

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4588824号
(P4588824)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int. Cl.	F 1		
BO1J 29/44	(2006.01)	BO1J 29/44	ZABA
BO1J 29/12	(2006.01)	BO1J 29/12	A
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	IO4A
FO1N 3/10	(2006.01)	FO1N 3/10	A

請求項の数 13 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平11-338142	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成11年11月29日(1999.11.29)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開2000-157870(P2000-157870A)		Umicore AG & Co. KG
(43) 公開日	平成12年6月13日(2000.6.13)		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバッハー ショセー 4
審査請求日	平成18年8月3日(2006.8.3)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
(31) 優先権主張番号	19854794.3	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成10年11月27日(1998.11.27)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の直接担体上にある層は窒素酸化物貯蔵機能を有し、かつ第二の直接排ガスと接触する層は触媒機能を有する、不活性担体上に2層に重なっている機能層を有するディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための触媒であって、第二機能層が追加的に炭化水素貯蔵機能を有し、かつその触媒機能は、微細な酸性担体材料上に沈着している白金族の触媒活性貴金属により提供されている触媒において、炭化水素貯蔵のための第二の機能層は、二酸化ケイ素の酸化アルミニウムに対するモル比20以上を有する酸性H-形にある少なくとも1種のゼオライト、ならびにその上に触媒活性成分として少なくとも1種の白金族貴金属が施与されている少なくとも1種の酸性担体材料を含み、酸性担体材料として、ケイ酸アルミニウムの全質量に対して二酸化ケイ素含有量1~40質量%を有するケイ酸アルミニウムが使用されていることを特徴とする、ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための触媒。

【請求項 2】

第二の機能層は、脱アルミニウムしたY-ゼオライト、ゼオライトZSM5または脱アルミニウムしたモルデン沸石またはこれらの混合物を含む、請求項1記載の触媒。

【請求項 3】

酸性担体材料上に触媒活性成分として白金またはパラジウムまたはこれらの混合物が沈着している、請求項1または2記載の触媒。

【請求項 4】

窒素酸化物貯蔵のための第一機能層は、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属の群からの少なくとも1種の窒素酸化物貯蔵化合物を含む、請求項1記載の触媒。

【請求項5】

第一機能層は、追加的にマンガン、コバルト、銅、ジルコニウムの群からの遷移金属の塩基性酸化物またはこれらの組合せを含む、請求項4記載の触媒。

【請求項6】

第一機能層内において、窒素酸化物貯蔵化合物は、1種またはそれ以上の担体材料上に存在する、請求項4記載の触媒。

【請求項7】

第一機能層内において、窒素酸化物貯蔵化合物のための少なくとも1種の担体材料は、酸化セリウムを基とする担体材料である、請求項5記載の触媒。

10

【請求項8】

酸化セリウムを基とする担体材料は、酸化セリウムまたは混合酸化物の全質量に対するジルコニウム含有量1～30質量%を有するセリウム/ジルコニウム混合酸化物である、請求項7記載の触媒。

【請求項9】

第一機能層は、追加的に白金族からの少なくとも1種の触媒活性貴金属を含む、請求項1記載の触媒。

【請求項10】

両方の機能層は、総濃度100～400g/lにおいて担体上に存在する、請求項1記載の触媒。

20

【請求項11】

第二機能層の質量割合が、全被覆物の10～50質量%となっている、請求項10記載の触媒。

【請求項12】

エンジンの運転の間にリーン雰囲気ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための方法において、排ガス温度がエンジンの運転時間の間に400以下にある排ガス装置のある場所に配置されている請求項1～9記載の何れか1項記載の触媒に排ガスを導通させることを特徴とする、ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための方法。

【請求項13】

触媒担体の幾何学的表面積対ディーゼルエンジンの気筒容積の比が1～10m²/lである、請求項12記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための触媒に関する。本発明による触媒を用いて、ディーゼルエンジンの酸素リッチ排ガス中の窒素酸化物を、排ガス中に含まれる還元性成分の最適な利用の下に変換できる。

【0002】

【従来の技術】

ディーゼルエンジンは、利用されなかった酸素および無害な燃焼生成物、例えば水および二酸化炭素の他に、追加して人間の健康を損ないかつ環境に負荷となる有害物質を含む排ガスを放出する。これには、一酸化炭素CO、未燃炭化水素HC、窒素酸化物NO_xおよび粒子状物質が属する。窒素酸化物は、燃焼の間に燃焼空気の窒素から形成されるか、または燃料中の窒素含有化合物から生成する。これらは、エンジンの作動点に従って、約50～90容積%が一酸化窒素NOから成る。さらに、内燃機関の排ガスは、燃料の硫黄含有量に応じてさらに二酸化硫黄を含む。

40

【0003】

空気の清浄維持のために、これらの有害物質の排出に対して規定されている上限値が行政者により規定された。限界値は、技術的な可能性に従って、有害物質排出を減少させるた

50

めに時に応じて下方に修正される。排ガス浄化システムの有害物質変換の実際に近似させた試験のために、各種の試験サイクルが規定され、これらは頻繁に現れる運転条件にシミュレーションされている。

【0004】

ヨーロッパにおいて現行の車両の試験サイクルは、MVEG-Aサイクル（自動車両排出物グループ）と呼ばれ、市街地運転期間（ECE）および市街地外運転期間（UDC）部分から成る。これによると、検査する車両は、ローラ試験台（Rollenprüfstand）上で相当する運転サイクルを走行する。ローラ試験台の遠心質量フライホイールは、集中負荷を構成し、かつ車両の質量をシミュレーションする。運転サイクルの間に、排出される気体状有害物質は、標準分析方法〔HC：水素炎イオン化形検出器（FID）、CO：赤外分光分析器（IR）、NO_x：化学蛍光検出器（CLD）〕により測定、積算され、全サイクルの有害物質排出量をg（有害物質）/走行kmで表される。これらの排出量は法規に規定された限界値と比較できる。

10

【0005】

その排ガス組成に応じて、今日の内燃機関は、二種類に分類できる。その一つには、通常のオットーエンジンがあり、その排ガスは実質的に化学量論組成であり、また他方はディーゼルエンジンおよびリーン（希薄混合気燃焼）運転オットーエンジンであり、これらの排ガスは酸素を過剰に含んでいる。

【0006】

通常のオットーエンジンの排ガスは、上記の有害物質の他に、さらに酸素含有量約0.7容積%を有する。これは化学量論的に構成されたものであり、すなわち、排ガスの酸化性と還元性成分とが均衡し、またいわゆる三元触媒を用いて同時にかつほとんど完全に無害な成分の二酸化炭素、水および窒素に変換できる。三元触媒は、高表面積担持酸化物上に触媒として活性成分として白金および/またはパラジウムの他にロジウムも含み、これらは、殊に還元剤として一酸化炭素および未燃炭化水素を用いて窒素酸化物の窒素への選択的還元を促進する。三元触媒による三種の有害物質の同時変換のための前提条件は、エンジンに導かれる空燃比を化学量論値に制御することである。これは、慣用の燃料の場合に14.6である。すなわち、空気14.6kgが燃料1kgの完全燃焼に必要とされる。

