

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4210552号

(P4210552)

(45) 発行日 平成21年1月21日(2009.1.21)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 29/74 (2006.01)

B O 1 J 29/74 Z A B A

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 I O 4 B

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-127910 (P2003-127910)	(73) 特許権者	593024380
(22) 出願日	平成15年5月6日(2003.5.6)		株式会社アイシーティー
(65) 公開番号	特開2004-330046 (P2004-330046A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成16年11月25日(2004.11.25)	(73) 特許権者	395016659
審査請求日	平成17年11月11日(2005.11.11)		インターナショナル キャタリスト テク ノロジー インコーポレイテッド INTERNATIONAL CATAL YST TECHNOLOGY, INC. アメリカ合衆国, ミシガン州 48326 , オーバーン ヒルズ, コマーシャル ド ライブ 2347
		(74) 代理人	100072349
			弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100110995
			弁理士 奈良 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を担持したシリカ - アルミナとベータゼオライトとを含有してなる触媒成分を、耐火性三次元構造体に担持させてなるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒。

【請求項 2】

該シリカ - アルミナ中のシリカ / アルミナの質量比が 0 . 0 2 ~ 1 である請求項 1 に記載の触媒。

【請求項 3】

該ベータゼオライトにおいてシリカ / アルミナの質量比が 1 0 ~ 1 5 0 である請求項 1 または 2 に記載の触媒。 10

【請求項 4】

該シリカ - アルミナは  $100 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$  の B E T 比表面積を有し、かつ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対する  $\text{SiO}_2$  の質量比が 0 . 0 2 ~ 1 である請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項 5】

該貴金属の担持量は、耐火性三次元構造体 1 リットル当たり 0 . 0 1 ~ 5 g である請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項 6】

触媒成分中に、さらにチタン、ジルコニウムおよび希土類元素よりなる群から選ばれた 20

少なくとも 1 種の元素を含有してなる請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項 7】

該シリカ - アルミナの平均粒子径が、5 ~ 90  $\mu$ m である請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の触媒。

【請求項 8】

シリカ - アルミナのスラリー中に貴金属成分を添加して化学吸着させ、ついでベータゼオライトを添加して得られる貴金属担持シリカ - アルミナとベータゼオライトとの混合スラリー中に耐火性三次元構造体を浸漬して触媒成分を付着させ、ついで焼成することを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる炭化水素（以下、HC という）、一酸化炭素（以下、CO という）および有機溶媒可溶成分（soluble organic fraction（以下、SOF 分という））を酸化浄化するとともにディーゼルパーティキレートの排出を低減するディーゼル排ガス浄化用触媒およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、特にディーゼルエンジン排ガス中の微粒子物質（以下、PM と呼ぶ）は主として、固体状炭素微粒子（以下、SOOT と呼ぶ）、硫酸塩（以下、サルフィートと呼ぶ）および液状の高分子炭化水素微粒子（以下、SOF と呼ぶ）からなり、環境衛生上問題となっている。その理由は、これら PM は、その粒子径が 1  $\mu$ m 以下であるため、大気中に浮遊しやすく、呼吸により人体内に取り込まれやすいためである。したがって、これら PM のディーゼルエンジンからの排出に関する規制を厳しくしていく方向で検討が進められている。

20

【0003】

一方、ディーゼルエンジンの燃料噴射の高圧化、燃料噴射タイミングなど、電子制御による運転の最適化により、ディーゼルエンジンから排出される PM 量はかなり低減されている。しかしながら、その低減化はまだ十分とは言えず、また、PM 中の SOF は発ガン性物質などの有害成分を含有していることから、SOOT とともに SOF の除去が重要な問題となっている。

30

【0004】

PM の除去方法としては、目封じタイプのセラミックハニカム、セラミックフォーム、ワイヤーメッシュ、金属発泡体、オープンフロータイプのセラミックハニカム、メタルハニカム等の耐火性三次元構造体に PM を燃焼させうる触媒物質を担持させたものを使用し、ディーゼルエンジン排ガス中の PM 成分を捕捉するとともに通常のディーゼルエンジンの走行条件下で得られる排ガスの排出条件（ガス組成および温度）下、もしくは、エンジン制御で強制的に温度を上昇させるか、あるいは電気ヒーター等の加熱手段を用いて PM を除去する触媒方式が検討されている。

