(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4012320号
(P4012320)
(45)発行日　平成19年11月21日(2007.11.21)　(24)登録日　平成19年9月14日(2007.9.14)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 23/58	(2006.01)	B01J	23/58	ZABA
B01D 53/94	(2006.01)	B01D	53/36	102B
B01J 21/16	(2006.01)	B01D	53/36	102H
		B01J	21/16	A

請求項の数 4　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平10-293852
(22)出願日　平成10年10月15日(1998.10.15)
(65)公開番号　特開2000-117106(P2000-117106A)
(43)公開日　平成12年4月25日(2000.4.25)
審査請求日　平成13年2月19日(2001.2.19)
審判番号　不服2004-18897(P2004-18897/J1)
審判請求日　平成16年9月13日(2004.9.13)

(73)特許権者　593024380
株式会社アイシーティー
大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
(73)特許権者　395016659
インターナショナル　キャタリスト　テクノロジー　インコーポレイテッド
ＩＮＴＥＲＮＡＴＩＯＮＡＬ　ＣＡＴＡＬＹＳＴ　ＴＥＣＨＮＯＬＯＧＹ，ＩＮＣ．
アメリカ合衆国，ミシガン州　４８３２６，オーバーン　ヒルズ，コマーシャル　ドライブ　２３４７
(74)代理人　100072349
弁理士　八田　幹雄
(74)代理人　100110995
弁理士　奈良　泰男
最終頁に続く

(54)【発明の名称】希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、ｂ）パラジウムを一部または全体に担持したセリウムとジルコニウムとの混合物または複合酸化物であるセリウム含有酸化物と、ｃ）アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを含有する［ただし、該ｃ）アルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属が、該ａ）白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物および該ｂ）パラジウムを一部または全体に担持したセリウム含有酸化物との混合物の全体に担持または混合されてなる］ことを特徴とする希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒。
【請求項２】
前記構成成分ａ），ｂ），ｃ）が、耐火性三次元構造体に被覆されている請求項１に記載の触媒。
【請求項３】
ａ）白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、ｂ）パラジウムを一部または全体に担持したセリウムとジルコニウムとの混合物または複合酸化物であるセリウム含有酸化物と、ｃ）アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを粉砕、混合したものを、１）三次元構造体に成形するか、２）または耐火性三次元構造体に被覆することを特徴とする請求項１記載の希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。
【請求項４】
ａ）白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、ｂ）パラジウムを一部また

は全体に担持したセリウムとジルコニウムとの混合物または複合酸化物であるセリウム含有酸化物を粉砕、混合したものを、１）三次元構造体に成形するか、２）または耐火性三次元構造体に被覆した後に、ｃ）アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物の塩を得られた被覆物に担持することを特徴とする請求項１記載の希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主に自動車の駆動機関として利用される希薄燃焼式ガソリンエンジンの排気ガスの浄化用触媒およびその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、自動車等の駆動機関において、燃費向上のために希薄燃焼式ガソリンエンジンの導入が検討されている。この場合、燃費向上のため定速運転時は燃料に対して空気導入量が過剰な状態で運転される。従来のガソリンエンジンでは、空燃比（燃料と空気の重量比：以下、A/Fという）が１４．６前後で運転される。この比率を理論空燃比といい、燃料中の酸素と被酸化物とは化学量論的に等量関係にあるため、完全な燃焼を行った場合には、未燃物と酸素が排気ガス中に残留しない。

【０００３】

従来、エンジン排気ガス浄化用に各種の触媒が検討されてきた。このうち、理論空燃比付近で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を同時に除去するいわゆる三元触媒は、過剰の酸化雰囲気での窒素酸化物浄化能について考慮されていない。このため、定速走行時に酸素過剰雰囲気となる希薄燃焼式ガソリンエンジンにおいては、窒素酸化物の浄化が困難である。

【０００４】

また、内燃機関のうち、ディーゼルエンジン、ボイラーにおいて、窒素酸化物を除去する場合、アンモニア、水素または一酸化炭素等の還元剤を用いる方法が一般的である。しかし、この方法においては、未反応の還元剤の回収、処理のため特別な装置が必要になるという問題がある。

