資源のなかでも比較的希少で高価な貴金属がますます使用される状況となった。

[0005] 加えてＮＯｘの排出ガス規制に伴いＮＯｘ浄化触媒としてＮＯｘ吸蔵触媒や選択還元触媒（Ｓｅｌｅｃｔｉｖｅ Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ｒｅｄｕｃｔｉｏｎ：以下、ＳＣＲということがある）を用いた触媒システムも提案されてきた。 ＳＣＲ触媒にはＮＯｘ浄化に用いる還元剤が数種知られているが、NH_3成分を還元剤として用いるＳＣＲでは、主として次に示す反応式（１）～（３）によって、ＮＯｘを最終的にN_2に還元する。

$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad \cdots (1)$$

$$6NO_2 + 8NH_3 + O_2 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O \quad \cdots (2)$$

$$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O \quad \cdots ($$

３）

[0006] このような反応機構を利用した脱硝触媒システムには、還元成分としてガス化したNH_3を用いても良いが、NH_3はそれ自体、刺激臭があるなど有害性を有する。そのため、NH_3成分として脱硝触媒の上流から尿素水を添加して、熱分解や加水分解によりNH_3を発生させ、還元剤として前記式の反応により脱硝性能を発現させる方式が提案されている。

[0007] このように尿素の分解でNH_3を得る反応式は以下のとおりである。

$NH_2-CO-NH_2 \rightarrow NH_3 + HNCO$ （尿素熱分解）

$HNCO + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_2$ （イソシアン酸加水分解）

$NH_2-CO-NH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$ （尿素加水分解）

[0008] 排気ガス中のＮＯｘの浄化に際しては、供給されたNH_3が前記脱硝反応（１）～（３）においてすべて消費されるのが理想的である。しかし、実走行条件で過渡的な運転条件が想定されるディーゼルエンジン搭載車両でのＮＯｘ浄化においては、あらゆる走行条件で効果的にＮＯｘ浄化できるように、反応消費分よりも過剰な還元剤を供給し意図的にＳＣＲ触媒表面上に吸着させたNH_3を用いることも想定されている。このようにNH_3がＳＣＲ触媒に吸着した状態で急加速されるなどにより排気ガス温度が急昇温すると、脱離したNH_3がＮＯｘ浄化反応には寄与せず、ＳＣＲ触媒下流に漏出（以下、スリップ、またはNH_3スリップということがある）し、新たな環境汚染などの二次公害を引き起こす危険性が指摘されていた。

[0009] このような問題の対策として、吸着NH_3を用いたＮＯｘ浄化を必要としない程度にＳＣＲの容量を大きくする事も考えられるが、自動車用途では触媒の搭載容量や配置に制限があり、単純にＳＣＲの触媒容量を増やすという対応は現実的な解決策とは言い難い。

[0010] この他に、ＳＣＲ触媒だけでなくその他の触媒を加えた後処理システムとして様々な触媒技術が検討されてきた（例えば特許文献１）。また、ＳＣＲ

からスリップしたNH_3を浄化するために、ＳＣＲの後段に白金（Ｐｔ）やパラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）などをアルミナなどの母材に担持したNH_3浄化触媒を設置して、スリップしたNH_3を下記反応式（４）のように酸化することで浄化する方法も検討されてきた。

$$2NH_3 + 3/2O_2 \rightarrow N_2 + 3H_2O \cdots (4)$$

[0011] しかし、上記のNH_3を浄化する触媒では、触媒活性種として酸化性能が高い白金や、パラジウム、ロジウムなどの貴金属成分を用いることから、下記反応式（５）～（７）のように、NH_3の酸化と同時に新たにN_2OやＮＯ、NO_2などのＮＯｘ成分の発生を引き起こす問題があった。

$$2NH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O \cdots (5)$$

$$2NH_3 + 7/2O_2 \rightarrow 2NO_2 + 3H_2O \cdots (6)$$

$$2NH_3 + 2O_2 \rightarrow N_2O + 3H_2O \cdots (7)$$

[0012] このようなＮＯｘの発生を抑制するため、下層にNH_3の酸化分解活性を有する成分を配し、上層に脱硝成分を配した浄化触媒が提案されている（特許文献５）。これはNH_3酸化によりNH_3を浄化するのみならず、上述反応式（５）～（７）のNH_3酸化によって生じるＮＯｘを、酸化反応にまだ使用されていないスリップNH_3と反応させＮＯｘ浄化反応も担う触媒とも解釈できる。上層の脱硝成分としてはチタン、タングステン、モリブデン、又はバナジウムから選ばれる１種以上の酸化物を用いた排ガス浄化用触媒（特許文献２参照）や、上層に$Ce-Ti-SO_4-Zr$系成分と$Fe-Si-Al$酸化物系成分の混合系を用いたアンモニア酸化分解触媒（特許文献３参照）、上層にＦｅあるいはＣｅ含有ゼオライトを用いた浄化触媒（特許文献６参照）も提案されている。これらのNH_3浄化を担う触媒にもNH_3酸化成分として貴金属が使用されている。

[0013] ここまで述べたように年々排出ガス規制が厳しくなる中で、排ガス浄化触媒システムが車に搭載される比率が高くなり、希少で高価な貴金属を多量に使用する状況で貴金属価格が高騰してきた。一方で自動車排気ガス浄化触媒としてはあまりにも高価な触媒は車両価格が高くなる一因となるために現実

的ではなく、より少量の貴金属使用量で十分な浄化性能が発揮されるように、より安価な活性成分による浄化技術が検討されている。

[0014] 例えば貴金属粒子と助触媒成分および基材で構成される触媒系において、シンタリングにより貴金属粒子と助触媒成分の接触面積が減少しないように、逆ミセル法を用いて触媒のミセル内部に貴金属塩と金属塩とを同時に存在した状態として複合微粒子を形成することが提案され、これにより、金属化合物の有する助触媒効果が発揮されるようになり、触媒活性が高く低コストの高耐熱性触媒を得る事ができると記載されている（特許文献７）。

また、例えば、自動車触媒における白金族元素の代替金属としてＡｕを用いた排ガス触媒について多くの研究がなされている。例えば、高いＣＯ酸化活性を有するＡｕ触媒からなる排気ガス浄化触媒として、セリア含有量が４０～８０ｗｔ％のセリアージルコニア固溶体からなる担体にＡｕを担持した触媒などが提案されている（特許文献８）

[0015] このような状況の中で、上述のNH_3を還元剤として用いるＳＣＲ触媒システムにおいて、スリップNH_3の浄化を目的とした触媒の貴金属使用量を低減でき、ＮＯｘの発生を抑制する機能も有するスリップNH_3浄化触媒が切望されていた。

特許文献1：特表２００４－５２４９６２号公報

特許文献2：特開平１０－５５９１号公報

特許文献3：特開２００５－２３８１９５号公報

特許文献4：特表２００２－５０２９２７号公報

特許文献5：特開平０７－３２８４３８号公報

特許文献6：特願２００８－２７９３３４号公報

特許文献7：特開２００８－２６４７０３号公報

特許文献8：特開２００８－２９６１０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明の目的は、上記従来の課題に鑑み、選択還元触媒に還元成分として

尿素水やアンモニア水を噴霧供給することで、ボイラー、ガスタービン、またリーンバーン型ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の希薄燃焼機関から排気される窒素酸化物（ＮＯやNO_2）を浄化する際に、選択還元触媒からスリップしたアンモニアを高い空間速度（ＳＶ）下でも効果的にN_2Oの副生を抑制しつつ酸化浄化することが可能なアンモニア酸化触媒において、耐熱性に優れ圧力損失が小さくかつ使用する貴金属量を低減可能なアンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、このような上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、NH_3成分を還元剤として用いてＮＯｘ成分を選択還元型触媒により浄化する際、選択還元型触媒の後段に、一体構造型担体の表面に、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）に貴金属元素を担持した触媒を含む触媒層（下層）と、実質的に酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層（上層）を有する、少なくとも二層の触媒層を被覆した触媒を配置することで、選択還元型触媒からのスリップNH_3を低貴金属担持量でも高貴金属担持量と同等レベルで酸化浄化可能になることを確認して、本発明を完成するに至った。

[0018] すなわち、本発明の第１の発明によれば、希薄燃焼機関から排出される排気ガスに、窒素酸化物の還元剤として尿素またはアンモニアを添加し選択還元型触媒（ＳＣＲ）により窒素酸化物を選択的に還元する際に、余剰のアンモニアを酸化除去するためのアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）において、一体構造型担体の表面に、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）に貴金属元素を担持した触媒を含む触媒層（下層）と、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層（上層）を有する、少なくとも二層の触媒層を被覆してなり、複合酸化物（Ｃ）の組成が酸化タングステン：１～５０重量%、セリア：１～６０重量%、及びジルコニア：３０～９０重量%であることを特徴とするアンモニア酸化触媒が

提供される。

[0019] また、本発明の第２の発明によれば、第１の発明において、複合酸化物（Ａ）の組成が、チタニア：６０～９９重量％及びシリカ：１～４０重量％であることを特徴とするアンモニア酸化触媒が提供される。

また、本発明の第３の発明によれば、第１又は２の発明において、複合酸化物（Ａ）が、さらに、ジルコニア、又はアルミナから選ばれる一種以上を含み、その含有量が、３０重量％以下であることを特徴とするアンモニア酸化触媒が提供される。

また、本発明の第４の発明によれば、第１の発明において、複合酸化物（Ｃ）の組成が、酸化タングステン：３～３０重量％、セリア：５～４０重量％、及びジルコニア：５０～９０重量％であることを特徴とするアンモニア酸化触媒が提供される。

また、本発明の第５の発明によれば、第１の発明において、複合酸化物（Ａ）に担持される貴金属元素が白金を含み、その含有量が、一体構造型担体の単位体積あたり０．０１～１．０ｇ／Ｌであることを特徴とするアンモニア酸化触媒が提供される。