40

【0005】

一般に、ディーゼルエンジンの排ガス浄化用触媒、特に乗用車用の触媒としては、（１）PM のほか、未燃炭化水素（以下、HC と呼ぶ）、一酸化炭素（以下、CO と呼ぶ）などの有害成分の低温からの燃焼除去効率が低い、（２）高負荷での連続運転下でも耐える、いわゆる高い高温耐久性能に優れる触媒、さらに（３）低負荷で排気ガス温度が低い運転下において見られる、硫酸化物の触媒上への付着による被毒を受けにくい、いわゆる耐硫酸被毒性に優れる触媒が求められている。

【0006】

従来より、ディーゼルエンジン排ガス中の PM、HC および CO の燃焼除去効率を高める目的で種々の提案がなされている。例えば、特開平 7 - 24260 号公報には、白金およ

50

びノまたはパラジウムならびにタングステン、アンチモン、モリブテン、ニッケル、バナジウム、マンガン、鉄、ピスマス、コバルト、亜鉛、およびアルカリ土類金属よりなる群から選ばれた少なくとも１種の金属酸化物を耐火性無機酸化物に対して５～５０質量％の範囲で担持したものが開示されている。

【０００７】

また、特開平１０－３３９８６号公報には、異なったモジュラスを有する数種のゼオライト混合物および白金族金属ならびにケイ酸アルミニウム、酸化アルミニウムおよび酸化チタンからなる群からの別の金属酸化物を有しており、しかもケイ酸アルミニウムは０．００５～１の二酸化ケイ素の酸化アルミニウムに対する重量比を有しており、白金族金属はこれらの別の金属酸化物上にのみ沈着させたものが開示されている。

10

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、エンジン排ガス中の $\text{NO}_x$ を低減させるためにエンジンに装着されるＥＧＲ等の影響により、エンジンの排気温度は低下する傾向にあり、また実際の車の使用環境に近づけるために、規制のテストモードがコールドスタート条件に変わっていることも排ガス温度の低下に拍車をかけている状況下において、上記従来の触媒は、いずれもＰＭ、ＨＣおよびＣＯの低温域において、ある程度の燃焼能力はあるものの、未だ性能が不十分である。また、排気ガス温度が低い運転下において、硫酸化物の触媒上への付着による被毒を受けやすく、その結果ＰＭ、ＨＣおよびＣＯの燃焼効率が低下するという欠点があった。

20

【０００９】

本発明はこのような事情を鑑みてなされてものであり、前記した（１）～（３）のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒、特に乗用車用の触媒に要求される性能を十分に備えた触媒とすることを目的とする。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の貴金属を担持したシリカ－アルミナとベータゼオライトからなる触媒成分を耐火性三次元構造体に担持することにより上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

30

【００１１】

すなわち、本発明は、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の貴金属を担持したシリカ－アルミナとゼオライトからなる触媒成分を耐火性三次元構造体に担持したことを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒に関する。

【００１２】

また、本発明は、シリカ－アルミナのスラリー中に貴金属成分を添加して化学吸着させ、ついでゼオライトを添加して得られる貴金属担持シリカ－アルミナとゼオライトとの混合スラリー中に耐火性三次元構造体を浸漬して触媒成分を付着させ、ついで焼成することを特徴とするディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

【００１３】

40

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【００１４】

本発明は、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも１種の貴金属をシリカ－アルミナに担持したものとゼオライトを組み合わせることを特徴とし、それにより未燃炭化水素、一酸化炭素およびＰＭ中のＳＯＦなどの有害成分を低温から浄化可能となり、また高温連続運転下でも耐える、いわゆる高い高温耐久性能に優れ、さらに排気ガス温度が低い運転下において見られる、硫酸化物の触媒上への付着による被毒を受けにくい、いわゆる耐硫酸被毒性に優れるなどの効果が発揮される。

