(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
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/004664 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/57 (2024.01) *B01J 29/74* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 35/64* (2024.01)
B01J 20/18 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *F01N 3/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/019467

(22) 国際出願日： 2024年5月28日(28.05.2024)

(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 2023-105178 2023年6月27日(27.06.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社キャタラー (**CATALER CORPORATION**) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００ Shizuoka (JP).

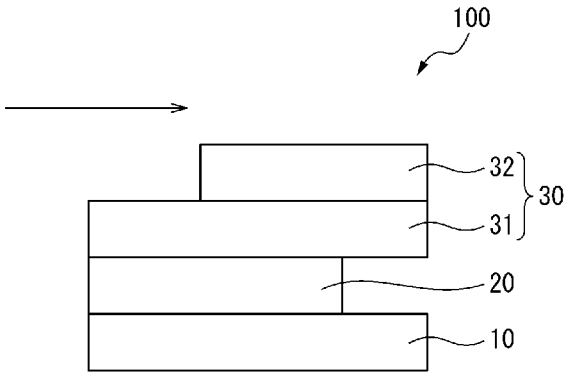
(72) 発明者: 高須 亮佑 (**TAKASU, Ryosuke**); 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 菅原 康 (**SUGAWARA, Ko**); 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 白山 陽大 (**SHIRAYAMA, Yodai**); 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 伊藤 雅也 (**ITO, Masaya**); 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 山▲崎▼ 祐哉 (**YAMAZAKI, Yuya**); 〒4371492 静岡県掛川市千浜７８００番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目２３

(54) **Title:** EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST DEVICE FOR GASOLINE ENGINE

(54) 発明の名称： ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置

図1



(57) **Abstract:** Provided is an exhaust gas purification catalyst device for a gasoline engine. The exhaust gas purification catalyst device has: a substrate; an NH_3 adsorption layer containing a proton-type zeolite; and a PGM layer containing a catalytic noble metal selected from among Pd, Pt, and Rh. The proton-type zeolite contained in the NH_3 adsorption layer has an average pore diameter of 0.60 nm or less. The NH_3 adsorption layer is disposed closer to the substrate than the PGM layer and is disposed at a length shorter than the entire length of the substrate from the upstream end of the substrate in the exhaust gas flow direction. The PGM layer is disposed at a length longer than the NH_3 adsorption layer from the upstream end of the substrate in the exhaust gas flow direction. The PGM layer has a first PGM layer containing a catalytic noble metal selected from among Pd and Pt, and a second PGM layer containing Rh. The first PGM layer contains ceria.

WO 2025/004664 A1

［続葉有］

番１号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：基材と、プロトン型ゼオライトを含有するＮＨ$_3$吸着層と、Ｐｄ、Ｐｔ、及びＲｈから選択される触媒貴金属を含有するＰＧＭ層と、を有する、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置であって、ＮＨ$_3$吸着層に含まれるプロトン型ゼオライトは、平均細孔径が０．６０ｎｍ以下であり、ＮＨ$_3$吸着層は、ＰＧＭ層よりも基材側に配置されており、基材の排ガス流れ上流端から、基材の全長よりも短い長さで配置されており、かつ、ＰＧＭ層は、基材の排ガス流れ上流端から、ＮＨ$_3$吸着層よりも長い長さで配置されており、ＰＧＭ層が、Ｐｄ及びＰｔから選択される触媒貴金属を含有する第１のＰＧＭ層と、Ｒｈを含有する第２のＰＧＭ層とを有し、第１のＰＧＭ層がセリアを含む、排ガス浄化触媒装置。

明　細　書

発明の名称 ： ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置

技術分野

[0001]　本発明は、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置に関する。

背景技術

[0002]　ガソリンエンジンから排出される排ガスには、ＨＣ（炭化水素）、ＣＯ（一酸化炭素）、ＮＯｘ（窒素酸化物）等が含まれており、これらは、エンジンの排気系に配置された排ガス浄化触媒装置によって浄化された後に大気に排出される。

[0003]　排ガス浄化触媒装置として、ＨＣ、ＣＯ、及びＮＯｘすべてを浄化することが可能な３元触媒が知られている。例えば、特許文献１には、基材上に多層構造のアルミナ層を備え、内側のアルミナ層にロジウムを担持し、表面側のアルミナ層に、白金及びパラジウムのうちの少なくとも１種を担持した、排ガス浄化用触媒が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭６３－０３９６３３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　ガソリンエンジンにおいて、ガソリンと空気との混合気がリッチ状態のとき、３元触媒によるＮＯｘの還元によって、アンモニア（NH_3）が生成し易くなる。特に、エンジン始動時には、アンモニアの生成量が多い傾向にある。

[0006]　生成したアンモニアは、３元触媒によって浄化され得る。しかし、エンジン始動時等、触媒が暖機される前の低温状態では、生成したアンモニアの全量を浄化しきれずに、一部が排出されることがある。

[0007]　ＥＵの次期排ガス規制「Ｅｕｒｏ７」では、大型車のみならず、乗用車・

バンについてもアンモニアのエミッションが規制されることになった。

[0008] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされた。本発明の目的は、エンジン始動時等の低温状態においても、アンモニアエミッションが低減された、ガソリンエンジン用の排ガス浄化触媒装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下のとおりである。

[0010] 《態様１》基材と、

プロトン型ゼオライトを含有するNH_3吸着層と、

Ｐｄ、Ｐｔ、及びＲｈから選択される触媒貴金属を含有するＰＧＭ層と、

を有する、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置であって、

前記NH_3吸着層に含まれる前記プロトン型ゼオライトは、平均細孔径が０．６０ｎｍ以下であり、

前記NH_3吸着層は、

前記ＰＧＭ層よりも前記基材側に配置されており、

前記基材の排ガス流れ上流端から、前記基材の全長よりも短い長さで配置されており、かつ、

前記ＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ上流端から、前記NH_3吸着層よりも長い長さで配置されており、

前記ＰＧＭ層が、Ｐｄ及びＰｔから選択される触媒貴金属を含有する第１のＰＧＭ層と、Ｒｈを含有する第２のＰＧＭ層とを有し、

前記第１のＰＧＭ層がセリアを含む、

排ガス浄化触媒装置。

《態様２》前記プロトン型ゼオライトが、基本骨格が４、６、及び８員環から選ばれる環のみから構成されている少員環プロトン型ゼオライトを、前記プロトン型ゼオライトの全質量に対して８０質量％以上含む、態様１に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様３》前記少員環プロトン型ゼオライトが、Ｈ－ＡＣＯ、Ｈ－ＡＥＩ、Ｈ－ＡＥＮ、Ｈ－ＡＦＮ、Ｈ－ＡＦＴ、ＡＦＸ、Ｈ－ＡＮＡ、Ｈ－ＡＰＣ

、Ｈ－ＡＰＤ、Ｈ－ＡＴＴ、Ｈ－ＣＤＯ、Ｈ－ＣＨＡ、Ｈ－ＤＤＲ、Ｈ－ＤＦＴ、Ｈ－ＥＡＢ、Ｈ－ＥＤＩ、Ｈ－ＥＰＩ、Ｈ－ＥＲＩ、Ｈ－ＧＩＳ、Ｈ－ＧＯＯ、Ｈ－ＩＨＷ、Ｈ－ＩＴＥ、Ｈ－ＩＴＷ、Ｈ－ＬＥＶ、Ｈ－ＬＴＡ、Ｈ－ＫＦＩ、Ｈ－ＭＥＲ、Ｈ－ＭＯＮ、Ｈ－ＮＳＩ、Ｈ－ＯＷＥ、Ｈ－ＰＡＵ、Ｈ－ＰＨＩ、Ｈ－ＲＨＯ、Ｈ－ＲＴＨ、Ｈ－ＳＡＴ、Ｈ－ＳＡＶ、Ｈ－ＳＩＶ、Ｈ－ＴＨＯ、Ｈ－ＴＳＣ、Ｈ－ＵＥＩ、Ｈ－ＵＦＩ、Ｈ－ＶＮＩ、Ｈ－ＹＵＧ、及びＨ－ＺＯＮから選択される１種又は２種以上である、態様２に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様４》前記第１のＰＧＭ層に含まれるセリアの量が、基材容量１Ｌ当たりのセリア質量として、４．０ｇ／Ｌ以上４５．０ｇ／Ｌ以下である、態様１に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様５》前記第１のＰＧＭ層に含まれるセリアの量が、基材容量１Ｌ当たりのセリア質量として、４．０ｇ／Ｌ以上４５．０ｇ／Ｌ以下である、態様２に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様６》前記第１のＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ上流端から基材全長の１０％以上の長さが、排ガスと直接接する最上層となっており、かつ、

