

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6102699号  
(P6102699)

(45) 発行日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(24) 登録日 平成29年3月10日(2017.3.10)

(51) Int. Cl.	F I		
<b>BO1J 37/02 (2006.01)</b>	BO1J 37/02	3 O 1 L	
<b>BO1J 29/068 (2006.01)</b>	BO1J 29/068	Z A B A	
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/94	2 2 2	
<b>FO1N 3/28 (2006.01)</b>	FO1N 3/28	3 O 1 P	
<b>FO1N 3/10 (2006.01)</b>	FO1N 3/10	A	

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2013-246072 (P2013-246072)  
 (22) 出願日 平成25年11月28日(2013.11.28)  
 (65) 公開番号 特開2015-100787 (P2015-100787A)  
 (43) 公開日 平成27年6月4日(2015.6.4)  
 審査請求日 平成28年2月25日(2016.2.25)

(73) 特許権者 000003137  
 マツダ株式会社  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号  
 (74) 代理人 110001427  
 特許業務法人前田特許事務所  
 (72) 発明者 原田 浩一郎  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内  
 (72) 発明者 山田 啓司  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内  
 (72) 発明者 馬場 普士  
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ  
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

担体上に、ゼオライトを含む第1触媒層を形成する工程と、  
 前記第1触媒層の上に、塩基性アルミナを含む第2触媒層を形成する工程と、  
 前記第1触媒層及び第2触媒層を、酸性であるジニトロジアミンPt硝酸溶液を含む含浸用の溶液に含浸することにより、前記Ptを前記塩基性アルミナに優先的に担持する工程とを備え、

前記含浸用の溶液には、さらにNOx吸蔵材が含まれており、  
 前記第2触媒層を、前記塩基性アルミナ及びセリアを含む下層と、該下層よりも多くRhが含有された前記塩基性アルミナを含む上層とを有する積層構造とすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

10

【請求項2】

前記NOx吸蔵材は、アルカリ土類金属であり、  
 前記Ptを前記塩基性アルミナに担持する工程において、前記Ptと共にアルカリ土類金属を前記塩基性アルミナに担持することを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項3】

前記塩基性アルミナとして、ランタノイド及びZrのうちの少なくとも1種を含有するアルミナを用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

20

## 【請求項 4】

前記塩基性アルミナとして、L aを含むアルミナを用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【請求項 5】

前記含浸用の溶液には、さらに R hが含まれていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

## 【請求項 6】

前記第 1 触媒層を、前記塩基性アルミナ及びセリアを含有する下層と、該下層の上に設けられたゼオライトを含有する上層とを含む積層構造とすることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の排気ガス浄化用触媒の製造方法。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、排気ガス浄化用触媒の製造方法に関し、特に、複数の触媒層が積層されてなる排気ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

ディーゼルエンジンの排気ガス処理装置は、一般に酸化触媒(DOC)とその下流に配設されたディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)によって構成されている。DOCによって、排気ガス中の炭化水素(HC)及び一酸化炭素(CO)が酸化浄化され、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )のうちNOが $\text{NO}_2$ に酸化される。DOCでの触媒反応熱によりDPFの昇温が図れ、DPFに堆積したパティキュレートマター(PM)の燃焼が促進される。このときのPMの燃焼は、DPFにコートした触媒から供給される、排気ガス中の $\text{O}_2$ よりも酸化活性が高い酸素によって生じる。また、DOCから流入する、又はDPFにコートした触媒において生成する、強い酸化力を有する $\text{NO}_2$ の効果によっても、さらに燃焼反応が促進される。エンジン始動直後はDOCの活性が低いことから、HCが未浄化のまま排出されないように、DOCにゼオライトをHCトラップ材として含有させることが行われている。

20

## 【0003】

一方、 $\text{NO}_x$ の浄化のために、リーンバングソリンエンジンやディーゼルエンジンではリーン $\text{NO}_x$ トラップ触媒(LNT触媒)が利用されている。このLNT触媒は、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材によって排気ガスの空燃比がリーンであるときに $\text{NO}_x$ を吸蔵する。そして、エンジンの空燃比をリッチに変調するリッチパージにより、 $\text{NO}_x$ 吸蔵材からの $\text{NO}_x$ の放出、及び未燃ガス(HC、CO、 $\text{H}_2$ )による $\text{NO}_x$ の還元が行われる。 $\text{NO}_x$ 吸蔵材としては、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、マグネシウム(Mg)等のアルカリ土類金属を利用することが主流である。

30

## 【0004】

上記のようなDOC触媒層とLNT触媒層とが担体上に積層されてなる一体型触媒を製造する場合、各層の材料となるサポート材に触媒金属を担持した粒子材を調製し、これらを順次コーティングすることで各層を形成することとなる。この場合、各層毎に、サポート材に触媒金属を担持する工程が必要となるため工数が増大してしまう。

40

## 【0005】

この問題を解決するために、サポート材を含む層を積層した後に、触媒金属を一括して含浸担持させる方法が考えられる。例えば、特許文献1には、積層型の触媒層を製造する場合に、ゼオライトや金属酸化物といったサポート材を含む層を積層した後に、形成された積層体に触媒金属であるPtを含むジニトロジアミンPt溶液を含浸する方法が提示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

50

【特許文献1】特開2010-149097号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

製造工程を短縮するために、特許文献1の方法を用いて担体上に形成された積層体に対して、Ptを含浸担持すると、積層された全ての層にほぼ均一にPtが担持されることとなる。Ptを担持するサポート材が異なると、その触媒性能も異なり、例えば、本発明者らの鋭意研究によって、貴金属であるPtを担持するサポート材としてゼオライトよりもアルミナを用いた方が、排気ガス浄化性能が優れることがわかっている。このため、ゼオライトを含む層とアルミナを含む層との積層構造である触媒においては、アルミナを含む層に対してより多くのPtを担持した方が触媒として有利である。しかしながら、特許文献1の方法を用いると、上記の通り、ゼオライト層及びアルミナ層の両方にPtが担持されることとなる。すなわち、Ptを一つの工程で各層に担持することは可能であるものの、Ptの性能を十分に発揮できる所望の層に優先的にPtを担持することができない。

