(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2020-6301
(P2020-6301A)
(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
B01J 35/04	**(2006.01)**	B01J	35/04	301L	3G091
B01J 23/63	**(2006.01)**	B01J	23/63	ZABA	4D148
B01D 53/94	**(2006.01)**	B01D	53/94	222	4G169
F01N 3/28	**(2006.01)**	B01D	53/94	245	
F01N 3/10	**(2006.01)**	B01D	53/94	280	

審査請求 未請求 請求項の数 11 OL （全 21 頁） 最終頁に続く

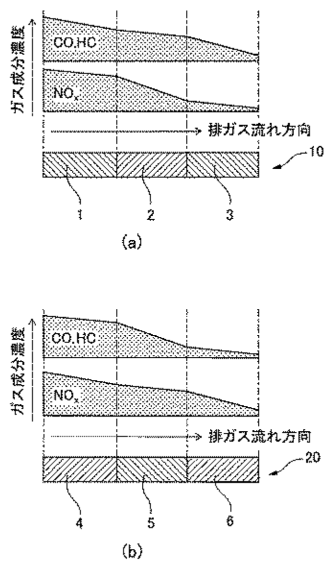
(21) 出願番号 特願2018-128204 (P2018-128204)
(22) 出願日 平成30年7月5日 (2018.7.5)

(71) 出願人 000104607
株式会社キャタラー
静岡県掛川市千浜７８００
(74) 代理人 100099759
弁理士 青木 篤
(74) 代理人 100123582
弁理士 三橋 真二
(74) 代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫
(74) 代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
(74) 代理人 100170874
弁理士 塩川 和哉
(74) 代理人 100122404
弁理士 勝又 秀夫
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】排ガス浄化触媒装置

(57)【要約】
【課題】排ガス中のＣＯ及びＨＣの酸化浄化と、NO_xの還元浄化とのバランスに優れ、ＣＯ、ＨＣ、及びNO_xすべての浄化効率が高い排ガス浄化装置を提供すること。
【解決手段】排ガス流れの上流側から下流側へと延在する触媒コート層１０，２０を有する排ガス浄化触媒装置であって、触媒コート層１０，２０は、排ガス流れの上流側から下流側へ向けて順に存在する３以上のゾーンを有し、３つ以上のゾーンそれぞれは、酸化触媒ゾーン１，３，５又は還元触媒ゾーン２，４，６であり、酸化触媒ゾーンの最上層において、白金及びパラジウムの合計原子数が、ロジウムの原子数よりも多く、還元触媒ゾーンの最上層において、ロジウムの原子数が白金及びパラジウムの合計原子数よりも多く、酸化触媒ゾーン１，３，５と還元触媒ゾーン２，４，６とが、排ガス流れ方向で少なくとも２回切り換わる、排ガス浄化触媒装置。
【選択図】図１

図1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
排ガス流れの上流側から下流側へと延在する触媒コート層を有する排ガス浄化触媒装置であって、
前記触媒コート層は、排ガス流れの上流側から下流側へ向けて順に存在する３以上のゾーンを有し、
前記３つ以上のゾーンそれぞれは、酸化触媒ゾーン又は還元触媒ゾーンであり、
前記酸化触媒ゾーンの最上層において、白金及びパラジウムの合計原子数が、ロジウムの原子数よりも多く、
前記還元触媒ゾーンの最上層において、ロジウムの原子数が、白金及びパラジウムの合計原子数よりも多く、
前記酸化触媒ゾーンと、前記還元触媒ゾーンとが、排ガス流れ方向で少なくとも２回切り換わる、
排ガス浄化触媒装置。
【請求項２】
前記還元触媒ゾーンは、Ｒｈである貴金属を含有する触媒コート層から成り、かつ
前記酸化触媒ゾーンは、Ｒｈである貴金属を含有する下層と、前記下層上の、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、
請求項１に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項３】
前記酸化触媒ゾーンは、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する触媒コート層から成り、かつ
前記還元触媒ゾーンは、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する下層と、前記下層上の、Ｒｈである貴金属を含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、
請求項１に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項４】
前記３以上のゾーンのうちの、酸化触媒ゾーンの合計の長さが、前記触媒コート層の全長の１５％以上８５％以下である、請求項１～３のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項５】
前記３以上のゾーンのうちの、還元触媒ゾーンの合計の長さが、触媒コート層の全長の１５％以上８５％以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項６】
前記酸化触媒ゾーンと前記還元触媒ゾーンとが排ガス流れ方向で切り換わる数が、２回又は３回である、請求項１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項７】
前記触媒コート層が基材上に存在している、請求項１～６のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項８】
前記触媒コート層が、排ガス流れ方向に直列に配置される２つの基材上に分割されて存在しており、かつ
前記排ガス浄化触媒装置が、前段触媒と後段触媒との組み合わせである、請求項７に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項９】
前記後段触媒が床下触媒である、請求項８に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項１０】
前記触媒コート層が、１つの基材上に存在している、請求項７に記載の排ガス浄化触媒装置。
【請求項１１】

前記触媒コート層の少なくとも一部が基材の少なくとも一部を構成している、請求項１～６のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、排ガス浄化触媒装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
自動車エンジン等の内燃機関からの排ガス中には、窒素酸化物（NO_x）、一酸化炭素（ＣＯ）、炭化水素（ＨＣ）等を含む。したがってこれらの排ガスは、ＣＯ及びＨＣを酸化し、かつNO_xを還元する排ガス浄化触媒によって浄化したうえで、大気中に放出されている。
【０００３】
排ガス浄化触媒の代表的なものとしては、白金（Ｐｔ）、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）等の貴金属を、多孔質の金属酸化物担体に担持させた三元触媒が知られている。これら貴金属のうち、Ｐｔ及びＰｄは酸化触媒として機能してＣＯ及びＨＣの酸化浄化に寄与し、Ｒｈは還元触媒として機能してNO_xの還元浄化に寄与すると考えられている。
【０００４】
このような排ガス浄化触媒では、触媒コート層を、Ｐｄを含む下層、及びＲｈを含む上層の２層構造として、触媒性能を向上しようとする技術が提案されている（特許文献１）。また、Ｐｄを含む下層を排ガス浄化触媒装置の全長にわたって形成し、Ｒｈを含む上層を排ガス流れの上流側のみに形成する技術が提案されている（特許文献２）。
【０００５】
ところで従来、上記のような排ガス浄化触媒装置における触媒コート層は、それ自体は排ガス浄化能を持たない基材、例えばコージェライト製のハニカム基材上に形成されていた。しかし近年、無機酸化物粒子から構成される基材に、貴金属が担持された排ガス浄化触媒が提案されている（特許文献３）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開平７－６０１７号公報
【特許文献２】特開平９－８５０９１号公報
【特許文献３】特開２０１５－８５２４１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明の目的は、排ガス中のＣＯ及びＨＣの酸化浄化と、NO_xの還元浄化とのバランスに優れ、ＣＯ、ＨＣ、及びNO_xすべての浄化効率が高い排ガス浄化装置を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は以下のとおりである。
【０００９】
《態様１》
排ガス流れの上流側から下流側へと延在する触媒コート層を有する排ガス浄化触媒装置であって、
上記触媒コート層は、排ガス流れの上流側から下流側へ向けて順に存在する３以上のゾーンを有し、
上記３つ以上のゾーンそれぞれは、酸化触媒ゾーン又は還元触媒ゾーンであり、

上記酸化触媒ゾーンの最上層において、白金（Ｐｔ）及びパラジウム（Ｐｄ）の合計原子数が、ロジウム（Ｒｈ）の原子数よりも多く、

上記還元触媒ゾーンの最上層において、ロジウム（Ｒｈ）の原子数が、白金（Ｐｔ）及びパラジウム（Ｐｄ）の合計原子数よりも多く、

上記酸化触媒ゾーンと、上記還元触媒ゾーンとが、排ガス流れ方向で少なくとも２回切り換わる、

排ガス浄化触媒装置。

《態様２》

上記還元触媒ゾーンは、Ｒｈである貴金属を含有する触媒コート層から成り、かつ

上記酸化触媒ゾーンは、Ｒｈである貴金属を含有する下層と、上記下層上の、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、態様１に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様３》

上記酸化触媒ゾーンは、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する触媒コート層から成り、かつ

上記還元触媒ゾーンは、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する下層と、上記下層上の、Ｒｈである貴金属を含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、態様１に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様４》

上記３以上のゾーンのうちの、酸化触媒ゾーンの合計の長さが、上記触媒コート層の全長の１５％以上８５％以下である、態様１～３のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様５》

上記３以上のゾーンのうちの、還元触媒ゾーンの合計の長さが、触媒コート層の全長の１５％以上８５％以下である、態様１～４のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様６》

上記酸化触媒ゾーンと上記還元触媒ゾーンとが排ガス流れ方向で切り換わる数が、２回又は３回である、態様１～５のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様７》

