

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3991908号

(P3991908)

(45) 発行日 平成19年10月17日(2007.10.17)

(24) 登録日 平成19年8月3日(2007.8.3)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>BO1J 23/63 (2006.01)</b>	BO1J 23/56	3O1A
<b>BO1J 29/44 (2006.01)</b>	BO1J 29/44	A
<b>BO1J 29/80 (2006.01)</b>	BO1J 29/80	A
<b>BO1J 29/12 (2006.01)</b>	BO1J 29/12	A
<b>BO1J 29/74 (2006.01)</b>	BO1J 29/74	A
請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-103749 (P2003-103749)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成15年4月8日(2003.4.8)		日産自動車株式会社
(62) 分割の表示	特願平10-174617の分割		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
原出願日	平成5年12月20日(1993.12.20)	(74) 代理人	100102141
(65) 公開番号	特開2003-326165 (P2003-326165A)		弁理士 的場 基憲
(43) 公開日	平成15年11月18日(2003.11.18)	(72) 発明者	池田 卓弥
審査請求日	平成15年4月8日(2003.4.8)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	上久保 真紀
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		審査官	吉田 直裕
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排ガスを、ヒータを用いず、ブリ三元触媒、触媒A及び吸着触媒Bに順次通過させて浄化する排ガス浄化方法であって、

上記触媒Aは、炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を理論空燃比近傍で浄化する三元触媒をハニカム担体にコーティングして成り、

上記吸着触媒Bは、ハニカム担体に、炭化水素の吸着に有効なゼオライト層を下層として、炭化水素を浄化し得る触媒層を上層として配して成ることを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項2】

上記触媒Aには上記ブリ三元触媒から流出した排ガスが常時流入し、上記触媒Bには上記触媒Aから流出した排ガスが常時流入することを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化方法。

【請求項3】

上記触媒Bの触媒層は、活性セリア及び/又はアルミナを主成分とした粉末に触媒成分としての白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を予め含ませた粉末を、上記ゼオライト層上にコーティングして形成されることを特徴とする請求項1又は2に記載の排ガス浄化方法。

【請求項4】

上記ブリ三元触媒がエンジンのエキゾーストマニホールド位置に装着され、且つ上記吸

10

20

着触媒 B が床下位置に装着されていることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つの項に記載の排ガス浄化方法。

【請求項 5】

上記触媒 A と吸着触媒 B とは、10 ~ 50 mm の距離範囲で配置されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの項に記載の排ガス浄化方法。

【請求項 6】

上記吸着触媒 B におけるゼオライトとしてモルデナイト、USY、ゼオライト及び ZSM-5 から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを用いたことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つの項に記載の排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの浄化方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車等の内燃機関の排ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化と、窒素酸化物 (NOx) の還元を同時に行なう触媒が汎用されている。このような触媒は、例えば特公昭 58 - 20307 号公報にもみられるように、耐火性担体上のアルミナコート層に、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) 及びロジウム (Rh) の貴金属、並びに場合により助触媒成分としてセリウム (Ce)、ランタン (La) 等の希土類金属又はニッケル (Ni) 等のベースメタル酸化物を添加したものがほとんどである。

20

【0003】

かかる触媒は、排ガス温度とエンジンの設定空燃比の影響を強く受ける。自動車用触媒が浄化能を発揮する排ガス温度としては、一般に 300 以上必要であり、また空燃比は、HC と CO の酸化と NOx の還元のバランスがとれる理論空燃比 (A/F = 14.6) 付近で触媒が最も有効に働く。従って、従来の三元触媒を用いる排ガス浄化装置を取り付けた自動車では、三元触媒が有効に働くような位置に設置されており、また排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

【0004】

30

従来の三元触媒をエキゾーストマニホールド直後に設置しても、排ガス温度が低い (300 以下) エンジン始動直後には触媒活性が低く、始動直後 (コールドスタート時) に大量に排出される HC は浄化されずにそのまま排出されてしまうという問題がある。

【0005】

上記の課題を解決するための排ガス浄化装置として、触媒コンバータの排気上流側にコールド HC を吸着するための吸着剤を納めた HC トラッパーを配置したものが特開平 2 - 135126 号公報や特開平 3 - 141816 号公報に提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平 2 - 135126 号公報に記載されている自動車排気ガス浄化装置では、

