(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
2014 年 8 月 28 日(28.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/129634 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 29/74 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054387

(22) 国際出願日: 2014 年 2 月 24 日(24.02.2014)

(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 2013-034837 2013 年 2 月 25 日(25.02.2013) JP

(71) 出願人: ユミコア日本触媒株式会社 (UMICORE SHOKUBAI JAPAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1070061 東京都港区北青山１丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 後藤　洋介 (GOTO, Yosuke); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 加藤　尚弘 (KATO, Naohiro); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 赤坂　優太 (AKASAKA, Yuta); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 川島　翔太 (KAWASHIMA, Shota); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９　ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

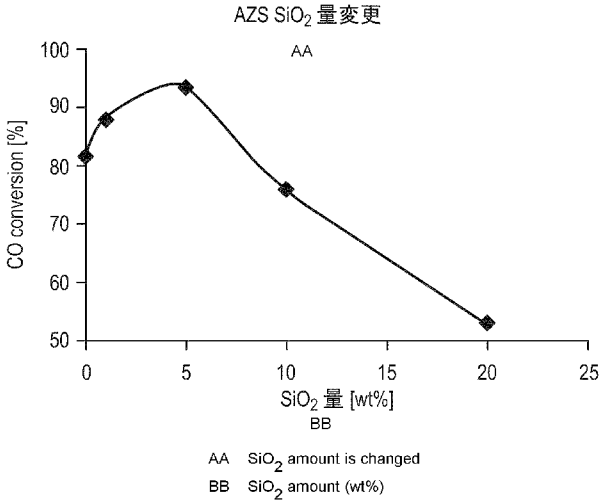
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD USING SAME

(54) 発明の名称 : 排ガス浄化用触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法



(57) **Abstract**: The present invention provides: a catalyst which is not only capable of efficiently processing CO even at low exhaust gas temperatures, but also capable of exhibiting good CO removal efficiency in a low-temperature exhaust gas even after being exposed to a high-temperature engine exhaust gas containing HC, CO, NOx, water vapor and the like; and an exhaust gas processing technique. The present invention is an exhaust gas purifying catalyst which contains: a noble metal; an oxide that contains, as a base material A, at least two elements selected from the group consisting of aluminum, zirconium and titanium; and an oxide that contains, as a base material B, at least one element selected from the group consisting of silicon, cerium, praseodymium and lanthanum. The base material A and the base material B satisfy a specific formula.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/129634 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、低い排ガス温度にあってもＣＯを効率よく処理できるだけでなく、高温かつＨＣ、ＣＯ、ＮＯｘ、水蒸気等が含まれるエンジン排ガスに長時間されされた場合であっても低温排ガス中のＣＯ浄化効率を発揮できる触媒、排ガス処理技術を提供するものである。本発明は、貴金属と；基質Ａとして、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群より選ばれた少なくとも２種の元素、を含む酸化物と；基質Ｂとして、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素、を含む酸化物と；を含む、排ガス浄化用触媒であって、基質Ａと基質Ｂが特定の式を満たす排ガス浄化用触媒である。

明　細　書

発明の名称 ：

排ガス浄化用触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は排ガス浄化用触媒およびその触媒を用いた排ガスの浄化方法に関するものである。特にガソリンエンジン、ディーゼルエンジンから排出される排ガスを浄化するための触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法に関するものである。

背景技術

[0002] 内燃機関から生じる排ガスの処理技術については、従来から多くの技術が提案されている。特に、ディーゼルエンジンからの排ガス処理に関しては、排ガス中に含まれる粒子状物質（ＰＭ）やＮＯｘの排出低減を目的として、様々な技術が提案されている。たとえば、排ガスを浄化するための触媒として、一酸化炭素（以下、「ＣＯ」とも称する）および炭化水素（以下、「ＨＣ」とも称する）をCO_2やH_2Oに酸化する酸化触媒、窒素酸化物（以下、「ＮＯｘ」とも称する）を吸蔵するＮＯｘ吸蔵触媒、さらには、ＮＯｘ、ＣＯ、およびＨＣを同時に除去する三元触媒などが提案されている。

[0003] 近年、排ガス規制の強化に伴い、排ガス低温時における効率のよいＣＯ処理技術が望まれており、例えばアルミナと、粒子径が微細なジルコニア、セリアなどの酸化物と、白金等の貴金属とを併用することで低温時のＣＯ処理効率を向上させる技術が提案されている（特許文献１）。他の技術として、貴金属と、アルミニウムとジルコニウムとの複合酸化物またはアルミニウム、ジルコニウムとチタニウムとの複合酸化物とにより低い排ガス温度においても有効にＣＯを処理することができる技術が提案されている（特許文献２）。貴金属はナノオーダーの粒子径を有するパラジウムが好ましく、より小さい粒子パラジウムほど低温でＣＯを浄化することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１２／１２１０８５号

特許文献2：国際公開第２０１２／１３７９３０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、低い排ガス温度であっても効果的に排ガス処理、特にＣＯ浄化を行うことができる排ガス浄化用触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法を提案するものである。

[0006] 本発明の他の目的は、特に長時間、高温の排ガスに曝されたときにおいても高いＣＯ活性を維持、発揮できる排ガス浄化用触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 上記諸目的は、下記（１）：貴金属と；基質Ａとして、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群より選ばれた少なくとも２種の元素、を含む酸化物と；基質Ｂとして、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素、を含む酸化物と；を含む、排ガス浄化用触媒であって、

下記数式（Ｘ）：

[0008] [数1]

$$\frac{\text{基質Bの酸化物換算の質量}}{\text{基質Aの酸化物換算の質量}+\text{基質Bの酸化物換算の質量}}\times 100 \cdots (X)$$

[0009] で示される基質比が、（ａ）基質Ｂがケイ素であるとき、０．０１～８質量％であり、（ｂ）基質Ｂがセリウムであるとき、０．０１～２質量％であり、（ｃ）基質Ｂがプラセオジムであるとき、０．０１以上２質量％未満であり、（ｄ）基質Ｂがランタンであるとき、０．０１～１０質量％である、排ガス浄化用触媒を提供することによって解決する。また、（１）に記載の排ガス浄化用触媒を用いた、排ガス浄化方法を提供することによって解決する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、低い排ガス温度であっても、効果的に排ガス処理、特にＣＯ浄化を行うことができる排ガス浄化用触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法を提供することができる。

[0011] また、本発明によれば、特に長時間、高温の排ガス（特に、ＨＣ、ＣＯ、ＮＯｘ、水蒸気等が含まれる）（特にエンジン排ガス）に曝されたときにおいても、（特に、低温排ガス中の）高いＣＯ活性を維持、発揮できる排ガス浄化用触媒およびそれを用いた排ガス浄化方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]シリカを添加した触媒についての評価を示すグラフである。

[図2]チタニア添加量の依存性を示すグラフである。

[図3]セリウムを添加した触媒について評価試験２におけるＣＯ浄化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態のみには限定されない。また、本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は「Ｘ以上Ｙ以下」を意味し、「重量」と「質量」、「重量％」と「質量％」および「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（２０～２５℃）／相対湿度４０～５０％の条件で測定する。

[0014] 本発明の第１は、下記（１）：貴金属と；基質Ａとして、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群より選ばれた少なくとも２種の元素、を含む酸化物と；基質Ｂとして、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素、を含む酸化物と；を含む、排ガス浄化用触媒であって、下記数式（Ｘ）：

[0015] [数2]

$$\frac{\text{基質Ｂの酸化物換算の質量}}{\text{基質Ａの酸化物換算の質量}+\text{基質Ｂの酸化物換算の質量}}\times１００\cdots\ (X)$$

[0016] で示される基質比が、（ａ）基質Ｂがケイ素であるとき、０．０１～８質量％であり、（ｂ）基質Ｂがセリウムであるとき、０．０１～２質量％であり、（ｃ）基質Ｂがプラセオジムであるとき、０．０１以上２質量％未満であり、（ｄ）基質Ｂがランタンであるとき、０．０１～１０質量％である、排ガス浄化用触媒である。

