

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4144898号
(P4144898)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/63 (2006.01)
B O 1 J 23/66 (2006.01)
B O 1 J 23/89 (2006.01)
B O 1 J 32/00 (2006.01)
B O 1 D 39/14 (2006.01)

B O 1 J 23/56 3 O 1 A
 B O 1 J 23/66 A
 B O 1 J 23/89 A
 B O 1 J 32/00
 B O 1 D 39/14 B

請求項の数 7 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-539905 (P2007-539905)
 (86) (22) 出願日 平成18年10月5日(2006.10.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/319983
 (87) 国際公開番号 W02007/043442
 (87) 国際公開日 平成19年4月19日(2007.4.19)
 審査請求日 平成19年12月20日(2007.12.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-294122 (P2005-294122)
 (32) 優先日 平成17年10月6日(2005.10.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006183
 三井金属鉱業株式会社
 東京都品川区大崎1丁目11番1号
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之
 (74) 代理人 100128532
 弁理士 村中 克年
 (72) 発明者 阿部 晃
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属
 鉱業株式会社 触媒事業部内
 (72) 発明者 阿武 裕一
 埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属
 鉱業株式会社 総合研究所内

審査官 牟田 博一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パティキュレート燃焼触媒、パティキュレートフィルター及び排ガス浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セリウム酸化物の量が5～50質量%であるセリウム-ジルコニウム複合酸化物からなる担体と、該担体に担持されたA g及びR uの少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒とで構成されていることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒。

【請求項2】

N d、L a、F e、Y、P r、B a、C a、M g、S n及びS rの少なくとも一種の金属の酸化物の量が1～35質量%であり、セリウム酸化物の量が5～50質量%であるセリウム-ジルコニウム系複合酸化物からなる担体と、該担体に担持されたA g及びR uの少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒とで構成されていることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒。

【請求項3】

A g及びR uの少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒の量が、金属換算で担体の質量を基準として0.5～30質量%である請求項1又は2記載のパティキュレート燃焼触媒。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれか一項に記載のパティキュレート燃焼触媒に、P t、P d及びR hの少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第二触媒を、金属換算で担体の質量を基準として0.01～2質量%の量で追加担持していることを特徴とするパティキュレート燃焼触媒。

【請求項 5】

担体の表面にバインダー成分として SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 又は Al_2O_3 が付与されている請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のパティキュレート燃焼触媒。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載のパティキュレート燃焼触媒がコーティングされていることを特徴とするパティキュレートフィルター。

【請求項 7】

請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載のパティキュレート燃焼触媒がコーティングされたパティキュレートフィルターを備えていることを特徴とする排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明はパティキュレート燃焼触媒、パティキュレートフィルター及び排ガス浄化装置に関し、より詳しくはディーゼル内燃機関から排出されるパティキュレートを酸化除去し得るパティキュレート燃焼触媒、該パティキュレート燃焼触媒がコーティングされているパティキュレートフィルター、及び該パティキュレート燃焼触媒がコーティングされたパティキュレートフィルターを備えている排ガス浄化装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンから排出される排気ガスは窒素酸化物 (NO_x) やパティキュレート (粒子状物質) を含んでおり、これらの物質がそのまま大気中に放出されると大気汚染の主要原因になる。それで、これらの物質の大幅な規制が求められている。パティキュレートを取り除くための有効な手段として、 SOF (Soluble Organic Fraction) (可溶性有機成分) を燃焼させるためのフロースルー型酸化触媒やススを捕集するためのディーゼル・パティキュレート・フィルター (DPF) を用いたディーゼル排ガス装置トラップシステムがある。しかし、この DPF では捕集したパティキュレートを連続的に酸化除去して DPF を再生する必要がある。

20

【0003】

これまでに提案されてきた連続再生システムとしては、担体、例えば、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化セリウム等の無機酸化物からなる担体に Pt などの高価な貴金属を担持させた触媒 (例えば、特許文献 1、2 及び 3 参照) を用いるシステムや、 NO_2 による連続再生方法 (例えば、特許文献 4 参照) 等がある。この連続再生方法では DPF の前段に NO を酸化して NO_2 とするための Pt 等の酸化触媒を取り付ける必要があり、コストがかかる。また、この NO_2 による反応では NO_x と C との比率も問題とされ、使用条件に制約が多い。