40

(1) 吸着材の下流側に触媒成分を含浸しているため、触媒が活性温度に達する前に上流側の吸着材から HC が脱離してしまう。

(2) ゼオライトへ触媒金属溶液を含浸しているため、触媒成分の耐久性に乏しい。また、特開平 3 - 141816 号公報に記載されている排気ガス浄化装置では、

(3) 吸着した HC の脱離制御を温度センサ、バイパス管、制御装置等を用いて行なっているため、システムが複雑で信頼性や排気レイアウト上実用的ではない。

という問題があった。

【0007】

従って、本発明の目的は、上記従来技術に存在する問題を解決し、エンジン始動時に排出

50

される高濃度のHCを効率よく吸着し、吸着層からHCが脱離し始める温度においても脱離したHCが効率よく浄化される排ガス浄化方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の従来技術に存在する問題に着目し、HC吸着に有効なゼオライト層上に触媒層を備えたことを特徴とする吸着触媒の製造方法を特願平5-273780号及び特願平5-273781号公報で提案した。これらの方法で得られた触媒は表層の触媒層が内層のゼオライトよりも早く加熱されるため、ゼオライト層からHCが脱離する段階において触媒層が活性化されており、HCが良好に浄化される。

本発明者等は更に鋭意研究を重ねた結果、上記吸着触媒を床下位置に装着し、エンジン始動直後に緩やかに加速し又は低速走行を続けた場合、表層の触媒層が活性化する前に内層のゼオライト層から吸着していたHCの一部が脱離するため、エンジン始動時に排出されたHCの浄化能が少し低下するということがわかった。

【0009】

本発明は、上記問題点を解決するために、排ガスを、ヒータを用いず、プリ三元触媒、触媒A及び吸着触媒Bに順次通過させて浄化する排ガス浄化方法であって、

上記触媒Aは、炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を理論空燃比近傍で浄化する三元触媒を八ニカム担体にコーティングして成り、

上記吸着触媒Bは、八ニカム担体に、炭化水素の吸着に有効なゼオライト層を下層として、炭化水素を浄化し得る触媒層を上層として配して成ることを特徴とする排ガス浄化方法に関するものである。

【0010】

また、流入側の触媒Aと流出側の吸着触媒Bの距離は任意でよいが、近すぎると背圧上昇によるエンジン性能の低下を引き起こす可能性があり、逆に離れすぎていると、流出側の吸着触媒表層の触媒温度が上がらず脱離HCの浄化率が低下する可能性もある。従って、触媒Aと吸着触媒Bの距離は10～50mmの範囲とするのが好ましい。

【0011】

上記吸着触媒Bとしては、ゼオライト層上に活性セリア及び/又はアルミナを主成分とした粉末に触媒成分として白金(Pt)、パラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)から成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を含む触媒層を備えるものが好ましい。

【0012】

本発明で使用される担体は、モノリス型の八ニカム形状のもので、コージエライト質担体、メタル担体等任意のものが使用される。

【0013】

一般的にゼオライトは低温時にHCを吸着し、昇温とともに脱離する。触媒がある温度で急激に活性化するのに対し、ゼオライトからの脱離は温度上昇に対してある分布を持って排出される。そして、排ガス温度の上昇に伴い、吸着触媒前に配置した触媒も活性化し、反応熱によって触媒出口温度、即ち吸着触媒入口温度が上昇する。この温度上昇によって吸着触媒表層の触媒も早く活性化するため、ゼオライト層から吸着していたHCが脱離するときに、効率よく浄化することができる。しかも、吸着触媒前に触媒を配置することにより、ゼオライト層の温度上昇も抑えられるため吸着能も向上する。

【0014】

ゼオライトには多くの種類があるが、本発明の吸着触媒Bに用いるゼオライトとしては、常温ないし比較的高い温度まで水存在雰囲気下でも十分なHC吸着能を有し、且つ耐久性の高いものを適宜選択する。例えば、モルデナイト、USY、ゼオライト、ZSM-5等が挙げられる。排ガス中の多種類のHCを効率よく吸着するためには、細孔構造の異なるゼオライトを2種以上混合するのがより好ましい。

