

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-21895

(P2005-21895A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1J 23/58</b>	BO1J 23/58	ZABA 4DO48
<b>BO1D 53/94</b>	BO1J 37/02	3O1C 4GO69
<b>BO1J 37/02</b>	BO1D 53/36	1O2H
	BO1D 53/36	1O4A
	BO1D 53/36	1O2B

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2004-268448 (P2004-268448)	(71) 出願人	593024380 株式会社アイシーティー
(22) 出願日	平成16年9月15日 (2004. 9. 15)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(62) 分割の表示	特願平10-293852の分割	(71) 出願人	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 CATAL YST 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
原出願日	平成10年10月15日 (1998. 10. 15)	(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) 【要約】

【課題】 本発明は、希薄燃焼エンジンの排気ガス浄化用触媒に関する。

【解決手段】 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及びこの触媒の製造方法。

【選択図】 なし

## 【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。 10

## 【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希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

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。

## 【背景技術】

## 【0002】

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。 30

## 【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。 40

## 【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(特許文献1、特許文献2)が、これは 50

単に一酸化窒素 (NO) が窒素 (N<sub>2</sub>) と酸素 (O<sub>2</sub>) 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、特許文献3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NO<sub>x</sub>と炭化水素との反応が優先的に促進され、NO<sub>x</sub>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NO<sub>x</sub>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、窒素酸化物を除去する温度が高く、低温時にはその効果が少ないものである。

10

【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NO<sub>x</sub>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(特許文献4)。

【0008】

特許文献5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均一に混合した状態を開示するだけである。

20

【0009】

特許文献6には、アルミナ担体と、触媒貴金属が担持されたセリアからなる貴金属担持担体と、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NO<sub>x</sub>吸収材とからなり、該アルミナ担体中に該貴金属担持担体とNO<sub>x</sub>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担持されている。

【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NO<sub>x</sub>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。

30

【特許文献1】特開昭60-125250号公報

【特許文献2】米国特許4,297,328号明細書

【特許文献3】特開昭63-100919号公報

【特許文献4】特開平1-171625号公報

【特許文献5】国際公開 WO 94/25143号公報

【特許文献6】特開平8-117600号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0011】

本発明の目的はNO<sub>x</sub>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。

【課題を解決するための手段】

【0012】

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

50

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碎、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用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含有酸化物を粉碎、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希薄燃焼エンジン用排気ガス浄化用触媒の製造方法により達成される。

10

【発明の効果】

【0015】

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。

【0016】

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。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

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<sub>2</sub>OなどのNO<sub>x</sub>を酸化するとともにNO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>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、NO<sub>x</sub>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。

30

【0018】

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15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。

【0019】

a)白金を一部または全体に担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、アルミナ、もしくは、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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。白金を一部に担持する場合には、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。

40

【0020】

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。

【0021】

また、これらの耐火性無機酸化物は、通常、BET表面積が5~500m<sup>2</sup>/g、好ま

50

しくは $50 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であることが好ましい。

【0022】

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担持すればよいが、分散性の観点から均一担持の方が好ましい。

【0023】

白金の使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり $0.1 \sim 20 \text{ g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ g}$ 、最も好ましくは $1 \sim 5 \text{ g}$ である。使用量が $0.1 \text{ g}$ 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、 $20 \text{ g}$ 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 $10 \sim 500 \text{ g}$ 、好ましくは $50 \sim 400 \text{ g}$ 、最も好ましくは $100 \sim 300 \text{ g}$ が望ましい。使用量が $10 \text{ g}$ 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、 $500 \text{ g}$ 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担持した場合は、三次元構造体の体積を基準として表示する。

10

【0024】

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、 $\text{NO}_x$ 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 $\text{NO}_x$ 成分として高い割合で存在する $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ などを $\text{NO}_2$ に酸化または活性化する役割を担う。

20

【0025】

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担持する場合には、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 $100 \text{ g}$ 当たり $20 \sim 400 \text{ g}$ 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、ネオジウムなどが例示できる。

30

【0026】

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。

【0027】

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、 $1 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲であることが望ましい。

【0028】

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担持すればよいが、分散性の観点から均一担持の方が好ましい。

40

【0029】

パラジウムの使用量は、通常、完成触媒1リットル当たり $0.1 \sim 50 \text{ g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 30 \text{ g}$ 、最も好ましくは $1 \sim 20 \text{ g}$ である。使用量が $0.1 \text{ g}$ 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、 $50 \text{ g}$ 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 $0.5 \sim 500 \text{ g}$ 、好ましくは $1 \sim 200 \text{ g}$ 、最も好ましくは $5 \sim 100 \text{ g}$ が好ましい。使用量が $0.5 \text{ g}$ 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、 $500 \text{ g}$ を越えると

50

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。

【0030】

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 $\text{NO}_2$ を排気ガス中に含まれる $\text{HC}$ 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 $\text{CO}$ 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。