30

【0004】

【特許文献 1】特開平 10 - 047035 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 334443 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 058013 号公報

【特許文献 4】特許第 3012249 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、高価な貴金属を使用することなしで低温でススを酸化除去することができ、酸素のみでも酸化反応が進むので排ガス中の NO_x 濃度に関わらず低温でススを酸化除去することができ、更には、少量の貴金属を添加することで、ススの燃焼性能を維持しながら SOF を効果的に酸化除去する機能を増大させることができるパティキュレート燃焼触媒、該パティキュレート燃焼触媒がコーティングされているパティキュレートフィルター、及び該パティキュレート燃焼触媒がコーティングされたパティキュレートフィルターを備えている排ガス浄化装置を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、パティキュレート燃焼触媒の担体として特定組成のセリウム - ジルコニウム複合酸化物又は特定組成のセリウム - ジルコニウム系複合酸化物を用い、触媒として A g 及び R u 少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒を用いることにより、更には P t、P d 及び R h の少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第二触媒を追加して用いることにより上記の目的が達成されることを見出し、本発明を完成した。

【0007】

即ち、本発明のパティキュレート燃焼触媒は、セリウム酸化物の量が 5 ~ 50 質量%であるセリウム - ジルコニウム複合酸化物からなる担体と、該担体に担持された A g 及び R u の少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒とで構成されていることを特徴とする。

10

【0008】

また、本発明のパティキュレート燃焼触媒は、N d、L a、F e、Y、P r、B a、C a、M g、S n 及び S r の少なくとも一種の金属酸化物の量が 1 ~ 35 質量%であり、セリウム酸化物の量が 5 ~ 50 質量%であるセリウム - ジルコニウム系複合酸化物からなる担体と、該担体に担持された A g 及び R u の少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒とで構成されていることを特徴とする。

【0009】

20

また、本発明のパティキュレート燃焼触媒は、P t、P d 及び R h の少なくとも一種の金属又は該金属の酸化物からなる第二触媒を、金属換算で担体の質量を基準として 0.01 ~ 2 質量%の量で追加担持していることを特徴とする。

【0010】

更に、本発明のパティキュレートフィルターは、上記のパティキュレート燃焼触媒がコーティングされていることを特徴とし、また、本発明の排ガス浄化装置は、上記のパティキュレート燃焼触媒がコーティングされたパティキュレートフィルターを備えていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

30

本発明のパティキュレート燃焼触媒を用いることにより、高価な貴金属を使用することなしで低温でススを酸化除去することができ、酸素のみでも酸化反応が進むので排ガス中の NO_x 濃度に関わらず低温でススを酸化除去することができ、触媒システムが高温に長時間曝されても劣化を小さく抑えることができる。また、少量の貴金属を添加することで、ススの燃焼性能を維持しながら、S O F を効果的に酸化除去する機能を増大させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明においては、パティキュレート燃焼触媒の担体として特定組成のセリウム - ジルコニウム複合酸化物を用いるが、この複合酸化物中のセリウム酸化物の量が 5 ~ 50 質量%であることが必須である。セリウム酸化物の量が 50 質量%を超える場合には、高温時に、例えば 700 以上の温度で担体の比表面積の低下が大きく、最終的に触媒の熱劣化を引き起こす。更に、セリウム酸化物の量が 50 質量%を超える場合には、活性種の性能が充分には発揮されない。また、セリウム酸化物の量が 5 質量%未満の場合には、耐熱性が乏しく最終的に触媒の熱劣化をまねく傾向がある。

40

【0013】

本発明においては、担体が N d、L a、F e、Y、P r、B a、C a、M g、S n 及び S r の少なくとも一種の金属の酸化物を含むセリウム - ジルコニウム系複合酸化物からなることが好ましい。これらの金属の酸化物を含むことにより、セリウム - ジルコニウム系複合酸化物からなる担体の熱安定性の向上が達成され、低温での酸化特性の向上が達成