【0015】

各種ゼオライトはH型でも十分な吸着能力を有するが、Pd、Ag、Cu、Cr、Co、Nd等の金属をイオン交換法、含浸法、浸漬法等の通常の方法を用いて担持したゼオライ

10

20

30

40

50

トが、吸着特性及び脱離抑制能を更に向上することができるため好ましい。各担持量は任意でよいが、例えば0.1～15重量%位が好ましい。0.1重量%より少ないと吸着特性及び脱離抑制効果が少なく、逆に15重量%を超えても効果は変わらない。

【0016】

【実施例】

以下、本発明を実施例、比較例及び試験例により更に詳細に説明する。尚、例中の「部」は特記しない限り重量部を表す。

【0017】

(実施例1)

Ptを担持した活性セリア粉末(以下、Pt/CeO<sub>2</sub>と記す)100部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁気ポットに仕込み、振動ミル装置で40分間、若しくはユニバーサルボールミル装置で6.5時間混合粉碎して、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体を吸引コート法で給水処理した後、上記製造したスラリーを担体断面全体に均一に投入し、吸引コート法で余分なスラリーを除去した。その後、乾燥を行い、400℃で1時間仮焼成した。これにより、Pt/CeO<sub>2</sub>層が100g/Lコート量で担体にコートされた。上記ウォッシュコート、乾燥、焼成を更に繰り返して合計200g/LのPt/CeO<sub>2</sub>層をコートした。

次に、Rhを担持したアルミナ粉末(以下、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す)100部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁器ポットに仕込み、上記と同様にしてウォッシュコートスラリーを製造し、同方法でPt/CeO<sub>2</sub>層の上に50g/LのRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥後、空気雰囲気650℃で3時間の焼成を行い、排気流入側の(触媒A1)を得た。

また、H型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700)(以下ZSM-5と記す)100部、シリカゾル(固形分20%)215部、10%硝酸100部及び水15部を磁性ポットに仕込み、上記と同様にしてZSM-5スラリーを製造し、同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、400℃で1時間焼成を行った。

上記と同様にしてZSM-5層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、400℃で1時間焼成を行った。更にPt/CeO<sub>2</sub>層の上にRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層を50g/Lコートし、乾燥後、空気雰囲気650℃で3時間の焼成を行い、排気流出側の(吸着触媒B1)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B1)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-1)を得た。

【0018】

(実施例2)

H型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700)100部、シリカゾル(固形分20%)215部、10%硝酸100部及び水15部を磁性ポットに仕込み、実施例1と同様にしてZSM-5スラリーを製造し、同方法でモノリス担体上に150g/Lコート、乾燥、400℃で1時間焼成を行なった。

次に、Pdを担持したアルミナ粉末(以下、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す)100部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でZSM-5層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層をコートし、乾燥、焼成を行なった。

更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B2)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B2)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-2)を得た。

【0019】

(実施例3)

H型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700)50部、H型USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50)(以下USYと記す)50部、シリカゾル(固形分20%)215部、1

10

20

30

40

50

0%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B3)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B3)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-3)を得た。

#### 【0020】

(実施例4)

H型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700)50部、H型USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50)50部、シリカゾル(固形分20%)215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例2と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B4)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B4)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-4)を得た。

#### 【0021】

(実施例5)

H型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700)67部、H型USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50)33部、シリカゾル(固形分20%)215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B5)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B5)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-5)を得た。

#### 【0022】

(実施例6)

H型ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700)67部、H型USY(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50)33部、シリカゾル(固形分20%)215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例2と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B6)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B6)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-6)を得た。

#### 【0023】

(実施例7)

10

20

30

40

50

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 50部、H型モルデナイト(以下モルデナイトと記す) ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B7)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B7)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-7)を得た。 10

#### 【0024】

(実施例8)

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 50部、H型モルデナイト( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B8)を得た。 20

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B8)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-8)を得た。

#### 【0025】

(実施例9)

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 50部、H型ゼオライト(以下ゼオライトと記す) ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノ 30

リス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B9)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B9)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-9)を得た。

#### 【0026】

(実施例10)

