



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01D 53/56, B01J 29/068</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/47605</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月29日(29.10.98)</p>																	
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01859</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月22日(22.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平9/106209</td> <td>1997年4月23日(23.04.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/120681</td> <td>1997年5月12日(12.05.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/120688</td> <td>1997年5月12日(12.05.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/225218</td> <td>1997年8月21日(21.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/225224</td> <td>1997年8月21日(21.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/225229</td> <td>1997年8月21日(21.08.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP)</p>	特願平9/106209	1997年4月23日(23.04.97)	JP	特願平9/120681	1997年5月12日(12.05.97)	JP	特願平9/120688	1997年5月12日(12.05.97)	JP	特願平9/225218	1997年8月21日(21.08.97)	JP	特願平9/225224	1997年8月21日(21.08.97)	JP	特願平9/225229	1997年8月21日(21.08.97)	JP	<p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>高田登志広(TAKADA, Toshihiro)[JP/JP] 高橋宏明(TAKAHASHI, Hiroaki)[JP/JP] 石井 勝(ISHII, Masaru)[JP/JP] 倉知佐恵子(KURACHI, Saeiko)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi) 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (DE, FR, GB).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平9/106209	1997年4月23日(23.04.97)	JP																	
特願平9/120681	1997年5月12日(12.05.97)	JP																	
特願平9/120688	1997年5月12日(12.05.97)	JP																	
特願平9/225218	1997年8月21日(21.08.97)	JP																	
特願平9/225224	1997年8月21日(21.08.97)	JP																	
特願平9/225229	1997年8月21日(21.08.97)	JP																	
<p>(54)Title: EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD AND EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST</p> <p>(54)発明の名称 排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An exhaust gas purification method and an exhaust gas purification catalyst which, even when the exhaust gas is in a oxygen-rich atmosphere, can surely exhibit a high NOx conversion. The method permits NOx in an exhaust gas in an oxygen-rich atmosphere to be converted by reduction. The catalyst comprises a carrier layer comprising mordenite, aluminum sulfate and cerium zirconium sulfate composite oxide supported on the carrier layer, and Pt further supported thereon. In a temperature region where hydrocarbon is not oxidized, it is adsorbed and held by mordenite, and the hydrocarbon released from the mordenite at the time of temperature elevation is cracked by the mordenite, aluminum sulfate, and cerium zirconium sulfate composite oxide, thus reducing NOx in the exhaust gas with the lower hydrocarbon produced by the cracking as a reducing agent.</p>																			

(57)要約

酸素過剰雰囲気下における排ガスであっても、確実に高いNO_x浄化率を発揮し得る排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒を提供する。

酸素過剰雰囲気下における排ガス中のNO_xを還元浄化する排ガス浄化方法である。ここで、排ガス浄化用触媒としては、モルデナイトからなる担持層に硫酸アルミナ及び硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を担持し、これらにPtを担持している。そして、HCが酸化されない温度領域においてモルデナイトによりHCを吸着保持し、昇温時にモルデナイトが放出するHCをモルデナイト、硫酸アルミナ及び硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物によってクラッキングし、これによって生成した低級のHCを還元剤として排気ガス中のNO_xを還元浄化する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサオ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュー・ジーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明 細 書

排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒

技術分野

本発明は排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒に関する。この方法及び触媒は、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）や炭化水素（HC）を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている場合において、その排ガス中の窒素酸化物（NO_x）を浄化する場合に好適である。

背景技術

自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライト等の耐熱性担体基材にγ-アルミナからなる多孔質の担持層を形成し、この担持層にPt、Pd、Rh等の貴金属を担持させたものが広く知られている。

ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比（A/F）によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では、排ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面、NO_xを浄化する還元反応が不活発になる。逆に、空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では、排ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが、還元反応は活発になる。

一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ（理論空燃比）近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーンバーン制御が必要となる。しかし、リーンバーンエンジンからの排ガス中には酸素量が多く、NO_xを浄化する還元反応が不活発である。したがって、リーンバーンエンジンからの酸素量の多い排ガス中のNO_xを十分に浄化できる排ガス浄化用触媒の開発が望まれている。

このため、従来、触媒担持層としてHC吸着能を有するモルデナイト等のゼオライトを採用した排ガス浄化用触媒が提案されている（例えば、特開平4-118030号公報）。この排ガス浄化用触媒では、排ガスの温度が低い間に排ガス中のHCを吸着し、排ガスの温度が上昇することにより吸着したHCを放出し、これにより排ガス中のNO_xを還元してNO_x浄化率を向上させることができる。

またゼオライトは酸点が多く酸性質であるためHCの吸着能に優れ、排ガス中のHCを吸着する。したがって、酸素過剰雰囲気中の排ガスであっても触媒近傍はHCが多いストイキ〜リッチ雰囲気となり、担持された貴金属の触媒作用によりNO_xは吸着されたHCと反応して還元浄化される。

また、特定の触媒を設けるとともに、その上流に炭素数5以上の液体状HCを添加する排ガス浄化方法が提案されている（特開平6-165918号公報）。この方法では、下流の触媒が低い活性状態である間に上流側からHCを供給し、このHCによりNO_xを還元し、NO_x浄化率の向上を図ろうとするものである。ここで、炭素数5以上のHCつまり高級なHCは、排ガス中において熱により徐々にクラッキング（cracking）されるため、下流の触媒が300〜500℃の活性状態になる頃にはクラッキングにより炭素数5未満の低級なHCとなり、NO_xを確実に還元できると考えられる。

そこで本発明者らは、担体としてHC吸着能を有するモルデナイト、つまり広義のゼオライトたる多孔質酸化物を採用するとともに、HCを供給する排ガス浄化方法及びその構成の触媒では、より三元浄化性能を向上させることができると考えた。

しかしながら、低級なHCは、高級なHCに比して、上記のようにNO_xの還元力の点では優れているものの、触媒における貴金属への吸着力の点では劣っていることが明らかとなった。つまり、低級なHCは、活性状態にある下流の触媒における貴金属には吸着しにくい。

このため、上流側からHCを供給した場合、例えそれが高級なものであっても、結局触媒の上流側10cm程度より下流側では熱によってクラッキングされて低級なHC、CO又はCO₂となり、低級なHCは、活性状態にある下流の触媒における貴金属に吸着しにくいいため、NO_xと反応せずにそのまま排出されやすい

こととなる。このため、結果として、期待する NO_x 浄化率の向上が得られにくい。

したがって本発明は、酸素過剰雰囲気下における排ガスであっても、確実に高い NO_x 浄化率を発揮し得る排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒を提供することを目的としている。

ところで触媒が浄化能を発揮するには、一般に 300°C 以上の温度が必要である。ところが運転開始直後などには、触媒に流入する排ガス温度が低いために、触媒本来の浄化能が発揮されず、 HC や NO_x がほとんどそのまま排出されてしまうという問題がある。

そこで国際特許出願である特願平6-524106号公報には、排ガス流の上流側に三元触媒又は酸化触媒を配置し、つぎに NO_x 除去触媒を配置し、さらに下流側に三元触媒又は酸化触媒を配置した浄化装置が開示されている。

この浄化装置によれば、上流側の三元触媒又は酸化触媒における反応熱により加熱されて温度が上昇した排ガスが NO_x 除去触媒に流入するため、運転開始直後など排ガス温度が低い場合においても NO_x を還元除去することが可能となる。

また特開平2-135126号公報には、排ガス流の上流側に HC を吸着するゼオライトと貴金属をもつ吸着触媒を配置し、下流側に三元触媒を配置した排ガス浄化装置が開示されている。

この排ガス浄化装置によれば、排ガス温度が低い場合には HC が吸着触媒に吸着され、流入する排ガスの温度上昇に伴って吸着触媒から HC が脱離する。そして下流側へ流れた HC は、下流側の三元触媒上で NO_x を還元する。したがって運転開始直後など排ガス温度が低い場合においても、 HC の排出量を低減することができ、かつ NO_x 浄化性能が向上する。

さらに特開平7-174017号公報には、排ガス上流側に三元触媒を配置し、下流側に HC を吸着するゼオライトと貴金属をもつ吸着触媒を配置した触媒装置が開示されている。

この触媒装置によれば、排ガス温度が低い場合には HC が吸着触媒に吸着され、吸着触媒に流入する排ガスの温度上昇に伴って吸着触媒から HC が脱離するが、貴金属の活性温度以上であればその HC は吸着触媒上で酸化除去される。したが

って運転開始直後など排ガス温度が低い場合においても、HCの排出量を低減することができる。

しかしながら特願平6-524106号公報に開示の浄化装置においては、NO_x除去触媒に流入する排ガス温度がNO_x除去触媒の活性温度以上となるまでの時間が長く、排ガス温度が低い場合のHC及びNO_xの浄化性能が十分でないという不具合があった。

また特開平7-174017号公報に開示の浄化装置では、例えば減速時に上流側の三元触媒が排ガスにより冷却されるが、下流側の吸着触媒まで冷却されることによりHCの浄化が困難となる場合がある。

さらに、上記した従来の触媒では、ディーゼルエンジンの排ガスなどHC中にSOF(Soluble Organic Fraction)を多く含む排ガスの場合には、NO_x浄化性能が十分ではなかった。この理由は以下のように説明される。

吸着材に吸着されたHCのうちSOFなど比較的高分子量のHCは、低温域では脱離しにくいという性質がある。したがって低温域においては、HCは下流側へも流れにくく、SOFを多く含む排ガスを浄化する場合にはNO_xの還元反応効率が低い。またゼオライトにSOFが吸着すると、SOFは脱離しにくいために貴金属の活性点が覆われて酸欠状態となる被毒が生じる場合がある。このような被毒が生じると、貴金属の活性が消失して浄化能が低下する。

したがって本発明は、運転開始直後あるいは減速時など、排ガス温度が低い場合においてもHC及びNO_xを一層効率よく除去できる排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒を提供することを目的としている。

また本発明は、SOFを多く含む排ガスであっても、NO_xを一層効率よく除去できる排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒を提供することを目的としている。

ゼオライトにはクラッキング作用があり、モルデナイト、ZSM-5、超安定Y型ゼオライト(US-Y)などのゼオライトは特に高いクラッキング作用を示す。したがってこれらのゼオライトを触媒担体として用いることにより、ディーゼル排ガス中のSOFはクラッキングされてより反応しやすい低分子のHCとなり、これによりNO_xを一層効率よく還元浄化することができる。

ゼオライトは、化学的にはテクトアルミノケイ酸塩であり、種々のSi/Al

比をもつゼオライトが知られている。そしてこのSi/AI比の値によって、ゼオライトの触媒特性が大きく変化することがわかってきた。

Si/AI比の小さなゼオライトは酸点が多く、高いクラッキング能と高いHC吸着能を示すためNO_x浄化能に優れている。しかしSi/AI比が小さく酸点の多いゼオライトでは、細孔内に吸着したHCが炭化して容易にコーキングし、細孔内を閉塞する結果HCの吸着能が経時で低下するという不具合がある。

またSi/AI比が小さく酸点の多いゼオライトでは、水熱耐久を行うと脱Al（ゼオライト構造中の四配位が六配位となる）により容易に酸点が消失し、クラッキング能が低下するという不具合がある。さらに、このようなゼオライトに貴金属を担持した触媒では、水熱耐久による脱Alにより、貴金属が粒成長して活性が低下するという不具合もある。

一方、Si/AI比の大きなゼオライトは、酸点が少ないのでクラッキング能が低い。しかし、コーキングが生じないので経時のHC吸着能の低下は生じず、脱Alによる貴金属の粒成長も抑制されるため、耐久性に優れているという利点がある。

したがって本発明は、Si/AI比の大きなゼオライトを用いてHC吸着能の低下を抑制し、かつSi/AI比の小さなゼオライトと同様の高いクラッキング能を確保することで、NO_xを一層効率よく除去できる排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒を提供することを目的としている。

発明の開示

そこで本発明では、HC吸着能を有する多孔質酸化物よりなるHC吸着材を含む担体と、担体に担持した貴金属及び固体超強酸とを備えた排ガス浄化用触媒を用い、HC吸着材によりHCを吸着保持し、HC吸着材から放出されたHCを固体超強酸によってクラッキングし、これによって生成したHCを還元剤として排ガス中の窒素酸化物を還元浄化することとしている。

また上記浄化方法に用いられる触媒は、HC吸着材を含む担体と、担体に担持した貴金属及び固体超強酸と、を備えたことを特徴としている。以下、この触媒を「第1の触媒」という。

すなわち本発明の浄化方法では、第1の触媒の担体に担持した固体超強酸による脱水素反応によりHCをクラッキングし、これによってNO_xとの反応性の高い低級HCを生成する。そして、低級HCが確実にNO_xと反応し、高いNO_x浄化率の向上が得られる。

この際、HCのクラッキングは触媒中で起きるため、触媒の上流側でクラッキングされる場合には貴金属に吸着されにくい低級HCであっても、本発明においては貴金属に吸着しやすい。また、排ガス中のHCあるいは供給されたHCは、HC吸着材により吸着保持されるため、触媒中におけるHCの滞留時間が長くなり、固体超強酸によるクラッキングについては低級なHCのNO_xとの反応性が向上する。

さらに、HC吸着材によるHCの吸着はHCが酸化されない温度領域において行われるため、低温域でのHCの排出が抑制されるとともに、昇温による高温域では、そのHCがHC吸着材から放出され、固体超強酸によるHCのクラッキングについては低級HCとNO_xとの反応に活用される。

したがって、本発明の浄化方法によれば、酸素過剰雰囲気下における排ガスであっても、確実に高いNO_x浄化率を発揮することができる。

第1の触媒には、コーゼライト等からなる耐熱性ハニカム体を基材として用いることができる。この場合、このハニカム体にHC吸着材を含んで担持層を形成するとともに、この担持層にさらに貴金属を担持させることができる。また、上記HC吸着材自体をハニカム形状あるいはペレット形状に形成し、これに貴金属を担持してもよい。

担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、シリカーアルミナなどを用いることができる。この担体にはHC吸着材が含まれているが、HC吸着材のみから担体を構成することもできる。

HC吸着材としてはHC吸着能を有する多孔質酸化物が用いられ、モルデナイトの他、ZSM-5、USY、フェリエライト、ゼオライトベータ、ZSM-5、フェリエライト、Y型ゼオライト、ペンタシル型ゼオライト、X型ゼオライト、L型ゼオライト、シリカライトなどのゼオライトを採用することができる。

なお、ゼオライトに他の担体を併用する場合、ゼオライトの含有量は20重量

%以上とすることが望ましい。ゼオライトの含有量が20重量%に満たないとHC吸着能が小さくなり、本発明の作用が奏されにくい。

貴金属は金、銀及び白金族(Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)である。実用的な貴金属としては、Pt、Rh及びPdの1種又は複数種を採用することができる。触媒全体の貴金属の担持量は、担体1リットル当たり0.5~10gの範囲が適当である。この範囲より少ないと活性がほとんど得られず、これより多く担持しても活性が飽和するとともにコストが高騰する。

固体超強酸(solid strong acid、強酸性物質)としては、ジルコニア、アルミナ、チタニア等の酸化物を硫酸、タングステン酸、モリブデン酸等の強酸で処理し、酸化物に強酸を付着させた固形化酸を採用することができる。この固体超強酸は、上記担体に水溶性金属塩の水溶液を吸着させた後、水溶性金属塩をアルカリ処理して担体に金属水酸化物を表出させ、その後金属水酸化物を酸処理して担体に担持することが望ましい。こうすれば、固体超強酸を化学的に担体に担持できるため、HC吸着材の細孔周囲に微細な固体超強酸が満遍なく拡散する。このため、HCが固体超強酸に確実に接触し、クラッキングされやすい。

また、シリカとアルミナとのモル比が200以下のゼオライトをHC吸着材及び固体超強酸として採用することもできる。固体超強酸は酸性度関数(ハメット酸強度) $H_0 < -11.0 \sim -11.9$ と定義される。他方、シリカとアルミナとのモル比(Si/Al)が200以下のゼオライトは、酸性度関数 $H_0 \leq -8$ 程度であるため、酸性度関数の定義からは固体超強酸には含まれない。しかしながら、酸性度関数 $H_0 \leq -8$ 程度のゼオライトでも、HCをクラッキングする能力を有している。したがって、 Si/Al 比が200以下のゼオライトは固体超強酸の役割をも担う。この種のゼオライトとして、モルデナイト、USY、ZSN-5等が挙げられる。

固体超強酸として、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を採用することがより好ましい。硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物は、硫酸Ce-Zr-Y複合酸化物、硫酸Ce-Zr-Ca複合酸化物等であってもよい。セリア系の酸化物は、リッチ時に酸素を放出し、リーン時に酸素を貯蔵する酸素ストレージ能

をもつ。セリア系の固体超強酸はセリア系の酸化物を酸性担体化したものであり、やはり酸素ストレージ能をもつ。このため、固体超強酸として、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を採用した第1の触媒では、セリア系の固体超強酸が放出した酸素は、排ガス中のNOをNO₂に酸化し、触媒の貴金属に吸着しやすくする。このため、NO_xが貴金属上に濃縮され、クラッキングされた低級のHCにより効率よく還元、浄化される。

また、排ガス中には燃料中に含まれる硫黄(S)が燃焼して生成したSO₂が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で貴金属によりさらに酸化されてSO₃となる。つまり排ガス中にはこれらサルフェートも含まれる。このため、セリア系の酸化物を含む触媒では、セリア系酸化物にサルフェートが吸着しやすく、酸素ストレージ能が低下するという不具合がある。しかし固体超強酸として、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を採用した触媒では、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物が酸性質であるためにサルフェートを吸着しにくく、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物の酸素ストレージ能が低減しない。

