

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3551346号  
(P3551346)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**B O 1 D 53/94**  
**B O 1 J 23/44**  
**B O 1 J 23/58**

B O 1 D 53/36 1 O 2 A  
B O 1 J 23/44 Z A B A  
B O 1 J 23/58 Z A B A  
B O 1 D 53/36 1 O 2 H  
B O 1 D 53/36 1 O 4 Z

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-339562  
(22) 出願日 平成8年12月19日(1996.12.19)  
(65) 公開番号 特開平10-174844  
(43) 公開日 平成10年6月30日(1998.6.30)  
審査請求日 平成13年6月28日(2001.6.28)

(73) 特許権者 000003207  
トヨタ自動車株式会社  
愛知県豊田市トヨタ町1番地  
(74) 代理人 100081776  
弁理士 大川 宏  
(72) 発明者 村本 理恵美  
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 鈴木 宏昌  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自  
動車株式会社内  
  
審査官 平塚 政宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

希薄空燃比域で燃焼可能な内燃機関及びその排気通路と、該排気通路に設置された希薄空燃比域の排気中でNO<sub>x</sub>を浄化可能なNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒と、該排気通路のうち該NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の上流側に配置され耐熱性多孔質体よりなる担体と該担体に担持された触媒貴金属とを含むHC低減手段と、を備えた排ガス浄化装置において、前記HC低減手段の前記担体がチタニア及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種とアルミナとの複合体から構成されていることを特徴とする排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は排ガス浄化装置に関し、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排気ガス中の、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を効率よく浄化できる排ガス浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO<sub>x</sub>の還元とを同時に行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコーゼライトなどの耐熱性担体に - アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt, Pd, Rhなどの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

## 【 0 0 0 3 】

ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比（ $A/F$ ）によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄なリーン側では排ガス中の酸素量が多くなり、 $CO$ や $HC$ を浄化する酸化反応が活発である反面 $NO_x$ を浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が濃いリッチ側では排ガス中の酸素量が少なくなり、 $CO$ や $HC$ の酸化反応は不活発となるが $NO_x$ の還元反応は活発になる。

## 【 0 0 0 4 】

一方、自動車の走行において、市街地走行の場合には加速・減速が頻繁に行われ、空燃比はストイキ（理論空燃比）近傍からリッチ状態までの範囲内で頻繁に変化する。このような走行における低燃費化の要請に応えるには、なるべく酸素過剰の混合気を供給するリーン側での運転が必要となり、近年リーンバーンエンジンが利用されている。したがってリーンバーンにおいても $NO_x$ を十分に還元浄化できる触媒の開発が望まれている。

10

## 【 0 0 0 5 】

そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属と $Pt$ をアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒（ $NO_x$ 吸蔵還元触媒）を提案している（特開平5-317652号）。この触媒によれば、 $NO_x$ はストイキ～リッチ雰囲気ではアルカリ土類金属に吸収され、それがリーン側で放出されて $HC$ などの還元性ガスと反応して浄化されるため、リーンバーンにおいても $NO_x$ の浄化性能に優れている。

## 【 0 0 0 6 】

なお特開平5-317652号に開示された触媒では、例えばバリウムが単独酸化物として担体に担持され、それが $NO_x$ と反応して硝酸バリウム（ $Ba(NO_3)_2$ ）を生成することで $NO_x$ を吸蔵するものと考えられている。

20

また、ゼオライト又はアルミナからなる耐熱性無機酸化物に、バリウムに代表されるアルカリ土類金属やランタンに代表される希土類元素からなる $NO_x$ 吸蔵材と白金等を担持させた排ガス浄化用触媒も知られている（特開平5-168860号公報、特開平6-31139号公報）。