上記触媒コート層が基材上に存在している、態様１～６のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様８》

上記触媒コート層が、排ガス流れ方向に直列に配置される２つの基材上に分割されて存在しており、かつ

上記排ガス浄化触媒装置が、前段触媒と後段触媒との組み合わせである、態様７に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様９》

上記後段触媒が床下触媒である、態様８に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様１０》

上記触媒コート層が、１つの基材上に存在している、態様７に記載の排ガス浄化触媒装置。

《態様１１》

上記触媒コート層の少なくとも一部が基材の少なくとも一部を構成している、態様１～６のいずれか一項に記載の排ガス浄化触媒装置。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の排ガス浄化触媒装置は、排ガス中のＣＯ及びＨＣの酸化浄化と、NO_xの還元浄化とのバランスに優れており、排ガス中のＣＯ、ＨＣ、及びNO_xすべてについて浄化効率が高いものである。

【図面の簡単な説明】

【００１１】
【図１】図１は、本発明の排ガス浄化触媒装置の作用を説明するための概念図である。図１（ａ）は、酸化触媒ゾーン、還元触媒ゾーン、及び酸化触媒ゾーンの順に３ゾーンを有する排ガス浄化触媒装置に関し、図１（ｂ）は、還元触媒ゾーン、酸化触媒ゾーン、及び還元触媒ゾーンの順に３ゾーンを有する排ガス浄化触媒装置に関する。
【図２】図２は、本発明の排ガス浄化触媒装置における触媒コート層の層構成の例を示す概略断面図である。図２（ａ）は、還元触媒ゾーンがＲｈを含有する触媒コート層から成り、酸化触媒ゾーンがＲｈを含有する下層と、Ｐｔ及び／又はＰｄを含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、第１形態の触媒コート層を示し、図２（ｂ）は、酸化触媒ゾーンがＰｔ及び／又はＰｄを含有する触媒コート層から成り、酸化触媒ゾーンがＰｔ及び／又はＰｄを含有する下層と、Ｒｈを含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、第２形態の触媒コート層を示す。
【図３】図３は、実験例１～３で評価した排ガス浄化触媒装置における触媒コート層の構成を示す概略断面図である。
【図４】図４は、実験例４～７で評価した排ガス浄化触媒装置における触媒コート層の構成を示す概略断面図である。
【図５】図５は、実験例８～１１で評価した排ガス浄化触媒装置における触媒コート層の構成を示す概略断面図である。
【図６】図６は、実験例１２～１５で評価した排ガス浄化触媒装置における触媒コート層の構成を示す概略断面図である。
【図７】図７は、実験例１６～１９で評価した排ガス浄化触媒装置における触媒コート層の構成を示す概略断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
《排ガス浄化触媒装置》
本発明の排ガス浄化触媒装置は、
排ガス流れの上流側から下流側へと延在する触媒コート層を有する排ガス浄化触媒装置であって、
前記触媒コート層は、排ガス流れの上流側から下流側へ向けて順に存在する３以上のゾーンを有し、
前記３つ以上のゾーンそれぞれは、酸化触媒ゾーン又は還元触媒ゾーンであり、
前記酸化触媒ゾーンの最上層において、白金（Ｐｔ）及びパラジウム（Ｐｄ）の合計原子数が、ロジウム（Ｒｈ）の原子数よりも多く、
前記還元触媒ゾーンの最上層において、ロジウム（Ｒｈ）の原子数が、白金（Ｐｔ）及びパラジウム（Ｐｄ）の合計原子数よりも多く、
前記酸化触媒ゾーンと、前記還元触媒ゾーンとが、排ガス流れ方向で少なくとも２回切り換わることを特徴とする。
【００１３】
すなわち、本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層は、排ガス流れの上流側から下流側へ向けて、
酸化触媒ゾーン、還元触媒ゾーン、酸化触媒ゾーンのような順で反応性が切り換わる３以上のゾーンを有するか、又は
還元触媒ゾーン、酸化触媒ゾーン、還元触媒ゾーンのような順で反応性が切り換わる３以上のゾーンを有する。
【００１４】
このような構成の排ガス浄化装置は、排ガス中のＣＯ及びＨＣの酸化浄化、並びにNO_xの還元浄化の双方を効率よく行うことができる。
【００１５】
〈本発明の排ガス浄化触媒装置の構成例、及びその作用機構〉
図１（ａ）に、本発明の排ガス浄化触媒装置の一例を示す。図１（ａ）の排ガス浄化触

媒装置の触媒コート層（１０）は、排ガス流れの上流側から順に、酸化触媒ゾーン（１）、還元触媒ゾーン（２）、及び酸化触媒ゾーン（３）の順に３ゾーンを有し、したがって、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが排ガス流れ方向で２回切り換わっている。図１（ａ）の排ガス浄化触媒装置の上方に、排ガス中のＣＯ、ＨＣ、及びNO_xの排ガス流れ方向の濃度変化の概念図が合わせて示されている。

【００１６】

図１（ａ）の排ガス浄化触媒装置に流入した排ガスは、先ず触媒コート層（１０）のうちの上流側の酸化触媒ゾーン（１）と接触し、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化、並びにNO_xのうちのＮＯの酸化が、下記の反応式：

$CO + (1/2) O_2 \rightarrow CO_2$

炭化水素（ＨＣ）$+ O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$

$NO + (1/2) O_2 \rightarrow NO_2$

にしたがって優先的に起こり、ＣＯ及びＨＣの濃度が減少するとともに、酸素が消費されて排ガス中の酸素濃度は減少する。なお、酸化触媒ゾーン（１）では、NO_xの還元浄化が副次的に起こってもよい。

【００１７】

次いで排ガスは、中間の還元触媒ゾーン（２）と接触する。このとき、酸化触媒ゾーン（１）における優先的な酸化浄化によって、排ガス中のＣＯ及びＨＣの濃度は有意に減少しているが、NO_x濃度は比較的高い濃度を維持している。また、排ガス中の酸素濃度は減少している。したがって、還元触媒ゾーン（２）では、NO_xのうちのNO_2の還元浄化が、下記の反応式：

$2NO_2 \rightarrow N_2 + 2O_2$

にしたがって速い速度で進んで、NO_x濃度が急激に減少するとともに、酸素が放出されて排ガス中の酸素濃度は増加する。なお、還元触媒ゾーン（２）では、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化が副次的に起こってもよい。

【００１８】

更に排ガスは、下流側の酸化触媒ゾーン（３）と接触する。このとき、排ガス中のNO_x濃度は、還元触媒ゾーン（２）の還元浄化によって大きく減少しているが、ＣＯ及びＨＣの濃度は、上流側の酸化触媒ゾーン（１）通過後の濃度から大きくは減少せずに、ある程度の濃度を維持している。また、排ガス中の酸化濃度は増加している。したがって、下流側の酸化触媒ゾーン（３）では、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化が速い速度で進み、これらの濃度は急激に減少する。なお、酸化触媒ゾーン（３）では、NO_xの還元浄化が副次的に起こり、NO_x濃度が更に減少されてもよい。

【００１９】

図１（ａ）の排ガス浄化触媒装置は、このような作用機構により、排ガス中のＣＯ及びＨＣの酸化浄化、並びにNO_xの還元浄化の双方を、効率よく行うことができると考えられる。

【００２０】

図１（ｂ）に、本発明の排ガス浄化触媒装置の別の一例を示す。図１（ｂ）の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層（２０）は、排ガス流れの上流側から順に、還元触媒ゾーン（４）、酸化触媒ゾーン（５）、及び還元触媒ゾーン（６）の順に３ゾーンを有し、したがって、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが排ガス流れ方向で２回切り換わっている。図１（ｂ）の排ガス浄化触媒装置の上方に、排ガス中のＣＯ、ＨＣ、及びNO_xの排ガス流れ方向の濃度変化の概念図が合わせて示されている。

【００２１】

図１（ｂ）の排ガス浄化触媒装置に流入した排ガスは、先ず触媒コート層（２０）のうちの上流側の還元触媒ゾーン（４）と接触し、NO_xのうちのNO_2の還元浄化が優先的に起こり、NO_x濃度が減少するとともに、酸素が放出されて排ガス中の酸素濃度は増加する。なお、還元触媒ゾーン（４）では、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化が副次的に起こってもよい。

【００２２】
次いで排ガスは、中間の酸化触媒ゾーン（５）と接触する。このとき、還元触媒ゾーン（４）における優先的な還元浄化によって、排ガス中のＮＯ$_x$の濃度は有意に減少しているが、ＣＯ及びＨＣの濃度は比較的高い濃度を維持している。また、排ガス中の酸素濃度は増加している。したがって、酸化触媒ゾーン（５）では、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化（並びにＮＯの酸化）が速い速度で進み、ＣＯ及びＨＣの濃度は急激に減少するとともに、酸素が消費されて排ガス中の酸素濃度は減少する。なお、酸化触媒ゾーン（５）では、ＮＯ$_x$の還元浄化が副次的に起こってもよい。

