

(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2012-159075

(P2012-159075A)

(43) 公開日 平成24年8月23日(2012.8.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 3/08 ZABB	3G091
FO1N 3/24 (2006.01)	FO1N 3/24 C	4D048
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10 A	4G169
FO1N 3/22 (2006.01)	FO1N 3/22 3O1M	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O2C	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-183964 (P2011-183964)
 (22) 出願日 平成23年8月25日 (2011. 8. 25)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-6163 (P2011-6163)
 (32) 優先日 平成23年1月14日 (2011. 1. 14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (71) 出願人 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道41番地の1
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100113918
 弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

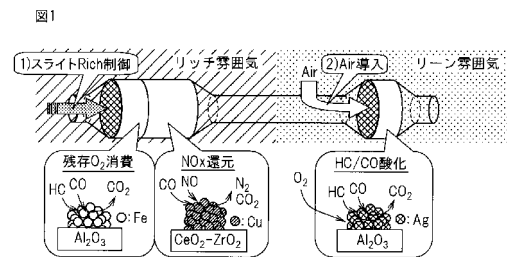
(54) 【発明の名称】 内燃機関の卑金属排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】触媒金属として卑金属のみを用いた内燃機関の卑金属排ガス浄化装置を提供する。

【解決手段】HCおよびCOの酸化浄化を行なう第1段卑金属触媒手段と、NOxの還元浄化を行なう第2段卑金属触媒手段とから成る基本構造を備え、該第1段卑金属触媒手段はCOよりもHCの浄化率が高いことを特徴とする内燃機関の卑金属排ガス浄化装置。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

H C および C O の酸化浄化を行なう第 1 段卑金属触媒手段と、N O x の還元浄化を行なう第 2 段卑金属触媒手段とから成る基本構造を備え、該第 1 段卑金属触媒手段は C O よりも H C の浄化率が高いことを特徴とする内燃機関の卑金属排ガス浄化装置。

【請求項 2】

請求項 1 において、該第 1 段卑金属触媒手段は、触媒金属が鉄であることを特徴とする卑金属排ガス浄化装置。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、理論空燃比より僅かに燃料リッチな空燃比の排ガスを前記第 1 段卑金属触媒手段に流入させることを特徴とする卑金属排ガス浄化装置。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 までのいずれか 1 項において、前記基本構造の更に下流側に、H C および C O の酸化浄化を行なう付加的な第 3 段卑金属触媒手段を備え、該基本構造と該第 3 段卑金属触媒手段との間に空気導入手段を備え、内燃機関からの排ガス空燃比が理論空燃比よりも燃料リッチに制御される場合に、該空気導入手段から空気を導入することを特徴とする卑金属排ガス浄化装置。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 までのいずれか 1 項において、該第 2 段卑金属触媒手段は、触媒金属が銅であることを特徴とする卑金属排ガス浄化装置。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、触媒金属として卑金属のみを用いた内燃機関の卑金属排ガス浄化装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来から自動車分野等において、P t、R h、P d 等の貴金属（ノーブルメタル）を触媒金属とする排ガス浄化触媒が用いられている。これに対し、材料コストを低下させるために貴金属に替えて卑金属（ベースメタル）を触媒金属として用いた排ガス浄化触媒の開発が行なわれている。

30

【0003】

貴金属に比べて卑金属は、触媒金属としての活性が圧倒的に低いため、従来のストイキ制御では排ガス成分 H C / C O / N O x のうち特に N O x を還元するのは困難である。

【0004】

例えば特許文献 1 には、触媒を 2 段階に分け、上流側触媒装置の下流に空気導入手段を更に備え、内燃機関の排気空燃比が理論空燃比より燃料リッチに制御される場合に空気を導入して H C、C O を効果的の量を増加させる触媒装置が開示されている。しかしここで、触媒金属として卑金属を用いた場合は、貴金属に比べて圧倒的に低い還元性能を補足するために、触媒装置は更に多量の C O を必要とする。

40

【0005】

具体的に卑金属を触媒金属として用いた排気ガス浄化装置として下記が挙げられる。

【0006】

特許文献 2 には、N O x 吸蔵還元触媒とその下流側に鉄系触媒を設置した内燃機関の排気浄化装置が開示されている。

【0007】

特許文献 3 には、ディーゼル車の排ガス処理システムにおいて、鉄元素を含みアンモニア吸着能を有する第一触媒層と、貴金属と酸化セリウムから成る第二触媒層を順次積層した排ガス処理構造が開示されている。