[0017] なお、本明細書中「排ガス浄化用触媒」を単に「触媒」とも称する。また、「基質Ａとして、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群より選ばれた少なくとも２種の元素、を含む酸化物」における「酸化物」には、基質Ｂの酸化物は含まれない。

[0018] 上記のように、排ガス浄化用触媒において、基質Ｂとして、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素を、特定の量、含ませることによって、排ガスの熱、さらにＨＣなどを酸化することにより触媒表面の局所的な高温による熱により促進される、ＰＧＭ（プレシャス　グループ　オブ　メタル，貴金属）の移動により生じる焼結（シンタリング）が抑制され、また、ＰＧＭ活性点へのＨＣ被毒を抑制する電子的相互作用よってＰＧＭのＣＯ反応サイトを確保することによって、低い排ガス温度であっても、効果的に排ガス処理、特にＣＯ浄化を行うことができる。それによって、特に長時間、高温の排ガス（特に、ＨＣ、ＣＯ、ＮＯｘ、水蒸気等が含まれる）（特にエンジン排ガス）に曝されたときにおいても、（特に、低温排ガス中の）高いＣＯ活性を維持、発揮できる。ただし、かかる上記のメカニズムは推定に過ぎず、かかるメカニズムによって、本発明の技術的範囲が制限されない。

[0019] また、本発明によれば、以下（２）～（１４）の好ましい形態が提供される。

[0020] （２） 前記貴金属が、金、銀、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムよりなる群から選ばれた少なくとも１種である、（１）に記載の触媒。

[0021] （３） 前記貴金属が、白金、パラジウム、ロジウムおよびイリジウムよ

りなる群から選ばれた少なくとも１種である、（１）または（２）に記載の触媒。

[0022] （４） 前記貴金属が、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種である、（１）～（３）のいずれか一つに記載の触媒。

[0023] （５） 前記基質Ａと、前記基質Ｂとの合計量（酸化物換算）を１００質量部とした際に、前記貴金属の量が、０．５～２０質量部である、（１）～（４）のいずれか一つに記載の触媒。

[0024] （６） 前記基質Ａの酸化物が、前記２種の元素の、混合酸化物または複合酸化物である、（１）～（５）のいずれか一つに記載の触媒。

[0025] （７） 前記基質Ａとしての前記アルミニウムの酸化物と、前記基質Ａとしての前記ジルコニウムの酸化物とを含む、（１）～（６）のいずれか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

[0026] （８） 前記基質Ａの質量の合計（酸化物換算）を１００質量％としたとき、前記ジルコニウムの酸化物が、０．１～２０質量％である、（７）に記載の排ガス浄化用触媒。

[0027] （９） 前記基質Ａとしての前記チタニウムの酸化物をさらに含む、（７）または（８）に記載の排ガス浄化用触媒。

[0028] （１０） 前記基質Ａの質量（酸化物換算）の合計を１００質量％としたとき、前記チタニウムの酸化物が、０．１～２０質量％である、（９）に記載の排ガス浄化用触媒。

[0029] （１１） 前記貴金属、前記基質Ａの酸化物および前記基質Ｂの酸化物が、担体としての三次元構造体に担持されてなる、請求項（１）～（１０）のいずれか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

[0030] （１２） 他の添加成分をさらに含む、（１）～（１１）のいずれか１つに記載の排ガス浄化用触媒。

[0031] （１３） 前記他の添加成分が、ゼオライトである、（１２）に記載の排ガス浄化用触媒。

[0032] （１４） 前記他の添加成分が、担体としての三次元構造体に担持されてなる、（１２）または（１３）に記載の排ガス浄化用触媒。

[0033] （１５） 前記他の添加成分が、前記担体１リットル当たり、１～１５０ｇ含まれている、（１２）～（１４）のいずれか１つに記載の排ガス浄化用触媒。

[0034] （１６） （１）～（１５）のいずれか１つに記載の排ガス浄化用触媒を用いた、排ガス浄化方法。

[0035] －排ガス浄化用触媒－

（貴金属）

本発明による触媒において使用される貴金属は、金（Ａｕ）、銀（Ａｇ）、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）およびオスミウム（Ｏｓ）からなる群より選択される１種以上が好ましい。これらは単独または２種以上を組み合わせて使用されてもよく、好ましくは白金、パラジウム、ロジウムまたはイリジウムであり、さらに好ましくは白金、パラジウムまたはロジウムである。

[0036] ２種の組み合わせの場合は、ＨＣ、ＣＯ酸化性能向上の観点から、白金およびパラジウムであることが好適である。触媒成分が、白金およびパラジウムよりなるときは、白金とパラジウムの質量比は、５０：１～１：１であるが好ましく、さらに好ましくは４０：１～１：１であり、より好ましくは３０：１～１．１：１であり、さらによる好ましくは２０：１～１．３：１であり、最も好ましくは５：１～１．５：１である。白金とパラジウムの質量比の範囲が好ましくなるにつれて、ＣＯ浄化効率向上効果を有する。

[0037] 前記貴金属の使用量は、担体１リットル当たり貴金属換算で０．０１～２０ｇが好ましく、０．０５～１０ｇがより好ましく、０．３～１０ｇが最も好ましい。なお２種以上組み合わせて使用する場合には合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0038] 前記基質Ａと基質Ｂとの合計量（酸化物換算）１００質量部当りの前記貴金属の量は、０．０１～１００質量部、好ましくは０．１～５０質量部、よ

り好ましくは０．５～２０質量部であり、さらに好ましくは０．８～３質量部である。０．０１質量未満では、触媒性能が低くなる虞があり、一方で、１００質量部を越えると、高温耐性が低くなりやすくなるからである。

[0039] 貴金属源としては、通常使用される原料であればよく、貴金属ブラック、水溶性貴金属塩、貴金属錯体、貴金属コロイドなどを用いることができ、これらは触媒を調製する方法に応じて変更使用することができる。

[0040] 好ましい貴金属の原料を具体例として示すと；白金の場合には、臭化白金、塩化白金などのハロゲン化物；白金のヘキサヒドロキソ酸塩、テトラニトロ酸塩などの無機塩類；酢酸塩などのカルボン酸塩；および水酸化物、テトラアンミン白金、ヘキサアンミン白金のハロゲン化物；無機塩類；カルボン酸塩；および水酸化物、アルコキサイド、ジニトロジアンミン白金、酸化物などが挙げられる。好ましくは、ジニトロジアンミン白金、テトラアンミン白金およびヘキサアンミン白金の硝酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、ヘキサヒドロキソ酸塩が挙げられ、ジニトロジアンミン白金、テトラアンミン白金およびヘキサアンミン白金の硝酸塩、カルボン酸塩、水酸化物、ヘキサヒドロキソ酸塩などが特に好適である。

[0041] パラジウムの場合には、塩化パラジウムなどのハロゲン化物；パラジウムの硝酸塩、硫酸塩などの無機塩類；酢酸塩などのカルボン酸塩；および水酸化物、テトラアンミンパラジウム、ヘキサアンミンパラジウムのハロゲン化物；無機塩類；カルボン酸塩；および水酸化物、アルコキサイド、ジニトロジアンミンパラジウム、酸化物などが挙げられる。好ましくは硝酸塩、ジニトロジアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウム、ヘキサアンミンパラジウムの硝酸塩；カルボン酸塩；および水酸化物が挙げられ、硝酸塩（硝酸パラジウム）、テトラアンミンパラジウムおよびヘキサアンミンパラジウムの硝酸塩；カルボン酸塩；水酸化物である。

[0042] ロジウムの場合には、ロジウム；塩化ロジウムなどのハロゲン化物；ロジウムの、硝酸塩、硫酸塩、ヘキサアンミン塩、ヘキサシアノ酸塩などの、無機塩類；酢酸塩などのカルボン酸塩；および水酸化物、アルコキサイド、酸