【００２３】
更に排ガスは、下流側の還元触媒ゾーン（６）と接触する。このとき、排ガス中のＣＯ及びＨＣの濃度は、酸化触媒ゾーン（５）の酸化浄化によって大きく減少しているが、ＮＯ$_x$濃度は、上流側の還元触媒ゾーン（４）通過後の濃度から大きくは減少せずに、ある程度の濃度を維持している。また、排ガス中の酸素濃度は減少している。したがって、下流側の還元触媒ゾーン（６）では、ＮＯ$_2$の還元浄化が速い速度で進み、ＮＯ$_x$の濃度は急激に減少する。なお、還元触媒ゾーン（６）では、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化が副次的に起こり、これらの濃度が更に減少されてもよい。

【００２４】
図１（ｂ）の排ガス浄化触媒装置は、このような作用機構により、排ガス中のＣＯ及びＨＣの酸化浄化、並びにＮＯ$_x$の還元浄化の双方を、効率よく行うことができると考えられる。

【００２５】
〈酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーンの切り換わり数〉
本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層において、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが排ガス流れ方向で切り換わる数は、２回以上であり、例えば２回以上６回以下であってよい。切り返し数が過度に多いと、各ゾーンの長さが相対的に短くなる。そのため、酸化触媒ゾーンでは、酸化浄化反応が不十分となる他、酸素の消費による排ガス中の酸素濃度の減少が不十分となって、次の還元触媒ゾーンにおける還元浄化反応の速度が損なわれる場合がある。同様に、還元触媒ゾーンでは、還元浄化反応が不十分となる他、酸素の放出による排ガス中の酸素濃度の増加が不十分となって、次の酸化触媒ゾーンにおける酸化浄化反応の速度が損なわれる場合がある。このような事態を回避し、本発明の効果を有効に発現させる観点から、触媒コート層における酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとの切り換わり数は、２回以上４回以下が好ましく、２回又は３回がより好ましい。

【００２６】
〈酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーンの長さの割合〉
本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層では、酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーンのそれぞれが有意の長さを有していることが、ＣＯ及びＨＣの酸化浄化、並びにＮＯ$_x$の還元浄化の双方を効果的に行える点で好ましい。この観点から、触媒コート層における酸化触媒ゾーンの合計の長さは、触媒コート層の全長に対して、例えば、１０％以上、１５％以上、２０％以上、３０％以上、４０％以上、又は４５％以上であってよく、９０％以下、８５％以下、８０％以下、７０％以下、６０％以下、又は５５％以下であってよい。同様に、還元触媒ゾーンの合計の長さは、触媒コート層の全長に対して、例えば、１０％以上、１５％以上、２０％以上、３０％以上、４０％以上、又は４５％以上であってよく、９０％以下、８５％以下、８０％以下、７０％以下、６０％以下、又は５５％以下であってよい。

【００２７】
触媒コート層における酸化触媒ゾーンの合計の長さは、典型的には、触媒コート層の全長に対して、１５％以上８５％以下であってよい。還元触媒ゾーンの合計の長さは、典型的には、触媒コート層の全長に対して、１５％以上８５％以下であってよい。

【００２８】
本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層は、酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーンの

みから構成されていてもよいし、これら以外のゾーンを有していてよい。酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーン以外のゾーンとしては、例えば、酸化触媒及び還元触媒双方の触媒活性を同程度に示すゾーン、酸化還元反応以外の反応の触媒活性を示すゾーン、何らの触媒活性も有さないゾーン等を挙げることができる。本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層における酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーン以外のゾーンの長さは、触媒コート層の全長に対して、１０％以下、５％以下、又は３％以下であってよい。

【００２９】

〈酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーンの構成〉

本発明の排ガス浄化触媒装置の各ゾーンは、単層であっても多層であってもよい。単層である場合にはこの層が酸化触媒ゾーン又は還元触媒ゾーンを構成し、多層である場合にはその最上層が酸化触媒ゾーン又は還元触媒ゾーンを構成してよい。

【００３０】

本発明の排ガス浄化触媒装置において、酸化触媒ゾーンでは、その最上層において、Ｐｔ及びＰｄの合計原子数がＲｈの原子数よりも多い。Ｐｔ及びＰｄは酸化触媒活性を示し、Ｒｈは還元触媒活性を示すと考えられている。そのため、最上層における酸化触媒活性を示す原子の数が、最上層における還元触媒活性を示す原子の数よりも多いことにより、そのゾーンは酸化反応優位の触媒活性を示す酸化触媒ゾーンであることができる。一方、還元触媒ゾーンでは、その最上層において、還元触媒活性を示すＲｈの原子数が、酸化触媒活性を示すＰｔ及びＰｄの合計原子数よりも多く、このことにより、還元反応優位の触媒活性を示すことができる。

【００３１】

酸化触媒ゾーンの最上層における、Ｐｔ及びＰｄの合計原子数とＲｈの原子数との比は、これらの全原子数に対するＰｔ及びＰｄの合計原子数の割合が、５０ａｔｏｍｉｃ％超であることを要し、６０ａｔｏｍｉｃ％以上、７０ａｔｏｍｉｃ％以上、８０ａｔｏｍｉｃ％以上、９０ａｔｏｍｉｃ％以上、又は９５ａｔｏｍｉｃ％以上であってよく、特に１００ａｔｏｍｉｃ％であってもよい。

【００３２】

還元触媒ゾーンの最上層における、Ｒｈの原子数とＰｔ及びＰｄの合計原子数との比は、これらの全原子数に対するＲｈの原子数の割合が、５０ａｔｏｍｉｃ％超であることを要し、６０ａｔｏｍｉｃ％以上、７０ａｔｏｍｉｃ％以上、８０ａｔｏｍｉｃ％以上、９０ａｔｏｍｉｃ％以上、又は９５ａｔｏｍｉｃ％以上であってよく、特に１００ａｔｏｍｉｃ％であってもよい。

【００３３】

本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層は、例えば、以下の２つから選ばれる１種以上を含む構成であってよい。

（１）還元触媒ゾーンは、Ｒｈである貴金属を含有する触媒コート層から成り、かつ

酸化触媒ゾーンは、Ｒｈである貴金属を含有する下層と、この下層上の、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、

触媒コート層（第１形態の触媒コート層）、並びに、

（２）酸化触媒ゾーンは、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する触媒コート層から成り、かつ

還元触媒ゾーンは、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する下層と、この下層上の、Ｒｈである貴金属を含有する上層とを有する２層構成の触媒コート層から成る、

触媒コート層（第２形態の触媒コート層）。

【００３４】

図２（ａ）に第１形態の触媒コート層の構成を説明する概略断面図を示した。この第１形態の触媒コート層は、Ｒｈである貴金属を含有する還元反応優位の下層と、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する酸化反応優位の上層とを有する。下層は、触媒コート層の長さの全部にわたって存在している。上層は、触媒コート層のうちの、排ガス流れ上流側の一部と、下流側の一部とに、分割されて存在している。

【００３５】
図２（ａ）の触媒コート層では、排ガス流れ上流側の領域において、Ｒｈである貴金属を含有する下層と、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する上層との２層構成である。この領域の上層は、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する酸化反応優位の層であるから、これら２層によって酸化触媒ゾーン（１）が構成されている。排ガス流れの中流領域には上層が形成されておらず、Ｒｈである貴金属を含有する還元反応優位の下層が露出しており、この下層によって還元触媒ゾーン（２）が構成されている。更に、排ガス流れ下流側の領域では、酸化触媒ゾーン（１）と同様の２層構成を有し、これら２層によって酸化触媒ゾーン（３）が構成されている。

【００３６】
図２（ａ）の触媒コート層では、上記のような層構成により、排ガス流れの上流側から順に、酸化触媒ゾーン（１）、還元触媒ゾーン（２）、及び酸化触媒ゾーン（３）を有し、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが、排ガス流れ方向で２回切り換わっている。

【００３７】
図２（ｂ）に第２形態の触媒コート層の構成を説明する概略断面図を示した。この第２形態の触媒コート層は、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する還元反応優位の下層と、Ｒｈである貴金属を含有する酸化反応優位の上層とを有する。下層は、触媒コート層の長さの全部にわたって存在している。上層は、触媒コート層のうちの、排ガス流れ上流側の一部と、下流側の一部とに、分割されて存在している。

【００３８】
図２（ｂ）の触媒コート層では、排ガス流れ上流側の領域において、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する下層と、Ｒｈである貴金属を含有する上層との２層構成である。この領域の上層は、Ｒｈである貴金属を含有する還元反応優位の層であるから、これら２層によって還元触媒ゾーン（４）が構成されている。排ガス流れの中流領域には上層が形成されておらず、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する酸化反応優位の下層が露出しており、この下層によって酸化触媒ゾーン（５）が構成されている。更に、排ガス流れ下流側の領域では、還元触媒ゾーン（４）と同様の２層構成を有し、これら２層によって還元触媒ゾーン（６）が構成されている。

