

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年8月14日(14.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/123232 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/58 (2006.01) F01N 3/08 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052951
- (22) 国際出願日: 2014年2月7日(07.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-023674 2013年2月8日(08.02.2013) JP
- (71) 出願人: ユミコア日本触媒株式会社(UMICORE SHOKUBAI JAPAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1070061 東京都港区北青山1丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 梅野 高弘(UMENO, Takahiro); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 半沢 公也(HANZAWA, Masaya); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP). 林 嘉行(HAYASHI, Yoshiyuki); 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 ユミコア日本触媒株式会社内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

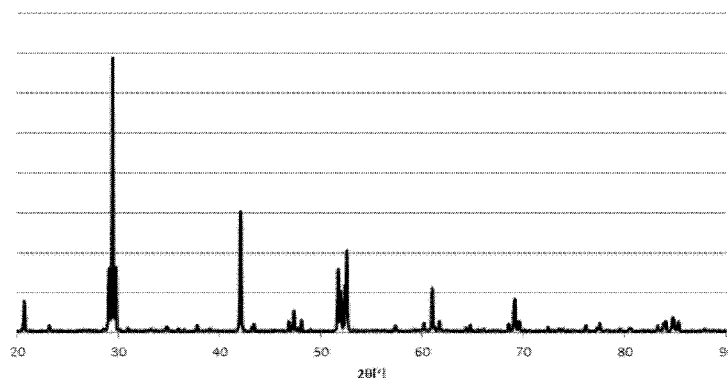
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CATALYST FOR PURIFYING NO_x OCCLUSION REDUCTION-TYPE EXHAUST GAS AND EXHAUST GAS PURIFICATION METHOD USING SAID CATALYST

(54) 発明の名称: NO_x 吸蔵還元型排ガス浄化用触媒および当該触媒を用いた排ガス浄化方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a catalyst for purifying a NO_x occlusion reduction-type exhaust gas capable of efficiently removing carbon monoxide (CO), hydrocarbons (HC), and nitrogen oxides (NO_x), in particular NO_x, which represent harmful components included in exhaust gas. This catalyst for purifying a NO_x occlusion reduction-type exhaust gas is characterized in that a complex oxide of cerium and strontium is used as a catalytic active component, the complex oxide of cerium and strontium adsorbs not more than 1.0 mL of oxygen per 1 g in a 400°C atmosphere, and the complex oxide of cerium and strontium is obtained by sintering a precursor at 300°C or higher.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/123232 A1



本発明は、排ガス中に含まれる有害成分である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）および窒素酸化物（NO_x）、特にNO_xを効率よく除去できるNO_x吸蔵還元型排ガスの浄化触媒を提供するものである。本発明のNO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒は、セリウムとストロンチウムの複合酸化物を触媒活性成分として用いること、当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物が400℃雰囲気下で1g当たり1.0mL以下の酸素を吸着すること、当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物が前駆体を300℃以上で焼成することによって得られるものであることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

NO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒および当該触媒を用いた排ガス浄化方法

技術分野

[0001] 本発明は、NO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒および当該触媒を用いた排ガス浄化方法に関するものである。詳しくは、本発明は、ガソリンエンジンおよびディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる有害成分のうち、特に窒素酸化物（NO_x）の除去を目的とする排ガス浄化用触媒および当該触媒を用いた排ガス浄化方法に関するものである。

背景技術

[0002] 大気中のNO_xは、光化学スモッグや酸性雨の原因となる。そのため、NO_x発生源の一つである内燃機関を備えた自動車などからのNO_xの排出が社会的な問題となっている。このため、今後、NO_xの排出量に関して法規制を厳しくする方向で検討が進められている。ところが、ディーゼルエンジンやガソリンリーンバーンエンジンは酸素が多量に存在する希薄燃焼であるため、NO_xの還元除去は困難である。このため酸化雰囲気でNO_xを吸蔵し、還元雰囲気で吸蔵されたNO_xを還元浄化することを特徴とする、NO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒の開発が進められている。

[0003] セリウム酸化物はNO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒に非常に有用であり、300℃以下の低温領域においても酸素吸蔵放出機能によりNO_x吸着が行われ、またセリウム酸化物自身もNO_x吸着材として働くことが記載されている。（特許文献1）。

[0004] また特許文献2によれば、酸素吸蔵放出機能を有するセリウム酸化物の反応熱を利用して金属触媒を昇温させ、触媒活性を高められることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5 1 2 2 1 9 6号公報（米国特許第8, 4 2 5, 8 6 9号明細書に相当）