上記した第1の触媒において、担体はゼオライトを含み、排ガス流の上流側に配置される上流部及び下流側に配置される下流部の貴金属の担持量が、上流部及び下流部の間の中間部の担持量より多いことが望ましい。以下、この構成の触媒を「第2の触媒」という。

運転開始からの加速時には、先ず第2の触媒の上流側が加熱され、その後、熱が下流側に伝播する。したがって上流部の貴金属担持量を多くすれば、排ガス温度がHCの酸化反応温度に達すると上流部でHCの酸化反応が開始(着火)されて急激に反応が進行し、その反応が下流側へ伝播するとともに反応熱も下流側へ伝播する。したがって第2の触媒全体が反応温度に達するまでの時間が従来に比べて短縮され、HCが効率よく酸化除去される。またゼオライトに貯留されていたHCが脱離すると、下流側の雰囲気が高い還元雰囲気となるため、排ガス中のNO_xが効率よく還元除去される。

一方、減速時には、上流部が排ガスによって冷却されるが、下流部にも貴金属を多く担持することにより、下流部での反応が活発となり高温状態が維持される。そして下流部での反応が上流側へ向かって伝播するため、減速時においても触媒

全体でHCの酸化反応及びNO_xの還元反応が進行する。

第2の触媒において、全体の貴金属の担持量は、担体1リットル当たり0.5～10gの範囲が適当である。この範囲より少ないと活性がほとんど得られず、これより多く担持しても活性が飽和するとともにコストが高騰する。

上流部及び下流部の貴金属の担持量は、全体として上記範囲にあり、かつ中間部より多ければ特に制限されない。なお中間部の貴金属の担持量としては、中間部の担体1リットル当たり0.1～5gの範囲とすることが望ましい。中間部の貴金属の担持量がこの範囲より少ないと、中間部における反応が期待できず浄化性能が低下する。また中間部の貴金属の担持量がこの範囲より多くなると、上流部及び下流部の担持量との差が小さくなり中間部におけるゼオライトのHC吸着量が低くなるので、上記した本発明の作用が奏されない。

上流部と下流部は、それぞれ第2の触媒全体の5～30体積%の範囲とすることが望ましい。上流部と下流部の体積がこの範囲より少ないと上記作用が奏されず、この範囲より多くなるとHCの吸着量が少なくなりすぎて上記作用が奏されなくなる。

さらに第2の触媒には、上流部と下流部のうち少なくとも上流部に固体超強酸が含まれていることが望ましい。

固体超強酸はHCをクラッキングする能力をもつ。したがってゼオライトに吸着したSOFが固体超強酸により低分子のHCにクラッキングされるため、ゼオライトからの脱離が容易となり、酸化除去が容易となるとともにNO_xの還元にも消費される。

したがって第2の触媒において、上流部に固体超強酸を含むように構成すれば、上流部で上記作用が奏されるためHCの酸化反応が一層急激に進行し、その反応が下流側へ伝播するとともに反応熱も下流側へ伝播する。したがって排ガス浄化用触媒全体が反応温度に達するまでの時間が一層短縮され、HC及びNO_xが一層効率よく除去される。

さらに下流部にも固体超強酸を含むように構成すれば、減速時における下流部での反応が一層活発となり、減速時においても触媒全体でHCの酸化反応及びNO_xの還元反応が一層活発に進行する。

少なくとも上流部に含まれる固体超強酸の含有量は、少しでも含まれればそれなりの作用が奏される。しかし担体1リットル当たり95g以上含有すると、効果が飽和するとともに担体の量が相対的に減少し、HC吸着量が低下して浄化活性が低下するなどの不具合が生じるようになる。

なおゼオライトにはHCが吸着されるが、SOFなど比較的高分子量のHCは低温域では脱離しにくく、HCで貴金属の活性点が覆われて酸欠状態となり活性が低下するという被毒が生じる。

そこで上流部及び下流部のうち少なくとも上流部に酸化セリウムを含めば、酸化セリウムの酸素吸蔵放出能によりリッチ雰囲気においても酸素が供給されるため、活性点の被毒が生じるより前にHCを酸化除去することができ、被毒を抑制することができる。

少なくとも上流部に含まれる酸化セリウムの含有量は、少しでも含まれればそれなりの作用が奏される。しかし担体1リットル当たり85g以上含有すると、担体の量が相対的に減少し、HC吸着量が低下して浄化活性が低下するなどの不具合が生じるようになる。なお、酸化セリウムは酸化ジルコニウムとの複合酸化物として安定化されたものを含有することが望ましい。

第2の触媒を製造するには、上流部、中間部、下流部をそれぞれ別々に形成し、それをこの順に並べて排ガス流路に配置して構成することができる。また、ゼオライトを含む担体粉末にそれぞれ異なる濃度で同一量の、あるいは同一濃度で異なる量の貴金属塩溶液を含浸させて蒸発乾固させ、それぞれの貴金属担持粉末で上流部、中間部及び下流部を形成してもよい。あるいはハニカム担体にマスキングを施し、異なる濃度の貴金属塩溶液に上流部、中間部及び下流部をそれぞれ浸漬して貴金属を担持することもできる。

上記した第1の触媒において、担体はゼオライトを含み排ガス流の上流側に配置される上流部に超強酸が含まれてなることが望ましい。以下、この構成の触媒を「第3の触媒」という。

固体超強酸は第3の触媒の上流部にのみ含まれることが望ましい。このようにすれば上流部では、ゼオライトに吸着したSOFが超強酸により低分子のHCにクラッキングされるため、ゼオライトからの脱離が容易となり、下流側へ流れて

NO_xの浄化に消費される。したがってNO_x浄化性能が向上する。また吸着したHCにより触媒活性点が覆われて酸欠状態となる被毒が抑制されるため、上流部におけるHC及びNO_xの浄化性能の低下が抑制される。

なお、下流側にも固体超強酸を含む場合には、ゼオライトが酸性質を帯びるため、触媒活性点へのNO_xの吸着が阻害されNO_x浄化性能が低下する。したがって上流部のみに固体超強酸を含むことが望ましい。

NO_xの還元反応を効率良く起こさせるには、NO_xを触媒活性点に吸着させることが望ましい。しかしNO_xはその種類によって触媒活性点への吸着性が異なり、NOは吸着しにくくNO₂は吸着しやすいという差がある。したがってNO_xを触媒活性点に吸着させるためには、排ガス中のNOを触媒で酸化してNO₂とすることが望まれる。

ところがHCとNOとが共存すると、NOがNO₂に酸化されてもHCにより部分還元されてNOに戻るため、触媒活性点に吸着するNO_x量が低減しNO_xの還元が効率よく行われないう不具合が生じる。

そこで第3の触媒においては、ゼオライトの含有量を上流部が下流部より多くなるようにすることが望ましい。このように構成することにより、HCは上流部でほとんど吸着され、下流部ではHCとNOとの共存状態が解消される。したがって下流部で効率よくNOがNO₂に酸化されるため、下流部で触媒活性点に吸着されるNO_x量が増加する。また上流部では、固体超強酸によるSOFのクラッキングで多量の低分子HCが生成する。この二つの作用が相まって、NO_xが効率よく還元除去される。

また第3の触媒においては、上流部の貴金属の担持量を下流部の貴金属の担持量より少なくすることが望ましい。これにより上流部におけるHCの酸化反応が抑制されるため、上流部におけるHCの吸着量が増大し、酸化反応による発熱量が低減するため吸着効率も向上する。したがって上流部では固体超強酸によるクラッキングで多量の低分子HCが生成する。そして貴金属の担持量の多い下流部では、その低分子HCとNO_xとが効率よく反応するため、NO_x浄化性能が向上する。

なお、上流部のゼオライトの含有量を多くするとともに貴金属の担持量を少な

くすると、貴金属の担持密度が低くなりすぎ、HCの吸着により貴金属が被毒を受けた状態となるため、活性がそれぞれ独立して採用した場合に比べてやや低下する。したがって上記構成は、それぞれ独立して採用することが望ましい。

また上流部にゼオライトを多く含有する場合、上流部の含有量は下流部の含有量に対して2～8倍とすることが望ましい。この範囲より少ないと上流部に多く含有した効果が得られず、上流部の含有量がこの範囲より多くなると下流側へHCが供給されない時間が長くなり、NO_x浄化性能が低下する。あるいは多量のHCの放出によりHC被毒が生じる場合もある。

また上流部の貴金属担持量を少なくする場合、上流部の貴金属の担持量は、下流部の担持量の0.1～0.75倍とすることが望ましい。上流部の貴金属の担持量がこの範囲より少ないと、吸着したHCによる被毒が生じて上流部における反応が低下し、全体としての浄化性能が低下する。また上流部における貴金属の担持量がこの範囲より多くなると、上流部におけるHCの酸化反応が促進されるため上流部におけるHCの吸着量が低下し、酸化反応による発熱量が増大するためHCの吸着効率も低下する。したがってNO_x浄化性能が低下してしまう。

上流部は第3の触媒全体の15～67体積%の範囲とすることが望ましい。上流部の体積がこの範囲より少ないと上記作用が奏されず、この範囲より多くなると担体の大部分が酸性質を帯びるため、触媒活性点へのNO_xの吸着が阻害されNO_x浄化性能が低下する。

また上流部に含まれる固体超強酸の含有量は、少しでも含まれればそれなりの作用が奏される。しかし担体1リットル当たり120g以上含有すると、効果が飽和するとともに多孔質担体の量が相対的に減少し、HC吸着量が低下して浄化活性が低下するなどの不具合が生じるようになる。

固体超強酸の担持量が上流部と下流部で異なる第3の触媒を製造するには、上流部と下流部をそれぞれ別々に形成し、それをこの順に並べて排ガス流路に配置して構成することができる。あるいは、ハニカム担体にジルコニアのアモルファス、アルミナなどを含浸させた後、上流部のみを硫酸などに浸漬することによって形成することもできる。

上記した第1の触媒において、担体はアルミニウムに対する珪素のモル比(S

$i/A1$)が150以上で超強酸化されたゼオライトと、多孔質担体及び酸素放出材とよりなり、貴金属は多孔質担体及び酸素放出材の少なくとも一方に担持されていることが望ましい。以下、この構成の触媒を「第4の触媒」という。

上記第4の触媒によれば、ゼオライトの $Si/A1$ 比を150以上とすることにより、脱 $A1$ がほとんど生じないため、経時のHC吸着能の低下が防止される。また酸点が少ないためコーキングも抑制される。

ところが、ゼオライトに貴金属を担持すると、HCの酸化反応の反応熱によりゼオライトへのHCの吸着が阻害される。またゼオライトの細孔内に担持された貴金属は、コーキングによる細孔閉塞により活性点が低下してしまう。

そこで第4の触媒においては、貴金属はゼオライトに担持しない構成とすることが望ましい。これによりゼオライトへのHCの吸着が円滑に行われ、かつ貴金属の活性低下も抑制されるため、 NO_x 浄化能が向上する。

ところで、 $Si/A1$ 比が150以上のゼオライトでは、酸点が少ないためにクラッキング能が低く、 SOF のクラッキングが不十分となってHCによる NO_x の還元浄化が不十分となるという不具合がある。

そこで第4の触媒では、ゼオライトは超強酸化されて用いられる。超強酸化により SOF をクラッキングする特性が確保され、クラッキングによって生じたHCにより NO_x の還元浄化率が格段に向上する。

多孔質担体は、主として貴金属を担持させる目的で用いられる。この多孔質担体としては、チタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種から選ぶことが好ましい。アルミナは SO_x を吸着しやすく、硫黄被毒により活性が低下する場合があるので好ましくない。

また、貴金属には NO ばかりでなく雰囲気によく存在する酸素まで吸着されるため、貴金属表面が酸素によって覆われて活性が低下するという酸素被毒が生じる。しかしチタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも一種よりなる多孔質担体に貴金属を担持すると、アルミナに担持した場合に比べて酸素被毒が抑制されるという効果があることが明らかとなった。したがって多孔質担体に貴金属を担持することにより、酸素被毒による活性の低下が抑制され、高い耐久性が発現される。

なお多孔質担体を、アルミナにチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種をコートした構成とし、そのコート層に貴金属を担持することも好ましい。このようにすれば、最表面に酸性質の高い酸化物層が形成されることとなるため、排ガス中の硫黄酸化物が担持された貴金属へ近接するのが防止され、貴金属の硫黄被毒が抑制される。また高比表面積のアルミナの影響が大きく発現され、貴金属の粒成長も抑制される。

さらに、アルミナ表面に形成されたチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種のコート層を超強酸化することも好ましい。このようにすれば、表面の酸性質が一層高くなるため、硫黄被毒が一層抑制される。また超強酸酸化物層とすることにより、貴金属の酸素被毒が一層抑制される。したがって最表面の超強酸酸化物層に貴金属を担持した構成とすることで、NO_x浄化活性の耐久性が一層向上する。

酸素放出材は、ゼオライトからのHCの放出によりリッチ雰囲気となった第4の触媒表面を酸素の放出によりストイキに近づけ、これにより貴金属表面におけるNOのNO₂への酸化を促進してHCと反応し易くすることでNO_x浄化能を向上させる機能をもつ。

したがって酸素放出材表面に貴金属を担持することも好ましい。これにより上記作用が円滑に行われ、NO_x浄化能が一層向上する。また貴金属の担持により酸素放出速度が向上するという作用も奏される。

この酸素放出材としては、セリアを用いることができる。また、ジルコニアを固溶させることで安定化されたセリアを用いることも好ましい。この場合、セリア-ジルコニア複合酸化物の組成比は特に制限されないが、モル比で $Zr/Ce \leq 1$ のものは酸素放出能が高いが硫黄被毒し易く、 $Zr/Ce > 1$ では硫黄被毒には耐性があるが酸素放出能が低いという特性がある。

そこで、 $Zr/Ce \leq 1$ のセリア-ジルコニア複合酸化物表面にチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種からなるコート層を形成することが好ましい。このようにすれば、高い酸素放出能を確保しつつ硫黄被毒を抑制することができる。またコート層を超強酸化すれば、酸素放出材にもクラッキング作用を奏させることができる。

ゼオライトを直接超強酸化してもよいが、上記した第1の触媒において、Si/A1比が150以上のゼオライトと、ゼオライト表面に被覆されチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種からなり酸処理により超強酸化された超強酸酸化物層とよりなる担体を用いることが望ましい。以下、この構成の触媒を「第5の触媒」という。

ゼオライト表面に形成された超強酸酸化物層に貴金属を担持すれば、ゼオライトに吸着されたHCが放出される際に貴金属上で確実にNO_xとHCとの反応が生じ、かつクラッキングにより低分子化されたHCとNO_xとの反応の確率が高まるので、NO_xの浄化率が一層向上する。

超強酸酸化物層は、ゼオライト表面にチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種からなる酸化物層を形成し、それに超強酸処理を行うことで形成することができる。酸化物層を形成するには、例えばチタン、ジルコニウム及びシリコンの少なくとも一種の硝酸塩水溶液に上記ゼオライトを分散させ、アンモニア水溶液を滴下して共沈させた後、濾過、乾燥、焼成することで形成することができる。そして超強酸処理は、酸化物層をもつゼオライトを硫酸、モリブデン酸、タングステン酸などの超強酸水溶液で処理し、濾過、乾燥、焼成することで行うことができる。

この超強酸酸化物層は、重量比で超強酸酸化物1に対してゼオライトが10～20となるように形成することが好ましい。超強酸酸化物がこの範囲より少ないと超強酸酸化物層を形成した効果が得られず、この範囲より多くなるとゼオライトの細孔が閉塞されるため、HC吸着能が低下しNO_x浄化活性も低下する。

第5の触媒において、貴金属はゼオライト及び超強酸酸化物層のどちらに担持してもよいが、超強酸酸化物層に担持することが望ましい。これによりクラッキングにより低分子化されたHCとNO_xとの反応の確率が高まり、NO_xの浄化率が一層向上する。

なお第5の触媒においては、貴金属をシリカやチタニア、ジルコニアなどの酸化物に担持させ、それを超強酸酸化物層をもつゼオライトと混合して用いることも好ましい。このようにすれば、貴金属が超強酸酸化物層に担持されている場合に比べて、排ガス中のNOが貴金属に吸着されやすくなり、超強酸酸化物層を介

して放出されるHCによりNO_xを一層確実に還元浄化することができる。この場合、貴金属の担持担体としてアルミナを用いることは好ましくない。なぜならアルミナはSO_xを吸着しやすく、硫黄被毒により活性が低下する場合があるからである。

すなわち第5の触媒では、Si/Al比が150以上のゼオライトを用いることで経時のHC吸着能の低下を抑制し、その表面に超強酸酸化物層を形成することで十分なクラッキング能を確保している。したがって排ガス中のSOFは、超強酸酸化物層によってクラッキングされ、生成したHC及び排ガス中のHCはゼオライトに吸着される。

一方、排ガス中のNO_xは、その一部は貴金属表面において排ガス中に存在する酸素によってさらに酸化されるものの、貴金属表面においてゼオライトから放出されたHCと反応してN₂に還元浄化される。

第1の触媒において、担体にはIr、Pd、Rh、In、Mn及びFeよりなる群から選ばれた少なくとも一種のNO_x酸化剤が担持されていることが望ましい。このようなNO_x酸化剤を担持することにより、NO→NO₂の反応が促進されて触媒の貴金属に吸着しやすくなる。このためNO_xが貴金属近傍に濃縮され、クラッキングにより形成された低級のHCによって効率よく還元され、NO_x浄化率が一層向上する。なお、担持されたMn、Feは触媒生成工程における焼成によって酸化物となる。

このNO_x酸化剤の担持量は、担体1リットル当たり0.01~1.5モルの範囲が適当である。担持量がこの範囲より少ないと上記作用が奏されず、この範囲より多く担持するとNO_x還元反応が阻害されてNO_x浄化率が低下する。