前記第２のＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ下流端から基材全長の２０％以上の長さが、排ガスと直接接する最上層となっている、
態様１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様７》前記第１のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス上流端から基材全長の７０％超の長さで配置されている、態様６に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様８》前記第２のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス下流端から基材全長の２０％以上９０％以下の長さで配置されている、態様６に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様９》前記第１のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス上流端から基材全長の７０％超の長さで配置されており、

前記第２のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス下流端から基材全長の３０％以

上９０％以下の長さで配置されており、

前記第１のＰＧＭ層の長さと前記第２のＰＧＭ層の長さとの合計が前記基材の全長を超え、かつ、

前記第１のＰＧＭ層と前記第２のＰＧＭ層とが重複している領域では、前記第２のＰＧＭ層が排ガスと直接接する最上層となっている、

態様６に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様１０》ガソリンエンジンの排気系に、態様１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置を配置して、前記ガソリンエンジンから排出された排ガスを浄化することを含む、排ガス浄化方法。

《態様１１》ガソリンエンジンの排気系の排ガス流れ上流側に配置された上流側浄化触媒装置と、

前記排気系の排ガス流れ下流側に配置された下流側浄化触媒装置と

を含む、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒システムであって、

前記上流側浄化触媒装置が、白金族の触媒貴金属を含む３元系排ガス浄化触媒装置であり、

前記下流側浄化触媒装置が、態様１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置である、

排ガス浄化触媒システム。

《態様１２》ガソリンエンジンの排気系に、態様１１に記載の排ガス浄化触媒システムを配置して、前記ガソリンエンジンから排出された排ガスを浄化することを含む、排ガス浄化方法

発明の効果

[0011] 本発明によると、エンジン始動時等の低温状態においても、アンモニアエミッションが低減された、ガソリンエンジン用の排ガス浄化触媒装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本発明のある実施形態における排ガス浄化触媒装置の構成を示す、概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 《排ガス浄化触媒装置》

本発明の排ガス浄化触媒装置は、

基材と、

プロトン型ゼオライトを含有するNH_3吸着層と、

Ｐｄ、Ｐｔ、及びＲｈから選択される触媒貴金属を含有するＰＧＭ層と、

を有する、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置であって、

前記NH_3吸着層に含まれる前記プロトン型ゼオライトは、平均細孔径が０．６０ｎｍ以下であり、

前記NH_3吸着層は、

前記ＰＧＭ層よりも前記基材側に配置されており、

前記基材の排ガス流れ上流端から、前記基材の全長よりも短い長さで配置されており、かつ、

前記ＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ上流端から、前記NH_3吸着層よりも長い長さで配置されており、

前記ＰＧＭ層が、Ｐｄ及びＰｔから選択される触媒貴金属を含有する第１のＰＧＭ層と、Ｒｈを含有する第２のＰＧＭ層とを有し、

前記第１のＰＧＭ層がセリアを含む、

排ガス浄化触媒装置である。

[0014] 図１に、本発明のある実施形態における排ガス浄化触媒装置の構成を示す。図１において、太線の矢印は、排ガス流れの方向を示す。

[0015] 図１の排ガス浄化触媒装置（１００）は、基材（１０）とNH_3吸着層（２０）とＰＧＭ層（３０）とを有する。ＰＧＭ層（３０）は、第１のＰＧＭ層（３１）と第２のＰＧＭ層（３２）とを含む。

[0016] 排ガス浄化触媒装置（１００）において、NH_3吸着層（２０）は、ＰＧＭ層（３０）よりも基材（１０）の側に、基材（１０）の排ガス流れ上流端から基材（１０）の全長よりも短い長さで配置されている。また、ＰＧＭ層（３０）（すなわち、第１のＰＧＭ層（３１）及び第２のＰＧＭ層（３２）の

積層体）は、基材（１０）の排ガス流れ上流端から、NH_3吸着層（２０）よりも長い長さで配置されており、NH_3吸着層（２０）を被覆している。

[0017] このような構成の排ガス浄化触媒装置（１００）では、エンジン始動時等の、触媒装置が暖機される前の低温状態において、上層のＰＧＭ層（３０）によるＮＯｘの還元によってアンモニアが生成し易くなる。発生したアンモニアは、低温状態では、ＰＧＭ層（３０）と直接接するNH_3吸着層（２０）に吸着されて、外部への排出が抑制される。

[0018] 触媒装置が暖機されると、NH_3吸着層（２０）に吸着されたアンモニアは、NH_3吸着層（２０）から脱離する。NH_3吸着層（２０）から脱離したアンモニアは、NH_3吸着層（２０）を被覆するＰＧＭ層（３０）と接触して、浄化されたうえで、大気に放出される。

[0019] 本発明の排ガス浄化触媒装置では、このような作用機構によって、暖機前及び暖機後の双方において、アンモニアのエミッションが低減されるのである。

[0020] 以下、本発明の排ガス浄化触媒装置を構成する要素について、順に説明する。

[0021] 〈基材〉

本発明の排ガス浄化触媒装置における基材は、隔壁によって区分された複数のセル流路を有する基材であってよく、従来技術の排ガス浄化触媒装置に用いられているハニカム基材であってよい。基材の隔壁は、隣接する排ガス流路間を流体的に連通する細孔を有していてもよいし、このような細孔を有していなくてもよい。

[0022] 基材の構成材料は、例えば、コージェライト、炭化ケイ素等の耐火性無機酸化物であってよいし、金属であってもよい。基材は、ストレートフロー型であっても、ウォールフロー型であってもよい。

[0023] 本発明の排ガス浄化触媒装置の製造方法における基材は、典型的には、例えば、コージェライト製又は炭化ケイ素製のストレートフロー型のモノリスハニカム基材、コージェライト製又は炭化ケイ素製のウォールフロー型のモ

ノリスハニカム基材、メタルハニカム基材等であってよい。

[0024] 基材の形状は、円柱形、楕円柱形、多角柱等であってよい。

[0025] 基材の容量は、底面積×長さで表される見かけ容量として、例えば、５００ｍＬ以上、８００ｍＬ以上、１．０Ｌ以上、又は１．２Ｌ以上であってよく、例えば、５．０Ｌ以下、３．０Ｌ以下、２．０Ｌ以下、１．５Ｌ以下、又は１．２Ｌ以下であってよい。

[0026] 〈NH_3吸着層〉

NH_3吸着層は、プロトン型ゼオライトを含有する。

[0027] 通常のゼオライトは、電荷補償カチオンが金属イオンであるため、耐久後には電荷補償カチオンが溶出して、NH_3吸着能が損なわれることが多い。これに対して、プロトン型ゼオライトは、ゼオライトの電荷補償カチオンがプロトンであるため、耐熱性が高く、電荷補償カチオンの溶出によるNH_3吸着能の低下が抑制されている。

[0028] NH_3吸着層に含まれるプロトン型ゼオライトの平均細孔径は、０．６０ｎｍ以下である。ゼオライトの吸着性能は、ゼオライトの細孔径と、吸着物の分子サイズとの関係に依存する。NH_3の分子サイズは約０．２６ｎｍであるため、平均細孔径０．６０ｎｍ以下のゼオライトに高い効率で吸着され得る。

[0029] プロトン型ゼオライトの平均細孔径は、０．５５ｎｍ以下、０．５０ｎｍ以下、０．４５ｎｍ以下、０．４０ｎｍ以下、０．３５ｎｍ以下、又は０．３０ｎｍ以下であってよく、例えば、０．２５ｎｍ以上、０．３０ｎｍ以上、０．３５ｎｍ以上、又は０．４０ｎｍ以上であってよい。