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 50部、H型ゼオライト( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。 40

次に、実施例2と同方法でZSM-5とゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B10)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B10)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-10)を得た。

## 【0027】

(実施例11)

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 67部、H型ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でZSM-5とゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B11)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B11)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-11)を得た。

## 【0028】

(実施例12)

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 67部、H型ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例2と同方法でZSM-5とゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B12)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B12)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-12)を得た。

## 【0029】

(実施例13)

H型USY ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でUSYスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でUSY層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B13)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B13)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-13)を得た。

## 【0030】

(実施例14)

H型USY ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でUSYスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例2と同方法でUSY層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B14)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B14)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-14)を得た。

## 【0031】

(実施例15)

10

20

30

40

50

H型 ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でゼオライトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でゼオライト層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B15)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B15)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-15)を得た。

10

#### 【0032】

(実施例16)

H型 ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でゼオライトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例2と同方法でゼオライト層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B16)を得た。

20

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B16)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-16)を得た。

#### 【0033】

(実施例17)

H型モルデナイト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でモルデナイトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でモルデナイト層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B17)を得た。

30

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B17)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-17)を得た。

#### 【0034】

(実施例18)

H型モルデナイト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でモルデナイトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

40

次に、実施例2と同方法でモルデナイト層の上に100g/LのPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B18)を得た。

排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B18)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-18)を得た。

#### 【0035】

(実施例19)

H型ZSM-5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 34部、H型USY ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) 33部、H型モルデナイト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ ) 33部、シ

50

リカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、USY、モルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例1と同方法でZSM-5、USY、モルデナイトの混合層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B19）を得た。

排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B19）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-19）を得た。

10

**【0036】**

（実施例20）

H型ZSM-5（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700）34部、H型USY（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50）33部、H型モルデナイト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=200）33部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、USY、モルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例2と同方法でZSM-5、USY、モルデナイトの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B20）を得た。

20

排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B20）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-20）を得た。

**【0037】**

（実施例21）

H型ZSM-5（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700）34部、H型USY（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50）33部、H型ゼオライト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100）33部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、USY、ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

30

次に、実施例1と同方法でZSM-5、USY、ゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO<sub>2</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPt/CeO<sub>2</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B21）を得た。

排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B21）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-21）を得た。

**【0038】**

（実施例22）

H型ZSM-5（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=700）34部、H型USY（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50）33部、H型ゼオライト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=100）33部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、USY、ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。

40

次に、実施例2と同方法でZSM-5、USY、ゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例1と同方法でRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒層をPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B22）を得た。

50

排気流入側に（触媒 A 1）、排気流出側に（吸着触媒 B 2 2）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 2 2）を得た。

【 0 0 3 9 】

（実施例 2 3）

H 型 Z S M - 5 (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 7 0 0$  ) 3 4 部、A g をイオン交換した Z S M - 5 ( 以下、A g - Z S M - 5 と記す ) ( A g 担持量 5 重量 %、 $S i O_2 / A l_2 O_3 = 3 0$  ) 3 3 部、H 型 U S Y (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 5 0$  ) 3 3 部、シリカゾル ( 固形分 2 0 % ) 2 1 5 部、1 0 % 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、A g - Z S M - 5、U S Y の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 1 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

10

次に、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、A g - Z S M - 5、U S Y の混合層の上に 1 0 0 g / L の P t / C e O<sub>2</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で R h / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 触媒層を P t / C e O<sub>2</sub> 層上に 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒 B 2 3）を得た。

排気流入側に（触媒 A 1）、排気流出側に（吸着触媒 B 2 3）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 2 3）を得た。

【 0 0 4 0 】

（実施例 2 4）

H 型 Z S M - 5 (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 7 0 0$  ) 3 4 部、A g 担持 Z S M - 5 ( A g 担持量 5 重量 %、 $S i O_2 / A l_2 O_3 = 3 0$  ) 3 3 部、H 型 U S Y (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 5 0$  ) 3 3 部、シリカゾル ( 固形分 2 0 % ) 2 1 5 部、1 0 % 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、A g - Z S M - 5、U S Y の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 1 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