50

される。これらの効果が達成されるためには、Nd、La、Fe、Y、Pr、Ba、Ca、Mg、Sn及びSrの少なくとも一種類の金属の酸化物の量が1質量%以上であることが必須である。しかし、これらの金属酸化物の量が35質量%を超えると、それに応じてセリウム酸化物及びジルコニウム酸化物の相対量が低下し、セリウム-ジルコニウム複合酸化物からなる担体の特性が低下する傾向がある。従って、Nd、La、Fe、Y、Pr、Ba、Ca、Mg、Sn及びSrの少なくとも一種類の金属の酸化物の量（二種以上の金属の酸化物を用いる場合にはその合計量）が1～35質量%であり、セリウム酸化物の量が5～50質量%であるセリウム-ジルコニウム系複合酸化物からなる担体を用いることが好ましい。

【0014】

本発明においては、第一触媒成分としてAg及びRuの少なくとも一種類の金属又は該金属の酸化物を担体に担持させることが必須である。第一触媒成分を担体に担持させる方法として従来技術で周知の含浸法やゾルゲル法を採用することができる。本発明で用いるAg及びRuはPt、Pd等と比べて安価であるだけでなく、本発明で用いる特定の担体との組合せで用いる場合に、PtやPd成分を用いる場合よりもAg及びRu成分を用いる場合に一層優れた効果が達成される。本発明においては、Ag及びRuの少なくとも一種類の金属又は該金属の酸化物からなる第一触媒を金属換算で担体の質量を基準として0.5～30質量%（即ち、担体100質量部に対して0.5～30質量部）の量で用いることが好ましい。0.5質量%よりも少ない場合には、触媒として効果が充分には発揮できず、また、30質量%を超える場合には、本発明で用いる特定の触媒と特定の担体との組合せによる相乗効果が充分には発揮できない。また、触媒の量が多い場合には金属のシタリングが起りやすく、その触媒としての効果が期待できない。

【0015】

更に、本発明においては、パティキュレートに含まれるSOFの酸化除去機能の増大のために、Pt、Pd及びRhの少なくとも一種類の金属又は該金属の酸化物からなる第二触媒を、金属換算で担体の質量を基準として0.01～2質量%の量で追加担持させることが好ましい。2質量%よりも多い場合には、Pt、Pd及びRhは高価な金属であるので、触媒が高価になるばかりでなく、Ag及びRuによる触媒効果が充分には発揮できなくなる。また、0.01質量%よりも少ない場合には、触媒として効果が充分には発揮できなくなる。

【0016】

基材上に本発明のパティキュレート燃焼触媒を保持させて本発明のパティキュレートフィルターを製造することを考慮すると、担体の表面にバインダー成分としてSiO₂、TiO₂、ZrO₂又はAl₂O₃などを付与することが好ましい。担体の表面にバインダー成分を付与することにより基材と担体との密着性が向上して触媒の耐久性が向上し、耐熱性が向上する。

【0017】

本発明のパティキュレートフィルターはパティキュレートフィルターとして公知のいかなる形状であっても良いが、三次元立体構造を有するものが好ましい。三次元立体構造を有するフィルターの具体例として、ウォールスルー型、フロースルーハニカム型、ワイヤメッシュ型、セラミックファイバー型、金属多孔体型、粒子充填型、フォーム型等を挙げることができる。また、基材の材質としてコージエライト、SiCなどのセラミックやFe-Cr-Al合金やステンレス合金などを挙げることができる。

本発明の排ガス浄化装置は上記の本発明のパティキュレートフィルターを組み込んだものであり、当業者には容易に理解できるものである。

【0018】

次に、本発明のパティキュレートフィルターの製造法について説明する。

担体としてのセリウム-ジルコニウム複合酸化物をSiO₂、アルミナゾルなどのバインダー成分及び水と共に混合したあと、ボールミルなどの粉碎装置で細かく粉碎する。このようにして得られたスラリーをワイヤメッシュフィルターなどの基材フィルターにコ

10

20

30

40

50

ートする。一般的には、これを500 から700 くらいの温度で焼成する。形成されたウオッシュコート層に、触媒成分としてルテニウム又は銀の硝酸塩などを含浸させ、その後、乾燥及び焼成を行う。触媒の総コート量としては、ウォールフロータイプのDPFの場合には10～100 g/L、ワイヤメッシュの場合には50～150 g/Lくらいが好ましい。触媒の総コート量が少なすぎると十分な性能を得ることができない。また、多すぎると排ガスに対する背圧が高くなってしまう。