【００３９】
図２（ｂ）の触媒コート層では、上記のような層構成により、排ガス流れの上流側から順に、還元触媒ゾーン（４）、酸化触媒ゾーン（５）、及び還元触媒ゾーン（６）を有し、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが、排ガス流れ方向で２回切り換わっている。

【００４０】
２以上の第１形態の触媒コート層を直列に組み合わせて一体の触媒コート層とすること、２以上の第２形態の触媒コート層を直列に組み合わせて一体の触媒コート層とすること、第１形態の触媒コート層と第２形態の触媒コート層とを直列に組み合わせて一体の触媒コート層とすること、又は第１形態の触媒コート層若しくは第２形態の触媒コート層とこれら以外の触媒コート層とを直列に組み合わせて一体の触媒コート層とすることも、本発明の好ましい態様に含まれる。

【００４１】
〈担体粒子〉
本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層におけるＰｔ、Ｐｄ、及びＲｈは、それぞれ、適当な担体粒子上に担持されていてよい。この担体粒子は、例えば、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｅ、及びＺｒから選択される１種以上の酸化物の粒子であってよい。担体粒子は、具体的には例えば、アルミナ（単身のアルミナ）、シリカアルミナ、ゼオライト、酸化チタン、シリカ、セリア、ジルコニア、及び希土類元素を含む複合酸化物等；並びにこれらの混合物、固溶体等；から構成される粒子から選択されてよい。

【００４２】
触媒コート層がＰｔ及びＰｄの双方を含むとき、これらの貴金属は、同じ担体粒子上に担持されていてよく、それぞれ別個の担体粒子上に担持されていてよい。耐久による粒径

増大に伴う触媒活性の低下を、ＰｔとＰｄとの合金化によって抑制する観点からは、ＰｔとＰｄは同じ担体粒子上に担持されていてよい。

【００４３】

触媒コート層におけるＲｈは、セリア－ジルコニア複合酸化物を含む担体粒子状に担持されていてよい。

【００４４】

〈貴金属濃度〉

本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層における酸化触媒ゾーンの最上層は、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有する。還元触媒ゾーンが多層構成であるとき、その下層は、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属を含有していてよい。触媒コート層がＰｔを含有するとき、その含有量は、基材の容量１Ｌ当たりの金属換算質量として、例えば、０．０１ｇ／Ｌ以上、０．０２ｇ／Ｌ以上、０．０３ｇ／Ｌ以上、０．０４ｇ／Ｌ以上、又は０．０５ｇ／Ｌ以上であってよく、例えば、２．０ｇ／Ｌ以下、１．５ｇ／Ｌ以下、１．０ｇ／Ｌ以下、又は０．５ｇ／Ｌ以下であってよい。触媒コート層がＰｄを含有するとき、その含有量は、基材（後述）の容量１Ｌ当たりの金属換算質量として、例えば、０．１ｇ／Ｌ以上、０．３ｇ／Ｌ以上、０．５ｇ／Ｌ以上、又は１．０ｇ／Ｌ以上であってよく、例えば、５．０ｇ／Ｌ以下、４．５ｇ／Ｌ以下、４．０ｇ／Ｌ以下、３．５ｇ／Ｌ以下、３．０ｇ／Ｌ以下、２．５ｇ／Ｌ以下、又は２．０ｇ／Ｌ以下であってよい。

【００４５】

本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層における還元触媒ゾーンの最上層は、Ｒｈである貴金属を含有する。酸化触媒ゾーンが多層構成であるとき、その下層は、Ｒｈを含有していてよい。触媒コート層におけるＲｈの含有量は、基材の容量１Ｌ当たりの金属換算質量として、例えば、０．０１ｇ／Ｌ以上、０．０３ｇ／Ｌ以上、０．０５ｇ／Ｌ以上、又は０．１０ｇ／Ｌ以上であってよく、例えば、２．０ｇ／Ｌ以下、１．５ｇ／Ｌ以下、１．０ｇ／Ｌ以下、又は０．５ｇ／Ｌ以下であってよい。

【００４６】

〈任意成分〉

本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層は、上記のとおり、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属、及びＲｈである貴金属を含み、好ましくは更にこれらの担体粒子を含むが、必要に応じてその他の成分を含有していてよい。その他の成分は、例えば、貴金属を担持していない酸化物粒子、無機バインダー等であってよい。貴金属を担持していない酸化物粒子は、例えば、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃｅ、及びＺｒから選択される１種以上の酸化物の粒子であってよく、具体的には例えば、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア等、及びこれらの複合酸化物、例えばゼオライト等から構成される粒子から選択されてよい。無機バインダーは、例えば、アルミナゾル、チタニアゾル等であってよい。

【００４７】

〈触媒コート層のコート量〉

本発明の排ガス浄化触媒装置における触媒コート層のコート量は、多層の領域を含む場合には全部の層の合計として、基材の容量１Ｌ当たりの質量が、例えば、２０ｇ／Ｌ以上、５０ｇ／Ｌ以上、１００ｇ／Ｌ以上、１２０ｇ／Ｌ以上、又は１５０ｇ／Ｌ以上であってよく、例えば、４００ｇ／Ｌ以下、３５０ｇ／Ｌ以下、３００ｇ／Ｌ以下、又は２５０ｇ／Ｌ以下であってよい。

【００４８】

〈基材〉

本発明の排ガス浄化触媒装置は、基材を含んでいてよい。

本発明の排ガス浄化触媒装置における基材としては、自動車用排ガス浄化触媒の基材として一般に使用されているものを使用いてよい。例えば、モノリスハニカム基材等であってよい。基材を構成する材料は、例えばコージェライト、ＳｉＣ、ステンレス鋼、金属酸化物粒子等であってよい。基材の容量は、例えば１Ｌ程度であってよい。

【００４９】

本発明の排ガス浄化触媒装置では、触媒コート層が基材上に存在していてもよいし、触媒コート層の少なくとも一部が基材の少なくとも一部を構成していてもよい。触媒コート層が基材上に存在する場合、例えば、基材上に、上記の図２（ａ）又は図２（ｂ）に示したような下層及び上層が存在するものであってよい。触媒コート層が基材を構成している場合、例えば、上記の図２（ａ）又は図２（ｂ）に示したような下層が基材の少なくとも一部を構成し、この下層の上に、図２（ａ）又は図２（ｂ）に示した上層が存在するものであってよい。

【００５０】

〈排ガス浄化触媒装置の態様〉

以下、触媒コート層が基材上に存在している場合を例として、本発明の排ガス浄化触媒装置の更に詳しい実施態様について説明する。

【００５１】

本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層は、１つの基材上に存在していてもよいし、排ガス流れ方向に直列に配置される２つ以上の基材上に分割されて存在していてもよい。触媒コート層が２つ以上の基材上に分割されて存在しているときには、分割された複数の触媒コート層を配置順に連結した一体の触媒コート層と考えて、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとの切り換わり回数を評価してよい。例えば、触媒コート層が排ガス流れ方向に直列に配置される２つの基材上に分割されて存在しており、上流側基材上の触媒コート層が排ガス流れ方向に酸化触媒ゾーン及び還元触媒ゾーンをこの順に有し、下流側基材上の触媒コート層が排ガス流れ方向に還元触媒ゾーン及び酸化触媒ゾーンをこの順に有するときには、上流側コート層の後ろ側の還元触媒ゾーンと下流側コート層の前側の還元触媒ゾーンとを１つの還元触媒ゾーンと考えてよい。そして、この触媒コート層は、酸化触媒ゾーン、還元触媒ゾーン、及び酸化触媒ゾーンをこの順に有する触媒コート層であり、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わっていると評価してよい。

【００５２】

本発明の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層が存在する基材の数は、１つ又は２つであることが好ましい。

【００５３】

触媒コート層が排ガス流れ方向に直列に配置される２つの基材上に分割されて存在しているとき、排ガス浄化触媒装置は、前段触媒と後段触媒との組み合わせであってよい。この場合、少なくとも後段触媒は、床下触媒であってよい。

【００５４】

《排ガス浄化触媒装置の製造方法》

本発明の排ガス浄化触媒は、上記のような触媒層を有するものである限り、どのような方法によって製造されたものであってもよい。本発明の排ガス浄化触媒の典型的な製造方法につき、触媒コート層が第１形態の触媒コート層である場合を例として説明する。第１形態の触媒コート層を有する排ガス浄化装置は、例えば、以下のいずれかの方法によって製造されてよい。