【０００５】

最近、窒素酸化物の除去方法として、銅イオンを含有する結晶性アルミノ珪酸塩からなるＮＯｘ分解触媒を用いる方法が提案されている（特開昭６０－１２５２５０号公報、米国特許４，２９７，３２８号明細書）が、これは単に一酸化窒素（ＮＯ）が窒素（N_2）と酸素（O_2）とに分解可能であることが示されているにすぎず、実際の排気ガス条件下で有効に窒素酸化物を除去することは困難である。

【０００６】

また、特開昭６３－１００９１９号公報には、炭化水素の存在下に酸化雰囲気下で銅含有触媒を用いて排気ガスを処理するとＮＯｘと炭化水素との反応が優先的に促進され、ＮＯxが効率よく除去できることが記載されている。この方法において使用される炭化水素は排気ガス中に含まれている炭化水素でも、あるいは外部から必要に応じて添加する炭化水素でもよいとされ、その具体的態様として、排気ガスを先ず銅含有触媒に接触させてＮＯｘを除去し、次いで酸化触媒に接触させて炭化水素、一酸化炭素などを除去する方法も開示されている。しかし、この方法は、窒素酸化物を除去しうる温度が高く、低温時にはその効果が少ないものである。

【０００７】

さらに、上記触媒は耐熱性に劣り、高温の排気ガスに曝されるとＮＯｘ分解性能が低下するため、この対策として上記触媒を並列に配置し、排気ガスが高温になった時、酸化触媒あるいは三元触媒側へバイパスさせる方法が開示されている（特開平１－１７１６２５号公報）。

【０００８】

国際公開　ＷＯ　９４／２５１４３号公報には、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属とリチウム、ナトリウム、カルシウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物からなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物からなる触媒を用い、還元物質を間欠的に導入して排気ガス中の窒素酸化物を除去する方法が開示されている。この方法は、触媒活性成分を耐火性無機酸化物上に局在せずに均一に混合した状態を開示するだけである。

【０００９】

特開平８－１１７６００号公報には、アルミナ坦体と、触媒貴金属が坦持されたセリアからなる貴金属坦持坦体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素などからなるＮＯｘ吸収材とからなり、該アルミナ坦体中に該貴金属坦持坦体とＮＯｘ吸収材が均一に分散されている排気ガス浄化用の触媒が開示されている。この触媒では、貴金属が全てセリアに坦持されている。

【００１０】

種々の触媒が提案されているが、希薄燃焼エンジンの排気ガス中のＮＯｘを効率よく分解除去し、しかも高温耐熱性に優れた窒素酸化物分解用触媒は開発されていないのが現状である。

【００１１】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はＮＯxを効率よく除去し、優れた高温耐熱性と耐被毒性を有する窒素酸化物除去用触媒およびその製造方法を提供することである。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究の結果、ａ）白金を担持した耐火性無機酸化物と、ｂ）パラジウムを担持したセリウムとジルコニウムとの混合物または複合酸化物であるセリウム含有酸化物と、ｃ）アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを含有する希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒を見出した。

【００１３】

また、本発明の目的は、ａ）白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、ｂ）パラジウムを一部または全体に担持したセリウムとジルコニウムとの混合物または複合酸化物であるセリウム含有酸化物と、ｃ）アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物とを粉砕、混合したものを、１）三次元構造体に成形するか、２）または耐火性三次元構造体に被覆することを特徴とする希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法により達成される。

【００１４】

さらに、本発明の目的は、ａ）白金を一部または全体に担持した耐火性無機酸化物と、ｂ）パラジウムを一部または全体に担持したセリウムとジルコニウムとの混合物または複合酸化物であるセリウム含有酸化物を粉砕、混合したものを、１）三次元構造体に成形するか、２）または耐火性三次元構造体に被覆した後に、ｃ）アルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物の塩を担持することを特徴とする希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法により達成される。

【００１５】

【発明の実施の形態】

希薄燃焼エンジンの排気ガスの浄化において、本発明の触媒によれば、酸化条件下でＨＣ、ＣＯ、およびＮＯ、N_2 ＯなどのＮＯｘを酸化するとともにNO_2 を吸着し、還元条件下で排気ガス中のＨＣを還元剤として吸着したNO_2 を還元または分解するとともに吸着した酸素を利用してＣＯを酸化し、前記排気ガスを浄化できる。ここで、燃費向上のために、通常、燃料に対して空気導入量が過剰な酸化状態で運転されるが、ＮＯｘを低減させるために短時間還元雰囲気を繰り返す、例えば、酸化状態が６０秒に対して還元状態が２～５秒程度が好ましい。