[0020] また、本発明の第６の発明によれば、第１の発明において、触媒層（下層）の複合酸化物（Ａ）の被覆量が、一体構造型担体の単位体積あたり１０～１２０ｇ／Ｌであることを特徴とするアンモニア酸化触媒が提供される。

また、本発明の第７の発明によれば、第１又は４の発明において、触媒層（上層）の複合酸化物（Ｃ）の被覆量が、一体構造型担体の単位体積あたり３０～１５０ｇ／Ｌであることを特徴とするアンモニア酸化触媒が提供される。

[0021] また、本発明の第８の発明によれば、第１～７のいずれかの発明において、排気ガス流路に、一酸化窒素、炭化水素の酸化機能を有する酸化触媒（ＤＯＣ）と、パティキュレートマターを捕集し燃焼除去するフィルター（ＤＰＦ）と、尿素水溶液もしくはアンモニア水溶液を供給する噴霧手段と、選択還元型触媒（ＳＣＲ）と、アンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）をこの順序で配

置したことを特徴とする排気ガス浄化装置が提供される。

さらに、本発明の第９の発明によれば、第８の発明において、選択還元型触媒（ＳＣＲ）が、少なくとも鉄元素を含むゼオライト（Ｄ）と、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層を一体構造型担体の表面に被覆してなることを特徴とする排気ガス浄化装置が提供される。

[0022] 一方、本発明の第１０の発明によれば、第８または９の発明の排気ガス浄化装置を用いて、希薄燃焼機関から排出される排気ガスを酸化触媒（ＤＯＣ）とフィルター（ＤＰＦ）に通過させ、排気ガス中の炭化水素成分、一酸化炭素を浄化するとともに、一酸化窒素の多くを二酸化窒素に転化した後、尿素水溶液またはアンモニア水溶液を噴霧供給して、選択還元型触媒（ＳＣＲ）を通過させて排気ガス中の窒素酸化物を還元し、余剰のアンモニアをアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）で酸化除去することを特徴とする排気ガス浄化方法が提供される。

発明の効果

[0023] 本発明のアンモニア酸化触媒によれば、各種希薄燃焼機関から排出される排気ガス中のＮＯｘに対して、還元剤としてNH_3成分を選択還元型触媒により、例えば１３０～５６０℃という低温から高温にかけての広い温度範囲で処理した場合に、スリップしたNH_3を従来技術に比べて低貴金属担持量であっても高い効率で浄化し、かつN_2Oの副生やNH_3の酸化に伴う新たなＮＯｘの発生を抑制することができる。また、触媒成分として、バナジウム等有害な重金属が含まれないことから、安全性が高い。さらに、圧力損失も軽減できることから低燃費化・高出力化の要請にも応えることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図１は、本発明のアンモニア酸化触媒（実施例）又は従来のアンモニア酸化触媒（比較例）を用いた場合のアンモニア転化率を表すグラフである。

[図2]図２は、本発明のアンモニア酸化触媒（実施例）又は従来のアンモニア酸化触媒（比較例）を用いた場合のN_2O排出濃度を表すグラフである。

[図3]図３は、本発明のアンモニア酸化触媒（実施例）又は従来のアンモニア酸化触媒（比較例）を用いた場合のＮＯｘ排出濃度を表すグラフである。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明のアンモニア酸化触媒、およびそれを用いた排気ガス浄化装置並びに排気ガス浄化方法について、主に自動車に使用されるディーゼルエンジンを例にして詳細に説明する。

[0026] １．アンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）

本発明のアンモニア酸化触媒（以下、本触媒ともいう）は、希薄燃焼機関から排出される排気ガスに、窒素酸化物の還元剤として尿素またはアンモニアを添加し選択還元型触媒（ＳＣＲ）により窒素酸化物を選択的に還元する際に、余剰のアンモニアを酸化除去するためのアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）において、一体構造型担体の表面に、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）に貴金属元素を担持した触媒を含む触媒層（下層）と、実質的に酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層（上層）を有する、少なくとも二層の触媒層を被覆してなり、複合酸化物（Ｃ）の組成が、酸化タングステン：１～５０重量％、セリア：１～６０重量％、及びジルコニア：３０～９０重量％であることを特徴とする。

[0027] （１）下層触媒層

本発明のアンモニア酸化触媒において、下層触媒層はチタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）に貴金属元素を担持した触媒を含んでおり、アンモニア酸化機能を有する。

[0028] （１－１）貴金属成分

本発明において、貴金属成分とは、白金、パラジウム、又はロジウムから選ばれる一種以上の元素である。このうち白金は酸化活性が高く、優れたNH_3酸化性能を発揮するので、主要な貴金属成分として、下層触媒層に含有することが望ましい。ここで、主要な貴金属成分とは、本発明の触媒に使用される貴金属の総量に対して５０ｗｔ％以上含有させる成分をいい、貴金属の

全てが白金であっても良い。

[0029] この場合、白金の使用量は、本発明の下層触媒層成分を一体構造型担体上に被覆した場合、一体構造型担体の単位体積あたり、０．０１～１．０ｇ／Ｌである事が好ましく、０．０２～０．５ｇ／Ｌである事がより好ましい。０．０１ｇ／Ｌ未満では白金の活性を充分に利用できず、１．０ｇ／Ｌを超える場合は貴金属使用量の低減幅が十分でない。

[0030] 下層触媒層を形成する触媒成分は、貴金属が特にＰｔ、Ｐｄであると優れた酸化性能を発揮する。上記のとおりＰｔは優れた酸化性の触媒活性種であるから、その比表面積を高く維持することで活性面が増え、高い活性を発揮することができる。

そのため、本発明では、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）に少なくとも白金が担持されることが好ましい。これにより貴金属を高分散に担持することができ、また耐熱性が高いので貴金属成分が焼結し難くなり、使用時における貴金属の高分散を長期間維持しうる。

[0031] （１－２）複合酸化物（Ａ）

複合酸化物（Ａ）は、比表面積値が高く、耐熱性にも優れたチタニア及びシリカを主成分として含む無機母材であり、白金などの貴金属成分を高分散に担持することができる。

複合酸化物（Ａ）の組成は、チタニア：６０～９９重量％及びシリカ：１～４０重量％であることが好ましい。複合酸化物（Ａ）は、さらに、ジルコニア、アルミナの少なくとも一種以上を含み、複合酸化物（Ａ）に占めるジルコニア、又はアルミナの少なくとも一つが０～３０重量％であることがより好ましい。

すなわち、本発明では複合酸化物（Ａ）としてチタニアとシリカを必須とし、３０重量％以下のジルコニア、又はアルミナの少なくとも一つを含む複合酸化物、例えばチタニア－シリカ、チタニア－シリカ－ジルコニア、チタニア－シリカ－アルミナ、チタニア－シリカ－ジルコニア－アルミナなどの無機酸化物が使用できる。

このような無機酸化物（無機母材）は、貴金属成分の分散性の点からいえば、比表面積（ＢＥＴ法による、以下同様）が３０ｍ^2／ｇ以上であることが好ましく、更に１００ｍ^2／ｇ以上であるものがより好ましい。比表面積値が３０ｍ^2／ｇ以上であれば貴金属を高分散状態で安定に担持させることができる。

[0032] 上記の無機母材に貴金属を担持させるには、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、ジニトロジアンミンパラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化ロジウム（ＩＩＩ）、硝酸ロジウム（ＩＩＩ）など金属塩との水溶液と、無機母材とを混合して乾燥、焼成を行う等、適宜公知の方法により行うことができる。

[0033] 下層触媒層中の複合酸化物（Ａ）の含有量は、一体構造型担体の単位体積あたり１０～１２０ｇ／Ｌであり、特に１５～１００ｇ／Ｌであることが望ましい。その理由は、複合酸化物（Ａ）が多すぎるとＰｔの分散性を向上させるために過剰量を担持させることとなり、結果として圧損上昇や高価格となる場合があり、逆に少な過ぎるとＰｔの分散度が確保できずNH_3酸化が促進されずNH_3スリップを起こす場合があるからである。

また、本発明の一体型触媒担体に被覆される下層には、上記無機母材である複合酸化物（Ａ）とは別に、ＮＯｘの浄化機能を有する材料を有してもよい。ＮＯｘの浄化機能を有する材料としては後述する複合酸化物（Ｃ）、ゼオライト（Ｄ）の他、チタニア、ジルコニア、酸化タングステン等の遷移金属酸化物、セリア、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウム、ネオジム等の希土類酸化物、酸化ガリウム、酸化スズ等の碑金属酸化物、またはこれらの複合酸化物等があげられる。

[0034] （２）上層触媒層

本発明において、上層触媒層は、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を必須成分とし貴金属成分を含まずに構成され、スリップNH_3と存在するＮＯｘ、すなわちスリップNH_3の酸化により

生成したＮＯｘあるいはＳＣＲ触媒で十分浄化し切れなかったＮＯｘと反応し、ＮＯｘ浄化を促進する機能を有する。

[0035] （２－１）複合酸化物（Ｃ）

本触媒において、複合酸化物（Ｃ）は、酸化タングステン：１～５０重量%、セリア：１～６０重量%、及びジルコニア：３０～９０重量%から構成され、より好ましくは、酸化タングステン：３～３０重量%、セリア：５～４０重量%、及びシルコニア：５０～９０重量%の組成となるようにする。ここで、酸化タングステンとは、タングステンの酸化物のほか、タングステン元素単体で存在するものも含むものとする。