20

次に、実施例 2 と同方法で Z S M - 5、A g - Z S M - 5、U S Y の混合層の上に 1 0 0 g / L の P d / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で R h / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 触媒層を P d / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 層上に 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒 B 2 4）を得た。

排気流入側に（触媒 A 1）、排気流出側に（吸着触媒 B 2 4）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 2 4）を得た。

30

【 0 0 4 1 】

（実施例 2 5）

H 型 Z S M - 5 (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 7 0 0$  ) 3 4 部、P d をイオン交換した Z S M - 5 ( 以下、P d - Z S M - 5 と記す ) ( P d 担持量 2 重量 %、 $S i O_2 / A l_2 O_3 = 3 0$  ) 3 3 部、H 型 U S Y (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 5 0$  ) 3 3 部、シリカゾル ( 固形分 2 0 % ) 2 1 5 部、1 0 % 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、P d - Z S M - 5、U S Y の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 1 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、P d - Z S M - 5、U S Y の混合層の上に 1 0 0 g / L の P t / C e O<sub>2</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で R h / A l<sub>2</sub> O<sub>3</sub> 触媒層を P t / C e O<sub>2</sub> 層上に 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒 B 2 5）を得た。

40

排気流入側に（触媒 A 1）、排気流出側に（吸着触媒 B 2 5）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 2 5）を得た。

【 0 0 4 2 】

（実施例 2 6）

H 型 Z S M - 5 (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 7 0 0$  ) 3 4 部、P d 担持 Z S M - 5 ( P d 担持量 2 重量 %、 $S i O_2 / A l_2 O_3 = 3 0$  ) 3 3 部、H 型 U S Y (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 5 0$  ) 3 3 部、シリカゾル ( 固形分 2 0 % ) 2 1 5 部、1 0 % 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で Z S M - 5、P d - Z S M - 5、U S Y の

50

混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 2 と同方法で ZSM - 5、Pd - ZSM - 5、USY の混合層の上に 100 g / L の Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層上に 50 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 26) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 26) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 26) を得た。

#### 【0043】

(実施例 27)

H 型 ZSM - 5 (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 700) 34 部、Ag 担持 ZSM - 5 (Ag 担持量 5 重量%、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30) 33 部、H 型 ゼオライト (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10% 硝酸 100 部、水 15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Ag - ZSM - 5、ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Ag - ZSM - 5、ゼオライトの混合層の上に 100 g / L の Pt / CeO<sub>2</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を Pt / CeO<sub>2</sub> 層上に 50 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 27) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 27) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 27) を得た。

#### 【0044】

(実施例 28)

H 型 ZSM - 5 (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 700) 34 部、Ag 担持 ZSM - 5 (Ag 担持量 5 重量%、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30) 33 部、H 型 ゼオライト (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10% 硝酸 100 部、水 15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Ag - ZSM - 5、ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 2 と同方法で ZSM - 5、Ag - ZSM - 5、ゼオライトの混合層の上に 100 g / L の Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層上に 50 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 28) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 28) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 28) を得た。

#### 【0045】

(実施例 29)

H 型 ZSM - 5 (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 700) 34 部、Pd 担持 ZSM - 5 (Pd 担持量 2 重量%、SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30) 33 部、H 型 ゼオライト (SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10% 硝酸 100 部、水 15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Pd - ZSM - 5、ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Pd - ZSM - 5、ゼオライトの混合層の上に 100 g / L の Pt / CeO<sub>2</sub> 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を Pt / CeO<sub>2</sub> 層上に 50 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 29) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 29) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 29) を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 6 】

(実施例 3 0)

H型 ZSM - 5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 3 4 部、Pd 担持 ZSM - 5 (Pd 担持量 2 重量%、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) 3 3 部、H 型 ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ) 3 3 部、シリカゾル (固形分 20%) 2 1 5 部、10% 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Pd - ZSM - 5、ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 1 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 2 と同方法で ZSM - 5、Pd - ZSM - 5、ゼオライトの混合層の上に 1 0 0 g / L の Pd /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒層を Pd /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層上に 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 3 0) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 3 0) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 3 0) を得た。

## 【 0 0 4 7 】

(実施例 3 1)