20

【0007】

これに反して、ディーゼルエンジンおよびリーン運転オットーエンジンの排ガスは、約6~20容積%の高い酸素含有量を有し、それというのもこれらのエンジンはリーンな空燃比を用いて運転されるからである。これらのエンジンの場合の大きい問題は、窒素酸化物の排出である。排ガスの高い酸素含有量のために、窒素酸化物を従来の三元触媒により、還元剤として一酸化炭素および炭化水素を用いて変換することは不可能である。さらに、一酸化炭素および炭化水素の酸化が、酸素含有量の高い排ガス中では優先する。

30

【0008】

従ってしばしば、これらのエンジンの排ガスは、いわゆる酸化触媒を用いてのみ酸化的に浄化され、すなわち、一酸化炭素および炭化水素は触媒において排ガス中の酸素により水および二酸化炭素に酸化される。このような触媒は、例えばドイツ特許（DE）第3940758C1号明細書中に記載されている。これは、一酸化炭素および炭化水素の酸化のための高い触媒活性を特徴とし、一方では一酸化窒素の二酸化窒素へ、および二酸化硫黄の三酸化硫黄への逐次酸化は十分に抑制される。これにより、使用される触媒を被毒することがある硫酸塩の形成も低下する。この触媒は、高表面積担持酸化物、例えば酸化アルミニウム、酸化チタンおよび二酸化ケイ素の上に、触媒活性成分として白金および/またはパラジウムを含み、これらは酸化バナジウムの添加により、一酸化窒素および二酸化硫黄の逐次酸化がほとんど認められないようにその触媒活性を変性するという特徴を有する。

40

【0009】

これらのエンジンの排ガス中の窒素酸化物の低下のために、種々の解決法がある。いわゆる選択的触媒還元法（SCR：Selective Catalytic Reduction）は、排ガス中の窒素酸

50

化物をSCR触媒において排ガスに還元剤を加えることにより選択的に還元させる。還元剤として、燃料自体を用いることもできる。最適な結果は、還元剤としてアンモニアを用いて到達され、これは、例えば車両上で尿素の加水分解により製造できる。このような方法は、ドイツ特許(D E)第4203807A1号明細書中に記載されている。好適なSCR触媒は、欧州特許(E P)第0410440B1号明細書中に記載されている。これは、チタン、鉄、バナジウム、モリブデン、タングステンの酸化物および種々のその他の添加剤の緊密な混合物から成る。

【0010】

選択的触媒還元は、工業的には、貨物自動車内の大型ディーゼルエンジンの場合にのみ使用できる。従って、リーン運転オートエンジンの排ガス内の窒素酸化物の還元のために、近年において、いわゆる窒素酸化物貯蔵触媒の使用が提案された。この方法では、窒素酸化物は、貯蔵触媒において白金族金属により二酸化窒素に酸化され、かつ塩基性貯蔵材料により硝酸塩の形で貯蔵される。触媒の貯蔵能力を使い尽くした後にこれを再生しなければならない。再生は、エンジン運転をリーンな空気/燃料混合物からリッチ(濃厚混合気燃焼)、すなわち還元性の空気/燃料混合物に切り換えて開始する。還元性排ガス雰囲気中で、貯蔵から放出された硝酸塩は、窒素酸化物を遊離して分解し、これは還元性排ガス条件下で白金族金属において窒素に変換される。このように、この方法の場合には、SCR法と同様に追加の燃料の形の活性還元剤が使用される。このために、定期的にリーン運転からリッチ運転への切り換えに適するエンジン電子系が必要である。

【0011】

欧州特許(E P)第0669157A1号明細書は、このような方法を記載している。窒素酸化物のための貯蔵触媒として、塩基性材料、例えばアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および希土類元素酸化物が使用される。追加的に、貯蔵触媒は、高表面積担持酸化物上の白金および/またはパラジウムを含む。

【0012】

排ガス浄化の改善のためおよび耐硫黄性の向上のために、貯蔵触媒と他の触媒との種々の組合せが公知となっている。すなわち、欧州特許(E P)第0716876A1号明細書は、担体上に二種の多孔性担体層を有する触媒を記載している。第一の担体層は、窒素酸化物のための貯蔵材料としてのバリウムならびにパラジウムを含む。第二の担体層は第一の担体層の上に置かれ、白金を含み、これはリーン排ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化し、これにより第一層による窒素酸化物の脱貯蔵を改善する。化学量論組成またはリッチ排ガス中で、第一層に貯蔵された窒素酸化物を脱着し、かつパラジウムおよび白金により元素状窒素に還元する。第一層内のパラジウムは、貯蔵材料を二酸化硫黄による被毒から保護するものである。第一ならびに第二担体層のための担体材料として、欧州特許(E P)第0716876A1号明細書は、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、ケイ酸アルミニウム、酸化チタンおよび類似化合物を挙げている。有利には、両方の担体層に対して酸化アルミニウムを担体材料として使用する。

【0013】

同様に、貯蔵材料の硫黄耐性の改善のために、欧州特許(E P)第0664147A2号明細書は、排ガスの流れ方向に最初に、多孔性で酸性の担体材料上の貴金属から成る第一触媒、窒素酸化物に対する貯蔵材料から成る第二触媒および多孔性担体材料上の貴金属から成る第三触媒を有する触媒を記載している。リーン排ガス中に含まれる二酸化硫黄は、第一触媒から吸着も酸化も受けず、従って第二触媒を硫酸塩を形成することなく通過できる。リッチまたは化学量論組成の排ガス中では、貯蔵された窒素酸化物は第二触媒から遊離され、かつ第三触媒において元素状窒素に還元される。第一触媒のための多孔性で酸性の担体材料として、 SiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ および TiO_2 が提案されている。

【0014】

WO97/02886明細書は、窒素酸化物の変換のための触媒と窒素酸化物吸着材料とを近接して含んでいる、排ガス中の窒素酸化物の変換のための組成物を記載している。窒

10

20

30

40

50

窒素酸化物の変換のための触媒は、高分散白金族金属成分を第一担体材料上に有する。窒素酸化物を吸着する材料は、白金族金属成分とは離れている塩基性金属酸化物を含む。有利な実施態様において、窒素酸化物の変換のための触媒は、第一被覆層の形で担体上に施用される。窒素酸化物を吸着する材料は、この場合に第二被覆層の形で第一被覆層上に施用される。両方の層は、互いに交換できる。貯蔵化合物として、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩および金属混合酸化物が記載されている。金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウムであってもよい。窒素酸化物を吸着する材料は、硫黄による被毒から保護するために硫黄吸着性成分、有利には酸化セリウムを含んでいてもよい。この酸化セリウムは、粒子の形で、貯蔵材料の粒子の側に存在していても、または窒素酸化物貯蔵化合物内に分散していてもよい。

10

【0015】

W097/02886明細書による触媒配列を用いる排ガスからの窒素酸化物の除去のために、排ガスの組成を周期的にリーンから理論値ならびにリッチに、空燃比に対応して制御して上下に切り換える。

【0016】

W097/43031明細書は、殊にディーゼルエンジンからの排ガスからの窒素酸化物の除去のための方法を提案している。これによると、排ガスを最初に窒素酸化物貯蔵体上、引き続き窒素酸化物還元触媒上に導く。窒素酸化物貯蔵体は、酸化触媒および貯蔵材料から成る組合せを含む。窒素酸化物貯蔵体の前で、吸着された窒素酸化物を熱的に脱着するために周期的に炭化水素を排ガス中に噴入する。別の手段を取らなくても、これで平均窒素酸化物変換率0に導く。従って、追加的に、窒素酸化物の真の変換を得るために、還元触媒の前であらためて炭化水素を排ガス中に噴入しなければならない。