【００１６】

希薄燃焼エンジンの排気ガスとは、少なくとも低速走行時に空気／燃料（Ａ／Ｆ）比で１

５以上で使用される排気ガスが好ましく、さらにストイキオメトリー付近とリーンとを繰り返し変動する状態で排気される排気ガスであることがより好ましい。

【００１７】

ａ）白金を一部または全体に坦持した耐火性無機酸化物に用いる耐火性無機酸化物としては、セリウム酸化物を除いて、通常、触媒担体として用いられるものであれば、いずれでもよく、例えばα－アルミナ、もしくはγ，δ，η，θ等の活性アルミナ、チタニア、もしくはジルコニア、チタニア、酸化珪素またはこれらの複合酸化物、例えば、アルミナ－チタニア、アルミナ－ジルコニア、チタニア－ジルコニア等を用いることができるが、好ましくはアルミニウム、ジルコニウム、チタンまたは珪素の酸化物、複合酸化物またはこれらの混合物、特に好ましくは活性アルミナである。白金を一部に坦持する場合には、白金を含む耐火性無機酸化物の重量に対し、最大２０重量％まで白金を含まない耐火性無機酸化物を含んでいてもよい。

【００１８】

白金としては、触媒活性を呈するものであれば特に限定はされないが、白金金属、白金酸化物、白金黒などが例示できる。

【００１９】

また、これらの耐火性無機酸化物は、通常、ＢＥＴ表面積が５～５００m^2／ｇ、好ましくは５０～２００m^2／ｇの範囲であることが好ましい。

【００２０】

白金は、通常、耐火性無機酸化物の一部に、または全体に均一に坦持すればよいが、分散性の観点から均一坦持の方が好ましい。

【００２１】

白金の使用量は、通常、完成触媒１リットル当たり０．１～２０ｇ、好ましくは０．５～１０ｇ、最も好ましくは１～５ｇである。使用量が０．１ｇ未満では初期及び耐久後の十分な酸化活性が得られず、他方、２０ｇを越えると使用量に比例して十分な酸化活性が得られないために好ましくない。また、耐火性無機酸化物の使用量は、通常、完成触媒１リットル当たり１０～５００ｇ、好ましくは５０～４００ｇ、最も好ましくは１００～３００ｇが望ましい。使用量が１０ｇ未満では白金が十分に分散できず白金が凝集する恐れがあり、他方、５００ｇを越えると白金の密度が低くなり十分な酸化活性が得られず、さらに排気の圧力損失が高くなる等の不都合が生ずることから好ましくない。ここで、完成触媒１リットル当たりの構成成分の使用量とは、触媒成分自体を成型した場合は、その成型体自体の体積を基準とし、また、耐火性三次元構造体に構成成分を坦持した場合は、三次元構造体の体積を基準として表示する。

【００２２】

本発明で用いられる酸化活性を有する成分は、主に、酸化雰囲気下で、ＮＯｘを含有する排気ガスと接触することにより、排気ガス中にＮＯｘ成分として高い割合で存在するＮＯ、N_2OなどをNO_2に酸化または活性化する役割を担う。

【００２３】

ｂ）パラジウムを一部または全体に坦持したセリウム含有酸化物に用いるセリウム含有酸化物としては、セリウム酸化物単独、およびセリウムとジルコニウム、イットリウムおよび希土類元素（セリウムを除く）よりなる群から選ばれた１種以上の元素とからなる酸化物、それらの混合物、複合酸化物または酸化物と複合酸化物との混合物が挙げられるが、中でも耐熱性の観点からセリウム－ジルコニウム複合酸化物が好ましい。パラジウムを一部に坦持する場合には、パラジウムを含むセリウム含有酸化物の重量に対し、最大５０重量％までパラジウムを含まないセリウム含有酸化物を含んでいてもよい。セリウムとその他の材料を組み合わせる場合には、酸化物として、セリウム１００ｇ当たり２０～４００ｇの範囲が好ましい。この範囲をはずれると酸化セリウムの酸素の吸着、放出能が十分に発揮できなくなるからである。ここで、希土類元素としては、スカンジウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジムなどが例示できる。