H型 ZSM - 5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 5 0 部、Ag をイオン交換した USY (以下、Ag - USY と記す) (Ag 担持量 5 重量%、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ ) 5 0 部、シリカゾル (固形分 20%) 2 1 5 部、10% 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Ag - USY の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 1 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Ag - USY の混合層の上に 1 0 0 g / L の Pt /  $\text{CeO}_2$  触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒層を Pt /  $\text{CeO}_2$  層上に 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 3 1) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 3 1) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 3 1) を得た。

## 【 0 0 4 8 】

(実施例 3 2)

H型 ZSM - 5 ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ) 5 0 部、Ag - USY (Ag 担持量 5 重量%、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ ) 5 0 部、シリカゾル (固形分 20%) 2 1 5 部、10% 硝酸 1 0 0 部、水 1 5 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM - 5、Ag - USY の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 1 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。

次に、実施例 2 と同方法で ZSM - 5、Ag - USY の混合層の上に 1 0 0 g / L の Pd /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。更に、実施例 1 と同方法で Rh /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒層を Pd /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層上に 5 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B 3 2) を得た。

排気流入側に (触媒 A 1)、排気流出側に (吸着触媒 B 3 2) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 3 2) を得た。

## 【 0 0 4 9 】

(実施例 3 3)

実施例 1 と同方法で Pd /  $\text{CeO}_2$  層を 2 0 0 g / L コートし、乾燥、焼成を行った。更に、同方法で Pd /  $\text{CeO}_2$  層上に Rh /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層を 5 0 g / L コートし、乾燥後、雰囲気 6 5 0 で 3 時間の焼成を行い、(触媒 A 2) を得た。

排気流入側に (触媒 A 2)、排気流出側に (吸着触媒 B 5) を組合せ、(タンデム型吸着触媒 - 3 3) を得た。

## 【 0 0 5 0 】

(実施例 3 4)

10

20

30

40

50

排気流入側に（触媒 A 2）、排気流出側に（吸着触媒 B 9）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 33）を得た。

【0051】

（比較例 1）

H 型 U S Y (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 50$  ) を 100 部、シリカゾル（固形分 20%）215 部、10% 硝酸水 100 部、水 15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に 150 g / L コート、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒 B 35）を得た。排気流入側に（吸着触媒 35）、排出流出側に（触媒 A 1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 35）を得た。

【0052】

（比較例 2）

H 型 U S Y (  $S i O_2 / A l_2 O_3 = 7$  ) を 100 部、シリカゾル（固形分 20%）215 部、10% 硝酸水 100 部、水 15 部を磁器ポットに仕込み、実施例 1 と同方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に 150 g / L コート、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒 - 36）を得た。

排気流入側に（吸着触媒 B 36）、排出流出側に（触媒 A 1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 36）を得た。

【0053】

（比較例 3）

排気流入側に（吸着触媒 B 13）、排気流出側に（触媒 A 1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒 - 37）を得た。

【0054】

〔試験例〕

実施例 1 ~ 34 及び比較例 1 ~ 4 の触媒 A と吸着触媒 B を用いたタンデム型吸着触媒を使用して下記評価条件で H C 吸着・浄化特性評価（F T P 7 5 A b a g）を日産自動車（株）製車両（排気量 3 リットル）を用いて行った。各吸着触媒 B の浄化特性は吸着触媒未装着システム（触媒 A のみ）と性能比較を行なった。

即ち、評価は、

（1）エンジン始動時に排出される H C の吸着能を評価するため A b a g 0 ~ 125 秒間のエミッション低減率を測定し、

（2）エンジン始動時及び昇温後の H C の吸着浄化能を評価するため A b a g 0 ~ 505 秒間のエミッション低減率を測定した。

【0055】

10

20

30

①ガス組成	エンジン始動時 (0～125秒)	芳香族	44.4%
		パラフィン	33.3%
		オレフィン	22.3%
エンジン暖気時 (125～505秒)	芳香族	43.7%	
	パラフィン	20.1%	
	オレフィン	36.2%	

