

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成18年1月19日(2006.1.19)

【公開番号】特開2000-271443(P2000-271443A)

【公開日】平成12年10月3日(2000.10.3)

【出願番号】特願平11-82955

【国際特許分類】

<b>B 01 D</b>	<b>53/86</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>23/54</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>23/58</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>29/40</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>29/44</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>B 01 J</b>	<b>23/63</b>	<b>(2006.01)</b>

【F I】

B 01 D	53/36	Z A B
B 01 J	23/54	A
B 01 J	23/58	A
B 01 J	29/40	A
B 01 J	29/44	A
B 01 J	23/56	3 0 1 A

【手続補正書】

【提出日】平成17年11月30日(2005.11.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】排気ガス浄化用触媒の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】ハニカム担体の排気ガス通路表面に第1母材としてアルミナと粒径が100nm以下のCeO<sub>2</sub>成分とを含む内側コート層を形成し、

上記内側コート層の上に第2母材を含む外側コート層を形成し、

貴金属の溶液と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちの少なくとも一種の金属の溶液とを含み、pHが6.5以上になるように調製された混合溶液を上記内側コート層と外側コート層とに含浸させて、貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちの少なくとも一種とを上記第1母材と第2母材とに担持させる排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項2】請求項1に記載されている排気ガス浄化用触媒の製造方法において、上記金属の溶液は酢酸塩の水溶液である排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項3】請求項1又は請求項2に記載されている排気ガス浄化用触媒の製造方法において、

上記混合溶液は貴金属溶液とBa溶液とを混合したものである排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項4】請求項1乃至請求項3のいずれか一に記載されている排気ガス浄化用触媒の製造方法において、

上記貴金属溶液が中性の溶液である排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項5】請求項4に記載されている排気ガス浄化用触媒の製造方法において、

上記貴金属溶液がテトラアンミン白金硝酸塩の水溶液である排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 に記載されている排気ガス浄化用触媒の製造方法において、上記貴金属溶液は白金塩の溶液である排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は排気ガス浄化用触媒、特に排気ガス中のNO<sub>x</sub>（窒素酸化物）の浄化に適した触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

特開平6-142458号公報には、ハニカム担体上のアルミナコート層にPt、Ba及びKを担持させてなる排気ガス浄化用触媒について記載されている。その製法は、上記アルミナコート層にジニトロジアミン白金[Pt<sup>(II)</sup>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]水溶液を含浸させて乾燥させ、その上から酢酸バリウム水溶液と酢酸カリウム水溶液との混合溶液を含浸させて乾燥させ、その後に焼成をする、というものである。

【0003】

特開平10-151357号公報には、ハニカム担体にアルミナを主体とするベースコート層を形成し、その上にPtとRhとを担持させたゼオライト触媒よりなるオーバーコート層を形成し、その上からジニトロジアミン白金水溶液と酢酸バリウム水溶液との混合溶液を含浸させて乾燥させ、焼成をする、という排気ガス浄化用触媒の製法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

上記前者のPt含浸担持後にBa含浸担持を行なう方法によれば、先に担持されたPtの一部がBaに覆われるが、上記後者のPtとBaとを同時に含浸担持させる方法によれば、そのようなことが少なく、排気ガス中のNO<sub>x</sub>浄化率の向上が図れる。しかし、触媒の耐熱性はそれほど良くならず、低下する場合もある。その原因是定かでないが、混合溶液におけるPt成分及びBa成分の状態が必ずしも安定なものになっておらず、そのためにアルミナコート層に含浸担持させたときのPtとBaとの分散性が悪化するためであると考えられる。

【0005】

一方、上記混合溶液における水分を多くすれば、Pt成分及びBa成分の状態が安定なものになると考えられるが、それだけ当該混合溶液のBa濃度が低くなるため、Ba担持量の多い触媒を得ようとすれば、多量の混合溶液をハニカム担体のコート層に含浸させることが必要になる。しかし、混合溶液が多量になると、これをコート層に一度に含浸させることができないから、数回に分けて含浸担持させなければならない。その場合、含浸後の乾燥時には、先に乾燥している部分に含浸残液が集まってPtやBaの偏析を招き易いから、そのような含浸処理を数回に分けて行なうと、その偏析がひどくなり、触媒の浄化性能の向上に不利になる。