特許文献2：特開2 0 1 2 - 5 5 8 4 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、セリウム酸化物は3 0 0℃以下の低温領域においても優れたNO_x吸着性能を有する反面、酸素吸蔵放出機能を有するため、酸化雰囲気から還元雰囲気にシフトする際、セリウム酸化物は酸素を放出する方に働くため、NO_x還元反応を抑制してしまうという欠点がある。また、逆に還元雰囲気から酸化雰囲気にシフトする際、セリウム酸化物は酸素を吸収する方に働くため、特に初期のNO_x吸着、吸蔵性能に乏しいという欠点がある。

[0007] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、セリウム酸化物を含むにもかかわらず、還元雰囲気にシフトした際にNO_x還元反応を速やかに起こし、NO_xを効率よく還元除去できるNO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を触媒活性成分として触媒に使用することによって、排ガス中に含まれる有害成分であるNO_xを還元雰囲気にシフトした際に効率よく還元除去できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] また、本発明の排ガス浄化用触媒を用いて排ガス、特にNO_xを還元処理することを達成することができる。

発明の効果

[0010] 本発明の触媒を使用することによって、排ガス中に含まれる有害成分であ

るCO、HCおよびNO_xのうち、特にNO_xを効率よく除去できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1に従って製造された粉体B（ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物）のX線（Cu K α_1 , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ）回折パターン図である。横軸は回折角（ 2θ ）、縦軸は強度である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の第一発明はストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を触媒活性成分として用いることを特徴とする排ガス浄化用触媒である。当該複合酸化物を用いることで、単にセリウム酸化物とストロンチウム酸化物とを個々、または混合して使用したときに比べ、還元雰囲気にしフトした際にNO_x還元反応を速やかに起こし、NO_xを効率よく還元除去することができ、特に300℃以下の低温領域でのNO_x吸着性能は維持しつつ、還元雰囲気にしフトした際のNO_xの除去効率が向上するものである。

[0013] このような結果が得られるメカニズムは不明であるが、下記のように考えられる。なお、本発明は、下記推論に限定されるものではない。すなわち、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物について、ストロンチウムの電子供与作用により、セリウムは見かけ上電子過剰状態（還元状態）で存在している。一方、酸素自身は電子求引性が強いいためセリウム上の電子は強く酸素側に引き寄せられる。セリウムと酸素間の結合はセリウム単独よりも強くなる傾向がある。酸素はセリウムと強く結合しているので、排気ガスが酸化雰囲気から還元雰囲気になり酸素がガスとして放出され易い雰囲気になったとしても酸素はガスとして放出され難く、排気ガスは還元雰囲気を維持し易くなる。排ガス中のHC、COなどの還元剤は、排ガス中に酸素が少ないので排ガス中のNO_xと容易に反応することができ、NO_xは窒素に還元されると考えられる。

[0014] 排ガスが還元雰囲気から酸化雰囲気へと変化したとき、セリウムと酸素間が強く結合していることで排ガス中の酸素は当該複合酸化物に吸収・吸着され難くなるが、排ガス中のNO_xは当該結合には無関係であり当該複合酸化

物に吸収・吸着される。

[0015] 排ガスが酸化雰囲気と還元雰囲気とを交互に繰り返す状態で用いられる排ガス処理用触媒においては、酸素貯蔵機能を有するセリウム酸化物は不可欠なものである。しかし排ガス温度が変化する状況、特に排ガス温度が300℃以下の低温域では上述のセリウム酸化物の欠点を有するものと考えられる。

[0016] 当該欠点をストロンチウムと複合物を形成することで緩和することができることを発見し、本発明にかかるNO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒を完成するに至ったものである。以下、本発明を詳細に説明する。

[0017] 本発明に係るストロンチウムとセリウムとの複合酸化物は、触媒活性成分として用いることを特徴とする。平均粒子径の大きさは、特に制限されない。

[0018] (ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物)

ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物における酸化ストロンチウム(SrO)と酸化セリウム(CeO₂)との比率は複合酸化物を形成することができれば何れの比率であっても良いが、好ましくはSrO/CeO₂が0.2~2.0(モル比)、更に好ましくは0.33~1.2、最も好ましくは0.9~1.1である。このような比率であれば、上記したような複合酸化物の効果が有効に現れ、また、複合酸化物を容易に形成できる。