10

【0008】

本発明は、前記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は、ゼオライト及びアルミナを含む積層体に対してPtを担持させる際に、少ない工数で且つ簡便な方法でアルミナを含む層に優先的にPtを担持させて、排気ガス浄化性能が高い触媒を得られるようにすることにある。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

前記の目的を達成するために、本発明は、触媒層の材料となるアルミナとして塩基性アルミナを用い、触媒金属であるPtの原料として、酸性であるジニトロジアミン硝酸溶液を用いた。

【0010】

具体的に、本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法は、担体上に、ゼオライトを含む第1触媒層を形成する工程と、第1触媒層の上に、塩基性アルミナを含む第2触媒層を形成する工程と、第1触媒層及び第2触媒層を、酸性であるジニトロジアミンPt硝酸溶液を含む含浸用の溶液に含浸することにより、Ptを前記塩基性アルミナに優先的に担持する工程とを備え、前記含浸用の溶液には、さらにNO<sub>x</sub>吸蔵材が含まれており、前記第2触媒層を、前記塩基性アルミナ及びセリアを含む下層と、該下層よりも多くRhが含有された前記塩基性アルミナを含む上層とを有する積層構造とすることを特徴とする。

30

【0011】

本発明者らの実験・研究によって、アルミナにPtを担持する場合、塩基性アルミナに酸性であるジニトロジアミン硝酸溶液を溶媒とするPt溶液を含浸することで、アルミナに高効率でPtを担持することができることを見出された。このため、ゼオライト層と塩基性アルミナ層とが積層されている積層体にジニトロジアミンPt硝酸溶液を含浸しても、塩基性アルミナ層にPtを優先的に担持することができる。すなわち、上記ゼオライトを含む第1触媒層、及び塩基性アルミナを含む第2触媒層にジニトロジアミンPt硝酸溶液を含浸すると、第2触媒層の塩基性アルミナにPtを優先的に担持することができる。上記の通り、Pt担持ゼオライトよりもPt担持アルミナの方が、排気ガス浄化性能が高いため、本発明の製造方法により、排気ガス浄化性能が優れた触媒を得ることができる。また、本発明の製造方法では、Ptの担持工程を一括して行うことができるため、工数を削減することができる。さらに、Rhはスチームリフォーミング反応に寄与し、この反応によりH<sub>2</sub>が生成されるため、NO<sub>x</sub>の還元浄化を促進することができる。このため、Rhを含有させることでNO<sub>x</sub>還元浄化性能が高い触媒を得ることができる。また、触媒層に対してNO<sub>x</sub>吸蔵材を含浸した場合、ゼオライトを含む酸化触媒層として機能する第1触媒層の上に、Rhを含むNO<sub>x</sub>トラップ層として機能する第2触媒層を形成することができる。この触媒において、触媒温度が低いときは排気ガス中のHCが酸化触媒層のゼオライトに吸着され、触媒温度が上昇すると、ゼオライトからHCが放出される。放出され

40

50

たHCは、排気ガス中のCOと共に温度上昇によって活性が高くなっている触媒金属により酸化浄化される。また、排気ガスの空燃比がリーンであるときは、NO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>トラップ層のNO<sub>x</sub>吸蔵材に吸蔵され、その空燃比が理論空燃比近傍又はリッチになったときにNO<sub>x</sub>吸蔵材からNO<sub>x</sub>が放出される。RhはNO<sub>x</sub>トラップ層の上層側、すなわち排気ガス通路側に設けられており、NO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>吸蔵材から排気ガス通路側に放出される際にNO<sub>x</sub>トラップ層の上層を通り、その上層にはRhが多く含有されているため、放出されたNO<sub>x</sub>を効率良く還元浄化することができる。

【0012】

本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法において、前記NO<sub>x</sub>吸蔵材は、アルカリ土類金属であり、Ptを塩基性アルミナに担持する工程において、Ptと共にアルカリ土類金属を塩基性アルミナに担持することが好ましい。

10

【0013】

このようにすると、ジニトロジアミンPt硝酸溶液と共に、NO<sub>x</sub>吸蔵材であるアルカリ土類金属を含浸するので、工数を増大させずにNO<sub>x</sub>トラップ層を作製することができる。

【0014】

本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法において、塩基性アルミナとして、ランタノイド及びZrのうちの少なくとも1種を含むアルミナを用いることが好ましい。この場合、塩基性アルミナとして、Laを含むアルミナを用いることがより好ましい。Laを含有させたアルミナは、特に耐熱性が高いので、Laを含有させることで触媒の耐熱性を向上することができる。

20

【0015】

本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法において、前記含浸用の溶液には、さらにRhが含まれていることが好ましい。

【0016】

上述のごとく、Rhはスチームリフォーミング反応に寄与し、この反応によりH<sub>2</sub>が生成されるため、NO<sub>x</sub>の還元浄化を促進することができる。このため、Rhを含浸させることでNO<sub>x</sub>還元浄化性能が高い触媒を得ることができる。

【0017】

本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法において、第1触媒層を、前記塩基性アルミナ及びセリアを含有する下層と、該下層の上に設けられたゼオライトを含有する上層とを含む積層構造とすることが好ましい。

30

【0018】

このようにすると、酸化触媒層として塩基性アルミナ及びセリアを含有する下層と、該下層の上に設けられたゼオライトを含有する上層が形成され、下層に多くのPtが担持されることとなる。これにより、ゼオライトを含む層の上下層に、Ptを多く担持する層が設けられるため、ゼオライトから放出されるHCをより効率良く、酸化浄化することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法によると、ゼオライト層とアルミナ層との積層構造体に対してPtを担持させる際に、少ない工数で且つ簡便な方法でアルミナ層に優先的にPtを担持させて、排気ガス浄化性能が高い触媒を得ることが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の一部を示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の触媒層構成を示す断面図である。