20

【0017】

窒素酸化物貯蔵体の前に噴入された炭化水素は、W097/43031明細書によると、窒素酸化物貯蔵体の酸化触媒において燃焼する。これらは、排ガスの組成がリーンのままに保たれるようにその量を定めるが、しかし、窒素酸化物貯蔵体における燃焼の際に発生する熱が、貯蔵した窒素酸化物を熱的に脱着するために十分である。

【0018】

このように、貯蔵触媒の運転のための公知の方法は、貯蔵した窒素酸化物をリッチまたは理論量の排ガス条件下で分解するか、または温度上昇により貯蔵触媒において熱的に脱着させるために、排ガスの炭化水素含有率の周期的な上昇を常に要求する。その際、排ガスの炭化水素含有量の上昇は、エンジンに導入される空燃比の低下によるか、またはエンジンの後で排ガス装置内への燃料の噴入によるかのいずれかにより行なう。

30

【0019】

リーン運転エンジンの窒素酸化物排出低減のためのこれらの能動的な方法は、これらが空気/燃料混合物のリッチ化を必要とする限りでは、ディーゼルエンジンへの利用には不相当であり、それというもこれらは一定のリーン空気/燃料混合物を用いてのみ間違いなく作動するからである。能動的な方法は、空気/燃料混合物のリッチ化によるかまたは排ガス内への燃料の噴射により、より高い燃料消費に導く。

40

【0020】

高い燃料消費は、ディーゼルエンジンが比較的低い窒素酸化物排出量を有するので、殊にディーゼルエンジンでは回避できるであろう。つまり、ディーゼルエンジンの排ガス中にいまだに含まれている未燃炭化水素、一酸化炭素および水素は、少量の窒素酸化物排出を十分に低下させるために、平均的には十分な量の還元剤となる。

【0021】

従って、ディーゼルエンジンの場合に、窒素酸化物の低下を排ガスのリッチ化を行なわないで、いずれにしても排ガス中に含まれている還元性成分だけを利用して改善することも研究されている。このために好適な触媒は、ドイツ特許(D E)第19614540号明細書中に記載されている。窒素酸化物還元の低い選択性のために、かつ排ガスの高い酸素

50

含有により同時に起きる還元性成分の直接酸化のために、これにより得られる変換率は低い。最適条件下、すなわち排ガス中の均等で高い炭化水素の割合の場合においてのみ、変換率60%に達する。しかし、いわゆる試験サイクルMVEG-Aを用いると、このような触媒では変換率約14%が得られるに過ぎない。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、窒素酸化物の還元のために排ガス中に含まれる還元性成分のできるだけ有効な利用を可能とし、かつこの方法により、公知の還元触媒よりも高く、実地で現れる運転サイクルを通して平均した窒素酸化物還元に導くディーゼルエンジンの連続的なリーン排ガスの浄化のための触媒を提供することである。

10

【0023】

【課題を解決するための手段】

この課題は、第一の直接担体上にある層は窒素酸化物貯蔵機能を有し、かつ第二の直接排ガスと接触する層は触媒機能を有する、不活性担体上に2層に重なっている機能層を有するディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための触媒により解決される。この触媒は、第二機能層が追加的に炭化水素貯蔵機能を有し、かつその触媒機能は、高分散した形で微細な酸性担体材料上に沈着している白金族の触媒活性貴金属により提供されていることを特徴とする。

【0024】

機能層として、本発明の範囲内で、通過する排ガスがその化学的組成を変化できる、不活性担体上の分散被覆層を考える。その変化は、規定の排ガス成分を機能層の成分への吸着により少なくとも一時的に排ガスから除去することから成ることができる。この場合、窒素酸化物を排ガスから硝酸塩の形で貯蔵できる窒素酸化物のための貯蔵材料は公知である。同様に、排ガス中に含まれる炭化水素の貯蔵のためのゼオライトも公知である。

20

【0025】

通過する排ガスの化学組成の別の影響は、規定の有害物質を排ガスの他の成分を用いて、機能層の成分との接触の際に無害な生成物に変換させることにある。この触媒機能は、有利には白金族の貴金属、殊には白金、パラジウム、ロジウムおよびイリジウムからもたらされ、これらはその触媒活性の完全な発揮のために高分散の形で微細な担体材料上に沈着される。その触媒活性は、いわゆる助触媒の添加により変化できる。これは、多くの場合、

30

卑金属の化合物である。

【0026】

触媒活性のタイプの分類のために、しばしば、酸化触媒、還元触媒または三元触媒と呼ばれる。しかし、これらの三種の触媒機能は、一義的には互いに分離できない。与えられた機能層の組成がどの機能に実際的に優れているかは、排ガスの組成にも関係する。この場合、三元触媒は、排ガスが化学量論組成の場合にのみ、一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物を同時に変換できる。いわゆる還元触媒がその還元活性を発揮できるためには、排ガスは十分な還元成分、すなわち一酸化炭素、炭化水素および水素を含んでいなければならない。還元成分は、これにより酸化される。

【0027】

微細な材料としては、本発明の範囲内で、触媒内にそのまま導入される粉末状材料のことを考える。英語で記載された特許明細書中では、このためには「バルク材料(bulk material)」または「粒子状材料(particulate material)」の表現が用いられる。これらの材料は、しばしば触媒の触媒活性成分またはその他の高分散成分のための担体材料として使用される。この目的では、担体材料は、これらの成分の受け入れのために高い比表面積(BET表面積とも呼ばれ、例えばDIN66132により測定される)を有しなければならない。本発明の範囲内で、その比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を越える場合には、微細な材料を高表面積と呼ぶ。

40

【0028】

微細な材料と高分散材料とは区別される。高分散材料は、例えば含浸により微細で高表面

50

積担体材料の上に沈着できる。これには、担体材料を通常水溶性の高分散材料の前駆化合物を用いて含浸する。次いで適当な温度処理により、前駆化合物は高分散材料に転換される。この高分散材料の粒径は、約5～50nmである。

【0029】

貯蔵成分は、本発明の範囲内で、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の元素を意味する。有利には、これらはカリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムである。これらは窒素酸化物を結合できる強塩基性の酸化物を形成する。従って、貯蔵成分の酸化物は、貯蔵化合物または活性貯蔵化合物とも呼ばれる。しかし、貯蔵化合物の概念として、この場合に、酸化物と空気ならびに排ガス成分との炭酸塩および水酸化物への反応生成物も考え、これらは同様に窒素酸化物を貯蔵できる。貯蔵化合物の貯蔵能力は、一般にその塩基性が強くなるほど大きくなる。

10

【0030】

貯蔵化合物と貯蔵材料とは区別される。貯蔵材料は、担持した貯蔵化合物、すなわち高分散の形で好適な担体材料上に沈着された貯蔵化合物である。しかし、本発明の範囲内で、微細な形で存在する貯蔵化合物も貯蔵材料と呼ぶ。