また第1の触媒において、酸素放出材及びNO_x吸蔵材を含むことが望ましい。酸素放出材によってNO→NO₂の反応が一層促進され、生成したNO_xがNO_x吸蔵材に吸蔵されることで、酸素過剰雰囲気下におけるNO_xの排出が抑制される。そしてNO_x吸蔵材から放出されたNO_xがHC吸着材から放出されたHCと反応して還元される。したがってNO_xの吸蔵・還元が促進されるので、NO_x浄化率が一層向上する。さらには、触媒に吸着されたSOFが酸素放出材から放出された酸素により酸化されるので、SOFの脱離が促進される。

用いられる酸素放出材の種類としては、第4の触媒において前述したものと同様のものとする事ができる。またNO_x吸蔵材とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる金属の酸化物、炭酸塩などをいい、担体1リットルに対して0.01～1.0モルの範囲で含有される。

図面の簡単な説明

第1図は実施例1～5及び比較例1の触媒についての昇温及び降温でのNO_x浄化率を示すグラフであり、第2図は実施例2、3の触媒についてのGC分析結果を示すグラフであり、第3図は実施例3及び比較例1の触媒についてのGC分析結果を示すグラフであり、第4図は実施例1の触媒に係り入りガス温度とNO_x浄化率との関係を示すグラフである。

第5図は実施例6の排ガス浄化用触媒の模式的構成説明図であり、第6図は実施例7の排ガス浄化用触媒の模式的構成説明図であり、第7図は浄化率を測定する際のエンジンの運転条件を示すグラフであり、第8図は実施例6～9及び比較例2～3の排ガス浄化用触媒のNO_x浄化率とHC浄化率を示す棒グラフである。

第9図は実施例10の排ガス浄化用触媒の模式的構成説明図であり、第10図は昇温時と降温時のNO_x浄化特性を示すグラフであり、第11図は実施例10～13及び比較例4～7の排ガス浄化用触媒のNO_x浄化率を示す棒グラフである。

第12図は実施例14～25及び比較例8～13の排ガス浄化用触媒の耐久試験後のNO_x浄化率とHC浄化率を示す棒グラフであり、第13図は実施例26～32及び比較例14～16の排ガス浄化用触媒の耐久試験後のNO_x浄化率とHC浄化率を示す棒グラフである。

第14図は参考例1～8の排ガス浄化用触媒の最大NO_x浄化率を示す棒グラフであり、第15図は参考例1～8の排ガス浄化用触媒の耐久試験後のPt粒径を示す棒グラフであり、第16図は参考例1～8の触媒の耐久試験後の硫黄付着量を示す棒グラフであり、第17図はAl/Ti比と耐久試験後のPt粒径との関係を示す棒グラフであり、第18図はAl/Ti比と耐久試験後の硫黄付着量との関係を示す棒グラフであり、第19図は参考例1～3、10～12の排ガス浄化用触媒の耐久試験後の硫黄付着量を示す棒グラフである。

発明を実施するための最良の形態

<第1シリーズの形態>

この形態では、第1の触媒の具体例とその性能を実証している。

(実施例1)

まず、HC吸着材及び固体超強酸としてのモルデナイト（東ソー（株）社製：M o r 3 0、酸性度関数 $H o = - 8$ ）と、Ptを担持した固体超強酸としての硫酸アルミナと、Ptを担持した固体超強酸としての硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物と、バインダとしての固形分25%のシリカゾルと、純水とを用意する。

ここで、硫酸アルミナは、アルミナ粉末を1Nの硫酸で処理した後、100℃で1時間乾燥し、600℃で1時間焼成することにより調製した。そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を用意し、これにこの硫酸アルミナ粉末を浸漬した後、余分な水分を乾燥させ、250℃で焼成する。こうして、Ptを担持した固体超強酸たる硫酸アルミナを得た。

また、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物は以下のように調製した。すなわち、水溶性金属塩としてのオキシ硝酸ジルコニウム26.7g及び硝酸セリウム43.4gを混合し、この混合物55gを1000gの純水で溶解させた後、濃度25%のアンモニア水溶液にこれを浸漬してアルカリ処理を行う。これにより水酸化セリウム・ジルコニウムを析出させる。これを100℃で1時間乾燥後、1Nの硫酸に浸漬して酸処理を行う。この後、これを乾燥後、600℃で1時間焼成し、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を得る。この硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物はCeとZrとが1:1のモル比である。そして、この硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物に上記と同様にPtを担持し、Ptを担持した固体超強酸たる硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を得た。

実施例1では、これらを表1の割合で混合し、スラリーを調製する。なお「部」はことわらない限り重量部を意味する。

(表 1)

モルデナイト (M o r 3 0)	1 5 0 部
P t 担持の硫酸アルミナ	7 5 部
P t 担持の硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物	3 0 部
シリカゾル	8 5 部
純水	2 9 5 部

この後、ハニカム形状のコーゼライト製担体基材（容量 1.7 リットル）を用意し、これをこのスラリー中に浸漬する。この後、これを引き上げて余分なスラリーを吹き払い、乾燥後、300℃で1時間焼成する。こうして担体基材に担持層を形成する。担持層の担持量は担体基材 1 リットル当たり 30 g であった。また、P t の担持量は後述する担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

こうして、実施例 1 の触媒を得た。

(実施例 2)

まず、上記モルデナイトと、上記 P t 担持の硫酸アルミナ粉末と、P t を担持したセリウム・ジルコニウム複合酸化物と、上記シリカゾルと、純水とを用意する。

ここで、セリウム・ジルコニウム複合酸化物は、セリア 172 g 及びジルコニア 123 g を混合し、この混合物を 600℃で1時間焼成することにより調製した。このセリウム・ジルコニウム複合酸化物も C e と Z r とが 1 : 1 のモル比である。そして、このセリウム・ジルコニウム複合酸化物に上記と同様に P t を担持し、P t を担持したセリウム・ジルコニウム複合酸化物を得た。

実施例 2 では、これらを表 2 の割合で混合し、スラリーを調製する。

(表 2)

モルデナイト (M o r 3 0)	1 5 0 部
P t 担持の硫酸アルミナ	7 5 部
P t 担持のセリウム・ジルコニウム複合酸化物	3 0 部
シリカゾル	8 5 部
純水	2 9 5 部

この後、実施例 1 と同様、上記担体基材に担持層を形成する。こうして、実施例 2 の触媒を得た。

(実施例 3)

まず、上記モルデナイトと、P t を担持したアルミナと、上記シリカゾルと、純水とを用意する。

ここで、アルミナには上記と同様に P t を担持している。

実施例 3 では、これらを表 3 の割合で混合し、スラリーを調製する。

(表 3)

モルデナイト	1 5 0 部
P t 担持のアルミナ	7 5 部
シリカゾル	8 5 部
純水	2 9 5 部

この後、実施例 1 と同様、上記担体基材に担持層を形成する。こうして、実施例 3 の触媒を得た。

(実施例 4)

まず、上記モルデナイトと、上記 P t 担持のアルミナと、上記 P t 担持のセリウム・ジルコニウム複合酸化物と、上記シリカゾルと、純水とを用意する。

ここで、アルミナには上記と同様に P t を担持している。

また、セリウム・ジルコニウム複合酸化物にも上記と同様に P t を担持している。

実施例 4 では、これらを表 4 の割合で混合し、スラリーを調製する。

(表4)

モルデナイト (Mor30)	150部
Pt担持のアルミナ	75部
Pt担持のセリウム・ジルコニウム複合酸化物	30部
シリカゲル	85部
純水	295部

この後、実施例1と同様、上記担体基材に担持層を形成する。こうして、実施例4の触媒を得た。

(実施例5)

まず、上記モルデナイトと、Ptを担持した固体超強酸としての硫酸ジルコニアと、上記Pt担持のセリウム・ジルコニウム複合酸化物と、上記シリカゾルと、純水とを用意する。

ここで、硫酸ジルコニアは、ジルコニア粉末を1Nの硫酸で処理した後、100°Cで1時間乾燥し、600°Cで1時間焼成することにより調製した。そして、この硫酸ジルコニアに上記と同様にPtを担持し、Ptを担持した固体超強酸たる硫酸ジルコニアを得た。

また、セリウム・ジルコニウム複合酸化物にも上記と同様にPtを担持している。

実施例5では、これらを表5の割合で混合し、スラリーを調製する。

(表 5)

モルデナイト (M o r 3 0)	1 5 0 部
P t 担持の硫酸ジルコニア	7 5 部
P t 担持のセリウム・ジルコニア複合酸化物	3 0 部
シリカゾル	8 5 部
純水	2 9 5 部

この後、実施例 1 と同様、上記担体基材に担持層を形成する。こうして、実施例 5 の触媒を得た。

(比較例 1)

まず、H C 吸着能を有する多孔質酸化物であるが、固体超強酸とはいえないモルデナイト (東ソー (株) 社製 : M o r 2 0 3、酸性度関数 $H o = -7$) と、上記 P t 担持のアルミナと、上記 P t 担持のセリウム・ジルコニウム複合酸化物と、上記シリカゾルと、純水とを用意する。

ここで、アルミナには上記と同様に P t を担持している。

また、セリウム・ジルコニウム複合酸化物にも上記と同様に P t を担持している。

比較例 1 では、これらを表 6 の割合で混合し、スラリーを調製する。

(表 6)

モルデナイト (M o r 2 0 3)	1 5 0 部
P t 担持のアルミナ	7 5 部
P t 担持のセリウム・ジルコニウム複合酸化物	3 0 部
シリカゾル	8 5 部
純水	2 9 5 部

この後、実施例 1 と同様、上記担体基材に担持層を形成する。こうして、比較例 1 の触媒を得た。

(評価 1)

実施例 1 ～ 5 の触媒及び比較例 1 の触媒をコンバータに装着し、2400 cc 直列 4 気筒のディーゼルエンジンに使用した 600℃×100 時間の耐久後、評価試験を行った。この評価は、軽油を 300～1200 ppmC (平均 1000 ppmC) の範囲で触媒前に添加し、回転数を 1200 rpm の一定としつつ、負荷を連続的に変化させた場合であって、入りガス温度を 150～450℃まで変化させ、NO_x 浄化率 (%) を昇温特性及び降温特性により行った。結果を図 1 に示す。

図 1 より、実施例 1 ～ 5 の触媒は、比較例 1 の触媒に比して、昇温特性及び降温特性共に高い NO_x 浄化率を発揮できることがわかる。したがって、実施例 1 ～ 5 の触媒では、酸素過剰雰囲気下における排ガスであっても、確実に高い NO_x 浄化率を発揮し得ることがわかる。

(評価 2)

実施例 2、3 の触媒を用い、C₁₀H₂₂ についてのクラッキング能を GC (ガスクロマトグラフィー) 分析装置により測定した。結果を図 2 に示す。

図 2 より、実施例 2 の触媒では、実施例 3 の触媒よりも、HC のクラッキング能に優れていることがわかる。

(評価 3)

実施例 3 の触媒と比較例 1 の触媒を用い、 $C_{10}H_{22}$ についての耐久前のクラッキング能を GC 分析装置により測定した。結果を図 3 に示す。

図 3 より、実施例 3 の触媒は、比較例 1 の触媒よりも、HC のクラッキング能に優れていることがわかる。

(評価 4)

実施例 1 の触媒をコンバータに装着し、2400 cc 直列 4 気筒のディーゼルエンジンに使用する。そして、入りガス温度を $150 \sim 450^{\circ}C$ まで変化させ、 NO_x 浄化率 (%) を昇温特性及び降温特性について評価する。結果を図 4 に示す。

図 4 より、実施例 1 の触媒では、降温特性に比して昇温特性が優れていることがわかる。

以上評価 1～4 の結果は、実施例 1～5 の触媒では、排ガス中の高級な HC 及び高級な HC たる軽油を固体超強酸たるモルデナイト (Mor 30)、硫酸アルミナ、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物又は硫酸ジルコニアによりクラッキングし、これによって NO_x との反応性の高い低級の HC を生成しているからである。この際、実施例 1～5 の触媒では軽油のクラッキングが触媒中で起きるため、低級で Pt に吸着されにくい低級な HC であっても Pt に吸着しやすいと考えられるからである。

特に、実施例 1、2 の触媒は、固体超強酸としての硫酸アルミナや硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を備えているため、高い NO_x 浄化率を発揮している。これに対し、実施例 3、4 の触媒では、HC のクラッキングを硫酸アルミナや硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物ではなく、HC 吸着能を有するモルデナイト (Mor 30) が固体超強酸として行っているため、実施例 1、2 の触媒に比して、クラッキング能に劣り、やや NO_x 浄化率が劣っている。また、実施例 1 の触媒では、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物が固体超強酸の性質を有するとともに酸素ストレージ能を有している。実施例 4 の触媒でも、セリウム

・ジルコニウム複合酸化物が酸素ストレージ能を有している。このため、実施例 1、4 の触媒は、それぞれ実施例 2、3 の触媒に比して、高い NO_x 浄化率を発揮している。

他方、比較例 1 の触媒は、酸点が少なく、HC のクラッキング能の期待できないモルデナイト (Mor 203) を用いているため、実施例 4 の触媒に比して、NO_x 浄化率が劣っている。

また、実施例 5 の触媒は、硫酸アルミナよりも比表面積及び耐熱性が劣る硫酸ジルコニアを固体超強酸としているため、実施例 2 の触媒に比して、いやや NO_x 浄化率が劣っている。このため、固体超強酸として硫酸アルミナを採用すれば、固体超強酸が高分散化し、耐久後も高分散状態を維持できるため、さらに好ましいことがわかる。

したがって、多孔質酸化物としては HC 吸着能とともに固体超強酸たるモルデナイト (Mor 30) を採用するとともに、他の固体超強酸として硫酸アルミナ及び硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物を採用し、さらに固体超強酸たる硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物の酸素ストレージ能を利用できるようにすることが最も好ましいことがわかる。

なお、実施例 1、2、5 の触媒において、硫酸アルミナ、硫酸セリウム・ジルコニウム複合酸化物からなる固体超強酸 (Ce、Zr 等の金属を M とする。) が HC をクラッキングするのは、固体超強酸の H⁺ (ブレンステッド酸点) と、S=O の誘起効果たる M⁺ (ルイス酸点) とに基づく酸点による HC の脱水素反応と考えられる。

< 第 2 シリーズの形態 >

この形態では、第 2 の触媒の具体例とその性能を実証している。

(実施例 6)

図 5 に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式図を示す。この排ガス浄化用触媒は、Pt 4 が多く担持された上流部 1 及び下流部 2 と、Pt 4 の担持量が少ない中間部 3 とから構成されている。

以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。

コーディエライト製の円柱状のハニカム担体基材 (直径 100 mm、全長 15

0 mm、セル数 40 個 / in^2) を用意し、モルテナイト 30 を主成分とするスラリー中に浸漬した後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、120℃で1時間乾燥後500℃で1時間焼成してコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材 1 リットル当たり 100 g 形成された。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、コート層をもつハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

さらに、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Ptが担持されたコート層をもつハニカム担体基材の両端から15 mmだけの長さ分をそれぞれ5分間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、上流部1と下流部2にPtをさらに担持した。追加のPtの担持量はそれぞれの端部の体積 1 リットル当たり 3 g であり、先に担持されていたPtとの合計担持量は、上流部1と下流部2の端部それぞれの体積 1 リットル当たり 5 g である。

(実施例 7)

図 6 に第 7 の実施例の排ガス浄化用触媒の模式図を示す。この排ガス浄化用触媒は、Pt 4 が多く担持された上流部 1 及び下流部 2 と、Pt 4 の担持量が少ない中間部 3 とから構成され、上流部 1 及び下流部 2 にはセリア (酸化セリウム) 5 が含まれている。

実施例 6 と同様のコート層が形成されたハニカム担体基材を用い、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Ptが担持されたコート層をもつハニカム担体基材の両端から15 mmだけの長さ分をそれぞれ5分間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、両端部にPtをさらに担持した。追加のPtの担持量

はそれぞれの端部の体積 1 リットル当たり 3 g であり、先に担持されていた Pt との合計担持量は、それぞれの端部の体積 1 リットル当たり 5 g である。

さらに所定濃度の酢酸セリウム水溶液の所定量を用意し、Pt が 5 g/L 担持されている両端から 15 mm の長さ部分に全量吸水させた。そして 120℃ で 1 時間乾燥後、500℃ で 1 時間加熱して蒸発乾固させ、上流部 1 と下流部 2 のみにセリア 5 を担持した。セリア 5 の担持量は、上流部 1 と下流部 2 のそれぞれの体積 1 リットル当たりそれぞれ 0.5 モルである。

(実施例 8)

先ず水酸化ジルコニウム粉末を 1 N の硫酸水溶液に混合し、吸引濾過後 120℃ で 1 時間乾燥し、500℃ で 1 時間焼成して超強酸粉末を調製し、スラリー化した。そして実施例 6 と同様のコート層が形成されたハニカム担体基材を用い、スラリー化された上記超強酸粉末をコートし、120℃ で 1 時間乾燥後 500℃ で 1 時間焼成した。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液に、得られたハニカム担体全体を 1 時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃ で 1 時間乾燥後 300℃ で 1 時間焼成して、コート層全体に Pt を均一に担持した。Pt の担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Pt が担持されたコート層をもつハニカム担体基材の両端から 15 mm だけの長さ分をそれぞれ 5 分間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃ で 1 時間乾燥後 300℃ で 1 時間焼成して、両端部に Pt をさらに担持した。追加の Pt の担持量はそれぞれの端部の体積 1 リットル当たり 3 g であり、先に担持されていた Pt との合計担持量は、それぞれの端部の体積 1 リットル当たり 5 g である。