[0019] ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物とは、SrCeO₃で示されるペロブスカイト型複合酸化物が好ましい。ここで、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物、好ましくはSrCeO₃で示されるペロブスカイト型複合酸化物であることは、X線(Cu Kα₁, λ=1.5405 Å)回折によって確認できる。具体的には、X線(Cu Kα₁, λ=1.5405 Å)回折パターンにおいて、回折角(2θ)が、29°付近に3ピーク、ならびに42°付近に1ピークの計4ピークが存在すると、試料がストロンチウムとセリウムとの複合酸化物、好ましくはSrCeO₃で示されるペロブスカイト型複合酸化物であることが確認できる。

[0020] 当該複合酸化物は、パルス分析法で触媒入口ガス温度400℃（雰囲気温度）で試料（触媒）1g当たりの酸素吸着量（mL）が1.0mL以下であることが好ましい。すなわち、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物が400℃雰囲気中で1g当たり1.0mL以下の酸素を吸着することが好ましい。パルス分析法で触媒入口ガス温度400℃（雰囲気温度）で試料（触媒）1g当たりの酸素吸着量（mL）が、より好ましくは0.5mL以下、更に好ましくは0.2mL以下である。下限値は特に制限されないが、0mL以上であり、好ましくは0mLを超える。1.0mLを超えるときは、酸素ストレージ能（Oxygen Storage Capacity; OSC）が働き、還元雰囲気中でNO_x還元反応を抑制させる場合がある。

[0021] 当該パルス分析法とは、予め秤量した試料を温度調整しうる反応管に設置し、水素ガスで試料を還元処理した後に、不活性ガスを試料上に十分通過させた後、酸素を含む混合気体を所定量導入する（酸素パルス）。導入操作は試料へ導入した酸素量と試料下流の酸素量が同量となるまで続ける。当初は、試料へ導入した酸素量に比べ試料下流の酸素量が少なく、当該差異が試料に吸着された酸素量である。各パルスにおける吸着した酸素量の合計が試料（触媒）1gの酸素吸着量である。

[0022] 本発明に係るストロンチウムとセリウムとの複合酸化物の製造方法は特に制限されない。例えば、ストロンチウム源（例えば、ストロンチウムの水溶塩）及びセリウム源（例えば、セリウムの水溶塩）を水に溶解した後、混合、pH調整して水酸化物として共沈後、乾燥、焼成して得る方法（共沈法）；ストロンチウム源（例えば、ストロンチウムの塩）及びセリウム源（例えば、セリウムの塩）の一方を固体源としておよび他方を水溶液として含浸後、乾燥、焼成し得る方法（含浸法）；各々の固体源を混合し乾燥、焼成し得る方法（混合法）を用いることができるが、好ましくは混合法である。混合法では、ストロンチウム源（例えば、ストロンチウムの塩）、セリウム源（例えば、セリウムの塩）を乾式または湿式（例えば、水を用いる）で混合・粉碎した後、乾燥、焼成する方法が好ましい。

- [0023] 上記方法において、ストロンチウム源及びセリウム源の混合比は、特に制限されないが、上記したような酸化ストロンチウム (SrO) と酸化セリウム (CeO_2) との比率 (モル比) となるような混合比であることが好ましい。また、水を添加する (湿式混合の) 場合の、水の添加量もまた、特に制限されないが、湿式粉碎のしやすさ、乾燥しやすさなどを考慮すると、ストロンチウム源及びセリウム源の合計重量 100 重量部に対して、水を、100~200 重量部程度添加することが好ましい。
- [0024] 焼成は、一段階で行ってもあるいは多段階で行ってもよい。焼成を一段階で行う場合には、焼成温度は、特に制限されないが、好ましくは 600℃ 以上、より好ましくは 700~1200℃、更に好ましくは 800~1150℃ である。また、焼成時間は、特に制限されないが、好ましくは 0.5~20 時間、より好ましくは 1.0~15 時間である。このような条件であれば、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を効率よく製造できる。
- [0025] 焼成を多段階で行う場合の焼成方法及び条件は、特に制限されないが、例えば、焼成を二段階で行う場合には、300℃ 以上 600℃ 未満の温度で 0.25~10 時間、仮焼成して、ストロンチウム及びセリウムを含む混合物 (例えば、ストロンチウムの酸化物およびセリウム酸化物の混合物) を得た後、当該混合物を 600℃ 以上の温度で 0.5 時間以上、焼成することが好ましい。すなわち、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物は、前駆体 (ストロンチウム源及びセリウム源の混合物) を 600℃ 以上で焼成することで得られることが好ましい。
- [0026] なお、水を用いて混合 (湿式混合) する場合には、焼成前に、混合物を予め乾燥して、水分を除去することが好ましい。なお、この際の乾燥条件は、十分量の水が除去できる条件であれば特に制限されず、水の混合量などに応じて適切に選択すればよい。
- [0027] セリウム源として水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、酸化物の粉末等を用いることができ、好ましくは酸化物である。
- [0028] ストロンチウム源として水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を用いるこ