[0036] 複合酸化物（Ｃ）中の各成分の機能については、例えば次のように考えられる。

セリアは、ＮＯｘ吸着機能材料として知られており、本材料系においてもＮＯｘ吸着を促進することでNH_3とＮＯｘのＳＣＲ反応を促進できる機能を有する。

ジルコニアは、その他成分を熱的に安定な状態で高分散させる為の分散保持材料として機能する。

一方、タングステンの酸化物は、酸性が強く、アルカリ成分である尿素やアンモニアの吸着力が大きいので、タングステンの酸化物を使用することで脱硝性能が高くなる。

[0037] 本触媒は、なかでもタングステン酸化物として、あるいはタングステン元素単体でも存在しうるタングステン（W）の役割が重要であり、セリウム（Ｃｅ）とWの界面がＤｅＮＯｘ反応を促進するような構造にすることが好ましい。これは、複合酸化物（Ｃ）を構成するW／Ｃｅ／Ｚｒ材料の内、Ｚｒを除いたW／Ｃｅ材料と、Ｃｅを除いたW／Ｚｒ材料の３種類の材料粉末を用い、触媒化せず粉末のままでアンモニアーＳＣＲのモデルガス浄化性能を評価すると、W／Ｚｒ材料よりもW／Ｃｅ材料のＮＯｘ浄化性能が高くなるからである。

この複合酸化物（Ｃ）は、上記の組成、構造になれば、製法によって特に

限定されない。例えば、タングステン、セリウム、ジルコニウムを含む硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物等の形態を有する出発原料を一度に水溶液中に溶解させた後、混合し、ｐＨ調整等により沈殿物として沈降させるか蒸発乾固させるかして得られた固形物を焼成してもよいし、単一もしくは複数の金属塩に上記処理を行うことにより酸化物を形成させた後、残りの金属塩を一度にまたは逐次に担持してもよい。

一度にすべての元素を加えて製造するか、最初に核となる粉末を単数もしくは数種類の元素から製造した後、残りの元素を一度にまたは逐次に担持させることにより、各々の元素を最適な組成で含有する複合酸化物（Ｃ）を調製することができる。

[0038] 複合酸化物（Ｃ）の被覆量は、一体構造型担体の単位体積あたり３０～１５０ｇ／Ｌであり、より好ましくは３０～１２０ｇ／Ｌとする。３０ｇ／Ｌよりも少ないと、$ＮＨ_3$とＮＯｘの反応が低下し、ＳＣＲ機能が不十分となり、また$ＮＨ_3$吸着容量が少なくなるので下層触媒層でＰｔと接触できなかった$ＮＨ_3$がスリップすることがある。逆に１５０ｇ／Ｌよりも多いと、圧損上昇や高コストとなるので好ましくない。

また、本発明の触媒上層には、上記複合酸化物（Ｃ）とは別に、ＮＯｘの浄化機能を有する材料を含有させてもよい。ＮＯｘの浄化機能を有する材料としては後述するゼオライト（Ｄ）の他、チタニア、ジルコニア、酸化タングステン等の遷移金属酸化物、セリア、ランタン、プラセオジム、サマリウム、ガドリニウム、ネオジム等の希土類酸化物、酸化ガリウム、酸化スズ等の碑金属酸化物、またはこれらの複合酸化物等があげられる。

[0039] （３）一体構造型担体

本発明における一体構造型担体は、その種類によって特に制限されない。ハニカム構造型担体をはじめ、細い繊維状物を編んだシート状構造体、比較的太い繊維状物からなるフェルト様の不燃性構造体が使用できる。中でもハニカム構造型担体が好ましく、このようなハニカム構造型担体の表面に触媒成分を被覆したものを、以下、ハニカム構造型触媒ということがある。

[0040] ハニカム構造型担体の種類は、特に限定されるものではなく、公知のハニカム構造型担体の中から選択可能である。このようなものには、フロースルー型担体や、ＤＰＦ、ＣＳＦに用いられるウォールフロー型担体があるが、本発明では、本触媒が選択還元触媒（ＳＣＲ）の後段にスリップNH_3の浄化のみを目的として使用されるので、フロースルー型担体が好ましい。

また、このようなハニカム構造体はその全体形状も任意であり、円柱型、四角柱型、六角柱型など、適用する排気系の構造に応じて適宜選択できる。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、通常、ディーゼル自動車の排気ガス浄化用では、１平方インチ当たり１０～１５００個程度、特に１００～９００個であることが好ましい。１平方インチ当たりのセル密度が１０個以上であれば、排気ガスと触媒の接触面積を確保でき、充分な排気ガスの浄化機能が得られ、１平方インチ当たりのセル密度が１５００個以下であれば、著しい排気ガスの圧力損失が生じないので内燃機関の性能を損なう事がない。

また、下層については、本発明の触媒成分を、セラミックス等の浸透性の構造担体に被覆して使用する場合、下層の成分が構造担体に浸透し、下層の全て、またはその一部が構造担体と一体化していてもよい。また、構造担体を下層の成分で構成し、その上に上層の成分を被覆しても良い。なお、下層と構造担体の間に、触媒層の密着性の向上などを目的としてボトム層を設ける場合もあるが、この場合、ボトム層と下層の関係は、前記構造担体と下層の関係に同じである。

また、このようなハニカム構造型担体は、セルの壁の厚みを２～１２ｍｉｌ（ミリインチ）とすることが好ましく、４～８ｍｉｌがより好ましい。また、ハニカム構造型担体の材質としては、ステンレス等の金属、コーディエライト等のセラミックスがある。

なお、本発明では、細い繊維状物を編んだシート状構造体、比較的太い繊維状物からなるフェルト様の不燃性構造体も使用できるが、これらハニカム

構造担体とは異なる一体構造型担体は、背圧が高まる恐れはあるものの、触媒成分の担持量が大きく、また排気ガスとの接触面積が大きいので、他の構造型担体よりも処理能力が高くなる場合がある。

[0041] 本触媒の成分が上記フロースルー型ハニカム担体に被覆される場合、その被覆量は、１平方インチ当たりの開口部の孔数２００～９００個、セルの壁の厚みが４～８ｍｉｌの担体において、上層は下層の５０％以上の被覆量で、上層下層の合計の被覆量は単位体積あたり４０ｇ／Ｌ以上であることが好ましく、５０ｇ／Ｌ以上であることがより好ましい。

なお、被覆量の上限は、生産コストが上昇したり、ハニカムの孔が目詰まりを起したり、排気ガスの背圧が著しく上昇しない程度であれば特に限定されないが、前記フロースルー型ハニカム担体において、凡そ２３０ｇ／Ｌ以下が望ましく、１７０ｇ／Ｌ程度に留める事がより望ましい。使用する担体のセル密度にもよるが、現実的なセル密度のハニカム構造体を使用する場合には、２３０ｇ／Ｌを超える量の触媒を担時すると背圧が上昇し、燃焼機関の性能を阻害する場合がある。

[0042] 本発明の下層触媒層又は上層触媒層を構成する材料としては、上記した材料の他、固体酸、あるいはバインダーなども混合して用いる事ができる。このような固体酸としてはWO_3／ZrO_2、WO_3／TiO_2、SO_3／ZrO_2、メタロシリケート等が挙げられ、バインダーとしては、アルミナ、シリカ、チタニア、シリカ－アルミナ、ジルコニア及びそれらのゾル・ゲル・溶液などが使用されることが好ましい。

[0043] 各層の厚さは、特に制限されず、例えば１～４３０μｍであればよく、特に２０～２５０μｍの範囲が好ましい。上層の厚さは、４０～２５０μｍ、下層の厚さは１～１８０μｍであることが望ましい。各層の厚みは不均一であっても差し支えないが、平均値が上記範囲内であることが好ましい。各層の厚みが薄すぎると触媒成分が不足し層としての機能を発揮しづらくなり、一方、厚すぎると、ガス拡散性が低下し、物質移動が阻害されるので好ましくない。

[0044] ２．アンモニア酸化触媒の製造方法

本発明の触媒を調製するには、まず、下層触媒材料、上層触媒材料、一体構造型担体を用意する。触媒材料は必要に応じてバインダーや界面活性剤などの添加剤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た後、乾燥、焼成する事により製造される。すなわち、触媒材料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、スラリー中で各触媒成分が均一に分散できる量を用いれば良い。

[0045] 下層触媒材料は、少なくとも白金を含む貴金属成分と、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）を無機母材として含んでいる。貴金属成分は、予め無機母材に担持させておくこともできる。金属触媒成分と無機母材を水系媒体中で混合してスラリーを調製しておく。

[0046] 下層触媒材料を調製するにあたり、貴金属を予め無機母材に担持させておく場合、適宜公知の方法を採用できるが、その一例を示すと以下のとおりである。

まず、貴金属成分の原料として硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等の化合物、具体的には塩化白金（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、ジニトロジアンミンパラジウム、硝酸パラジウム、塩化パラジウム、塩化ロジウム（ＩＩＩ）、硝酸ロジウム（ＩＩＩ）として用意する。これらから貴金属成分原料を選択して水、有機溶媒に溶解して溶液とする。なお、水または水に水溶性有機溶媒を加えた溶媒については以下「水系媒体」という。

[0047] 次に、この貴金属成分原料の溶液を、水系媒体と共に無機母材と混合した後、５０～２００℃で乾燥して溶媒を除去した後、３００～１２００℃で焼成する。なお、上記成分以外に、バインダー等として公知の触媒材料を配合してもよい。このような公知の触媒材料としてはアルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、シリカ－アルミナ、セリア、アルカリ金属材料、アルカリ土類金属材料、遷移金属材料、希土類金属材料、銀、銀塩等が挙げられ、必

要に応じて分散剤、ｐＨ調整剤を合わせて使用することができる。

[0048] 次に、触媒組成物をスラリー状混合物として一体構造型担体に塗工し、触媒組成物を被覆する。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、焼成を行う事により触媒組成物が担持された一体構造型触媒が得られる。なお、乾燥温度は、１００～３００℃が好ましく、１００～２００℃がより好ましい。また、焼成温度は、３００～７００℃が好ましく、特に４００～６００℃がより好ましい。乾燥時間は０．５～２時間、焼成時間は１～３時間が好ましい。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。