【0008】

50

特許文献4には、上流側に三元触媒を設置してリッチ雰囲気中の排ガスを流すことで NO_x を浄化して HC と CO を低い浄化率で通過させ、下流側に Cu -ジルコニア触媒を、更にその下流に酸化触媒を配置した構造が開示されている。

【0009】

しかし、特許文献2～4はいずれも排気ガス浄化装置の一部に卑金属を用いているが、卑金属は補助的な存在であり、主体として貴金属を必要としており、触媒金属として卑金属のみを用いた構造ではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2008-309013号公報

【特許文献2】特開2010-013975号公報

【特許文献3】特開2008-031970号公報

【特許文献4】特開平11-294150号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、触媒金属として卑金属を利用した内燃機関の卑金属排ガス浄化装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の目的を達成するために、本発明によれば、 HC および CO の酸化浄化を行なう第1段卑金属触媒手段と、 NO_x の還元浄化を行なう第2段卑金属触媒手段とから成る触媒構造を備え、該第1段卑金属触媒手段は CO よりも HC の浄化率が高いことを特徴とする内燃機関の卑金属排ガス浄化装置が提供される。

【発明の効果】

【0013】

本発明による卑金属排ガス浄化装置は、第1段卑金属触媒手段により HC および CO の酸化浄化を行なう際に、 CO に対して HC を優先的に浄化するため、未浄化のままの CO が第2段卑金属触媒手段に流入することで NO_x の還元浄化を促進する効果を持つ。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の卑金属排気ガス浄化装置の最も望ましい構造の一例を示す模式図である。

【図2】図2は、比較例1～3と本発明例とについて、排ガス浄化装置の構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、 HC および CO の酸化浄化を行なう第1段卑金属触媒手段と、 NO_x の還元浄化を行なう第2段卑金属触媒手段とから成る基本構造を備え、該第1段卑金属触媒手段は CO よりも HC の浄化率が高いことを特徴とする内燃機関の卑金属排ガス浄化装置である。

【0016】

望ましい形態においては、該第1段卑金属触媒手段は、触媒金属が鉄である。

【0017】

望ましい形態においては、理論空燃比より僅かに燃料リッチな空燃比の排ガスを前記第1段卑金属触媒手段に流入させる。

【0018】

望ましい形態においては、前記基本構造の更に下流に、 HC および CO の酸化浄化を行なう付加的な第3段卑金属触媒手段を備え、該基本構造と該第3段卑金属触媒手段との間

10

20

30

40

50

に空気導入手段を備え、内燃機関からの排ガス空燃比が理論空燃比よりも燃料リッチに制御される場合に、該空気導入手段から空気を導入する。

【0019】

望ましい形態においては、該第2段卑金属触媒手段は、触媒金属が銅である。

【0020】

図1に、本発明の卑金属排ガス浄化装置の最も望ましい構造の一例を示す。

【0021】

図示した装置は、図の左から右へ、第1段卑金属触媒手段：Fe / Al₂O₃触媒 (= 触媒金属 / 担体、以下同様)、第2段卑金属触媒手段：Cu / (CeO₂ - ZrO₂)触媒、更に下流の第3段卑金属触媒手段：Ag / Al₂O₃触媒が順次配列されている。

10

【0022】

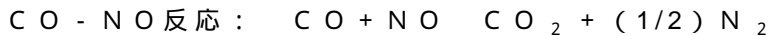
エンジンからの排ガスは、ストイキ (A / F = 14.6) に対して若干燃料リッチ (A / F = 14程度) に制御されている。

【0023】

この条件化で、第1段のFe / Al₂O₃触媒においては、HCとCOが排気中の残存O₂によって酸化により浄化される。その際の浄化率はCOよりもHCの方が高い。この理由はHCが部分酸化し、COに変化するためである。ここで残存または生成したCOは第2段のCu / (CeO₂ - ZrO₂)触媒において、下記のCO - NO反応によりNOxが還元により浄化される。