。

【図3】本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の触媒層構成の一変形例を示す断面図である。

50

【図4】ゼオライト、塩基性アルミナ及びそれらの混合物に担持されたPtのPt結晶子径を示すグラフ図である。

【図5】HC浄化性能の評価試験における触媒から流出するガスのトータルHC濃度及び触媒入口温度の変化を示すグラフ図である。

【図6】本発明の実施例及び比較例のHC浄化率を示すグラフ図である。

【図7】NO<sub>x</sub>浄化性能の評価試験における触媒から流出するガスのNO<sub>x</sub>濃度の変化を示すグラフ図である。

【図8】本発明の実施例及び比較例のNO<sub>x</sub>浄化率を示すグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用方法或いはその用途を制限することを意図するものでない。

【0022】

(触媒の構成について)

まず、本発明の一実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の構成について図1及び図2を参照しながら説明する。図1は本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の一部を示す断面図であり、図2は該排気ガス浄化用触媒の触媒層構成を示す断面図である。

【0023】

図1及び図2に示すように、本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒は、不図示のディーゼルエンジンから排出される排気ガス浄化用触媒であり、八ニカム担体のセル壁1の上に、酸化触媒層であるDOC層2、及びNO<sub>x</sub>トラップ層であるLNT層3が順次形成されてなり、その内側の空間が排気ガス通路4となっている。八ニカム担体は、そのセル断面形状が六角形である六角セル八ニカム構造となっている。図1では、図の簡略化のため、1つのセルにのみ上記触媒層を描いているが、全てのセルに上記触媒層が形成されている。

【0024】

本実施形態において、DOC層2は、担体のセル壁1の上に形成されており、それはHCトラップ材であるゼオライトを含み、触媒金属としてPtが含まれている。DOC層2の上に形成されたLNT層3は、塩基性アルミナを含み、さらに、NO<sub>x</sub>吸蔵材並びにPt及びRh等の触媒金属を含む。なお、LNT層3において、上記NO<sub>x</sub>吸蔵材及び触媒金属は、塩基性アルミナに担持されている。塩基性アルミナは、La、Ce、Nd等のランタノイドやZrとの複合酸化物でもよい。

【0025】

また、図2に示すように、LNT層3は2層構造であってもよい。下層LNT層3a及び上層LNT層3bには、上記の通り、塩基性アルミナ材が含有されており、上層LNT層3bには、下層LNT層3aと比較して塩基性アルミナに触媒金属としてRhがより多く含有されている。Rhは、上述の通り、スチームリフォーミング反応に寄与し、この反応によりH<sub>2</sub>が生成されるため、NO<sub>x</sub>の還元浄化を促進することができる。このため、排気ガスの空燃比がリーンになるときにLNT層3のNO<sub>x</sub>吸蔵材に吸蔵されたNO<sub>x</sub>が、リッチ状態となったときにLNT層3からその上層3bを通して排気ガス通路4に放出されるため、NO<sub>x</sub>トラップ層の上層3bに含まれたRhの働きにより効率良くNO<sub>x</sub>を還元浄化することができる。

【0026】

ここでは、DOC層2が1層構造の触媒について説明したが、図3に示すように、DOC層2が下層DOC層2aと上層DOC層2bとの2層構造であってもよい。下層DOC層2aは、活性アルミナ及びセリア系材料の混合物が含まれており、それらにPtが担持されている。上層DOC層2bには、ゼオライトが含有されている。このようにすると、ゼオライトがDOC層2のうち上側に配置されているから、排気ガス中のHCの吸着に有利となる。さらに、ゼオライトから脱離するHCは、LNT層に担持された触媒金属によ

10

20

30

40

50

り浄化されるだけでなく、ゼオライトを含有した層よりも下の層へも一部が拡散するため、下層DOC層2aに担持された触媒金属によって効率良く浄化される。

【0027】

なお、DOC層2の構成成分であるゼオライトの平均粒径(D50)は0.5μm以上4.8μm以下であることが好ましい。ゼオライトの平均粒径が大きすぎると粒子の露出表面積が小さくなって、HCの吸着量が低減するため、上記のような粒径の範囲であることが好ましい。

【0028】

(触媒の製造方法について)

次に、本実施形態に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。

10

【0029】

まず、ハニカム担体のセル壁1の上にDOC層2を形成するために、ゼオライトをバインダ及び水と混合してスラリー状にする。このスラリーをハニカム担体のセル壁1の上にコーティングし、乾燥する。これにより、触媒金属が担持される前のDOC層2の前駆体層(第1触媒層)が形成される。

【0030】

なお、図3に示す2層構造のDOC層2を形成する場合は、上記ゼオライトを含む層を形成する前に、塩基性アルミナ及びセリア系材料( $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ )の混合物を調製し、それをスラリー状にし、まず、そのスラリーを担体のセル壁1上にコーティングし、乾燥した後に、上記ゼオライトを含むスラリーをその上にコーティングし、乾燥することにより担体のセル壁1上に2層構造の触媒金属が担持される前のDOC層2の前駆体層が形成される。なお、塩基性アルミナとしては、 $La_2O_3$ を4質量%含むLa含有アルミナを用いることができる。

20

【0031】

次に、上記のようにして形成したDOC層2の前駆体層の上に、後にLNT層3となる触媒金属を担持する前のLNT層3の前駆体層(第2触媒層)を形成する。ここでは、図2及び図3に示す2層構造のLNT層3の前駆体層の形成について説明する。このLNT層3の前駆体層の形成のために、まず、塩基性アルミナとセリア系材料( $Ce_{0.9}Pr_{0.1}O_2$ )とを混合し、この混合物にバインダと水とを加え、攪拌してスラリー状にする。このスラリーをDOC層2の前駆体層の上にコーティングし、乾燥することで下層LNT層3aの前駆体層を形成する。次に、塩基性アルミナにバインダと水とを加え、攪拌してスラリー状にする。このスラリーを下層LNT層3aの前駆体層の上にコーティングし、乾燥する。これにより、上層LNT層3bの前駆体層が形成されて、2層構造のLNT層3の前駆体層が形成される。なお、上層LNT層3bにRhをより多く含有させるために、例えば共沈法によって、予め塩基性アルミナにRhを含有させておくことが好ましい。