上記のようにして一体構造型担体へ下層触媒材料を塗工した後に乾燥、焼成し、次に、この層の上に上層触媒材料を塗工し、乾燥、焼成して本発明のアンモニア酸化触媒を調製する。上層触媒材料は、実質的に酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含み、これとは別に、上層触媒原料としてゼオライトを必要により配合することができる。

このほか、ウオッシュコート法により下層触媒材料、上層触媒材料を２回続けて塗工した後に、一度で乾燥、焼成したり、あるいは、ウオッシュコート法により下層触媒材料を塗工した後に乾燥し、その上に二層目以降の材料を被覆した後乾燥し、一度に焼成してもよい。

[0049] ハニカム型一体構造型担体に触媒組成物を被覆する場合、ハニカム形状が多角形であると、層の厚みはハニカムの部位により異なることがあるが、実質的に殆どの部位で上層、下層とも、１～２５０μｍの範囲であり、特に２０～２５０μｍの範囲である事がより好ましい。

上層が薄すぎて５μｍ未満であると、先のガス拡散性が低下することがあり、トータルの層が厚すぎて４３０μｍを超えると、圧損上昇によるエンジンへの負荷が懸念される。特に好ましい厚さは、上層：４０～２５０μｍ、下層：１～１８０μｍである。

[0050] ３．排気ガス浄化触媒装置、それを用いた浄化方法

本発明では、排気ガス流路に、一酸化窒素、炭化水素の酸化機能を有する

酸化触媒（ＤＯＣ）と、パティキュレートマターを捕集し燃焼除去するフィルター（ＤＰＦ）と、尿素水溶液もしくはアンモニア水溶液を供給する噴霧手段と、選択還元型触媒（ＳＣＲ）と、前記のアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）をこの順序で配置することで排気ガス浄化触媒装置が構成される。

[0051] ディーゼルエンジンは、その構造上の特徴からガソリンエンジンと比べると比較的排気ガスの温度が低く、その温度は概ね室温～７００℃である。特に始動時や低負荷時には排気ガス温度が低い。しかし、排気ガスの温度が低い場合には触媒の温度も充分に上昇せず、浄化性能が充分に発揮されず、排気ガス中のＮＯｘが充分に浄化されずに排出されやすい。

[0052] 排気ガス中のＮＯｘの浄化においては、排気ガス中のＮＯとNO_2の比が１：１の状態でＳＣＲ触媒に接触させる事が望ましい。前述の脱硝反応式（３）の反応速度が最も速いためである。そのため、排気ガス流れに対し、本触媒の前段にＮＯ酸化手段として、排気ガス中のＨＣ、ＣＯを酸化する酸化触媒（ＤＯＣ）や、排気ガス中に含まれる可燃性粒子成分を捕集するフィルター（ＤＰＦ）を配置するのである。

酸化触媒としては、公知の白金、またはパラジウムのうち少なくとも一種が担持された活性アルミナを主成分とする触媒を用いることができる。なおその酸化触媒の担体としては、Ｌａを含む活性アルミナを使用することができ、さらにセリウムでイオン交換したβ型ゼオライトを含有する触媒を用いても良い。

[0053] このようにＤＯＣには、貴金属成分として白金成分またはパラジウム成分を含むことが好ましく、この貴金属成分の量は金属換算で０．１～４ｇ／Ｌが好ましく、０．５～３ｇ／Ｌがより好ましい。貴金属成分が多すぎると高コストとなってしまい、少なすぎると好適なNO_2／ＮＯｘ比にならない事がある。

また、この貴金属成分には金属換算で３０～１００ｗ％の白金を含む事が好ましく、５０～１００ｗ％の白金を含む事がより好ましい。ディーゼル自動車の燃料に使用される軽油には硫黄成分を５０ｐｐｍ以上含むものも少な

くなく、このような硫黄成分を含む排気ガスにより、触媒成分中の貴金属が被毒してしまうことがある。パラジウムは硫黄被毒し易い傾向があり、これに対し白金は硫黄被毒し難い傾向があるため、本発明に使用されるＤＯＣには貴金属成分として白金を主成分として使用する事が好ましい。

[0054] なお、ＤＰＦで捕集した可燃性粒子成分は、その後燃焼して除去され、ＤＰＦ機能が再生される。ＤＰＦにおける煤の燃焼にはNO_2を使用する。NO_2による煤の燃焼は酸素に比べて穏やかであり、燃焼熱によるＤＰＦの破損を誘発し難い。ＤＰＦにはこの燃焼再生を促進する目的で酸化触媒を被覆したものがあり、ＣＳＦといわれている。本発明では特に断りの無い限り、ＤＰＦはＣＳＦを包含するものとする。

これらＤＯＣ、ＤＰＦの後段には、ＳＣＲ触媒が配置される。本発明が適用される燃焼機関は、ディーゼルエンジンの場合、排気量１Ｌ程度の小型自動車から、排気量５０Ｌを超えるような重機用（ヘビーデューティー）ディーゼルエンジンまであり、また、それらディーゼルエンジンから排出される排気ガス中のＮＯｘは、その稼動状態、また燃焼制御の方法等により大きく異なる。そして、これらディーゼルエンジンから排出される排気ガス中のＮＯｘを浄化するＳＣＲ触媒も、１Ｌ程度から５０Ｌを超えるディーゼルエンジン排気量の多様性にあわせて選定できる。

また、排気ガス中のＮＯｘを浄化する手段として、ＳＣＲとは別にＮＯｘ吸蔵触媒を使用する場合があり、ＬＮＴ（Ｌｅａｎ　ＮＯｘ　Ｔｒａｐ）といわれる。ＬＮＴに吸蔵されたＮＯｘは、排気ガス中の還元成分であるＨＣやＣＯを還元剤としてＮＯｘを浄化するが、ＳＣＲはこのようなＬＮＴと組み合わせても良い。

[0055] 本発明では、ＳＣＲとして、少なくとも鉄元素を含むゼオライトと、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物を含む触媒層を一体構造型担体の表面に被覆してなる選択還元型触媒（ＳＣＲ）を使用することが好ましい。複合酸化物としては、本触媒の成分である複合酸化物（Ｃ）のほか、この複合酸化物（Ｃ）にシリカが添加された材料も使用できる。

このＳＣＲ触媒の成分であるゼオライトとしては次に記載するゼオライト（Ｄ）が好ましい。

[0056] 本発明においてゼオライト（Ｄ）は、例えば三次元の細孔構造を有するβ型、ＭＦＩ型のゼオライトをはじめ、Ａ、Ｘ、Ｙ、ＭＯＲ、ＣＨＡ、ＳＡＰＯなどのゼオライトが挙げられる。中でも好ましいのは、β型ゼオライト、又はＭＦＩ型のゼオライトである。

[0057] 本触媒において好ましく使用されるβ型ゼオライトは、例えば、単位胞組成が下記の平均組成式で表され、かつ正方晶系の合成ゼオライトとして分類される。

$$M_{m/x}[Al_mSi_{(64-m)}O_{128}]\cdot pH_2O$$

（式中、Ｍはカチオン種であり、ｘは前記Ｍの価数であり、ｍは０を越え６４未満の数であり、ｐは０以上の数である）

このβ型ゼオライトは、比較的大きな径を有する一方向に整列した直線的細孔とこれに交わる曲線的細孔とからなる比較的複雑な３次元細孔構造を有し、イオン交換時のカチオンの拡散、およびNH_3等のガス分子の拡散が容易である。また、このような構造はモルデナイト、ホージャサイト等が一方向に整列した直線的な空孔のみを有するのに対して、特異な構造であり、このような複雑な空孔構造であるがゆえに、βゼオライトは、熱による構造破壊が生じ難く安定性が高く、自動車用触媒にとって有効な材料である。

[0058] 一般にゼオライトは、NH_3のような塩基性化合物が吸着できる酸点を有していることが必要であるが、そのＳｉ／Ａｌ比に応じてその酸点の数が異なる。一般的にはＳｉ／Ａｌ比が低いゼオライトは酸点の数が多いが、水蒸気共存での耐久において劣化度合いが大きく、逆にＳｉ／Ａｌ比が高いゼオライトは耐熱性に優れている。本触媒において、ゼオライトの酸点にNH_3が吸着し、そこが活性点となってNO_2などの窒素酸化物を還元除去するので、酸点が多い方（Ｓｉ／Ａｌ比が低い方）が脱硝反応には有利である。Ｓｉ／Ａｌ比に相当する指標として、成分分析によるSiO_2とAl_2O_3のモル比（以下でＳＡＲと略記する）が一般的に使用される。上述のようにＳＡＲについ

ては耐久性と活性がトレードオフの関係であるが、これらを考慮すると、ゼオライトのＳＡＲは１５～３００が好ましく、１７～６０がより好ましい。このような特性はβ型ゼオライト、そしてＭＦＩ型ゼオライトも同様に有している。

ゼオライト（Ｄ）には、鉄元素を含むゼオライトが主成分として含有されることが好ましい。通常、ゼオライトには固体酸点として、カチオンがカウンターイオンとして存在する。カチオンとしては、アンモニウムイオンやプロトンが一般的であるが、本触媒に使用されるβ型ゼオライトにはカチオン種として鉄元素が添加され、以下、本発明では「Ｆｅ－β」ということがある。

鉄元素でイオン交換されたβ型ゼオライトによって本発明の作用が向上する理由は定かではないが、ゼオライト表面においてＮＯをNO_2に酸化してNH_3との反応活性を高め、ゼオライトの骨格構造が安定化され、耐熱性の向上に寄与していると考えられる。