## 【 0 0 0 7 】

さらに特開平5-187230号公報には、希薄燃焼可能な内燃機関の排気通路に上記したような $NO_x$ 吸蔵還元触媒を配置し、その上流に三元触媒又は酸化触媒からなる $HC$ 低減手段を配置した排ガス浄化装置が提案されている。この排ガス浄化装置によれば、排気通路のエンジンに近く高温である上流側で $HC$ が酸化除去されるため、始動時などの低温域における $HC$ 浄化性能に優れている。また触媒貴金属に $HC$ が吸着して活性が低下するのを抑制できるため、長期間にわたって高い $NO_x$ 浄化率を維持することが可能となる。

30

## 【 0 0 0 8 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄（ $S$ ）が燃焼して生成した $SO_2$ が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で触媒貴金属により酸化されて $SO_3$ となる。そしてそれがやはり排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらがバリウムなどと反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより $NO_x$ 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。また、アルミナなどの多孔質担体は $SO_x$ を吸収しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題がある。

40

## 【 0 0 0 9 】

さらに特開平5-187230号公報に開示された排ガス浄化装置では、上流側の $HC$ 低減手段により排ガス中の硫黄が酸化されるため生成する $SO_x$ 量が多く、下流側の $NO_x$ 吸蔵還元触媒の硫黄被毒が一層促進されるという不具合がある。

そして、このように $NO_x$ 吸蔵材が硫黄被毒により亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや $NO_x$ を吸蔵することが困難となり、その結果上記触媒や排ガス浄化装置では、耐久後の $NO_x$ の浄化性能が著しく低下するという不具合があった。

50

## 【0010】

なお、チタニアは $SO_2$  を吸収しないので、チタニア担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、 $SO_2$  はチタニアには吸収されずそのまま下流に流れ、触媒貴金属と直接接触した $SO_2$  のみが酸化されるだけであるので硫黄被毒の程度は小さいことが明らかとなった。ところがチタニア担体では初期活性が低く、耐久後の $NO_x$  の浄化性能も低いままであるという致命的な不具合があることも明らかとなった。

## 【0011】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、初期の $NO_x$  浄化率を確保しつつ、耐久後における $NO_x$  浄化性能の低下を防止することを目的とする。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化装置の特徴は、希薄空燃比域で燃焼可能な内燃機関及びその排気通路と、排気通路に設置された希薄空燃比域の排気中で $NO_x$  を浄化可能な $NO_x$  吸蔵還元触媒と、排気通路のうち $NO_x$  吸蔵還元触媒の上流側に配置され耐熱性多孔質体よりなる担体と担体に担持された触媒貴金属とを含むHC低減手段と、を備えた排ガス浄化装置において、HC低減手段の担体がチタニア及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種とアルミナとの複合体から構成されていることにある。

## 【0013】

## 【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化装置では、HC低減手段と $NO_x$  吸蔵還元触媒とが排気通路の上流から下流側にこの順で配置されている。HC低減手段としては、三元触媒、酸化触媒などが例示され、耐熱性多孔質体よりなる担体と触媒貴金属とを含んで構成されている。そして本発明の最大の特徴は、この担体がチタニア( $TiO_2$ )及びジルコニア( $ZrO_2$ )から選ばれる少なくとも1種とアルミナ( $Al_2O_3$ )との複合体から構成されているところにある。

## 【0014】

すなわち、チタニア及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種とアルミナとを複合することにより、HC低減手段の担体は酸性質となる。したがって酸性質である硫黄分( $SO_2$ )が担体に吸着されにくくなるため、 $SO_x$  の生成が抑制され、下流に配置された $NO_x$  吸蔵還元触媒上での $NO_x$  吸蔵材の硫黄被毒が抑制される。

## 【0015】

また担体は、アルミナの場合に比べて比表面積を小さくすることができ、そうすれば硫黄分が吸着しにくくなるという作用も加わって、 $SO_x$  の生成が一層抑制され $NO_x$  吸蔵材の硫黄被毒が一層抑制される。さらに比表面積の低下した担体を用いれば、熱的な安定性が増すという作用もある。この担体の比表面積としては、10～100程度が望ましい。

## 【0016】

チタニア及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種とアルミナとを複合して複合体とする場合、以下に示す比率で複合することが好ましい。