化物などが挙げられる。好ましくは、硝酸塩、ヘキサアンミン塩が挙げられ、硝酸塩（硝酸ロジウム）である。

[0043] （基質Ａ）

基質Ａは、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群から選ばれた少なくとも２種の元素である。基質Ａが１種類のみからなると、耐熱性が低下するという問題がある。

[0044] 上記のように、前記基質Ａは、少なくとも２種の元素であり、本発明の排ガス用触媒では、基質Ａは酸化物の形態で用いられる。基質Ａの酸化物は、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムの酸化物のいずれの組み合わせでもよいが、本発明の触媒が、アルミニウムの酸化物およびジルコニウムの酸化物の組み合わせを含むと、耐熱性向上との観点から、好ましい。

[0045] 基質Ａの比率は、触媒として作用を示すものであればどのような比率であってもよいが、前記基質Ａの質量の合計（酸化物換算）を１００質量％としたとき、ジルコニウムの酸化物が、０．１～２０質量％であると耐熱性向上との観点から好ましい。

[0046] また、前記基質Ａとしてのアルミニウムの酸化物および前記基質Ａとしてのジルコニウムの酸化物の他に、さらに前記基質Ａとしての前記チタニウムの酸化物を含むと、耐熱性向上との観点から好ましい。そして、基質Ａの質量の合計（酸化物換算）を１００質量％としたとき、チタニウムの酸化物が、０．１～２０質量％であると耐熱性向上との観点から好ましい。

[0047] また、上記のように、基質Ａの比率（酸化物換算）は、触媒として作用を示すものであればどのような比率であってもよいが、高比表面積、高温耐熱性を考慮すると、より具体的には、基質Ａの質量の合計（酸化物換算）を１００質量％としたとき、Al_2O_3が６０～９６質量％、ZrO_2が４～２０質量％、TiO_2が０～２０質量％であることが好ましい。また、耐熱性の観点から、Al_2O_3が７０～９７質量％、ZrO_2が２．５～２０質量％、TiO_2が１．５～１０質量％であることがより好ましい。また、耐熱性の観点から、Al_2O_3が７５～９５質量％、ZrO_2が３～２０質量％、TiO_2が２～

５質量％であることがさらに好ましい。

[0048] また、前記基質Ａとしてのアルミニウムおよび前記基質Ａとしてのジルコニウムの酸化物の他に、さらに前記基質Ａとしてのチタニウムの酸化物を含む場合、ジルコニウムの酸化物（質量％）／チタニウムの酸化物（質量％）は、耐熱性向上の観点から、好ましくは、１．２～３．０であり、より好ましくは、１．４～２．６であり、さらに好ましくは、１．６～２．３である。

[0049] ここで、アルミニウム（Ａｌ）源としては、γアルミナ、δアルミナ、θアルミナなどのアルミナの他、焼成することでアルミナとなる硫酸アルミニウム（硫酸塩）、硝酸アルミニウム（硝酸塩）、塩酸アルミニウム（塩酸塩）、酢酸アルミニウム（酢酸塩）などを用いることができ、好ましくは硝酸アルミニウムである。なお、これらは水和物の形態であってもよい。また、ベーマイトなどの水酸基を有するアルミニウム源を用いることもできる。

[0050] ジルコニウム（Ｚｒ）源としては、ジルコニア、ジルコニアゾルなどの酸化物の他、焼成することでジルコニアとなる硫酸ジルコニル（硫酸塩）、硝酸ジルコニル（硝酸塩）、塩酸ジルコニル（塩酸塩）、酢酸ジルコニル（酢酸塩）、炭酸ジルコニル（炭酸塩）、塩化ジルコニル（塩化物）、水酸化ジルコニル（水酸化物）を用いることができる。これらは、水溶液の形態にして用いることが好ましい。

[0051] チタニウム（Ｔｉ）源としては、チタニア、チタニアゾルの酸化物の他、焼成することで酸化物となる硫酸チタン（硫酸塩）、塩化チタン（塩化物）、チタンアルコキシドを用いることができる。

[0052] （基質Ｂ）

基質Ｂは、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素であり、これらは併用することもできる。本発明の排ガス用触媒では、基質Ｂは酸化物の形態で用いられる。

[0053] （ａ）基質Ｂがケイ素であるとき、基質比（Ｘ）：

[0054]

[数3]

$$\frac{\text{基質Ｂの酸化物換算の質量}}{\text{基質Ａの酸化物換算の質量}+\text{基質Ｂの酸化物換算の質量}}\times１００\cdots（Ｘ）$$

[0055] は、０．０１～８質量％である。０．０１質量％未満であれば、ＣＯの着火温度（ＣＯ転化率５０％温度、ＣＯ着火性）が高くなり、ＣＯ転化率も低下するという問題がある。他方で、８質量％を超える場合にはＣＯ転化率が低下するという問題がある。基質Ｂがケイ素であるときの基質比は、ＣＯ低温浄化性能向上の観点から、好ましくは、０．０７～６質量％であり、より好ましくは０．０８～５質量％であり、さらに好ましくは１～５％である。

[0056] なお、ケイ素源としては、酸化ケイ素またはその塩、オルソケイ酸またはその塩、メタケイ酸またはその塩、シリカゾルなどを用いることができる。また、塩としては、ナトリウム、カリウムなどが好適である。

[0057] （ｂ）前記基質Ｂがセリウムであるとき、前記基質比は、０．０１～２質量％である。かかる範囲外であると、ＣＯ着火性が低下する。基質Ｂがセリウムであるときの基質比は、ＣＯ低温浄化性能向上の観点から、０．３～１．７質量％であることが好ましく、０．５～１．５質量％であることがより好ましい。

[0058] なお、セリウム源としては、酸化セリウム、硝酸セリウム、硫酸セリウム、炭酸セリウムなどを用いることができる。これらは、水和物の形態であってもよい。

[0059] （ｃ）前記基質Ｂがプラセオジムであるとき、前記基質比は、０．０１以上２質量未満である。かかる範囲外であると、ＣＯ着火性が低下する。基質Ｂがプラセオジムであるときの基質比は、ＣＯ低温浄化性能向上の観点から、好ましくは０．２～１．７質量％であり、より好ましくは０．７～１．３である。

[0060] なお、プラセオジム源としては、酸化プラセオジム、硝酸プラセオジム、硫酸プラセオジム、炭酸プラセオジムなどを用いることができる。これらは、水和物の形態であってもよい。

[0061] （ｄ）前記基質Ｂがランタンであるとき、前記基質比は、０．０１～１０質量％である。かかる範囲外であると、ＣＯ着火性が低下する。基質Ｂがランタンであるときの基質比は、ＣＯ低温浄化性能向上の観点から、好ましくは０．５～９質量％であり、より好ましくは３～６質量％である。

[0062] なお、ランタン源としては、酸化ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、炭酸ランタンなどを用いることができる。これらは、水和物の形態であってもよい。

[0063] （基質Ａ、基質Ｂの比表面積）

本発明においては、排ガス浄化用触媒の触媒成分として、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群から選ばれた少なくとも２種の元素（基質Ａ）、を含む酸化物と、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素（基質Ｂ）、を含む酸化物を含む。なお、基質Ａの酸化物および基質Ｂの酸化物は、混合物（混合酸化物）または複合酸化物であってもよい。ただし、ＣＯ低温浄化性能向上及び耐久性の維持の観点から、混合物（混合酸化物）であることが好ましい。

[0064] また、基質Ａおよび基質Ｂの比表面積（基質Ａおよび基質Ｂの合計の比表面積）としては、通常排ガス処理用の触媒に用いられるものであれば特に制限はないが、それぞれ独立して、１００～２５０m^2／ｇであることが好ましく、１５０～２５０m^2／ｇであることがより好ましく、１６０～２５０m^2／ｇであることがさらに好ましく、１８０～２５０m^2／ｇが最も好ましい。なお、１００m^2／ｇ未満である場合、高温耐久性が低くなり易い虞があり、２５０m^2／ｇを超えると、ＣＯ浄化率が低くなり易い虞がある。なお、本明細書において、比表面積は、N_2ガスを用いたＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）法によって測定された値を言うものとする。