10

【0031】

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 $\text{NO}_x$ 、特に $\text{NO}_2$ 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。

【0032】

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 $\text{NO}_2$ 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 $\text{CO}$ および $\text{HC}$ 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、 $\text{CO}$ および $\text{HC}$ が酸化活性が低下し、さらに $\text{NO}_x$ 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。

20

【0033】

本発明で用いられる $\text{NO}_2$ 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 $\text{NO}_2$ を吸着する役割を担う。

【0034】

吸着した $\text{NO}_2$ 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)。

30

【0035】

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。

40

【0036】

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。

【0037】

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担持されることが好ましく、なかでも $\text{NO}_2$ 吸着率の観点

50

から全体に担持される方が好ましい。

【0038】

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 ~ 500 g、好ましくは 100 ~ 300 g、最も好ましくは 150 ~ 250 g である。使用量が 50 g 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、300 g 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。

【0039】

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。

10

【0040】

以下、触媒を調製する方法を記載する。

【0041】

(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。

【0042】

(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、湿式粉碎し、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碎し、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。

20

【0043】

一体構造体等としては、ペレット状、ハニカム担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担体、メタルハニカム担体、プラグハニカム担体などを挙げることができる。

30

【0044】

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、特にコーゼライト、ムライト、 $\gamma$ -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、スポジューメン、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担体が好ましく、なかでもコーゼ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。

【0045】

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。

40

【0046】

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、含浸方法が好適に用いられる。

【0047】

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

50

、300～850の温度で0.5～5時間焼成して白金を担持した耐火性無機酸化物を得る。

【0048】

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担持したセリウム含有酸化物を得る。

【0049】

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。

10

【0050】

得られた白金を担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担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末を所定の割合で水等を加えて湿式粉碎してスラリーとし、このスラリーにハニカム担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。

【0051】

また、上記白金を担持した耐火性無機酸化物とパラジウムを担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、白金を担持した耐火性無機酸化物とパラジウムを担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担持した後、乾燥、必要により焼成してもよい。

20

【実施例】

【0052】

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。

【0053】

30

実施例 1

BET表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を有する活性アルミナ $100\text{ g}$ に白金 $1\text{ g}$ を含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液を加え、混合し、その後、 $120$ で2時間乾燥し、粉碎し、 $500$ で2時間焼成し、原料粉体aを得た。一方、BET表面積 $80\text{ m}^2/\text{g}$ を有する酸化ジルコニウム $40\text{ g}$ にセリウムを酸化セリウム換算で $10\text{ g}$ 含有する硝酸セリウム水溶液を加え、混合し、その後、 $120$ で2時間乾燥し、粉碎し、 $500$ 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 $3\text{ g}$ 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、粉碎し、 $500$ で2時間焼成し、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碎して、水性スラリーを得、これに市販のコーゼ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 $33\text{ mm}$ 、長さ $76\text{ mm}$ 、体積 $65\text{ mL}$ )を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により次ぎ飛ばした。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 $10\text{ g}$ 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 $1\text{ g}$ 、パラジウム $2\text{ g}$ 、活性アルミナ $100\text{ g}$ 、酸化ジルコニウム $40\text{ g}$ 、酸化セリウム $10\text{ g}$ 、酸化カリウム $10\text{ g}$ が担持されていた。

40

【0054】

実施例 2

50



実施例 1 において、粉体 a を調製する際に、BET 表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  の代わりに、BET 表面積  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する、酸化ジルコニアを 5% 含有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、活性アルミナ  $95 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $45 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10 \text{ g}$ 、酸化カリウム  $10 \text{ g}$  が担持されていた。

【0055】

#### 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  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  の代わりに、BET 表面積  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する、酸化チタン 5% を含有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、活性アルミナ  $95 \text{ g}$ 、酸化チタン  $5 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $40 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10 \text{ g}$ 、酸化カリウム  $10 \text{ g}$  が担持されていた。

10

【0056】

#### 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  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  の代わりに、BET 表面積  $150 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する、酸化珪素 5% を含有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、活性アルミナ  $95 \text{ g}$ 、酸化珪素  $5 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $40 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10 \text{ g}$ 、酸化カリウム  $10 \text{ g}$  が担持されていた。

20

【0057】

#### 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  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  の代わりに、BET 表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する酸化ジルコニウム  $100 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $140 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10 \text{ g}$ 、酸化カリウム  $10 \text{ g}$  が担持されていた。

【0058】

#### 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  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  の代わりに、BET 表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する、アナターゼ型結晶構造を持つ酸化チタン  $100 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、酸化チタン  $100 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $40 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10 \text{ g}$ 、酸化カリウム  $10 \text{ g}$  が担持されていた。