【実施例】

【0019】

以下に、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例及び比較例において、複合酸化物を構成する各酸化物の後の括弧内の数値は複合酸化物を構成する各酸化物の質量%を示すものである。

【0020】

実施例1

濃度4質量%の硝酸ルテニウム硝酸溶液1.25 gに水30 gを加え、更に $\text{CeO}_2(21) + \text{ZrO}_2(72) + \text{La}_2\text{O}_3(2) + \text{Nd}_2\text{O}_3(5)$ からなる複合酸化物の粉末5.0 gを投入し、30分間攪拌した。得られたスラリーを120 で3時間乾燥した後、最終的に空气中500 で1時間焼成した。得られたパティキュレート燃焼触媒のRu担持量は担体の質量基準で1質量%であった。

【0021】

実施例2

硝酸銀0.080 gに水30 gを加え、攪拌して硝酸銀水溶液とした。得られた水溶液に $\text{CeO}_2(21) + \text{ZrO}_2(72) + \text{La}_2\text{O}_3(2) + \text{Nd}_2\text{O}_3(5)$ からなる複合酸化物の粉末5.0 gを投入し、30分間攪拌した。得られたスラリーを120 で3時間乾燥した後、最終的に空气中500 で1時間焼成した。得られたパティキュレート燃焼触媒のAg担持量は担体の質量基準で1質量%であった。

【0022】

実施例3

硝酸銀0.417 gに水30 gを加え、攪拌して硝酸銀水溶液とした。得られた水溶液に $\text{CeO}_2(30) + \text{ZrO}_2(70)$ からなる複合酸化物の粉末5.0 gを投入し、30分間攪拌した。得られたスラリーを120 で3時間乾燥した後、最終的に空气中500 で1時間焼成した。得られたパティキュレート燃焼触媒のAg担持量は担体の質量基準で5質量%であった。

【0023】

実施例4

$\text{CeO}_2(30) + \text{ZrO}_2(70)$ からなる複合酸化物の代わりに $\text{CeO}_2(30) + \text{ZrO}_2(62) + \text{SnO}_2(8)$ からなる複合酸化物を用いた以外は実施例3と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒のAg担持量は担体の質量基準で5質量%であった。

【0024】

実施例5

$\text{CeO}_2(30) + \text{ZrO}_2(70)$ からなる複合酸化物の代わりに $\text{CeO}_2(30) + \text{ZrO}_2(65) + \text{BaO}(5)$ からなる複合酸化物を用いた以外は実施例3と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒のAg担持量は担体の質量基準で5質量%であった。

【0025】

実施例6

$\text{CeO}_2(30) + \text{ZrO}_2(70)$ からなる複合酸化物の代わりに $\text{CeO}_2(33) + \text{ZrO}_2(65) + \text{SrO}(2)$ からなる複合酸化物を用いた以外は実施例3と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒のAg担持量は担体の質量基準で5質量%であった。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

実施例 7

CeO_2 (3 0) + ZrO_2 (7 0) からなる複合酸化物の代わりに CeO_2 (4 7) + ZrO_2 (4 7) + La_2O_3 (2) + Nd_2O_3 (4) からなる複合酸化物を用いた以外は実施例 3 と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒の A g 担持量は担体の質量基準で 5 質量 % であった。

【 0 0 2 7 】

実施例 8

濃度 4 質量 % の硝酸ルテニウム硝酸溶液 6 . 6 3 g に水 3 0 g を加え、更に CeO_2 (4 7) + ZrO_2 (4 7) + La_2O_3 (2) + Nd_2O_3 (4) からなる複合酸化物の粉末 5 . 0 g を投入し、3 0 分間攪拌した。得られたスラリーを 1 2 0 で 3 時間乾燥した後、最終的に空气中 5 0 0 で 1 時間焼成した。得られたパティキュレート燃焼触媒の R u 担持量は担体の質量基準で 5 質量 % であった。