(実施例 9)

先ず水酸化ジルコニウム粉末を 1 N の硫酸水溶液に混合し、吸引濾過後 120℃ で 1 時間乾燥し、500℃ で 1 時間焼成して超強酸粉末を調製し、スラリー化した。そして実施例 6 と同様のコート層が形成されたハニカム担体基材を用い、スラリー化された上記超強酸粉末をコートし、120℃ で 1 時間乾燥後 500℃ で 1 時間焼成した。

次に、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材1リットル当たり2gである。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Ptが担持されたコート層をもつハニカム担体基材の両端から15mmだけの長さ分をそれぞれ5分間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、両端部にPtをさらに担持した。追加のPtの担持量はそれぞれの端部の体積1リットル当たり3gであり、先に担持されていたPtとの合計担持量は、それぞれの端部の体積1リットル当たり5gである。

さらに所定濃度の酢酸セリウム水溶液の所定量を用意し、Ptが5g/L担持されている両端から15mmの長さ部分に全量吸水させた。そして120℃で1時間乾燥後、500℃で1時間加熱して蒸発乾固させ、上流部1と下流部2のみにセリア4を担持した。セリアの担持量は、上流部1と下流部2のそれぞれの体積1リットル当たりそれぞれ0.5モルである。

(比較例2)

実施例6と同様のコート層が形成されたハニカム担体基材を用い、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材1リットル当たり2gである。

(比較例3)

実施例6と同様のコート層が形成されたハニカム担体基材を用い、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材1リットル当たり2.6gであり、Ptの総担持量は実施例1の排ガス浄化用触媒のPtの総担持量と同一である。

(試験・評価)

得られたそれぞれの触媒を実エンジンに装着し、実排ガスを入りガス温度600℃、空間速度80000/hrで10時間流通させる耐久試験を行った。

次に耐久後のそれぞれの触媒を2400cc直列4気筒のディーゼルエンジンの排気系に装着し、1000~2500rpm間で負荷を図7に示すように変化させた状態で運転して、NO_x浄化率とHC浄化率の平均値をそれぞれ測定した。結果をそれぞれ図8に示す。

図8より、実施例の触媒はそれぞれ比較例に比べて高いNO_x浄化率を示していることが明らかである。さらに細かく比較すると、実施例6の触媒は比較例3より高いNO_x浄化率を示し、これは上流部及び下流部のPt担持量を中間部より多くしたことによる効果であることが明らかである。

また実施例7及び実施例8の触媒のNO_x浄化率が実施例6より高いことから、セリア又は超強酸を上流部1と下流部2に担持した効果が明らかである。さらに、実施例9の触媒が実施例7及び実施例8より高いNO_x浄化率を示していることから、セリアと超強酸の添加はそれぞれ独立して効果を与えていると考えられる。

<第3シリーズの形態>

この形態では、第3の触媒の具体例とその性能を実証している。

(実施例10)

図9に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式図を示す。この排ガス浄化用触媒は、Pt3と固体超強酸6を含む上流部10と、Pt4を含み固体超強酸6を含まない下流部20とから構成されている。

以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明して構成の詳細な説明に代える。

まず水酸化ジルコニウム粉末1kgに1Nの硫酸水溶液5リットルを含浸させ、水分を蒸発させた後600℃で焼成して固体超強酸を調製した。

コーディエライト製の円柱状のハニカム担体基材（直径100mm、全長150mm、セル数400個）を用意し、モルデナイト30と上記固体超強酸とを3:1の重量比で混合した粉末を主成分とする第1スラリーと、モルデナイト30を含み固体超強酸を含まない第2スラリーとを用い、担体基材表面にコート層を形成した。第1スラリーは上流部10の端面から70mmの長さの範囲にコートし、第2スラリーは下流部20の端面から80mmの長さの範囲にコートした。

下流部 20 はハニカム担体基材 1 リットル当たり 100 g 形成され、第 1 スラリーから形成された上流部 10 はハニカム担体基材 1 リットル当たり 100 g である。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、コート層をもつハニカム担体基材全体を 1 時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、コート層全体に Pt を均一に担持した。Pt の担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

この触媒の構成を表 7 にまとめて示す。

(実施例 11)

モルデナイト 30 と超強酸とを 2 : 1 の重量比で混合した粉末を主成分とする第 1 スラリーと、実施例 10 と同様の第 2 スラリーを用い、第 1 スラリーのコート量を 120 g としたこと以外は実施例 10 と同様にしてコート層を形成した。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を 1 時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、コート層全体に Pt を均一に担持した。Pt の担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

(実施例 12)

実施例 10 と同様のコート層が形成されたハニカム担体基材を用い、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を 1 時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、コート層全体に Pt を均一に担持した。Pt の担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 1.6 g である。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Pt が担持されたコート層をもつハニカム担体基材の下流部 2 の端面から 80 mm だけの長さ分を 1 時間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、下流部 20 に Pt をさらに担持した。追加の Pt の担持量は下流部 20 の体積 1 リットル当たり 0.5 g であり、先に担持されていた Pt との合計担持量は、下流部 20 の体積 1 リットル当たり 2 g である。

(実施例 13)

モルデナイト 30 と超強酸とを 2 : 1 の重量比で混合した粉末を主成分とする第 1 スラリーと、実施例 10 と同様の第 2 スラリーを用い、第 1 スラリーのコート量を 150 g としたこと以外は実施例 10 と同様にしてコート層を形成した。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液に上記コート層が形成されたハニカム担体基材全体を 1 時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、コート層全体に Pt を均一に担持した。Pt の担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 1.5 g である。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Pt が担持されたコート層をもつハニカム担体基材の下流部 2 の端面から 80 mm だけの長さ分を 1 時間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、下流部 20 に Pt をさらに担持した。追加の Pt の担持量は下流部 20 の体積 1 リットル当たり 0.4 g であり、先に担持されていた Pt との合計担持量は、下流部 20 の体積 1 リットル当たり 2 g である。

(比較例 4)

モルデナイト 30 を主成分とするスラリーのみを用い、実施例 10 と同様にしてハニカム担体基材全体に均一なコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材 1 リットル当たり 100 g 形成された。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を 1 時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で 1 時間乾燥後 300℃で 1 時間焼成して、コート層全体に Pt を均一に担持した。Pt の担持量はハニカム担体基材 1 リットル当たり 2 g である。

(比較例 5)

モルデナイト 30 を主成分とするスラリーのみを用い、実施例 10 と同様にしてハニカム担体基材全体に均一なコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材 1 リットル当たり 100 g 形成された。

さらに、モルデナイト 30 を主成分とするスラリーのみを用い、上流部のみに第 2 のコート層を形成した。コート層は上流部 1 の体積 1 リットル当たり 60 g 形成された。つまり上流部 1 には、その体積 1 リットル当たり合計 160 g のコ

ート層が形成されている。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液にハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材1リットル当たり2gである。

(比較例6)

モルデナイト30を主成分とするスラリーのみを用い、実施例10と同様にしてハニカム担体基材全体に均一なコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材1リットル当たり100g形成された。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液に上記コート層が形成されたハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材1リットル当たり1.3gである。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Ptが担持されたコート層をもつハニカム担体基材の下流部2の端面から40mmだけの長さ分を1時間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、下流部20にPtをさらに担持した。追加のPtの担持量は下流部20の体積1リットル当たり0.7gであり、先に担持されていたPtとの合計担持量は、下流部20の体積1リットル当たり2gである。

(比較例7)

モルデナイト30を主成分とするスラリーのみを用い、実施例10と同様にしてハニカム担体基材全体に均一なコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材1リットル当たり100g形成された。

さらに、モルデナイト30を主成分とするスラリーのみを用い、上流部のみに第2のコート層を形成した。コート層は上流部1の体積1リットル当たり5g形成された。つまり上流部1には、その体積1リットル当たり合計150gのコート層が形成されている。

次に所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液に上記コート層が形成され

たハニカム担体基材全体を1時間浸漬した。その後引き上げて余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、コート層全体にPtを均一に担持した。Ptの担持量はハニカム担体基材1リットル当たり1.2gである。

そして、所定濃度のジニトロジアンミン白金硝酸水溶液を用意し、Ptが担持されたコート層をもつハニカム担体基材の下流部2の端面から80mmだけの長さ分を1時間浸漬した。その後余分な水滴を吹き払い、120℃で1時間乾燥後300℃で1時間焼成して、下流部2にPtをさらに担持した。追加のPtの担持量は下流部20の体積1リットル当たり0.8gであり、先に担持されていたPtとの合計担持量は、下流部20の体積1リットル当たり2gである。

【表 7】

	超強酸		コート量(g/L)		Pt担持量(g/L)	
	上流部	下流部	上流部	下流部	上流部	下流部
実施例10	有	無	100	100	2	2
実施例11	有	無	120	100	2	2
実施例12	有	無	100	100	1.6	2
実施例13	有	無	160	100	1.5	2
比較例 4	無	無	100	100	2	2
比較例 5	無	無	160	100	2	2
比較例 6	無	無	100	100	1.3	2
比較例 7	無	無	150	100	1.2	2

(試験・評価)

得られたそれぞれの触媒を実エンジンに装着し、実排ガスを入りガス温度60℃、空間速度80000h⁻¹で10時間流通させる耐久試験を行った。

次に耐久後のそれぞれの触媒を2400cc直列4気筒のディーゼルエンジンの排気系に装着し、1000～2500rpm間で負荷を連続的に変化させて運転して、NO_x浄化率を測定した。なおNO_x浄化率の昇温特性と降温特性は図10に示すようになり、昇温時と降温時ではNO_x浄化性能が大きく異なって、降

温時の方が浄化率が低い。そこで各触媒の図10相当のグラフから、昇温時及び降温時の最大NO浄化率を求め、その結果を図11に示す。

図11より、各実施例の触媒のNO浄化率は、比較例より高い値を示し、特に降温時のNO浄化性能に優れていることがわかる。また、上流部に超強酸とともにモルデナイトを多くコートした実施例11の触媒、及び上流部に超強酸を含むとともにPtの担持量を少なくした実施例12の触媒は、実施例10に比べてさらに高いNO浄化率を示し、実施例11及び実施例12の構成がさらに有効であることが明らかである。

なお、実施例13の触媒では、降温時のNO浄化率が実施例12より僅かに低下しているが、これは、実施例13の触媒では多いモルデナイトに少量のPtを担持しているために、触媒全体としてPtの担持密度が小さくなったこと、及び上流部においてHCによる被毒が生じたためと考えられる。

<第4シリーズの形態>

この形態では、第4の触媒の具体例とその性能を実証している。

(実施例14)

<ゼオライト>

市販のモルデナイト粉末(「HSZ690HOA」東ソー(株)製、Si/A1比=200)を1000部用意し、純水5000部にオキシ硝酸ジルコニウム1.45部を溶解した水溶液に混合して30分間攪拌した。その後25%アンモニア水溶液200部を混合し、さらに30分間混合した。12時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて110℃で2時間乾燥した。

得られた粉末全量を1規定の硫酸水溶液5000部中に混合し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、モルデナイト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

<多孔質担体>

チタニア粉末100部と、4重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持チタニア粉末を調製した。担持されたPtの担持量は、2重量%であ

る。

<酸素放出材>

セリアージルコニア複合酸化物 ($Zr/Ce = 1/4$) 粉末100部と、4重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持CZS粉末を調製した。担持されたPtの担持量は、2重量%である。

<コーティング>

超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末90部と、Pt担持チタニア粉末60部と、Pt担持CZS粉末30部と、純水200部及びチタニアゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製のハニカム担体基材（400セル/in²，容積1.7L）を用意し、スラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、100℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成して実施例14の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（実施例15）

<ゼオライト>

実施例14と同様である。

<多孔質担体>

チタニア粉末の代わりにシリカ粉末を100部用いた以外は実施例14と同様にして、Pt担持シリカ粉末を調製した。

<酸素放出材>

実施例14と同様である。

<コーティング>

Pt担持チタニア粉末の代わりにPt担持シリカ粉末を60部用いたこと、及びチタニアゾルの代わりにシリカゾル（固形分35%）を55部用いたこと以外は実施例14と同様にして、実施例15の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（実施例16）

<ゼオライト>

実施例 14 と同様である。

<多孔質担体>

チタニア粉末の代わりにジルコニア粉末を 100 部用いた以外は実施例 14 と同様にして、Pt 担持ジルコニア粉末を調製した。

<酸素放出材>

実施例 14 と同様である。

<コーティング>

Pt 担持チタニア粉末の代わりに Pt 担持ジルコニア粉末を 60 部用いたこと、及びチタニアゾルの代わりにジルコニアゾル（固形分 35%）を 55 部用いたこと以外は実施例 14 と同様にして、実施例 16 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 180 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1.8 g である。

（実施例 17）

<ゼオライト>

モルデナイト粉末の代わりに Y 型ゼオライト粉末（「HSZ390HUA」東ソー（株）製、Si/Al 比 = 400）を同量用いたこと以外は実施例 14 と同様にして、Y 型ゼオライト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

<多孔質担体>

実施例 14 と同様である。

<酸素放出材>

実施例 14 と同様である。

<コーティング>

超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末の代わりに超強酸ジルコニア層をもつ Y 型ゼオライト粉末を 90 部用いたこと以外は実施例 14 と同様にして、実施例 17 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 180 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1.8 g である。

（実施例 18）

<ゼオライト>

モルデナイト粉末の代わりにZSM-5型ゼオライト粉末（「HSZ890H OA」東ソー（株）製、Si/Al比=2000）を同量用いたこと以外は実施例14と同様にして、ZSM-5型ゼオライト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

<多孔質担体>

実施例14と同様である。

<酸素放出材>

実施例14と同様である。

<コーティング>

超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末の代わりに超強酸ジルコニア層をもつZSM-5型ゼオライト粉末を90部用いたこと以外は実施例14と同様にして、実施例18の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（実施例19）

<ゼオライト>

実施例14と同様である。

<多孔質担体>

実施例16と同様である。

<酸素放出材>

セリア-ジルコニア複合酸化物（Zr/Ce=1/4）粉末500部を、純水2000部にオキシ硝酸ジルコニウム300部を溶解した水溶液に混合して30分間攪拌した。その後25%アンモニア水溶液300部を混合し、さらに30分間混合した。12時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて110℃で2時間乾燥した。その後大気中にて500℃で3時間焼成し、ジルコニア層をもつCZS粉末を調製した。

次に、ジルコニア層をもつCZS粉末100部と、4重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持Zr-CZS粉末を調製した。担持されたP

tの担持量は、2重量%である。

<コーティング>

実施例14と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末90部と、実施例16と同様のPt担持チタニア粉末60部と、Pt担持Zr-CZS粉末30部と、純水200部及びジルコニアゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例14と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例14と同様にコートして実施例19の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（実施例20）

<ゼオライト>

実施例14と同様である。

<多孔質担体>

実施例16と同様である。

<酸素放出材>

セリア-ジルコニア複合酸化物（Zr/Ce = 1/4）粉末500部を、純水2000部にオキシ硝酸ジルコニウム300部を溶解した水溶液に混合して30分間攪拌した。その後25%アンモニア水溶液300部を混合し、さらに30分間混合した。12時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて110℃で2時間乾燥した。

次に、得られたジルコニア層をもつCZS粉末全量を1規定の硫酸水溶液500部に混合して1時間攪拌し、濾過後大気中にて110℃で2時間乾燥し、さらに大気中にて700℃で3時間焼成して超強酸CZS粉末を調製した。

次に、超強酸CZS粉末100部と、4重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持超強酸CZS粉末を調製した。担持されたPtの担持量は、2重量%である。

<コーティング>

実施例 14 と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末 90 部と、実施例 16 と同様の Pt 担持チタニア粉末 60 部と、Pt 担持超強酸 CZS 粉末 30 部と、純水 200 部及びジルコニアゾル（固形分 35%）55 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 14 と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例 14 と同様にコートして実施例 20 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 180 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1.8 g である。

（実施例 21）

<ゼオライト>

実施例 14 と同様である。

<多孔質担体>

活性アルミナ（比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）粉末 500 部を、純水 2000 部にオキシ硝酸ジルコニウム 300 部を溶解した水溶液に混合して 30 分間攪拌した。その後 25% アンモニア水溶液 300 部を混合し、さらに 30 分間混合した。12 時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて 110°C で 2 時間乾燥した。その後大気中にて 500°C で 3 時間焼成し、ジルコニア層をもつアルミナ粉末を調製した。

次に、ジルコニア層をもつアルミナ粉末 100 部と、4 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 100 部及び純水 200 部とを混合し、1 時間攪拌した。その後 100°C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、 120°C で 2 時間乾燥後さらに 300°C で 2 時間焼成して Pt 担持 Zr-アルミナ粉末を調製した。担持された Pt の担持量は、2 重量%である。

<酸素放出材>

実施例 14 と同様である。

<コーティング>

実施例 14 と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末 90 部と、上記 Pt 担持 Zr-アルミナ粉末 60 部と、実施例 14 と同様の Pt 担持 CZS 粉末 30 部と、純水 200 部及びジルコニアゾル（固形分 35%）55 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 14 と同様のハニカム担体基材

を用意し、実施例 1 4 と同様にコートして実施例 2 1 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 8 0 g であり、P t の担持量は担体基材 1 L 当たり 1 . 8 g である。

(実施例 2 2)

<ゼオライト>

実施例 1 4 と同様である。

<多孔質担体>

活性アルミナ (比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$) 粉末 5 0 0 部を、純水 2 0 0 0 部にオキシ硝酸ジルコニウム 3 0 0 部を溶解した水溶液に混合して 3 0 分間攪拌した。その後 2 5 % アンモニア水溶液 3 0 0 部を混合し、さらに 3 0 分間混合した。1 2 時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて 110°C で 2 時間乾燥した。

次に、得られたジルコニア層をもつアルミナ粉末全量を 1 規定の硫酸水溶液 5 0 0 0 部に混合して 1 時間攪拌し、濾過後大気中にて 110°C で 2 時間乾燥し、さらに大気中にて 700°C で 3 時間焼成して、超強酸 Z r - アルミナ粉末を調製した。

次に、超強酸 Z r - アルミナ粉末 1 0 0 部と、4 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 1 0 0 部及び純水 2 0 0 部とを混合し、1 時間攪拌した。その後 100°C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、 120°C で 2 時間乾燥後さらに 300°C で 2 時間焼成して P t 担持超強酸 Z r - アルミナ粉末を調製した。担持された P t の担持量は、2 重量%である。

<酸素放出材>

実施例 1 4 と同様である。

<コーティング>

実施例 1 4 と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末 9 0 部と、上記 P t 担持超強酸 Z r - アルミナ粉末 6 0 部と、実施例 1 4 と同様の P t 担持 C Z S 粉末 3 0 部と、純水 2 0 0 部及びジルコニアゾル (固形分 3 5 %) 5 5 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 1 と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例 1 4 と同様にコートして実施例 2 2 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 8 0 g であり、P t の担持量は担体基材 1 L 当たり 1 .