【００２４】

パラジウムとしては、触媒活性を呈するものであれば特に限定はされないが、パラジウム金属、パラジウム酸化物、パラジウム黒などが例示できる。

【００２５】

また、ジルコニウム、イットリウムおよび希土類元素（セリウムを除く）の酸化物は、ＢＥＴ表面積が、それぞれ、通常、１～３００m^2／ｇ、好ましくは１０～１５０m^2／ｇの範囲であることが望ましい。

【００２６】

パラジウムは、通常、セリウム含有酸化物の一部に、または全体に均一に坦持すればよいが、分散性の観点から均一坦持の方が好ましい。

【００２７】

パラジウムの使用量は、通常、完成触媒１リットル当たり０．１～５０ｇ、好ましくは０．５～３０ｇ、最も好ましくは１～２０ｇである。使用量が０．１ｇ未満では初期及び耐久後の十分な酸化還元活性が得られず、他方、５０ｇを越えると使用量に比例して十分な酸化還元活性が得られないために好ましくない。また、セリウム含有酸化物の使用量は、通常、完成触媒１リットル当たり０．５～５００ｇ、好ましくは１～２００ｇ、最も好ましくは５～１００ｇが好ましい。使用量が０．５ｇ未満ではパラジウムが十分に分散することができず、また、十分に酸素を吸着することができず、他方、５００ｇを越えるとパラジウムの密度が低くなり十分な還元活性が得られず、さらに排気の圧力損失が高くなる等の不都合が生ずるから好ましくない。

【００２８】

本発明で用いられる還元成分は、主に、還元雰囲気下、吸着したNO_2を排気ガス中に含まれるＨＣを還元剤として還元または分解するとともに、排気ガス中に含まれるＣＯをセリアに吸着した酸素を利用して酸化する役割を担う。また、ロジウム等の貴金属は酸素雰囲気で容易に酸化して酸化物となり、触媒活性を容易に失活する恐れがあり、特に酸素を吸着、放出する作用を有するセリアとともに使用すると酸素との接触する確率が多くなりその傾向が強い。しかし、本発明の触媒においては、貴金属として酸素に対する高温耐性を有するパラジウムだけを使用するので、触媒の失活の恐れも少ない。

【００２９】

ｃ）アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物としては、酸化、活性されたＮＯｘ、特にNO_2を吸着する能力を有するものであれば、特に限定はされないが、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムよりなる元素群から選ばれる少なくとも１種の酸化物またはそれらの混合物が好ましい。

【００３０】

アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物の使用量は、通常、完成触媒１リットル当たり０．１～２００ｇ、好ましくは０．５～１５０ｇ、最も好ましくは１～１００ｇが好ましい。使用量が０．１ｇ未満では酸化条件下ではNO_2を十分に吸着することができず、また、還元条件下ではパラジウムの酸化活性を十分に抑制することができず、優先的にＣＯおよびＨＣが酸化し、他方、２００ｇを越えるとパラジウムによる酸化活性の抑制が大となり、ＣＯおよびＨＣが酸化活性が低下し、さらにＮＯｘの浄化活性も低下し、さらに排気の圧力損失が高くなる等の不都合が生ずるから好ましくない。

【００３１】

本発明で用いられるNO_2を吸着する成分は、主に、酸化雰囲気下で、酸化または活性化されたNO_2を吸着する役割を担う。

【００３２】

吸着したNO_2の吸着量の測定は、例えば、以下のような予備実験で確認することができる。吸着量は、本発明の触媒を用いて処理する条件下、直接内燃機関において、または内燃機関からの排気ガスの温度、組成、流量等を模倣した机上の装置において測定することができる（国際公開　ＷＯ　９４／２５１４３号公報に記載の方法など）。

【００３３】

最初に、前方と後方に窒素酸化物の分析計を設置した触媒充填層に本発明にかかる触媒を所定量充填する。次いで、触媒の使用条件下の排気ガス温度及び流量に設定した酸素と窒素の混合ガスを流し、十分安定させた後、触媒の使用条件下での窒素酸化物を濃度を含有するガスに切り替えて触媒充填層に導入する。触媒充填層の後方に設置した窒素酸化物の分析計により窒素酸化物濃度の変化が生じなくなるまで連続的に測定し、触媒充填層の前方、後方の窒素酸化物濃度を差を積算し、この量を持って触媒の窒素酸化物吸着量とすることができる。