【0031】

使用した概念のこれらの説明に従って、以下に本発明を詳細に説明する。

【0032】

本発明による触媒は、窒素酸化物を貯蔵する機能を有する第一機能層の上に、触媒活性もまたリーン排ガス中に含まれる炭化水素も吸収できる第二機能層を有する。その際、本発明による触媒の機能にとって、触媒活性成分のための担体材料が酸性担体材料であることが重要である。

20

【0033】

第二機能層の触媒活性成分のための好適な酸性担体材料は、例えば、ケイ酸アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタンおよび酸化ジルコニウムである。酸化アルミニウムは、第二機能層における担体材料としては、その両性的な性質およびその低い酸性のためにあまり適しない。ケイ酸アルミニウムの総質量に対する二酸化ケイ素含有量1～40質量%のケイ酸アルミニウムは、本発明のための担体材料として殊に実証されている。触媒活性成分として、白金および/またはパラジウムが殊に好適である。有利には白金のみを用いる。

【0034】

第二機能層の酸性特性の強化のためおよび炭化水素の貯蔵のために、モジュール(二酸化ケイ素の酸化アルミニウムに対するモル比)20以上の酸性H-形のゼオライトを用いる。

30

【0035】

本発明による触媒の作用のために重要なことは、触媒内の窒素酸化物および炭化水素の濃縮が触媒の活性中心の近くにあることである。これは純粋な酸化触媒および純粋な貯蔵触媒に対して著しい活性上昇につながる。濃縮は、第一層内の窒素酸化物貯蔵材料により、および第二層内の炭化水素貯蔵材料により行なう。両方の吸着材料の巨視的に測定できる脱着温度は、炭化水素に対して約200、および窒素酸化物に対して約400であって、著しく異なる。しかし、巨視的に測定できる窒素酸化物の脱着温度400以下でも、微視的には定常的に吸着過程および脱着過程が起きており、これらは触媒活性中心において窒素酸化物の還元と同時に炭化水素の遊離、従って吸着/脱着平衡からの窒素酸化物の除去に導く。

40

【0036】

上記の過程は、排ガス温度が窒素酸化物の巨視的脱着温度以下にあると有利となる。約400以上の排ガス温度による窒素酸化物の強制的な熱脱着は望ましくないが、それというの、この場合にはすでに還元のために十分な炭化水素が利用できないからである。

【0037】

この低い温度範囲に対して、最近の直接噴射式ディーゼルエンジンは、高負荷でも排ガス温度350～400以上となることが稀である事実が調和する。これらのディーゼルエ

50

エンジンの運転状態の大部分の期間では、その排ガス温度は400以下である。部分負荷領域では、これらのエンジンは、100～250の排ガス温度を有するに過ぎない。しかし、高い排ガス温度を有する通常のディーゼルエンジンであっても、排ガス温度が適当に冷却されているエンジンとは離れた排ガス装置内の場所に配置すると、本発明による触媒が使用できる。

【0038】

第二機能層に対して、酸性H-形で存在し、かつ20を越える二酸化ケイ素と酸化アルミニウムとのモル比(モジュール)を有するゼオライトを単独または混合物として使用する。殊に好適には、脱アルミニウム化したY-ゼオライト、ゼオライトZSM5または脱アルミニウム化したモルデン沸石である。

10

【0039】

本発明による方法は、低温における窒素酸化物の微視的吸着過程および脱着過程を利用する。この挙動は、窒素酸化物を吸着的にのみ結合する窒素酸化物貯蔵材料の使用により有利となる。

【0040】

反対に、窒素酸化物貯蔵触媒の公知の構想では、これとは異なる経路を採用していた。これらは、窒素酸化物を貯蔵材料との反応により硝酸塩の形で貯蔵することに実質的に基づいている。この硝酸塩の分解のために、二種の方法がある。一つの方法は、排ガス組成をリーンからリッチならびに化学量論値に切替ができる。この排ガス条件下で、硝酸塩は400ですでに分解する。しかしこの方法は、ディーゼルエンジンの一定のリーン空燃比のために問題とならない。他の方法は、硝酸塩のリーン排ガス条件下において可能な熱分解である。しかしこのためには、400以上の温度が必要である。

20

【0041】

本発明による触媒は、反対に、窒素酸化物の大部分を第一機能層内で主としてゆるやかに一酸化窒素として吸着する。このための前提条件は、窒素酸化物が第二の上部機能層を通る拡散の際にごく少量のみが二酸化窒素に酸化されることである。これは、本発明により、触媒活性白金族金属のための酸性担体材料の使用により達成できる。

【0042】

排ガスが第二機能層を拡散した後に、これは僅かに高くなった二酸化窒素の量でその下の第一機能層内に達する。ここで、排ガス中に含まれている一酸化窒素が貯蔵化合物にゆるやかに物理的にのみ吸着される。

30

【0043】

このように、第二機能層は、窒素酸化物を第一機能層内に緩やかに結合させることに実質的に関与する。従って、第一機能層の窒素酸化物貯蔵化合物として、すべての従来技術において公知の貯蔵化合物が使用でき、すなわちアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物および希土類金属の塩基性貯蔵化合物である。有利には、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムの貯蔵化合物が使用される。追加的に、第一機能層は、マンガン、コバルト、銅、亜鉛、スズ、鉛、ジルコニウムの群からの遷移金属の塩基性酸化物、またはこれらの組合せを含んでいることができる。

40

【0044】

しかし、第一機能層内の窒素酸化物のゆるやかな結合は、好適な材料選択によっても支援することができる。酸化セリウムを基とする微細な担体材料上に沈着した貯蔵化合物が、窒素酸化物をゆるやかにのみ結合し、かつ比較的低い排ガス温度でも認められるほどの脱着を始めることを発見した。

【0045】

この場合に重要な操作温度400以下および一定のリーン排ガス条件において、担体材料として純粋の酸化セリウムならびにドーピングした酸化セリウムおよびセリウム/ジルコニウム混合酸化物が好適である。ドーピングした酸化セリウムおよびセリウム/ジルコニウム混合酸化物は、材料を熱的に偶然に生じた400以上の高い排ガス温度に対して

50

安定化しなければならない場合にも常に有利である。すなわち、高い排ガス温度においては、貯蔵材料が担体材料と化学的に反応し、そのためにその貯蔵能力が失われるという危険がある。

【0046】

熱的な安定化のために、酸化セリウムは、ケイ素、スカンジウム、イットリウムおよび希土類金属（ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、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、ツリウム、イッテルビウムおよびルテチウム）から成る群からの酸化物または元素またはこれらの酸化物の混合物を用いる添加により安定化できる。このために、それぞれの酸化物または酸化物混合物0.5～20、有利には5～10質量%が必要である。濃度の記載は、この場合に、安定化した酸化セリウムの全質量に対するものである。添加は、自体公知の方法、例えば共沈、同時熱加水分解、含浸および析出により行なうことができる。

10

【0047】

同様に有利な貯蔵化合物のための担体材料として使用するセリウム/ジルコニウム混合酸化物は、市場において広範な酸化セリウムと酸化ジルコニウムの混合比で入手でき、かつ純粋の酸化セリウムと同様に、慣用の三元貯蔵材料中の酸素貯蔵材料として普及している。セリウム/ジルコニウム混合酸化物の製造は、例えば機械的混合または含浸法および共沈法により行なうことができる。本発明の範囲内で、これらの材料の優れた性質は貯蔵化合物のための担体材料として重要である。その酸素貯蔵能力は、あまり重要ではない。