8 gである。

(実施例 2 3)

<ゼオライト>

実施例 1 4 と同様である。

<多孔質担体>

活性アルミナ (比表面積 $200 \text{ m}^2 / \text{g}$) 粉末 500 部を 1 規定の硫酸水溶液 3000 部に混合し、3 時間攪拌した後濾過して、大気中にて 110°C で 2 時間乾燥した。その後大気中にて 700°C で 3 時間焼成し、超強酸アルミナ粉末を調製した。

次に、超強酸アルミナ粉末 100 部と、4 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 100 部及び純水 200 部とを混合し、1 時間攪拌した。その後 100°C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、 120°C で 2 時間乾燥後さらに 300°C で 2 時間焼成して Pt 担持超強酸アルミナ粉末を調製した。担持された Pt の担持量は、2 重量%である。

<酸素放出材>

実施例 1 4 と同様である。

<コーティング>

実施例 1 4 と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末 90 部と、上記 Pt 担持超強酸アルミナ粉末 60 部と、実施例 1 4 と同様の Pt 担持 CZS 粉末 30 部と、純水 200 部及びジルコニアゾル (固形分 35%) 55 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 1 4 と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例 1 4 と同様にコートして実施例 2 3 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 180 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1.8 g である。

(実施例 2 4)

チタニア粉末 100 部と、6 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 100 部及び純水 200 部とを混合し、1 時間攪拌した。その後 100°C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、 120°C で 2 時間乾燥後さらに 300°C で 2 時間焼成して Pt 担持チタニア粉末を調製した。担持された Pt の担持量は、3 重量%であ

る。

実施例 1 4 と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末 9 0 部と、得られた Pt 担持チタニア粉末 6 0 部と、セリアージルコニア複合酸化物 ($Zr/Ce = 1/4$) 粉末 3 0 部と、純水 2 0 0 部及びジルコニアゾル (固形分 3 5 %) 5 5 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 1 4 と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例 1 4 と同様にコートして実施例 2 4 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 8 0 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1. 8 g である。

(実施例 2 5)

活性アルミナ (比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$) 粉末 1 0 0 部と、4 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 1 0 0 部及び純水 2 0 0 部とを混合し、1 時間攪拌した。その後 1 0 0 °C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、1 2 0 °C で 2 時間乾燥後さらに 3 0 0 °C で 2 時間焼成して Pt 担持アルミナ粉末を調製した。担持された Pt の担持量は、2 重量%である。

実施例 1 4 と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末 9 0 部と、得られた Pt 担持アルミナ粉末 6 0 部と、実施例 1 と同様の Pt 担持 CZS 粉末 3 0 部と、純水 2 0 0 部及びジルコニアゾル (固形分 3 5 %) 5 5 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 1 4 と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例 1 4 と同様にコートして実施例 2 5 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 8 0 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1. 8 g である。

(比較例 8)

市販のモルデナイト粉末 (「HSZ 6 9 0 HOA」東ソー (株) 製、Si/A 1 比 = 2 0 0) 9 0 部と、実施例 1 4 と同様の Pt 担持チタニア粉末 6 0 部と、実施例 1 4 と同様の Pt 担持 CZS 粉末 3 0 部と、純水 2 0 0 部及びジルコニアゾル (固形分 3 5 %) 5 5 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例 1 4 と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例 1 4 と同様にコートして比較例 8 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 8 0 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 1. 8 g である。

(比較例9)

市販のモルデナイト粉末(「HSZ660HOA」東ソー(株)製、Si/A1比=30)を1000部用意し、純水5000部にオキシ硝酸ジルコニウム145部を溶解した水溶液に混合して30分間攪拌した。その後25%アンモニア水溶液200部を混合し、さらに30分間混合した。12時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて110℃で2時間乾燥した。

得られた粉末全量を1規定の硫酸水溶液5000部中に混合し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、モルデナイト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

得られた超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末90部と、実施例14と同様のPt担持チタニア粉末60部と、実施例1と同様のPt担持CZS粉末30部と、純水200部及びジルコニアゾル(固形分35%)55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例14と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例14と同様にコートして比較例9の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

(比較例10)

実施例14と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末100部と、2重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持超強酸Zr-モルデナイト粉末を調製した。担持されたPtの担持量は、1重量%である。

また、チタニア粉末100部と、2重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持チタニア粉末を調製した。担持されたPtの担持量は、1重量%である。

さらに、セリア-ジルコニア複合酸化物(Zr/Ce=1/4)粉末100部と、2重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを

混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成してPt担持CZS粉末を調製した。担持されたPtの担持量は、1重量%である。

Pt担持超強酸Zr-モルデナイト粉末90部と、Pt担持チタニア粉末60部と、Pt担持CZS粉末30部と、純水200部及びジルコニアゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例14と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例14と同様にコートして比較例10の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（比較例11）

市販のモルデナイト粉末（「HSZ660HOA」東ソー（株）製、Si/A1比=30）90部と、実施例14と同様のPt担持チタニア粉末60部と、実施例14と同様のPt担持CZS粉末30部と、純水200部及びジルコニアゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例14と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例14と同様にコートして比較例11の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（比較例12）

ゼオライトを用いず、実施例14と同様のPt担持チタニア粉末60部と、純水200部及びジルコニアゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例14と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例14と同様にコートして比較例12の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.8gである。

（比較例13）

実施例1と同様の超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末90部と、実施例14と同様のPt担持チタニア粉末60部と、純水200部及びジルコニアゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そして実施例14と同様のハニカム担体基材を用意し、実施例14と同様にコートして比較例13の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり180gであり、Ptの

担持量は担体基材 1 L 当たり 1.8 g である。

(評価試験)

上記したそれぞれの触媒を 2400 cc 直列 4 気筒のディーゼルエンジンの排気系に装着し、回転数 3600 rpm 一定で、負荷により触媒入りガス温度が 600℃ になるように調整して、25 時間の耐久試験を行った。

耐久試験後の各触媒をそれぞれ耐久試験と同様のエンジンの排気系に装着し、図 7 に示すように回転数が 1000～2500 rpm の範囲で変化するように負荷を変化させ、排ガス中に軽油を 300～1200 ppm C の範囲で添加しながら、HC と NO の浄化率をそれぞれ測定した。結果を図 12 に示す。

図 12 より、各実施例の触媒は比較例の触媒に比べて耐久後の NO 浄化率及び HC 浄化率が高く、耐久性に優れていることがわかる。

さらに詳しく解析すると、実施例 24 の触媒は実施例 14 に比べて浄化率が低い。この差は酸素放出材に Pt の担持の有無の差に起因し、酸素放出材にも Pt を担持するのが好ましいことがわかる。

実施例 25 の触媒は実施例 14 に比べて浄化率が低い。この差は金属酸化物担体の種類の違いに起因し、アルミナよりチタニアの方が好ましいことがわかる。

実施例 19 と実施例 20 とを比較すると、実施例 20 の触媒の方が浄化率が高い。つまり酸素放出材のコート層を超強酸化することが好ましいことがわかる。また実施例 21 と実施例 22 の比較より、多孔質担体を強酸化することも好ましいことがわかる。

そして比較例 8 では、ゼオライトが超強酸化されていないために実施例 14 に比べて浄化率が低く、比較例 9 及び比較例 11 ではゼオライトの Si/Al 比が 30 と小さいために浄化率が低い。また比較例 10 ではゼオライトに Pt を担持しているために浄化率が低い。なお、比較例 9 と比較例 11 では比較例 9 の方が浄化率が高いが、これはゼオライトのジルコニアコート層の有無の差に起因し、コート層を形成する方が好ましいことがわかる。

さらに比較例 12 ではゼオライトも酸素放出材ももたないために浄化率が極端に低く、比較例 13 では酸素放出材をもたないために実施例 14 に比べて浄化率が低くなっている。

すなわち、これらの効果の差は担体の構成の差に起因するものであり、第4の触媒の構成とすることによりNO_x浄化能の耐久性が改善されることが明らかである。

<第5シリーズの形態>

この形態では、第5の触媒の具体例とその性能を実証している。

(実施例26)

<超強酸酸化物層の形成>

市販のモルデナイト粉末（「HSZ690HOA」東ソー（株）製、Si/A1比=200）を1000部用意し、純水5000部にオキシ硝酸ジルコニウム145部を溶解した水溶液に混合して30分間攪拌した。その後25%アンモニア水溶液200部を混合し、さらに30分間混合した。12時間熟成した後濾過・水洗し、大気中にて110℃で2時間乾燥した。

得られた粉末全量を1規定の硫酸水溶液5000部中に混合し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、モルデナイト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

<貴金属の担持>

上記により得られた超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末100部と、1重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部と混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成した。これにより担持されたPtの担持量は1重量%である。

<コーティング>

Ptが担持され超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末150部と、純水200部及びシリカゾル（固形分35%）55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製のハニカム担体基材（容積1.5L）を用意し、スラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、100℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成して実施例26の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(実施例 27)

オキシ硝酸ジルコニウムの代わりにオキシ硝酸チタニウムを145部用いたこと以外は実施例26と同様にしてモルデナイト粉末表面に超強酸チタニア層を形成した。

この超強酸チタニア層をもつモルデナイト粉末を用い、実施例26と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、実施例27の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(実施例 28)

<超強酸酸化物層の形成>

市販のモルデナイト粉末(「HSZ690HOA」東ソー(株)製、Si/A1比=200)150部と、固形分30重量%のジルコニアゾル33部とを混合し、30分間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成した。

得られた粉末1000部を1規定の硫酸水溶液5000部中に混合し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、モルデナイト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

この超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末を用い、実施例26と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、実施例28の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(実施例 29)

<超強酸酸化物層の形成>

市販のモルデナイト粉末(「HSZ690HOA」東ソー(株)製、Si/A1比=200)150部と、固形分30重量%のチタニアゾル33部とを混合し、30分間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成した。

得られた粉末1000部を1規定の硫酸水溶液5000部中に混合し、1時間

攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、モルデナイト粉末表面に超強酸チタニア層を形成した。

この超強酸チタニア層をもつモルデナイト粉末を用い、実施例26と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、実施例29の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(実施例30)

<超強酸酸化物層の形成>

市販のモルデナイト粉末(「HSZ690HOA」東ソー(株)製、Si/A1比=200)150部と、固形分30重量%のシリカゾル33部とを混合し、30分間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成した。

得られた粉末1000部を1規定の硫酸水溶液5000部中に混合し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、モルデナイト粉末表面に超強酸シリカ層を形成した。

この超強酸シリカ層をもつモルデナイト粉末を用い、実施例26と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、実施例30の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(実施例31)

モルデナイト粉末の代わりにY型ゼオライト粉末(「HSZ390HUA」東ソー(株)製、Si/A1比=400)を同量用いたこと以外は実施例26と同様にして、Y型ゼオライト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

この超強酸ジルコニア層をもつY型ゼオライト粉末を用い、実施例26と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、実施例31の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(実施例 3 2)

モルデナイト粉末の代わりに Z S M - 5 型ゼオライト粉末 (「H S Z 8 9 0 H O A」東ソー (株) 製、S i / A l 比 = 2 0 0 0) を同量用いたこと以外は実施例 2 6 と同様にして、Z S M - 5 型ゼオライト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

この超強酸ジルコニア層をもつ Z S M - 5 型ゼオライト粉末を用い、実施例 2 6 と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、実施例 3 2 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 5 0 g であり、P t の担持量は担体基材 1 L 当たり 1 . 5 g である。

(比較例 1 4)

実施例 2 6 と同様のモルデナイト粉末 1 0 0 部と、1 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 1 0 0 部と、純水 2 0 0 部とを混合し、1 時間攪拌後、1 0 0 °C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、1 2 0 °C で 2 時間乾燥後さらに 3 0 0 °C で 2 時間焼成した。これにより P t 担持モルデナイト粉末を調製した。

次に、P t 担持モルデナイト粉末 1 5 0 部と、純水 2 0 0 部及びシリカゾル (固形分 3 5 %) 5 5 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製のハニカム担体基材 (容積 1 . 5 L) を用意し、スラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、1 0 0 °C で 2 時間乾燥後 5 0 0 °C で 2 時間焼成して比較例 1 4 の触媒を得た。コート量は担体基材 1 L 当たり 1 5 0 g であり、P t の担持量は担体基材 1 L 当たり 1 . 5 g である。

(比較例 1 5)

市販のモルデナイト粉末 (「H S Z 6 6 0 H O A」東ソー (株) 製、S i / A l 比 = 3 0) 1 0 0 部と、1 重量%のヘキサアンミン白金水酸塩水溶液 1 0 0 部と、純水 2 0 0 部とを混合し、1 時間攪拌後、1 0 0 °C で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、1 2 0 °C で 2 時間乾燥後さらに 3 0 0 °C で 2 時間焼成した。これにより P t 担持モルデナイト粉末を調製した。

次に、P t 担持モルデナイト粉末 1 5 0 部と、純水 2 0 0 部及びシリカゾル (固形分 3 5 %) 5 5 部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製のハニカム担体基材 (容積 1 . 5 L) を用意し、スラリー中に浸漬

後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、100℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成して比較例15の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(比較例16)

ゼオライト粉末として、モルデナイト粉末(「HSZ660HOA」東ソー(株)製、Si/Al比=30)を同量用いたこと以外は実施例26と同様にし、モルデナイト粉末表面に超強酸ジルコニア層を形成した。

この超強酸ジルコニア層をもつモルデナイト粉末を用い、実施例26と同様にして貴金属を担持するとともにコーティングを行い、比較例16の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり150gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり1.5gである。

(評価試験)

上記したそれぞれの触媒を2400cc直列4気筒のディーゼルエンジンの排気系に装着し、回転数3600rpm一定で、負荷により触媒入りガス温度が600℃になるように調整して、25時間の耐久試験を行った。

耐久試験後の各触媒をそれぞれ耐久試験と同様のエンジンの排気系に装着し、図7に示すように回転数が1000~2500rpmの範囲で変化するように負荷を変化させ、排ガス中に軽油を300~1200ppmCの範囲で添加しながら、HCとNOの最大浄化率をそれぞれ測定した。結果を図13に示す。

図13より、各実施例の触媒は比較例に比べてHC浄化率及びNO浄化率の両方共に優れた結果を示している。そして実施例26~32の触媒が比較例14より格段に優れた浄化率を示し、超強酸酸化物層の存在が浄化率の向上に著しく寄与していることがわかる。また各実施例の触媒では、耐久試験前後の浄化性能の差はほとんどなく、耐久性にも優れていた。

一方、比較例16の触媒では、超強酸酸化物層をもつため他の比較例に比べれば高い浄化率を示しているが、実施例に比べると浄化率が低い。因みに耐久試験前には比較例16の触媒は実施例26よりもやや高い浄化率を示していたことを考慮すると、比較例16の触媒では、ゼオライトのSi/Al比が小さいために、耐久試験中にコーキングが生じたり、脱AlによりPtに粒成長が生じ、浄化性

能の大幅な低下が生じたと考えられる。

<第6シリーズの形態>

この形態は本発明の参考例として位置づけられるものであり、第4の触媒における多孔質担体の変形例とその性能を実証している。

(参考例1)

イソプロピルアルコール1000部に γ -アルミナ粉末100部を浸漬し、攪拌しながらチタンイソプロポキシド ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) 285部を滴下して攪拌した。攪拌しながらさらに純水150部を滴下して加水分解し、沈殿を形成した。そしてアルコール分を蒸発させ、大気中にて110℃で2時間乾燥した。

上記により得られたチタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体120部と、2重量%のPtを含むヘキサアンミン白金水酸塩水溶液100部及び純水200部とを混合し、1時間攪拌した。その後100℃で加熱し続けて水分を蒸発乾固させ、120℃で2時間乾燥後さらに300℃で2時間焼成した。これにより担持されたPtの担持量は、担体120g当たり2gである。

上記により調製されたPtが担持されチタニア層をもつアルミナ粉末150部と、純水200部及び TiO_2 ゾル(固形分35%)55部とを混合し、攪拌してスラリーを調製した。そしてコーゼライト製のハニカム担体基材(容積1.5L)を用意し、スラリー中に浸漬後引き上げて余分なスラリーを吹き払い、100℃で2時間乾燥後500℃で2時間焼成して参考例1の触媒を得た。コート量は担体基材1L当たり120gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり2gである。また担体におけるチタニアとアルミナの組成比は、モル比でAl/Ti=2/1である。

(参考例2)