【００３４】

触媒によっては、窒素酸化物の吸着量の測定時において窒素酸化物を分解するものがあり、このような触媒についての吸着量測定は、触媒充填層の前方の窒素酸化物の濃度を基準とすることができないため、それに代えて、上記吸着量の測定時において触媒充填層の後方の窒素酸化物が定常値を示す値を用い、前記同様に吸着量を算出する。

【００３５】

上記触媒成分ａ）、ｂ）、ｃ）の関係は、ａ）白金を一部または全体に坦持した耐火性無機酸化物とｂ）パラジウムを一部または全体に坦持したセリウム含有酸化物とが均一に分散混合し、さらにｃ）アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物がａ）、ｂ）の一部若しくは全体に坦持されることが好ましく、なかでもNO_2吸着率の観点から全体に坦持される方が好ましい。

【００３６】

触媒成分の使用量ａ），ｂ），ｃ）は、通常、完成触媒１リットル当たり５０～５００ｇ、好ましくは１００～３００ｇ、最も好ましくは１５０～２５０ｇである。使用量が５０ｇ未満では初期及び耐久後の十分な触媒性能が得られず、他方、３００ｇを越えると使用量に比例して十分な触媒活性が得られず、排気の圧力損失等の不都合を生ずるために好ましくない。

【００３７】

通常、本発明に用いる触媒の具体的態様を示すと、（１）触媒自体を所定の形状、例えば球状、円柱状に成形し用いる方法、（２）耐火性三次元構造体といわれる担体、例えばハニカムモノリス担体、フォーム状の担体、コルゲート状の担体等であり、その材質はセラミック製、メタル製のものが好ましく、これに構成成分を被覆して用いる方法などが挙げられる。

【００３８】

以下、触媒を調製する方法を記載する。

【００３９】

（１）触媒組成物自体を触媒とする場合、（イ）触媒組成物を十分混合した後、円柱、球状等に成形して触媒とする方法、（ロ）耐火性無機物を予め所定の形状（例えば球状あるいは円柱状）に成形した後、触媒物質を被覆する方法等がある。

【００４０】

（２）一体構造体あるいは不活性無機質担体（以下、「一体構造体等」という）を用いる場合、（イ）触媒組成物を一括してボールミル等に入れ、湿式粉砕し、水性スラリーとし、一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する方法、（ロ）耐火性無機酸化物をボールミル等により湿式粉砕し、水性スラリーとし、一体構造体等を浸漬し、乾燥、焼成する。次いで、耐火性無機酸化物を被覆した一体構造体をアルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属含有の水溶液に浸漬し、乾燥、焼成する方法などがある。このうち、一体構造体等に被覆する方法が望ましい。

【００４１】

一体構造体等としては、ペレット状、ハニカム坦体等が挙げられるが一体成型のハニカム構造体が好ましく、例えばモノリスハニカム坦体、メタルハニカム坦体、プラグハニカム坦体などを挙げることができる。

【００４２】

モノリス坦体としては、通常、セラミックハニカム坦体と称されるものであればよく、特

にコージェライト、ムライト、α－アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム坦体が好ましく、なかでもコージェライト質のものが特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Ｆｅ－Ｃｒ－Ａｌ合金等のごとき酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたものが用いられる。

【００４３】

これらモノリス坦体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法などで製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は１００～６００セル／平方インチであれば十分に使用可能であり、好ましくは２００～５００セル／平方インチである。

【００４４】

本発明において、構成成分を被覆する方法としては、特に限定されるものではないが、通常の含浸方法が好適に用いられる。

【００４５】

まず、所定量の白金の硝酸塩等の塩を含有する水溶液に所定量のアルミナなどの耐火性無機酸化物粉末を投入して含浸させた後、通常、８０～２５０℃で乾燥し、次いで、通常、３００～８５０℃の温度で０．５～５時間焼成して白金を坦持した耐火性無機酸化物を得る。

【００４６】

別に、所定量のパラジウムの硝酸塩等の塩を含有する水溶液に所定量のセリアとジルコニウムの複合酸化物などのセリウム含有酸化物粉末を投入して含浸させた後、通常８０～２５０℃で乾燥し、次いで、通常、３００～８５０℃の温度で０．５～５時間焼成してパラジウムを坦持したセリウム含有酸化物を得る。