【0006】

そこで、本発明は、上記分散性の問題を解消し、触媒の製造を容易にすること、そのことによって、触媒の性能向上を図るものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記混合溶液のpHを適切な値にすれば、上記分散性の問題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、ハニカム担体の排気ガス通路表面に第1母材としてアルミナと粒径が100nm以下のCeO<sub>2</sub>成分とを含む内側コート層を形成し、

上記内側コート層の上に第2母材を含む外側コート層を形成し、

貴金属の溶液と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちの少なくとも一種の金属の溶液とを含み、pHが6.5以上になるように調製された混合溶液を上記内側コート層と外側コート層とに含浸させて、貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちの少なくとも一種とを上記第1母材と第2母材とに担持させる排気ガス浄化用触媒の製造方法である。

#### 【0009】

このように混合溶液のpHをその溶液が略中性乃至アルカリ性となる6.5以上、特に7以上にすれば、該混合溶液における貴金属成分の状態及びアルカリ金属成分又はアルカリ土類金属の状態が安定なものになり、母材に含浸担持させたときの該母材上におけるそれら成分の分散性が向上する。上記pHとしては10以下とすることが好ましい。混合溶液のpHが高くなりすぎると、沈殿物を生成したり、溶液のゲル化を招き易くなるからである。

#### 【0010】

上記混合溶液のpHが酸性に傾いたときにはアンモニア水等のアルカリ性溶液を添加し、アルカリ性に傾いたときには硝酸水溶液等の酸性溶液を添加することによって、そのpHを調節するようにすればよい。

#### 【0011】

得られる触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属が排気ガス中のNOxを酸素過剰雰囲気で吸収する働きを示し、貴金属成分が排気ガス中のNOxや、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属から放出されるNOxを還元分解する働きを示す。従って、この触媒は、例えば直噴レシプロエンジンにおいて、A/F > 16以上のリーン混合気（特にA/F = 18 ~ 50）で運転されるときの排気ガス（酸素濃度が4%又は5%から20%程度の排気ガス）中のNOxを浄化することに適する。しかも、CeO<sub>2</sub>成分の粒径を100nm以下としたから、NOx浄化率が高くなる。

#### 【0012】

上記アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属の溶液は酢酸塩の水溶液であることが好ましい。これらの原料溶液としては、硝酸塩の水溶液も考えられるが、酢酸塩の水溶液はアルカリ性を示し、その塩の溶解度が高いため、混合溶液における当該塩の濃度を高くすることに有利になるからである。

#### 【0013】

上記アルカリ金属としては、NaやK、特にKが好ましく、上記アルカリ土類金属としては、BaやSr、特にBaが好ましく、上記希土類金属としてはLaが好ましい。排気ガス中のNOxの吸収性に優れ、また、熱的安定性も高いからである。

#### 【0014】

上記貴金属溶液としては白金塩の水溶液が好ましい。白金はNOxを還元分解する触媒として働くからである。

#### 【0015】

上記貴金属溶液としては中性（例えばpH = 7前後ないしはpH 7以上）の溶液であることが好ましい。上記混合溶液のpHを7以上にすることに有利となるからである。そのような貴金属溶液としては、例えば、テトラアンミン白金硝酸塩 [Pt<sup>(+1)</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液があり、また、テトラアンミン白金水酸化物 [Pt<sup>(+1)</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (OH)<sub>2</sub>がある。

#### 【0016】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、ハニカム担体の排気ガス通路表面に第1母材としてアルミナと粒径が100nm以下のCeO<sub>2</sub>成分とを含む内側コート層を形成し、この内側コート層の上に第2母材を含む外側コート層を形成し、貴金属の溶液と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちの少なくとも一種の金属の溶液とを含み、pHが6.5以上になるように調製された混合溶液を上記内側コート層と外側コート層とに含浸

させて、貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちの少なくとも一種とを上記第1母材と第2母材とに担持させるようにしたから、母材に含浸担持された上記各金属成分の分散性が向上し、しかも、CeO<sub>2</sub>成分の粒径を100nm以下にしたから、触媒のNOx浄化性能及び耐熱性が向上する。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

#### 【0018】

図1は排気ガス浄化装置の構成を示すものであって、直噴レシプロエンジン1の排気通路2に三元触媒3とNOx浄化用触媒4とが前者を上流側に後者を下流側に配置して設けられている。三元触媒3は、アルミナにPtとRhとを担持させてなる触媒をコーデュライト製のハニカム担体に担持させたものである。NOx浄化用触媒4は、A/F > 16以上のリーン混合気(特にA/F = 18~22)で運転されるときの排気ガス(酸素濃度が4%又は5%から20%程度の排気ガス)中のNOxを浄化することに適したものであり、図2に示すようにコーデュライト製のハニカム担体5の表面(細孔内面)に内側触媒層6と外側触媒層7とが形成されてなる。