[0065] ここで、基質Ａ（の酸化物）、基質Ｂ（の酸化物）の調製方法としては、本発明の作用効果を奏するものであれば特に制限されないが、

（１）各酸化物同士を所定量十分に混合する方法（混合法）、（２）各酸

化物の前駆体となる化合物の水溶液同士を混合した後にｐＨ調整し、水酸化物として共沈し乾燥・焼成する方法（共沈法）、（３）　（１）または（２）の酸化物に、他の化合物前駆体を溶解した水溶液を混合し、乾燥・焼成する方法（含浸法）などの方法が好適である。

[0066] なお、乾燥する際に温度としては、使用の便宜の観点から、好ましくは５０～２５０℃であり、より好ましくは８０～２００℃である。また、焼成の温度としては、使用の便宜の観点から、好ましくは２００～１１００℃であり、より好ましくは３００～１０００℃である。

[0067] より詳しく説明すると、例えば、アルミニウム源、ジルコニウム源およびケイ素源を水に溶解した後、混合、ｐＨ調整して水酸化物として共沈後、乾燥、焼成して得る方法（共沈法）；アルミニウム源、ジルコニウム源およびケイ素源のいずれかを固体源として、他方を水溶液として含浸後、乾燥、焼成し得る方法（含浸法）；各々の固体源を混合し乾燥、焼成し得る方法（混合法）を用いることができる。

[0068] 焼成は、一段階で行ってもあるいは多段階で行ってもよい。焼成を多段階で行う場合の焼成方法および条件は、特に制限されないが、例えば、焼成を三段階で行う場合には、８０℃～１５０℃の温度で、３０分～１０時間で焼成して、さらに２５０℃～５５０℃の温度で、３０分～８時間で焼成して、さらに６００℃～７５０℃（実施例：７００℃）の温度で、３０分～７時間で焼成することが好ましい。このように多段階で焼成することによって、低温時は徐々に水分を除くことができ、高温時には微細な粒子結晶生成を助ける効果がある。

[0069] （他の添加成分）

本発明においては、本発明の触媒の効果を低下させないものであれば、他の添加成分を添加することもできる。例えば、排ガス中の炭化水素（ＨＣ）、窒素酸化物（ＮＯｘ）を吸着できる成分として、ゼオライトを用いることができる。

[0070] ゼオライトの種類としては、天然物、合成物のいずれのものであっても使

用することができ、例えはＡ型、Ｘ型、Ｙ型、Ｌ型、β型、ＺＳＭ型、フェリエライト型、リンデ型、フォージャサイト型などを用いることができる。なお、本発明では、ゼオライトは、前記基質Ａ、当前記基質Ｂとは区別されるものである。

[0071] また、触媒の比表面積、耐熱性を向上させるために、通常排ガス触媒として用いられる耐火性無機酸化物を含ませることもできる。ただ、このような場合には、前記基質Ａ、当前記基質Ｂとは区別されるものとして使用される。また、ＮＯｘ吸着用にアルカリ金属、アルカリ土類金属を加えることもできる。

[0072] 前記基質Ａ、当前記基質Ｂとは区別されるものとしての耐火性無機酸化物の具体例は、例えば、一般的に排ガス浄化用触媒に用いられる比表面積の高い金属酸化物などが挙げられる。

[0073] なお、他の添加成分（好ましくは、ゼオライト）の含有量にも特に制限はないが、担体１リットル当たり、好ましくは１～１５０ｇ、より好ましくは５～１００ｇ、さらに好ましくは４０～６０ｇである（請求項１０）。１ｇが未満である場合、他の添加成分を添加する効果が小さくなる虞があり、一方で、１５０ｇを超えると、添加に応じた効果が少なくなる虞があるからである。

[0074] －排ガス浄化用触媒の製造方法－

本発明にかかる触媒は、基本的に、貴金属、基質Ａの酸化物および基質Ｂ（の酸化物）により構成される。しかし、本発明の排ガス浄化用触媒は、好ましくは、前記貴金属、前記基質Ａの酸化物および前記基質Ｂの酸化物が、担体に担持されてなる。

[0075] この際、担体としては、当該分野で担体として使用される担体を制限なく使用することができるが、触媒強度の観点から、三次元構造体を使用することが好ましい。

[0076] 三次元構造体としては、例えば、貫通孔が三角形、四角形、六角形を有するハニカム担体等の耐熱性担体が使用できる。また、三次元構造体としては

一体成形型のもの（一体構堰体）が好ましく、例えば、モノリス担体、メタルハニカム担体、ディーゼルパティキュレートフィルター等のフィルタ機能を有するプラグドハニカム担体、パンチングメタル等が好ましく用いられる。なお、必ずしも三次元一体構造体である必要はなく、例えばペレット担体等を用いることもできる。また、球状、コルゲート担体を用いることができ、これらの材質はセラミック製、金属製を用いることができ、セラミック製としてはコージェライト、ムライト、ＳｉＣなどを用いることができる。

[0077] モノリス担体としては、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、コージェライト、ムライト、α－アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を材料とするものが好ましく、中でもコージェライト質のもの（コージェライト担体）が特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Ｆｅ－Ｃｒ－Ａｌ合金等を含む酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたもの等が用いられる。

[0078] これらモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法等によって製造される。その貫通口（ガス通気口、セル形状）の形は、六角形（ハニカム）、四角形、三角形又はコルゲート（コルゲーション形）の何れであってもよい。担体断面一平方インチ当たり、１００～１２００セルであれば十分に使用可能であり、好ましくは２００～９００セル、より好ましくは２００～６００セル、さらに好ましくは２５０～５００セルである。また、本発明の触媒を三次元構造体上に担持する方法は、特に限定されるものではない。例えば、ウォッシュコート等をした後、焼成をする方法を用いることができる。

[0079] 本発明の触媒を製造するための方法の好ましい例を示すと；

（１）貴金属の水溶液と基質Ａおよび基質Ｂとを混合し湿式粉砕してスラリーを得た後、三次元構造体と接触させ余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成する方法、

（２）基質Ａと基質Ｂとを湿式粉砕しスラリーとした後、三次元構造体と接触させ余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成し、さらに貴金属の水溶液と接

触させ余剰の溶液を除き、乾燥し焼成する方法、

（３）基質Ａと貴金属の溶液と混合し乾燥、焼成して得られる粉体と基質Ｂと湿式粉砕しスラリーを得た後、三次元構造体と接触させ余剰のスラリーを除き乾燥、焼成する方法、

（４）基質Ｂと貴金属の溶液と混合し乾燥、焼成して得られる粉体と基質Ａと湿式粉砕しスラリーを得た後、三次元構造体と接触させ余剰のスラリーを除き乾燥、焼成する方法、

（５）基質Ａと基質Ｂと貴金属の溶液と混合し乾燥、焼成して得られる粉体を湿式粉砕しスラリーを得た後、三次元構造体と接触させ余剰のスラリーを除き乾燥、焼成する方法などがあるが、これらの方法適宜変更使用することができる。

[0080] スラリーをコージェライトなどの担体としての三次元構造体にウォッシュコートした後は、多段階の焼成を行うことによって、触媒成分がコージェライト担体にコートされた触媒を得てもよく、また、各焼成工程においては、その環境を適宜変化させてもよい。例えば、二段階の焼成を行う場合、第一焼成工程においては、焼成できれば何れの雰囲気であっても良く、酸素が少ない雰囲気、空気中であっても良いが、取扱性の観点から、空気などの中で、２５０～５５０℃の温度で、３０分～８時間で焼成することが好ましい。また、第二焼成工程においては、貴金属の金属化を促進する観点から、水素と窒素の混合ガスなどの中で、２５０～５５０℃の温度で、３０分～８時間で焼成することが好ましい。