30

【0032】

次に、触媒金属であるPt及びRhと $NO_x$ 吸蔵材であるアルカリ土類金属との混合溶液を調製し、この溶液に上記各前駆体層が形成された担体を含浸させる。具体的に、Pt及びRhの原料としてジニトロジアミンPt硝酸溶液及びジニトロジアミンRh硝酸溶液を用いる。また、アルカリ土類金属としては、例えばBa及びSrの酢酸塩を用いることができる。これらを混合してイオン交換水で希釈した混合溶液を調製し、該混合溶液に上記各前駆体層が形成された担体を含浸させ、担体を乾燥し、焼成する。上記Ba及びSr等のアルカリ土類金属はアルミナとの親和性が高いので、その多くがLNT層3の前駆体に担持される。これにより、LNT層3の前駆体層から $NO_x$ トラップ層であるLNT層3が形成される。また、DOC層2の前駆体層にも触媒金属が担持されてDOC層2が形成される。後に詳細に説明するが、この含浸工程において、ゼオライトでなく塩基性アルミナにPtが優先的に担持されることとなる。なお、上記製造方法において、乾燥は、例えば大気雰囲気において100~250程度の温度に所定時間保持することによって行うことができる。また、焼成は、例えば大気雰囲気において400~600程度の

40

50

温度に数時間保持することによって行うことができる。

【0033】

(Pt担持ゼオライトとPt担持アルミナとの比較)

次に、Ptの担持に関するゼオライトと塩基性アルミナとの差異について検討した結果について説明する。

【0034】

まず、テトラアンミンPt水酸塩溶液(塩基性溶液)又はジニトロジアンミンPt硝酸溶液(酸性溶液)を用いて、ゼオライト及び塩基性アルミナに対してPtを担持した場合の、Ptの結晶子径をX線回折法により測定した。結晶子径は、Ptの回折ピークの半幅を用い、シェラーの式から算出した。なお、ゼオライトとしてはゼオライトを用い、塩基性アルミナとしては上記La含有アルミナを用いた。

10

【0035】

測定したサンプルの調製としては、まず、等量のゼオライト及び塩基性アルミナを準備し、それらに対してテトラアンミンPt水酸塩溶液(塩基性溶液)又はジニトロジアンミンPt硝酸溶液(酸性溶液)を用いて蒸発乾固法により2重量%のPtを担持した。具体的に、ゼオライト又は塩基性アルミナに水を加え、攪拌してスラリー状にし、このスラリーを攪拌しながら、テトラアンミンPt水酸塩溶液又はジニトロジアンミンPt硝酸溶液を滴下した。その後、加熱しながらさらに攪拌を続けて、水分を完全に蒸発させることによりPtをゼオライト又は塩基性アルミナに担持した。得られたサンプルを担体上にコーティングした後、O<sub>2</sub>が2%、H<sub>2</sub>Oが10%、残部がN<sub>2</sub>のガス雰囲気において800の温度に24時間保持するエージング処理を行った。その後、各サンプルに対して上記方法によりPt結晶子径を測定した。その結果を図4に示す。

20

【0036】

図4に示すように、テトラアンミンPt水酸塩溶液を用いてPtを担持した場合、Pt結晶子径は、塩基性アルミナに担持された場合よりもゼオライトに担持された場合の方が小さくなるのがわかる。また、ジニトロジアンミンPt硝酸溶液を用いてPtを担持した場合も、それらの差は小さくなるものの、同様に、結晶子径は、塩基性アルミナに担持されるよりもゼオライトに担持された方が小さくなる。そこで、ゼオライトと塩基性アルミナを1:1の重量比で混合した混合物に対して上記と同様の方法でPtを担持して、そのときのPt結晶子径を測定して、その結晶子径がゼオライトに担持された場合か、塩基性アルミナに担持された場合のいずれに近いかを比較することにより、ゼオライトと塩基性アルミナとのいずれにより多くのPtが担持されているかを間接的に判断した。なお、その混合物の量は、上記ゼオライト及び塩基性アルミナの単独のものと同量とした。

30

【0037】

図4に示すように、ゼオライトと塩基性アルミナとの混合物に対してテトラアンミンPt水酸塩溶液を用いてPtを担持した場合、Pt結晶子径は、ゼオライトに担持されたPt結晶子径とほぼ同一となった。このため、テトラアンミンPt水酸塩溶液を用いるとPtはゼオライトに優先的に担持されることがわかる。

40

【0038】

一方、ゼオライトと塩基性アルミナとの混合物に対してジニトロジアンミンPt硝酸溶液を用いてPtを担持した場合、Pt結晶子径は、塩基性アルミナに担持されたPt結晶子径よりも大きい結果となった。この結果から、Ptがゼオライトではなく塩基性アルミナに優先的に担持されているものと考えられ、単独の塩基性アルミナの場合よりも結晶子径が大きくなったのは、混合物中に含まれる塩基性アルミナは、ゼオライトと1:1で混合されているので、単独の塩基性アルミナの半量であるため、塩基性アルミナの担持面積が小さいからであると考えられる。

【0039】

以上から、ジニトロジアンミンPt硝酸溶液を用いると、ゼオライトではなく塩基性アルミナに優先的にPtを担持することが可能であることが示唆された。

50

## 【 0 0 4 0 】

次に、ゼオライトの粉末と、酸性アルミナ及び塩基性アルミナの粉末について、それぞれの比表面積を測定した結果を表 1 に示す。なお、ゼオライトとしてはゼオライトを用い、酸性アルミナとしては L a を含有しない純アルミナを用い、塩基性アルミナとしては上記 L a 含有アルミナを用いた。

