

(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
2015年6月4日(04.06.2015)



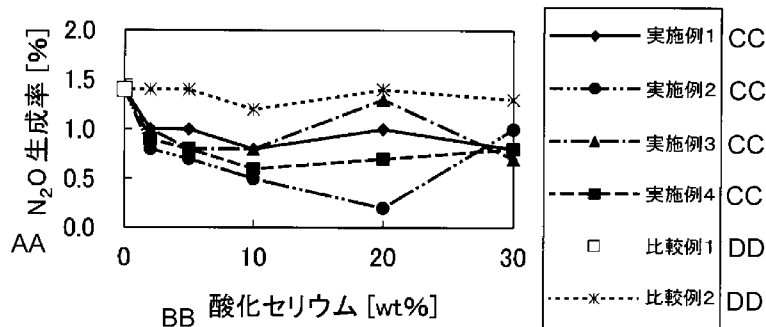
(10) 国際公開番号
WO 2015/079804 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 29/85 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076712
- (22) 国際出願日: 2014年10月6日(06.10.2014)
- (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 2013-246391 2013年11月28日(28.11.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 諸星 圭 (MOROHOSHI, Kei); 〒4718571 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). 宮崎 達也 (MIYAZAKI, Tatsuya); 〒4718571 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).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

図4



AA N₂O generation rate (%)
BB Cerium oxide (wt%)
CC Embodiment
DD Comparative example

(57) Abstract: An exhaust gas purification catalyst for purifying nitrogen oxides and comprising a catalyst support and cerium oxide supported thereon, wherein: the catalyst support contains one or more types of zeolite selected from a group consisting of chabazite, SAPO-34 and SSZ-13, and also contains copper, iron, or a mixture of copper and iron in the amount of 1-10 wt% with the catalyst as a reference; and the cerium oxide is contained in the amount of 1-30 wt% with the catalyst as a reference, and has a crystallite diameter of 0.1-2.5 nm, inclusive.

(57) 要約: 触媒担体とその上に担持された酸化セリウムを含む窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、前記触媒担体が、チャバサイト、SAPO-34、SSZ-13からなる群から選択された少なくとも1種以上のゼオライトと、前記触媒を基準として1~10wt%の銅もしくは鉄またはこれらの混合物とを含み、そして前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1~30wt%の量であり、かつ

0. 1nm以上、2. 5nm以下の結晶子径を有する、排ガス浄化用触媒。

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は排気ガス浄化用触媒に関し、さらに特に、窒素酸化物を接触還元する排気ガス浄化用触媒に関する。

背景技術

[0002] エンジンが酸素過剰雰囲気下で燃焼すると、排出ガスに一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物（ NO_x ）が含まれる。このうち酸素雰囲気下で排出される NO_x を、アンモニアなどの還元剤を用いて還元する触媒として選択還元型（Selective Catalytic Reduction, SCR）触媒が知られている。

[0003] 特許文献1は、ゼオライト又はゼオライト類似化合物の全質量を基準として、銅1～10質量％を含有するゼオライト又はゼオライト類似化合物、及び均質なセリウム－ジルコニウム混合酸化物及び／又は酸化セリウムを含んでなることを特徴とする、窒素酸化物の選択接触還元用の触媒であって、350℃以上の温度で NO_x 浄化率が向上する触媒（特許文献1、請求項1、段落[0015]）を記載する。

[0004] 特許文献2は、セリアを該セリアとは異なる金属酸化物に担持してなる排ガス浄化用助触媒の製造方法であって、セリウム及び該セリウムに配位した配位子を含むセリウム錯体と、該セリウム錯体を溶解するための有機溶媒と、前記金属酸化物とを含有する混合溶液を調製する工程、並びに前記混合溶液を乾燥させ、得られた生成物を焼成する工程を含むことを特徴とする、排ガス浄化用助触媒の製造方法であって、セリアの平均粒径が5nm以下であること（特許文献2、請求項1、請求項5）などを記載する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開第2011-121055号公報

特許文献2：特開第2013-154261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、従来技術では、セリウム－ジルコニウム混合酸化物及び／又は酸化セリウムを例えば30wt%～50wt%用いることにより、350℃より高温においてもNO_xの転化を悪化させないようにしている（特許文献1）が、セリウム－ジルコニウム混合酸化物は本来NO_x還元活性を示さないことから、350℃以下の温度域で触媒活性を担う銅ゼオライト触媒を必要な量用いると、触媒の体積が大きくなり、自動車への搭載に不向きであった。

[0007] また、セリウム－ジルコニウム混合酸化物の量が30wt%～50wt%と多いと、セリウム－ジルコニウム混合酸化物の上では、350℃以上の温度で還元剤のアンモニアが過剰に酸化され付加的なN₂Oが形成されるため、N₂O排出量が多くなってしまっていた。