【００５５】

〈第１の製造方法〉

本発明の排ガス浄化触媒装置を得るための第１の製造方法は、例えば、

基材上に、Ｒｈ前駆体及び酸化物粒子を含有するＲｈ含有層形成用塗工液をコートして、Ｒｈ含有層形成用塗工液の塗膜を形成すること、

Ｒｈ含有層形成用塗工液の塗膜を焼成して、Ｒｈ含有層を形成すること、

Ｒｈ含有層を形成した基材の一部に、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属の前駆体、並びに酸化物粒子を含有するＰｔ，Ｐｄ含有層形成用塗工液をコートして、Ｐｔ，Ｐｄ含有層形成用塗工液の塗膜を形成すること、並びに

Ｐｔ，Ｐｄ含有層形成用塗工液の塗膜を焼成して、Ｐｔ，Ｐｄ含有層を形成すること

を含む方法であってよい。

【００５６】

第１の製造方法によると、触媒コート層が基材上に存在している排ガス浄化触媒装置を得ることができる。

【００５７】

ここで例えば、基材上に形成されたＲｈ含有層のうちの、排ガス流れ上流側の一部領域上及び下流側の一部領域上にＰｔ，Ｐｄ含有層を形成し、中間領域ではＲｈ含有層が露出されるように構成することができる。この方法によると、１つの基材上に触媒コート層を有する排ガス浄化触媒装置が得られ、この触媒コート層は、酸化触媒ゾーン（上流側のＰｔ，Ｐｄ含有層）、還元触媒ゾーン（中間のＲｈ含有層）、及び酸化触媒ゾーン（下流側のＰｔ，Ｐｄ含有層）をこの順に有し、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わっている第１実施態様の触媒コート層となる。

【００５８】

また例えば、基材上に形成されたＲｈ含有層のうちの排ガス流れ上流側の一部領域上にＰｔ，Ｐｄ含有層を形成し、別の基材上に形成されたＲｈ含有層のうちの排ガス流れ下流側の一部領域上にＰｔ，Ｐｄ含有層を形成し、これらをこの順に直列に組み合わせることができる。この方法によると、２つの基材上に触媒コート層が分割されて配置された排ガス浄化触媒装置が得られ、この触媒コート層は、酸化触媒ゾーン（上流側基材の上流側のＰｔ，Ｐｄ含有層）、還元触媒ゾーン（上流側基材下流側及び下流側基材上流側のＲｈ含有層）、及び酸化触媒ゾーン（下流側基材下流側のＰｔ，Ｐｄ含有層）をこの順に有し、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わっている第１実施態様の触媒コート層となる。

【００５９】

塗工液中のＲｈ、Ｐｔ、及びＰｄの前駆体は、これらの硝酸塩、硫酸塩、塩化物、アセチルアセトン錯体等から選択されてよい。酸化物粒子は、所望の触媒コート層における担体粒子の種類に応じて適宜に選択されてよい。塗工液の溶媒は、水性溶媒であってよく、典型的には水である。この場合の塗工液は、水系スラリーとなる。

【００６０】

塗工液のコート方法としては、例えば、ディップ法、流し込み法、押し上げ法等の公知の方法を制限なく採用することができる。塗工液のコート後、必要に応じて溶媒を除去するための工程を行ってもよい。この工程は、例えば６０～３００℃、好ましくは１２０～２５０℃の温度において、例えば５～１２０分、好ましくは１０～６０分加熱する方法によってよい。焼成時の加熱温度は、例えば３００℃以上又は４００℃以上、１，０００℃以下とすることができ、好ましくは５００℃～８００℃である。焼成の加熱時間は、例えば０．１～１０時間とすることができ、好ましくは０．５～５時間である。

【００６１】

第１の製造方法において、Ｒｈ含有層とＰｔ，Ｐｄ含有層との形成順を逆にすれば、第２形態の触媒コート層が基材上に存在している排ガス浄化触媒装置を得ることができる。

【００６２】

〈第２の製造方法〉

本発明の排ガス浄化触媒装置を得るための第２の製造方法は、特許文献３（特開２０１５－８５２４１号公報）の記載を参考にして、これに当業者による適宜の変更を加えて、実施することができる。

【００６３】

本発明の排ガス浄化触媒装置を得るための第２の製造方法は、例えば、

Ｒｈ前駆体及び酸化物粒子、並びに水及びバインダーを含有するＲｈ含有基材形成用組成物を、所定の基材形状に成形すること、

基材形状に成形されたＲｈ含有基材形成用組成物を焼成して、Ｒｈ含有基材を形成すること、

Ｒｈ含有基材の一部に、Ｐｔ及びＰｄから選択される貴金属の前駆体、並びに酸化物粒子を含有するＰｔ，Ｐｄ含有層形成用塗工液をコートして、Ｐｔ，Ｐｄ含有層形成用塗工液の塗膜を形成すること、並びに

Ｐｔ，Ｐｄ含有層形成用塗工液の塗膜を焼成して、Ｐｔ，Ｐｄ含有層を形成することを含む方法であってよい。
【００６４】
第２の製造方法によると、触媒コート層の一部（Ｒｈ含有層）が基材の全部を構成している排ガス浄化触媒装置を得ることができる。
【００６５】
Ｒｈ含有基材上におけるＰｔ，Ｐｄ含有層の形成位置は、所望の排ガス浄化触媒装置の触媒コート層の構成に応じて、上記第１の製造方法の記載を参照して、当業者によって適宜に設定されてよい。
【００６６】
Ｒｈ含有基材形成用組成物中のバインダーは、例えば、アルミナゾル、チタニアゾル等であってよい。基材形状に成形されたＲｈ含有基材形成用組成物、及びＰｔ，Ｐｄ含有層形成時の焼成条件は、それぞれ、上記第１の製造方法の記載を参照して、当業者によって適宜に設定されてよい。
【実施例】
【００６７】
《コート層形成用塗工液の調製》
〈調製例１〉
金属パラジウム換算濃度が５質量％の硝酸パラジウム水溶液３０質量部（金属パラジウム１．５質量部相当）、アルミナ５０質量部、及びセリウム系複合酸化物（CeO_2含量５５質量％）５０質量部を、イオン交換水１００質量部に投入して撹拌することにより、塗工液１を得た。
【００６８】
〈調製例２〉
金属ロジウム換算濃度が５質量％の硝酸ロジウム水溶液４質量部（金属ロジウム０．２質量部相当）、アルミナ５０質量部、及びジルコニウム系複合酸化物（ZrO_2含量７０質量％）５０質量部を、イオン交換水１００質量部に投入して撹拌することにより、塗工液２を得た。
【００６９】
《単段触媒の製造》
〈製造例１〉
（１）下層の形成
全長１００ｍｍ、容量１Ｌのモノリスハニカム基材に、塗工液１を１００ｍｍ幅で塗工し、２５０℃にて１時間加熱して乾燥した後、５００℃にて１時間焼成して、基材上に、下層を形成した。下層の全質量は１０１．５ｇであり、そのうちパラジウムの質量は１．５ｇであった。
【００７０】
（２）上層の形成
下層形成後の基材に、塗工液２を１００ｍｍ幅で塗工し、２５０℃にて１時間加熱して乾燥した後、５００℃にて１時間焼成して、下層上に更に上層を形成することにより、触媒Ａを得た。触媒Ａの上層の全質量は１００．２ｇであり、そのうちロジウムの質量は０．２ｇであった。
【００７１】
〈製造例２～２０〉
下層及び上層の形成に、それぞれ、表１に記載の塗工液を用い、上層の塗工幅を、排ガス流れの上流側端部（Ｆｒ）又は下流側端部（Ｒｒ）から表１に記載の幅とした他は、製造例１と同様に操作して、触媒Ｂ～Ｔを得た。
【００７２】
〈製造例２１〉
（１）下層の形成

塗工液１を用いて、製造例１と同様にしてモノリスハニカム基材上に下層を形成した。下層の全質量は１０１．５ｇであり、そのうちパラジウムの質量は１．５ｇであった。

【００７３】

（２）上層の形成

下層形成後の基材に、塗工液２を排ガス流れの上流側端部（Ｆｒ）から３５ｍｍの幅で塗工し、５０℃にて１時間加熱して乾燥した後、５００℃にて１時間焼成して、下層上に上流側上層を形成した。この上流側上層の全質量は５０．１ｇであり、そのうちロジウムの質量は０．１ｇであった。次いで、下層及び上流側上層形成後の基材に、塗工液２を排ガス流れの下流側端部（Ｒｒ）から３５ｍｍの幅で塗工し、５０℃にて１時間加熱して乾燥した後、５００℃にて１時間焼成して、下層上に下流側上層を形成することにより、触媒Ｕを得た。触媒Ｕの下流側上層の全質量は５０．１ｇであり、そのうちロジウムの質量は０．１ｇであった。

【００７４】

〈製造例２２〉

（１）下層の形成

塗工液２を用いて、製造例２と同様にしてモノリスハニカム基材上に下層を形成した。下層の全質量は１００．２ｇであり、そのうちロジウムの質量は０．２ｇであった。

【００７５】

（２）上層の形成

下層形成後の基材に、塗工液１を排ガス流れの上流側端部（Ｆｒ）から３５ｍｍの幅で塗工し、５０℃にて１時間加熱して乾燥した後、５００℃にて１時間焼成して、下層上に上流側上層を形成した。この上流側上層の全質量は５０．７５ｇであり、そのうちパラジウムの質量は０．７５ｇであった。次いで、下層及び上流側上層形成後の基材に、塗工液１を排ガス流れの下流側端部（Ｒｒ）から３５ｍｍの幅で塗工し、５０℃にて１時間加熱して乾燥した後、５００℃にて１時間焼成して、下層上に下流側上層を形成することにより、触媒Ｖを得た。触媒Ｖの下流側上層の全質量は５０．７５ｇであり、そのうちパラジウムの質量は０．７５ｇであった。

【００７６】

表１には、上記製造例で得られた各触媒について、ゾーンごとの反応性を合わせて示した。製造例２１及び２２の「反応性」欄の「Ｍｄ」とは、触媒の上流側ゾーンと下流側ゾーンの間に位置する中間ゾーンを意味する。

【００７７】

【表１】

表１.