ゼオライトに対するＦｅの添加量は、Fe_2O_3換算で０．１～５ｗｔ％が好ましく、０．５～４．５ｗｔ％がより好ましい。鉄元素の量がFe_2O_3換算で５ｗｔ％を超えると、活性な固体酸点の数が確保できなくなり活性が下がる。鉄元素の量がFe_2O_3換算で０．１ｗｔ％未満では、充分なＮＯｘ浄化性能が得られず排気ガスの浄化性能が低下するので好ましくない。なお、イオン交換種として添加される鉄元素は、その全てがイオン交換されても良いが、その一部が酸化鉄の状態で存在していても良い。

[0059] すなわち、鉄元素（以下、これを金属触媒成分ともいう）の担持の方法は、イオン交換でも含浸による方法でも構わない。本発明では、ゼオライトの少なくとも一部が、金属触媒成分によりイオン交換されていることが望ましい。適切にイオン交換されることにより、ゼオライトの骨格構造が安定化され、ゼオライトそのものの耐熱性が向上する。なお、金属触媒成分は、完全にイオン交換されなくてもよく、その一部が酸化物として存在しても良い。

[0060] ゼオライトへの鉄元素の担持方法については特に制限はない。このような

鉄元素を添加したゼオライトは、主要なゼオライトメーカーから様々なグレードのものが購入でき、また、特開２００５－５０２４５１号公報などに記載された要領で製造できる。一般的な担持方法としては、イオン交換法の他、鉄元素を含む硝酸塩、酢酸塩、塩化物等を水溶液に可溶させた後、ゼオライトを加えて含浸法で担持してもよいし、アルカリ等でｐＨ調整することにより得られた沈殿物を乾燥・焼成してもよいし、ゼオライトを上記鉄元素を含む硝酸塩、酢酸塩、塩化物等の水溶液に浸漬した後、蒸発乾固させてもよい。焼成温度は、３００～８００℃が好ましく、４００～６００℃がより好ましい。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。

[0061] 本触媒のゼオライトとして好ましい三次元細孔構造を有するゼオライトとして、例えばＭＦＩ型ゼオライトもＳＣＲ成分として知られている。ここでＭＦＩ型ゼオライトのＳｉ／Ａｌ比も上述したβ型ゼオライトと同様である。ＭＦＩ型ゼオライトは、β型ゼオライト同様に鉄元素が含まれていることが好ましい。このうち、鉄元素が含まれるＭＦＩ型ゼオライトについては、以下「Ｆｅ－ＭＦＩ」ということがある。

[0062] また、ゼオライト種としては上記のゼオライトに加え、他にＡ、Ｘ、Ｙ、ＭＯＲ、ＣＨＡ、ＳＡＰＯ等様々なタイプのゼオライトの一種以上と組み合わせて使用してもよい。

本触媒を他のタイプのゼオライトと併用する場合には、全ゼオライト中、前記各種β型ゼオライト若しくはＭＦＩ型ゼオライトのトータルの比率が５０～１００％であることが好ましい。

また、ゼオライトは、前記鉄元素の他に、他の遷移金属、希土類金属、また貴金属などを含んでいてもよい。具体的には、ニッケル、コバルト、ジルコニウム、銅などの遷移金属、セリウム、ランタン、プラセオジム、ネオジウムなどの希土類金属、などを挙げることができる。

また、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム等の貴金属やニオブ、タングステン、タンタル、セリア、セリウム・ジルコニ

ウム複合酸化物、酸化ランタン、アルミナ、シリカ、ジルコニア、バナジアや、スズ、ガリウムなどアルカリ元素、アルカリ土類元素など一般に触媒材料として使用可能な材料を、本発明の目的を阻害しない範囲で適宜添加することができる。

[0063] また、複合酸化物（Ｃ）にシリカを添加した材料系の組成は、シリカ：２０重量％以下、酸化タングステン：１～５０重量％、セリア：１～６０重量％、及びジルコニア：３０～９０重量％であり、より好ましくは、シリカ：５重量％以下、酸化タングステン：３～３０重量％、セリア：５～４０重量％、及びジルコニア：５０～９０重量％である。複合酸化物（Ｃ）の場合には前述の通りである。その被覆量は、触媒層の全体に対して、１０～８０重量％とすることが好ましい。

また、還元剤が尿素である場合は、ＳＣＲ触媒には、前記の脱硝成分であるゼオライト（Ｄ）、あるいは複合酸化物（Ｃ）に加え、尿素成分の加水分解成分として複合酸化物（Ｅ）を含有することが望ましい。複合酸化物（Ｅ）は、実質的にチタニア、シリカ、及びジルコニアからなる複合酸化物であることが好ましい。また、その組成が、チタニア：７０～９５重量％、シリカ：１～１０重量％、及びジルコニア：５～２０重量％であることがより好ましい。

[0064] また、触媒層を構成するゼオライト（Ｄ）、複合酸化物（Ｃ）及び尿素加水分解成分（Ｅ）の被覆量が、２００～３５０ｇ／Ｌであることが好ましく、２２０～３３０ｇ／Ｌがより好ましい。被覆量が少なすぎると、脱硝効果が充分に得られない場合があり、多すぎるとハニカムの孔が目詰まりを起たり、排気ガスの背圧が著しく上昇し、エンジンの性能を低下させる恐れがある。

そして、ゼオライト（Ｄ）の被覆量が、触媒層の全体に対して、１０～８０重量％であること、複合酸化物（Ｃ）の被覆量が、触媒層の全体に対して、１０～８０重量％であること、複合酸化物（Ｅ）の被覆量が、触媒層の全体に対して、１～３０重量％であることが好ましい。

[0065] また、ＳＣＲ触媒は、一体構造型担体の上に一層構造で被覆してもよいが、二層構造以上を被覆し積層したものでもよい。一体構造型担体の表面に、少なくとも鉄元素を含むゼオライト（Ｄ）と、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなり、シリカを含みうる複合酸化物（Ｃ）と、実質的にチタニア、シリカ、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｅ）を含む触媒層が上下二層に被覆されていることが好ましい。

そして、下層がゼオライト（Ｄ）５０～９０重量％、複合酸化物（Ｃ）１０～４０重量％、及び複合酸化物（Ｅ）１～３０重量％を含むこと、一方、上層がゼオライト（Ｄ）１０～４０重量％、複合酸化物（Ｃ）５０～９０重量％、及び複合酸化物（Ｅ）１～３０重量％を含むことがより好ましい。このように、下層でゼオライト（Ｄ）の比率を高め、上層では複合酸化物（Ｃ）の比率を高めることで、排気ガス中のＮＯｘの浄化性能を向上させることができる。

特に、下層の被覆量が全体の２０～５０重量％であり、上層の被覆量が全体の５０～８０重量％であることが好ましい。このように下層の被覆量に対して、上層の被覆量を多くすることで、十分に高い脱硝性能をあげることができる。下層の被覆量が全体の３０～４５重量％であり、上層の被覆量が全体の５５～７０重量％であることがより好ましい。

[0066] 上記のＳＣＲ触媒は、優れた脱硝性能を有することから、従来よりもアンモニアを効率的に活用することができる。

本発明では、ＳＣＲ触媒の後段に、NH_3浄化機能を有する本触媒が配置される。本触媒は、NH_3浄化性能に優れることから、排気ガス流れに対し、ＳＣＲ触媒からスリップしてくるNH_3を効率的に酸化することができる。

[0067] このように、本発明のアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）をＳＣＲ触媒後段に配置し、スリップNH_3を酸化浄化する。更に、ＳＣＲ触媒から流出するＮＯｘあるいはNH_3酸化により生じるＮＯｘを、酸化反応にまだ使用されていないスリップNH_3と反応させＮＯｘ浄化を促進する。すなわち、排気ガス中のＮＯ、NO_2がＡＭＯＸの上層に流入し、供給されるNH_3と反応し、窒素

に還元された後に、余剰のアンモニアが本触媒の上層に供給され、一部吸着保持される。また、上層を通過して下層に届いたＮＯが貴金属成分（Ｐｔ）によってNO_2に酸化され、このNO_2が上層に移行して、上層に吸着保持されたNH_3と反応し、N_2とH_2Oとして排出される。そして、下層では貴金属によってＮＯからNO_2に酸化されたNO_2が下層に吸着保持されたNH_3と反応し、N_2とH_2Oとして排出される。このようにしてＡＭＯＸでＮＯｘの浄化が更に向上する場合がある。

[0068] 本発明によれば、NH_3酸化触媒の性能が高いので、従来触媒技術と同じ貴金属担持量であれば、より低温からNH_3の酸化浄化が可能であるから、より少ない貴金属担持量で従来触媒と同等のNH_3酸化浄化性能が得られることとなる。

また、自動車用ディーゼルエンジンから排出される排気ガスの温度は広範囲にわたり、これを概ね１５０～２５０℃を低温域として、また概ね３００～６００℃を高温域として分けた場合、本発明のNH_3酸化触媒は、低温域のＮＯｘ浄化活性に優れ、しかも耐熱性も優れることから、高温域の脱硝性能に優れたＳＣＲ触媒を選択して前段に配置すれば、低温域から高温域まで、広い温度範囲で高い脱硝性能を発揮することができる。

実施例

[0069] 以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。なお、本発明は、これら実施例の態様に限定されるものではない。なお、本実施例、並びに比較例に使用する触媒は次に示す方法によって調製した。

[0070] ［実施例１］

NH_3酸化触媒　ＡＭＯＸ（１）の製造；

＝下層（NH_3酸化機能を有する触媒層）＝

貴金属成分原料としての塩化白金水溶液を、母材としてのチタニア粉末Ａ（８７ｗｔ％TiO_2／１０ｗｔ％ZrO_2／３ｗｔ％SiO_2）に含浸担持させてＰｔ担持チタニア粉末（Ｐｔ換算０．３３２ｗｔ％）を得た。次に、得られたＰｔ担持チタニア粉末（１００３ｇ）と水をボールミルに投入し、所