[0008] さらに、酸化セリウム自体がNO_x浄化触媒能を有するわけではないので、酸化セリウムの担持量が増えると、不活性な酸化セリウムの比率が高まり、触媒の単位質量当たりの活性が低下してしまっていた。

[0009] 一方、特許文献2の発明は、酸素吸放出材料についての開示であって、SCR触媒について開示していない。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意努力した結果、銅および／または鉄を含む特定のゼオライト担体上に特定の結晶子径の酸化セリウムを担持させることなどによって、上記課題を解決することができることを見だし、本発明に至ったものである。

[0011] 本発明の態様は、以下のようである。

（1）触媒担体とその上に担持された酸化セリウムとを含む窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、

前記触媒担体が、

チャバサイト、SAPO-34、SSZ-13からなる群から選択された少なくとも1種以上のゼオライトと、

前記触媒を基準として1～10wt%の銅もしくは鉄またはこれらの混合物と

を含み、そして

前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1～30wt%の量であり、かつ0.1nm以上、2.5nm以下の結晶子径を有する、排ガス浄化用触媒。

(2) 前記酸化セリウムが、触媒担体上で分散担持されている、(1)に記載の排ガス浄化用触媒。

(3) 前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1～25wt%の量である、(1)に記載の排ガス浄化用触媒。

(4) 前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1～10wt%の量である、(1)に記載の排ガス浄化用触媒。

発明の効果

[0012] 本発明に係る酸化セリウムを担持させたゼオライト触媒は、ゼオライト触媒、およびゼオライト触媒に酸化セリウムをブレンドした触媒と比較して、高温においても、優れたNO_x浄化率を有するするとともに、温室効果ガスであるN₂Oの排出をも有効に抑制することができるものである。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施例1、4、比較例2に係る触媒の断面STEM-EDS分析の結果を示す図である。

[図2]図2は、実施例1～4、比較例2に係る酸化セリウム（触媒に対し含有量5wt%）の結晶子径（nm）を表すグラフである。

[図3]図3は、実施例1～4、比較例1、2に係る触媒について、触媒中の酸化セリウムのwt%に対して、NO_x浄化率（%）をプロットしたグラフである。

[図4]図4は、実施例1～4、比較例1、2に係る触媒について、触媒中の酸

化セリウムのw t %に対して、 N_2O 生成率(%)をプロットしたグラフである。

発明を実施するための形態

- [0014] 本明細書中において、孔径または細孔径とは、孔の直径をいい、孔が円形でない場合には、同じ面積を有する円形の孔に相当する直径をいう。
- [0015] 本明細書中において、粒径とは、粒子の直径をいい、粒子が球形でない場合には、粒子の最大直径をいう。
- [0016] 本明細書中において、「分散担持」とは、ゼオライトと銅および／または鉄とを含む触媒担体と触媒担体上の酸化セリウムとを含む触媒を基準として、触媒担体上に、30 w t %以下の量で平均粒径0.5 μm 以下の酸化セリウムが担持されていることをいう。
- [0017] 本発明に係る触媒は、触媒担体と触媒担体上の酸化セリウム(CeO_2)とを含み、この触媒担体は、ゼオライトと銅および／または鉄とを含む。
- [0018] 本発明に係るゼオライトとしては、主な構成元素をシリカ、アルミナとし、さらにリン等を含んでいて構成が類似すること、および1.0 nm以下の平均細孔径を有し、例えばナノオーダーの粒子直径を有すると考えられる酸化セリウムを、内部に埋め込むことなく触媒担体上に担持できることが好ましく、こうした共通の性質を有することから、チャバサイト、SAPO-34、SSZ-13、またはこれらの混合物を特に制限なく使用できる。
- [0019] 本発明に係る触媒担体中の金属としては、周期律表上近隣に位置している性質が類似すること、金属の酸化セリウムに対して直接的に作用しないこと、および酸化物として表面にとどまらず、イオン交換されてサブナノメートルのレベルでゼオライト中に担持されることが好ましく、こうした共通の性質を有することから、銅(Cu)、鉄(Fe)、またはそれらの混合物を、特に制限なく使用できる。
- [0020] 本発明に係る触媒担体は、触媒を基準として、銅および／または鉄を、約0.10 w t %以上、約0.50 w t %以上、約0.60 w t %以上、約0.70 w t %以上、約0.80 w t %以上、約0.90 w t %以上、約1.