【 0 0 2 8 】

実施例 9

CeO_2 (3 0) + ZrO_2 (7 0) からなる複合酸化物の代わりに CeO_2 (2 0) + ZrO_2 (7 2) + Y_2O_3 (2) + Pr_6O_{11} (6) からなる複合酸化物を用いた以外は実施例 3 と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒の A g 担持量は担体の質量基準で 5 質量 % であった。

【 0 0 2 9 】

実施例 1 0

CeO_2 (3 0) + ZrO_2 (7 0) からなる複合酸化物の代わりに CeO_2 (8) + ZrO_2 (6 2) + La_2O_3 (2) + Nd_2O_3 (2 8) からなる複合酸化物を用いた以外は実施例 3 と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒の A g 担持量は担体の質量基準で 5 質量 % であった。

【 0 0 3 0 】

実施例 1 1

CeO_2 (3 0) + ZrO_2 (7 0) からなる複合酸化物の代わりに CeO_2 (2 1) + ZrO_2 (7 2) + La_2O_3 (2) + Fe_2O_3 (5) からなる複合酸化物を用いた以外は実施例 3 と同様に調製した。得られたパティキュレート燃焼触媒の A g 担持量は担体の質量基準で 5 質量 % であった。

【 0 0 3 1 】

比較例 1

硝酸ルテニウム硝酸溶液の代わりにジニトロジアンミン P t 硝酸溶液を用い、 CeO_2 (2 1) + ZrO_2 (7 2) + La_2O_3 (2) + Nd_2O_3 (5) からなる複合酸化物の粉末の代わりに酸化ジルコニウム粉末を用いた以外は実施例 1 と同様に処理して、P t 担持量が担体の質量基準で 1 質量 % であるパティキュレート燃焼触媒を調製した。

【 0 0 3 2 】

比較例 2

ジニトロジアンミン P t 硝酸溶液の代わりに硝酸銀を用いた以外は比較例 1 と同様に処理して、A g 担持量が担体の質量基準で 1 質量 % であるパティキュレート燃焼触媒を調製した。

【 0 0 3 3 】

比較例 3

ジニトロジアンミン P t 硝酸溶液の代わりに硝酸ルテニウム硝酸溶液を用い、酸化ジルコニウム粉末の代わりに酸化セリウム粉末を用いた以外は比較例 1 と同様に処理して、R u 担持量が担体の質量基準で 1 質量 % であるパティキュレート燃焼触媒を調製した。

【 0 0 3 4 】

比較例 4

ジニトロジアンミン P t 硝酸溶液の代わりに硝酸銀を用い、酸化ジルコニウム粉末の代

10

20

30

40

50

わりに CeO_2 (5 8) + ZrO_2 (4 2) からなる複合酸化物を用いた以外は比較例 1 と同様に処理して、A g 担持量が担体の質量基準で 5 質量 % であるパティキュレート燃焼触媒を調製した。

【 0 0 3 5 】

比較例 5

CeO_2 (5 8) + ZrO_2 (4 2) からなる複合酸化物の代わりに CeO_2 (7 5) + ZrO_2 (1 8) + La_2O_3 (2) + Nd_2O_3 (5) からなる複合酸化物を用いた以外は比較例 4 と同様に処理して、A g 担持量が担体の質量基準で 5 質量 % であるパティキュレート燃焼触媒を調製した。

【 0 0 3 6 】

10

比較例 6

硝酸ルテニウム硝酸溶液の代わりにジニトロジアンミン P t 硝酸溶液を用いた以外は実施例 1 と同様に処理して、P t 担持量が担体の質量基準で 1 質量 % であるパティキュレート燃焼触媒を調製した。

【 0 0 3 7 】

粉末触媒の模擬排ガスによる評価

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 6 で得た各々のパティキュレート燃焼触媒粉末について下記の方法で燃焼開始温度を測定した。