【0024】

20



ここで残存しているHCおよびCOは、更に下流に付加的に設けた第3段のAg / Al₂O₃触媒において酸化により浄化される。この酸化を促進するために、第2段触媒手段と第3段触媒手段との間に設けた空気 (air) 導入手段により、適宜空気を導入する。

【実施例1】

【0025】

図2に模式的に構成を示した比較例1~4および本発明例の排ガス浄化装置について、CO、HC、NOxの浄化率を測定した。比較例1と比較例2とは、装置構成は同一であり、排ガスの条件を比較例1：ストイキ (A / F = 14.6)、比較例2：リッチ (A / F = 14) とした。比較例3、比較例4、本発明例については比較例2と同じくリッチ (A / F = 14) とした。詳細な排ガス条件は下記のとおりである。

30

【0026】

2400ccエンジンを使用。

< 排ガス条件 >

《1》ストイキ

組成：NOx 4000 ppm / O₂ = 0.6% / CO = 0.45% / HC = 1650 ppmC / CO₂ = 14% /

温度：500

《2》若干リッチ

組成：NOx 3300 ppm / O₂ = 0.34% / CO = 1.2% / HC = 1850 ppmC / CO₂ = 14% /

40

温度：500

表1に、浄化率の測定結果を示す。

【0027】

【表 1】

表 1

(浄化率：%)

	第 1 段触媒後			第 2 段触媒後			第 3 段触媒後		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
比較例 1				75.2	56.7	28.7			
比較例 2				54.2	65.7	92.0			
比較例 3	90.3	79.4	39.3	100	91.1	56.7	100	95.3	59.6
本発明例	29.4	76.9	10.7	60.4	90.8	98.2	100	94.8	99.4
比較例 4	54.2	65.7	92.0	58.0	89.2	93.5	100	94.7	93.5

10

【0028】

< 比較例 1、2 >

まず、下記の同一装置構成で排ガス組成のみを変えた比較例 1 と比較例 2 の結果を比較する。

【0029】

比較例 1、2 の装置構成：Cu 5wt% / Al₂O₃ (150 g / L)

基材：4mil / 400セル / 1.3L 基材

(103mm × L155mm)

(基材は比較例 1 ~ 3 および本発明例の全てに共通)

比較例 1 の結果から、Cu 触媒はストイキ条件下での浄化率が全般的に低く、特に NO_x 浄化率は 28.7% という低さである。比較例 2 においては、若干リッチ条件下で試験した。しかし、ストイキ条件下 (比較例 1) に比べて若干リッチ条件下 (比較例 2) の場合に、CO 浄化率が低下している。これは、リッチ制御でエンジン排ガスの CO 濃度が 2 倍以上にもなるためである。ただし、高濃度の CO の存在下で CO - NO 反応も促進されるため、それによる浄化分も含めた結果である。

30

【0030】

< 比較例 3 >

比較例 3 の装置構成は、図示したように、比較例 1、2 と同じ Cu / Al₂O₃ 触媒を第 2 段として、その前段 (第 1 段) には Pd / Al₂O₃ 触媒を配置し、更に最後段 (第 3 段) には Ag / Al₂O₃ 触媒を配置した下記の構成である。

【0031】

第 1 段：Pd 0.5wt% / Al₂O₃ (150 g / L)第 2 段：Cu 5wt% / Al₂O₃ (150 g / L)第 3 段：Ag 5wt% / Al₂O₃ (150 g / L)

第 2 段の Cu 触媒の還元性を高めるために、前段 (第 1 段) に残存 O₂ を除去することを意図して貴金属 Pd により強力な酸化機能を付加すると、第 2 段の還元剤としての HC、CO (特に CO) が減少し過ぎてしまう。すなわち、表 1 に示すように、第 1 段触媒によって CO、HC はそれぞれ 90.3%、79.4% の浄化率で酸化除去されてしまう。その結果、第 2 段における NO_x 還元作用が低下して 56.7% の低い浄化率しか得られない。第 3 段の Ag は、第 2 段後に残存する HC、CO を酸化除去するスーパー触媒であり、これらの浄化率は HC が 95.3%、CO が 100% であるが、NO_x については 59.6% の低い浄化率しか得られない。