0 w t %以上、約 1. 1 w t %以上、約 1. 2 w t %以上、約 1. 3 w t %以上、約 1. 4 w t %以上、約 1. 5 w t %以上、約 2. 0 w t %以上、約 2. 5 w t %以上、約 3. 0 w t %以上、約 3. 5 w t %以上、約 4. 0 w t %以上、約 2 0 w t %以下、約 1 8 w t %以下、約 1 5 w t %以下、約 1 4 w t %以下、約 1 3 w t %以下、約 1 2 w t %以下、約 1 1 w t %以下、約 1 0 w t %以下、約 9. 5 w t %以下、約 9. 0 w t %以下、約 8. 5 w t %以下、約 8. 0 w t %以下、約 7. 5 w t %以下、約 7. 0 w t %以下含むことができる。

[0021] 本発明に係る酸化セリウム (CeO_2) は、触媒を基準として、約 0. 1 w t %以上、約 0. 5 w t %以上、約 0. 6 0 w t %以上、約 0. 7 0 w t %以上、約 0. 8 0 w t %以上、約 0. 9 0 w t %以上、約 1. 0 w t %以上、約 1. 5 w t %以上、約 2. 0 w t %以上、約 2. 5 w t %以上、約 3. 0 w t %以上、約 3. 5 w t %以上、約 4. 0 w t %以上、約 4. 5 w t %以上、約 5. 0 w t %以上、約 5 0 w t %以下、約 4 5 w t %以下、約 4 0 w t %以下、約 3 5 w t %以下、約 3 4 w t %以下、約 3 3 w t %以下、約 3 2 w t %以下、約 3 1 w t %以下、約 3 0 w t %以下、約 2 9 w t %以下、約 2 8 w t %以下、約 2 7 w t %以下、約 2 6 w t %以下、約 2 5 w t %以下、約 2 2 w t %以下、約 2 0 w t %以下、約 1 8 w t %以下、約 1 5 w t %以下、約 1 2 w t %以下、約 1 0 w t %以下、約 9. 0 w t %以下、約 8. 0 w t %以下、約 7. 0 w t %以下の量で、触媒担体上に担持されることができる。

[0022] 本発明に係る酸化セリウムは、約 0. 0 5 n m以上、約 0. 1 0 n m以上、約 0. 2 0 n m以上、約 0. 3 0 n m以上、約 0. 4 0 n m以上、約 0. 5 0 n m以上、約 0. 6 0 n m以上、約 0. 7 0 n m以上、約 0. 8 0 n m以上、約 0. 9 0 n m以上、約 1. 0 n m以上、約 1. 1 n m以上、約 1. 2 n m以上、約 1 0. 0 n m以下、約 9. 0 n m以下、約 8. 0 n m以下、約 7. 0 n m以下、約 6. 0 n m以下、約 5. 0 n m以下、約 4. 0 n m以下、約 3. 2 n m以下、約 3. 0 n m以下、約 2. 9 n m以下、約 2. 8 n

m以下、約2.7nm以下、約2.6nm以下、約2.5nm以下、約2.4nm以下、約2.3nm以下、約2.2nm以下、約2.1nm以下、約2.0nm以下、約1.9nm以下、約1.8nm以下、約1.7nm以下、約1.6nm以下、約1.5nm以下の結晶子径を有することができる。

[0023] 本発明に係る触媒では、酸化セリウムの結晶子径は微細なままであり（図2、実施例1～4）、触媒担体上で、分散担持されている（図1（a）（b））。

[0024] その結果、本発明に係る触媒では、下記実施例1～4ならびに図3および図4のグラフに示されるように、酸化セリウムの担持量が、約1wt%～約25wt%の場合に、NO_xの浄化率は約44%超、かつN₂O生成率は約1.3%以下と、すばらしい高NO_x浄化率かつ低N₂O生成率を示した。

[0025] これに対して、下記比較例1～2、および図3および図4のグラフに示されるように、ゼオライトが銅を含んでいても、酸化セリウムを含まないか、または酸化セリウムとゼオライトとがブレンドされただけであると、NO_xの浄化率は約44%以下、かつN₂O生成率は約1.3%超と、低NO_x浄化率かつ高N₂O生成率となった。

[0026] 下記比較例2では、酸化セリウムがゼオライトとブレンドされただけだと、たとえ酸化セリウムの担持量を多くしても、焼成後に酸化セリウムの粒径が触媒担体上で大きくなってしまって（図2、比較例2）、分散担持せず（図1（c）（d））、従来技術の場合と同じように、不活性な酸化セリウムの比率が高まって、酸化セリウムを担持しない比較例1の結果と同じ程度になってしまったと考えられる。

[0027] そして、なんらかの理論に拘束されることを望まないが、本発明に係る触媒がこのように優れた高NO_x浄化率かつ低N₂O生成率を示すことができるのは、

（1）酸化セリウムは酸素吸収放出能があり、NO_x中の例えばNOをNO₂に酸化した後に還元することによって反応速度が上がり、NO_xと還元剤との反応を促進させる効果があること、