とができ、好ましくは炭酸塩である。

[0029] (NO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒)

NO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒は、基本的には触媒成分として当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を触媒用に用いられる担体に被覆して形成されるものである。好ましくは耐火性無機酸化物および／または助触媒成分を含むこともできる。更にNO_x還元又はHC、CO及びパティキュレートを酸化することを目的として貴金属を添加することもできる。すなわち、本発明のNO_x吸蔵還元型排ガス浄化用触媒は、貴金属をさらに含むことが好ましい。

[0030] この際、担体は、当該分野で通常排ガス浄化用担体として使用される担体を制限なく使用することができるが、三次元構造体を使用することが好ましい。三次元構造体としては、例えば、ハニカム担体等の耐熱性担体を使用できる。また、三次元構造体としては一体成型型のもの（一体構壘体）が好ましく、例えば、モノリス担体、メタルハニカム担体、ディーゼルパティキュレートフィルター等のプラグドハニカム担体、パンチングメタル等が好ましく用いられる。なお、必ずしも三次元一体構造体である必要はなく、例えばペレット担体等を用いることもできる。

[0031] モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特に、コージェライト、ムライト、 α -アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を材料とするものが好ましく、中でもコージェライト質のもの（コージェライト担体）が特に好ましい。その他、ステンレス鋼、Fe-Cr-Al合金等を含む酸化抵抗性の耐熱性金属を用いて一体構造体としたもの等が用いられる。

[0032] これらモノリス担体は、押出成型法やシート状素子を巻き固める方法等によって製造される。その貫通口（ガス通気口、セル形状）の形は、六角形（ハニカム）、四角形、三角形又はコルゲート（コルゲーション形）の何れであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は100～1200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200～900セル

／平方インチ、より好ましくは250～600セル／平方インチである。また、本発明の触媒を三次元構造体上に担持する方法は、特に限定されるものではない。例えば、ウォッシュコート等の方法を用いることができる。

[0033] 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物の使用量は、特に制限されないが、好ましくは触媒1リットル(L)当たり10～450g、より好ましくは10～200gであり、更に好ましくは20～100gである。当該量を超えて触媒に含まれると触媒機械的強度が低下するので好ましくない。

[0034] 本発明の触媒が耐火性無機酸化物をさらに含む場合の、耐火性無機酸化物としては、通常、触媒担体として用いられるものであれば特に制限されない。具体的には、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ、 η -アルミナ、 θ -アルミナなどの活性アルミナのような酸化アルミニウム(Al_2O_3)；酸化ケイ素(シリカ)(SiO_2)；酸化チタン(チタニア)(TiO_2)；酸化ジルコニウム(ジルコニア)(ZrO_2)；酸化リン(P_2O_5)；リン酸ゼオライト；またはこれらの複合酸化物、例えば、アルミナ-チタニア複合酸化物、アルミナ-ジルコニア複合酸化物、チタニア-ジルコニア複合酸化物、セリア-ジルコニア複合酸化物、ゼオライト、シリカ-アルミナなどが挙げられ、これらのうち、酸化アルミニウム、酸化ケイ素(シリカ)、酸化リン、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよびセリア-ジルコニア複合酸化物が好ましく、酸化ケイ素(シリカ)、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、セリア-ジルコニア複合酸化物がより好ましく、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、セリア-ジルコニア複合酸化物、活性アルミナの粉体がさらに好ましい。特に好ましくは、 γ -アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの単独酸化物、およびこれらの複合酸化物が使用される。上記耐火性無機酸化物は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、これらは、上記したような酸化物の形態で使用されてもよいが、加熱することにより酸化物を形成しうるものを使用してもよい。後者の場合には、上記アルミニウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、リンの、水酸化物、硝酸塩、塩化物などのハロゲン化物、酢酸塩、硫酸塩、炭

酸塩などが使用できる。

[0035] これらの耐火性無機酸化物の大きさは、特に制限されないが、通常平均粒径（直径） $2 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の粉末である。また、耐火性無機酸化物のBET比表面積は、触媒活性成分を担持させる観点から、 $50 \sim 750 \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $150 \sim 750 \text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。