[0030] プロトン型ゼオライトの細孔径は、結晶構造に応じて、国際ゼオライト学会構造委員会のデータベースの記載により一義的に定まる。プロトン型ゼオライトが複数の結晶構造の混合物である場合、当該プロトン型ゼオライトの平均細孔径は、データベースに示された各結晶構造の細孔径の平均値として定義される。

[0031] 本発明の排ガス浄化触媒装置におけるNH_3吸着層に含まれるプロトン型ゼ

オライトは、少員環プロトン型ゼオライトを含んでいてよい。本明細書において、「少員環プロトン型ゼオライト」とは、基本骨格が４、６、及び８員環から選ばれる環のみから構成されている、プロトン型ゼオライトを意味する。

[0032] 少員環プロトン型ゼオライトが、Ｈ－ＡＣＯ、Ｈ－ＡＥＩ、Ｈ－ＡＥＮ、Ｈ－ＡＦＮ、Ｈ－ＡＦＴ、ＡＦＸ、Ｈ－ＡＮＡ、Ｈ－ＡＰＣ、Ｈ－ＡＰＤ、Ｈ－ＡＴＴ、Ｈ－ＣＤＯ、Ｈ－ＣＨＡ、Ｈ－ＤＤＲ、Ｈ－ＤＦＴ、Ｈ－ＥＡＢ、Ｈ－ＥＤＩ、Ｈ－ＥＰＩ、Ｈ－ＥＲＩ、Ｈ－ＧＩＳ、Ｈ－ＧＯＯ、Ｈ－ＩＨＷ、Ｈ－ＩＴＥ、Ｈ－ＩＴＷ、Ｈ－ＬＥＶ、Ｈ－ＬＴＡ、Ｈ－ＫＦＩ、Ｈ－ＭＥＲ、Ｈ－ＭＯＮ、Ｈ－ＮＳＩ、Ｈ－ＯＷＥ、Ｈ－ＰＡＵ、Ｈ－ＰＨＩ、Ｈ－ＲＨＯ、Ｈ－ＲＴＨ、Ｈ－ＳＡＴ、Ｈ－ＳＡＶ、Ｈ－ＳＩＶ、Ｈ－ＴＨＯ、Ｈ－ＴＳＣ、Ｈ－ＵＥＩ、Ｈ－ＵＦＩ、Ｈ－ＶＮＩ、Ｈ－ＹＵＧ、Ｈ－ＺＯＮ塔であってよく、これらから選択される１種又は２種以上を使用してよい。

[0033] 本発明におけるNH_3吸着層中のプロトン型ゼオライトは、NH_3をより効果的に吸着する観点から、少員環プロトン型ゼオライトを、プロトン型ゼオライトの全質量に対して、８０質量％以上、８５質量％以上、９０質量％以上、９５質量％以上、９８質量％以上、若しくは９９質量％以上含んでいてよく、又はプロトン型ゼオライトの１００質量％が少員環プロトン型ゼオライトであってもよい。

[0034] プロトン型ゼオライトのSiO_2／Al_2O_3比（ＳＡＲ）は、特に限定されず、例えば、５以上、１０以上、２０以上、３０以上、４０以上、又は５０以上であってよく、例えば、５００以下、３００以下、２００以下、１００以下、又は５０以下であってよい。

[0035] NH_3吸着層は、プロトン型ゼオライト以外の任意成分を含んでいてよい。NH_3吸着層に含まれる任意成分は、例えば、プロトン型ゼオライト以外のゼオライト、ゼオライト以外の無機酸化物、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素等を含む化合物、バインダー等であってよい。

[0036] NH_3吸着層に含まれる任意成分としての、ゼオライト以外の無機酸化物は、例えば、Ａｌ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒ、及びＣｅ、並びにＣｅ以外の希土類等から選択される１種又は２種以上の元素の酸化物であってよい。バインダーは、例えば、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル等から選択されてよい。

[0037] ここで、NH_3吸着層は、鉄族元素又は銅族元素（特に鉄及び銅）を、含んでいてもよいし、含まなくてもよい。NH_3吸着層中に鉄族元素又は銅族元素が含まれると、プロトン型ゼオライトがこれらの元素にイオン交換されることがある。イオン交換されたゼオライトから交換イオンが脱離すると、ゼオライトの骨格崩壊が起こってNH_3吸着能が損なわれる場合がある。この観点からは、NH_3吸着層は、鉄族元素又は銅族元素を含まなくてもよい。

[0038] また、NH_3吸着層は、触媒貴金属（例えば白金族元素）を、含んでいてもよいし、含まなくてもよい。NH_3吸着層中の触媒貴金属は、使用中に凝集して触媒性能が損なわれる場合があるため、NH_3吸着層は、触媒貴金属を含まなくてよい。

[0039] NH_3吸着層中のプロトン型ゼオライトの割合は、NH_3をより効果的に吸着する観点から、NH_3吸着層の全質量に対するプロトン型ゼオライトの質量割合として、例えば、５０質量％以上、６０質量％以上、７０質量％以上、８０質量％以上、９０質量％以上、又は９５質量％以上であってよく、１００質量％未満、９８質量％以下、９５質量％以下、９０質量％以下、又は８０質量％以下であってよい。

[0040] 本発明の排ガス浄化触媒装置において、NH_3吸着層は、後述のＰＧＭ層よりも基材側に配置されている。NH_3吸着層は、例えば、基材の隔壁に接するように配置されて、触媒層の下層を形成していてよい。

[0041] 本発明の排ガス浄化触媒装置において、NH_3吸着層は、基材の排ガス流れ上流端から、基材の全長よりも短い長さで配置されている。すなわち、NH_3吸着層は、基材の下流端付近には配置されていない。このような構成により、排ガス浄化触媒装置に流入してきたNH_3を効率よく吸着することができる

とともに、排ガス浄化触媒装置が暖機された後にＮＨ$_3$吸着層から脱離したＮＨ$_3$が、上層のＰＧＭ層と接触せずに排ガス浄化触媒装置から排出される確率を減ずることができるから、ＮＨ$_3$エミッションを低減する観点から好適である。

[0042] ＮＨ$_3$を効率よく吸着する観点から、ＮＨ$_3$吸着層の長さは、基材の上流端から、基材全長の３０％以上、４０％以上、５０％以上、又は６０％以上であってよい。一方、脱離したＮＨ$_3$をＰＧＭ層と確実に接触させて浄化する観点から、ＮＨ$_3$吸着層の長さは、基材の上流端から、基材全長の９５％以下、９０％以下、８５％以下、８０％以下、７５％以下、又は７０％以下であってよい。

[0043] 本発明の排ガス浄化触媒装置におけるＮＨ$_3$吸着層の配置量は、ＮＨ$_3$吸着層が配置されていない部分も含めた基材の容量当たりのＮＨ$_3$吸着層の質量として、実効的なＮＨ$_3$の吸着量を確保するとの観点から、２０ｇ／Ｌ以上、５０ｇ／Ｌ以上、８０ｇ／Ｌ以上、又は１００ｇ／Ｌ以上であってよく、圧損を過度に上昇させないとの観点から、３００ｇ／Ｌ以下、２５０ｇ／Ｌ以下、２００ｇ／Ｌ以下、又は１５０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0044] 〈ＰＧＭ層〉

ＰＧＭ層は、Ｐｄ及びＰｔから選択される触媒貴金属を含有する第１のＰＧＭ層と、触媒貴金属としてＲｈを含有する第２のＰＧＭ層とを有し、かつ、第１のＰＧＭ層がセリア（ＣｅＯ$_2$）を含む。

[0045] 第１のＰＧＭ層におけるＰｄ及びＰｔから選択される触媒貴金属は、無機酸化物に担持された微粒子の形態であってよい。触媒貴金属粒子の平均粒径は、例えば、１ｎｍ以上、２ｎｍ以上、又は３ｎｍ以上であってよく、１５ｎｍ以下、１０ｎｍ以下、７ｎｍ以下、又は５ｎｍ以下であってよい。