【 0 0 3 8 】

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 6 で得た各々のパティキュレート燃焼触媒粉末の何れか 1 種 5 0 m g とカーボン 5 m g (デグサ社製、Printex - V、トナーカーボン) とをメノウ乳鉢で 1 5 秒間混合し、この混合物を石英反応管の中央部に石英ウールを使って固定した。下記組成の流通ガスを下記の流量で流しながら電気炉によってその石英反応管の温度を下記の昇温速度で昇温させながら出口側での CO 及び CO_2 の濃度を赤外線型分析計で測定した。この CO_2 の濃度が 1 0 0 p p m になった時の触媒入り口側の温度 (電気炉制御温度) を燃焼開始温度とした。

20

ガス組成 : O_2 : 1 0 %、 H_2O : 1 0 %、 N_2 : 残余

流量 : 4 0 0 0 c c / m i n

昇温速度 : 1 0 / m i n

【 0 0 3 9 】

30

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 6 で得た各々のパティキュレート燃焼触媒粉末について測定された燃焼開始温度をそれらの触媒の触媒活性種、触媒担持量 (担体の質量を基準とした質量 %) 及び担体組成と共に第 1 表に示す。

【 0 0 4 0 】

【表 1】

第 1 表

	触 媒 活性種	担持量 質量%	担 体 組 成 () 内の数値は担体中の質量%を示す	燃焼開始 温度(°C)
実施例 1	Ru	1	CeO ₂ (21)+ZrO ₂ (72)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (5)	281
実施例 2	Ag	1	CeO ₂ (21)+ZrO ₂ (72)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (5)	261
実施例 3	Ag	5	CeO ₂ (30)+ZrO ₂ (70)	237
実施例 4	Ag	5	CeO ₂ (30)+ZrO ₂ (62)+SnO ₂ (8)	246
実施例 5	Ag	5	CeO ₂ (30)+ZrO ₂ (65)+BaO(5)	257
実施例 6	Ag	5	CeO ₂ (33)+ZrO ₂ (65)+SrO(2)	260
実施例 7	Ag	5	CeO ₂ (47)+ZrO ₂ (47)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (4)	232
実施例 8	Ru	5	CeO ₂ (47)+ZrO ₂ (47)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (4)	263
実施例 9	Ag	5	CeO ₂ (20)+ZrO ₂ (72)+Y ₂ O ₃ (2)+Pr ₆ O ₁₁ (6)	231
実施例 10	Ag	5	CeO ₂ (8)+ZrO ₂ (62)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (28)	256
実施例 11	Ag	5	CeO ₂ (21)+ZrO ₂ (72)+La ₂ O ₃ (2)+Fe ₂ O ₃ (5)	243
比較例 1	Pt	1	ZrO ₂	432
比較例 2	Ag	1	ZrO ₂	403
比較例 3	Ru	1	CeO ₂	349
比較例 4	Ag	5	CeO ₂ (58)+ZrO ₂ (42)	356
比較例 5	Ag	5	CeO ₂ (75)+ZrO ₂ (18)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (5)	340
比較例 6	Pt	1	CeO ₂ (21)+ZrO ₂ (72)+La ₂ O ₃ (2)+Nd ₂ O ₃ (5)	351

【 0 0 4 1 】

実施例 1 2

CeO₂(47)+ZrO₂(47)+La₂O₃(2)+Nd₂O₃(4) からなる複合酸化物 20 g に水 30 g を加え、更にバインダー成分として SiO₂ゾルを SiO₂換算で 5

10

20

30

40

50

g となるように加え、2 時間混合してウオッシュコートスラリーを得た。このスラリーを用いて直径 20 mm × 長さ 20 mm、線径 0.25 mm のワイヤメッシュフィルターにコートし、120 で 3 時間乾燥させた後、空气中 500 で 1 時間焼成した。これによりバインダー成分を含む複合酸化物担体層がフィルター上に、フィルターの容積 1 L 当たり担体 100 g の量で形成された。この複合酸化物がコートされたフィルターに所定濃度の硝酸銀水溶液を含浸させ、これを 120 で 3 時間乾燥した後、最終的に空气中 500 で 1 時間焼成した。得られたパティキュレートフィルターの A g 担持量はフィルターの容積 1 L 当たり 5 g、担体の質量を基準にして 5 質量%であった。