## 【 0 0 4 1 】

## 【表 1】

	比表面積(m <sup>2</sup> /g)
βゼオライト	168
酸性アルミナ	191
塩基性アルミナ	192

10

## 【 0 0 4 2 】

表 1 に示すように、ゼオライトの比表面積と酸性及び塩基性のアルミナの比表面積とを比較すると、ゼオライトの比表面積の方が小さかった。また、酸性アルミナと塩基性アルミナとでは比表面積に差は見られなかった。比表面積が大きいアルミナの方が、Pt 結晶子径が小さくなりやすいことも考えられるが、ゼオライトの方でより小さくなっているのは、比表面積のような物理特性だけでなく、詳細は明らかではないが、酸性・塩基性が異なるゼオライト及びアルミナに対する、Pt の化学的な相互作用が影響していることを示しているものと考えられる。

20

## 【 0 0 4 3 】

次に、ゼオライトに Pt が担持された Pt 担持ゼオライトと塩基性アルミナに Pt が担持された Pt 担持アルミナとに対して、CO 及び HC の浄化に関する各ライトオフ温度 ( T 5 0 ( ) ) を測定した結果について説明する。T 5 0 ( ) は、触媒に流入させるモデルガスの温度を常温から漸次上昇させていき、CO 及び HC の各成分の浄化率が 5 0 % に達したときの触媒入口ガス温度である。

30

## 【 0 0 4 4 】

Pt 担持ゼオライト ( Pt / ゼオライト ) と Pt 担持アルミナ ( Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) とは、ゼオライト又は塩基性アルミナに蒸発乾固法によりジニトロジアミン Pt 硝酸溶液を用いて Pt を担持させることで得た。具体的に、ゼオライト又は塩基性アルミナに水を加え、攪拌してスラリー状にし、このスラリーを攪拌しながら、ジニトロジアミン Pt 硝酸溶液を滴下した。その後、加熱しながらさらに攪拌を続けて、水分を完全に蒸発させることにより Pt をゼオライト又は塩基性アルミナに担持した。なお、Pt の担持量は 4 g / L とした。得られたサンプルを、セル壁の厚さが 4 . 5 m i l ( 1 . 1 4 3 × 1 0<sup>-1</sup> m m ) であり、1 平方インチ ( 6 4 5 . 1 6 m m<sup>2</sup> ) 当たりのセル数が 4 0 0 のコー  
ジェライト製六角セルハニカム担体 ( 直径 2 5 . 4 m m 、長さ 5 0 m m ) にコーティングした後 ( ウォッシュコート量を 1 0 0 g / L とした。 ) 、O<sub>2</sub> が 2 % 、H<sub>2</sub>O が 1 0 % 、残部が N<sub>2</sub> のガス雰囲気において 8 0 0 の温度に 2 4 時間保持するエージング処理を行った。その後、触媒をモデルガス流通反応装置に取り付け、ハニカム触媒に CO 及び HC 浄化性能評価用のモデルガスを導入した。モデルガスの組成は、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> ; 2 0 0 p p m C、CO ; 4 0 0 p p m、NO ; 1 0 0 p p m O<sub>2</sub> ; 1 0 % 、H<sub>2</sub>O ; 1 0 % 、残 N<sub>2</sub> とし、空間速度は 7 2 0 0 0 / h とした。測定結果を表 2 に示す。

40

## 【 0 0 4 5 】



【表 2】

	CO-T50(°C)	HC-T50(°C)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	241	256
Pt/βゼオライト	270	275

## 【0046】

表2に示すように、Pt/ゼオライトとPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とのT50を比較すると、CO及びHCのいずれもPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が低かった。すなわち、Pt/ゼオライトと比較して、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が低温でCO及びHCを浄化できるため、排気ガス浄化性能が高いことがわかる。

## 【0047】

以上の通り、ゼオライトを含む層と塩基性アルミナを含む層との積層体に対して、ジニトロジアミンPt硝酸溶液を用いてPtを一括で含浸担持する本実施形態の方法によると、CO及びHCの酸化活性が優れる塩基性アルミナにPtを優先的に担持できるため、排気ガス成分の浄化性能が高い触媒を少ない工数で得ることができる。

## 【実施例】

## 【0048】

以下に、本発明に係る排気ガス浄化用触媒の製造方法を詳細に説明するための実施例を示す。本実施例では、セル壁の厚さが4.5mil(1.143×10<sup>-1</sup>mm)であり、1平方インチ(645.16mm<sup>2</sup>)当たりのセル数が400のコーゼライト製六角セル八ニカム担体(直径25.4mm、長さ50mm)を用いて、上記排気ガス浄化用触媒の製造方法により排気ガス浄化用触媒を調製した。そして、調製した触媒に対して、HC浄化性能及びNO<sub>x</sub>浄化性能を評価した。