#### 【0019】

上記内側触媒層6は、第1貴金属成分(例えばPt)と、NOx吸収成分(例えばBa)と、これらを担持する第1母材(例えばアルミナとCeO<sub>2</sub>との混合物)と、該母材粉末を結合し担体に保持するバインダとを備えてなる。上記外側触媒層7は、第2貴金属成分(例えばPt, Rh)と、NOx吸収成分と、これらを担持する第2母材(例えばゼオライト)と、該母材粉末を結合し担体に保持するバインダとを備えてなる。

#### 【0020】

上記NOx吸収成分としては、主としてBaが用いられるが、他のアルカリ土類金属、あるいはアルカリ金属又は希土類元素を用いてもよく、あるいはそれらのうちから選択される2種以上の元素を併用することができる。上記CeO<sub>2</sub>成分としてはセリアを用いることできるが、耐熱性を高める観点からセリウムとジルコニウムとの複合酸化物を用いることもできる。尚、上記触媒層6, 7の各々における不純物は1%以下とする。

#### 【0021】

##### <触媒の製法>

上記NOx浄化用触媒4の基本的な調製法は次の通りである。

#### 【0022】

上記第1貴金属成分の溶液とNOx吸収成分の溶液との混合溶液を調製する。この混合溶液のpHは6.5以上10未満とする。また、第2母材に第2貴金属を乾固法等によって担持させることによって触媒粉を形成する。

#### 【0023】

上記第1母材、バインダ及び水を混合してスラリーを形成し、このスラリーをハニカム担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、内側コート層を形成する。次に上記触媒粉、バインダ及び水を混合してスラリーを形成し、このスラリーを、上記内側コート層を有するハニカム担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、この内側コート層の上に外側コート層を形成する。

#### 【0024】

しかる後、上記混合溶液を上記内側コート層と外側コート層とに同時に含浸させ、乾燥及び焼成を行なう。

#### 【0025】

##### <実施例及びその評価1>

##### 触媒粉の形成

ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸ロジウムの水溶液とをPt:Rh = 75:1の重量比率となるように混合し、これをMFI型ゼオライト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 80)と合わせて、スプレードライ法による噴霧乾固を行ない、さらに乾燥及び焼成を施すこと

によって触媒粉を形成した。該触媒粉における Pt 及び Rh を合わせた量は 2 . 3 w t % である。乾燥は 100 ~ 200 の温度で 1 時間行ない、焼成は 500 ~ 600 の温度で 2 時間行なった。なお、この乾燥条件及び焼成条件は以下の説明における「乾燥」及び「焼成」も同じである。

#### 【 0 0 2 6 】

##### 混合溶液(含浸用)の調製

テトラアンミン白金硝酸塩の水溶液と酢酸バリウムの水溶液とを混合し、ハニカム担体に対する Pt の含浸担持量(乾燥状態のこと。以下、同じ。)がいずれも約 6 g / L となり、Ba の含浸担持量が 30 g / L、40 g / L、50 g / L、60 g / L となる各混合溶液を調製した。これら混合溶液の pH は 7 . 6 ~ 7 . 8 であった。

#### 【 0 0 2 7 】

##### 内側コート層の形成

—アルミナと CeO<sub>2</sub> とを 1 : 1 の重量比率で混合し、この混合物とアルミナバインダとを 5 : 1 の重量比率となるように混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにハニカム構造の担体(容量 25 mL、担体 1 L 当りの重量 420 g / L)を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法によって、乾燥後のコート量が担体重量の 75 w t % (315 g / L) となるように当該スラリーをウォッシュコートした。次いでこれに乾燥及び焼成を施すことによって内側コート層を形成した。

#### 【 0 0 2 8 】

##### 外側コート層の形成

Pt - Rh / MF1 触媒粉とアルミナバインダとを 5 : 1 の重量比率となるように混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製し、このスラリーを上記内側コート層が形成されている担体に、乾燥後のコート量が担体重量の 5 w t % (21 g / L) となるようにウォッシュコートし、これに乾燥及び焼成を施すことによって外側コート層を形成した。