	名称	下層			上層			ゾーンの反応性
		塗工液	塗工幅	貴金属	塗工液	塗工幅	貴金属	
製造例1	触媒A	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	還元触媒
製造例2	触媒B	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	酸化触媒
製造例3	触媒C	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Frから90mm	Rh 0.2g	Fr 90mm：還元触媒＋Rr 10mm：酸化触媒
製造例4	触媒D	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Rrから90mm	Rh 0.2g	Fr 10mm：酸化触媒＋Rr 90mm：還元触媒
製造例5	触媒E	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Frから85mm	Rh 0.2g	Fr 85mm：還元触媒＋Rr 15mm：酸化触媒
製造例6	触媒F	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Rrから85mm	Rh 0.2g	Fr 15mm：酸化触媒＋Rr 85mm：還元触媒
製造例7	触媒G	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Frから70mm	Rh 0.2g	Fr 70mm：還元触媒＋Rr 30mm：酸化触媒
製造例8	触媒H	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Rrから70mm	Rh 0.2g	Fr 30mm：酸化触媒＋Rr 70mm：還元触媒
製造例9	触媒I	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Frから55mm	Rh 0.2g	Fr 55mm：還元触媒＋Rr 45mm：酸化触媒
製造例10	触媒J	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Rrから55mm	Rh 0.2g	Fr 45mm：酸化触媒＋Rr 55mm：還元触媒
製造例11	触媒K	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Frから90mm	Pd 1.5g	Fr 90mm：酸化触媒＋Rr 10mm：還元触媒
製造例12	触媒L	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Rrから90mm	Pd 1.5g	Fr 90mm：還元触媒＋Rr 10mm：酸化触媒
製造例13	触媒M	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Frから85mm	Pd 1.5g	Fr 85mm：酸化触媒＋Rr 15mm：還元触媒
製造例14	触媒N	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Rrから85mm	Pd 1.5g	Fr 15mm：還元触媒＋Rr 85mm：酸化触媒
製造例15	触媒O	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Frから70mm	Pd 1.5g	Fr 70mm：酸化触媒＋Rr 30mm：還元触媒
製造例16	触媒P	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Rrから70mm	Pd 1.5g	Fr 30mm：還元触媒＋Rr 70mm：酸化触媒
製造例17	触媒Q	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Frから55mm	Pd 1.5g	Fr 55mm：酸化触媒＋Rr 45mm：還元触媒
製造例18	触媒R	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Rrから55mm	Pd 1.5g	Fr 45mm：還元触媒＋Rr 55mm：酸化触媒
製造例19	触媒S	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Frから40mm	Pd 1.5g	Fr 40mm：酸化触媒＋Rr 60mm：還元触媒
製造例20	触媒T	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Rrから40mm	Pd 1.5g	Fr 60mm：還元触媒＋Rr 40mm：酸化触媒
製造例21	触媒U	塗工液1	100mm	Pd 1.5g	塗工液2	Frから35mm Rrから35mm	Rh 0.1g Rh 0.1g	Fr 35mm：還元触媒＋Md 30mm：酸化触媒＋Rr 35mm：還元触媒
製造例22	触媒V	塗工液2	100mm	Rh 0.2g	塗工液1	Frから35mm Rrから35mm	Pd 0.75g Pd 0.75g	Fr 35mm：酸化触媒＋Md 30mm：還元触媒＋Rr 35mm：酸化触媒

【００７８】
《実験例１》
前段触媒及び床下触媒としてそれぞれ触媒Ａを用いて排ガス浄化触媒装置を構成し、その排ガス浄化性能を調べた。排ガス浄化触媒装置を、排気量：４，０００ｃｃのガソリンエンジンに取り付け、平均エンジン回転数：３，５００ｒｐｍ、触媒入りガス温度：１，０００℃の条件で２０時間の耐久を行った。耐久後の触媒を、排気量：５，３００ｃｃの

車両に取り付け、ＦＴＰ－７５モードに従って走行して、テールパイプからのＨＣ、ＣＯ、及びＮＯ$_x$のエミッションを測定し、走行１マイル当たりの総炭化水素（ＴＨＣ）排出量及びＮＯ$_x$排出量を調べた。結果は表２に示した。

【００７９】

《実験例２～１５》

前段触媒及び床下触媒として、それぞれ、表２に記載の単段触媒を用いた他は、実施例１と同様にして、排ガス浄化性能を調べた。結果は表２に示した。

【００８０】

《実験例１６》

排ガス浄化触媒装置として、触媒Ａから成る一段触媒を用いた他は、実施例１と同様にして、排ガス浄化性能を調べた。結果は表２に示した。

【００８１】

《実験例１７～１９》

排ガス浄化触媒装置として、表２に記載の単段触媒を用いた他は、実施例１と同様にして、排ガス浄化性能を調べた。結果は表２に示した。

【００８２】

《図面の提示》

実験例１～１９で用いた排ガス浄化触媒装置の構成を示す概略断面図を、図３～７に示した。

【００８３】

【表２】

表2.

	前段	床下	コート層全長(mm)	排ガス浄化触媒装置の構成 ゾーンの反応性	排出ガス(mg/mile) THC	NO_x
実験例1	A	A	200	200mm：還元触媒	31	22
実験例2	A	B	200	Fr 100mm：還元触媒＋Rr 100mm：酸化触媒	29	27
実験例3	B	A	200	Fr 100mm：酸化触媒＋Rr 100mm：還元触媒	27	30
実験例4	B	B	200	200m：酸化触媒	21	33
実験例5	C	D	200	Fr 90mm：還元触媒＋Md 20mm：酸化触媒＋Rr 90mm：還元触媒	30	21
実験例6	E	F	200	Fr 85mm：還元触媒＋Md 30mm：酸化触媒＋Rr 85mm：還元触媒	22	10
実験例7	G	H	200	Fr 70mm：還元触媒＋Md 60mm：酸化触媒＋Rr 70mm：還元触媒	18	12
実験例8	I	J	200	Fr 55mm：還元触媒＋Md 90mm：酸化触媒＋Rr 55mm：還元触媒	18	18
実験例9	K	L	200	Fr 90mm：酸化触媒＋Md 20mm：還元触媒＋Rr 90mm：酸化触媒	22	31
実験例10	M	N	200	Fr 85mm：酸化触媒＋Md 30mm：還元触媒＋Rr 85mm：酸化触媒	15	18
実験例11	O	P	200	Fr 70mm：酸化触媒＋Md 60mm：還元触媒＋Rr 70mm：酸化触媒	17	15
実験例12	Q	R	200	Fr 55mm：酸化触媒＋Md 90mm：還元触媒＋Rr 55mm：酸化触媒	18	12
実験例13	G	G	200	Fr 70mm：還元触媒＋Md(1) 30mm：酸化触媒 ＋Md(2) 70mm：還元触媒+Rr 30mm：酸化触媒	18	11
実験例14	S	A	200	Fr 40mm：還元触媒＋Md 60mm：酸化触媒＋Rr 100mm：還元触媒	21	14
実験例15	A	T	200	Fr 100mm：還元触媒＋Md 60mm：酸化触媒＋Rr 40mm：還元触媒	21	13
実験例16		A	100	100mm：還元触媒	63	47
実験例17		B	100	100mm：酸化触媒	48	66
実験例18		U	100	Fr 35mm：還元触媒＋Md 30mm：酸化触媒＋Rr 35mm：還元触媒	50	38
実験例19		V	100	Fr 35mm：酸化触媒＋Md 30mm：還元触媒＋Rr 35mm：酸化触媒	42	49

【００８４】

表２のうち、前段触媒及び床下触媒を有し、コート層の全長が２００ｍｍである実験例１～１５の排ガス浄化触媒装置を比較する。

【００８５】

コート層の全部が還元触媒の反応性を示す実験例１の排ガス浄化触媒装置に対して、コート層を２分して酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとを１個ずつ配置した実験例２及び３