【００１５】

50

例えば、貴金属の担持基材としてアルミナを使用した場合、ディーゼルエンジン排ガス中の未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の浄化には効果が認められるが、排気ガス温度が低い運転下に長時間曝された場合は、排気ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>が貴金属で酸化して、吸着されやすく、その結果、硫黄で被毒されて未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の酸化能力が著しく低下する。また、シリカの場合、特に排気ガス温度が高い運転下に長時間曝された場合は、未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の酸化能力が著しく低下する。

【0016】

本発明で担持基材として使用されるシリカ-アルミナの物理的性質については、特に制限はないが、実際のディーゼル車への適用に当たっては、比表面積が(Brunauer-Emmett-Teller (BET) 比表面積) 100 ~ 400 m<sup>2</sup>/g、好ましくは120 ~ 350 m<sup>2</sup>/gの範囲のシリカ-アルミナを使用するのが望ましい。比表面積が100 m<sup>2</sup>/g未満のシリカ-アルミナを使用すると、白金、パラジウムおよびロジウムの分散性が低下し、未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の酸化能力が低下する。一方、比表面積が400 m<sup>2</sup>/gを超えるシリカ-アルミナは、熱的に安定なものとはいえず、ディーゼル排ガス中で熱的变化を受け、未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の酸化能力の低下が大きい。さらに排ガス中のSO<sub>2</sub>の付着量も多くなるため、触媒の耐硫黄被毒性が低下する。

【0017】

さらに、シリカ-アルミナ中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>の質量比については、0.02 ~ 1、好ましくは0.05 ~ 0.5の範囲が望ましい。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>の質量比が、0.02未満の場合、アルミナ単独の場合に対して優位性が小さく、上述したようにSO<sub>2</sub>が吸着されやすくなり、その結果、硫黄で被毒されて未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の酸化能力が低下してしまう。一方、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>の質量比が、1よりも大きい場合、排気ガス温度が高い運転下に長時間曝された場合において、未燃炭化水素、一酸化炭素およびPM中のSO<sub>2</sub>などの有害成分の酸化能力が低下してしまう。

【0018】

該シリカ-アルミナは、粉末状のものが好ましく使用される。その平均粒子径は5 ~ 90 μm、好ましくは10 ~ 45 μmである。

【0019】

本発明による触媒におけるゼオライトの役割は、触媒が活性化していない低い排ガス温度条件において、未燃炭化水素を吸着し、排ガス温度が上昇した際にそれを脱離する機能を触媒に付与することであり、脱離した炭化水素の大部分は、温度上昇により活性化した触媒上で燃焼される。つまり、排ガス中の未燃炭化水素を吸着、燃焼浄化できる温度域を広げる役割がある。さらに、ゼオライトのもつ酸性質により排ガス中に含まれるSO<sub>2</sub>の触媒への吸着を抑制する効果があり、耐硫黄被毒性を高める働きがある。添加するゼオライトとして最適なものは、ベータゼオライトである。

【0020】

ゼオライトを添加しない場合、特に低温域における未燃炭化水素の酸化能力の低下を招き、さらに触媒の耐硫黄被毒性も低下してしまう。またベータゼオライト以外のゼオライトを使用した場合、例えばZSM-5やモルデナイトなどを使用した場合、炭化水素の吸着機能は見られるものの、ディーゼル排ガス中に存在する長鎖炭化水素の吸着機能はベータゼオライトに比べて低く、炭化水素の低減効果が小さくなる。

【0021】

該ゼオライト中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するSiO<sub>2</sub>の質量比が10 ~ 150、好ましくは18 ~ 50である。すなわち、150を越えるとゼオライトの酸点が低下し炭化水素の吸着機能が低くなり、特に低温域における炭化水素の低減効果が小さくなり、一方、10未満では、ゼオライトの構造が熱的に安定ではなく、ディーゼル排ガス中で熱的变化を受け、炭化水素の吸着機能が低下してしまう。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

このように、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の貴金属を担持したシリカ - アルミナとゼオライトは、それぞれ上記機能を有するものであるが、それらを組み合わせることで初めて前記した ( 1 ) ~ ( 3 ) のディーゼルエンジン排ガス浄化用の触媒、特に乗用車用の触媒に要求される性能を十分備えた触媒となる。