イソプロピルアルコール1000部に γ -アルミナ粉末100部を浸漬し、攪拌しながらオルトけい酸テトラエチル($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$)₂ 10部を滴下して攪拌した。攪拌しながらさらに純水150部を滴下して加水分解し、沈殿を形成した。そしてアルコール分を蒸発させ、大気中にて110℃で2時間乾燥した。

得られたシリカ層をもつアルミナ粉末よりなる担体を用いたこと以外は参考例1と同様にしてPtを担持し、同様にコートして参考例2の触媒を調製した。コ

ート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(参考例 3)

イソプロピルアルコール 1000 部に γ -アルミナ粉末 100 部浸漬し、攪拌しながらジルコニウム n ブトキシド ($Zr(OC_4H_9)_4$) 90 部を滴下して攪拌した。攪拌しながらさらに純水 150 部を滴下して加水分解し、沈殿を形成した。そしてアルコール分を蒸発させ、大気中にて 110℃ で 2 時間乾燥した。

得られたジルコニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 3 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(参考例 4)

チタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体の代わりに、 γ -アルミナ粉末 85 部とチタニア粉末 65 部とからなる混合粉末担体を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 4 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(参考例 5)

チタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体の代わりに、チタニア粉末を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 5 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(参考例 6)

チタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体の代わりに、 γ -アルミナ粉末を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 6 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(参考例 7)

チタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体の代わりに、シリカ粉末を用いた

こと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 7 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(参考例 8)

チタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体の代わりに、ジルコニア粉末を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 8 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(試験・評価)

【表 8】

	NO (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	C ₆ H ₁₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	SO ₂ (ppm)	N ₂
評価ガス	250	150	6.7	10	2000	—	—	残部
耐久ガス	250	150	6.7	10	—	1000	300	残部

上記したそれぞれの触媒を、表 8 に示す評価モデルガスを用い空間速度 20 万/h の条件で流通させて初期 NO_x 浄化率の最高値を測定した。また、表 8 に示す耐久モデルガスを 650℃ にて 3 時間各触媒に流通させる耐久試験を行い、耐久試験後の各触媒について、初期 NO_x 浄化率の測定と同様にして耐久後 NO_x 浄化率の最高値を測定した。それぞれの結果を表 9 及び図 14 に示す。

さらに耐久試験後の各触媒について、担持されている Pt の粒径を CO パルス法により測定し結果を図 15 に示すとともに、付着している硫黄量を燃焼ヨウ素滴定法により測定し、その結果を図 16 に示す。

【表 9】

	担 体	NO _x 浄化率最高値	
		初 期(%)	耐久後(%)
参考例 1	Al ₂ O ₃ の表面にTiO ₂	3 2	3 4
参考例 2	Al ₂ O ₃ の表面にSiO ₂	3 2	3 1
参考例 3	Al ₂ O ₃ の表面にZrO ₂	3 0	2 9
参考例 4	Al ₂ O ₃ とTiO ₂ 混合	3 2	3 2
参考例 5	TiO ₂	3 1	2 9
参考例 6	Al ₂ O ₃	3 2	3 4
参考例 7	SiO ₂	3 3	2 7
参考例 8	ZrO ₂	2 7	2 6

<参考例 1 と参考例 4～6 の比較>

図 1 4 及び表 9 より、参考例 4～5 の触媒は参考例 6 の触媒に比べて耐久後の NO_x 浄化能が低い。しかし、参考例 1 の触媒は参考例 6 の触媒と同等の耐久後の NO_x 浄化率を示し、アルミナにチタニアをコートした担体を用いれば耐久後にも高い NO_x 浄化能を示すことが明らかである。

また図 1 5 より、参考例 1 の触媒は参考例 5 の触媒より Pt の粒成長が抑制されていることがわかり、チタニアのみの参考例 5 の担体よりも、アルミナにチタ

ニアをコートした参考例1の担体の方がPtが粒成長しにくいことがわかる。

さらに図16より、参考例1の触媒は参考例5の触媒よりも吸着している硫黄量が多いものの、アルミナのみを担体に用いた参考例6の触媒より格段に少なく、参考例4の混合担体よりも少ないことがわかる。つまり、アルミナとチタニアとを混合した担体より、アルミナにチタニアをコートした担体の方が、硫黄被毒が抑制されている。

以上の結果より、アルミナにチタニアをコートしチタニアにPtを担持した参考例1の触媒とすることにより、Ptの粒成長が抑制されるとともに硫黄被毒が抑制され、アルミナ担体及びチタニア担体のそれぞれの長所を生かしつつそれぞれの短所が改善されて、耐久後にも高いNO_x浄化能を示していることが明らかである。

<参考例2と参考例7の比較、参考例3と参考例8の比較>

参考例7、8の触媒は、参考例3の触媒に比べて耐久後のNO_x浄化能が低い。しかし参考例2、3の触媒は耐久後のNO_x浄化能が高く、アルミナにシリカ又はジルコニアをコートした担体を用いれば耐久後にも高いNO_x浄化能を示すことが明らかである。

また図15より、参考例2、3の触媒は参考例7、8の触媒よりPtの粒成長が抑制されていることがわかり、チタニアの場合と同様に、アルミナにシリカ又はジルコニアをコートした参考例2、3の担体の方がシリカ担体又はジルコニア担体よりPtが粒成長しにくいことがわかる。

さらに図16より、参考例2、3の触媒は参考例7、8の触媒よりも吸着している硫黄量が多いものの、アルミナのみを担体に用いた参考例6の触媒より格段に少ない。

以上の結果より、アルミナにシリカ又はジルコニアをコートした担体を用いた参考例2、3の触媒とすることにより、参考例1の触媒と同様にPtの粒成長が抑制されるとともに硫黄被毒が抑制され、耐久後にも高いNO_x浄化能を示していることが明らかである。

(参考例9)

チタニアのコート量の最適値を見出すために、γ-アルミナ粉末とチタンイソ

プロポキシドの混合量を種々変更したこと以外は参考例1と同様にして、チタニア層のコート量が異なるチタニア層をもつアルミナ粉末をそれぞれ調製した。そして参考例1と同様にしてPtを担持し、スラリー化後ハニカム担体にコートしてそれぞれの触媒を調製した。

それぞれの触媒中の担体におけるチタニアとアルミナの組成比は、モル比でAl/Ti = 1/2, 1/1, 2/1, 3/1, 9/1となっている。

それぞれの触媒について、参考例1と同様に耐久試験を行い、耐久後のPt粒径と硫黄付着量を測定した結果を図17及び図18に示す。なお図17及び図18には、参考例2と参考例3の触媒の試験結果も示している。

図17及び図18より、アルミナ量が相対的に多くなるとチタニアのコート量が少なくなるために付着する硫黄量が多くなり、またチタニア量が相対的に多くなるとPtの粒成長が生じやすくなっていることがわかる。したがって、Al/Ti = 1/1 ~ 3/1の範囲とするのが両性能のバランス面から好ましい。

(参考例10)

参考例1の途中段階で調製されたチタニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体100部と、1規定の硫酸水溶液500部とを混合し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、アルミナ表面に超強酸化チタニア層が形成された。

得られた担体を用いたこと以外は参考例1と同様にしてPtを担持し、同様にコートして参考例10の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり120gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり2gである。

(参考例11)

参考例2の途中段階で調製されたシリカ層をもつアルミナ粉末よりなる担体100部と、1規定の硫酸水溶液500部とを混し、1時間攪拌した後濾過して、大気中110℃で2時間乾燥し、さらに大気中700℃で3時間焼成した。これにより、アルミナ表面に超強酸化シリカ層が形成された。

得られた担体を用いたこと以外は参考例1と同様にしてPtを担持し、同様にコートして参考例11の触媒を調製した。コート量は担体基材1L当たり120gであり、Ptの担持量は担体基材1L当たり2gである。

(参考例 12)

参考例 3 の途中段階で調製されたジルコニア層をもつアルミナ粉末よりなる担体 100 部と、1 規定の硫酸水溶液 500 部とを混合し、1 時間攪拌した後濾過して、大気中 110℃で 2 時間乾燥し、さらに大気中 700℃で 3 時間焼成した。これにより、アルミナ表面に超強酸化ジルコニア層が形成された。

得られた担体を用いたこと以外は参考例 1 と同様にして Pt を担持し、同様にコートして参考例 12 の触媒を調製した。コート量は担体基材 1 L 当たり 120 g であり、Pt の担持量は担体基材 1 L 当たり 2 g である。

(試験・評価)

参考例 10～12 の触媒について、参考例 1～3 と同一条件にて初期 NO_x 浄化率の最高値と耐久後 NO_x 浄化率の最高値を測定した。結果を参考例 1～3 の触媒の結果とともに表 10 に示す。

また耐久試験後の各触媒について、参考例 1～3 と同様にして付着している硫黄量を測定し、結果を図 19 に示す。

【表 10】

	担 体	NO _x 浄化率最高値	
		初 期(%)	耐久後(%)
参考例 1	Al ₂ O ₃ の表面にTiO ₂	3 2	3 4
参考例10	Al ₂ O ₃ の表面に超強酸化TiO ₂	3 5	3 5
参考例 2	Al ₂ O ₃ の表面にSiO ₂	3 2	3 1
参考例11	Al ₂ O ₃ の表面に超強酸化SiO ₂	3 4	3 3
参考例 3	Al ₂ O ₃ の表面にZrO ₂	3 0	2 9
参考例12	Al ₂ O ₃ の表面に超強酸化ZrO ₂	3 2	3 0

表 10 より、チタニア層、シリカ層あるいはジルコニア層を超強酸化することにより、初期及び耐久後のNO_x 浄化性能が向上していることがわかる。また図 19 より、超強酸化することにより硫黄付着量が減少していることもわかる。

すなわちチタニア層、シリカ層あるいはジルコニア層を超強酸化することにより、硫黄被毒が一層抑制され、これによりNO_x 浄化性能が一層向上したと考えられる。

産業上の利用可能性

すなわち本発明の排ガス浄化方法及び排ガス浄化用触媒によれば、酸素過剰の排ガス中のNO_x を効率よく浄化することができ、かつNO_x 浄化性能の耐久性にきわめて優れているため長期間安定してNO_x を浄化することが可能となる。

そして運転開始直後あるいは減速時など排ガス温度が低い場合においてもH C

及びNO_xを効率よく除去することができ、ディーゼルエンジンの排ガスなどSOFを多く含む排ガス中のNO_xを一層効率よく還元除去することができる。

したがって本発明は、自動車の排ガス浄化システムに用いることで、NO_xの排出を抑制することができ、自動車排ガスによる大気汚染を抑制することができる。

請求の範囲

1. 酸素過剰雰囲気下における排ガス中の窒素酸化物を還元浄化する排ガス浄化方法において、炭化水素吸着能を有する多孔質酸化物よりなるHC吸着材を含む担体と、該担体に担持した貴金属及び固体超強酸と、を備えた排ガス浄化用触媒を用い、該HC吸着材により炭化水素を吸着保持し、該HC吸着材から放出された該炭化水素を該固体超強酸によってクラッキングし、これによって生成した炭化水素を還元剤として該排ガス中の窒素酸化物を還元浄化することを特徴とする排ガス浄化方法。
2. 前記HC吸着材はゼオライトであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の排ガス浄化方法。
3. 前記担体はゼオライトを含み排ガス流の上流側に配置される上流部及び下流側に配置される下流部の前記貴金属の担持量が該上流部と該下流部の間の中間部の担持量より多いことを特徴とする請求の範囲第1項記載の排ガス浄化方法。
4. 前記担体の前記上流部及び前記下流部のうち少なくとも前記上流部には超強酸が含まれていることを特徴とする請求の範囲第3項記載の排ガス浄化方法。
5. 前記担体はゼオライトを含み前記排ガス流の上流側に配置される上流部に超強酸が含まれてなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の排ガス浄化方法。
6. 前記担体は前記上流部のゼオライト含有量が下流部より多いことを特徴とする請求の範囲第5項記載の排ガス浄化方法。
7. 前記上流部の貴金属の担持量が下流部の貴金属の担持量より少ないことを特徴とする請求の範囲第5項記載の排ガス浄化方法。
8. 前記担体はアルミニウムに対する珪素のモル比 (Si/Al) が150以上で超強酸化されたゼオライトと、多孔質担体及び酸素放出材とよりなり、前記貴金属は該多孔質担体及び該酸素放出材の少なくとも一方に担持されていることを特徴とする請求の範囲第1項記載の排ガス浄化方法。
9. 前記ゼオライトはチタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも1種からなるコート層をもち、該コート層が超強酸化されていることを特徴とする請求の範囲第8項記載の排ガス浄化方法。
10. 前記酸素放出材はモル比 Zr/Ce が1以下のセリアージルコニア複合酸

化物からなり、チタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも1種よりなるコート層をもつことを特徴とする請求の範囲第8項記載の排ガス浄化方法。

11. 前記コート層は超強酸化されていることを特徴とする請求の範囲第10項記載の排ガス浄化方法。

12. 前記多孔質担体は、チタニア、シリカ、ジルコニア及びアルミナにチタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも1種をコーティングしたものから選ばれる少なくとも1種を超強酸化したものであることを特徴とする請求の範囲第8項記載の排ガス浄化方法。

13. 前記担体は、アルミニウムに対する珪素のモル比(Si/Al)が150以上のゼオライトと、該ゼオライト表面に被覆されチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種からなり酸処理により超強酸化された超強酸酸化物層とよりなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の排ガス浄化方法。

14. 酸素過剰雰囲気下における排気ガス中の窒素酸化物を還元浄化する排ガス浄化用触媒において、炭化水素吸着能を有する多孔質酸化物よりなるHC吸着材を含む担体と、該担体に担持した貴金属及び固体超強酸と、を備えたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

15. 前記HC吸着材はゼオライトであることを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

16. 前記担体はゼオライトを含み排ガス流の上流側に配置される上流部及び下流側に配置される下流部の前記貴金属の担持量が該上流部と該下流部の間の中間部の担持量より多いことを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

17. 前記担体の前記上流部及び前記下流部のうち少なくとも前記上流部には超強酸が含まれていることを特徴とする請求の範囲第16項記載の排ガス浄化用触媒。

18. 前記担体はゼオライトを含み前記排ガス流の上流側に配置される上流部に超強酸が含まれてなることを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

19. 前記担体は前記上流部のゼオライト含有量が下流部より多いことを特徴とする請求の範囲第18項記載の排ガス浄化用触媒。

20. 前記上流部の貴金属の担持量が下流部の貴金属の担持量より少ないことを特徴とする請求の範囲第18項記載の排ガス浄化用触媒。

21. 前記担体はアルミニウムに対する珪素のモル比 (Si/Al) が150以上で超強酸化されたゼオライトと、多孔質担体及び酸素放出材とよりなり、前記貴金属は該多孔質担体及び該酸素放出材の少なくとも一方に担持されていることを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

22. 前記ゼオライトはチタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも1種からなるコート層をもち、該コート層が超強酸化されていることを特徴とする請求の範囲第21項記載の排ガス浄化用触媒。

23. 前記酸素放出材はモル比 Zr/Ce が1以下のセリア-ジルコニア複合酸化物からなり、チタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも1種よりなるコート層をもつことを特徴とする請求の範囲第21項記載の排ガス浄化用触媒。

24. 前記コート層は超強酸化されていることを特徴とする請求の範囲第23項記載の排ガス浄化用触媒。

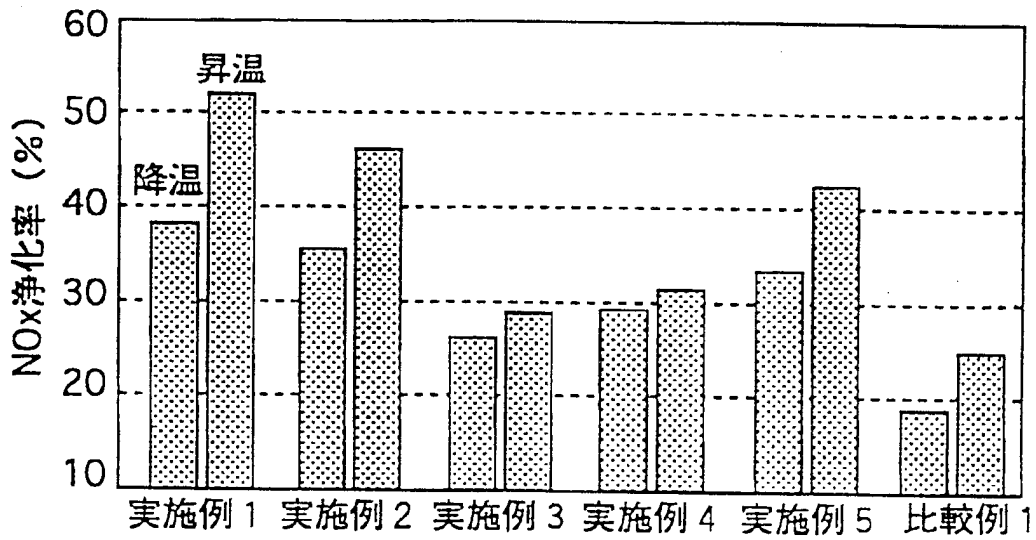
25. 前記多孔質担体は、チタニア、シリカ、ジルコニア及びアルミナにチタニア、シリカ及びジルコニアの少なくとも1種をコーティングしたのから選ばれる少なくとも1種を超強酸化したものであることを特徴とする請求の範囲第21項記載の排ガス浄化用触媒。

26. 前記担体は、アルミニウムに対する珪素のモル比 (Si/Al) が150以上のゼオライトと、該ゼオライト表面に被覆されチタニア、ジルコニア及びシリカの少なくとも一種からなり酸処理により超強酸化された超強酸化物層とよりなることを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