(2) 酸化セリウムは塩基性であるため、酸性ガスである NO_x を吸着しやすいこと、および、

(3) 酸化セリウムは高温では還元能を有することもできるが、酸化セリウム自身が NO_x を還元するのではなく、ゼオライトが選択還元法 (SCR: Selective Catalytic Reduction) などにより、アンモニアまたはアンモニアを分解可能な還元剤を用いて、 NO_2 などを N_2 に接触還元すること、

などのゼオライトおよび酸化セリウムの固有特性を、触媒担体上に所定量の小さな結晶子径を有する酸化セリウムを存在させることにより、十分に引き出すことができたためと考えることができる。

[0028] そして、なんらかの理論に拘束されることを望まないが、下記に示すように触媒担体上に所定量の小さな結晶子径を有する酸化セリウムを担持させると、結果として酸化セリウムが触媒担体上で分散担持されることになると考えられる。

[0029] 以上のように、こうした触媒担体上に所定量の小さな結晶子径を有する酸化セリウムを存在させることにより、本発明に係る排ガス触媒は、従来の酸化セリウムをブレンドした触媒と比較して、 600°C といった高温下でも優れた NO_x 浄化能を有し、かつ 450°C といった高温下でも優れた低 N_2O 生成率を有する良好な触媒性能を有することができる (実施例1~4) と考えることができる。

実施例

[0030] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0031] 実施例1

工程1-1: イオン交換水中に 0.637 g の硝酸セリウムアンモニウムを溶解した 100 ml の水溶液 (以下「水溶液1」という。) と、イオン交換水に $28\text{ wt}\%$ のアンモニア水を入れた 500 ml の水溶液 (以下「水溶液2」という。) との混合物を、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄膜形状のマイクロ流

路に水溶液 1 を 100 ml / 分、水溶液 2 を 500 ml / 分で流してせん断力をかけながら、金属セリウムを析出させ、微細な金属セリウムを含む水溶液を得た。

工程 1-2 : この水溶液にイオン交換した銅を 2.5 wt % 含有する SAPO-34 ゼオライト 9.8 g (以下「ゼオライト 1」という。)を入れて攪拌した。攪拌しながら加熱により水分を除去してセリウムを担持させた銅ゼオライトとした。

工程 1-3 : これを 120℃で乾燥させた後、固形分を乳鉢で粉砕した。

工程 1-4 : 次に、これを酸素存在下、500℃で 2 時間焼成し、1 トンで圧粉成型した後粉砕して、1.0 mm ~ 1.7 mm のペレットを得た。

上記工程 1-1 ~ 工程 1-4 により、2 wt % の酸化セリウムを担持させた試料を得た。

工程 1-5 : 同様にして、酸化セリウムを、それぞれ、5 wt %, 10 wt %, 20 wt %, 30 wt % 担持させた触媒を合成した。

[0032] 実施例 2

工程 2-1 : 水溶液 1 に、ゼオライト 1 を入れて攪拌した。

工程 2-2 : 酸性水溶液中では構造破壊を起こしてしまう銅ゼオライト上に、酸性水溶液中にイオンレベルで溶けている金属セリウムを担持させるために、この工程 2-1 と同時に 100℃以上に加熱して速やかに水分を除去して触媒担体上に金属セリウムを担持させた。以下、工程 1-3 および工程 1-4 を行って 2 wt % の酸化セリウムを担持させた試料を合成した。

同様に工程 1-5 を行った。

[0033] 実施例 3

工程 3-1 : pH を調整して銅ゼオライトの構造破壊を抑えるとともにせん断力を加えて金属セリウムを微細に析出させるために、水溶液 1 に、攪拌しながら水溶液 2 を加えて、pH を 7 ~ 8 にして金属セリウムを析出させた。

以下、上記工程 1-2 ~ 工程 1-4 を行って試料を合成した。

同様に工程 1 - 5 を行った。

[0034] 実施例 4

工程 4 - 1 : セリウム析出中の pH 変化を小さく抑えて微細なセリウムを得るために、水溶液 2 に水溶液 1 を加えて、pH を 7 ~ 8 にして、金属セリウムを析出させた。

以下、工程 1 - 2 ~ 工程 1 - 4 を行って 2 w t % の酸化セリウムを担持させた試料を合成した。

同様に工程 1 - 5 を行った。

[0035] 比較例 1

ゼオライト 1 に、工程 1 - 4 を行い触媒担体のみのペレットを得た。

[0036] <比較例用酸化セリウムの合成>

工程 1 - 1 により微細な金属セリウムを含む水溶液を得た。この水溶液を 3 0 0 0 r p m で 1 0 分間遠心分離して得られた沈殿物に、上記工程 1 - 3 および工程 1 - 4 を行い、酸化セリウムの粉末を得た。