30

【0059】

#### 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  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ  $100 \text{ g}$  の代わりに、BET 表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する酸化珪素  $100 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、酸化珪素  $100 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $40 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10 \text{ g}$ 、酸化カリウム  $10 \text{ g}$  が担持されていた。

40

【0060】

#### 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  $5 \text{ g}$  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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金  $1 \text{ g}$ 、パラジウム  $2 \text{ g}$ 、活性アルミナ  $100 \text{ g}$ 、酸化ジルコニウム  $40 \text{ g}$ 、酸化セリウム  $10$

50

g、酸化ランタン 5 g、酸化カリウム 10 g が担持されていた。

【0061】

実施例 9

実施例 1 において、カリウムを酸化カリウムとして 10 g 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 20 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、パラジウム 2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸化カリウム 20 g が担持されていた。

【0062】

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 10 g 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 10 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、パラジウム 2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸化バリウム 10 g が担持されていた。

【0063】

実施例 11

実施例 1 において、カリウムを酸化カリウムとして 10 g 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 10 g の酢酸カリウムおよびバリウムを酸化バリウムとして 10 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、パラジウム 2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸化カリウム 10 g、酸化バリウム 10 g が担持されていた。

【0064】

比較例 1

実施例 1 で用いた活性アルミナ 100 g に白金 1 g を含む硝酸白金水溶液とロジウム 0、2 g 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、湿式粉碎して水性スラリーを得た。これに実施例 1 と同様のコーゼライト質八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 (S) を得た。触媒 (S) は、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、ロジウム 0.2 g、活性アルミナ 100 g が含有されていた。

【0065】

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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、ロジウム 0.2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g が含有されていた。

【0066】

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 10 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、ロジウム 0.2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸化カリウム 10 g が含有されていた。

【0067】

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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリ

10

20

30

40

50

ウム 10 g、酸化カリウム 10 g が含有されていた。

【0068】

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 100 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たりパラジウム 2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸化カリウム 10 g が含有されていた。

【0069】

比較例 6

BET 表面積  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ 100 g に白金 1 g を含むジニトロ  
ジアミノ白金硝酸水溶液とパラジウム 3 g 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、粉碎し、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碎して、水性スラリー  
を得た。これに実施例 1 と同様のコーゼライト質八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 10 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、パラ  
ジウム 2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸  
化カリウム 10 g が担持されていた。

【0070】

比較例 7

実施例 1 で得られた原料粉体 b' に、白金 1 g を含むジニトロジアミノ白金硝酸水溶液  
とパラジウム 3 g 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  
、粉碎し、500 で 2 時間焼成し、原料粉体 y を得た。粉体 y と、BET 表面積  $100$   
 $\text{ m}^2 / \text{g}$  を有する活性アルミナ 100 g をボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリー  
を得、実施例 1 と同様のコーゼライト質八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 10 g 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、八ニカム触媒体積 1 リットル当たり白金 1 g、パラジウム  
2 g、活性アルミナ 100 g、酸化ジルコニウム 40 g、酸化セリウム 10 g、酸化カリ  
ウム 10 g が担持されていた。

【0071】

比較例 8

市販の ZSM-5 型ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  比 80) 100 g に純水 400  
g を加え、98 で 2 時間攪拌した後、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、12  
0 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碎して水性スラ  
リーを得た。これに実施例 1 と同様のコーゼライト質八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。

【0072】

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。

【0073】

【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 <sub>1</sub>	5000 ppmC <sub>1</sub>
CO	0.3 %	3 %
NO	600 ppm	600 ppm
O <sub>2</sub>	15 %	0.5 %
CO <sub>2</sub>	6 %	13 %
H <sub>2</sub> O	10 %	10 %
N <sub>2</sub>	Balance	Balance
SO <sub>2</sub>	10 ppm	10 ppm

10

20

## 【0074】

〔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。

## 【0075】

〔性能評価方法 1〕

直径 34.5 mm、長さ 300 mm 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 40000 Hr<sup>-1</sup> 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, NO<sub>x</sub> 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。

30

## 【0076】

【表 2】

	初期性能 (浄化率 : %)		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>
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

10

20

30

40

## 【0077】

## 〔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.)  $160000 \text{ hr}^{-1}$ 、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、NO<sub>x</sub>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。

## 【0078】

【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

10

20

30

## フロントページの続き

(74)代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74)代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

(74)代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

(72)発明者 堀 正雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 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 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 AB07 BA03X BA06X BA07X  
BA08X BA10X BA14X BA15X BA18X BA19X BA30X BA31X BA41X BB02  
CA01  
4G069 AA03 AA08 BA01B BA02B BA04B BA05B BA13B BB04A BB04B BC01A  
BC03B BC08A BC13B BC16B BC43A BC43B BC50B BC51B BC72A BC72B  
BC75A BC75B BD05B CA03 CA07 CA08 CA09 EA19 EC02Y EC03Y  
EC22Y FA03 FA06 FB15 FB66