20

【0048】

貯蔵化合物のための担体材料として殊に有利な性質を、セリウム/ジルコニウム混合酸化物の含有量が、混合酸化物の酸化ジルコニウム含有量30、有利には20質量%を混合酸化物の全質量に対して越えない場合に有する。しかし、酸化セリウムに良好な熱安定性を与えるために、混合酸化物の酸化ジルコニウム含有量は、1質量%より低くてはならない。殊に有利には、酸化ジルコニウム含有量5～15質量%の間である。著しく良い結果は、酸化ジルコニウム含有量10質量%において得ることができる。酸化ジルコニウム含有量30質量%以上では、酸化セリウムは、酸化ジルコニウムを高温において貯蔵成分との反応から保護できない。従って、酸化ジルコニウム30質量%を有するセリウム/ジルコニウム混合酸化物は、高い排ガス温度を伴う運転条件下では貯蔵化合物のための担体材料として適しない。

30

【0049】

本発明による諸特徴の組合せにより、上記の触媒は、実用の運転サイクルにわたって平均したディーゼルエンジンの酸素含有排ガス中の窒素酸化物の変換率20～30%を有する。従ってこれは、従来技術に対して実質的に高い。この変換率は、時に応じてリッチ排ガス混合物中の貯蔵化合物の再生を行なう必要がなくても達成され、すなわち、エンジンは、連続的にリーンな空気/燃料混合物で運転できる。

【0050】

さらに、本発明による組合せは、120～400の著しく低い操作温度が特徴であり、かつ観察された比較的高い窒素酸化物変換率の他にも、一酸化炭素、炭化水素および粒子状物質の著しく良好な変換を示す。

40

【0051】

触媒の他の利点は、硫黄酸化物による貯蔵化合物の被毒に対する高い耐性である。この被毒耐性は、排ガス中に含まれる二酸化硫黄の酸化を抑制し、かつ拡散バリアーを形成する第二機能層の酸性材料に基づく。

【0052】

本発明を下記の図によりさらに詳細に説明する。

【0053】

図1：本発明による触媒の層構成。

【0054】

図2：第二機能層の触媒による二酸化窒素形成。

50

【0055】

触媒の両方の機能層は、図1により不活性担体上に施用されている。担体として、公知のセラミックまたは金属のハニカム体が用いられ、これらはその断面において、多数の排ガスのための流路を有している。被覆は、公知の方法により流路の壁面上に施用される。このハニカム体のセル密度、すなわち断面積あたりの流路数は、 $10 \sim 200 \text{ cm}^{-2}$ であることができる。

【0056】

全被覆の被覆濃度は、有利には $100 \sim 400 \text{ g/l}$ （ハニカム体体積）である。その際、全被覆に対する第二機能層の割合は、 $10 \sim 50$ 質量%とする。第二機能層の割合が 50 質量%を越えると、この層を通して第一層の貯蔵化合物への窒素酸化物の拡散が段々と悪くなる。第二機能層の割合が 10 質量%以下となると、炭化水素に対するその貯蔵能力が、遊離した窒素酸化物のその後の還元のために十分な炭化水素を準備するためには不足する。

10

【0057】

被覆した触媒体の触媒活性のために、触媒活性物質の全質量の他にも、触媒体上のその幾何学的配列が重要である。あらかじめ与えられた被覆量における触媒の触媒活性は、被覆を大きい幾何学的表面積上に施用している場合の方が、一般に高い。より大きい幾何学的表面積は、触媒体の大きい体積によるか、または高いセル密度により得ることができる。セル密度 62 cm^{-2} を有する通常の触媒のための通常のセラミック担体の場合に、その幾何学的表面積 O_{Kat} の体積 V_{Kat} に対する比は、約 $2.4 \text{ m}^2/\text{l}$ である。

20

【0058】

本発明による触媒に対して、その幾何学的表面積のディーゼルエンジンの気筒容積 V_{Hub} に対する比は、 $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{l}$ を有していなければならない。 $1 \text{ m}^2/\text{l}$ 以下の値は、一般に不十分な触媒活性を与える。幾何学的触媒表面積の気筒容積 V_{Hub} に対する比が増加すると、排ガス浄化は改善される。しかし、到達できる改善は、比が大きくなると少なくなる。従って、比 $10 \text{ m}^2/\text{l}$ 以上では、空間的にもコスト的にも意味がない。

【0059】

【実施例】

以下の例において、本発明による触媒および比較触媒を、下記の寸法を有するコーディエライトから成る開放セル担体上に施用する。

30

【0060】

直径	14.37	cm
長さ	15.24	cm
セル密度	62	cm^{-2}
壁厚さ	0.2	mm
体積	2.5	l
幾何学的表面積	6	m^2

予備実験

予備実験において、一酸化窒素の二酸化窒素への酸化を第二機能層のための触媒の配合に関して試験した。このために、下記の触媒配合を有するハニカム体3個を被覆した。

40

【0061】

第一触媒： 100 g/l - Al_2O_3 + 3.5 g/l Pt ;
酸化アルミニウムは、比表面積 $140 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する。これをハニカム体の被覆の前に白金塩溶液を用いて含浸し、4時間、 300 において焼成した。

【0062】

第二触媒：ケイ素を添加した酸化アルミニウム 100 g/l (SiO_2 5質量%、 Al_2O_3 95質量%、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$)。製造は、第一触媒と同様にして行なった。

【0063】

第三触媒：ケイ素を添加した酸化アルミニウム 100 g/l (SiO_2 40質量%、 Al_2O_3 40質量%、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$)。製造は、第一触媒と同様にして行なった。

50

【0064】

3種の触媒から、孔を開けて試験体を採取し、合成気体装置内で下記組成の合成排ガス混合物を負荷した。

【0065】

一酸化窒素：	270容積ppm
プロパン：	90容積ppm
一酸化炭素：	350容積ppm
水素：	116容積ppm
二酸化硫黄：	20容積ppm
酸素：	6容積%
水蒸気：	10容積%
二酸化炭素：	10容積%
窒素：	残量

気体混合物を空間速度 100000 h^{-1} で試験体に導通し、かつ速度 15 /分 で室温から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで加熱した。試験体の後方において、形成された二酸化窒素濃度を測定した。

【0066】

図2は、得られた測定曲線を示す。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下では、一酸化窒素は二酸化窒素に酸化されることなく触媒を通過する。約 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上において、Ptに対する担体材料として純粋な γ -酸化アルミニウムを有する第一触媒は、二酸化窒素の形成を開始する。

【0067】

担体材料としてケイ素5質量%を添加した酸化アルミニウムを用いた第二触媒は、実質的に低い二酸化窒素形成の傾向を有していた。これは、この担体材料の高い酸性に原因を求めることができる。二酸化窒素の形成のこれ以上の減少が第三触媒に認められ、その担体材料は、二酸化ケイ素40質量%の含有量のために第二触媒の担体材料よりもさらに酸性である。

【0068】

従って、本発明の目的のために、純粋の酸化アルミニウムは、第二機能層の触媒活性成分のための担体材料として適性が低い。第二および第三触媒の酸性担体材料の方が、より適する。これらは、一酸化窒素に対する白金の低い酸化作用に導く。このように、排ガス中に含まれる一酸化窒素は、第二機能層をほとんど変化しないで通過できる。これは次いで、第一機能層内において物理吸着により結合される。