40

【0032】

< 本発明例 >

これに対して、本発明例は第 2 段の Cu 触媒の前段 (第 1 段) に Fe 触媒を配して下記

50

のように構成した点に特徴がある。

【0033】

第1段：Fe 5wt% / Al₂O₃ (150g/L)

第2段：Cu 5wt% / Al₂O₃ (150g/L)

第3段：Ag 5wt% / Al₂O₃ (150g/L)

Fe触媒はHCの酸化能は高いものの完全酸化し難いため、むしろCOを生成し、後段(第2段)のCu触媒においてCO-NO反応によるNO_xの還元浄化を促進する。すなわち、表1に示すように、本発明例は、第1段において、HCの浄化率が76.9%であるのに対して、COの浄化率は29.4%と著しく低い。第1段で残存または生成したCOにより、第2段においては、NO_xについて98.2%という高い浄化率が達成される。CO浄化率は60.4%、HC浄化率は90.8%である。第1段後に、浄化対象であるNO_xの濃度よりも、これを還元浄化する還元剤であるCO濃度が高いことが望ましい。第2段で残存したCO、HCは、第3段のAg触媒により酸化浄化され、最終的な浄化率として、CO：100%、HC：94.5%、NO_x：99.4%が達成された。

10

【0034】

<比較例4>

比較例4の装置構成は、図示したように、本発明例の第1段のFe触媒と第2段のCu触媒の順序を入れ換えた下記の構成である。

【0035】

第1段：Cu 5wt% / Al₂O₃ (150g/L)

第2段：Fe 5wt% / Al₂O₃ (150g/L)

第3段：Ag 5wt% / Al₂O₃ (150g/L)

第2段触媒後のNO_x浄化率を比較すると、Cu単独(比較例2)で92.0%であるのに対して、第1段/第2段がFe/Cuの順序である本発明例では98.2%と大きく向上しているが、第1段/第2段の順序を逆転させてCu/Feとした比較例4では93.5%であり明確な向上が認められない。この低いNO_x浄化率は第3段触媒後でも変わらず、その結果、高い性能の排ガス浄化装置を得ることができない。

20

【0036】

この理由は、第1段のCu触媒において残存O₂濃度が高いためNO_xが十分に分解せず、一方、第2段のFe触媒は単独のNO_x浄化率が10.7%(本発明例第1段)と低いためである。

30

【0037】

このように本発明の特徴である、Cu触媒を第2段とし、その前段に第1段としてFe触媒を配置することは、高いNO_x浄化率を確保して優れた触媒性能を達成する上で必須の構成である。

【実施例2】

【0038】

第1段の卑金属触媒として適した活性種と担体の組み合わせを調べるために基礎反応実験を行った。実験条件は下記のとおりであった。

【0039】

<実験条件>

卑金属触媒の担持濃度：5wt%共通。ペレット=3g、模擬ガス=15L/min、NO=1500ppm/CO=0.65%/O₂=0.7%/C₃H₆=3000ppm/C/CO₂=10%/H₂O=5%/のストイキ条件。ガス温度=500

40

表2に、得られた結果をFe、Cu、Agについて、まとめて示す。

【0040】

【表 2】

表 2

活性種	担体	基礎反応@500°C	
		CO	THC
Fe	SiO ₂	12.8%	40.9%
	TiO ₂	14.2%	44.9%
	Al ₂ O ₃	29.4%	76.9%
	ZrO ₂	50.5%	52.2%
	ZC	57.7%	41.0%
	CZ	61.1%	45.2%
	CeO ₂	57.4%	48.3%
Cu	TiO ₂	82.5%	71.8%
	Al ₂ O ₃	98.6%	93.8%
	ZrO ₂	98.5%	84.1%
	ZC	100.0%	78.6%
	CZ	99.5%	79.8%
	CeO ₂	80.2%	43.1%
Ag	TiO ₂	77.7%	66.2%
	Al ₂ O ₃	97.7%	79.8%
	ZrO ₂	86.7%	59.7%
	ZC	80.7%	51.3%
	CZ	68.1%	44.4%
	CeO ₂	40.3%	24.0%