【0042】

触媒付きパティキュレートフィルターの模擬排ガスによる評価

10

実施例 12 で得た触媒付きパティキュレートフィルターについて下記の方法で燃焼開始温度を測定した。

【0043】

カーボン 20 mg (デグサ社製、Printex-V、トナーカーボン) をエチルアルコール中に分散させた分散液を実施例 12 で得た触媒付きパティキュレートフィルター (直径 20 mm × 長さ 20 mm) の上方から所定量滴下し、その後 100 で 10 分間乾燥させた。このようにして触媒付きパティキュレートフィルター 1 個当たり 20 mg のカーボンを付着させた。これを石英反応管の中央部に固定した。下記組成の流通ガスを下記の流量で流しながら電気炉によってその石英反応管の温度を下記の昇温速度で昇温させながら出口側での CO 及び CO₂ の濃度を赤外線型分析計で測定した。この CO₂ の濃度が 400 ppm になった時の触媒入り口側の温度 (電気炉制御温度) を燃焼開始温度とした。燃焼開始温度は 396 であった。

20

ガス組成: O₂: 10%、H₂O: 10%、N₂: 残余

流量: 4000 cc/min

昇温速度: 10 /min

【0044】

実施例 13

CeO₂ (30) + ZrO₂ (70) からなる複合酸化物 20 g に水 30 g を加え、更にバインダー成分として酢酸 ZrO₂ ゼルを ZrO₂ 換算で 5 g となるように加え、2 時間混合してウオッシュコートスラリーを得た。このスラリーを用いて直径 25.4 mm × 長さ 60 mm のコージェライト製ウオールフロー型のパティキュレートフィルター (DPF) 上に酸化物をコートした。これを 120 で 3 時間乾燥した後、最終的に空气中 500 で 1 時間焼成した。これによりバインダー成分を含む複合酸化物担体層がフィルター上に、フィルターの容積 1 L 当たり担体 50 g の量で形成された。この複合酸化物がコートされたフィルターに所定濃度の硝酸銀水溶液を含浸させ、これを 120 で 3 時間乾燥した後、最終的に空气中 500 で 1 時間焼成した。最終的に形成された触媒中の A g の担持量は担体の質量を基準にして 5 質量%であった。

30

【0045】

実施例 14

所定濃度の硝酸銀水溶液とジニトロジアンミン Pt 硝酸溶液との混合溶液を使用した以外は実施例 13 と同様にして、複合酸化物がコートされたコージェライト製 DPF 上に触媒成分をコートした。最終的に形成された触媒中の A g の担持量は担体の質量を基準にして 5 質量%であり、Pt の担持量は担体の質量を基準にして 0.1 質量%であった。

40

【0046】

実施例 15

所定濃度の硝酸銀水溶液と硝酸パラジウム水溶液との混合溶液を使用した以外は実施例 13 と同様にして、複合酸化物がコートされたコージェライト製 DPF 上に触媒成分をコートした。最終的に形成された触媒中の A g の担持量は担体の質量を基準にして 5 質量%であり、Pd の担持量は担体の質量を基準にして 1 質量%であった。

【0047】

50

実施例 1 6

複合酸化物として CeO_2 (2 0) + ZrO_2 (7 0) + CaO (1 0) を使用した以外は 実施例 1 5 と同様に、複合酸化物がコートされたコーゼライト製 D P F 上に触媒成分をコートした。最終的に形成された触媒中の A g の担持量は担体の質量を基準にして 5 質量 % であり、P d 担持量は担体の質量を基準にして 0 . 1 質量 % であった。

【 0 0 4 8 】

実施例 1 7

複合酸化物として CeO_2 (2 0) + ZrO_2 (7 0) + CaO (1 0) を使用した以外は 実施例 1 5 と同様に、複合酸化物がコートされたコーゼライト製 D P F 上に触媒成分をコートした。最終的に形成された触媒中の A g の担持量は担体の質量を基準にして 5 質量 % であり、P d 担持量は担体の質量を基準にして 0 . 1 質量 % であった。