[0037] 比較例 2

上記比較例 1 で得た触媒担体に、<比較例用酸化セリウムの合成>で得た酸化セリウムを、それぞれ、2 w t % , 5 w t % , 1 0 w t % , 2 0 w t % , 3 0 w t % ブレンドした後、工程 1 - 4 を行って、銅ゼオライトと酸化セリウムを含む触媒を合成した。

[0038] 酸化セリウムの担持状態の観察

実施例 1 (1 0 w t %) 、実施例 4 (5 w t %) 、比較例 2 (1 0 w t %) および (3 0 w t %) (本明細書中において、実施例および比較例の後の括弧内の数値は、いずれも触媒に対する酸化セリウムの担持量を表す。) の酸化セリウムを担持した銅ゼオライト粒子に断面 S T E M - E D S 分析 (メーカー名 : 日本電子 (株) 、型番 : J E M - 2 1 0 0 F 透過電子顕微鏡、加速電圧 : 2 0 0 k V 、図 1 の (a) ~ (d) のそれぞれについて倍率は、左が 2 0 K 、右が 5 0 K) を行い、酸化セリウムの担持状態および粒径を観察した (図 1) 。

[0039] 実施例 1 (10 wt %) と実施例 4 (5 wt %) では銅ゼオライト粒子の表面の一部を覆う酸化セリウムの層が観察され、銅ゼオライトに酸化セリウムが分散担持されていることが判明した (図 1 (a) (b))。一方、比較例 2 (10 wt %) では、銅ゼオライト粒子の表面上に粒径約 1 μ m の粒子だけが酸化セリウムとして観察され、酸化セリウムが分散担持されていないことが判明した (図 1 (c))。比較例 2 では、酸化セリウムの担持量を 30 wt % にしても、分散担持されなかった (図 1 (d))。

[0040] この結果から、銅ゼオライト中に酸化セリウム含ませる従来技術では、触媒の焼成により酸化セリウムが触媒担体上で、平均粒径の大きな粒子になってしまうことが判明した。

[0041] 酸化セリウムの結晶子径の算出

酸化セリウムを 5 wt % 含む、実施例 1 ~ 4 と比較例 2 の触媒について、XRD 回析パターンから算出した酸化セリウムの結晶子径を図 2 に示す。結晶子径は酸化セリウムの回析ピークが $\text{SAP O}-34$ と重ならない $2\theta \div 47.5^\circ$ のピークから算出した。

[0042] 酸化セリウムの結晶子径は、実施例 1 ~ 4 では、それぞれ 0.3 nm, 2.1 nm, 1.6 nm, 1.1 nm であり、一方、比較例 2 では 8.7 nm だった。図 1 で観察されるように、実施例 1 ~ 4 の分散担持された酸化セリウムは、比較例 2 の酸化セリウムに対し、結晶子径で約 1/4 以下の大きさとなっている。

[0043] この結果から、酸化セリウムが所定の wt % であって、結晶子径が小さいと触媒担体上で分散担持されることが判明した。

[0044] 窒素酸化物 (NO_x) 浄化率評価

実施例 1 ~ 4 と比較例 1 ~ 2 の試料を用い、温度 600°C における流入ガスの NO_x 浄化率を評価した結果を図 3 に示す。酸化過剰雰囲気下で還元剤としてアンモニアを用いて窒素酸化物の浄化試験を行った。流入ガスは、体積%で、一酸化窒素 500 ppm、アンモニア 500 ppm、酸素 10%、水 5%、それに窒素を加えて流量を 15 L/分とした (以下、「流入ガス 1

」という。)。評価には3 gの触媒ペレットを用いた。NO_x生成率は流入するNO_xの量に対する流出する窒素(N₂)の体積比として算出した。

[0045] 実施例1～4ではNO_x浄化率は、銅ゼオライトのみの比較例1、および従来技術と同じ方法で酸化セリウムをブレンドした比較例2よりも高く、特に1 wt %～25 wt %の酸化セリウム量の範囲で高い浄化率を示した。酸化セリウムを分散担持させることにより、酸化セリウムが少量であるにもかかわらず、600℃という高温でも高い浄化率を発現することができた。一方、酸化セリウムの量がさらに増えると浄化率の低下が観察された。この浄化率の低下は、NO_x還元活性を示さない酸化セリウムの比率が高まって銅ゼオライトの表面を覆ったためと考えられる。

[0046] 亜酸化窒素(N₂O)生成率評価

実施例1～4と比較例1～2の触媒について、流入ガスの温度450℃におけるN₂O生成率を評価した結果を図4に示す。流入ガス1を用いて、一酸化窒素の還元反応が起こる際の弱い還元により生成し排出される亜酸化窒素の量を調べた。N₂O生成率は流入する一酸化窒素の量に対する流出する亜酸化窒素の体積比として算出した。評価には試料のペレット3 gを用いた。