[0046] 第１のＰＧＭ層における触媒貴金属の含有量は、第１のＰＧＭ層が配置されていない部分も含めた基材の容量当たりのＰｄ及びＰｔの合計質量として、０．０５ｇ／Ｌ以上、０．１０ｇ／Ｌ以上、０．２０ｇ／Ｌ以上、０．３０ｇ／Ｌ以上、又は０．４０ｇ／Ｌ以上であってよく、例えば、１．５０ｇ

／Ｌ以下、１．２０ｇ／Ｌ以下、１．００ｇ／Ｌ以下、０．８０ｇ／Ｌ以下、０．６０ｇ／Ｌ以下、又は０．５０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0047] 第１のＰＧＭ層中の触媒貴金属は、第１のＰＧＭ層に含まれる無機酸化物の１種又は２種以上に担持されていてよい。

[0048] 第１のＰＧＭ層は、セリアを含み、これ以外の無機酸化物を含んでいてもよい。第１のＰＧＭ層に含まれるセリア以外の無機酸化物は、NH_3吸着層に含まれる無機酸化物として上記に例示したものの中から適宜に選択されてよい。第１のＰＧＭ層は、特に、セリア及びアルミナを含んでいてよく、これら以外の無機酸化物を更に含んでいてよい。

[0049] セリアは、酸素吸蔵放出能を有する無機酸化物である。セリアは、単体のセリアであっても、Ｃｅと他の無機元素との複合酸化物（例えば、セリア－ジルコニア複合酸化物）に含まれる形態であってもよい。

[0050] 第１のＰＧＭ層がセリアを一定量含むことにより、３元触媒能が向上される。第１のＰＧＭ層中のセリアの含有量は、ＰＧＭ層の全質量に対するセリアの質量割合として、５質量％以上、１０質量％以上、１２質量％以上、又は１５質量％以上であってよく、６０質量％以下、５０質量％以下、４０質量％以下、３０質量％以下、又は２０質量％以下であってよい。セリアがＣｅと他の無機元素との複合酸化物の形態である場合、上記のセリアの質量割合は、複合酸化物の質量割合をセリア相当量に換算した値である。

[0051] 第１のＰＧＭ層に含まれるセリアの量は、リーン時及びリッチ時双方において３元触媒性能を良好に維持する観点から、基材容量１Ｌ当たりのセリア質量として、４．０ｇ／Ｌ以上、８．０ｇ／Ｌ以上、１２．０ｇ／Ｌ以上、１５．０ｇ／Ｌ以上、２０．０ｇ／Ｌ以上、又は３０．０ｇ／Ｌ以上であってよく、４５．０ｇ／Ｌ以下、４０．０ｇ／Ｌ以下、３５．０ｇ／Ｌ以下、３０．０ｇ／Ｌ以下、又は２５．０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0052] 第１のＰＧＭ層は、ゼオライトを含んでいてもよいし、含まなくてもよい。しかしながら、第１のＰＧＭ層がゼオライトを含むと、NH_3吸着層とＰＧＭ層とを別々の層として配置することにより、NH_3を効率的に吸着し、脱離

したＮＨ$_3$の効率的な浄化とを期した本発明の趣旨が損なわれる懸念がある。この観点から、第１のＰＧＭ層は、ゼオライトを含まなくてもよい。

[0053] 第１のＰＧＭ層は、アルカリ成分を含んでいてよい。このアルカリ成分は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属を含む化合物等から選択されてよい。アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等を、アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等を、それぞれ挙げることができ、これらから選択される１種又は２種以上を使用できる。

[0054] アルカリ成分は、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、硫酸塩等であってよい。

[0055] 第１のＰＧＭ層におけるアルカリ成分の含有量は、第１のＰＧＭ層が配置されていない部分も含めた基材の容量当たりの質量として、１．０ｇ／Ｌ以上、３．０ｇ／Ｌ以上、５．０ｇ／Ｌ以上、又は７．５ｇ／Ｌ以上であってよく、２０．０ｇ／Ｌ以下、１８．０ｇ／Ｌ以下、１５．０ｇ／Ｌ以下、又は１２．０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0056] 本発明の排ガス浄化触媒装置における第１のＰＧＭ層の配置量は、第１のＰＧＭ層が配置されていない部分も含めた基材の容量当たりの第１のＰＧＭ層の質量として、実効的な３元触媒能（特に酸化浄化触媒能）を確保するとの観点から、８０ｇ／Ｌ以上、９０ｇ／Ｌ以上、１００ｇ／Ｌ以上、１２０ｇ／Ｌ以上、又は１５０ｇ／Ｌ以上であってよく、圧損を過度に上昇させないとの観点から、３００ｇ／Ｌ以下、２５０ｇ／Ｌ以下、２００ｇ／Ｌ以下、１８０ｇ／Ｌ以下、１５０ｇ／Ｌ以下、又は１３０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0057] 第２のＰＧＭ層は、触媒貴金属としてＲｈを含有する。

[0058] 第２のＰＧＭ層における触媒貴金属であるＲｈは、無機酸化物に担持された微粒子の形態であってよい。Ｒｈ粒子の平均粒径は、例えば、１ｎｍ以上、２ｎｍ以上、又は３ｎｍ以上であってよく、１５ｎｍ以下、１０ｎｍ以下、７ｎｍ以下、又は５ｎｍ以下であってよい。

[0059] 第２のＰＧＭ層におけるＲｈの含有量は、第２のＰＧＭ層が配置されていない部分も含めた基材の容量当たりのＲｈの質量として、０．０５ｇ／Ｌ以上、０．１０ｇ／Ｌ以上、０．１５ｇ／Ｌ以上、又は０．２０ｇ／Ｌ以上であってよく、例えば、１．００ｇ／Ｌ以下、０．８０ｇ／Ｌ以下、０．５０ｇ／Ｌ以下、０．４０ｇ／Ｌ以下、又は０．３０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0060] 第２のＰＧＭ層中の触媒貴金属は、第２のＰＧＭ層に含まれる無機酸化物の１種又は２種以上に担持されていてよい。

[0061] 第２のＰＧＭ層に含まれる無機酸化物は、NH_3吸着層に含まれる無機酸化物として上記に例示したものの中から適宜に選択されてよい。第２のＰＧＭ層は、特に、アルミナを含んでいてよく、更にセリアを含んでいてよく、これら以外の無機酸化物を含んでいてもよい。ここで、セリアは、単体のセリアであっても、Ｃｅと他の無機元素との複合酸化物（例えば、セリア－ジルコニア複合酸化物）に含まれる形態であってもよい。

[0062] 第２のＰＧＭ層は、セリアを一定量含んでいてよい。第２のＰＧＭ層中のセリアの含有量は、第２のＰＧＭ層の全質量に対するセリアの質量割合として、１質量％以上、３質量％以上、５質量％以上、又は７質量％以上であってよく、２０質量％以下、１５質量％以下、１０質量％以下、又は８質量％以下であってよい。セリアがＣｅと他の無機元素との複合酸化物の形態である場合、上記のセリアの質量割合は、複合酸化物の質量割合をセリア相当量に換算した値である。

[0063] 第２のＰＧＭ層に含まれるセリアの量は、リーン時及びリッチ時双方において３元触媒性能を良好に維持する観点から、基材容量１Ｌ当たりのセリア質量として、２．０ｇ／Ｌ以上、４．０ｇ／Ｌ以上、５．０ｇ／Ｌ以上、６．０ｇ／Ｌ以上、又は８．０ｇ／Ｌ以上であってよく、２０．０ｇ／Ｌ以下、２０．０ｇ／Ｌ以下、１５．０ｇ／Ｌ以下、１２．０ｇ／Ｌ以下、又は１０．０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0064] 第２のＰＧＭ層は、ゼオライトを含んでいてもよいし、含まなくてもよい。第２のＰＧＭ層は、ゼオライトを含まなくてもよい。