定の粒径となるまでミリングして、ＮＨ$_3$酸化触媒層用スラリーＡを得た。

続いて、このスラリーＡに一体型構造担体、すなわちハニカムフロースルー型コージェライト担体（３００セル５ミル、φ２５．４ｍｍ×２４ｍｍ長さ）を浸漬させ、単位体積あたりの触媒担持量が３０ｇ／Ｌとなるようにウォッシュコート法で塗布した。その後、１５０℃で１時間乾燥させ、大気雰囲気下、５００℃で２時間焼成して下層塗布済み触媒Ｂを得た。

＝上層（ＳＣＲ機能層）＝

Ｗ／Ｃｅ／Ｚｒ材料（１０ｗｔ％WO_3／２３ｗｔ％CeO_2／６７ｗｔ％ZrO_2）８９３ｇと、バインダー１０７ｇを水とともにボールミルに投入し、所定の粒径となるまでミリングして、ＳＣＲ機能層用スラリーＣを得た。

続いて、このスラリーＣに前記の下層塗布済み触媒Ｂを浸漬させ、単位体積あたりの触媒担持量が１１０ｇ／Ｌとなるようにウォッシュコート法で塗布した。その後、１５０℃で１時間乾燥させ、大気雰囲気下、５００℃で２時間焼成して、表１に示すＡＭＯＸ（１）を得た。なお、表１の数値は、Ｗ／Ｃｅ／Ｚｒ材料を１００重量部としたときの、各成分の含有量を重量部で示している。

その後、得られたＮＨ$_3$酸化触媒を用いて、以下の触媒性能評価を実施した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

[0071] ＜触媒性能評価＞（ＮＯｘ・ＮＨ$_3$ースリップ評価）

以下に記載の測定条件のもと、触媒入口出口のＮＨ$_3$、ＮＯ、ＮＯ$_2$、Ｎ$_2$Ｏのガス濃度を計測し、ＮＨ$_3$転化率、ＮＯｘ排出濃度、Ｎ$_2$Ｏ排出濃度の３つの指標でＡＭＯＸ（１）の触媒性能を評価した。その結果を図１～３に示した。

なお、ガス計測は所定温度に到達し所定濃度ガス流通開始後２０分経過した後に、各種ガス成分の濃度が安定した状態で測定した。

なおＮＨ$_3$転化率、ＮＯｘ排出濃度は次の算出式に基づき計算した。

（ＮＨ$_3$転化率）［％］　＝｛（入口ＮＨ$_3$濃度）－（出口ＮＨ$_3$濃度）｝／（入口ＮＨ$_3$濃度）

×１００

（ＮＯｘ排出濃度）［ｐｐｍ］　＝（出口ＮＯ濃度）＋（出口ＮＯ$_2$濃度）

[0072] ＜測定条件＞

・評価装置；モデルガス試験装置（菱明技研製）

・定量分析装置；ＦＴＩＲ（サーモエレクトロン製ＮＥＸＵＳ－６７０、２ｍガスセル）

・触媒サイズ；φ２５．４ｍｍ×２４ｍｍ、３００セル／５ミル、１２．２ｍＬ／ｕｎｉｔ

・空間速度；１００，０００／ｈ

・全ガス流量；２０．３Ｌ／ｍｉｎ

・モデルガス組成（表２参照）

[0073] ［実施例２］

ＮＨ$_3$酸化触媒　ＡＭＯＸ（２）の製造；

＝下層（ＮＨ$_3$酸化機能を有する触媒層）＝

実施例１に記載した要領で、貴金属成分原料としての塩化白金水溶液を、母材としてのチタニア粉末Ｄ（９０ｗｔ％ＴｉＯ$_2$／１０ｗｔ％ＳｉＯ$_2$）に含浸担持させてＰｔ担持チタニア粉末（Ｐｔ換算０．３３２ｗｔ％）を得た。得られたＰｔ担持チタニア粉末と水をボールミルに投入し、所定の粒径となるまでミリングして、ＮＨ$_3$酸化触媒層用スラリーＦを得た。

続いて、このスラリーＦに一体型構造担体、すなわちハニカムフロースルー型コージェライト担体（３００セル５ミル、φ２５．４ｍｍ×２４ｍｍ長さ）を浸漬させ、単位体積あたりの触媒担持量が３０ｇ／Ｌとなるようにウォッシュコート法で塗布した。その後、１５０℃で１時間乾燥させ、大気雰囲気下、５００℃で２時間焼成して下層塗布済み触媒Ｇを得た。

＝上層（ＳＣＲ機能層）＝

Ｗ／Ｃｅ／Ｚｒ材料（１０ｗｔ％ＷＯ$_3$／２３ｗｔ％ＣｅＯ$_2$／６７ｗｔ％ＺｒＯ$_2$）８９３ｇと、バインダー１０７ｇを水とともにボールミルに投入し

、所定の粒径となるまでミリングして、ＳＣＲ機能層用スラリーＨを得た。

続いて、このスラリーＨに前記の下層塗布済み触媒Ｇを浸漬させ、単位体積あたりの触媒担持量が１１０ｇ／Ｌとなるようにウォッシュコート法で塗布した。その後、１５０℃で１時間乾燥させ、大気雰囲気下、５００℃で２時間焼成して、表１に示すＡＭＯＸ（２）を得た。

その後、得られたNH_3酸化触媒を用いて、実施例１の要領で触媒性能評価を実施した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

[0074] ［実施例３］

NH_3酸化触媒　ＡＭＯＸ（３）の製造；

貴金属担持用の母材としたチタニア粉末Ｄ（９０ｗｔ％TiO_2／１０ｗｔ％SiO_2）の代わりに、チタニア粉末Ｅ（８０ｗｔ％TiO_2／１５ｗｔ％SiO_2／５ｗｔ％Al_2O_3）を用いた以外は実施例２に記載の方法と同様にして、表１に示すＡＭＯＸ（３）を得た。

その後、得られたNH_3酸化触媒を用いて、実施例１の要領で触媒性能評価を実施した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

[0075] ［実施例４］

NH_3酸化触媒　ＡＭＯＸ（４）の製造；

実施例３で上層の触媒担持量を１１０ｇ／Ｌとしたところを５５ｇ／Ｌに変更した以外は同様にして、表１に示すＡＭＯＸ（４）を得た。

その後、得られたNH_3酸化触媒を用いて、実施例１の要領で触媒性能評価を実施した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

[0076]

[表1]

AMOX触媒組成

数値単位 [g/L]		Pt	複合酸化物A			複合酸化物C	Feゼオライト	バインダー
			チタニア粉末A	チタニア粉末D	チタニア粉末E	W／Ce／Zr材料		
実施例1 AMOX(1)	上層					100		10
	下層	0.1	30					
実施例2 AMOX(2)	上層					100		10
	下層	0.1		30				
実施例3 AMOX(3)	上層					100		10
	下層	0.1			30			
実施例4 AMOX(4)	上層					50		5
	下層	0.1			30			
比較例1 AMOX(5)	上層						100	15
	下層	1.0		44			30	10
比較例2 AMOX(6)	上層						100	15
	下層	0.7		44			30	10
比較例3 AMOX(7)	上層						100	15
	下層	0.5		44			30	10
比較例4 AMOX(8)	上層						100	15
	下層	0.1		44			30	10

[0077] [表2]

モデルガス組成

評価温度		℃	230	260	400
ガス濃度	NH3	ppm	500	500	300
	NO	ppm	0	0	150
	NO2	ppm	0	0	150
	H2O	%	5	5	5
	O2	%	10	10	10
	N2		Balance	Balance	Balance

[0078] [比較例１]

上記のアンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（１）に代えて、下記の方法で調製したアンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）を用い、同様にモデルガス試験装置に設置し、触媒性能を評価した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

ＮＨ$_3$酸化触媒　ＡＭＯＸ（５）の製造；

＝下層（ＮＨ$_3$酸化機能を有する触媒層）＝

貴金属成分原料としての塩化白金水溶液を、母材としてのチタニア粉末Ｄ（９０ｗｔ％TiO_2／１０ｗｔ％SiO_2、ＢＥＴ値：１００m^2／ｇ）に含浸担持させＰｔ担持チタニア粉末（Ｐｔ換算２．１ｗｔ％）を得た。

得られたＰｔ担持チタニア粉末５４０ｇと、鉄元素でイオン交換したβ型ゼオライト（Ｆｅイオン交換量；１．７６ｗｔ％（Fe_2O_3換算）、ＳＡＲ＝２８）１１５ｇと、鉄元素でイオン交換したＭＦＩ型ゼオライト（Ｆｅイオン交換量；１．３５ｗｔ％（Fe_2O_3換算）、ＳＡＲ＝２３）２３０ｇと、バインダー１１５ｇを水と一緒にボールミルに投入し、所定の粒径となるまでミリングして、NH_3酸化触媒層用スラリーＬを得た。

続いて、このスラリーＬを一体型構造担体、すなわちハニカムフロースルー型コージェライト担体（３００セル／５ミル、φ２５．４ｍｍ×２４ｍｍ長さ）に浸漬させ、単位体積あたりの触媒担持量が８５ｇ／Ｌとなるようにウォッシュコート法で塗布した。その後、１５０℃で１時間乾燥させ、大気雰囲気下、５００℃で２時間焼成して下層塗布済み触媒Ｈを得た。このようにして得た下層塗布済み触媒ＨにはＰ単位体積あたりＰｔが１．０ｇ／Ｌ担持されることとなる。

＝上層（ＳＣＲ層）＝

鉄元素でイオン交換したβ型ゼオライト（Ｆｅイオン交換量；１．７６ｗｔ％（Fe_2O_3換算）、ＳＡＲ＝２８）３５５ｇと、鉄元素でイオン交換したＭＦＩ型ゼオライト（Ｆｅイオン交換量；１．３５ｗｔ％（Fe_2O_3換算）、ＳＡＲ＝２３）５３５ｇと、酸化セリウム（ＢＥＴ値：１５０m^2／ｇ）２０ｇと、バインダー９０ｇと水を一緒にボールミルに投入し所定の粒径となるまでミリングして、ＳＣＲ機能層塗布用スラリーＩを得た。