[0047] 実施例1～4ではN₂O生成率は、比較例1および比較例2よりも低く、特に1 wt %～25 wt %の酸化セリウム量の範囲では著しく低かった(図4)。通常酸化セリウムの量が増えると、高温下では酸化物上でN₂Oが形成されてN₂O生成率の上昇が見られる。しかし、実施例1～4では少量の酸化セリウムしか用いていないにもかかわらず、N₂O生成率を減らすことができた。このN₂O生成率の減少は、窒素まで還元されるNO_xの量が増えたためと考えられる(図4)。

産業上の利用可能性

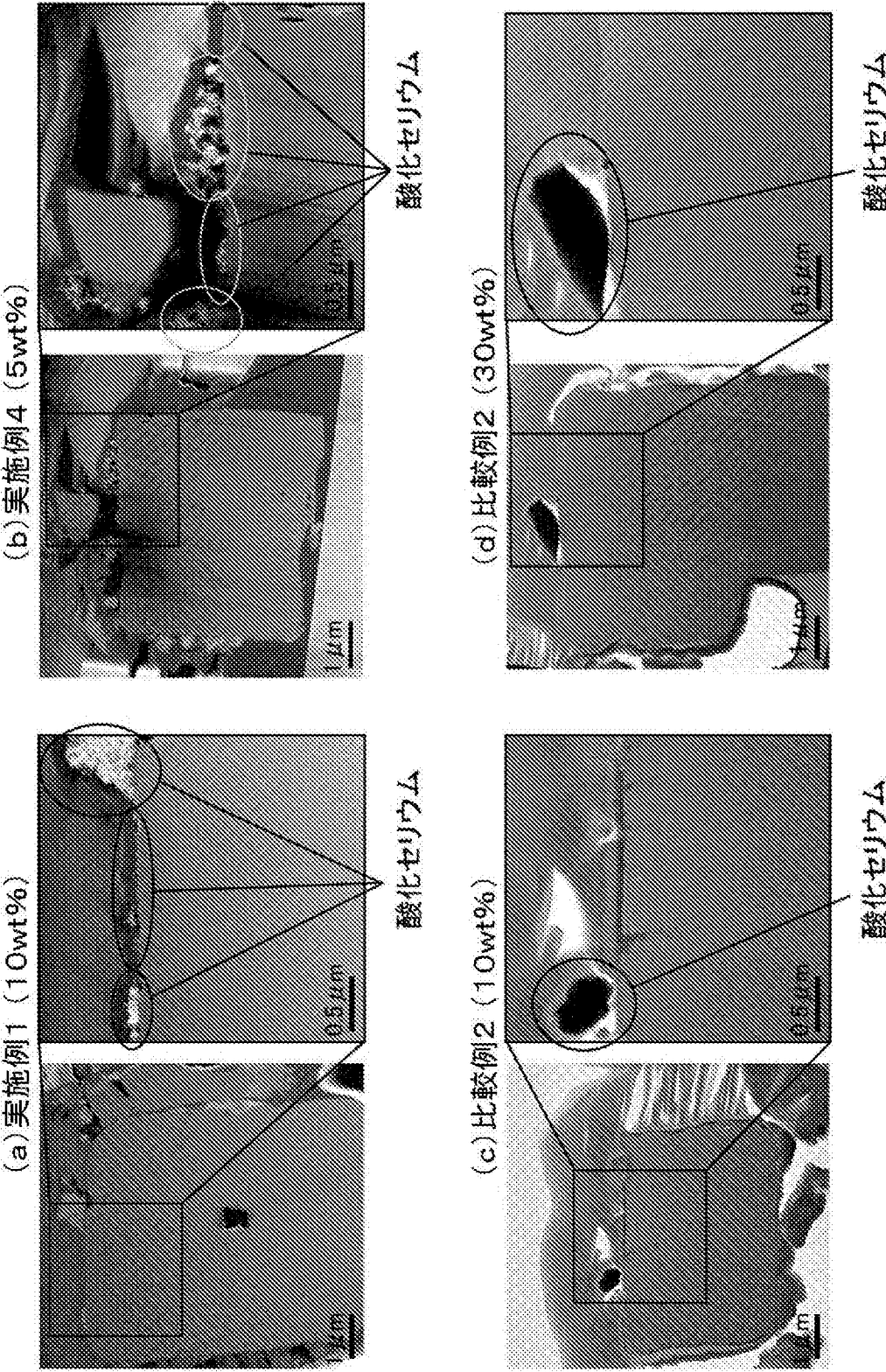
[0048] 以上のように、本発明に係る排ガス浄化触媒は、高温下であっても、NO_xの浄化率が高く、かつN₂Oの生成率が低い、良好な性能を有するものである。こうしたことから、本発明に係る還元触媒の用途は、排ガス浄化触媒に限られず、広い分野において様々な用途に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 触媒担体とその上に担持された酸化セリウムとを含む窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒であって、
前記触媒担体が、
チャバサイト、SAPO-34、SSZ-13からなる群から選択された少なくとも1種以上のゼオライトと、
前記触媒を基準として1～10wt%の銅もしくは鉄またはこれらの混合物と
を含み、そして
前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1～30wt%の量であり、かつ0.1nm以上、2.5nm以下の結晶子径を有する、排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記酸化セリウムが、触媒担体上で分散担持されている、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1～25wt%の量である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記酸化セリウムが、前記触媒を基準として1～10wt%の量である、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