[0081] －排ガス浄化方法－

本発明の第２は、本発明の第１の排ガス浄化用触媒を用いた、排ガス浄化方法である。

[0082] 本発明にかかる触媒が対象とする排ガスはＣＯが含まれる排ガスであれば使用することができ、好ましくはガソリンエンジンまたはディーゼルエンジンから排出される排ガスである。排ガス中にＣＯ濃度は特に制限はないが、好ましくは１０～５０，０００体積ｐｐｍ、より好ましくは５０～１５，０

００体積ｐｐｍ、さらに好ましくは５０～５，０００体積ｐｐｍ含まれているときである。またＣＯ以外に排ガス中にＨＣ、ＮＯｘが含まれていても処理することができ、このような場合には前記添加成分を加えた触媒を用いることでさらに効率よく処理することできる。

[0083] 排ガス中にＨＣ濃度は特に制限はないが、好ましくは１～５００００体積ｐｐｍ、より好ましくは１０～１００００体積ｐｐｍ、さらに好ましくは５０～１０００体積ｐｐｍ含まれているときである。

[0084] 排ガス中にＮＯ濃度は特に制限はないが、好ましくは１～１００００体積ｐｐｍ、より好ましくは１０～５０００体積ｐｐｍ、さらに好ましくは２０～１０００体積ｐｐｍ含まれているときである。

[0085] またパティキュレート成分（ＰＭ）が排ガスに含まれる場合にはフィルタ機能を有する三次元構造体を用いることが好ましい。空間速度が好ましくは１，０００～５００，０００ｈｒ$^{-1}$、より好ましくは５，０００～１５０，０００ｈｒ$^{-1}$、ガス線速が好ましくは０．１～８．５ｍ／秒、より好ましくは０．２～４．２ｍ／秒で接触させることが好ましい。

[0086] また他の触媒と併用することもでき例えばＨＣが多い排ガスの場合には酸化触媒、排ガスがリッチとリーンを繰り返す場合には三元触媒を併用することもできる。

実施例

[0087] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0088] （実施例１）

硝酸アルミニウム９水和物（$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）６９１７．０ｇを、脱イオン水４．５Ｌ（リットル、以下、「Ｌ」と表示する。）に完全に溶解させ、さらに硝酸ジルコニル水溶液（ZrO_2換算で濃度２０質量％）２６０．８ｇを加えてよく撹拌し、混合水溶液を作製した。この混合水溶液を、メタケイ酸ナトリウム１０６．０ｇとアンモニアでｐＨ１０に調整した温度２５℃の水溶液１０Ｌ中に滴下した。滴下中、溶液のｐＨが７から１０の範

囲になるようにｐＨを調整した。生じた沈殿をろ取して脱イオン水でよく洗った後、１２０℃で８時間乾燥させ、４００℃で５時間、７００℃で５時間焼成して、アルミナ－ジルコニア－シリカ（アルミナ９０質量％、ジルコニア５質量％およびシリカ５質量％；比表面積：２００ｍ^2／ｇ）を得た。

[0089] なお、上記のように、基質Ａの酸化物換算の質量の合計を１００質量％としたとき、ジルコニウムの酸化物が、０．１～２０質量％であることが好ましいが、実施例１では、５／（９０＋５）×１００＝５．２６質量％であり、好ましい範囲内であることが分かる。以下、同様にして計算する。

[0090] 次に、白金３３．７ｇに相当する量のジニトロジアンミン白金水溶液およびパラジウム１６．８５ｇに相当する硝酸パラジウム溶液を脱イオン水で希釈した混合水溶液１３９６．４５ｇに、前記アルミナ－ジルコニア－シリカ２０５７．５ｇを含浸させた後、前記アルミナ－ジルコニア－シリカを１２０℃で８時間乾燥させて粉体を得て、さらに前記粉体を５００℃で１時間焼成し、貴金属が担持されたアルミナ－ジルコニア－シリカ（貴金属担持アルミナ－ジルコニア－シリカ）を得た。この貴金属担持アルミナ－ジルコニア－シリカと、ベータゼオライト（シリカ／アルミナ比（モル比）が３５、平均粒子径０．６μｍ）５７８．８ｇと、脱イオン水２０００ｍｌ（ミリリットル）とを混合し、湿式粉砕することでスラリーとした。

[0091] このスラリーを、直径１０３ｍｍ、長さ１３０ｍｍ、１，１Ｌのコージェライト担体（セルの数：断面積１平方インチ当たりセル６００個）に、ウォッシュコートし、１５０℃で５分乾燥後、５００℃で１時間の空気焼成を行い、さらに水素５％、窒素９５％の気流下、５００℃で３時間処理して、担体１Ｌ当たり１４８．２ｇ（白金１．８ｇ、パラジウム０．９ｇ、アルミナ－ジルコニア－シリカ１０５．５ｇ、ベータゼオライト４０ｇ）の触媒成分がコージェライト担体にコートされた触媒ａを得た。

[0092] なお、触媒ａの他にSiO_2の量を変更した触媒を調製し、SiO_2効果を検討した（図１参照）。触媒として、実施例１においてSiO_2の量を１質量％、１０質量、２０質量％に変更し、実施例１と同様にして触媒を得た。な

お、SiO_2の増減分は、Al_2O_3の増減により補った。図１では、縦軸にＣＯの転化率、横軸にSiO_2の％量を示した。

[0093] （実施例２）

硝酸アルミニウム９水和物（$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）６９１７．０ｇを脱イオン水４．５Ｌに完全に溶解させ、さらに硝酸ジルコニル水溶液（ZrO_2換算で濃度２０質量％）２６９．５ｇと、硫酸チタンの硫酸溶液（TiO_2換算で濃度３０質量％）８９．９ｇとを加えてよく撹拌し、混合水溶液を作製した。この混合水溶液を、メタケイ酸ナトリウム１０９．１ｇとアンモニアでｐＨ１０に調整した温度２５℃の水溶液１０Ｌ中に滴下した。滴下中、溶液のｐＨが７から１０の範囲になるようにｐＨを調整した。生じた沈殿をろ取して脱イオン水でよく洗った後、１２０℃で８時間乾燥させ、４００℃で５時間、７００℃で５時間焼成して、アルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカ（アルミナ８７．５質量％、ジルコニア５質量％、チタニア２．５質量％、シリカ５質量％；比表面積：１８０m^2／ｇ）を得た。

[0094] なお、上記のように、基質Ａの酸化物換算の質量の合計を１００質量％としたとき、チタニウムの酸化物が、１．５～１０質量％であることが好ましいが、実施例２でも同様には、２．５／（８７．５＋５＋２．５）×１００＝２．６質量％であり、好ましい範囲内であることが分かる。以下、同様にして計算する。

[0095] 次に、白金２２．７ｇに相当する量のジニトロジアンミン白金水溶液およびパラジウム１１．３３ｇに相当する硝酸パラジウム溶液を脱イオン水で希釈した混合水溶液１４７５．４５ｇに、前記アルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカ２０２５．８ｇを含浸させた後、前記アルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカを１２０℃で８時間乾燥させて粉体を得て、さらに前記粉体を５００℃で１時間焼成し、貴金属が担持されたアルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカ（貴金属担持アルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカ）を得た。この貴金属担持アルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカと、ベータゼオライト（シリカ／アルミナ比（モル比）が３５、平均粒子径０．６μｍ

）６００．５ｇと、脱イオン水２０００ｍｌとを混合し、湿式粉砕することでスラリーとした。このスラリーを、直径１０３ｍｍ、長さ１３０ｍｍ、１，１Ｌのコージェライト担体（セルの数：断面積１平方インチ当たりセル６００個）に、ウォッシュコートし、１５０℃で５分乾燥後、５００℃で１時間の空気焼成を行い、さらに水素５％窒素９５％気流下、５００℃で３時間処理して、担体１Ｌ当たり１４７．３ｇ（白金１．２ｇ、パラジウム０．６ｇ、アルミナ－ジルコニア－チタニア－シリカ１０５．５ｇ、ベータゼオライト４０ｇ）の触媒成分がコートされた触媒ｂを得た。