[0065] 第２のＰＧＭ層は、アルカリ成分を含んでいてよいし、含まなくてもよい。第２のＰＧＭ層は、アルカリ成分を含まなくてもよい。

[0066] 本発明の排ガス浄化触媒装置における第２のＰＧＭ層の配置量は、第２のＰＧＭ層が配置されていない部分も含めた基材の容量当たりのNH_3吸着層の質量として、実効的な３元触媒能（特に還元浄化触媒能）を確保するとの観点から、８０ｇ／Ｌ以上、９０ｇ／Ｌ以上、１００ｇ／Ｌ以上、又は１２０ｇ／Ｌ以上であってよく、圧損を過度に上昇させないとの観点から、２００ｇ／Ｌ以下、１８０ｇ／Ｌ以下、１５０ｇ／Ｌ以下、又は１３０ｇ／Ｌ以下であってよい。

[0067] ＰＧＭ層（第１のＰＧＭ層及び第２のＰＧＭ層の積層体）は、基材の排ガス流れ上流端から、NH_3吸着層よりも長い長さで配置されている。この構成によると、NH_3吸着層は、その全長にわたってＰＧＭ層に被覆され、特に、NH_3吸着層の下流端が、ＰＧＭ層に被覆されることになる。そのため、NH_3吸着層から脱離したNH_3がＰＧＭ層と確実に接触して浄化されることになる点で、好適である。

[0068] ＰＧＭ層の配置範囲は、基材の排ガス流れ上流端から、NH_3吸着層の長さの１００％超、かつ、基材全長と同じ長さまでの範囲である。ＰＧＭ層の長さは、基材全長と同じ長さ以下であることを条件に、NH_3吸着層の長さの、１０５％以上、１１０％以上、又は１２０％以上であってよい。ＰＧＭ層は、基材の排ガス流れ上流端から、基材全長と同じ長さで配置されていてよい。

[0069] 本発明の排ガス浄化触媒装置において、ＰＧＭ層は、NH_3吸着層に対して基材と反対側に配置されている。ＰＧＭ層は、基材上にNH_3吸着層が配置されている領域では、該NH_3吸着層の上に配置されていてよく、基材上にNH_3吸着層が配置されていない領域では、基材の隔壁に接するように配置されていてよい。

[0070] 第１のＰＧＭ層及び第２のＰＧＭ層の長さの合計は、基材の全長と同じか、計算上これよりも長くなってもよい。

[0071] 第１のＰＧＭ層は、基材の排ガス流れ上流端から、排ガス流れの下流側に向かって延在するように配置されていてよい。第１のＰＧＭ層の長さは、基材全長の、７０％超、７５％以上、８０％以上、８５％以上、９０％以上、又は９５％以上であってよく、例えば、１００％以下、９９％以下、９５％以下、９０％以下、８０％以下、又は７５％以下であってよい。

[0072] 第１のＰＧＭ層は、基材の排ガス流れ上流端付近で、排ガスと直接接する最上層となっていてよい。この構成によると、排ガス浄化触媒装置が暖機される前でも、ＨＣ及びＣＯを効果的に浄化することができ、好適である。

[0073] 第１のＰＧＭ層が、基材の排ガス流れ上流端付近で排ガスと直接接する最上層となっている長さは、例えば、基材全長の、１０％以上、２０％以上、３０％以上、４０％以上、又は５０％以上であってよく、例えば、８０％以下、７０％以下、６０％以下、又は５０％以下であってよい。

[0074] 第２のＰＧＭ層は、基材の排ガス流れ下流端から、排ガス流れの上流側に向かって延在するように配置されていてよい。第２のＰＧＭ層の長さは、基材全長の、２０％以上、３０％以上、４０％以上、５０％以上、又は６０％以上であってよく、例えば、９０％以下、８０％以下、７０％以下、又は６０％以下であってよい。

[0075] 第２のＰＧＭ層は、基材の排ガス流れ下流端付近で、排ガスと直接接する最上層となっていてよい。この構成によると、排ガス浄化触媒装置が暖機される前にはＮＯｘを、排ガス浄化触媒装置が暖機された後には、ＮＯｘ及びNH_3吸着層から脱離したNH_3を、それぞれ、効果的に浄化することができ、好適である。

[0076] 第２のＰＧＭ層が、基材の排ガス流れ下流端付近で排ガスと直接接する最上層となっている長さは、例えば、基材全長の、２０％以上、３０％以上、４０％以上、５０％以上、又は６０％以上であってよく、例えば、９０％以下、８０％以下、７０％以下、又は６０％以下であってよい。

[0077] 第１のＰＧＭ層及び第２のＰＧＭ層の長さの合計が、基材の全長よりも長い場合、基材の中央付近の領域では、第１のＰＧＭ層と第２のＰＧＭ層とが

重複するため、積層して配置されることになる。この場合、両層の重複部分では、第２のＰＧＭ層が排ガスと直接接する最上層となっていてよい。

[0078] ある実施態様において、本発明の排ガス浄化触媒装置におけるＰＧＭ層は、

第１のＰＧＭ層が、基材の排ガス上流端から基材全長の７０％超の長さで配置されており、

第２のＰＧＭ層が、基材の排ガス下流端から基材全長の３０％以上９０％以下の長さで配置されており、

第１のＰＧＭ層の長さと第２のＰＧＭ層の長さとの合計が基材の全長を超え、かつ、

第１のＰＧＭ層と第２のＰＧＭ層とが重複している領域では、第２のＰＧＭ層が排ガスと直接接する最上層となっている。

[0079] 《排ガス浄化触媒装置の製造方法》

本発明の排ガス浄化触媒装置は、上記の構成を有している限り、どのような方法で製造されてもよい。

[0080] 本発明の排ガス浄化触媒装置の製造方法の一例を、非限定的な例として、以下に説明する。

[0081] 本発明の排ガス浄化触媒装置は、例えば、基材のセル流路を区分する隔壁上に、NH_3吸着層、第１のＰＧＭ層、及び第２のＰＧＭ層を、この順に配置する方法によって製造されてよい。

[0082] NH_3吸着層は、例えば、基材の隔壁上に、排ガス流れ上流端から所定の長さにわたって、NH_3吸着層形成用塗工液を塗布し、乾燥及び焼成することにより配置されてよい。

[0083] 基材は、所望の排ガス浄化触媒装置の基材に応じて、適宜に選択されてよく、例えば、コージェライト製又は炭化ケイ素製のストレートフロー型のモノリスハニカム基材を用いてよい。

[0084] NH_3吸着層形成用塗工液は、例えば、所定のプロトン型ゼオライト、及びその他の任意成分の各所定量を、適当な溶媒（典型的には水）中に溶解又は

分散した液状物であってよい。NH_3吸着層形成用塗工液に適当な増粘剤を配合して、塗工液の粘度を調節すると、塗工液の塗工長さの制御が容易化されるために、好適である。増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）系樹脂；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、カルボキシメチルセルロース等のセルロース系樹脂；ロジン系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられ、これらから選択される１種又は２種以上を使用してよい。

[0085] 塗工液塗布後の乾燥及び焼成は、公知の方法にしたがって、又はこれに当業者による適宜の変更を加えたうえで、行ってよい。

[0086] 次に、第１のＰＧＭ層を配置する。

[0087] 第１のＰＧＭ層は、例えば、NH_3吸着層が配置された基材の隔壁上に、排ガス流れ上流端から所定の長さにわたって、第１のＰＧＭ層形成用塗工液を塗布し、乾燥及び焼成することにより配置されてよい。

[0088] 第１のＰＧＭ層形成用塗工液は、例えば、所定の無機酸化物、並びにＰｄ及びＰｔから選ばれる触媒貴金属の前駆体、並びにその他の任意成分の各所定量を、適当な溶媒（典型的には水）中に溶解又は分散した液状物であってよい。

[0089] 触媒貴金属前駆体は、所望の触媒貴金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化水素酸塩、酢酸塩等であってよい。

[0090] 第１のＰＧＭ層形成用塗工液の場合も、NH_3吸着層形成用塗工液の増粘剤と同様の増粘剤を配合して、塗工液の粘度を調節することにより、塗工液の塗工長さの制御が容易化される。