10

20

【0041】

第1段の卑金属触媒として用いることができる条件は、HC浄化能に比べてCO浄化能が低いこと、すなわち、COを生成させるか、またはHCを部分酸化させることである。

30

【0042】

この条件を満たすものは、表2から下記の4種類である。

【0043】

< Cu触媒の前段の触媒に適した活性種 / 担体の組み合わせ >

Fe / SiO₂

Fe / TiO₂

Fe / Al₂O₃

Fe / ZrO₂

ただし、上記の組み合わせは現時点において限られた実験で得られた結果に過ぎない。

40

【0044】

本発明の卑金属排ガス浄化装置に適用可能な触媒金属 / 担体の組み合わせは、HCおよびCOの酸化浄化を行なう第1段卑金属触媒手段と、NO_xの還元浄化を行なう第2段卑金属触媒手段とから成る基本構造を備えた構成において、該第1段卑金属触媒手段はCOよりもHCの浄化率が高いこと、という条件を満たすものであればよい。

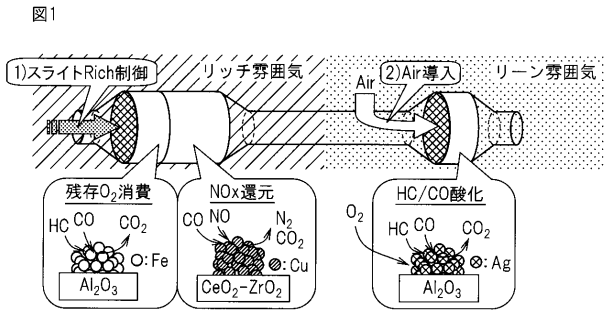
【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明によれば、触媒金属として卑金属のみを用いた内燃機関の卑金属排ガス浄化装置が提供される。

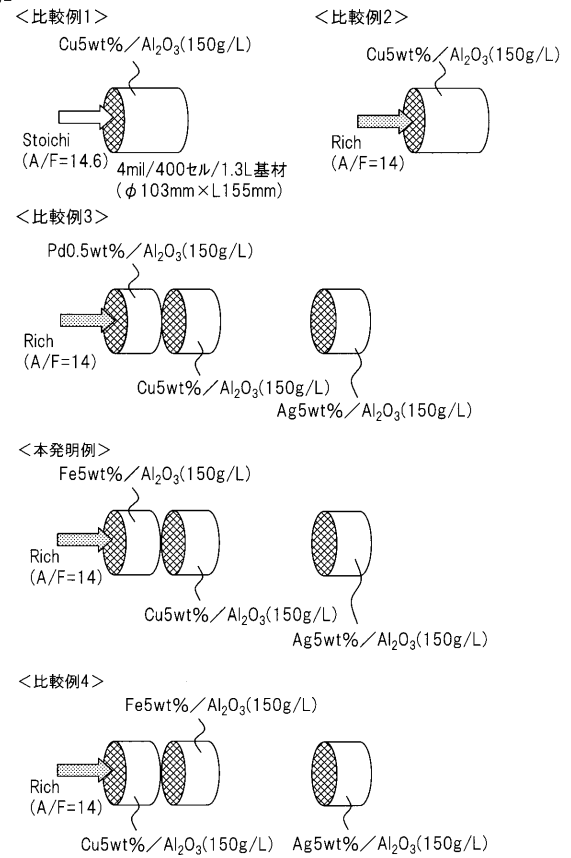
50

【 図 1 】



【 図 2 】

図2



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/50 (2006.01)		B 0 1 J 23/50		A
B 0 1 J 23/72 (2006.01)		B 0 1 J 23/72		A
B 0 1 J 23/745 (2006.01)		B 0 1 J 23/74	3 0 1 A	
		B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z	

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 渡部 雅王

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 高木 繁治

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 森川 彰

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 広瀬 拓飛

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4番地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3G091 AB02 AB04 BA14 BA15 BA19 CA22 CB02 DA02 DB10 DC03
 EA24 FB10 FB11 FB12 GB01W HA08 HA09 HA10 HA12
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB07 AC06 BA03X BA06X BA07X
 BA08X BA34X BA35X BA36X BA41X CC32 CC47 CC61
 4G169 AA03 BA01B BA02B BA04B BA05B BC31A BC31B BC32B BC66A BC66B
 CA02 CA03 CA07 CA08 CA13 CA14 CA15 DA06 EE09