[0096] 触媒ｂの他にTiO_2の量を変更した触媒を調製し、基質ＡにおけるTiO_2添加量の依存性を検討した（図２参照）。触媒として、実施例２においてTiO_2の量を５質量％、比較例としてTiO_2を０質量％に変更し、実施例２と同様にして触媒を得た。なお、TiO_2の増減分は、Al_2O_3の増減により補った。図２では、縦軸にＣＯの転化率、横軸にTiO_2の％量を示した。

[0097] （実施例３）

硝酸アルミニウム９水和物（$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$）６９１７．０ｇを脱イオン水４．５Ｌに完全に溶解させ、さらに硝酸ジルコニル水溶液（ZrO_2換算で濃度２０質量％）２５９．０ｇと、硫酸チタンの硫酸溶液（TiO_2換算で濃度３０質量％）８５．９ｇと、硝酸セリウム六水和物２５．９ｇとを加えてよく撹拌し、混合水溶液を作製した。この混合水溶液を、アンモニアでｐＨ１０に調整した温度２５℃の水溶液１０Ｌ中に滴下した。滴下中、溶液のｐＨが７から１０の範囲になるようにｐＨを調整した。生じた沈殿をろ取して脱イオン水でよく洗った後、１２０℃で８時間乾燥させ、４００℃で５時間、７００℃で５時間焼成して、アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリア（アルミナ９１．５質量％、ジルコニア５質量％、チタニア２．５質量％、セリア１質量％；比表面積：１５１m^2／ｇ）を得た。

[0098] 次に、白金２４．５ｇに相当する量のジニトロジアンミン白金水溶液およびパラジウム１２．３ｇに相当する硝酸パラジウム溶液を脱イオン水で希釈した混合水溶液１４８２．１ｇに、前記アルミナ－ジルコニア－チタニア－

セリア２０７１．９ｇを含浸させた後、前記アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリアを１２０℃で８時間乾燥させて粉体を得て、さらに前記粉体を５００℃で１時間焼成し、貴金属が担持アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリア（貴金属担持アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリア）を得た。この貴金属担持アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリアと、ベータゼオライト（シリカ／アルミナ比（モル比）が３５、平均粒子径０．６μｍ）５９１．６ｇと、脱イオン水２０００ｍＬとを混合し、湿式粉砕することでスラリーとした。このスラリーを、直径２４ｍｍ、長さ６７ｍｍの円柱状に切り出した０．０３０３Ｌのコージェライト担体（セルの数：断面積１平方インチ当たりセル４００個）に、ウォッシュコートし、１５０℃で５分乾燥後、５００℃で１時間の空気焼成を行い、さらに水素５％窒素９５％気流下、５００℃で３時間処理して、担体１Ｌ当たり１４７．４５ｇ（白金１．３ｇ、パラジウム０．６５ｇ、アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリア１０５．５ｇ、ベータゼオライト４０ｇ）の触媒成分がコートされた触媒ｃを得た。

[0099] 触媒ｃの他にCeO_2の量を変更した触媒を調製し、CeO_2効果を検討した（図３）。触媒として、実施例３においてCeO_2の量を２．５質量％、５質量％に変更し、比較例としてCeO_2を０質量％に変更し、実施例３と同様にして触媒を得た。なお、CeO_2の増減分は、Al_2O_3の増減により補った。図３では、下記の「評価試験」でも示すが、縦軸にＣＯ転化率が５０％になる時点の温度（ＣＯ　Ｔ５０℃）、横軸にCeO_2の％量を示した。低温ほどＣＯ着火性（低温燃焼性）が良いことを示す。

[0100] （実施例４）

実施例３において、硝酸セリウム六水和物に変えて、硝酸プラセオジウム六水和物２６．２ｇを用いた以外は実施例３と同様にしてアルミナ－ジルコニア－チタニア－プラセオジア（アルミナ９１．５質量％、ジルコニア５質量％、チタニア２．５質量％およびプラセオジア１質量％；比表面積：１５２m^2／ｇ）を得た以外は実施例３と同様にして触媒ｄを得た。

[0101] 触媒ｄの他にPr_6O_{11}の量を変更した触媒を調製し、Pr_6O_{11}効果を検

討した（表１）。触媒として、実施例４においてPr_6O_{11}の量を２質量%、０質量%に変更し、実施例４と同様にして触媒を得た。なお、Pr_6O_{11}の増減分は、Al_2O_3の増減により補った。表１はＣＯ転化率が５０%になる時点の温度、Pr_6O_{11}の%量を示した。低温ほどＣＯ着火性（低温燃焼性）が良いことを示す。

[0102] （実施例５）

実施例３において、基質Ｂの硝酸セリウム六水和物に変えて、硝酸ランタン六水和物１４１．５ｇを用い、硝酸ジルコニル水溶液および硫酸チタンの硫酸溶液の量を変更して、アルミナ－ジルコニア－チタニア－ランタナ（アルミナ８７．５質量%、ジルコニア５質量%、チタニア２．５質量%およびランタナ５質量%；比表面積：１５４m^2／ｇ）を調整し、触媒を得た。

[0103] 次に実施例３において、アルミナ－ジルコニア－チタニア－セリアをアルミナ－ジルコニア－チタニア－ランタナ（アルミナ８７．５質量%、ジルコニア５質量%、チタニア２．５質量%およびランタナ５質量%）に変更した以外、同じ方法で触媒ｅを得た。

[0104] 触媒ｅの他にLa_2O_3の量を変更した触媒を調製し、La_2O_3効果を検討した（表１）。触媒として、実施例５においてLa_2O_3の量を０質量%、１質量%、１０質量%に変更し、実施例５と同様にして触媒を得た。なお、La_2O_3の減量分は、Al_2O_3の増量により補った。表１はＣＯ転化率が５０%になる時点の温度、La_2O_3の%量を示した。低温ほどＣＯ着火性（低温燃焼性）が良いことを示す。

[0105] （実施例６）

硝酸アルミニウム９水和物（$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$）６９１７．０ｇを脱イオン水４．５Ｌに完全に溶解させ、さらに硝酸ジルコニル水溶液（ZrO_2換算で濃度２０質量%）２６６．７ｇと、硝酸セリウム六水和物２６．６ｇとを加えてよく撹拌し、混合水溶液を作製した。この混合水溶液を、メタケイ酸ナトリウム１３９．２ｇとアンモニアでｐＨ１０に調整した温度２５℃の水溶液１０Ｌ中に滴下した。滴下中、溶液のｐＨが７から１０の範囲に

なるようにｐＨを調整した。生じた沈殿をろ取して脱イオン水でよく洗った後、１２０℃で８時間乾燥させ、４００℃で５時間、７００℃で５時間焼成して、アルミナ－ジルコニア－シリカ－セリア（アルミナ８９質量％、ジルコニア５質量％、シリカ５質量％およびセリア１質量％；比表面積：２３０m^2／ｇ）を得た。また、触媒として、実施例６において、CeO_2の量を０質量％に変更し、実施例６と同様に、触媒を得た。なお、CeO_2の減量分は、Al_2O_3の増量により補った。

[0106] なお、実施例６のように、基質Ｂが２種類以上使用されるときは、「基質Ｂがケイ素であるとき」および「基質Ｂがセリウムであるとき」と考えるものとする。つまり、シリカは５質量％で、セリアは１質量％であるので、本発明の「（ａ）基質Ｂがケイ素であるとき、０．０１～８質量％であり」、「（ｂ）基質Ｂがセリウムであるとき、０．０１～２質量％であり」との規定を満足している。