【0069】

比較例1：

ドイツ特許(DE)第19614540A1号明細書中からの例1と同様にして下記のようにして還元触媒を製造した。

【0070】

二酸化ケイ素5質量%を含むケイ酸アルミニウム(DIN66132により測定した比表面積： $286\text{ m}^2/\text{g}$)を白金を用いて活性化した。このために、ケイ酸アルミニウムをテトラアンミン白金(II)水酸化物の水溶液と攪拌を継続しながら接触させると、湿った流動性粉末が生成した。12時間、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、空気中において乾燥した後に生成した粉末を2時間、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ において空気中で焼成した。引き続き粉末を $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ において2時間、流通するフォーミングガス(Formiergas)($\text{N}_2\text{ }95\text{ 容積}\%$ および $\text{H}_2\text{ }5\text{ 容積}\%$)中で還元した。このようにして製造した白金/ケイ酸アルミニウム-粉末は、全質量に対して白金3.4質量%を含んでいた。

【0071】

予備製造した白金/ケイ酸アルミニウム-粉末から、固体含有量40質量%を有する被覆用水性分散液を製造した。この分散液に、下記のゼオライト粉末を比率1:1:1:1:1で加えた。

【0072】

10

20

30

40

50

DAY (x = 200)、Na-ZSM-5 (x > 1000)、H-ZSM-5 (x = 120)、H-ZSM-5 (x = 40) および H-モルデン沸石 (x = 20)。

【0073】

上記のハニカム体をこの被覆分散液中に浸漬して被覆した。被覆層を120において空気中で乾燥し、引き続き2時間、500で焼成した。完成した触媒は、触媒体積リットルあたりに酸化物140gおよび白金3.18gを含んでいた。

【0074】

完成した被覆の正確な組成は、表1に記載してある。種々の成分相互の間の相対配列は下記で与えられる。

【0075】

【化1】

Si/Al ₂ O ₃	+ Pt	}	全被覆層
H-モルデン沸石	(x=20)		
H-ZSM5	(x=40)		
H-ZSM5	(x=120)		
H-ZSM5	(x>1000)		
DAY	(x=200)		

10

20

【0076】

比較例2

ハニカム体上の窒素酸化物貯蔵触媒を下記のようにして製造した。

【0077】

酸化アルミニウム(比表面積: 134 m²/g)を白金およびパラジウムを用いて活性化した。このために、酸化アルミニウムをテトラアンミン白金(II)硝酸塩および硝酸パラジウム(II)から成る水溶液と攪拌を継続しながら接触させると、白金含有量1.23質量%およびパラジウム含有量0.71質量%をいずれも酸化アルミニウムに対して含む湿った白金/パラジウム-酸化アルミニウム-粉末が生成した。2時間、120、空気中において乾燥した後に、粉末をさらに2時間、300において空気中で焼成し、引き続き、流通するフォーミングガス中、500で2時間還元した。

30

【0078】

さらに、セリウム/ジルコニウム-混合酸化物(酸化セリウム70質量%; 酸化ジルコニウム30質量%; 比表面積: 104 m²/g)をロジウムを用いて含浸した。このために、硝酸ロジウム(III)溶液を継続して攪拌しながらpH値6において固体含有量40質量%の混合酸化物分散液を15分間で加えた。さらに15分間でこの分散液をろ別した。固体を2時間、120で、空気中で乾燥し、4時間、300、空気中で焼成した。この方法で製造したロジウム-セリウム/ジルコニウム混合酸化物粉末は、セリウム/ジルコニウム-混合酸化物に対してロジウム含有量1.59質量%を有していた。

40

【0079】

両方の予備製造した粉末から、固体含有量40質量%の被覆水性分散液を製造した。追加して、全固体含有量に対して酸化マグネシウム比率7.85質量%に相当する酢酸マグネシウムを加えた。

【0080】

ハニカム体をこの被覆分散液中に浸漬して被覆した。被覆層を120、空気中において乾燥し、引き続き2時間、500において焼成した。その後、被覆したハニカム体を酢酸バリウム水溶液を用いて含浸し、あらためて120において乾燥器内で2時間乾燥し、引き続き2時間、500で焼成した。

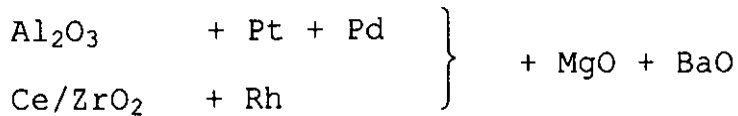
50

【0081】

完成した被覆の正確な組成は、表1に記載してある。種々の成分相互の間の相対配列は、下記で与えられる。

【0082】

【化2】



10

【0083】

例1

機能層2層を有する本発明による触媒を製造した。

【0084】

第一機能層として、比較例2の貯蔵触媒を施用した。酸化物含有量は、比較例2と比べ比例して0.78倍減少した。被覆層を120において空气中で乾燥し、引き続き2時間、500において焼成した。

【0085】

第二機能層として、比較例1の還元触媒を施用した。酸化物含有量は、比較例1と比べ比例して0.71倍減少した。第二機能層の白金負荷は、3.18g/lであった。被覆層を120、空气中で乾燥し、4時間、300において焼成し、引き続き2時間、500、フォーミングガス中で還元した。

20

【0086】

例2:

別の本発明による触媒を製造した。

【0087】

第一機能層として、比較例2の貯蔵触媒を用いた。酸化物含有量は、比較例2と比べ比例して0.78倍減少した。被覆を120において空气中で乾燥し、かつ引き続き2時間、500において焼成した。

【0088】

第二機能層は、下記のようにして製造した。

30

【0089】

ケイ酸アルミニウム(二酸化ケイ素5質量%、比表面積: 147m²/g)85質量%および脱アルミニウム化したゼオライトY(x=200)15質量%から成る固体混合物を白金を用いて活性化した。このために、固体混合物をエタノールアミン白金(IV)水酸化物の水溶液と攪拌を継続しながら接触させると、湿った流動性粉末が生成した。12時間、120、空气中において乾燥した後に生成した粉末を4時間、300において空气中で焼成し、500において2時間、フォーミングガス中で還元した。このようにして白金を用いて活性化した粉末混合物は、ケイ酸アルミニウムの質量に対して白金2.65質量%を含んでいた。

40

【0090】

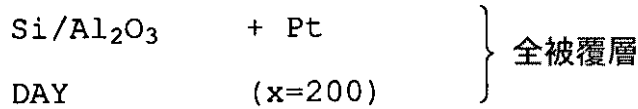
この粉末を用いて固体含有量40質量%の被覆用水性分散液を製造した。ハニカム体をこの被覆分散液中に浸漬して被覆した。被覆層を120、空气中で乾燥し、4時間、300において焼成し、引き続き2時間、500においてフォーミングガス中で還元した。得られた触媒の組成は表1に記載してある。