[0036] 本発明の触媒が耐火性無機酸化物をさらに含む場合の、耐火性無機酸化物の使用量（担持量）は、特に制限されないが、触媒1リットル（L）当たり、好ましくは $10 \sim 450 \text{g}$ 、より好ましくは $30 \sim 400 \text{g}$ 、更に好ましくは $40 \sim 200 \text{g}$ 、特に好ましくは $50 \sim 100 \text{g}$ である。 10g 未満であると、触媒成分（例えば、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物や下記に詳述される貴金属）が十分に分散できず、耐久性が十分でない可能性がある。逆に、 400g を超えると、耐火性無機酸化物の添加に見合う効果が認められず、また、他の触媒活性成分（例えば、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物や下記に詳述される貴金属）の効果が十分発揮できず、活性が低下したり、圧力損失が大きくなったり、触媒層の機械的強度が低下する可能性がある。

[0037] 本発明の触媒が助触媒成分をさらに含む場合の、助触媒としては、好ましくはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む。なお、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物は、助触媒成分には包含されない。すなわち、本発明の触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素（助触媒成分）（ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を除く）をさらに含むことが好ましい。より好ましくは、本発明の触媒は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素からなる群より選択される少なくとも1種の元素の酸化物、更に好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属の酸化物を含む。アルカリ金属酸化物としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの酸化物、アルカリ土類金属酸化物としては、ス

トロンチウム、バリウムの酸化物、希土類元素酸化物としては、セリウム、ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウムなどからなる群より選択される希土類元素の酸化物であり、更に好ましくは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素の酸化物が好ましい。より好ましくは、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化セリウム、酸化ランタンであり、特に好ましくは、酸化カリウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化セリウムである。なお、これらのものは単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0038] 助触媒成分の使用量（担持量）は、特に制限されないが、触媒1リットル（L）当たり、5～450g、より好ましくは5～200g、更に好ましくは5～70g、最も好ましくは10～50gである。なお、当該複合酸化物と同じ元素を使用するときは別途分けた量である。なお、複数の助触媒成分を使用する場合には、上記助触媒成分の使用量（担持量）は、各助触媒成分の使用量（担持量）の合計量を意味する。

[0039] 本発明の触媒が貴金属をさらに含む場合の、貴金属は、特に制限されないが、例えば、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムなどが挙げられ、好ましくは、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムが使用され、より好ましくは、白金、パラジウム、ロジウムである。上記貴金属は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0040] 貴金属の使用量（担持量）は、特に制限されず、浄化（除去）する有害成分の濃度によって適宜選択できる。具体的には、貴金属は、触媒1リットル（L）当たり、好ましくは0.1～15g、より好ましくは0.5～10g、の量で、用いることができる。このような範囲であれば、有害成分を十分除去（浄化）しうる。なお、複数の貴金属を使用する場合には、上記貴金属の使用量（担持量）は、各貴金属の使用量（担持量）の合計量を意味する。

[0041] 当該貴金属は貴金属ブラックを使用することもできるが金属表面積を高くするため他の酸化物に被覆して用いることができる。特に比表面面積の大き

い耐火性無機酸化物に被覆することが好ましい。

[0042] (触媒調製方法)

当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物が含まれれば何れの方法であっても良いが、(1) 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物と、必要であれば、助触媒成分、貴金属および耐火性無機酸化物(例えば、貴金属を担持した耐火性無機酸化物)とを、水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成して触媒得る方法、(2) 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物と、耐火性無機酸化物とを、水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、貴金属の水溶性塩と助触媒成分の水溶性塩を含む水溶液に浸した後、余剰の液を除き、乾燥、焼成し触媒を得る方法、(3) 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物と、助触媒成分と、耐火性無機酸化物とを、水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、貴金属塩を含む水溶液に浸し、余剰の液を除き、乾燥、焼成して触媒を得る方法、(4) 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物と、耐火性無機酸化物を、水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、貴金属塩と助触媒成分の塩を含む水溶液に浸し、余剰の液を除き、乾燥、焼成して触媒を得る方法、(5) 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、助触媒成分と貴金属を担持した耐火性無機酸化物とを含むスラリーに浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成して触媒得る方法(層状構造)、(6) 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物と助触媒成分とを水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハ

ニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、貴金属を担持した耐火性無機酸化物とを含むスラリーに浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成して触媒得る方法（層状構造）（7）助触媒成分と、貴金属を担持した耐火性無機酸化物とを、水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を含むスラリーに浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成して触媒得る方法（層状構造）、（8）貴金属を担持した耐火性無機酸化物とを、水媒体に入れた後、ボールミルなどの湿式粉碎機を用いてスラリーとし、当該スラリーにハニカムを浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥又は焼成した後、助触媒成分とストロンチウムとセリウムとの複合酸化物とを含むスラリーに浸し、余剰のスラリーを除き、乾燥、焼成して触媒得る方法（層状構造）などである。