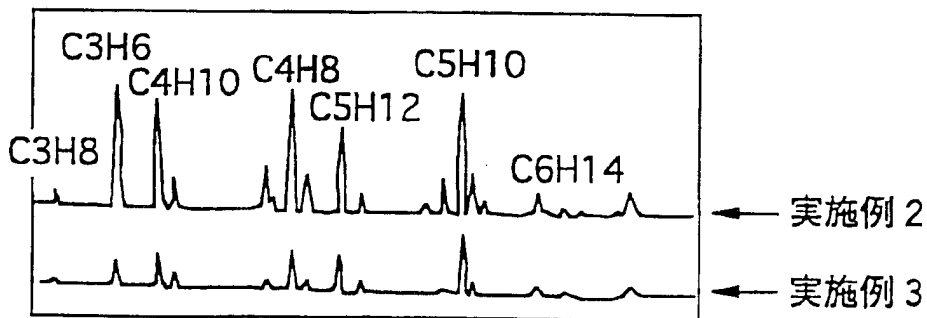
27. 前記担体には Ir 、 Pd 、 Rh 、 In 、 Mn 及び Fe よりなる群から選ばれた少なくとも一種の NO_x 酸化剤が担持されていることを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

28. さらに酸素放出材及び NO_x 吸蔵材を含むことを特徴とする請求の範囲第14項記載の排ガス浄化用触媒。

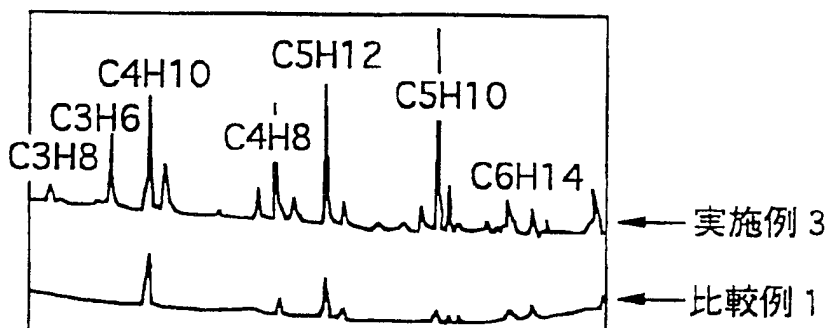
第1図



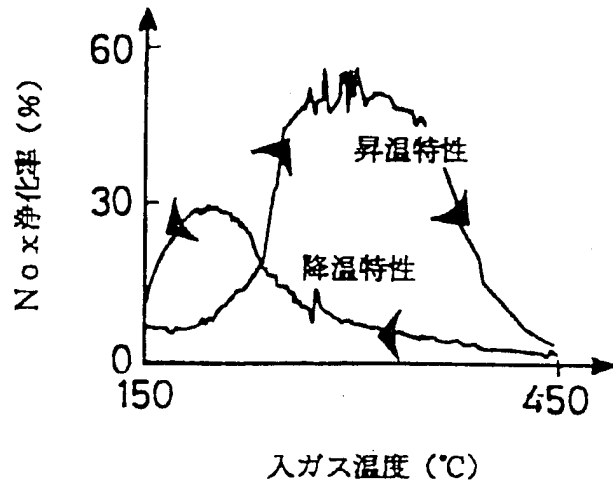
第2図



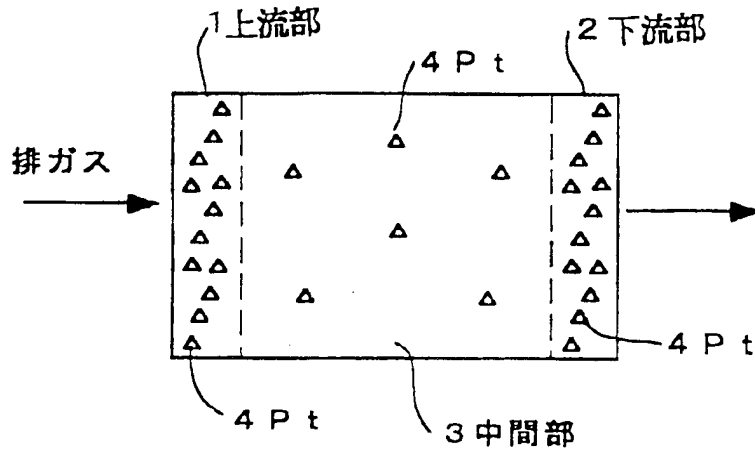
第3図



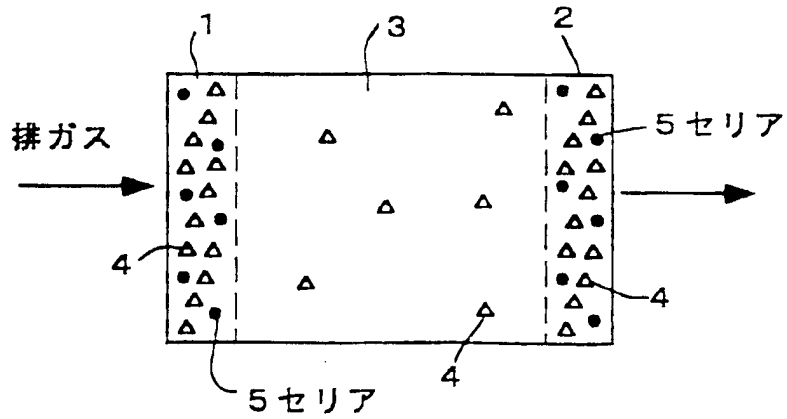
第 4 図



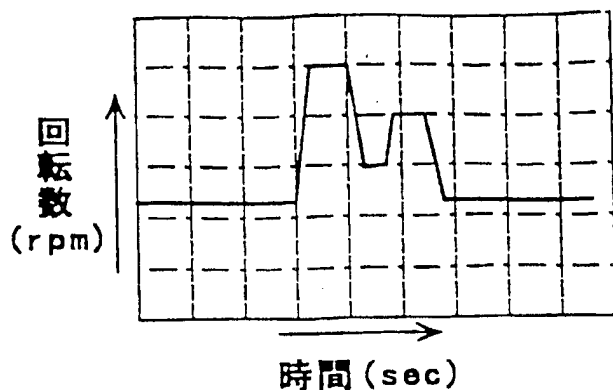
第5図



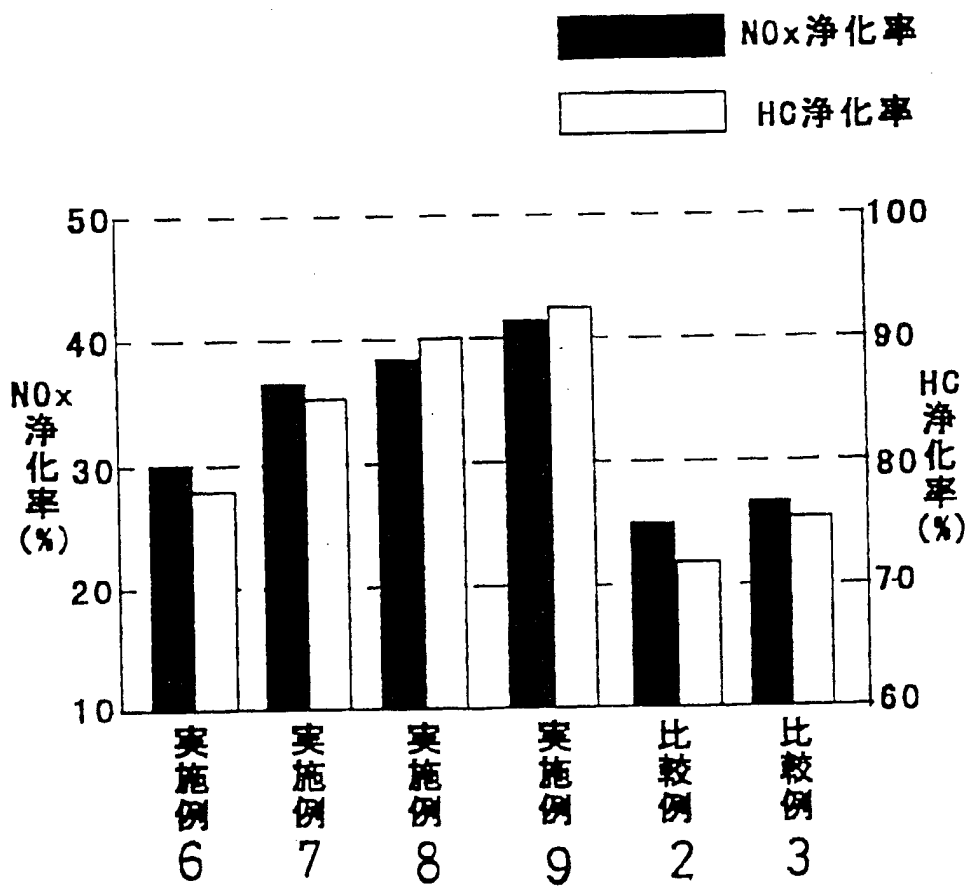
第6図



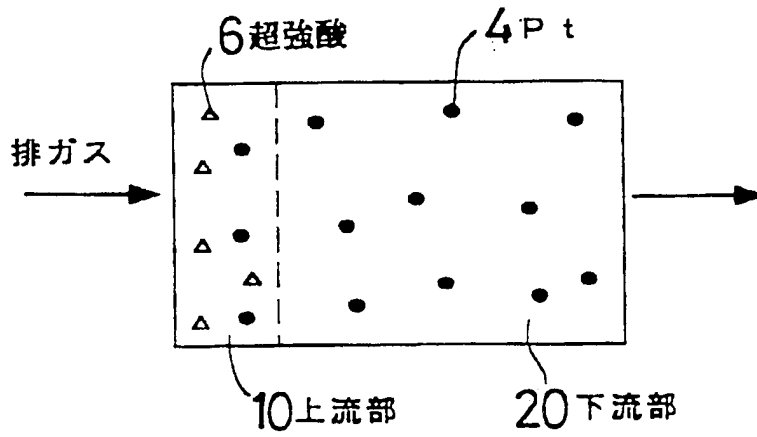
第 7 図



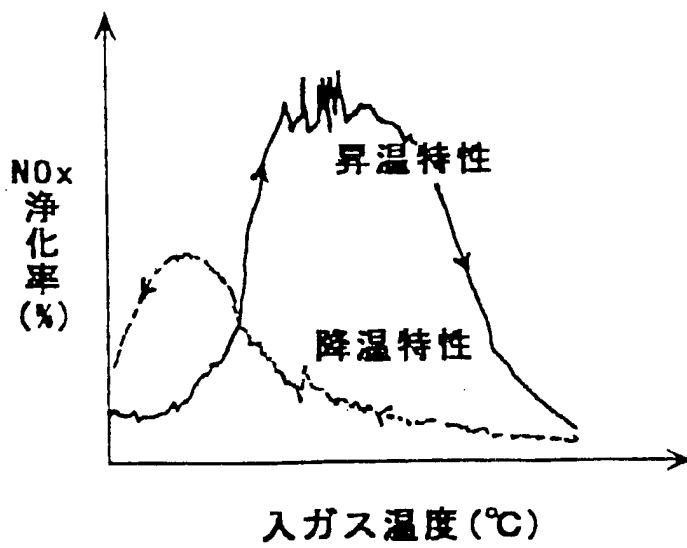
第 8 図



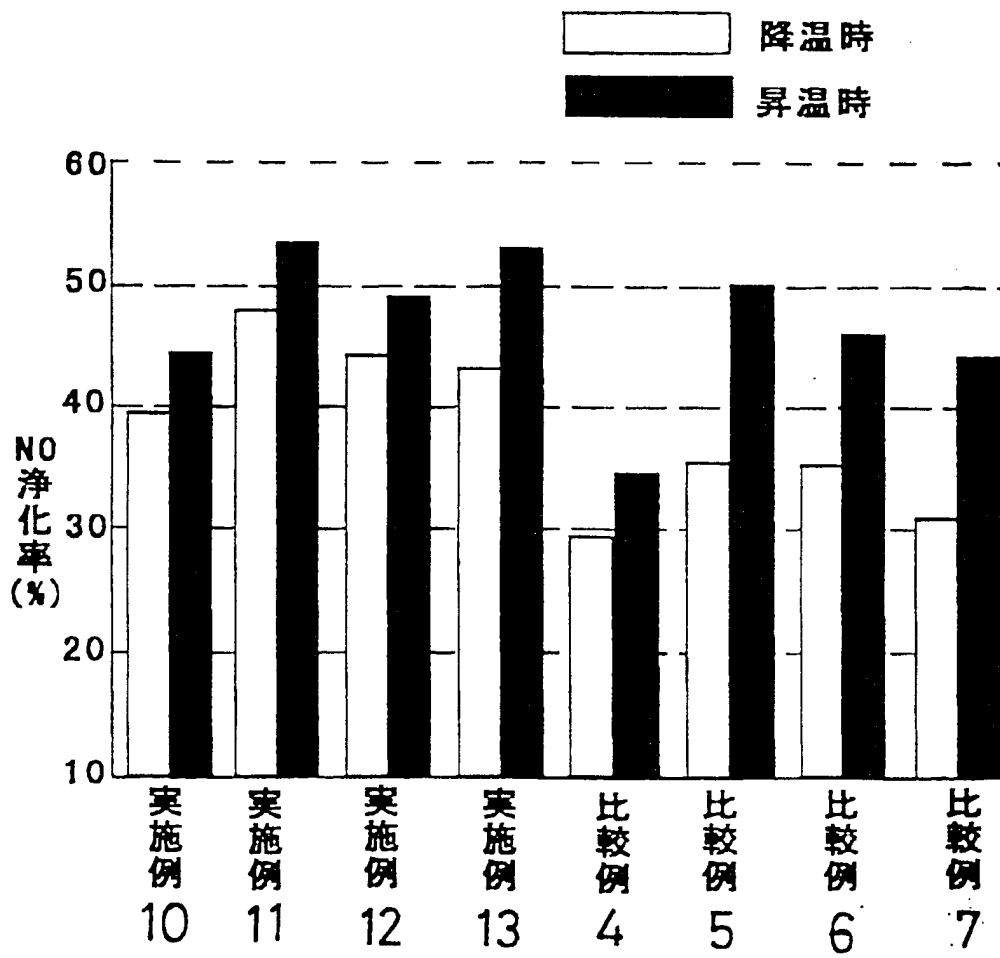
第9図



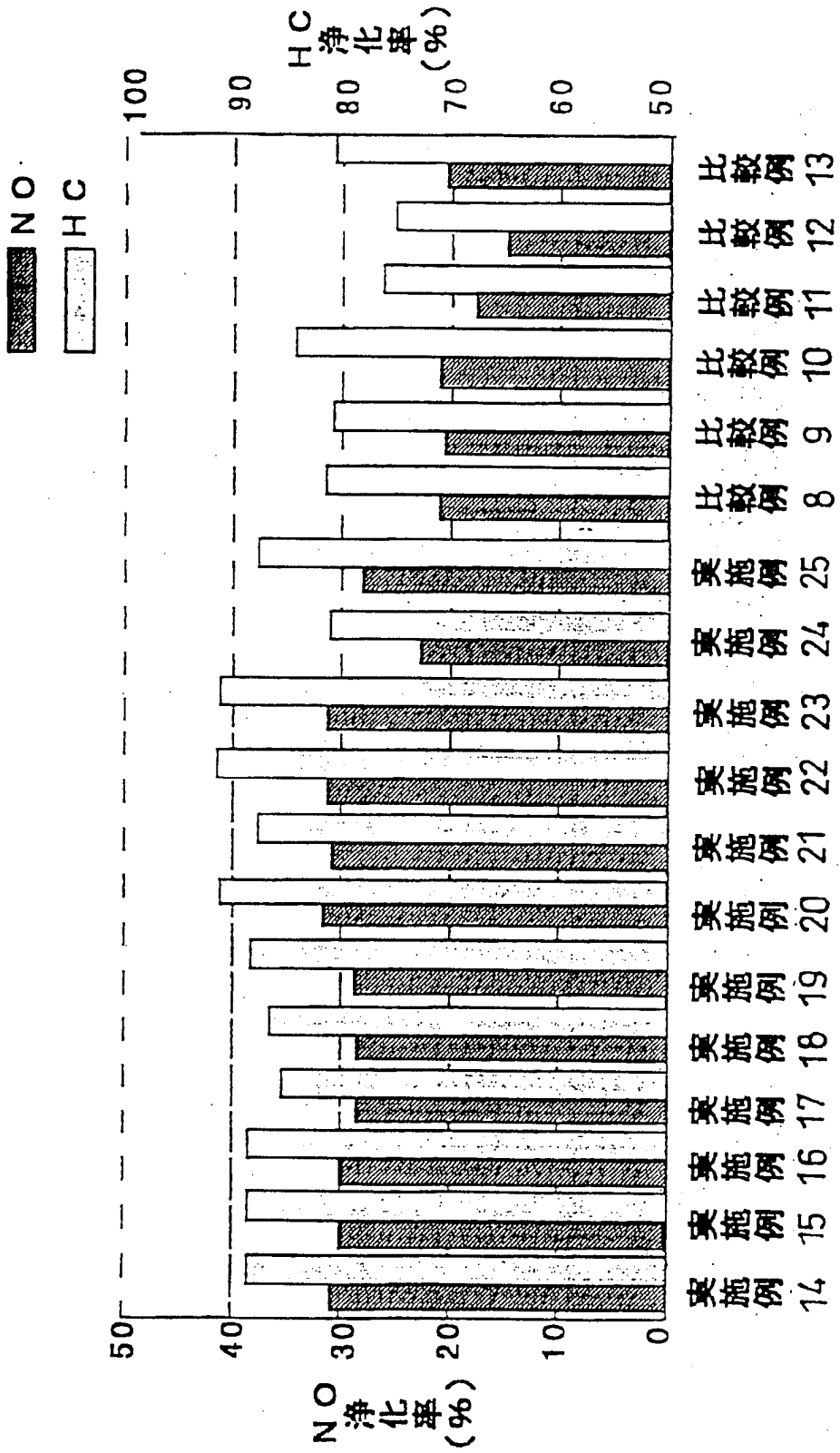
第10図



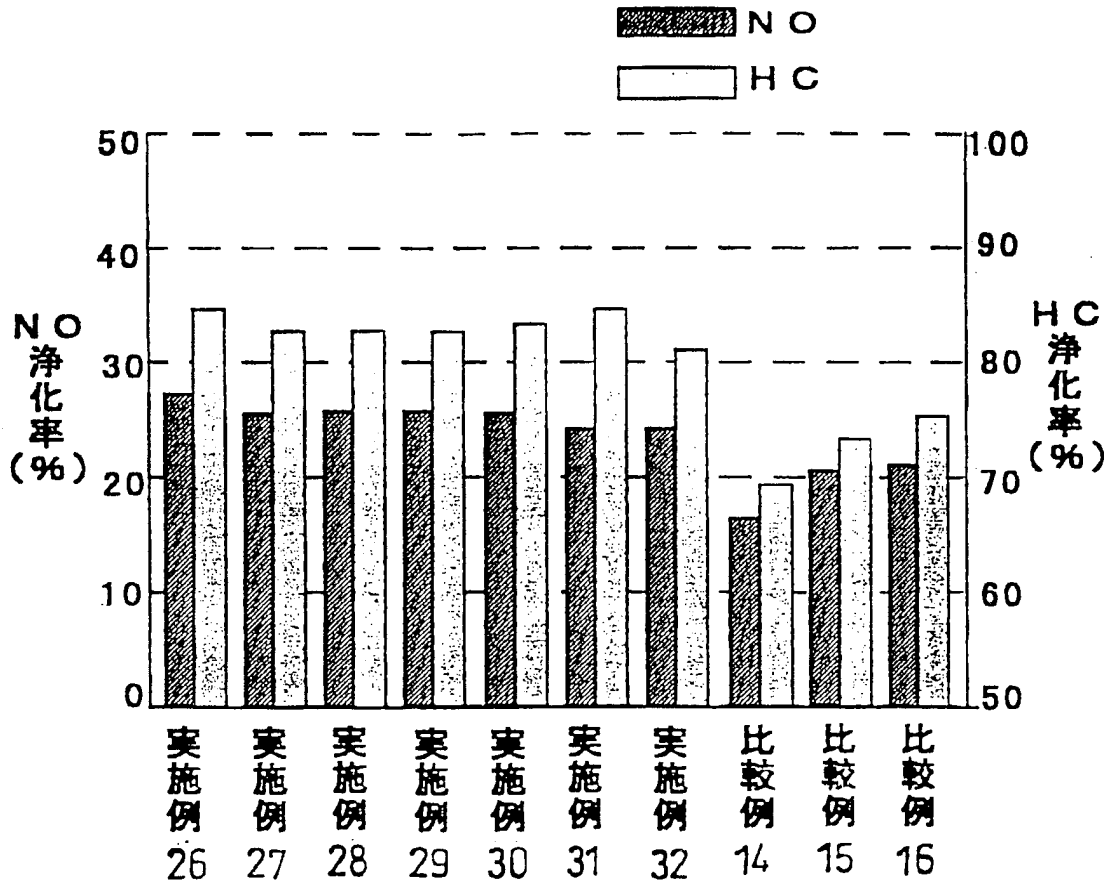
第11 図



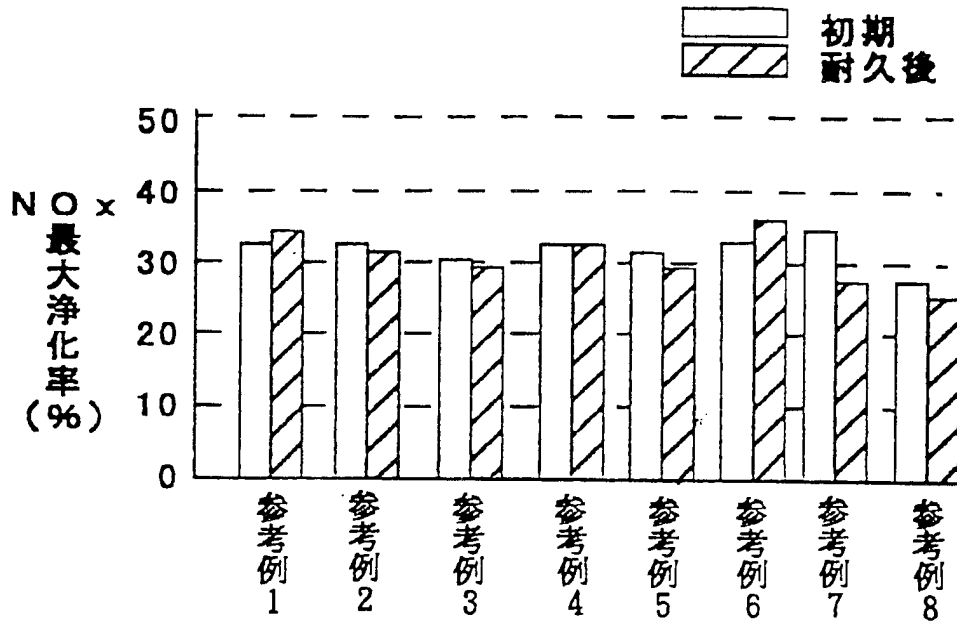
第12図



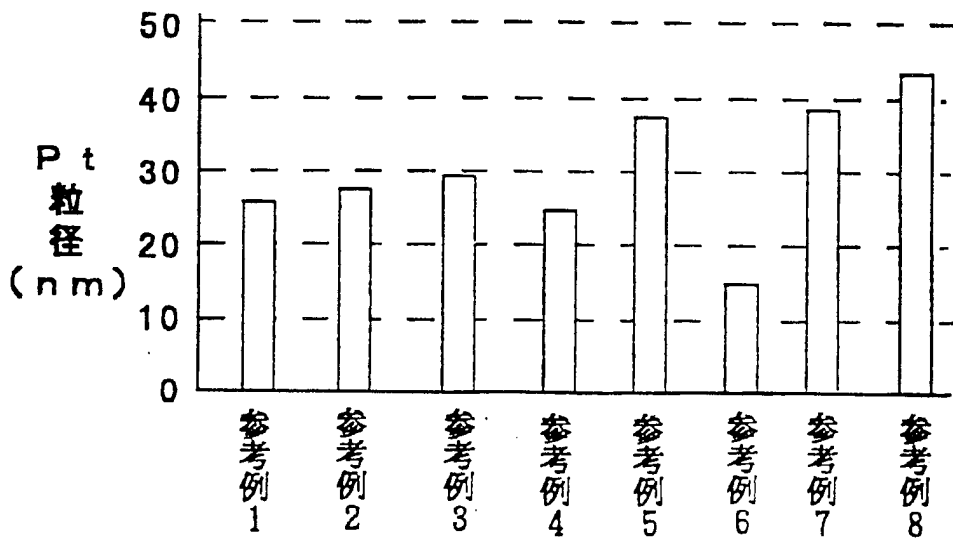
第13图



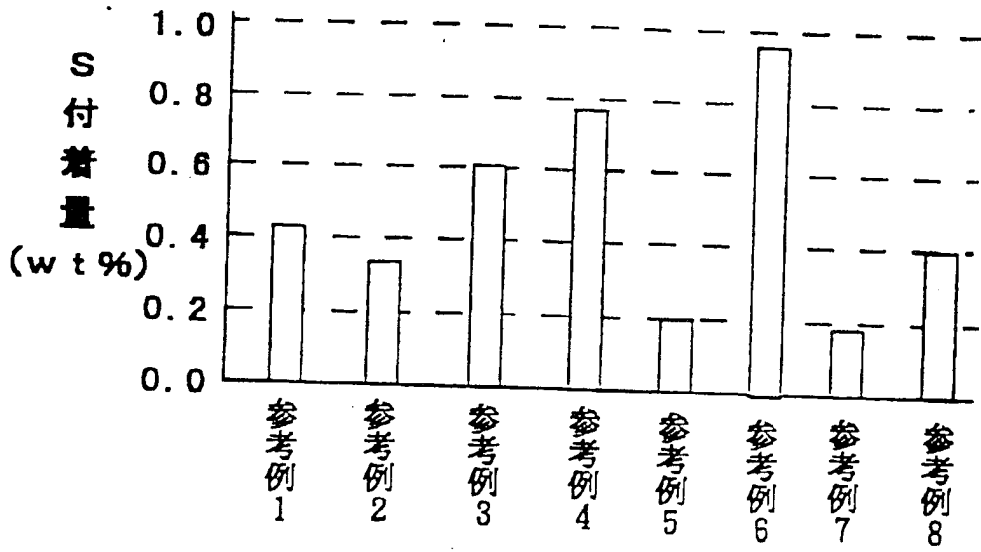
第14图



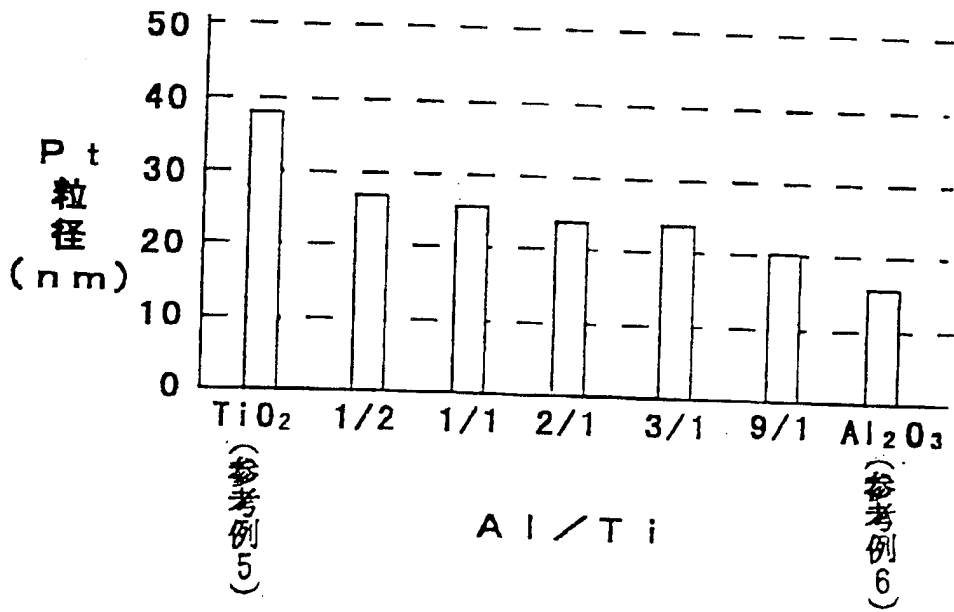
第15图



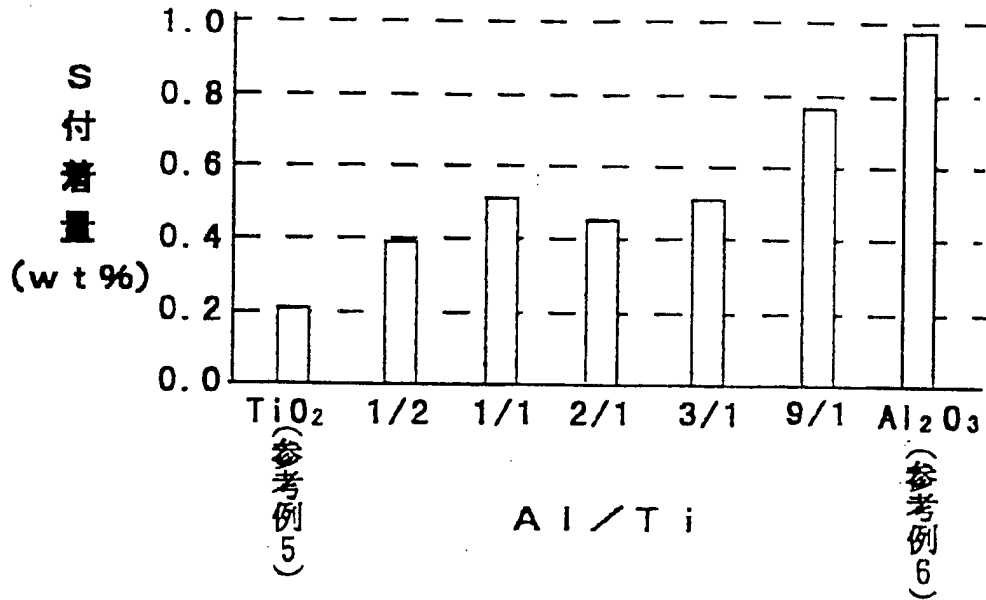
第16图



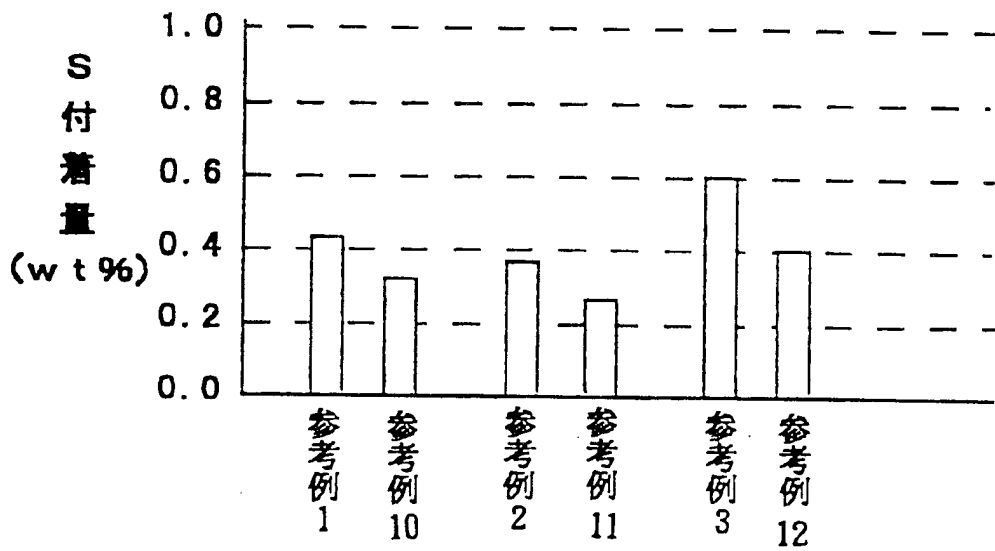
第17图



第18 図



第19 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ B01D53/56, B01J29/068		
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) Int.Cl ⁶ B01D53/56, B01J29/068		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1998		
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.
Y A	JP, 4-210241, A (Toyota Motor Corp.), July 31, 1992 (31. 07. 92), Claims ; Par. No. [0006] (Family: none)	1, 2, 14, 15, 27 3-13, 16-26, 28
Y A	JP, 5-293380, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), November 9, 1993 (09. 11. 93), Claims (Family: none)	1, 2, 14, 15, 27 3-13, 16-26, 28
Y A	JP, 8-71424, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1, 2, 14, 15, 27 3-13, 16-26, 28
A	JP, 6-226107, A (Mazda Motor Corp.), August 16, 1994 (16. 08. 94), Claims & US, 5489561, A & DE, 4403004, A1	1-28