以下、 $TiO_2$ 及び $ZrO_2$ を総称して $MO_2$ という。 $MO_2$ と $Al_2O_3$ との複合化比率は、金属Mと金属Alに換算したモル比で、 $M/Al = 5/95 \sim 50/50$ の範囲とするのが好ましい。M/Alが5/95より小さくなると耐久後の $NO_x$  浄化率が低下し、50/50より大きくなると初期の $NO_x$  浄化率が低下しその値に応じて耐久後の $NO_x$  浄化率も低いものとなる。特に望ましい範囲は $M/Al = 20/80 \sim 30/70$ である。

## 【0017】

また $MO_2$ と $Al_2O_3$ とは、できるだけ小さなレベルで複合化していることが望ましい。これにより $SO_x$  の生成を一層抑制することができる。例えば単なる混合よりは複合酸化物とするのが望ましく、原子レベルでの複合化が最も望ましい。このように原子レベルで複合化させるには、共沈法、ゾル-ゲル法などの方法がある。

## 【0018】

HC低減手段は、上記担体にPt、Rh、Pdなどの触媒貴金属、及び/又はFe、Mn

10

20

30

40

50

、Cuなどの卑金属を担持して構成することができる。例えばHC低減手段が三元触媒であれば、触媒貴金属は担体1リットルに対して0.05~20g担持することが望ましい。0.05g未満ではHCの酸化が困難となり、20gを超えて担持しても酸化作用が飽和するとともにコストが高騰するため好ましくない。

#### 【0019】

HC低減手段の担体は、担体自体を成形してハニカム形状やペレット形状としてもよいし、コーディエライトやメタル製のハニカム形状などの担体基材に上記複合体の粉末をコートした構成とすることもできる。

NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒は、従来と同様に耐熱性多孔質担体に触媒貴金属とNO<sub>x</sub>吸蔵元素を担持した構成とすることができる。耐熱性多孔質担体としては、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、シリカ-アルミナなどを用いることができ、触媒貴金属としてはPt、Rh、Pdなどが用いられる。またNO<sub>x</sub>吸蔵元素としては、Na、K、Cs、Rbなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Srなどのアルカリ土類金属、Y、Ce、La、Prなどの希土類元素を必要に応じて用いることができる。

10

#### 【0020】

NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の触媒貴金属の担持量としては、多孔質担体1リットルに対して0.05~20g担持することが望ましい。0.05g未満ではNO<sub>x</sub>の還元が困難となり、20gを超えて担持しても還元作用が飽和するとともにコストが高騰するため好ましくない。またNO<sub>x</sub>吸蔵材の担持量としては、多孔質担体1リットルに対して0.05~10モルの範囲とすることが望ましい。0.05モル未満ではNO<sub>x</sub>吸蔵能の発現が困難でNO<sub>x</sub>の還元が困難であり、10モルを超えて担持すると耐熱性が低下するようになる。

20

#### 【0021】

##### 【実施例】

以下、実施例により具体的に説明する。

##### (実施例1)

##### <HC低減手段の調製>

- アルミナ粉末とチタニア粉末を重量比で1:1となるように混合し、ボールミルで5時間湿式混合して担体粉末を調製した。この担体粉末の比表面積は130m<sup>2</sup>/gである。

30

#### 【0022】

この担体粉末100重量部と、アルミナゾル(アルミナ10重量%)70重量部と、さらに水30重量部を混合してスラリーを調製し、コーディエライト製のハニカム担体基材をスラリーに浸漬後引き出して余分なスラリーを吹き払い、120℃で1時間乾燥後500℃で1時間焼成して、TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材1リットル当たり200gである。

#### 【0023】

次にコート層を形成したハニカム担体を所定濃度の硝酸パラジウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な液滴を吹き払った後、120℃で1時間乾燥し250℃で1時間焼成してPdを担持し、HC低減手段である三元触媒を調製した。Pdの担持量は、ハニカム担体基材1リットルに対して5gである。