[0043] （排ガス処理方法）

上記方法において、排ガスの空間速度（S. V.）は10,000～300,000 h⁻¹、好ましくは10,000～100,000 h⁻¹である。

[0044] 排ガス処理温度は200℃付近から900℃以上であっても良く、好ましくは200℃から700℃である。

[0045] 対象とする排ガスは、ディーゼルエンジン、ガソリンエンジンなどの内燃機関の排ガスである。特に排ガスが酸化雰囲気、還元雰囲気を繰り返すときに優れた効果を発揮するものである。

[0046] 本発明の排ガス浄化用触媒は排ガスの通路に設置することで排ガスを処理することができ、エンジンのマニホールド下流付近から自動車の床下に設置することができる。更に、他の機能を有する触媒と併用することもできる。例えば、炭化水素吸着機能を有する触媒・吸着体、ディーゼルパーティキュレートフィルター、三元触媒や酸化触媒である。好ましい併用条件は、本発明の浄化用触媒を排気ガスの上流側に設置し、炭化水素吸着剤やディーゼルパーティキュレートフィルターを下流側に設置する、または三元触媒や酸化触媒

を排気ガスの上流側に設置し、本発明の排ガス浄化用触媒を排気ガスの下流側に設置するなどである。

実施例

[0047] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

[0048] (実施例1)

セリウム酸化物161.5gと炭酸ストロンチウム138.51gと水360gとを混合し、ボールミルにより14時間湿式粉碎して、水性スラリーAを得た。次に120℃で12時間乾燥し、水分を完全に除去した後、500℃で1時間焼成して、粉体A（ストロンチウムの酸化物とセリウムの酸化物との混合物）を得た。ここで、得られた粉体Aにおける酸化ストロンチウム（SrO）と酸化セリウム（CeO₂）との比率（SrO/CeO₂）（モル比）は、約1である。

[0049] さらに粉体Aを1100℃で10時間焼成して、粉体B（ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物）を得た。ここで、得られた粉体B（ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物）における酸化ストロンチウム（SrO）と酸化セリウム（CeO₂）との比率（SrO/CeO₂）（モル比）は、約1である。

[0050] 別途、耐熱性活性アルミナ（平均粒径30μm）500g、硝酸ロジウム溶液333.33gを含浸法にて担持させ、次に120℃で12時間乾燥し、水分を完全に除去した後、500℃で1時間焼成して、粉体C（ロジウム—アルミナ粉体）を得た。

[0051] 別途、耐熱性活性アルミナ（平均粒径30μm）400g、ビスエタノールアミン白金溶液222.22gを含浸法にて担持させ、次に120℃で12時間乾燥し、水分を完全に除去した後、500℃で1時間焼成して、粉体D（白金—アルミナ粉体）を得た。

[0052] このようにして得られた粉体B48g、粉体C5.19g、粉体D21g、耐熱性活性アルミナ（平均粒径30μm）40gと水142gを混合し、

水性スラリーBを得た。このスラリーBに、市販のコーゼライト質モノリスハニカム担体（400セル／平方インチ、直径24mm、長さ67mm、体積0.030L）を浸漬し、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次に、150℃で水分減量がなくなるまで10分間乾燥し、さらに電気炉にて500℃で1時間焼成して、完成触媒（A）を得た。この触媒は、担体に対して、白金1g／L、ロジウム0.15g／L、ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物（粉体）48g／L及びアルミナ65g／Lが担持されていた。

[0053] このようにして得られた完成触媒（A）の酸素吸着量は0.01mL／g（触媒1g当たりの酸素吸着量（mL））であった。

[0054] （比較例1）

実施例1において粉体Aを1100℃で焼成しない（即ち、粉体Bの代わりに粉体Aを使用した）こと以外は、実施例1と同様にして完成触媒（X）を得た。この触媒は、ハニカム担体に対して、白金1g／L、ロジウム0.15g／L、粉体A48g／L及びアルミナ65g／Lが担持されていた。

[0055] このようにして得られた完成触媒（X）の酸素吸着量は1.48mL／gであった。

[0056] （比較例2）

粉体C5.19g、粉体D21g、酸化セリウム30g、炭酸ストロンチウム25.62g、耐熱性活性アルミナ（平均粒径30μm）29.59gと水142gを混合し、水性スラリーCを得た。このスラリーCに、市販のコーゼライト質モノリスハニカム担体（400セル／平方インチ、直径24mm、長さ66mm、体積0.030L）を浸漬し、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次に、150℃で水分減量がなくなるまで10分間乾燥し、さらに電気炉にて500℃で1時間焼成して、完成触媒（Y）を得た。この触媒は、担体に対して、白金1g／L、ロジウム0.15g／L、酸化ストロンチウム25.62g／L、酸化セリウム30g／L及びアルミナ65g／Lが担持されていた。