の排ガス浄化触媒装置（酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが１回切り換わる）では、酸化浄化に関わるＴＨＣの排出量は減少したが、還元浄化に関わるNO_xの排出量は増加した。

【００８６】

これに対して、コート層の中央部に長さ２０ｍｍ（全長の１０％）の酸化触媒ゾーンを配置し、還元触媒ゾーン、酸化触媒ゾーン、及び還元触媒ゾーンの３ゾーン構成とした実験例５の排ガス浄化触媒装置（酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わる）では、NO_x及びＴＨＣ双方の排出量が、実験例１に比べて少し減少した。コート層の中央部に配置する酸化触媒ゾーンの長さを、それぞれ、３０ｍｍ（全長の１５％）、６０ｍｍ（同３０％）、及び９０ｍｍ（同４５％）とした実験例６、７、及び８では、NO_x及びＴＨＣ双方の排出量が更に減少した。長さ６０ｍｍ（全長の３０％）の酸化触媒ゾーンの配置位置を、コート層の中央部から少しずらした実験例１４及び１５も、実験例１と比較して、NO_x及びＴＨＣ双方の排出量が大きく減少した。ここで、実験例１の排ガス浄化触媒装置に比べて、還元触媒ゾーンの長さが短くなっているにもかかわらず、ＴＨＣのみならずNO_xの排出量も減少していることに留意されたい。

【００８７】

コート層の全部が酸化触媒反応性を示す実験例４の排ガス浄化触媒装置に対して、コート層の中央部に長さ２０ｍｍ（全長の１０％）の還元触媒ゾーンを配置した実験例９の排ガス浄化触媒装置（酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わる）では、ＴＨＣの排出量がわずかに増えたが、NO_xの排出量が減少した。コート層の中央部に配置する還元触媒ゾーンの長さを、それぞれ３０ｍｍ（全長の１５％）、６０ｍｍ（同３０％）、及び９０ｍｍ（同４５％）とした実験例１０、１１、及び１２では、NO_x及びＴＨＣ双方の排出量がともに大きく減少した。実験例１０、１１、及び１２では、実験例２の排ガス浄化触媒装置に比べて、酸化触媒ゾーンの長さが短くなっているにもかかわらず、NO_xのみならずＴＨＣの排出量も減少した。

【００８８】

次に、単段触媒から構成され、コート層の全長が１００ｍｍである実験例１６～１９の排ガス浄化触媒装置を比較する。

【００８９】

コート層の全部が還元触媒の反応性を示す実験例１６の排ガス浄化触媒装置では、酸化浄化に関わるＴＨＣの排出量が多かった。これに対して、コート層の中央部に長さ３０ｍｍ（全長の３０％）の酸化触媒ゾーンを配置した実験例１８の排ガス浄化触媒装置（酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わる）では、ＴＨＣの排出量が減少するとともに、還元浄化に関わるNO_xの排出量も減少した。

【００９０】

また、コート層の全部が酸化触媒反応性を示す実験例１７の排ガス浄化触媒装置では、還元浄化に関わるNO_xの排出量が多かった。これに対して、コート層の中央部に長さ３０ｍｍ（全長の３０％）の還元触媒ゾーンを配置した実験例１９の排ガス浄化触媒装置（酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回切り換わる）では、NO_xの排出量が減少するとともに、酸化浄化に関わるＴＨＣの排出量も減少した。

【００９１】

以上のことから、触媒コート層を長さ方向に３以上のゾーンに分割し、酸化触媒ゾーンと還元触媒ゾーンとが２回以上切り換わる構成の本発明の排ガス浄化触媒装置は、酸化浄化に関わるＴＨＣの排出量、及び還元浄化に関わるNO_xの排出量の双方を、効率よく減少できることが検証された。

【符号の説明】

【００９２】

１、３、５　　酸化触媒ゾーン
２、４、６　　還元触媒ゾーン
１０、２０　　触媒コート層

【図１】

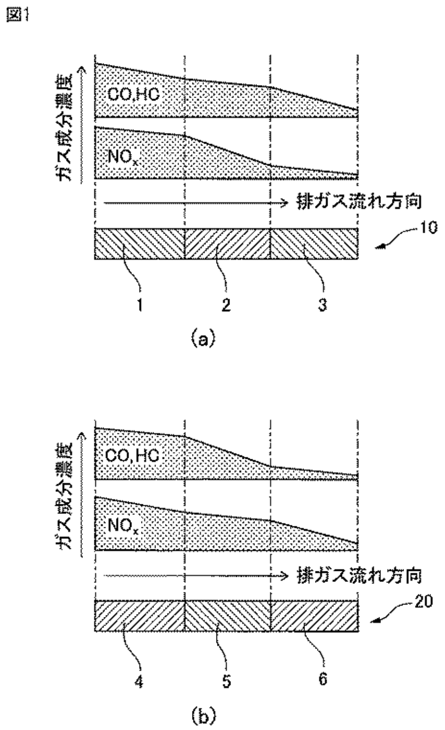


図1
ガス成分濃度
CO,HC
NOx
排ガス流れ方向
10
1
2
3
(a)
ガス成分濃度
CO,HC
NOx
排ガス流れ方向
20
4
5
6
(b)

【図２】

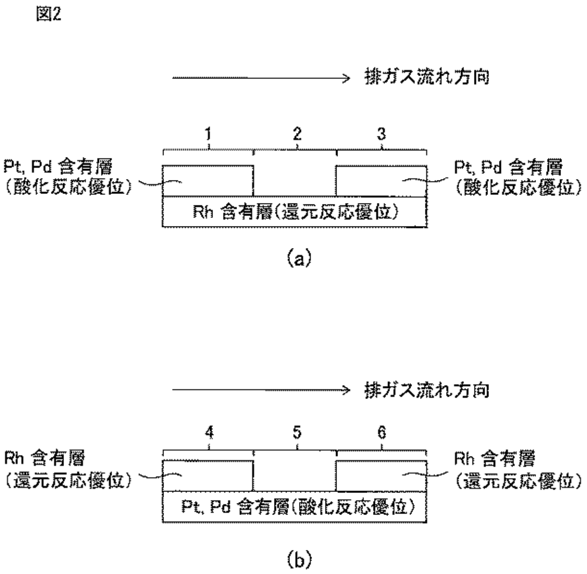


図2
排ガス流れ方向
1
2
3
Pt, Pd 含有層
(酸化反応優位)
Pt, Pd 含有層
(酸化反応優位)
Rh 含有層(還元反応優位)
(a)
排ガス流れ方向
4
5
6
Rh 含有層
(還元反応優位)
Rh 含有層
(還元反応優位)
Pt, Pd 含有層(酸化反応優位)
(b)

【図３】

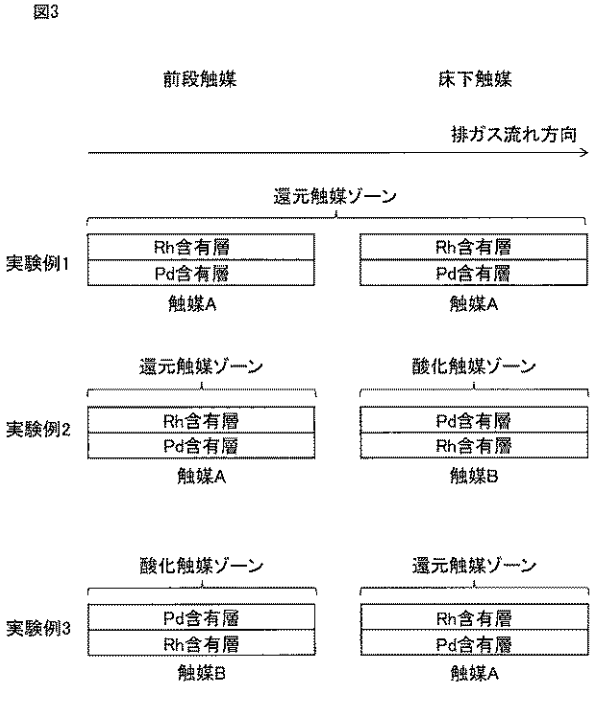


図3
前段触媒
床下触媒
排ガス流れ方向
還元触媒ゾーン
実験例1
Rh含有層
Pd含有層
触媒A
Rh含有層
Pd含有層
触媒A
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例2
Rh含有層
Pd含有層
触媒A
Pd含有層
Rh含有層
触媒B
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例3
Pd含有層
Rh含有層
触媒B
Rh含有層
Pd含有層
触媒A