## 【0049】

以下に、実施例1及び比較例1~5に係る排気ガス浄化用触媒の構成について説明する。実施例1では、上記製造方法により、図3に示すようなDOC層とLNT層とが共に2層構造である触媒層を作製した。下層DOC層の形成のために、30g/Lの塩基性アルミナ材と30g/Lのセリア系材料(Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)との混合粉末を調製し、この粉末にバインダを加え、これを担体上にコーティングした。上層DOC層の形成のために、100g/Lのゼオライト材にバインダを加え、下層DOC層の上にコーティングした。下層LNT層の形成のために、30g/Lの塩基性アルミナ材と30g/Lのセリア系材料(Ce<sub>0.9</sub>Pr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>)との混合粉末を調製し、この粉末にバインダを加え、これを上層DOC層の上にコーティングした。上層LNT層の形成のために、0.4g/LのRhが2g/LのCeO<sub>2</sub>に共沈法により含有された前駆体を形成し、これに18g/Lの塩基性アルミナ材を加え、十分に攪拌した後に遠心分離して、得られたゲル状のケーキを乾燥、焼成してRhドープCeO<sub>2</sub>/アルミナ粉末を得た。この粉末にバインダを加え、これを下層LNT層の上にコーティングした。それら4層を作製した後に、触媒金属である0.38g/LのPt及び0.01g/LのRhを担持するためのジニトロジアミンPt硝酸溶液及びジニトロジアミンRh硝酸溶液をイオン交換水で希釈したものの、並びにNO<sub>x</sub>吸蔵材である7.5g/LのBa及び2.5g/LのSrを担持するためのそれぞれの酢酸塩をイオン交換水で希釈したものを混合し、含浸用の溶液を調製した。この含浸用の溶液に、上記4層構造を設けた担体を浸した後、その担体を150で乾燥し、500で2時間焼成することで実施例1の触媒を得た。

## 【0050】

また、実施例1とは異なり、Pt及びRhの原料として、テトラアンミンPt水酸塩溶液(塩基性溶液)及びテトラアンミンRh水酸塩溶液(塩基性溶液)を用いた比較例1~

10

20

30

40

50

5の触媒を作製した。また、実施例1では、触媒金属及び $\text{NO}_x$ 吸蔵材を一括して上記各層に含浸したが、比較例1~4では、上記各層のコーティング前に各層の材料に含浸持した。

#### 【0051】

具体的に、比較例1では、下層DOC層は、30g/Lの塩基性アルミナ材と30g/Lのセリア系材料( $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ )とを混合粉末を調製し、この粉末にバインダを加え、これを担体上にコーティングした。上層DOC層は、100g/Lのゼオライト材に予め4.0g/LのPt及び0.1g/LのRhを蒸発乾固法により担持した粉末に、バインダを加え、下層DOC層の上にコーティングした。上記蒸発乾固法による担持は、Pt及びRhのそれぞれのテトラアンミン水酸塩溶液(塩基性溶液)をゼオライトに混ぜてスラリーとした後に、蒸発乾固し、500で2時間焼成した。下層LNT層は、30g/Lの塩基性アルミナ材と30g/Lのセリア系材料( $\text{Ce}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{O}_2$ )とを混合粉末を調製し、この粉末に22.5g/LのBa及び7.5g/LのSrを蒸発乾固法で担持し、この粉末にバインダを加え、上層DOC層の上にコーティングした。上記蒸発乾固法による担持は、酢酸Ba及び酢酸Srをイオン交換水に溶解し、上記混合粉末と混ぜてスラリーとした後に、蒸発乾固し、500で2時間焼成した。上層LNT層は、0.4g/LのRhが2g/Lの $\text{CeO}_2$ に共沈法により含有された前駆体を形成し、これに18g/Lの塩基性アルミナ材を加え、十分に攪拌した後に遠心分離して、得られたゲル状のケーキを乾燥、焼成してRhドープ $\text{CeO}_2$ /アルミナ粉末を得た。この粉末に、上記と同様に蒸発乾固法により7.5g/LのBa及び2.5g/LのSrを担持し、得られた粉末にバインダを加え、これを下層LNT層の上にコーティングした。上記の4層を担体上に設けた後に、500で2時間焼成して比較例1の触媒を得た。すなわち、比較例1の触媒は、「ゼオライトへの貴金属担持量」：「アルミナ材+セリア材への貴金属担持量」=1：0である。

#### 【0052】

比較例2の触媒は、比較例1と比較して、Pt及びRhを上層DOC層(ゼオライトを含む層)以外の各層にも担持したことのみが異なる。具体的に、下層DOC層に0.86g/LのPt及び0.021g/LのRhを担持し、上層DOC層に2.0g/LのPt及び0.05g/LのRhを担持し、下層LNT層に0.86g/LのPt及び0.021g/LのRhを担持し、上層LNT層に0.29g/LのPt及び0.007g/LのRhを担持した。すなわち、比較例2の触媒は、「ゼオライトへの貴金属担持量」：「アルミナ材+セリア材への貴金属担持量」=1：1である。

#### 【0053】

比較例3の触媒も、比較例1と比較して、Pt及びRhを上層DOC層(ゼオライトを含む層)以外の各層にも担持したことのみが異なる。具体的に、下層DOC層に1.14g/LのPt及び0.029g/LのRhを担持し、上層DOC層に1.33g/LのPt及び0.03g/LのRhを担持し、下層LNT層に1.14g/LのPt及び0.029g/LのRhを担持し、上層LNT層に0.38g/LのPt及び0.01g/LのRhを担持した。すなわち、比較例3の触媒は、「ゼオライトへの貴金属担持量」：「アルミナ材+セリア材への貴金属担持量」=1：2である。

#### 【0054】

比較例4の触媒も、比較例1と比較して、Pt及びRhを上層DOC層(ゼオライトを含む層)に担持せずに、上層DOC層以外の各層に担持したことのみが異なる。具体的に、下層DOC層に1.71g/LのPt及び0.043g/LのRhを担持し、下層LNT層に1.71g/LのPt及び0.043g/LのRhを担持し、上層LNT層に0.57g/LのPt及び0.014g/LのRhを担持した。すなわち、比較例4の触媒は、「ゼオライトへの貴金属担持量」：「アルミナ材+セリア材への貴金属担持量」=0：1である。

#### 【0055】

比較例5の触媒は、実施例1と同様に担体上に4層構造を形成した後に、触媒金属及び

10

20

30

40

50

NO<sub>x</sub> 吸蔵材を各層に一括で含浸担持して得た。但し、実施例 1 と比較して、Pt 及び Rh の原料として、テトラアンミン Pt 水酸塩溶液（塩基性溶液）及びテトラアンミン Rh 水酸塩溶液（塩基性溶液）を用いたことのみが異なる。