【0091】

第二機能層の種々の成分間の相対配置は、下記の式で表される。

【0092】

【化3】



【0093】

粉末混合物は、白金を用いて全体を含浸したが、白金は、大部分がケイ酸アルミニウム上に沈着しただけであった。

【0094】

例3

10

別の本発明による触媒を製造した。第一機能層は下記のようにして製造した。

【0095】

二酸化ジルコニウム粉末（比表面積：103 m²/g）を、CeO₂ 10.64質量%、La₂O₃ 9.50質量%およびPd 3.8質量%を用いて含浸した。このために、硝酸セリウム（III）、硝酸ランタン（III）および硝酸パラジウム（II）から成る水溶液を対応する質量比で二酸化ジルコニウム上に攪拌を続けながら施用すると、湿って含浸された二酸化ジルコニウム粉末が生成した。2時間、150℃、空気中の乾燥の後に、生成した粉末を2時間、600℃、空気中において焼成した。

【0096】

含浸した酸化ジルコニウム粉末、ならびに酸化アルミニウム（比表面積：134 m²/g）およびセリウム/ジルコニウム混合酸化物（70/30；表面積：104 m²/g）を用いて固体含有量40質量%を有する被覆水性分散液を製造した。被覆分散液乾燥質量に対する酸化ジルコニウム粉末の割合は、18.94質量%、酸化アルミニウムは57.64質量%、かつセリウム/ジルコニウム混合酸化物は10.80質量%であった。追加して、分散液に酸化バリウム12.62質量%に相当する酢酸バリウムを加えた。

20

【0097】

上記の例と同様にして、ハニカム体をこれらの被覆分散液を用いて被覆し、その被覆を120℃において乾燥し、引き続き2時間、500℃において焼成した。

【0098】

その後、被覆したハニカム体を、酸化マグネシウム9.1g/lおよび白金3g/lに相当する硝酸マグネシウムおよびテトラアンミン白金（II）硝酸塩からなる溶液を用いて含浸し、120℃において乾燥し、2時間焼成した。第二機能層として、例2の第二機能層を施用した。完成した触媒被覆の組成は表1に記載してある。

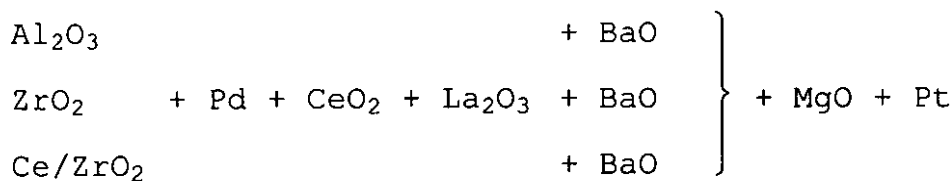
30

【0099】

第一機能層の各種成分の相互の相対配置は、下記の式で表される。

【0100】

【化4】



40

【0101】

例4：

別の本発明による触媒を製造した。第一機能層は以下のようにして製造した。

【0102】

被覆は、3種の異なる酸化物粉末を用いて製造した。3種の粉末は下記である。

【0103】

50

- ・粉末1：白金を用いて含浸した酸化アルミニウム
- ・粉末2：ロジウムを用いて含浸したセリウム/ジルコニウム混合酸化物
- ・粉末3：酸化バリウムを用いて含浸した酸化セリウム。

【0104】

これら3種の粉末の製造は下記のようにして行なった。

【0105】

粉末1：

酸化アルミニウム（比表面積：134 m²/g）を攪拌を続けながらエタノールアミン白金（IV）水酸化物と接触させると、湿った流動性粉末が生成する。12時間、120℃、空気中で乾燥した後生成した粉末を2時間、300℃、空気中において焼成した。引き続き、フォーミングガス下、500℃において2時間還元した。このようにして製造した白金/酸化アルミニウム粉末は、酸化アルミニウムに対して白金3.5質量%を含んでいた。

10

【0106】

粉末2：

セリウム/ジルコニウム混合酸化物（70/30；104 m²/g）の40質量%分散液を製造した。この分散液中に硝酸ロジウム（III）溶液をpH値6において15分間で攪拌混入した。さらに15分間で分散液をろ別した。固体を2時間、120℃、空気中において乾燥し、4時間、300℃、空気中において焼成した。このようにして製造したロジウム-セリウム/ジルコニウム混合酸化物粉末は、混合酸化物に対してロジウム含有量1.59質量%を有していた。

20

【0107】

粉末3：

酸化セリウム（比表面積：104 m²/g）を攪拌を続けながら酢酸バリウム水溶液（酸化バリウム15.48質量%）を用いて含浸すると、湿って流動性の粉末が生成した。12時間、120℃、空気中において乾燥した後、粉末を2時間、500℃、空気中において焼成した。

【0108】

3種の粉末から、固体含有量40質量%の被覆水性分散液を製造した。乾燥物質の粉末1の割合は40.50質量%、粉末2は8.6質量%、粉末3は50.9質量%であった。

30

【0109】

この被覆分散液を用いて、ハニカム体を被覆した。被覆層を120℃において空気中で乾燥し、引き続き2時間、500℃において焼成した。

【0110】

第二機能層として、前記の例3と同様に例2の第二機能層を施用した。完成した被覆の正確な組成は表1に記載してある。

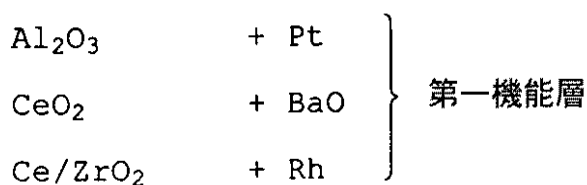
【0111】

第一機能層の各種成分の相互の相対配置は、下記の式で表される。

【0112】

40

【化5】



【0113】

【表1】

50

表 1 : 触媒の組成

原 料	比較例 1 [g/l]	比較例 2 [g/l]	例 1 [g/l]	例 2 [g/l]	例 3 [g/l]	例 4 [g/l]
第二機能層						
ケイ酸アルミニウム (x = 20)	93.5	---	66.4	85.2	85.2	85.2
H-モルデン沸石 (x = 40)	9.3	---	6.6	---	---	---
H-ZSM5 (x = 120)	9.3	---	6.6	---	---	---
H-ZSM5 (x > 1000)	9.3	---	6.6	---	---	---
DAY (x = 200)	9.3	---	6.6	14.2	14.2	14.2
酸化物含有量	140	---	99.4	99.4	99.4	99.4
白金	3.18	---	3.18	3.18	3.18	3.18
第一機能層						
酸化アルミニウム	---	174	135.7	135.7	107.2	78
酸化ジルコニウム	---	---	---	---	26.8	---
酸化セリウム	---	---	---	---	3.8	85.8
セリウム/ジルコニウム混合酸化物	---	22	17.2	17.2	20.1	16.9
酸化ランタン	---	---	---	---	3.4	---
酸化バリウム	---	35	27.3	27.3	23.5	15.6
酸化マグネシウム	---	20	15.6	15.6	6.1	---
酸化物含有量	---	251	195.8	195.8	190.9	196.3
白金	---	2.14	2.14	2.14	3	3.5
パラジウム	---	1.23	1.23	1.23	2	---
ロジウム	---	0.35	0.35	0.35	---	0.35
全被覆						

【 0 1 1 4 】

使用例 1

上記例の排ガス浄化触媒の触媒活性を合成気体装置において測定した。この装置を用いると、ディーゼルエンジンまたはオートエンジンの実際の排ガス中に存在する気体状排ガス成分すべてを模倣して形成することが可能である。選定された試験条件およびモデルガ