## 【 0 0 2 3 】

本発明による触媒は、白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の貴金属、好ましくは白金を担持したシリカ - アルミナとゼオライト、好ましくはベータゼオライトとからなる触媒成分を、耐火性三次元構造体に担持させてなるものである。

10

## 【 0 0 2 4 】

前記貴金属の原料は、特に限定されるものではないが、例えば、硝酸塩、酢酸塩、塩化物、硫酸塩、酸化物、過酸化物、水酸化物等を用いることができる。一例を挙げると、例えば、白金の出発原料としては、塩化白金、硝酸白金水溶液、ジニトロジアンミン白金 ( I I ) 硝酸水溶液、パラジウムの出発原料としては、硝酸パラジウム水溶液、また、ロジウムの出発原料としては、硝酸ロジウム水溶液等がある。

## 【 0 0 2 5 】

その製造方法としては種々のものがあるが、一例を挙げると、例えば、まずシリカ - アルミナのスラリー中に前記貴金属成分を添加して攪拌する。この間、必要により加熱して貴金属成分とシリカ - アルミナとの反応を促進する。このときの温度は、15 ~ 500、好ましくは25 ~ 150 である。これにより貴金属成分は、シリカ - アルミナに化学吸着される。

20

## 【 0 0 2 6 】

ついで、貴金属を化学吸着したシリカ - アルミナのスラリーは、必要により加熱乾燥される。この乾燥またはスラリー状物に、所定量のゼオライトを添加したのち、乾式粉碎または湿式粉碎を行なう。粉碎物が湿式粉碎物であれば、そのまま、また粉碎物が乾式粉碎物であれば、水を加えてスラリー状とし、このスラリー中に耐火性三次元構造体を浸漬して触媒成分を付着させる。

## 【 0 0 2 7 】

つぎに、該三次元構造体の各セル中に空気等のガスを通して余分の触媒成分を除去し、さらに乾燥したのち、焼成する。

30

## 【 0 0 2 8 】

触媒の焼成雰囲気は、空气中、真空中、窒素などの不活性ガス気流中または水素、一酸化炭素などの還元性ガス気流中など、触媒の調製方法によって適宜選択され、還元性ガスによる焼成が好ましい。焼成温度は200 ~ 800 が好ましく、300 ~ 600 がより好ましい。また、焼成時間は30分 ~ 20時間が好ましく、1時間 ~ 5時間がより好ましい。

## 【 0 0 2 9 】

このように、シリカ - アルミナスラリー中に貴金属成分を添加して攪拌混合することにより、該貴金属成分はシリカ - アルミナに化学吸着されて担持される。一方、ゼオライトが該シリカ - アルミナに混合されても、該ゼオライトには実質的に担持されることはない。

40

## 【 0 0 3 0 】

なお、本発明における上記触媒成分には、高温耐久性および耐硫黄被毒性を向上させるために、あるいは酸化能を向上させるために、必要に応じてチタン、ジルコニウムおよび希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含有していてもよい。該元素の触媒全担持量に対する質量比は、全担持量100質量部当たり1 ~ 50質量部、好ましくは3 ~ 20質量部である。

## 【 0 0 3 1 】

本発明の触媒におけるゼオライトに対するシリカ - アルミナの重量比は0.5 ~ 5、好ましくは0.8 ~ 3の範囲が望ましい。ゼオライトに対するシリカ - アルミナの重量比が0

50

・5未満の場合、炭化水素の吸着量が多くなりすぎて、その結果、脱離される炭化水素も多くなり、触媒上での燃焼が追いつかなくなり、バランスが悪くなってしまう。さらに、炭化水素の吸着能力が高くなりすぎると、セルの閉塞によるつまりをまねく可能性が高くなってしまう。一方、ゼオライトに対するシリカ - アルミナの質量比が5を超える場合、炭化水素の吸着能力が低下することによる低温域における炭化水素の低減効果が小さくなる。また $\text{SO}_2$ の触媒への吸着を抑制する効果が低下し、その結果、耐硫黄被毒性が低下してしまう。