[0091] 塗工液塗布後の乾燥及び焼成は、公知の方法にしたがって、又はこれに当業者による適宜の変更を加えたうえで、行ってよい。

[0092] 更に、第２のＰＧＭ層を配置する。

[0093] 第２のＰＧＭ層は、例えば、NH_3吸着層及び第１のＰＧＭ層が配置された基材の隔壁上に、排ガス流れ下流端から所定の長さにわたって、第２のＰＧＭ層形成用塗工液を塗布し、乾燥及び焼成することにより配置されてよい。

[0094] 第２のＰＧＭ層形成用塗工液は、触媒貴金属前駆体として、Ｒｈの硝酸塩、硫酸塩、塩化水素酸塩、酢酸塩等を使用する他は、第１のＰＧＭ層形成用塗工液と同様であってよい。

[0095] 塗工液塗布後の乾燥及び焼成は、公知の方法にしたがって、又はこれに当業者による適宜の変更を加えたうえで、行ってよい。

[0096] ＰＧＭ層が第１のＰＧＭ層及び第２のＰＧＭ層を有する排ガス浄化触媒装置は、以上の方法により、又はこれに当業者による適宜の変更を加えた方法により、製造されてよい。

[0097] 《排ガス浄化触媒システム》

本発明の別の観点によると、排ガス浄化触媒システムが提供される。

[0098] 本発明の排ガス浄化触媒システムは、

ガソリンエンジンの排気系の排ガス流れ上流側に配置された上流側浄化触媒装置と、

前記排気系の排ガス流れ下流側に配置された下流側浄化触媒装置と

を含む、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒システムであって、

前記上流側浄化触媒装置が、白金族の触媒貴金属を含む３元系排ガス浄化触媒装置であり、

前記下流側浄化触媒装置が、上記に説明した本発明の排ガス浄化触媒装置である。

[0099] 上流側浄化触媒装置としての３元系排ガス浄化触媒装置としては、公知のものを用いてよく、特に、Ｐｄ及びＰｔから選択される１種以上と、Ｒｈとを含む、３元系排ガス浄化触媒装置が好適である。

[0100] 《排ガス浄化方法》

本発明の更に別の観点によると、排ガス浄化方法が提供される。

[0101] 本発明の排ガス浄化方法は、

ガソリンエンジンの排気系に、本発明の排ガス浄化触媒装置、又は本発明の排ガス浄化触媒システムを配置して、ガソリンエンジンから排出された排ガスを浄化することを含む、排ガス浄化方法である。

実施例

[0102] １．塗工液の調製

塗工液の調製において、アルミナ，ＯＳＣ材、及びバインダーとしては、それぞれ、下記のものを用いた。

アルミナ：４．０％のLa_2O_3及び９６．０％のAl_2O_3を含むアルミナ

第１のＰＧＭ層形成用塗工液のＯＳＣ材：４０．０質量％のCeO_2、５０．０質量％のZrO_2、５．０量％のPr_2O_3、及び５．０質量％のLa_2O_3を含む複合酸化物

第２のＰＧＭ層形成用塗工液のＯＳＣ材：２１．０質量％のCeO_2、７２．０質量％のZrO_2、５．３量％のNd_2O_3、及び１．７質量％のLa_2O_3を含む複合酸化物

バインダー：アルミナバインダー

[0103] 以下の比較例１－１及び実施例１－１～１－７では、第１のＰＧＭ層中のＯＳＣ材の配合量の影響を調べた。

[0104] 《比較例１－１》

（１）NH_3吸着層形成用塗工液

イオン交換水中に、１０６．０ｇ／ＬのＨ－ＣＨＡ、７．０ｇ／Ｌのアルミナバインダー、及び増粘剤としてのセルロース系樹脂を投入し、撹拌することにより、NH_3吸着層形成用塗工液を調製した。

[0105] （２）第１のＰＧＭ層形成用塗工液の調製

イオン交換水中に、Ｐｔ金属換算１．１ｇ／Ｌ相当の硝酸白金、１８０．０ｇ／Ｌのアルミナ、１０．０ｇ／Ｌの$BaSO_4$、４．０ｇ／Ｌのアルミナバインダー、及び増粘剤としてのセルロース系樹脂を投入し、撹拌することにより、第１のＰＧＭ層形成用塗工液を調製した。この比較例１－１の第１のＰＧＭ層形成用塗工液には、ＯＳＣ材を配合しなかった。

[0106] （３）第２のＰＧＭ層形成用塗工液の調製

イオン交換水中に、Ｒｈ金属換算０．２２ｇ／Ｌ相当の硝酸ロジウム、４

３．０ｇ／ＬのＯＳＣ材（CeO_2換算８．６ｇ／Ｌ）、７５．０ｇ／Ｌのアルミナ、２．０ｇ／Ｌのアルミナバインダー、及び増粘剤としてのセルロース系樹脂を投入し、撹拌することにより、第２のＰＧＭ層形成用塗工液を調製した。

[0107] ２．排ガス浄化触媒装置の製造

コージェライト製のストレートフロー型のハニカム基材（直径１０５．７ｍｍ、全長１１４．３ｍｍ、見かけ容量１．００３Ｌ、セル数４００ｃｐｓｉ）の、排ガス流れ上流端から基材全長の７５％の範囲にわたって、NH_3吸着層形成用塗工液全量を塗布し、９０℃において２時間通風乾燥した後、５００℃において２時間焼成して、基材上に、コート量１１３．０ｇ／Ｌにて、NH_3吸着層を形成した。

[0108] 次いで、NH_3吸着層形成後の基材の排ガス流れ上流端から基材の全長にわたって、第１のＰＧＭ層形成用塗工液全量を塗布し、９０℃において２時間通風乾燥した後、５００℃において２時間焼成して、排ガス流れ上流側に、コート量１９５．１ｇ／Ｌにて、第１のＰＧＭ層（Ｐｔ層）を形成した。

[0109] 更に、NH_3吸着層及びＰｔ層形成後の排ガス流れ下流端から基材全長の７０％の領域にわたって、第２のＰＧＭ層形成用塗工液全量を塗布し、９０℃において２時間通風乾燥した後、５００℃において２時間焼成して、排ガス流れ下流側に、コート量１２０．２２ｇ／Ｌにて、第２のＰＧＭ層（Ｒｈ層）を形成することにより、比較例１－１の排ガス浄化触媒装置を製造した。

[0110] ３．排ガス浄化触媒装置の評価

上記で得られた比較例１－１の排ガス浄化触媒装置は、触媒貴金属としてＰｄ及びＲｈを含む３元系触媒装置（基材の見かけ容量１．００３Ｌ）と組み合わせた排ガス浄化触媒システムとして、以下の方法によって評価した。

[0111] （１）耐久

Ｖ型８気筒、排気量４，６００ｃｃのガソリンエンジンの排気系の上流側に３元系触媒装置を、下流側に比較例１－１の排ガス浄化触媒装置を配置して、排ガス浄化触媒システムを構成した。そして、エンジンを稼働して、平

均エンジン回転数３，０００ｒｐｍ、下流側排ガス浄化触媒装置への入りガス温度を８５０℃にて、４６時間にわたって、排ガス浄化触媒システムに、ストイキ雰囲気及びリーン雰囲気の排ガスを一定時間ずつ交互に流通させることによって、排ガス浄化触媒システムの耐久を行った。

[0112] （２）NH_3エミッションの測定

排気量１，５００ｃｃのガソリンエンジンを備える実車両のエンジン直下に３元系触媒装置を、床下触媒として、上記の耐久を行った後の比較例１－１の排ガス浄化触媒装置を配置して、排ガス浄化触媒システムを構成した。また、比較例１－１の排ガス浄化触媒装置の出側を、ＦＴ－ＩＲ装置に接続した。この状態の実車両を、シャシダイナモメータ上でＲＤＥ（Ｒｅａｌ Ｄｒｉｖｉｎｇ Ｅｍｉｓｓｉｏｎ）試験を模した運転モードで運転した。そして、ＦＴ－ＩＲによって、比較例１－１の排ガス浄化触媒装置から排出される排ガス中のNH_3濃度を測定し、NH_3エミッションを求めた。また、市販の自動車排ガス測定器を比較例１－１の排ガス浄化触媒装置の出側に接続して、ＣＯエミッション及びＴＨＣ（総炭化水素）エミッションを測定した。結果を表１に示す。

[0113] 《実施例１－１～１－７》

「（２）第１のＰＧＭ層形成用塗工液の調製」において、ＯＳＣ材及びアルミナの配合量を、それぞれ、表１に記載のとおりに変更した他は、比較例１－１と同様にして排ガス浄化触媒装置を製造して評価した。結果を表１に示す。

[0114]

[表1]

表1.