続いて、このスラリーＩに下層塗布済み触媒Ｈを浸漬させ、単位体積あたりの触媒担持量が１１５ｇ／Ｌとなるようにウォッシュコート法で塗布した。その後、１５０℃で１時間乾燥させ、大気雰囲気下、５００℃で２時間焼成して表１に示す比較用のＡＭＯＸ（５）を得た。なお、表１の数値は、Ｆｅゼオライトを１００重量部としたときの、各成分の含有量を重量部で示し

ている。

[0079] ［比較例２］

比較例１において、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）の下層のＰｔ担持チタニア粉末の貴金属濃度を変更し、最終的な触媒の単位体積あたりのＰｔ担持量を０．７ｇ／Ｌとする以外は、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）と同様にしてアンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（６）を得た。同様にモデルガス試験装置に設置し、触媒性能を評価した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

[0080] ［比較例３］

比較例１において、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）の下層のＰｔ担持チタニア粉末の貴金属濃度を変更し、最終的な触媒の単位体積あたりのＰｔ担持量を０．５ｇ／Ｌとする以外は、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）と同様にしてアンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（７）を得た。同様にモデルガス試験装置に設置し、触媒性能を評価した。この触媒性能の評価結果を図１～３に示す。

[0081] ［比較例４］

比較例１において、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）の下層のＰｔ担持チタニア粉末の貴金属濃度を変更し、最終的な触媒の単位体積あたりのＰｔ担持量を０．１ｇ／Ｌとする以外は、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）と同様にしてアンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（８）を得た。

[0082] ［評価］

図１に示すとおり、実施例１～４では、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（１）～（４）が本発明の触媒成分として特定の複合酸化物を含んでいるために、Ｐｔ量が少ないにもかかわらず図１に示すとおり、２３０℃でのNH_3転化率が優れている。また、図２に示すとおり、N_2O排出濃度が低く、N_2O生成抑制能に優れることがわかる。さらに、図３に示したように、Ｐｔ量が少ないにもかかわらずＮＯｘ排出濃度も遜色がないことがわかる。

これに対して、比較例１～４では、アンモニア酸化触媒ＡＭＯＸ（５）～

（８）が本発明とは異なり特定の複合酸化物を含んでいないために、Ｐｔ量が多いにもかかわらず図１に示すとおり、２３０℃でのNH_3転化率が低く、図２に示すとおり、N_2O排出濃度が高く、N_2O生成抑制能に劣り、さらに、図３に示したように、Ｐｔ量が多いのでＮＯｘ排出濃度が比較的低くなっていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明は、燃料が軽油であるディーゼルエンジンなど自動車から排気される窒素酸化物の除去技術、スリップNH_3の浄化に対しても広く適用可能である。また、燃料としてガソリン、重油をはじめ、アルコール等のバイオ燃料、またバイオ燃料と軽油、バイオ燃料とガソリンの混合燃料を使用した燃焼機関から排出された排気ガスに対しても適用できる。さらに、本発明は、可燃性粒子成分が堆積したフィルターの再生を伴う排気ガス浄化触媒装置と併用しても効果が発揮される。

請求の範囲

[請求項1] 希薄燃焼機関から排出される排気ガスに、窒素酸化物の還元剤として尿素またはアンモニアを添加し選択還元型触媒（ＳＣＲ）により窒素酸化物を選択的に還元する際に、余剰のアンモニアを酸化除去するためのアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）において、

一体構造型担体の表面に、チタニア及びシリカを主成分とする複合酸化物（Ａ）の無機母材に貴金属元素を担持した触媒を含む触媒層（下層）と、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層（上層）を有する、少なくとも二層の触媒層を被覆してなり、複合酸化物（Ｃ）の組成が、酸化タングステン：１～５０重量%、セリア：１～６０重量%、及びジルコニア：３０～９０重量%であることを特徴とするアンモニア酸化触媒。

[請求項2] 複合酸化物（Ａ）の組成が、チタニア：６０～９９重量%及びシリカ：１～４０重量%であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア酸化触媒。

[請求項3] 複合酸化物（Ａ）が、さらに、ジルコニア、又はアルミナから選ばれる一種以上を含み、その含有量が、３０重量%以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載のアンモニア酸化触媒。

[請求項4] 複合酸化物（Ｃ）の組成が、酸化タングステン：３～３０重量%、セリア：５～４０重量%、及びジルコニア：５０～９０重量%であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア酸化触媒。

[請求項5] 複合酸化物（Ａ）に担持される貴金属元素が、白金を含み、その含有量が、一体構造型担体の単位体積あたり０．０１～１．０ｇ／Ｌであることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のアンモニア酸化触媒。

[請求項6] 触媒層（下層）の複合酸化物（Ａ）の被覆量が、一体構造型担体の単位体積あたり１０～１２０ｇ／Ｌであることを特徴とする請求項１に記載のアンモニア酸化触媒。

[請求項7] 触媒層（上層）の複合酸化物（Ｃ）の被覆量が、一体構造型担体の単位体積あたり３０～１５０ｇ／Ｌであることを特徴とする請求項１又は４に記載のアンモニア酸化触媒。

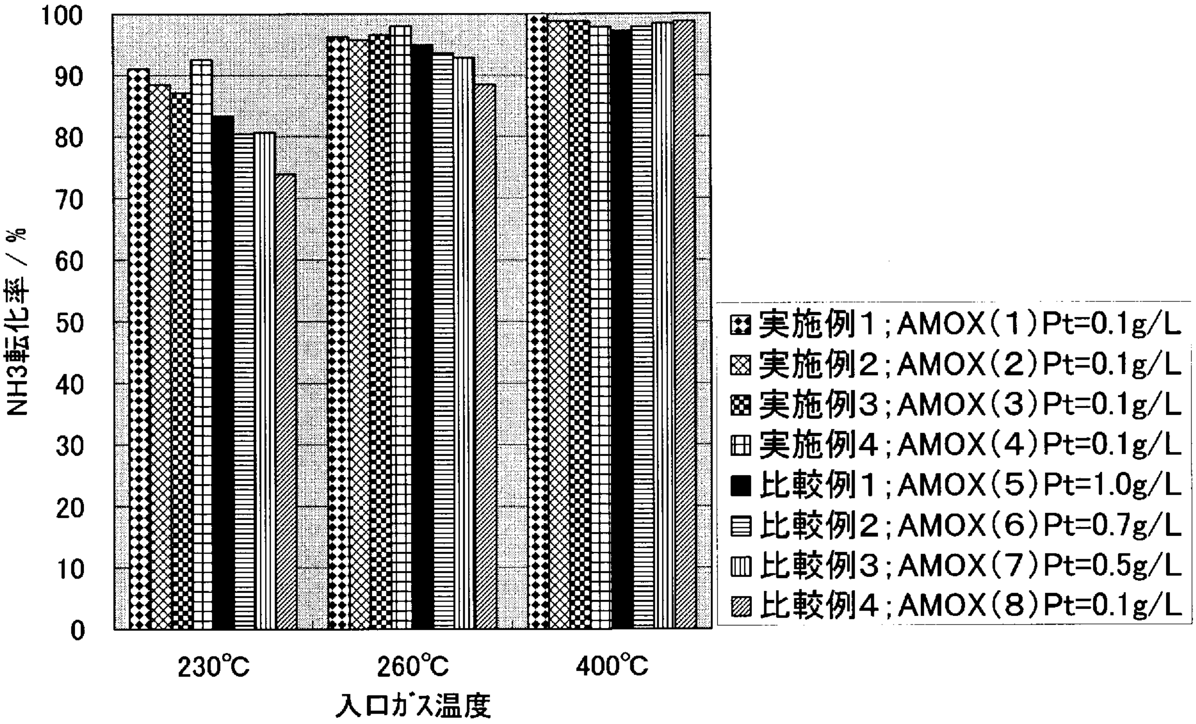
[請求項8] 排気ガス流路に、一酸化窒素、炭化水素の酸化機能を有する酸化触媒（ＤＯＣ）と、パティキュレートマターを捕集し燃焼除去するフィルター（ＤＰＦ）と、尿素水溶液もしくはアンモニア水溶液を供給する噴霧手段と、選択還元型触媒（ＳＣＲ）と、請求項１～７のいずれかに記載のアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）をこの順序で配置したことを特徴とする排気ガス浄化装置。

[請求項9] 選択還元型触媒（ＳＣＲ）が、少なくとも鉄元素を含むゼオライト（Ｄ）と、酸化タングステン、セリア、及びジルコニアからなる複合酸化物（Ｃ）を含む触媒層を一体構造型担体の表面に被覆してなることを特徴とする請求項８記載の排気ガス浄化装置。