[0107] 次に、白金２４．５ｇに相当する量のジニトロジアンミン白金水溶液およびパラジウム１２．３ｇに相当する硝酸パラジウム溶液を脱イオン水で希釈した混合水溶液１４８２．１ｇに、アルミナ－ジルコニア－シリカ－セリア２０７１．９ｇを含浸させた後、前記アルミナ－ジルコニア－シリカ－セリアを１２０℃で８時間乾燥させて粉体を得て、さらに前記粉体を５００℃で１時間焼成し、貴金属が担持されたアルミナ－ジルコニア－シリカ－セリア（貴金属担持アルミナ－ジルコニア－シリカ－セリア）を得た。この貴金属担持アルミナ－ジルコニア－シリカ－セリアと、ベータゼオライト（シリカ／アルミナ比（モル比）が３５、平均粒子径０．６μｍ）６０７．２ｇと、脱イオン水２０００ｍＬとを混合し、湿式粉砕することでスラリーとした。このスラリーを、直径２４ｍｍ、長さ６７ｍｍの円柱状に切り出した０．０３０３Ｌのコージェライト担体（セルの数：断面積１平方インチ当たりセル４００個）に、ウォッシュコートし、１５０℃で５分乾燥後、５００℃で１時間の空気焼成を行い、さらに水素５％、窒素９５％気流下、５００℃で３時間処理して、担体１Ｌ当たり１４７．４５ｇ（白金１．３ｇ、パラジウム

０．６５ｇおよびアルミナ－ジルコニア－シリカ－セリア１０５．５ｇ、ベータゼオライト４０ｇ）の触媒成分がコートされた触媒ｆを得た。評価結果は表１に示す。

[0108] （比較例１）

実施例１においてケイ素源を用いない以外は実施例１と同様にして比較触媒ｈを得た。触媒ｈの結果は、SiO_2の量を変えた図１のSiO_2量が０質量％に示した。

[0109] （評価試験）

得られた、それぞれの触媒について、実施例２については、８００℃のエンジン排ガスに２０時間、それ以外の実施例、比較例については７００℃のエンジン排ガスに５０時間曝した後、ＣＯの着火試験をした。

[0110] 以下に示す排ガス濃度で排ガス温度を１００℃から２０℃／分の速度で温度を上昇させＣＯ転化率が５０％に達するときの温度を測定した前記温度を縦軸（ＣＯ　Ｔ５０［℃］）、各基質Ｂの基質比を横軸にしてグラフを得た。前記グラフにより基質Ｂが与えるＣＯ着火性が分かる。

[0111] 縦軸温度が低いほどＣＯ着火性が高いことが分かる。なお基質Ｂがゼロ質量％の場合は比較触媒ｈである。なお、触媒ｃ、ｈについては図示した。他の触媒表１に示した。

[0112] 排ガス濃度条件として、モデルガスを使用する条件は、ＣＯ濃度が１０００体積ｐｐｍ、ＮＯ濃度が８０体積ｐｐｍ、ＨＣ濃度が３５０体積ｐｐｍ（炭素数１に換算した濃度）、CO_2濃度が６％、酸素濃度が１２％、H_2Oが６％、残りは窒素、空間速度が４０，０００ｈｒ$^{-1}$に設定した。

[0113] エンジンを使用する条件は、排ガス温度の昇高温を繰り返す可変的走行モードにおける総合的なＣＯ浄化率を用いて触媒のＣＯ浄化特性を比較した。ＣＯ濃度が１００～１４００体積ｐｐｍ、ＮＯｘが５０～１１００体積ｐｐｍ、ＨＣが１００～６５０体積ｐｐｍ（炭素数１に換算した濃度）、空間速度が３０，０００～１００，０００ｈｒ$^{-1}$である。

[0114]

[表1]

基質B	Pr_6O_{11}			La_2O_3				SiO_2 & CeO_2	
基質比(%)	0	1	2	0	1	5	10	5 & 0	5 & 1
COT50(%)	174	168	180	174	164	154	172	178	174

産業上の利用可能性

[0115] 本発明は排ガス浄化用触媒、浄化方法に用いることができ、特にＣＯを含む排ガス処理に適している。

[0116] なお、本出願は、２０１３年２月２５日に出願された日本国特許出願第２０１３－０３４８３７号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

請求の範囲

[請求項1] 貴金属と；

基質Ａとして、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムよりなる群より選ばれた少なくとも２種の元素、を含む酸化物と；

基質Ｂとして、ケイ素、セリウム、プラセオジムおよびランタンよりなる群から選ばれた少なくとも１種の元素、を含む酸化物と；

を含む、排ガス浄化用触媒であって、

下記数式（Ｘ）：

[数1]

$$\frac{\text{基質Bの酸化物換算の質量}}{\text{基質Aの酸化物換算の質量}+\text{基質Bの酸化物換算の質量}}\times 100\cdots(X)$$

で示される基質比が、

（ａ）基質Ｂがケイ素であるとき、０．０１～８質量％であり、

（ｂ）基質Ｂがセリウムであるとき、０．０１～２質量％であり、

（ｃ）基質Ｂがプラセオジムであるとき、０．０１以上２質量未満であり、

（ｄ）基質Ｂがランタンであるとき、０．０１～１０質量％である、

排ガス浄化用触媒。

[請求項2] 前記基質Ａとしての前記アルミニウムの酸化物と、

前記基質Ａとしての前記ジルコニウムの酸化物と、

を含む、請求項１に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項3] 前記基質Ａの酸化物換算の質量の合計を１００質量％としたとき、前記ジルコニウムの酸化物が、０．１～２０質量％である、請求項２に記載の排ガス浄化用触媒。

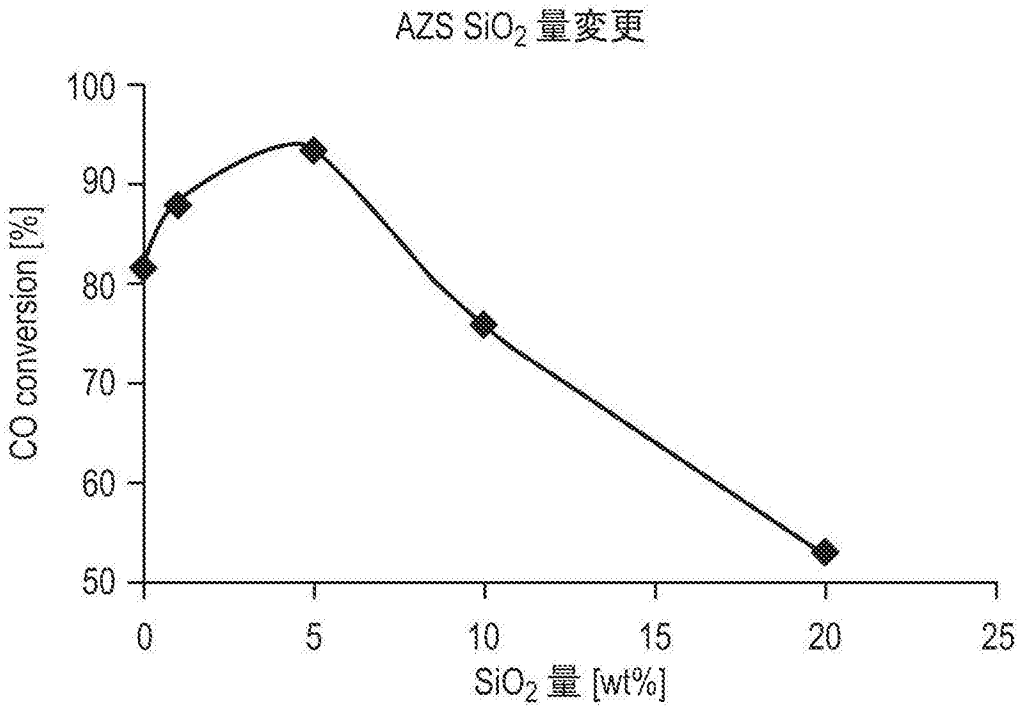
[請求項4] 前記基質Ａとしての前記チタニウムの酸化物をさらに含む、請求項２または３に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項5] 前記基質Ａの酸化物換算の質量の合計を１００質量％としたとき、