【００４７】

さらに、アルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物としては、バリウムなどの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩または酢酸塩等を用いることができる。

【００４８】

得られた白金を坦持した耐火性無機酸化物、パラジウムを一部または全体に坦持したセリウム含有酸化物およびアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物の粉体を所定の割合で水等を加えて湿式粉砕してスラリーとし、このスラリーにハニカム坦体などの耐火性三次元構造体を浸漬し、余分なスラリーを除去した後、通常、８０～２５０℃の温度で乾燥し、必要により３００～８００℃で０．５～３時間焼成して完成触媒を得る。

【００４９】

また、上記白金を坦持した耐火性無機酸化物とパラジウムを坦持したセリウム含有酸化物とのスラリーを調整してハニカム構造体に塗布して乾燥し、必要により焼成し、その後、白金を坦持した耐火性無機酸化物とパラジウムを坦持したセリウム含有酸化物とを被覆した一体構造体をアルカリ金属化合物及び／またはアルカリ土類金属化合物、例えばバリウムなどの炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩または酢酸塩等の水溶液に浸漬して所定量坦持した後、乾燥、必要により焼成してもよい。

【００５０】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【００５１】

実施例１

ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇに白金1ｇを含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液を加え、混含し、その後、１２０℃で２時間乾燥し、粉砕し、５００℃で２時間焼成し、原料粉体ａを得た。一方、ＢＥＴ表面積８０m^2／ｇを有する酸化

ジルコニウム４０ｇにセリウムを酸化セリウム換算で１０ｇ含有する硝酸セリウム水溶液を加え、混含し、その後、１２０℃で２時間乾燥し、粉砕し、５００℃で２時間焼成し、原料粉体ｂ’を得た。この原料粉体ｂ’にパラジウム３ｇを含む硝酸パラジウム水溶液を加え、混合し、その後、１２０℃で２時間乾燥し、粉砕し、５００℃で２時聞焼成し、原料粉体ｂを得た。粉体ａとｂをボールミルにより湿式粉砕して、水性スラリーを得、これに市販のコージェライト質ハニカム担体（日本碍子製、横断面が１インチ平方当り、４００個のガス流通セルを有し、直径３３ｍｍ、長さ７６ｍｍＬ、体積６５ｍＬ）を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により次き飛ばした。次いで１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、中間触媒（Ａ’）を得た。この中間触媒（Ａ’）を、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、完成触媒（Ａ）を得た。この触媒（Ａ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５２】

実施例２

実施例１において、粉体ａを調製する際に、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇの代わりに、ＢＥＴ表面積１５０m^2／ｇを有する、酸化ジルコニアを５％含有する活性アルミナ１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｂ）を得た。この触媒（Ｂ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ９５ｇ、酸化ジルコニウム４５ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５３】

実施例３

実施例１において、粉体ａを調製する際に、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇの代わりに、ＢＥＴ表面積１５０m^2／ｇを有する、酸化チタン５％を含有する活性アルミナ１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｃ）を得た。この触媒（Ｃ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ９５ｇ、酸化チタン５ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担特されていた。

【００５４】

実施例４

実施例１において、粉体ａを調製する際に、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇの代わりに、ＢＥＴ表面積１５０m^2／ｇを有する、酸化珪素５％を含有する活性アルミナ１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｄ）を得た。この触媒（Ｄ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ９５ｇ、酸化珪素５ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５５】

実施例５

実施例１において、粉体ａを調製する際に、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇの代わりに、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する酸化ジルコニウム１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｅ）を得た。この触媒（Ｅ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、酸化ジルコニウム１４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５６】

実施例６

実施例１において、粉体ａを調製する際に、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇの代わりに、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する、アナターゼ型結晶構造を持つ酸化チタン１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｆ）を得

た。この触媒（Ｆ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、酸化チタン１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５７】

実施例７

実施例１において、粉体ａを調製する際に、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇの代わりに、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する酸化珪素１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｇ）を得た。この触媒（Ｇ）は、ハニカム触媒体積ｌリットル当たり白金ｌｇ、パラジウム２ｇ、酸化珪素１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５８】