【図４】

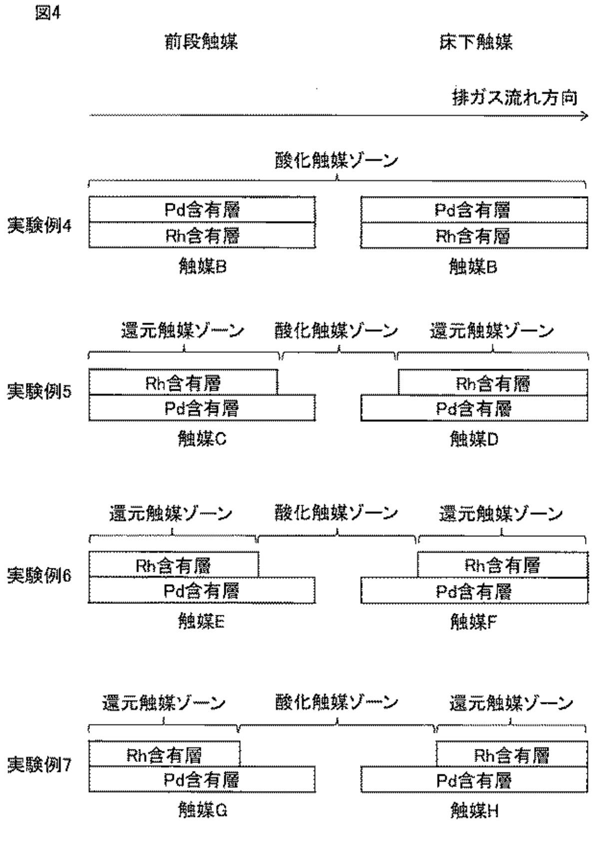


図4
前段触媒
床下触媒
排ガス流れ方向
酸化触媒ゾーン
実験例4
Pd含有層
Rh含有層
触媒B
Pd含有層
Rh含有層
触媒B
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例5
Rh含有層
Pd含有層
触媒C
Rh含有層
Pd含有層
触媒D
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例6
Rh含有層
Pd含有層
触媒E
Rh含有層
Pd含有層
触媒F
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例7
Rh含有層
Pd含有層
触媒G
Rh含有層
Pd含有層
触媒H

【図５】

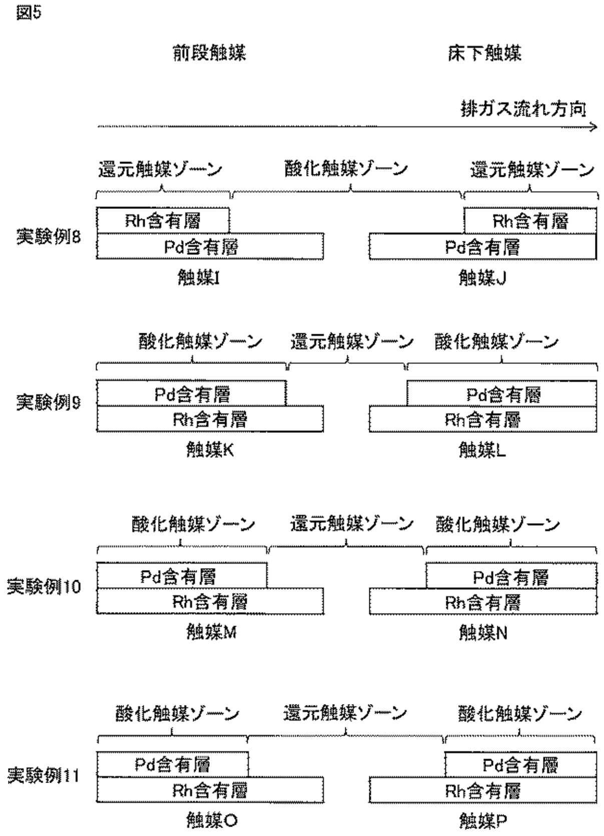


図5
前段触媒
床下触媒
排ガス流れ方向
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例8
Rh含有層
Pd含有層
触媒I
Rh含有層
Pd含有層
触媒J
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例9
Pd含有層
Rh含有層
触媒K
Pd含有層
Rh含有層
触媒L
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例10
Pd含有層
Rh含有層
触媒M
Pd含有層
Rh含有層
触媒N
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例11
Pd含有層
Rh含有層
触媒O
Pd含有層
Rh含有層
触媒P

【図６】

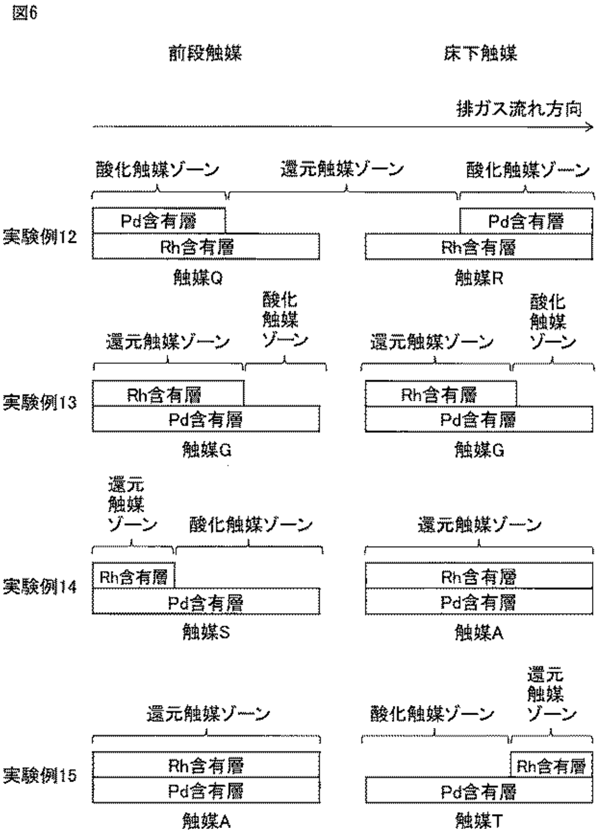


図6
前段触媒
床下触媒
排ガス流れ方向
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例12
Pd含有層
Rh含有層
触媒Q
Pd含有層
Rh含有層
触媒R
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例13
Rh含有層
Pd含有層
触媒G
Rh含有層
Pd含有層
触媒G
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例14
Rh含有層
Pd含有層
触媒S
Rh含有層
Pd含有層
触媒A
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例15
Rh含有層
Pd含有層
触媒A
Rh含有層
Pd含有層
触媒T

【図７】

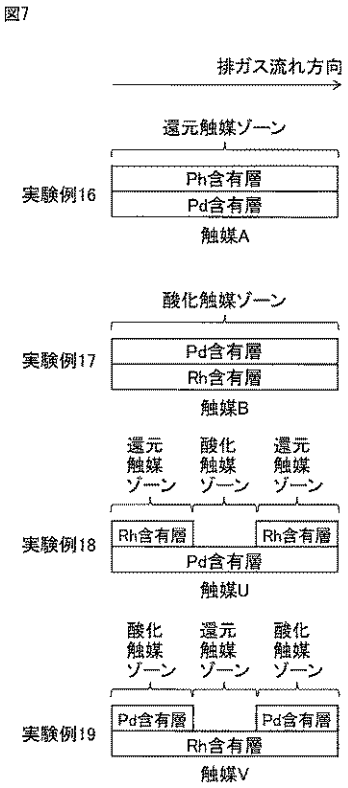


図7
排ガス流れ方向
還元触媒ゾーン
実験例16
Ph含有層
Pd含有層
触媒A
酸化触媒ゾーン
実験例17
Pd含有層
Rh含有層
触媒B
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
実験例18
Rh含有層
Rh含有層
Pd含有層
触媒U
酸化触媒ゾーン
還元触媒ゾーン
酸化触媒ゾーン
実験例19
Pd含有層
Pd含有層
Rh含有層
触媒V

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ　37/02	(2006.01)	Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ｑ	
		Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ｇ	
		Ｆ０１Ｎ	3/10	Ａ	
		Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ｄ	
		Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ｅ	
		Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ａ	
		Ｂ０１Ｊ	37/02	３０１Ｌ	

(72)発明者　糟谷　知弘
静岡県掛川市千浜７８００番地　株式会社キャタラー内
(72)発明者　藪崎　祐司
静岡県掛川市千浜７８００番地　株式会社キャタラー内
(72)発明者　河合　将昭
静岡県掛川市千浜７８００番地　株式会社キャタラー内
(72)発明者　岡田　満克
静岡県掛川市千浜７８００番地　株式会社キャタラー内

Ｆターム(参考) 3G091 AB02 AB03 AB04 BA14 BA15 BA19 GA06 GA18 GB06W GB07W
GB10X HA09 HA10
4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB08 BA03X BA06Y BA07Y BA08X
BA11Y BA18Y BA19X BA30Y BA31X BA33X BB02 CC32 CC36 CC47
4G169 AA03 AA11 BA01B BA05B BB06B BC43B BC51B BC71A BC71B BC72A
BC72B BC75A BC75B CA03 CA07 CA08 CA13 CA14 CA15 DA06
EA01Y EA02Y EA18 EA19 EC28 EE06 EE08 EE09 FA02 FA06
FB15 FB19 FB30 FB57 FC08