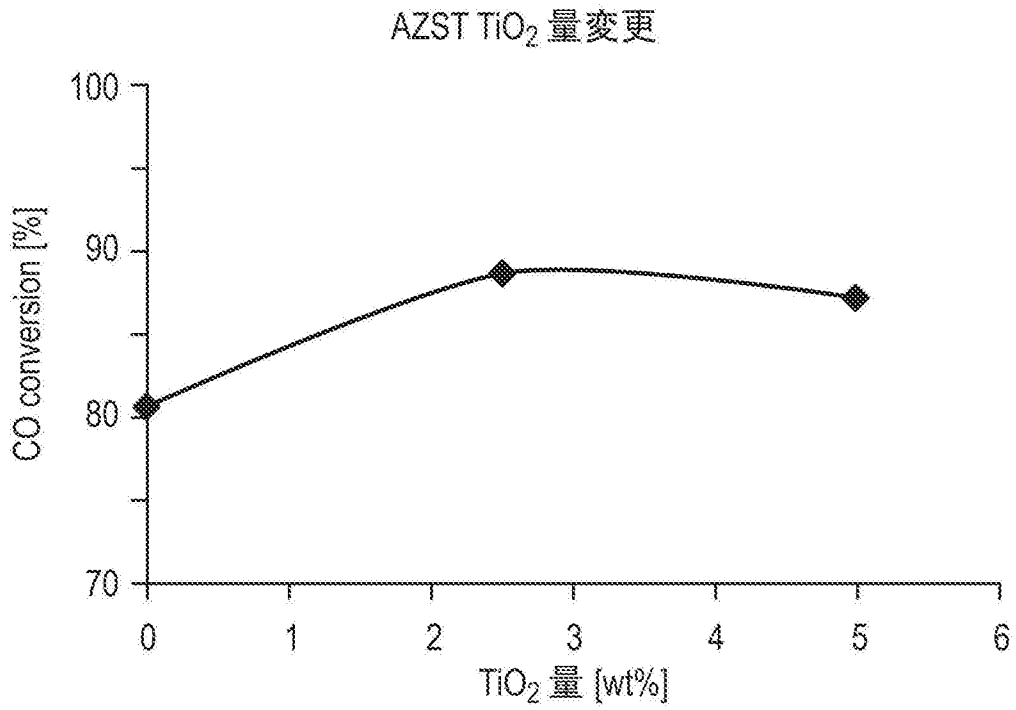
前記チタニウムの酸化物が、０．１～２０質量％である、請求項４に記載の排ガス浄化用触媒。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の排ガス浄化用触媒を用いた、排ガス浄化方法。

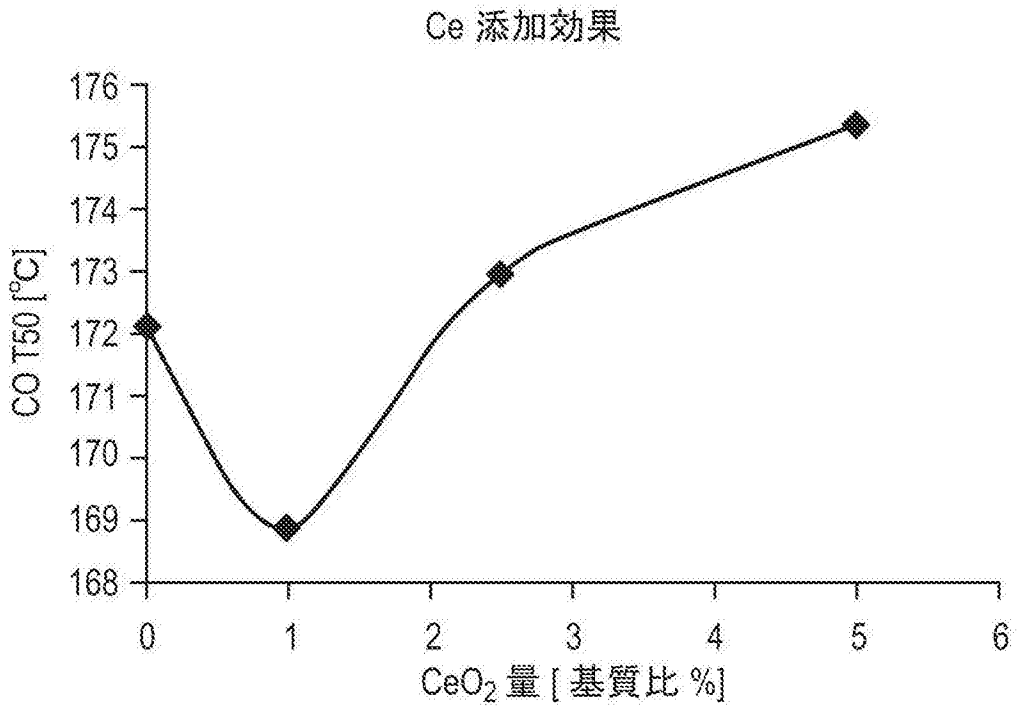
[図1]


AZS SiO_2 量変更
CO conversion [%]
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
25
SiO_2 量 [wt%]

[図2]


AZST TiO_2 量変更
CO conversion [%]
100
90
80
70
0
1
2
3
4
5
6
TiO_2 量 [wt%]

[図3]


Ce 添加効果
CO T50 [°C]
176
175
174
173
172
171
170
169
168
0
1
2
3
4
5
6
CeO2 量 [基質比 %]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054387

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J29/74(2006.01)i, *B01D53/94*(2006.01)i, *F01N3/10*(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)
B01J29/74, B01D53/94, F01N3/10, F01N3/28

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2007-275878 A (ICT Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), paragraphs [0001], [0012], [0013], [0020], [0080], [0088] & US 2007/0219089 A1 & EP 1834694 A1 & KR 10-2007-0094493 A & CN 101069845 A	1-3,6 4,5
X A	JP 2000-197819 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 July 2000 (18.07.2000), claims 1, 2, 9, 10; paragraphs [0019] to [0027], [0052] to [0054], [0122], [0151], [0154], [0201], [0224] (Family: none)	1,4-6 2,3

☒ 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
23 April, 2014 (23.04.14)	13 May, 2014 (13.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054387

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-83765 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 April 2011 (28.04.2011), claim 1; paragraph [0137] & US 2011/0245075 A1	1,2,6 3-5
A	WO 2010/103870 A1 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text & US 2011/0274603 A1 & EP 2407238 A1 & CN 102264467 A	1-6
A	JP 2012-515087 A (BASF Corp.), 05 July 2012 (05.07.2012), entire text & US 2010/0186375 A1 & EP 2387463 A & WO 2010/083357 A2 & KR 10-2011-0119708 A & CN 102355951 A	1-6
A	JP 2012-71235 A (Toyota Motor Corp.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５４３８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J29/74(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, F01N3/10(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.　B01J29/74, B01D53/94, F01N3/10, F01N3/28

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 A	JP 2007-275878 A（株式会社アイシーティー）2007.10.25,【０００１】、【００１２】、【００１３】、【００２０】、【００８０】、【００８８】 & US 2007/0219089 A1 & EP 1834694 A1 & KR 10-2007-0094493 A & CN 101069845 A	1-3,6 4,5
X A	JP 2000-197819 A（松下電器産業株式会社）2000.07.18, 請求項１，２，９，１０、【００１９】～【００２７】、【００５２】～【００５４】、【０１２２】、【０１５１】、【０１５４】、【０２０１】、【０２２４】（ファミリーなし）	1,4-6 2,3

☑　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
２３．０４．２０１４	１３．０５．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　４７６０
森坂　英昭
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
X A	JP 2011-83765 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.04.28, 請求項１、【０１３７】 & US 2011/0245075 A1	1,2,6 3-5
A	WO 2010/103870 A1 (第一稀元素化学工業株式会社) 2010.09.16, 全文 & US 2011/0274603 A1 & EP 2407238 A1 & CN 102264467 A	1-6
A	JP 2012-515087 A (ビー・エイ・エス・エフ、コーポレーション) 2012.07.05, 全文 & US 2010/0186375 A1 & EP 2387463 A & WO 2010/083357 A2 & KR 10-2011-0119708 A & CN 102355951 A	1-6
A	JP 2012-71235 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.04.12, 全文 (ファミリーなし)	1-6