[0057] このようにして得られた完成触媒（Y）の酸素吸着量は 1.39 mL/g であった。

[0058] （NO_x還元評価結果）

上記実施例 1 で調製した完成触媒（A）、及び比較例 1、2 で調製した完成触媒（X）、（Y）を評価した。評価はステンレス製反応管に各触媒を設置し、表 1 に示す条件 1（酸化雰囲気）のガスを 55 秒流した後、条件 2（還元雰囲気）のガスを 5 秒流すことを繰り返し、当該還元雰囲気と酸化雰囲気個々の平均 NO_x 浄化率を測定した。ガス温度は触媒入口温度で 200℃、300℃、400℃、500℃の場合について評価した。NO_x 浄化率は下記の式より算出した。結果は表 2 に示した。

[0059] [数1]

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率 (\%)} = 100 \times \{ \text{触媒入口 NO}_x \text{ (ppm)} - \text{触媒出口 NO}_x \text{ (ppm)} \} / \text{触媒入口 NO}_x \text{ (ppm)}$$

[0060] [表1]

	条件 1（酸化雰囲気）	条件 2（還元雰囲気）
C ₃ H ₆ ^{*1}	500 ppmC	4000 ppmC
CO	1000 ppm	1.5%
NO	200 ppm	200 ppm
O ₂	10%	1%
CO ₂	6%	6%
H ₂ O	6%	6%
時間	55 秒	5 秒

* 1 : プロピレンは炭素数換算後の濃度

S. V. : 40,000 hr⁻¹

[0061] [表2]

	各触媒床入口温度で 5 秒間還元雰囲気での平均 NO _x 浄化率 (%)			
触媒	200℃	300℃	400℃	500℃
A	69.39	83.70	78.15	65.00
X	54.57	59.79	52.05	45.29
Y	41.36	67.63	55.55	51.24

[0062] 実施例 1 に用いたストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を含む完成触

媒（A）の還元雰囲気でのNO_x還元性能は、比較例1、2の触媒に比べ排ガス温度が低温から高温まで3～4割ほど高いことを示した。

[0063] 図1は実施例1に従って製造された粉体B（ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物）のX線（Cu K α_1 , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ）回折パターン図である。ペロブスカイト型複合酸化物であることを確認した。