10

【 0 0 4 9 】

触媒付き D P F の模擬排ガスによるスス燃焼評価

実施例 1 3 ~ 1 7 で得た各々の触媒付き D P F について下記の方法でススの燃焼開始温度を測定した。

【 0 0 5 0 】

カーボン (デグサ社製、Printex - V、トナーカーボン) をエチルアルコール中に分散させた分散液を 実施例 1 3 ~ 1 7 で得た各々の触媒付き D P F (直径 2 5 . 4 m m × 長さ 6 0 m m) の上方から所定量滴下し、その後 1 0 0 ° で 3 0 分間乾燥させた。このようにして、触媒付き D P F 1 個当たり 1 5 0 m g のカーボンを付着させた。これを模擬排ガス反応管の中央部に固定した。下記組成の流通ガスを下記の流量で流しながら電気炉によってその石英反応管の温度を下記の昇温速度で 6 0 0 °C まで昇温させ、出口側での C O 及び C O₂ の濃度を赤外線型分析計で測定した。この C O₂ の濃度が 3 0 p p m になった時の触媒入り口側の温度 (電気炉制御温度) を燃焼開始温度とした。

20

ガス組成 : N O : 2 0 0 p p m、O₂ : 1 0 %、H₂O : 1 0 %、N₂ : 残余

流量 : 2 5 L / m i n

昇温速度 : 2 0 °C / m i n

【 0 0 5 1 】

触媒付き D P F の模擬排ガスによる軽油燃焼性評価

実施例 1 3 ~ 1 7 で得た各々の触媒付き D P F について下記の方法で軽油の浄化特性温度を測定し、軽油に対する浄化特性 (5 0 % に到達する温度) を比較した。

30

【 0 0 5 2 】

実施例 1 3 ~ 1 7 で得た各々の触媒付きパティキュレートフィルターを模擬排ガス反応管の中央部に固定した。下記組成の流通ガスを下記の流量で流しながら電気炉によってその石英反応管の温度を下記の昇温速度で 4 5 0 °C まで昇温させ、出口側での炭化水素の濃度を水素炎型検出器により T H C (全炭化水素量) を分析計で測定した。この T H C の浄化率が 5 0 % に達したときの温度 (T 5 0) を比較した。

ガス組成 : N O : 2 0 0 p p m、O₂ : 1 0 %、C O : 3 0 0 p p m、

水素 : 1 0 0 p p m、H₂O : 1 0 %、N₂ : 残余

軽油 : 質量比 N O_x 質量の 2 . 5 倍

流量 : 2 5 L / m i n

昇温速度 : 2 0 °C / m i n

40

【 0 0 5 3 】

実施例 1 3 ~ 1 7 で得た各々の触媒付きパティキュレートフィルターについて測定された燃焼開始温度及び炭化水素 5 0 % 浄化温度を、それらの触媒の触媒活性種、触媒担持量 (担体の質量を基準とした質量 %) 及び担体組成と共に第 2 表に示す。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

第 2 表

	触 媒 活性種	担持量 質量%	担 体 組 成 () 内の数値は担体中の 質量%を示す	燃焼開始 温度(°C)	HC-T50 温度(°C)
<u>実施例13</u>	Ag	5	CeO ₂ (30)+ZrO ₂ (70)	387	343
<u>実施例14</u>	Ag/Pt	5/0.1	CeO ₂ (30)+ZrO ₂ (70)	383	302
<u>実施例15</u>	Ag/Pd	5/1	CeO ₂ (30)+ZrO ₂ (70)	388	248
<u>実施例16</u>	Ag/Pd	5/0.1	CeO ₂ (20)+ZrO ₂ (70)+CaO(10)	383	318
<u>実施例17</u>	Ag/Pd	5/0.1	CeO ₂ (20)+ZrO ₂ (70)+MgO(10)	385	322

10

20

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 D 39/20 (2006.01)		B 0 1 D 39/20	D
B 0 1 D 53/94 (2006.01)		B 0 1 D 53/36	1 0 4 B
F 0 1 N 3/02 (2006.01)		F 0 1 N 3/02	3 2 1 A

(56)参考文献 特開平 1 0 - 1 5 1 2 4 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 1 5 9 8 6 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 7 5 5 8 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 3 3 4 4 4 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 9 1 7 7 9 (J P , A)
 特表 2 0 0 6 - 5 1 3 8 5 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 6 8 0 2 2 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 21/00~38/74
 B01D 39/14、20
 B01D 53/86、94
 F01N 3/02