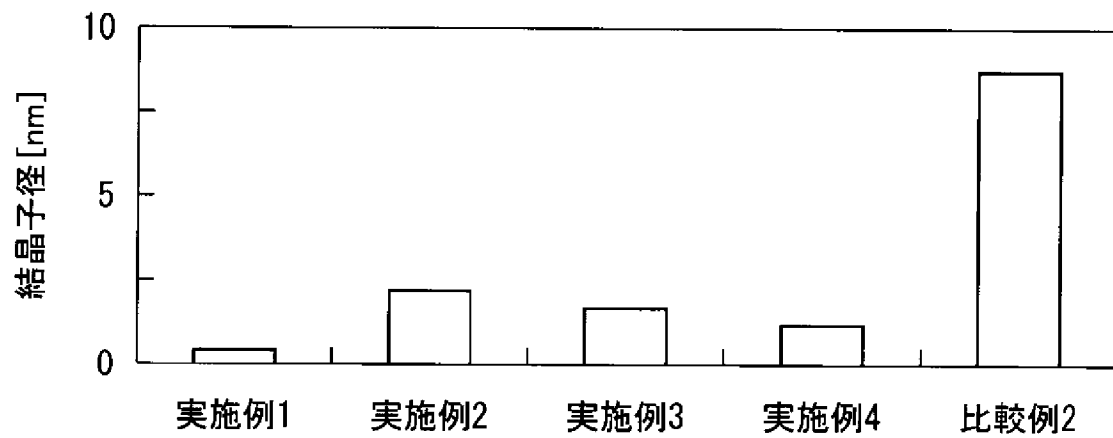
[図1]

図1



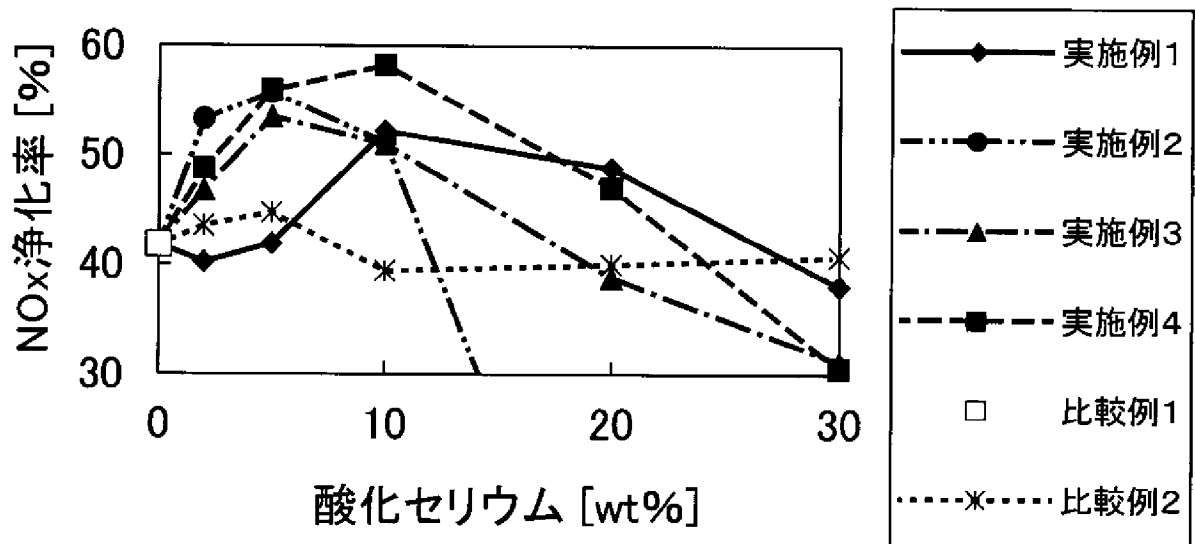
[図2]