40

##### <NO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒の調製>

- アルミナ粉末100重量部と、アルミナゾル(アルミナ10重量%)70重量部と、40重量%硝酸アルミニウム水溶液15重量部、及び水30重量部を混合し、コーティング用スラリーを調製した。

#### 【0024】

次にコーディエライト製のハニカム担体基材を用意し、上記スラリーに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、乾燥し600℃で1時間焼成してアルミナコート層を形成して担体を調製した。コート量はハニカム担体基材の体積1リットル当たり120gである。

50

この担体をジニトロジアンミン白金水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、250 で乾燥してPtを担持した。次いで硝酸ロジウム水溶液に浸漬し、同様にしてRhを担持した。Pt及びRhの担持量は、それぞれ担体1リットル当たり2g及び0.1gである。

【0025】

次に所定濃度の酢酸バリウム水溶液を用意し、上記のPt-Rh担持担体を浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払って乾燥後、600 で1時間焼成してBaを担持した。次に所定濃度の酢酸リチウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払って乾燥後、600 で1時間焼成してLiを担持した。さらに所定濃度の酢酸カリウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払って乾燥後、600 で1時間焼成してKを担持した。それぞれのNO<sub>x</sub> 吸蔵元素の担持量は、八ニカム担体基材1リットル当たりBaが0.3モル、Liが0.1モル、Kが0.1モルである。

10

【0026】

<触媒装置及び評価試験>

図1に示すように、リーンバーンエンジン1を搭載した車両の排気通路2の排気マニホールド3付近に上記三元触媒4を配置し、それから1m離れた下流側にNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒5を配置した。そして10・15モードで運転してNO<sub>x</sub> 浄化率を測定し、初期浄化率として結果を表1に示す。

【0027】

また上記と同様にリーンバーンエンジン搭載車両に両触媒を配置し、市街地走行を模した運転条件にて200時間排ガスを流通させる耐久試験を行った。その後上記と同様にしてNO<sub>x</sub> 浄化率を測定し、耐久後浄化率として結果を表1に示す。

20

(実施例2)

- アルミナ粉末とチタニア粉末を重量比で1:1となるように混合し、ボールミルで5時間湿式混合した後、800 で3時間焼成して担体粉末を調製した。この担体粉末の比表面積は100m<sup>2</sup> / gである。

【0028】

この担体粉末を用いたこと以外は実施例1と同様に三元触媒を調製し、実施例1と同様のNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒とともにリーンバーンエンジン搭載車両の排気通路に同様に配置して、同様に初期及び耐久後のNO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。結果を表1に示す。

30

(実施例3)

- アルミナ粉末とチタニア粉末を重量比で1:1となるように混合し、ボールミルで5時間湿式混合した後、1000 で3時間焼成して担体粉末を調製した。この担体粉末の比表面積は60m<sup>2</sup> / gである。

【0029】

この担体粉末を用いたこと以外は実施例1と同様に三元触媒を調製し、実施例1と同様のNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒とともにリーンバーンエンジン搭載車両の排気通路に同様に配置して、同様に初期及び耐久後のNO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。結果を表1に示す。

(参考例1)

- アルミナ粉末とシリカ粉末を重量比で1:1となるように混合し、ボールミルで5時間湿式混合した後、1000 で3時間焼成して担体粉末を調製した。この担体粉末の比表面積は60m<sup>2</sup> / gである。

40

【0030】

この担体粉末を用いたこと以外は実施例1と同様に三元触媒を調製し、実施例1と同様のNO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒とともにリーンバーンエンジン搭載車両の排気通路に同様に配置して、同様に初期及び耐久後のNO<sub>x</sub> 浄化率を測定した。結果を表1に示す。

(実施例4)

- アルミナ粉末とジルコニア粉末を重量比で1:1となるように混合し、ボールミルで5時間湿式混合した後、1000 で3時間焼成して担体粉末を調製した。この担体粉末の比表面積は60m<sup>2</sup> / gである。