産業上の利用可能性

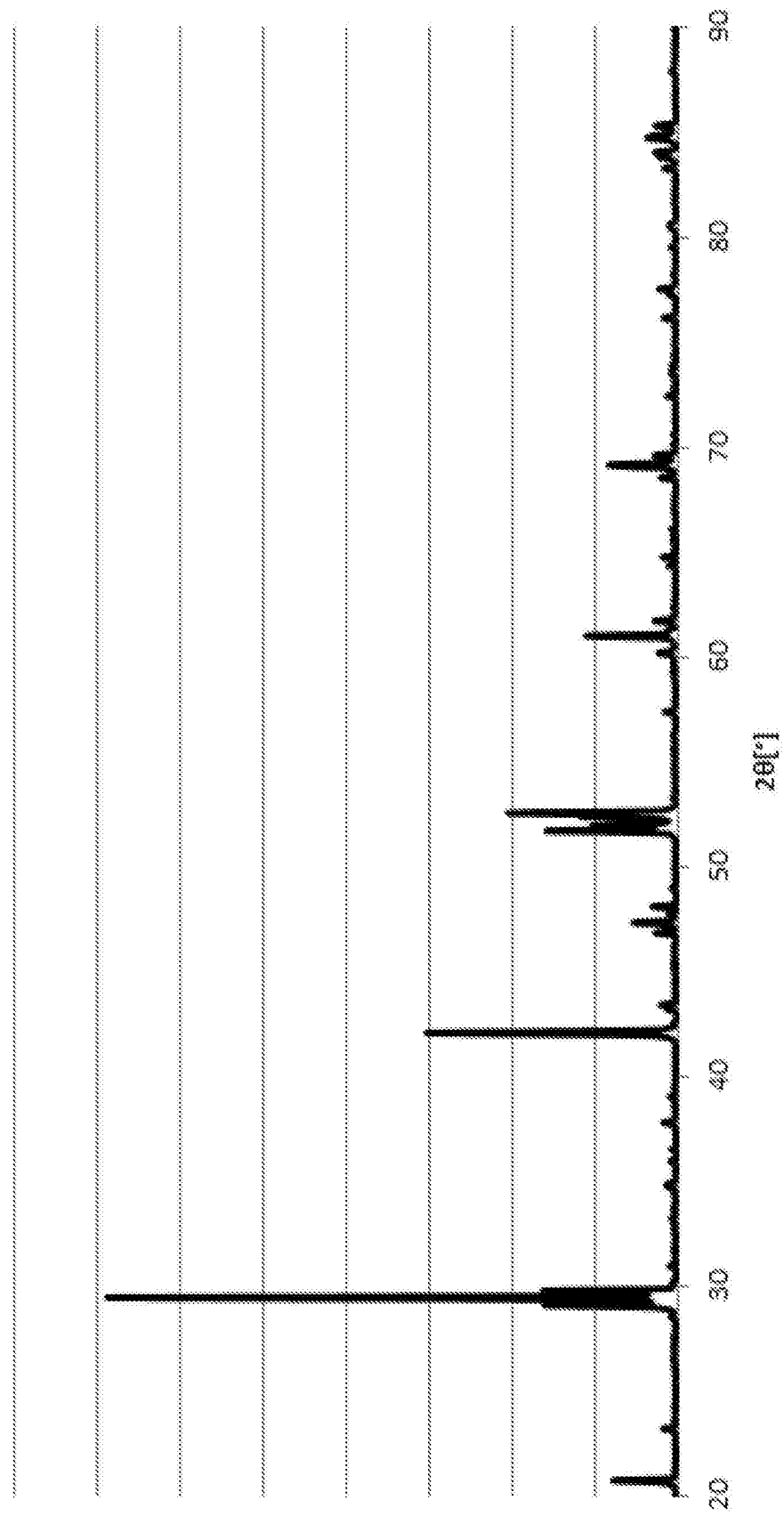
[0064] 本発明は排ガス処理に利用でき、特に排ガスが酸素過剰雰囲気下においてNO_xを還元することができるので自動車排ガス処理に用いることができる。

[0065] さらに、本出願は、2013年2月8日出願された日本特許出願番号2013-023674号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

請求の範囲

- [請求項1] ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物を含む、 NO_x 吸蔵還元型排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物が 400°C 雰囲気で1 g 当たり1.0 mL 以下の酸素を吸着する、請求項1 に記載の NO_x 吸蔵還元型排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 当該ストロンチウムとセリウムとの複合酸化物が前駆体を 600°C 以上で焼成することで得られるものである、請求項1 または2 に記載の NO_x 吸蔵還元型排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 貴金属をさらに含む、請求項1 ～3 のいずれか1 項に記載の NO_x 吸蔵還元型排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 請求項1 ～4 のいずれか1 項に記載の排ガス処理用触媒を用いて排ガスを処理することを有する排ガス処理方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/58(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/58, B01D53/94, B01J37/08, F01N3/08, F01N3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-069380 A (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), claim 1; paragraphs [0001], [0007], [0019] to [0020], [0022] to [0024], [0048] to [0053]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-5
A	JP 10-128118 A (Hino Motors, Ltd.), 19 May 1998 (19.05.1998), claims 1 to 2, 4; paragraphs [0009], [0013] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 March, 2014 (17.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052951

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 2001-179092 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 03 July 2001 (03.07.2001), claims; paragraphs [0011], [0019], [0022], [0026] (Family: none)	1-5
A	JP 2012-125767 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 05 July 2012 (05.07.2012), claim 1; example 17 & JP 2008-284534 A & US 2008/0187714 A1 & EP 1952876 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/58(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J23/58, B01D53/94, B01J37/08, F01N3/08, F01N3/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-069380 A（ダイハツ工業株式会社）2010.04.02, 請求項1、 【0001】、【0007】、【0019】－【0020】、【0022】－【0024】、【0048】 －【0053】、図1－2（ファミリーなし）	1-5
A	JP 10-128118 A（日野自動車工業株式会社）1998.05.19, 請求項1 －2、4、【0009】、【0013】（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2001-179092 A（三井金属鉱業株式会社）2001.07.03, 特許請求 の範囲、【0011】、【0019】、【0022】、【0026】（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

磯部 香

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3 6 3 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-125767 A (日産自動車株式会社) 2012.07.05, 請求項 1、 実施例 1 7 & JP 2008-284534 A & US 2008/0187714 A1 & EP 1952876 A1	1-5