10

20

30

40

50

ス組成を表 2 に表示する。

【 0 1 1 5 】

試験体として、直径 25 mm および長さ 76 mm の相応する触媒のポーリングコアを選定した。2 種の試験体を前後接続する場合には、試験に用いた触媒体積を一定に維持するために、試験体を半分に分割した。

【 0 1 1 6 】

排ガス中に含まれるガス成分測定のために、表 3 記載の測定装置を用いた。

【 0 1 1 7 】

開始温度測定のために、排ガスを加熱速度 15 / 分で加熱した。試験体を最初に表 6 記載の排ガス混合物中で 1 時間、400 において条件調整した。選定した触媒の組合せの測定した触媒活性は、表 4 に記載してある。

【 0 1 1 8 】

【表 2】

表 2 : 合成気体装置内における有害物質 CO、HC および NO_x の変換率の測定のための試験条件およびモデルガス組成

成分	濃度
CO	350 [容積 PPM]
H ₂	117 [容積 PPM]
HC ₁ *	270 [ppmC ₁]
SO ₂	20 [容積 PPM]
NO	270 [容積 PPM]
O ₂	10 [容積 %]
H ₂ O	10 [容積 %]
CO ₂	10 [容積 %]
N ₂	残量
全量	1950 [Nl / 時間]
触媒の大きさ	直径 25 mm × 76 mm
空間速度	50000 [時間 ⁻¹]
加熱速度	15 [°C / 分]

HC₁* : 炭化水素成分として、プロペンとプロパンのモル比 1 : 1 から成る混合物を使用した。表 5 の記載数字は、炭素原子 1 個に対するものである。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 9 】

【表 3】

表 3：合成気体試験状態の排ガス濃度の測定のための測定装置の構成

分析する気体	測定装置	製造者
O ₂	オキシマート	ジーメンス株式会社
炭化水素	F I D	ピールブルク・メステヒニク
NO _x	CLD700 Elht	ツェルヴェーゲル・エコーシステム
CO	B i n o s	ローズマウント
CO ₂	B i n o s	ローズマウント
SO ₂	B i n o s	ローズマウント

10

【 0 1 2 0 】

【表 4】

表 4：合成気体内の 400℃における 1 時間条件調整後の触媒の有害物質変換

例	NO _x 温度 範囲 ¹⁾ 〔℃〕	最高NO _x 変換温度 〔℃〕	最高NO _x 変換率 〔%〕	T _{50,CO} ²⁾ 〔℃〕	T _{50,HC} ³⁾ 〔℃〕
比較例 1	190 - 220	200	30	135	165
比較例 2	180 - 220	205	35	185	198
例 1	161 - 242	193	52	152	178
例 2	165 - 245	194	53	150	173
例 3	167 - 250	195	57	148	176
例 4	160 - 270	180	60	144	174

30

40

1) 貴金属ベースの触媒は、窒素酸化物が変換される一定の温度範囲を有する。この範囲を温度範囲(Temperaturefenster)と呼ぶ。この使用例における温度範囲は、NO_x変換 20% が起きる温度範囲と定義する。

2) CO 変換 50% に達する温度

3) HC 変換 50% に達する温度

50

【 0 1 2 1 】

使用例 2

選定した触媒の触媒活性を追加して車両において試験した。試験車両として、1.9 L ディーゼルエンジンおよび出力 81 kW の乗用車を用いた。車両ロール試験は、Euro 2 規格に規定された硫黄含有量 500 質量 ppm 以下の市販のディーゼル燃料を用いて行なった。有害物質排出の測定のために使用した分析機器は、使用例 1 記載のものと同一である（表 3 参照）。

【 0 1 2 2 】

6 時間、排ガス温度 350 °C における触媒老化の後のこの試験の結果は、表 5 に表示してある。例 3 による本発明による触媒は、「触媒なし」の列にある未処理排出物に対して 25 % の減少を示し、一方、比較例 V B 1 および V B 2 の触媒は、未処理排出物に対して約 13 % だけ低下した。

10

【 0 1 2 3 】

【表 5】

表 5 : 1.9 L ディーゼルエンジンを有する乗用車で 350 °C に
おいて触媒の 6 時間エンジン老化の後の MVEG-A 試験
サイクルにおける有害物質排出

例	O _{Kat} /V _{Hub} 〔m ² /l〕	MVEG-A 試験サイクルにおける排出物 〔g/km〕			
		NO _x	CO	HC	粒状物質
触媒なし		0.69	0.72	0.15	0.058
比較例 1	6.32	0.62	0.13	0.02	0.038
比較例 2	6.32	0.60	0.43	0.08	0.050
例 3	6.32	0.52	0.07	0.02	0.038

20

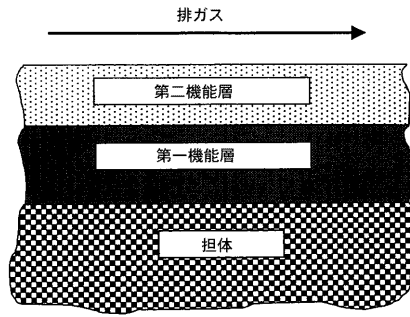
30

【図面の簡単な説明】

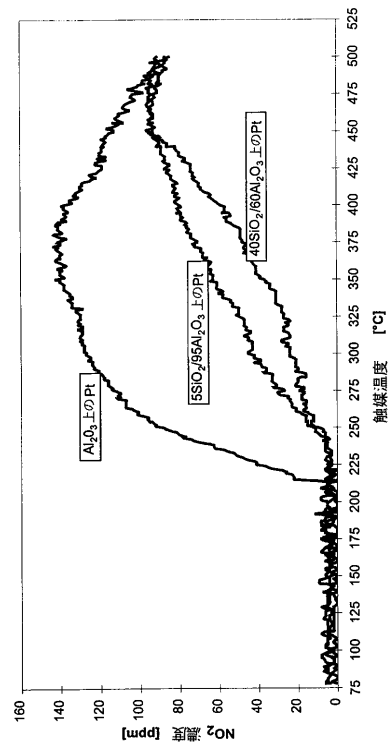
【図 1】本発明による触媒の層構成を表す

【図 2】第二機能層の触媒による二酸化窒素形成を表す

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 ハーラルト クライン
ドイツ連邦共和国 ベッセンバッハ オットー - ザウアー - シュトラーセ 17アー
- (72)発明者 ヴォルフガング シュトレーラウ
ドイツ連邦共和国 ドッセンハイム ベルクシュトラーセ 30パー
- (72)発明者 エグベルト ロクス
ドイツ連邦共和国 ハナウ グライフェンハーゲンシュトラーセ 12パー
- (72)発明者 トーマス クロイツァー
ドイツ連邦共和国 カルベン フィリップ - ライス - シュトラーセ 13
- (72)発明者 ヴィルフリート ミュラー
ドイツ連邦共和国 カルベン アウフ デア ヴァルテ 21

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開平10 - 174846 (JP, A)
特開平10 - 165819 (JP, A)
特開平09 - 010594 (JP, A)
特開平09 - 010601 (JP, A)
特開平09 - 262471 (JP, A)
特開平05 - 068877 (JP, A)
特開平08 - 168675 (JP, A)
特開平07 - 155601 (JP, A)
特開平08 - 238430 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74
B01D 53/86, 53/94
F01N 3/00-3/38