	第1のPGM層の構成								評価結果	
	Pt (g/L)	OSC材		アルミナ (g/L)	硫酸Ba (g/L)	バインダ (g/L)	コート長さ (対基材%)	コート量 (g/L)	NH_3 (mg/km)	NOx (mg/km)
		総量 (g/L)	CeO_2 (g/L)							
比較例 1-1	1.1	0	0	180.0	10.0	4.0	100	195.1	12.1	38
実施例 1-1	1.1	18.0	7.2	162.0	10.0	4.0	100	195.1	8.8	48
実施例 1-2	1.1	36.0	14.4	144.0	10.0	4.0	100	195.1	5.7	56
実施例 1-3	1.1	54.0	21.6	126.0	10.0	4.0	100	195.1	4.2	51
実施例 1-4	1.1	72.0	28.8	108.0	10.0	4.0	100	195.1	3.1	56
実施例 1-5	1.1	92.0	36.8	88.0	10.0	4.0	100	195.1	2.4	57
実施例 1-6	1.1	112.0	44.8	68.0	10.0	4.0	100	195.1	2.00	59
実施例 1-7	1.1	132.0	52.8	48.0	10.0	4.0	100	195.1	2.00	65

[0115] 表１から以下のことが理解される。

[0116] 第１のＰＧＭ層にＯＳＣ材が存在しない比較例１－１の排ガス浄化触媒装置では、NH_3エミッションが極めて多かった。これに対して、第１のＰＧＭ層中にＯＳＣ材を含む、実施例１－１～１－７の排ガス浄化触媒装置では、NH_3エミッションが抑制されていた。特に、第１のＰＧＭ層中にＯＳＣ材（CeO_2）量が５．０ｇ／Ｌ以上５０．０ｇ／Ｌ以下の範囲の実施例１－１～１－６の排ガス浄化触媒装置では、ＮＯｘエミッションの抑制効果をさほど損なわずに、NH_3エミッションを抑制することができた。

[0117] 実施例２－１～２－５では、第２のＰＧＭ層中のＯＳＣ材の配合量の影響を調べた。

[0118] 《実施例２－１》

（１）NH_3吸着層形成用塗工液

実施例２－１のNH_3吸着層形成用塗工液は、比較例１－１のNH_3吸着層形成用塗工液と同様にして調製した。

[0119] （２）第１のＰＧＭ層形成用塗工液の調製

イオン交換水中に、Ｐｔ金属換算１．１ｇ／Ｌ相当の硝酸白金、４５．０ｇ／ＬのＯＳＣ材（CeO_2換算１８．０ｇ／Ｌ）、１３５．０ｇ／Ｌのアルミナ、１０．０ｇ／Ｌの$BaSO_4$、４．０ｇ／Ｌのアルミナバインダー、及び増粘剤としてのセルロース系樹脂を投入し、撹拌することにより、第１のＰＧＭ層形成用塗工液を調製した。

[0120] （３）第２のＰＧＭ層形成用塗工液の調製

イオン交換水中に、Ｒｈ金属換算０．２２ｇ／Ｌ相当の硝酸ロジウム、１１８．０ｇ／Ｌのアルミナ、２．０ｇ／Ｌのアルミナバインダー、及び増粘剤としてのセルロース系樹脂を投入し、撹拌することにより、第２のＰＧＭ層形成用塗工液を調製した。この実施例２－１の第２のＰＧＭ層形成用塗工液には、ＯＳＣ材を配合しなかった。

[0121] ２．排ガス浄化触媒装置の製造

「NH_3吸着層形成用塗工液」、「第１のＰＧＭ層形成用塗工液」、及び「

第２のＰＧＭ層形成用塗工液」として、それぞれ、上記で調製した各塗工液を用いた他は、比較例１－１と同様にして、排ガス浄化触媒装置を製造した。

[0122] ３．排ガス浄化触媒装置の評価

上記で得られた実施例２－１の排ガス浄化触媒装置を用いて、比較例１-１と同様にして評価した。結果を表２に示す。

[0123] 《実施例２－２～２－５》

「（３）第２のＰＧＭ層形成用塗工液の調製」において、ＯＳＣ材及びアルミナの配合量を、それぞれ、表２に記載のとおりに変更した他は、実施例２－１と同様にして排ガス浄化触媒装置を製造して評価した。結果を表２に示す。

[0124]

[表2]

表２．

	第２のPGM層の構成							評価結果	
	Rh(g/L)	OSC材		アルミナ (g/L)	バインダ (g/L)	コート長さ (対基材%)	コート量 (g/L)	NH_3 (mg/km)	NOx (mg/km)
		総量(g/L)	CeO_2(g/L)						
実施例 2-1	0.22	0	0	118.0	2.0	70	120.2	5.2	50
実施例 2-2	0.22	20.5	4.1	97.5	2.0	70	120.2	5.6	42
実施例 2-3	0.22	41.0	8.2	77.0	2.0	70	120.2	5.5	49
実施例 2-4	0.22	61.5	12.3	56.5	2.0	70	120.2	5.4	46
実施例 2-5	0.22	82.0	16.4	36.0	2.0	70	120.2	4.2	51

[0125] 表２の結果から、第２のＰＧＭ層中のＯＳＣ材の存否及び量は、排ガス浄

化触媒装置のＮＨ$_3$エミッション及びＮＯｘエミッションに、実質的に影響しないことが確認された。

符号の説明

[0126] １０　基材

２０　ＮＨ$_3$吸着層

３０　ＰＧＭ層

３１　第１のＰＧＭ層

３２　第２のＰＧＭ層

１００　排ガス浄化触媒装置

請求の範囲

[請求項1] 基材と、

プロトン型ゼオライトを含有するNH_3吸着層と、

Ｐｄ、Ｐｔ、及びＲｈから選択される触媒貴金属を含有するＰＧＭ層と、

を有する、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒装置であって、

前記NH_3吸着層に含まれる前記プロトン型ゼオライトは、平均細孔径が０．６０ｎｍ以下であり、

前記NH_3吸着層は、

前記ＰＧＭ層よりも前記基材側に配置されており、

前記基材の排ガス流れ上流端から、前記基材の全長よりも短い長さで配置されており、かつ、

前記ＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ上流端から、前記NH_3吸着層よりも長い長さで配置されており、

前記ＰＧＭ層が、Ｐｄ及びＰｔから選択される触媒貴金属を含有する第１のＰＧＭ層と、Ｒｈを含有する第２のＰＧＭ層とを有し、

前記第１のＰＧＭ層がセリアを含む、

排ガス浄化触媒装置。

[請求項2] 前記プロトン型ゼオライトが、基本骨格が４、６、及び８員環から選ばれる環のみから構成されている少員環プロトン型ゼオライトを、前記プロトン型ゼオライトの全質量に対して８０質量％以上含む、請求項１に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項3] 前記少員環プロトン型ゼオライトが、Ｈ－ＡＣＯ、Ｈ－ＡＥＩ、Ｈ－ＡＥＮ、Ｈ－ＡＦＮ、Ｈ－ＡＦＴ、ＡＦＸ、Ｈ－ＡＮＡ、Ｈ－ＡＰＣ、Ｈ－ＡＰＤ、Ｈ－ＡＴＴ、Ｈ－ＣＤＯ、Ｈ－ＣＨＡ、Ｈ－ＤＤＲ、Ｈ－ＤＦＴ、Ｈ－ＥＡＢ、Ｈ－ＥＤＩ、Ｈ－ＥＰＩ、Ｈ－ＥＲＩ、Ｈ－ＧＩＳ、Ｈ－ＧＯＯ、Ｈ－ＩＨＷ、Ｈ－ＩＴＥ、Ｈ－ＩＴＷ、Ｈ－ＬＥＶ、Ｈ－ＬＴＡ、Ｈ－ＫＦＩ、Ｈ－ＭＥＲ、Ｈ－ＭＯＮ、Ｈ－