#### 【0032】

本発明の触媒における白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の貴金属の担持量は、耐火性三次元構造体1リットル（以下、Lで表す）当り、0.01～5 g/L、特に0.5～4 g/Lの範囲にあるのが望ましい。

10

#### 【0033】

本発明で使用される耐火性三次元構造体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特にコーージェライト、ムライト、 $\gamma$ -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポンジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーージェライト質のものが特に好ましい。そのほか、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等のごとき酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造としたものも使用される。

#### 【0034】

これらモノリス担体は、押出成形法やシート状素子を巻き固める方法等で製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は、六角形、四角形、三角形状またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（セル数/単位断面積）は150～900セル/平方インチあれば十分に使用可能であり、好ましくは400～600セル/平方インチである。

20

#### 【0035】

本発明のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒を用いる際の排気ガス空間速度は、5,000～200,000  $\text{hr}^{-1}$ が好ましい。ガス空間速度が5,000  $\text{hr}^{-1}$ 未満であるときは必要な触媒容量が大きくなりすぎ不経済であり、200,000  $\text{hr}^{-1}$ を越えるときはディーゼルエンジン排ガスの浄化率が低下する。本発明のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒を用いる際の排気ガス温度域は、触媒入口において200～700℃であり、好ましくは250～600℃の範囲である。すなわち、200℃未満または700℃を越える場合では、ディーゼルエンジン排ガスの浄化能が目標値よりも劣化する。

30

#### 【0036】

##### 【実施例】

本発明のディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒の各実施例について、それらの製造方法により説明すれば以下の通りである。

#### 【0037】

##### 実施例1

320  $\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有し、アルミナに対するシリカの質量比が0.053であるシリカ - アルミナ（以下、シリカ - アルミナAとする）粉末1800 gに白金60 g含むジニトロジアンミン白金（II）硝酸水溶液を加えて混合した後に乾燥し、500℃の温度で1時間時間焼成し、白金担持シリカ - アルミナ粉体（以下、白金粉体Aとする）を得た。該白金粉体Aに、ベータゼオライト（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.5$ ）（以下、同様）を2400 gと水性媒体を加えた後に湿式粉碎しスラリーを得た。そして、コーージェライトハニカム担体（以下、同様）を当該スラリー中に浸漬し、余剰のスラリーを吹き払った後、150℃で乾燥後、500℃で1時間焼成して完成触媒を得た。本触媒には、白金が2.0 g/ハニカム1リットルと、シリカ - アルミナが60 g/ハニカム1リットルおよびベータゼオライトが80 g/ハニカム1リットル被覆されていた。

40

#### 【0038】

なお、該ハニカム担体は1.3リットル体積および断面積1平方インチ当たり400セルおよび6ミルの壁厚さを有する、コーージェライトからなっていた。

50

## 【 0 0 3 9 】

## 比較例 1

実施例 1 において、湿式粉碎する際にベータゼオライトの代わりにシリカ - アルミナ A を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルおよびシリカ - アルミナが 1 4 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

## 【 0 0 4 0 】

## 実施例 2

実施例 1 において、湿式粉碎する際にベータゼオライトのみの代わりにベータゼオライトを 1 2 0 0 g とシリカ - アルミナ A を 1 2 0 0 g 加えた以外は、比較例 1 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルと、シリカ - アルミナが 1 0 0 g / ハニカム 1 リットルおよびベータゼオライトが 4 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

10

## 【 0 0 4 1 】

## 実施例 3

実施例 1 において、湿式粉碎する際にベータゼオライトのみの代わりにベータゼオライトを 2 1 0 0 g とチタニアを 3 0 0 g 加えた以外は、比較例 1 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルと、シリカ - アルミナが 6 0 g / ハニカム 1 リットル、ベータゼオライトが 7 0 g / ハニカム 1 リットルおよびチタニアが 1 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

20

## 【 0 0 4 2 】

## 実施例 4

実施例 1 において、シリカ - アルミナ A の代わりに  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有し、アルミナに対するシリカの重量比が 0 . 0 5 3 であるシリカ - アルミナ ( 以下、シリカ - アルミナ B とする ) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルと、シリカ - アルミナが 6 0 g / ハニカム 1 リットルおよびベータゼオライトが 8 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