実施例８

実施例１において、粉体ｂを調製する際に、硝酸セリウム溶液と同時にランタンを酸化ランタンとして５ｇ含有する硝酸ランタン水溶液を加える以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｈ）を得た。この触媒（Ｈ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化ランタン５ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００５９】

実施例９

実施例ｌにおいて、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液の代わりに、カリウムを酸化カリウムとして２０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液を用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｉ）を得た。この触媒（Ｉ）は、ハ二カム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム２０ｇが担持されていた。

【００６０】

実施例１０

実施例１において、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液の代わりに、バリウムを酸化バリウムとしてｌ０ｇ含有する酢酸バリウム水溶液を用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｊ）を得た。この触媒（Ｊ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化バリウム１０ｇが担持されていた。

【００６１】

実施例１１

実施例ｌにおいて、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液の代わりに、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇの酢酸カリウムおよびバリウムを酸化バリウムとして１０ｇ含有する酢酸バリウムの混合水溶液を用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｋ）を得た。この触媒（Ｋ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇ、酸化バリウム１０ｇが担持されていた。

【００６２】

比較例ｌ

実施例１で用いた活性アルミナ１００ｇに白金１ｇを含む硝酸白金水溶液とロジウム０、２ｇを含む硝酸ロジウム溶液を加え、混合し、１２０℃で２時間乾燥し、５００℃で２時間焼成し、粉体ｓを得た。この粉体ｓをボールミルにより、湿式粉砕して水性スラリーを得た。これに実施例ｌと同様のコージェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いて１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、完成触媒（Ｓ）を得た。触媒（Ｓ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、ロジウム０．２ｇ、活性アルミナ１００ｇが含有されていた。

【００６３】

比較例２

比較例１において、スラリーを調製する際に、実施例１で調製した粉体ｂ’を加える以外は比較例１と同様に行い、完成触媒（Ｔ）を得た。触媒（Ｔ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、ロジウム０．２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇが含有されていた。

【００６４】

比較例３

比較例２の触媒（Ｔ）を、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、完成触媒（Ｕ）を得た。触媒（Ｕ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、ロジウム０．２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが含有されていた。

【００６５】

比較例４

実施例１において、水性スラリーを調製する際に、粉体ｂの代わりに粉体ｂ’を用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒（Ｖ）を得た。触媒（Ｖ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金１ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが含有されていた。

比較例５

実施例１において、水性スラリーを調製する際に、粉体ａの代わりに活性アルミナ１００ｇを用いる以外は実施例１と同様に行い、完成触媒〈Ｗ）を得た。触媒（Ｗ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たりパラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇか含有されていた。

【００６６】

比較例６

ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇに白金１ｇを含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液とパラジウム３ｇを含む硝酸パラジウム水溶液を加え、混合し、１２０℃で２時間乾燥し、粉砕し、５００℃で２時間焼成し、原料粉体ｗを得た。この粉体ｗと実施例（１）で調製した粉体ｂ’をボールミルにより湿式粉砕して、水性スラリーを得た。これに実施例１と同様のコージェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、中間触媒（Ｘ’）を得た。この中間触媒（Ｘ’）を、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、完成触媒（Ｘ）を得た。この触媒（Ｘ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金ｌｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウムｌ０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００６７】

比較例７

実施例ｌで得られた原料粉体ｂ’に、白金１ｇを含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液とパラジウム３ｇを含む硝酸パラジウム水溶液を加え、混含し、１２０℃で２時間乾燥し、粉砕し、５００℃で２時間焼成し、原料粉体ｙを得た。粉体ｙと、ＢＥＴ表面積１００m^2／ｇを有する活性アルミナ１００ｇをボールミルにより湿式粉砕して、水性スラリーを得、実施例１と同様のコージェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、中間触媒（Ｙ’）を得た。この中間触媒（Ｙ’）を、カリウムを酸化カリウムとして１０ｇ含有する酢酸カリウム水溶液に浸漬した後、余剰の溶液を圧縮空気により吹き飛ばした。次いで、１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、完成触媒（Ｙ）を得た。この触媒（Ｙ）は、ハニカム触媒体積１リットル当たり白金ｌｇ、パラジウム２ｇ、活性アルミナ１００ｇ、酸化ジルコニウム４０ｇ、酸化セリウム１０ｇ、酸化カリウム１０ｇが担持されていた。