【0056】

上記実施例 1 の触媒及び比較例 1 ~ 5 の触媒に対して行った HC 浄化性能の測定試験及び NO<sub>x</sub> 浄化率の測定試験とそれらの結果とについて、以下に説明する。

【0057】

HC 浄化性能の測定試験において、まず、実施例 1 及び比較例 1 ~ 5 の各ハニカム触媒に対して、O<sub>2</sub> が 2 %、H<sub>2</sub>O が 10 %、残部が N<sub>2</sub> のガス雰囲気において 750 の温度に 24 時間保持するエージング処理を行った。そのハニカム触媒をモデルガス流通反応装置に取り付け、ハニカム触媒に N<sub>2</sub> ガスを流通させた状態で触媒入口ガス温度を 100 に保持し、次いで HC 浄化性能評価用のモデルガスを導入した。

【0058】

モデルガス組成は、n - オクタンが 600 ppmC、エチレンが 150 ppmC、プロピレンが 50 ppmC、CO が 1500 ppm、NO が 30 ppm、O<sub>2</sub> が 10 %、H<sub>2</sub>O が 10 %、残部が N<sub>2</sub> であり、空間速度は 72000 / h である。

【0059】

モデルガス導入開始後、2 分を経過した時点から触媒入口ガス温度を上昇させていき、ハニカム触媒から流出するガスのトータルの HC 濃度 (THC) を測定した。その結果の一例を図 5 に示す。

【0060】

モデルガスの導入開始から暫くは触媒温度が低いため、モデルガス中の HC がゼオライトに吸着される。そのため、流出ガスの THC は、モデルガスの THC である 800 ppmC よりも低い。そうして、触媒温度の上昇に伴ってゼオライトによる HC の吸着量が漸減する。触媒入口ガス温度が 200 近くになると、ゼオライトへの HC の吸着量より HC の脱離量が多くなり、THC が急増して 800 ppmC よりも高くなる。触媒温度が上昇していくと、触媒が活性を呈するようになり、脱離する HC の DOC 層による浄化が始まる。このため、THC が急減して 800 ppmC よりも低くなる。

【0061】

そうして、上記実施例 1 及び比較例 1 ~ 5 の各ハニカム触媒の、モデルガス導入開始から当該ガス温度が 300 になるまでの HC 浄化率を求めた。HC 浄化率は、図 5 に示す HC の吸着に伴う THC 低減量 (A) と HC の浄化に伴う THC 低減量 (B) との和から、HC 脱離量 (C) を差し引いて計算した。その結果を図 6 に示す。

【0062】

図 6 に示すように、実施例 1 と比較例 1 ~ 5 とを比較すると、実施例 1 の触媒の方が、比較例 1 ~ 5 の触媒よりも HC 浄化率が高いことがわかる。

【0063】

一方、NO<sub>x</sub> 吸蔵性能の測定試験においては、実施例 1 及び比較例 1 ~ 5 の各ハニカム触媒に対して、上記 HC 浄化率測定の場合と同じエージング処理を行った後、ハニカム触媒をモデルガス流通反応装置に取り付けた。ハニカム触媒に空燃比リッチのモデルガスを流通させた状態で触媒入口ガス温度を 200 に保持し、該温度を保った状態で空燃比リーンのモデルガスに切り替え、このモデルガスの切替えから 180 秒を経過した時点で空燃比リッチのモデルガスに切り替えた。

【0064】

ハニカム触媒から流出するガスの NO<sub>x</sub> 濃度を測定した結果の一例を図 7 に示す。モデルガスがリッチからリーンに切り替わった直後から NO<sub>x</sub> 濃度が時間の経過と共に上昇していき、NO<sub>x</sub> 吸蔵量が飽和に近づくにつれてモデルガスの NO<sub>x</sub> 濃度が 220 ppm に漸近している。モデルガスがリーンからリッチに切り替わると、NO<sub>x</sub> 吸蔵材から NO<sub>x</sub> が放出されるが、リッチへの切り替わりによる還元剤 (HC 及び CO) の供給により、Pt 及び Rh による NO<sub>x</sub> の還元が急激に進むため、上記流出ガスの NO<sub>x</sub> 濃度が急減する

10

20

30

40

50

。

## 【 0 0 6 5 】

図 7 に示すリーン 1 8 0 秒間の  $\text{NO}_x$  吸蔵による  $\text{NO}_x$  低減量 ( A ) とリッチ 1 0 秒間の  $\text{NO}_x$  還元による  $\text{NO}_x$  低減量 ( B ) とに基づいて、1 9 0 秒間トータルでの  $\text{NO}_x$  浄化率を求めた。また、触媒入口温度を 2 5 0 として、同様に 1 9 0 秒間トータルでの平均  $\text{NO}_x$  浄化率を求めた。

## 【 0 0 6 6 】

リッチモデルガスの組成は、 $\text{NO}$  が 2 2 0 p p m、 $\text{HC}$  が 3 4 0 0 p p m C、 $\text{CO}$  が 1 . 0 %、 $\text{O}_2$  が 0 . 5 %、 $\text{CO}_2$  が 6 %、 $\text{H}_2\text{O}$  が 1 0 %、残部が  $\text{N}_2$  である。リーンモデルガスの組成は、 $\text{NO}$  が 2 2 0 p p m、 $\text{HC}$  が 4 0 0 p p m C、 $\text{CO}$  が 0 . 1 5 %、 $\text{O}_2$  が 1 0 %、 $\text{CO}_2$  が 6 %、 $\text{H}_2\text{O}$  が 1 0 %、残部が  $\text{N}_2$  である。 $\text{NO}_x$  吸蔵性能の測定試験の結果を図 8 に示す。

10

## 【 0 0 6 7 】

図 8 に示すように、実施例 1 と比較例 1 ~ 5 とを比較すると、実施例 1 の触媒の方が、比較例 1 ~ 5 の触媒よりも  $\text{NO}_x$  浄化率が高いことがわかる。