50

## 【0031】

この担体粉末を用いたこと以外は実施例1と同様に三元触媒を調製し、実施例1と同様のNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒とともにリーンバーンエンジン搭載車両の排気通路に同様に配置して、同様に初期及び耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。結果を表1に示す。

(比較例1)

- アルミナ粉末のみを担体粉末とした。この担体粉末の比表面積は180 m<sup>2</sup> / gである。そして、この担体粉末を用いたこと以外は実施例1と同様に三元触媒を調製し、実施例1と同様のNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒とともにリーンバーンエンジン搭載車両の排気通路に同様に配置して、同様に初期及び耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0032】

(比較例2)

三元触媒を用いず、実施例1と同様のNO<sub>x</sub>吸蔵還元触媒のみをリーンバーンエンジン搭載車両の排気通路に実施例1同様に配置して、同様に初期及び耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0033】

【表1】

	担体組成	NO <sub>x</sub> 浄化率 (%)		焼成温度 (°C)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
		初期	耐久後		
実施例1	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ti/Al=1/1)	93	66	—	130
実施例2	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ti/Al=1/1)	94	70	800	100
実施例3	TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ti/Al=1/1)	92	75	1000	60
参考例1	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Si/Al=1/1)	90	68	1000	60
実施例4	ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zr/Al=1/1)	91	70	1000	60
比較例1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	93	50	—	180
比較例2	三元触媒無し	85	60	—	—

表1より、各実施例の排ガス浄化装置では初期に比べて耐久後のNO<sub>x</sub>浄化率の低下度合いが比較例に比べて小さくなり、これは三元触媒の担体にTiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から

10

20

30

40

50

なる複合体を用いた効果であることが明らかである。

【0034】

また実施例1～3及び比較例1の比較より、三元触媒の担体の比表面積が小さくなるにつれて耐久後の $\text{NO}_x$  浄化率が向上していることもわかる。なお、焼結温度が高くなるほど比表面積が小さくなるが、同時にチタニアとアルミナの複合酸化物の生成量も多くなるので、この効果は比表面積の効果と、原子レベルで複合化した複合酸化物としての効果が複合しているものと考えられる。

【0035】

さらに比較例2では初期の $\text{NO}_x$  浄化率が実施例より低いことから、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒の上流側に三元触媒を配置した効果も明らかである。

10

【0036】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化装置によれば、空燃比がリーンからストイキ又はリッチに変化して排ガス中のHC濃度が増加しても、それをHC低減手段で十分に低減できるので、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒の触媒貴金属のHC被毒を抑制でき、耐久性が向上する。

【0037】

そしてHC低減手段による $\text{SO}_2$  の酸化が抑制されるため、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元触媒と $\text{SO}_x$  との接触頻度が低下し、 $\text{NO}_x$  吸蔵元素の硫黄被毒が抑制される。したがって初期の $\text{NO}_x$  浄化率を確保しつつ耐久後の $\text{NO}_x$  浄化率の低下を抑制することができ、耐久性が向上する。

20

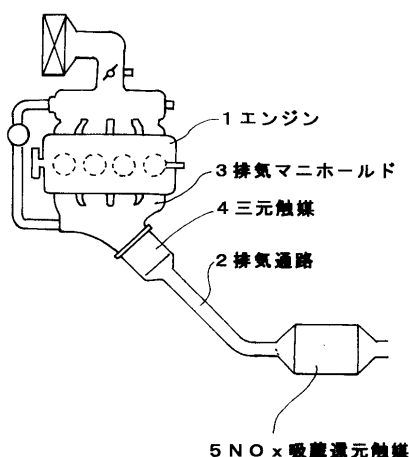
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化装置の系統図である。

【符号の説明】

- |                |                         |            |
|----------------|-------------------------|------------|
| 1：エンジン         | 2：排気通路                  | 3：排気マニホールド |
| 4：三元触媒（HC低減手段） | 5： $\text{NO}_x$ 吸蔵還元触媒 |            |

【図1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-155601(JP,A)  
特開平09-122486(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
B01D 53/94