ＮＳＩ、Ｈ－ＯＷＥ、Ｈ－ＰＡＵ、Ｈ－ＰＨＩ、Ｈ－ＲＨＯ、Ｈ－ＲＴＨ、Ｈ－ＳＡＴ、Ｈ－ＳＡＶ、Ｈ－ＳＩＶ、Ｈ－ＴＨＯ、Ｈ－ＴＳＣ、Ｈ－ＵＥＩ、Ｈ－ＵＦＩ、Ｈ－ＶＮＩ、Ｈ－ＹＵＧ、及びＨ－ＺＯＮから選択される１種又は２種以上である、請求項２に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項4] 前記第１のＰＧＭ層に含まれるセリアの量が、基材容量１Ｌ当たりのセリア質量として、４．０ｇ／Ｌ以上４５．０ｇ／Ｌ以下である、請求項１に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項5] 前記第１のＰＧＭ層に含まれるセリアの量が、基材容量１Ｌ当たりのセリア質量として、４．０ｇ／Ｌ以上４５．０ｇ／Ｌ以下である、請求項２に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項6] 前記第１のＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ上流端から基材全長の１０％以上の長さが、排ガスと直接接する最上層となっており、かつ、

前記第２のＰＧＭ層は、前記基材の排ガス流れ下流端から基材全長の２０％以上の長さが、排ガスと直接接する最上層となっている、

請求項１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項7] 前記第１のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス上流端から基材全長の７０％超の長さで配置されている、請求項６に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項8] 前記第２のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス下流端から基材全長の２０％以上９０％以下の長さで配置されている、請求項６に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項9] 前記第１のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス上流端から基材全長の７０％超の長さで配置されており、

前記第２のＰＧＭ層が、前記基材の排ガス下流端から基材全長の３０％以上９０％以下の長さで配置されており、

前記第１のＰＧＭ層の長さと前記第２のＰＧＭ層の長さとの合計が

前記基材の全長を超え、かつ、

前記第１のＰＧＭ層と前記第２のＰＧＭ層とが重複している領域では、前記第２のＰＧＭ層が排ガスと直接接する最上層となっている、請求項６に記載の排ガス浄化触媒装置。

[請求項10] ガソリンエンジンの排気系に、請求項１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置を配置して、前記ガソリンエンジンから排出された排ガスを浄化することを含む、排ガス浄化方法。

[請求項11] ガソリンエンジンの排気系の排ガス流れ上流側に配置された上流側浄化触媒装置と、

前記排気系の排ガス流れ下流側に配置された下流側浄化触媒装置とを含む、ガソリンエンジン用排ガス浄化触媒システムであって、

前記上流側浄化触媒装置が、白金族の触媒貴金属を含む３元系排ガス浄化触媒装置であり、

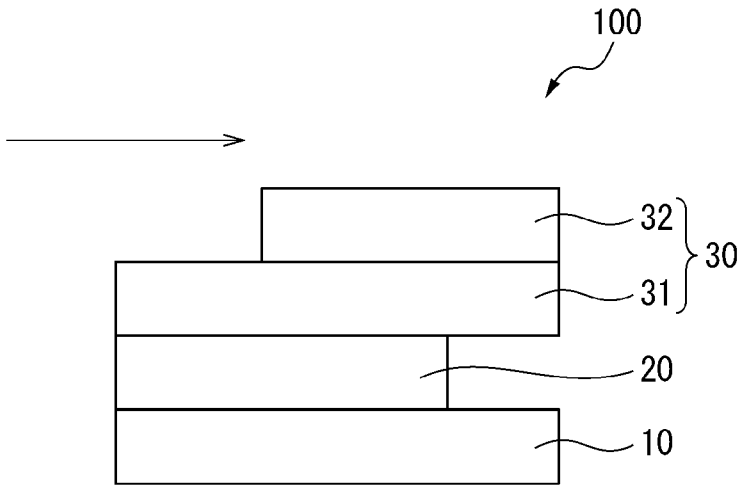
前記下流側浄化触媒装置が、請求項１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置である、

排ガス浄化触媒システム。

[請求項12] ガソリンエンジンの排気系に、請求項１１に記載の排ガス浄化触媒システムを配置して、前記ガソリンエンジンから排出された排ガスを浄化することを含む、排ガス浄化方法。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/019467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/57(2024.01)i; ***B01D 53/94***(2006.01)i; ***B01J 20/18***(2006.01)i; ***B01J 20/28***(2006.01)i; ***B01J 29/74***(2006.01)i; ***B01J 35/64***(2024.01)i; ***F01N 3/10***(2006.01)i; ***F01N 3/24***(2006.01)i

FI: B01J35/57 L; B01J35/64; B01D53/94 222; B01D53/94 245; B01D53/94 280; B01J20/18 B; B01J20/28 Z; F01N3/10 A; F01N3/24 C; B01J29/74 A ZAB

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; B01D53/86-53/90,53/94-53/96; B01J20/18; B01J20/28; F01N3/10; F01N3/24

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7288555 B1 (CATALER CORP.) 07 June 2023 (2023-06-07) paragraphs [0011], [0036], [0041], [0051]-[0052], [0065], [0069], [0076]-[0079], [0113]-[0118], [0124], [0127]-[0131], fig. 1, 13F	1-5, 10-12
A		6-9
A	WO 2020/226127 A1 (CATALER CORP.) 12 November 2020 (2020-11-12) claims 1-12, fig. 1-3	1-12
A	WO 2023/058496 A1 (CATALER CORP.) 13 April 2023 (2023-04-13) claims 1-12, fig. 14	1-12
E, X	JP 7504252 B1 (CATALER CORP.) 21 June 2024 (2024-06-21) claims 1-12, examples 1-4	1-12

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
05 August 2024	**20 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/019467

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 7288555 B1	07 June 2023	WO 2023/162302 A1	
WO 2020/226127 A1	12 November 2020	EP 3967399 A1 claims 1-12, fig. 1-3 US 2022/0203345 A1 CN 113747973 A	
WO 2023/058496 A1	13 April 2023	(Family: none)	
JP 7504252 B1	21 June 2024	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/019467

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 35/57(2024.01)i; B01D 53/94(2006.01)i; B01J 20/18(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01J 29/74(2006.01)i; B01J 35/64(2024.01)i; F01N 3/10(2006.01)i; F01N 3/24(2006.01)i
FI: B01J35/57 L; B01J35/64; B01D53/94 222; B01D53/94 245; B01D53/94 280; B01J20/18 B; B01J20/28 Z; F01N3/10 A; F01N3/24 C; B01J29/74 A ZAB

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））

B01J21/00-38/74; B01D53/86-53/90,53/94-53/96; B01J20/18; B01J20/28; F01N3/10; F01N3/24

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

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
X	JP 7288555 B1 (株式会社キャタラー) 07.06.2023 (2023-06-07) [0011],[0036],[0041],[0051]-[0052],[0065],[0069],[0076]-[0079],[0113]-[0118],[0124],[0127]-[0131],図1,13F	1-5,10-12
A		6-9
A	WO 2020/226127 A1 (株式会社キャタラー) 12.11.2020 (2020-11-12) 請求項1-12,図1-3	1-12
A	WO 2023/058496 A1 (株式会社キャタラー) 13.04.2023 (2023-04-13) 請求項1-12,図14	1-12
E, X	JP 7504252 B1 (株式会社キャタラー) 21.06.2024 (2024-06-21) 請求項1-12,実施例1-4	1-12

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
05.08.2024	20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
安齋　美佐子 4Q 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/019467

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 7288555 B1	07.06.2023	WO 2023/162302 A1	
WO 2020/226127 A1	12.11.2020	EP 3967399 A1 請求項1-12,図1-3 US 2022/0203345 A1 CN 113747973 A	
WO 2023/058496 A1	13.04.2023	（ファミリーなし）	
JP 7504252 B1	21.06.2024	（ファミリーなし）	