#### 【 0 0 2 9 】

##### 含浸工程

上記各混合溶液を上記担体の内外のコート層に含浸させ、これに乾燥及び焼成を施した。

#### 【 0 0 3 0 】

得られた各実施例触媒は、—アルミナを約 131 g / L、CeO<sub>2</sub> を約 131 g / L、MF1 を約 17 . 5 g / L、Pt を約 6 . 5 g / L(上記触媒粉による Pt と上記含浸による Pt とを合わせた量)、Rh を約 0 . 005 g / L 有し、Ba が約 30 g / L、約 40 g / L、約 50 g / L、約 60 g / L の各量となっている。

#### 【 0 0 3 1 】

##### 比較触媒

上記テトラアンミン白金硝酸塩の水溶液に代えてジニトロジアミン白金の水溶液を用いる他は上記実施例と同じ条件で Ba が 30 g / L、40 g / L、50 g / L、60 g / L の各量となっている比較触媒を調製した。この比較触媒の調製に用いた混合溶液(ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸バリウムの水溶液との混合溶液)の pH は 4 . 8 ~ 5 . 5 程度であった。

#### 【 0 0 3 2 】

また、上記混合溶液に代えてテトラアンミン白金硝酸塩の水溶液のみを用い、他は実施例と同じ条件で Ba 搅拌量が零の比較触媒を調製した。

#### 【 0 0 3 3 】

##### 評価テスト方法

実施例及び比較例の各触媒について、900 で 24 時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。そして、各触媒を固定床流通式反応評価装置に取り付け、はじめは空燃比リーンの模擬排気ガスを触媒に NO<sub>x</sub> 清化率が安定するまで流し、次にガス組成を切り

換えて空燃比リッチの模擬排気ガスを流し、しかる後にガス組成を再び空燃比リーンに切り換え、この切り換え時点から130秒間のNOx浄化率(リーンNOx浄化率)を測定した。触媒温度及び模擬排気ガス温度は350℃、そのガス組成は表1に示す通りであり、また空間速度SVは55000h<sup>-1</sup>である。

## 【0034】

【表1】

	リーン	リッチ
HC(C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	4000ppmC	←
NO	250ppm	←
CO	0.15%	←
CO <sub>2</sub>	10%	←
H <sub>2</sub>	650ppm	←
O <sub>2</sub>	7%	0.5%
H <sub>2</sub> O	10%	←
N <sub>2</sub>	バランス	←

## 【0035】

## テスト結果

テスト結果は図3に示されている。同図によれば、含浸用の白金溶液としてテトラアンミン白金硝酸塩の水溶液を用いた実施例の各触媒は、ジニトロジアミン白金の水溶液を用いた比較例の各触媒に比べて、NOx浄化率が5%前後高くなっている。この結果から、PtとBaとを同時に含浸担持させるための混合溶液にPt源としてテトラアンミン白金硝酸塩の水溶液を用いると、触媒の耐熱性が向上することがわかる。これは、当該混合溶液における各成分の状態が安定なものになって、それらの成分が担体の各コート層に良く分散した状態に担持され、その結果、各成分の熱によるシンタリングが抑制されたためと考えられる。

## 【0036】

## &lt;実施例及びその評価2&gt;

含浸用の混合溶液として、テトラアンミン白金硝酸塩の水溶液と酢酸バリウムの水溶液と酢酸カリウムの水溶液を混合し、ハニカム担体に対するPtの含浸担持量が約6g/L、Baの含浸担持量が約30g/L、Kの含浸担持量が約6g/Lとなる混合溶液を調製した。この混合溶液のpHは、混合当初は8.0であったが、硝酸溶液を添加することによって、7.2となるようにした。その他は上記実施例と同じ条件で触媒を調製した。これを触媒1とする。

## 【0037】

含浸用の混合溶液として、テトラアンミン白金硝酸塩の水溶液と酢酸バリウムの水溶液と酢酸カリウムの水溶液と酢酸ランタンの水溶液とを混合し、ハニカム担体に対するPtの含浸担持量が約6g/L、Baの含浸担持量が約30g/L、Kの含浸担持量が約6g/L、Laの含浸担持量が約10g/Lとなる混合溶液を調製した。この混合溶液のpHは、混合当初は8.0であったが、硝酸溶液を添加することによって、7.0となるようにした。その他は上記実施例と同じ条件で触媒を調製した。これを触媒2とする。