図2



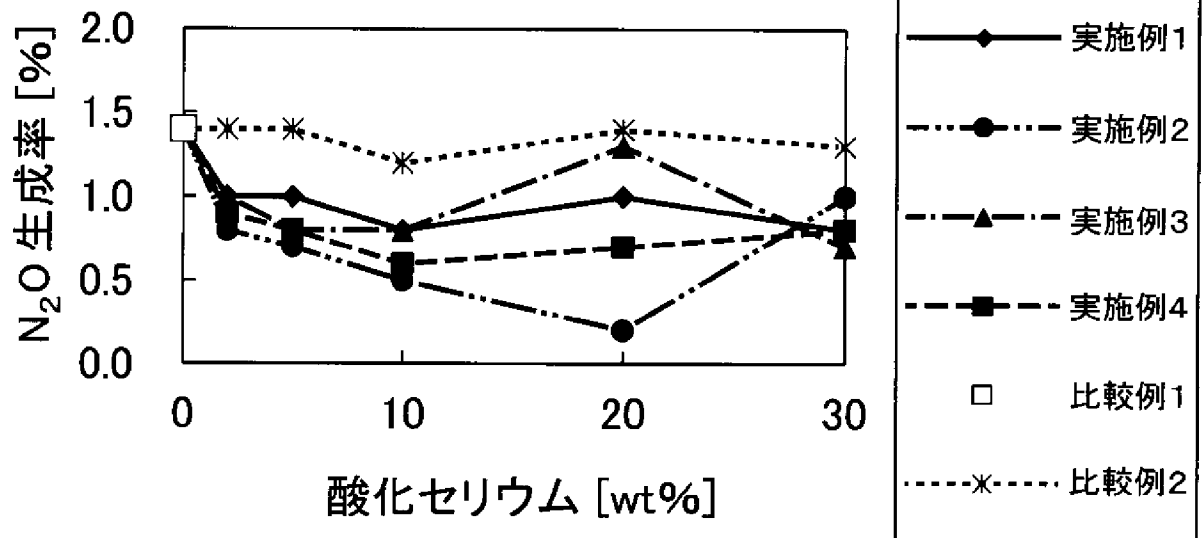
[図3]

図3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J29/85(2006.01)i, B01D53/94(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)

B01J29/85, B01D53/94, 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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-320008 A (Petroleum Energy Center), 22 November 1994 (22.11.1994), claims 1, 2; paragraphs [0015], [0032], [0035], [0050]; example 26 & US 5733837 A & EP 624393 A1	1-4
Y	WO 2012/075400 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC), 07 June 2012 (07.06.2012), page 3, lines 17 to 22; page 12, lines 22 to 25; page 14, lines 21 to 28; page 15, lines 12 to 23; example 2 & JP 2014-506182 A & US 2012/0201731 A1 & GB 2502207 A	1-4

☒ 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
04 December, 2014 (04.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 7-163871 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims 4, 5; paragraphs [0017] to [0019]; table 1; example 2 & JP 2003-181296 A & US 5804526 A & EP 671208 A1 & WO 1995/009047 A1	1-4
A	JP 2009-226327 A (Toyota Motor Corp.), 08 October 2009 (08.10.2009), claim 1; paragraph [0020] (Family: none)	1-4
A	JP 9-276703 A (Honda Motor Co., Ltd.), 28 October 1997 (28.10.1997), claim 1; paragraph [0030] & EP 1972372 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J29/85(2006.01)i, B01D53/94(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. B01J29/85, B01D53/94, 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）

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 6-320008 A (財団法人石油産業活性化センター) 1994. 11. 22, 【請求項 1】、【請求項 2】、【0015】、【0032】、【0035】、【0050】、実施例 26 & US 5733837 A & EP 624393 A1	1-4
Y	WO 2012/075400 A1 (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 2012. 06. 07, 第 3 頁第 17-22 行、第 12 頁第 22-25 行、第 14 頁第 21-28 行、第 15 頁第 12-23 行、Example 2 & JP 2014-506182 A & US 2012/0201731 A1 & GB 2502207 A	1-4

☒ 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

0 4 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

後藤 政博

4 G

5 3 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
Y	JP 7-163871 A (本田技研工業株式会社) 1995. 06. 27, 【請求項 4】、 【請求項 5】、【0017】 - 【0019】、表 1、実施例 2 & JP 2003-181296 A & US 5804526 A & EP 671208 A1 & WO 1995/009047 A1	1-4
A	JP 2009-226327 A (トヨタ自動車株式会社) 2009. 10. 08, 【請求項 1】、 【0020】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 9-276703 A (本田技研工業株式会社) 1997. 10. 28, 【請求項 1】、 【0030】 & EP 1972372 A1	1-4