②流入側触媒Aの入口温度	0秒	25℃
	100秒	190℃
	200秒	340℃
	300秒	470℃
	400秒	420℃
	500秒	400℃

10

## 【0056】

尚、評価に当たっては図1示すようにエンジン1のエギゾーストマニホールド2にプリ三元触媒3(0.5L)として40g/cfのPt/RhがPt:Rh=5:1の比で担持した触媒を、850で100時間エンジン耐久(燃焼カット有)したPt-Rh系触媒の耐久品を配置し、床下三元触媒A4(1.3L)の後に吸着触媒B5(1.3L)を装着した排ガス浄化装置を用い、吸着触媒B未装着の場合と性能比較を行った。評価結果を表1に示す。

20

## 【0057】

## 【表1】

H C 低 減 率 (Abag)			備 考
触 媒 番 号	0 ~ 125 秒	0 ~ 505 秒	
タンデム型 吸着触媒 1	47.8	10.1	実施例 1
" 2	47.8	10.4	" 2
" 3	60.3	19.2	" 3
" 4	60.2	21.5	" 4
" 5	60.7	19.5	" 5
" 6	60.7	21.7	" 6
" 7	50.8	17.0	" 7
" 8	50.8	17.3	" 8
" 9	60.9	21.7	" 9
" 10	61.4	21.8	" 10
" 11	61.4	21.9	" 11
" 12	48.4	22.1	" 12
" 13	38.5	16.9	" 13
" 14	38.5	17.0	" 14
" 15	54.0	19.0	" 15
" 16	54.0	19.2	" 16
" 17	48.1	13.3	" 17
" 18	48.1	13.3	" 18
" 19	61.1	19.0	" 19
" 20	61.1	19.1	" 20
" 21	61.6	22.1	" 21
" 22	61.6	22.2	" 22
" 23	61.9	22.5	" 23
" 24	61.9	22.7	" 24
" 25	60.4	19.4	" 25
" 26	60.5	21.8	" 26
" 27	62.1	22.9	" 27
" 28	62.2	22.9	" 28
" 29	60.6	19.3	" 29
" 30	60.6	19.3	" 30
" 31	61.1	19.9	" 31
" 32	61.1	19.9	" 32
" 33	60.8	20.8	" 33
" 34	60.9	21.9	" 34
" 35	39.4	0	比較例 1
" 36	2.0	0	" 2
" 37	39.4	13.1	" 3

【 0 0 5 8 】

【 発 明 の 効 果 】

以上説明してきたように、本発明の排ガス浄化方法においては、担体上に触媒活性成分を含む無機物をコートした触媒を排気流入側に配置し、担体上にH C吸着に有効なゼオライトから成る吸着層がコートされた吸着触媒を排気流出側に配置することにより、吸着層からH Cが脱離し始める温度においても、脱離したH Cが良好に浄化される。

10

20

30

40

50

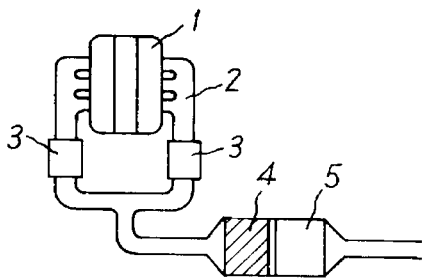
## 【図面の簡単な説明】

【図1】試験例に用いた排ガス浄化装置の系統図である。

## 【符号の説明】

- 1 エンジン
- 2 エキゾ - ストマニホールド
- 3 プリ三元触媒
- 4 触媒 A
- 5 吸着触媒 B

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>29/22</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	29/22	A
<b>B 0 1 D</b>	<b>53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/36	1 0 4 B
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/36	1 0 2 B
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/10	Z A B A
			F 0 1 N	3/28	3 0 1 B
			F 0 1 N	3/28	3 0 1 J

- (56) 参考文献 特開平 0 5 - 0 5 9 9 4 2 ( J P , A )  
 特開平 0 2 - 0 8 6 9 1 0 ( J P , A )  
 特開平 0 3 - 2 0 2 1 5 4 ( J P , A )  
 特開平 0 2 - 0 5 6 2 4 7 ( J P , A )  
 特開平 0 5 - 0 3 1 3 5 9 ( J P , A )  
 特開平 0 5 - 1 8 4 9 2 4 ( J P , A )

## (58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B01J 21/00-38/74  
 B01D 53/36-53/36,104@Z