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 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 July 31, 1998 (31. 07. 98)		Date of mailing of the international search report August 11, 1998 (11. 08. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01859

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-213911, A (Petroleum Energy Center), August 15, 1995 (15. 08. 95), Claims (Family: none)	1-28
P	JP, 9-201533, A (Petroleum Energy Center), August 5, 1997 (05. 08. 97), Claims & EP, 788829, A1	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B01D53/56, B01J29/068

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. Cl⁶ B01D53/56, B01J29/068

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 1926-1996
- 日本国公開実用新案公報 1971-1998
- 日本国登録実用新案公報 1994-1998
- 日本国実用新案掲載公報 1996-1998

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 請求の範囲の番号
Y A	J P, 4-210241, A (トヨタ自動車株式会社), 31. 7月. 1992 (31. 07. 92), 【特許請求の範囲】 及び【0006】 (ファミリーなし)	1, 2, 14, 15, 27 3-13, 16-26, 2 8
Y A	J P, 5-293380, A (株式会社豊田中央研究所), 9. 11月. 1993 (09. 11. 93), 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 2, 14, 15, 27 3-13, 16-26, 2 8
Y A	J P, 8-71424, A (株式会社豊田中央研究所), 19. 3月. 1996 (19. 03. 96), 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1, 2, 14, 15, 27 3-13, 16-26, 2 8

C欄の続きにも文献が列举されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

- | | |
|---|---|
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> | <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p> |
|---|---|

国際調査を完了した日 31. 07. 98

国際調査報告の発送日 11.08.98

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
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)
新居田 知生 印
電話番号 03-3581-1101 内線 3422

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 請求の範囲の番号
A	JP, 6-226107, A (マツダ株式会社), 16. 8月. 1994 (16. 08. 94), 【特許請求の範囲】 & US, 5489561, A & DE, 4403004, A1	1-28
A	JP, 7-213911, A (財団法人石油産業活性化センター), 15. 8月. 1995 (15. 08. 95), 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-28
P	JP, 9-201533, A (財団法人石油産業活性化センター), 5. 8月. 1997 (05. 08. 97), 【特許請求の範囲】 & EP, 788829, A1	1-28