## 【 0 0 6 8 】

以上の結果から、塩基性アルミナを含む 4 層構造体に、ジニトロジアミン P t 硝酸溶液、ジニトロジアミン R h 硝酸溶液及びアルカリ土類金属を一括で含浸担持させた実施例 1 の触媒は、P t 及び R h の原料としてそれらのテトラアンミン水酸塩溶液を用いた比較例 1 ~ 5 の触媒よりも、排気ガス成分の浄化性能が高いことが示唆された。

20

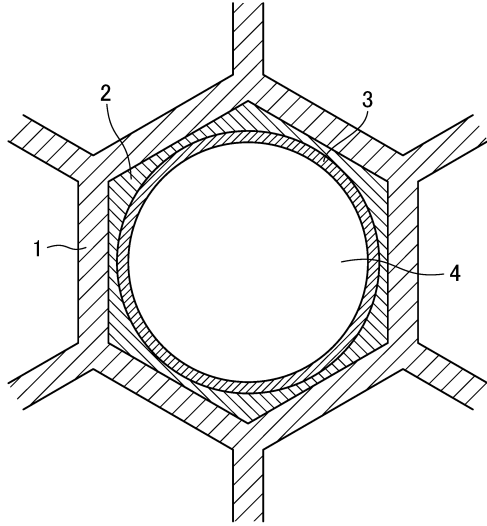
## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 6 9 】

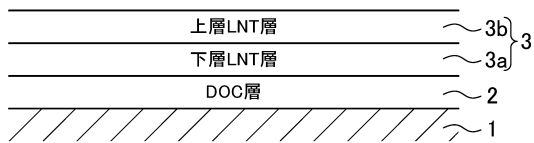
- 1 担体 (セル壁)
- 2 DOC (酸化触媒) 層
  - 2 a (DOC 層の) 下層
  - 2 b (DOC 層の) 上層
- 3 LNT (リーン  $\text{NO}_x$  トラップ) 層
  - 3 a (LNT 層の) 下層
  - 3 b (LNT 層の) 上層
- 4 排気ガス通路

30

【図1】



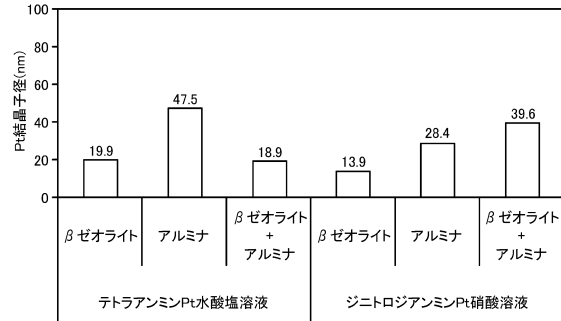
【図2】



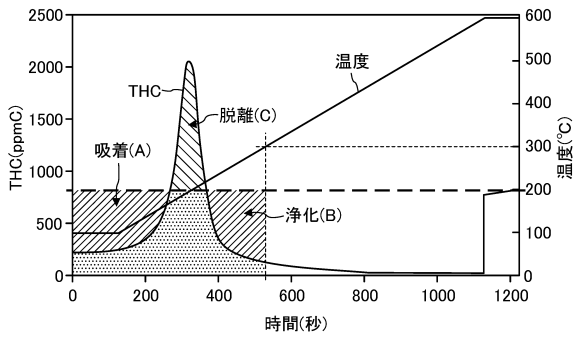
【図3】



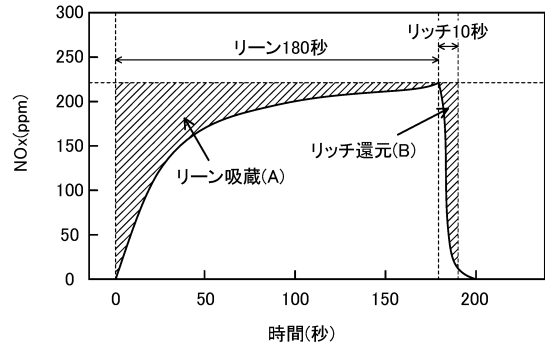
【図4】



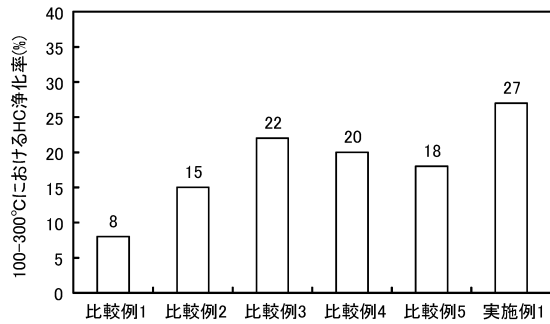
【図5】



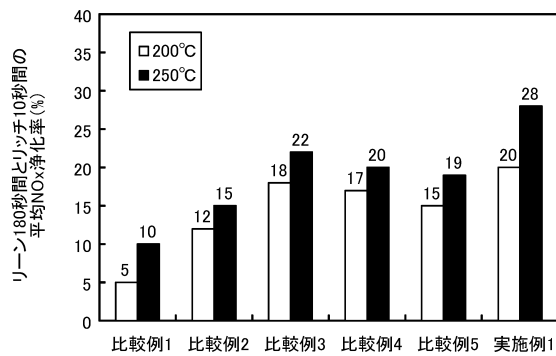
【図7】



【図6】



【図8】



## フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 義志  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 重津 雅彦  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 高見 明秀  
広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開2011-038405(JP,A)  
特開2001-252563(JP,A)  
特開昭63-218254(JP,A)  
特開平11-156159(JP,A)  
特開2003-154223(JP,A)  
特開2003-053150(JP,A)  
特開2000-271443(JP,A)  
特開2005-118742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J	21/00	-	38/74
B01D	53/94		
F01N	3/00	-	3/38