## 【0038】

テトラアンミン白金硝酸塩の水溶液に代えてジニトロジアミン白金の水溶液を用いる他

は上記触媒 1 と同じ条件で比較触媒を調製した。従って、この比較触媒の含浸用混合溶液は酸性である。

#### 【 0 0 3 9 】

上記触媒 1、触媒 2 及び比較触媒の各々について、先の評価 1 と同じ熱処理 ( 9 0 0 × 2 4 時間 ) を施してから、同じ方法でリーン N O x 净化率を測定した。結果は表 2 に示す通りである。

#### 【 0 0 4 0 】

【表 2】

触媒	p H	N O x 净化率
触媒 1 (Pt;6g/L,Ba;30g/L,K;6g/L)	7.2	81.5%
触媒 2 (Pt;6g/L,Ba;30g/L,K;6g/L,La;10g/L)	7.0	74.3%
比較触媒(Pt;6g/L,Ba;30g/L,K;6g/L)	酸性	68.9%

#### 【 0 0 4 1 】

表 2 から、Ba に加えて K を担持させた場合、さらに La を担持させた場合には N O x 净化性能が向上することがわかり、また、触媒 1 と比較触媒との比較から、混合溶液の pH を中性付近に調節すると、N O x 净化率が高くなること、すなわち、触媒の耐熱性が向上することがわかる。

#### 【 0 0 4 2 】

##### - 内側触媒層のセリアの粒径について -

セリアとして、粒径が数十 nm ~ 5 0 0 nm の標準セリア、数 nm ~ 1 0 0 nm の超微粉セリア A 、数 nm ~ 5 0 nm の超微粉セリア B を準備し、他は先の < 実施例及びその評価 1 > における Ba 含浸担持量 3 0 g / L の触媒と同じ条件でセリアの種類が異なる各触媒を調製した。そして、先と同じ熱処理 ( 9 0 0 × 2 4 時間 ) を施した後、同じ方法でリーン N O x 净化率を測定した。結果は表 3 に示されている。

#### 【 0 0 4 3 】

また、実車での評価のために、標準セリアを用いた触媒と超微粉セリア B を用いた触媒を同様の方法で調製し、それらに先と同じ熱処理を施した後、4 気筒のレシプロエンジン ( リーンバーンエンジン、最大 A / F = 2 5 ) の排気管に接続し、N - E C モード ( 低速モードである E C R - 1 5 と高速サイクルモードである E U D C とを組み合わせたモード ) にてリーン運転時の N O x 净化率を測定した。結果は表 4 に示されている。

#### 【 0 0 4 4 】

【表 3】

	粒径	N O x 净化率
標準セリア	数十 nm ~ 500 nm	39%
超微粉セリア A	数 nm ~ 100 nm	46%
超微粉セリア B	数 nm ~ 50 nm	58%

#### 【 0 0 4 5 】

【表 4】

	粒径	NOx浄化率
標準セリア	数十nm～500nm	34.5%
超微粉セリアB	数nm～50nm	49.2%

## 【0046】

表3及び表4によれば、粒径の小さなセリアを用いると、NOx浄化率が高くなっている。よって、セリアとしては、粒径が100nm以下のものを用いることが好ましい、ということができる。

## 【0047】

## -三元触媒のRh量について-

図1に示す構成において、三元触媒3のPt担持量を2.0g/Lとし、Rh担持量を0g/L、0.1g/L、0.3g/L、0.5g/L、1.0g/Lと変えてリーンNOx浄化率を測定した。その結果、Rh担持量が0.1g/LのときのリーンNOx浄化率が最も高く、0g/Lの場合はこれよりも20%程度低く、0.3g/Lの場合はさらにNOx浄化率が低くなり、1g/L及び1.0g/Lの各場合は上記0.1g/Lの場合よりも40%程度低くなった。なお、この実験では三元触媒に対して先と同じ熱処理(900×24時間)を施してからリーンNOx浄化率を測定した。空間速度は2500h<sup>-1</sup>である。

## 【0048】

これから、三元触媒のRh量を調節することによってリーンNOx浄化率を高めることができることがわかる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の実施形態に係る排気ガス浄化装置の構成を示すブロック図。

## 【図2】

同形態のNOx浄化用触媒の構成を示す断面図。

## 【図3】

実施例触媒及び比較例触媒についてBa量とリーンNOx浄化率との関係を示すグラフ図。

## 【符号の説明】

- 1 エンジン
- 2 排気通路
- 3 三元触媒
- 4 NOx浄化用触媒
- 5 ハニカム担体
- 6 内側触媒層
- 7 外側触媒層