## 【 0 0 4 3 】

## 実施例 5

実施例 4 において、湿式粉碎する際にベータゼオライトのみの代わりにシリカ - アルミナ B を 9 0 0 g とジルコニアを 3 0 0 g とベータゼオライト 1 2 0 0 g 加えた以外は、実施例 4 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルと、シリカ - アルミナが 9 0 g / ハニカム 1 リットル、ベータゼオライトが 4 0 g / ハニカム 1 リットルおよびジルコニアが 1 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

30

## 【 0 0 4 4 】

## 比較例 2

実施例 1 において、湿式粉碎する際にベータゼオライトの代わりに Z S M 5 ゼオライトを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルと、シリカ - アルミナが 6 0 g / ハニカム 1 リットルおよび Z S M 5 ゼオライトが 8 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

40

## 【 0 0 4 5 】

## 比較例 3

実施例 1 において、白金粉体を担持する際にシリカ - アルミナの代わりにベータゼオライトを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により白金担持粉体を得た。さらに、実施例 1 において、湿式粉碎する際にベータゼオライトの代わりにシリカ - アルミナ A を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により完成触媒を得た。本触媒には、白金が 2 . 0 g / ハニカム 1 リットルと、ベータゼオライトが 6 0 g / ハニカム 1 リットルおよびシリカ - アルミナが 8 0 g / ハニカム 1 リットル被覆されていた。

## 【 0 0 4 6 】

## 実施例 1 0

50

上記の実施例および比較例で得られた触媒について、以下に示す試験方法を実施することにより排気ガスの浄化性能を評価した。

#### 【 0 0 4 7 】

( 使用装置および燃料 )

ここでは、ダイナモメーターに接続した市販の加給直噴式ディーゼルエンジン ( 4 気筒、250cc ) を用いた。さらに、回転数とトルクを自動的に調整できる自動運転制御装置がダイナモメーターには接続されていた。および燃料には評価用として硫黄含有量が 0.05 質量% 以下である軽油を用いた。硫黄被毒耐久用には、硫黄含有量が 0.20 質量% の軽油を用いた。

#### 【 0 0 4 8 】

( 硫黄被毒耐久方法 )

硫黄含有量の高い上記軽油を用いて、エンジン回転数 1400 から 2200 の間で触媒入口温度が 200 から 300 になるようにトルクを調整して、50 時間排気ガスに曝した。

#### 【 0 0 4 9 】

( 高温耐久方法 )

評価用と同じ燃料を用いて、触媒入口温度が 600 になるようにエンジン回転数およびトルクを調整して、20 時間排気ガスに曝した。

#### 【 0 0 5 0 】

( 評価モード )

図 1 に示すような欧州の排ガス規制モードを走行した場合を想定して、エンジン回転数およびトルクを任意に変更することにより、エンジンから排出される排気ガスの触媒入口温度を、図 2 のように変化させた。

#### 【 0 0 5 1 】

( 評価方法 )

触媒層を通過させずに排気ガスを排ガス分析計にて測定して、それに対して触媒層を通過した後のガスをサンプリングして、HC、CO および PM の浄化率を求めた。いずれも、上記評価モード全体での平均浄化率である。その結果を表 1 ~ 3 に示す。

#### 【 0 0 5 2 】

#### 【 表 1 】

	触媒タイプ	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BEA 質量比	初期浄化率 (%)		
			HC	CO	PM
実施例 1	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA	0.750	80	92	50
実施例 2	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.50	75	93	48
実施例 3	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+TiO <sub>2</sub>	0.857	78	90	52
実施例 4	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA	0.750	74	89	53
実施例 5	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+ZrO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	76	97	50
比較例 1	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	59	92	50
比較例 2	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MFI	—	69	89	52
比較例 3	Pt/BEA+SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	70	88	48

#### 【 0 0 5 3 】



【表 2】

	触媒タイプ	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BEA 質量比	硫黄被毒耐久 後浄化率(%)		
			HC	CO	PM
実施例 1	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA	0.750	63	60	35
実施例 2	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.50	59	61	32
実施例 3	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+TiO <sub>2</sub>	0.857	65	58	34
実施例 4	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA	0.750	62	65	36
実施例 5	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+ZrO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	58	63	37
比較例 1	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	20	37	20
比較例 2	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MFI	—	49	60	30
比較例 3	Pt/BEA+SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	35	40	25