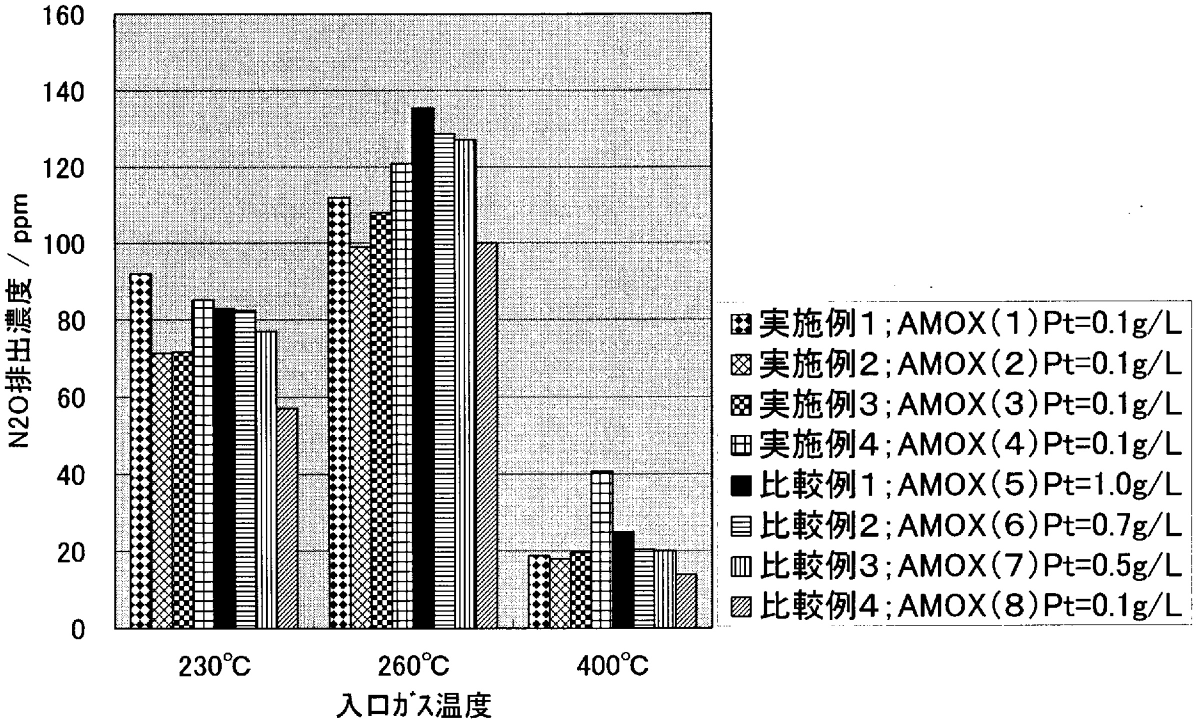
[請求項10] 請求項８に記載の排気ガス浄化装置を用いて、希薄燃焼機関から排出される排気ガスを酸化触媒（ＤＯＣ）とフィルター（ＤＰＦ）に通過させ、排気ガス中の炭化水素成分、一酸化炭素を浄化するとともに、一酸化窒素の多くを二酸化窒素に転化した後、尿素水溶液またはアンモニア水溶液を噴霧供給して、選択還元型触媒（ＳＣＲ）を通過させて排気ガス中の窒素酸化物を還元し、余剰のアンモニアをアンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）で酸化除去することを特徴とする排気ガス浄化方法。

WO 2012/132095 PCT/JP2011/076490

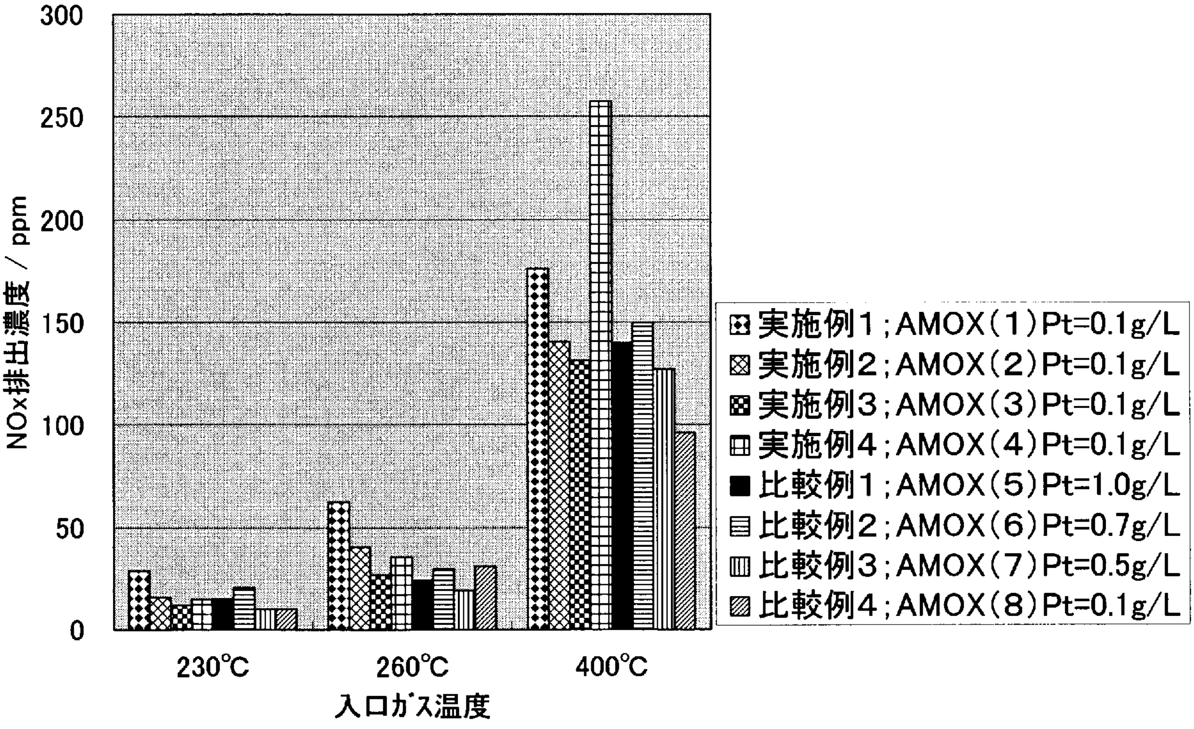
[図1]



[図2]



[図3]


NOx排出濃度 / ppm
300
250
200
150
100
50
0
230℃
260℃
400℃
入口ｶﾞｽ温度
実施例1；AMOX(1)Pt=0.1g/L
実施例2；AMOX(2)Pt=0.1g/L
実施例3；AMOX(3)Pt=0.1g/L
実施例4；AMOX(4)Pt=0.1g/L
比較例1；AMOX(5)Pt=1.0g/L
比較例2；AMOX(6)Pt=0.7g/L
比較例3；AMOX(7)Pt=0.5g/L
比較例4；AMOX(8)Pt=0.1g/L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/076490

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/652(2006.01)i, *B01D53/86*(2006.01)i, *B01D53/94*(2006.01)i, *F01N3/08*(2006.01)i, *F01N3/10*(2006.01)i, *F01N3/24*(2006.01)i, *F01N3/28*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94, F01N3/00-3/02, 3/04-3/38, 9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-289897 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 November 1995 (07.11.1995), claim 1; paragraphs [0001], [0059], [0070] (Family: none)	1-8,10 9
Y A	JP 2005-238195 A (Tokyo Roki Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), paragraphs [0045], [0055]; fig. 12 & US 2008/0038174 A1 & EP 1736232 A1 & EP 2305367 A1 & WO 2005/082494 A & CN 1946470 A	1-8,10 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.　　☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 December, 2011 (08.12.11)	20 December, 2011 (20.12.11)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/076490

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 7-328438 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), claim 1; paragraphs [0007], [0020], [0029]; fig. 1 & JP 7-328437 A & US 5679313 A & US 39041 E & EP 686423 A3 & DE 69530024 D & DE 69530024 T & CA 2151229 A & AT 235301 T & CA 2151229 A1	1-8,10 9
Y A	JP 2007-504945 A (Engelhard Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), claim 1; paragraph [0004] & US 2005/0054524 A1 & EP 1660216 A & WO 2005/025724 A1 & KR 10-2006-0090222 A & CN 1849163 A	1-8,10 9
Y A	M. UESHIMA et al., New Technology for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen, Res. Chem. Intermed., 1998.05, Vol.24, No.2, p.133-141, page 133, INTRODUCTION column, lines 1 to 10, page 134, INTRODUCTION column, lines 4 to 12, page 137, table 2	1,2,4-8,10 9
Y A	JP 2010-209783 A (Toyota Industries Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), paragraphs [0010], [0013], [0014]; fig. 1 (Family: none)	8,10 9
A	JP 2009-291764 A (Tokyo Roki Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), (Family: none)	9

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７６４９０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J23/652(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/24(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J21/00-38/74, B01D53/86,94, F01N3/00-3/02,3/04-3/38, 9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 7-289897 A（株式会社日本触媒）1995.11.07, 【請求項１】、【０００１】、【００５９】、【００７０】（ファミリーなし）	1-8,10 9
Y A	JP 2005-238195 A（東京濾器株式会社）2005.09.08, 【００４５】、【００５５】、【図１２】 & US 2008/0038174 A1 & EP 1736232 A1 & EP 2305367 A1 & WO 2005/082494 A & CN 1946470 A	1-8,10 9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．１２．２０１１	２０．１２．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｇ	５０７７
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	吉田　直裕 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

C（続き）．関連すると認められる文献		
引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 7-328438 A（三菱重工業株式会社）1995.12.19, 【請求項１】、【０００７】、【００２０】、【００２９】、【図１】 & JP 7-328437 A & US 5679313 A & US 39041 E & EP 686423 A3 & DE 69530024 D & DE 69530024 T & CA 2151229 A & AT 235301 T & CA 2151229 A1	1-8,10 9
Y A	JP 2007-504945 A（エンゲルハード・コーポレーション）2007.03.08, 【請求項１】、【０００４】 & US 2005/0054524 A1 & EP 1660216 A & WO 2005/025724 A1 & KR 10-2006-0090222 A & CN 1849163 A	1-8,10 9
Y A	M. UESHIMA et al., New Technology for Selective Catalytic Oxidation of Ammonia to Nitrogen, Res. Chem. Intermed., 1998.05, Vol.24, No.2, p.133-141, 第１３３頁INTRODUCTION欄１－１０行、第１３４頁同欄４－１２行、第１３７頁Ｔａｂｌｅ２	1,2,4-8,10 9
Y A	JP 2010-209783 A（株式会社豊田自動織機）2010.09.24, 【００１０】、【００１３】、【００１４】、【図１】（ファミリーなし）	8,10 9
A	JP 2009-291764 A（東京濾器株式会社）2009.12.17, （ファミリーなし）	9