【００６８】

比較例８

市販のＺＳＭ一５型ゼオライト（SiO_2／Al_2O_3比８０）１００ｇに純水４００ｇを加え、９８℃で２時間撹件した後、８０℃で０．２モル／リットルの銅アンミン錯体水溶液をゆっくりと滴下した。滴下されたゼオライトをろ過し、十分に洗浄した後、１２０℃で２４時間乾燥した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉砕して水性スラリーを得た。これに実施例１と同様のコージェライト質ハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで、１２０℃で２時間乾燥した後、５００℃で２時間焼成し、完成触媒（Ｚ）を得た。この触媒はＺＳＭ－５型ゼオライトに対して銅が５．６重量％担持されていた。

【００６９】

実施例１～８および比較例１、２で調製した触媒（Ａ）～（Ｘ），（Ｓ）～（Ｚ）について下記の初期性能テストおよび経時性能テストを行った。

【００７０】

【表１】

〔反応ガス組成〕

ガス組成	1 （リーン）	2 （リッチ）
プロピレン	5000 ppmC_1	5000 ppmC_1
CO	0.3 %	3 %
NO	600 ppm	600 ppm
O_2	15 %	0.5 %
CO_2	6 %	13 %
H_2O	10 %	10 %
N_2	Balance	Balance
SO_2	10 ppm	10 ppm

【００７１】

〔初期性能〕

各触媒を以下の性能評価方法１，２にて評価した。得られた結果を表２及び３に示す。

【００７２】

〔性能評価方法１〕

直径３４．５ｍｍ、長さ３００ｍｍのステンレス反応管に触媒を充填した後、上記組成の反応ガスを、ガス組成１を６０秒、ガス組成２を１０秒のサイクルを繰り返すように、空間速度４００００Hr^{-1}の条件で導入した。触媒床入口温度３５０℃で３サイクル分の平均ＨＣ，ＣＯ，ＮＯｘ浄化率を測定して触媒性能を評価した。得られた初期性能の結果を表２に示す。

【００７３】

【表２】

	初期性能（浄化率：％）		
	HC	CO	NOx
A	94	97	92
B	92	96	95
C	91	93	94
D	95	98	93
E	91	92	96
F	90	93	93
G	88	86	88
H	95	98	95
I	89	92	99
J	96	98	97
K	91	93	95
S	95	96	30
T	96	98	33
U	89	87	62
V	88	83	71
W	80	71	42
X	90	89	75
Y	78	73	55
Z	50	40	35

【００７４】
〔耐久性能テスト２〕
各触媒をマルチコンバーターに充填し、この充填触媒床に市販のリーンバーンエンジンのクルージング時の排気ガス（Ａ／Ｆ＝２０）を、空間速度（Ｓ．Ｖ．）ｌ６００００Ｈｒ$^{-1}$、触媒床温度７００℃の条件下で２０時間通した。その後、上記初期性能テストと同様に行い、ＮＯｘ浄化率を測定して触媒性能を評価した。得られた経時性能の結果を表３に示す。
【００７５】
【表３】

	経時性能（浄化率：%）		
	HC	CO	NOx
A	90	92	88
B	90	90	90
C	90	90	89
D	92	92	91
E	85	89	90
F	86	87	88
G	85	80	85
H	91	93	92
I	85	89	93
J	93	96	93
K	90	91	90
S	93	94	20
T	94	96	28
U	80	82	55
V	85	79	63
W	73	69	33
X	88	85	69
Y	72	68	43
Z	5	5	5

【００７６】

【発明の効果】

本発明の触媒によれば、希薄燃焼エンジンの排気ガス中の窒素酸化物，炭化水素，一酸化炭素を、同時に、もしくは蓄積／分解を繰り返して浄化することができる。

【００７７】

本発明の触媒の製造方法によれば、極めて容易に希薄燃焼エンジンの排気ガスの浄化に適する触媒の製造方法を提供できる。

フロントページの続き

(74)代理人 100114649
弁理士 宇谷 勝幸
(72)発明者 堀 正雄
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内
(72)発明者 堀内 真
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内

合議体
審判長 多喜 鉄雄
審判官 中村 敬子
審判官 廣野 知子

(56)参考文献 特開平９－５７０９８（ＪＰ，Ａ）
特開平４－２１４０２６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J21/00-37/36
B01D53/86