【 0 0 5 4 】

【表 3】

	触媒タイプ	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BEA 質量比	高温耐久後浄 化率(%)		
			HC	CO	PM
実施例 1	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA	0.750	70	75	45
実施例 2	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.50	68	78	44
実施例 3	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+TiO <sub>2</sub>	0.857	70	80	48
実施例 4	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA	0.750	65	79	46
実施例 5	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +BEA+ZrO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.25	63	85	50
比較例 1	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	25	40	25
比較例 2	Pt/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MFI	—	50	58	23
比較例 3	Pt/BEA+SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.33	35	45	18

【 0 0 5 5 】

## 【発明の効果】

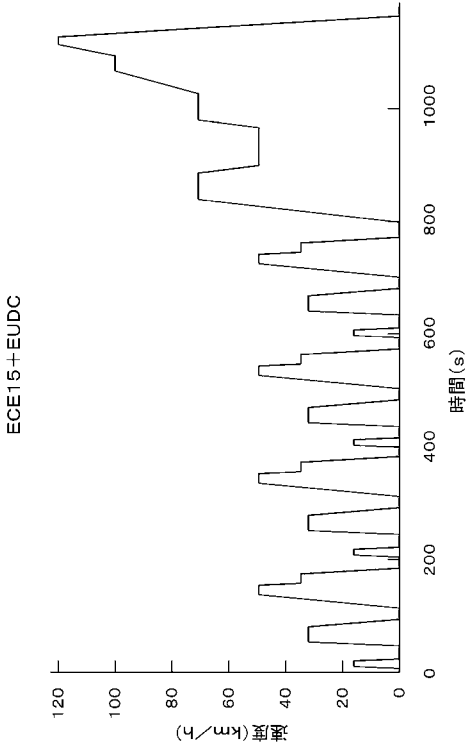
本発明によるディーゼルエンジン排ガス浄化用触媒は、前記のごとき構成を有しているの  
で、PMのほか、未燃炭化水素、一酸化炭素などの有害成分の低温からの燃焼除去効率が  
高い、高温耐久性に優れ、かつ硫黄被毒耐久性に優れているのである。

## 【図面の簡単な説明】

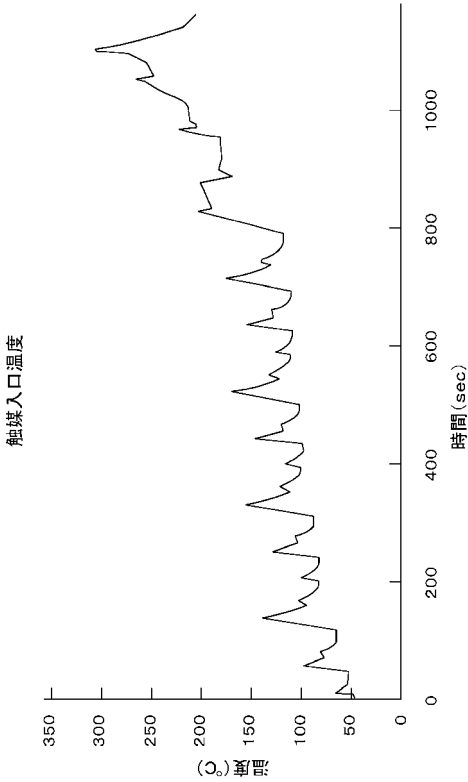
【図 1】 欧州の排ガス規制モードを走行した場合を想定したエンジン回転数とトルク値  
関係を示すグラフ。

【図 2】 エンジンから排出される排気ガスの触媒入口温度と時間の関係を示すグラフ。

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

- (74)代理人 100114649  
弁理士 宇谷 勝幸
- (72)発明者 堀内 真  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 堀 正雄  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 吉川 竜弥  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 福本 徳  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 中根 卓司  
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 2 0 2 1 0 5 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 2 7 6 9 0 7 ( J P , A )

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