

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5337930号
(P5337930)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月16日(2013.8.16)

(51) Int.Cl.

F I

BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	1O2H
BO1J 29/068	(2006.01)	BO1J 29/068	ZABA
FO1N 3/10	(2006.01)	BO1D 53/36	1O2B
FO1N 3/24	(2006.01)	FO1N 3/10	A
FO1N 3/28	(2006.01)	FO1N 3/24	R

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-278900 (P2008-278900)
 (22) 出願日 平成20年10月29日(2008.10.29)
 (65) 公開番号 特開2010-104897 (P2010-104897A)
 (43) 公開日 平成22年5月13日(2010.5.13)
 審査請求日 平成23年1月13日(2011.1.13)

(73) 特許権者 000006286
 三菱自動車工業株式会社
 東京都港区芝五丁目33番8号
 (73) 特許権者 312016218
 ユミコア日本触媒株式会社
 東京都港区北青山1丁目2番3号
 (73) 特許権者 395016659
 ユミコア ショクバイ ユーエスエー イ
 ンコーポレイテッド
 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
 (74) 代理人 100101236
 弁理士 栗原 浩之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一つのセルの中の角部が鋭角とされるメタル担体に、貴金属、耐火性無機酸化物、及びNOxトラップ剤を含む触媒層が担持され、

粒径が0.1µm~3.0µmのマグネシア(MgO)が空孔形成促進剤として用いられ、マグネシア(MgO)を水に分解・分散させてスラリーが調製され、

前記触媒層は、前記スラリーとされた前記空孔形成促進剤の添加によって形成される空孔を持ち、

排気空燃比がリーン状態の時に排気中のNOxを吸蔵すると共に排気空燃比が理論空燃比もしくはリッチ状態の時に吸蔵されたNOxを放出・還元するNOxトラップ触媒を、
 10
 内燃機関の排気通路に配置し、

排気空燃比がリーン状態とリッチ状態の間を変動することでNOxを浄化することを特徴とする排気浄化方法。

【請求項2】

請求項1に記載の排気浄化方法において、

前記NOxトラップ剤は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属であることを特徴とする排気浄化方法。

【請求項3】

請求項2に記載の排気浄化方法において、

前記アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属は、カリウム(K)である

ことを特徴とする排気浄化方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の排気浄化方法において、
前記触媒層には、前記カリウム (K) を安定させるゼオライトが添加されている
ことを特徴とする排気浄化方法。

【請求項 5】

請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の排気浄化方法において、
前記貴金属は白金 (Pt) であり、前記触媒層にはセリア (CeO₂) が含まれている
ことを特徴とする排気浄化方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一項に記載の排気浄化方法において、
前記触媒層には、硫黄 (S) 被毒を抑制するチタニア (TiO₂) が含まれている
ことを特徴とする排気浄化方法。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一項に記載の排気浄化方法において、
前記内燃機関は、燃焼室に燃料を直接噴射して燃料を希薄燃焼させる直噴型内燃機関で
あり、

前記 NO_x トラップ触媒の下流には更に三元触媒が配置され、前記三元触媒は、NO_x
トラップ剤の捕捉剤が触媒層に含まれている

ことを特徴とする排気浄化方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関から排出される排気中の NO_x を浄化する排気浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料低減に有利な内燃機関として、空燃比を理論空燃比よりリーン側に制御するリーン
バーン内燃機関や、燃料を燃焼室に直接噴射することで希薄燃焼させる直噴型内燃機関が
知られている (以下、総称してリーンバーンエンジンと称する)。リーン側の空燃比で運
転 (リーン運転) して燃費の向上を図るリーンバーンエンジンでは、排ガス中の NO_x (
窒素酸化物) を浄化するための排気浄化触媒 (NO_x トラップ触媒) が備えられている。

30

【0003】

NO_x トラップ触媒は、還元成分濃度が低い酸化雰囲気 (リーン空燃比) において排ガ
ス中の NO_x を硝酸塩 X - NO₃ として吸蔵し、吸蔵した NO_x を CO (一酸化炭素) や
HC (炭化水素) 等の還元成分が多量に存在する還元雰囲気 (理論空燃比またはリッチ空
燃比) で N₂ に還元させる特性を有した触媒として構成されている。

【0004】

この種の NO_x トラップ触媒では、リーン空燃比の運転で排ガス中の NO_x を吸蔵して
大気中への排出を防止すると共に、定期的に空燃比をリッチ側に制御し、吸蔵されている
NO_x を放出・還元している。このような機能を得るために、NO_x トラップ触媒は、例
えば、セラミックス材料で形成されたハニカム構造の担体に、白金 (以下、Pt)、パラ
ジウム (以下、Pd)、ロジウム (以下、Rh) 等の貴金属、アルカリ金属もしくはアル
カリ土類金属等の NO_x トラップ剤、及びアルミナ等の耐火性無機酸化物が担持されてい
る。

40

【0005】

近年、リーンバーンエンジンでは、燃費のメリットを十分に発揮するため、リーン運
転の領域を拡大することが行なわれている。このため、理論空燃比またはリッチ空燃比での
運転とされていた加速時においても、リーン運転が実施されるようになってきている。加
速時は燃料の消費量が多いため、加速時においてリーン運転を実施することで、燃費を大
幅に向上させることができる。

50

【0006】

リーン運転の領域が拡大する現状では、NO_xトラップ触媒に対する性能の要求が高くなってきており、高温での高いNO_x浄化性能が求められている。従来から知られているNO_xトラップ触媒は、コージライト等のセラミックス材料の担体にアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属（NO_xトラップ剤）が担持されている。

【0007】

リーン運転の領域が拡大すると触媒温度が高くなり、高温になるとNO_x吸蔵剤が移動しやすくなり、移動したNO_xトラップ剤がコージライトの成分と結合してしまうことが考えられる。NO_xトラップ剤がコージライトの成分と結合すると、触媒層からNO_xトラップ剤が減少し、NO_xの浄化性能が低下する虞があった。このため、触媒層が担持される担体として、高温時でもNO_xトラップ剤が結合することがないメタル担体の適用が検討されている。

10

【0008】

メタル担体は、波板と平板とからなる板材を巻回することで、多数のセルが構成されている。このため、メタル担体を用いたNO_xトラップ触媒は、一つのセルに鋭角の角部が存在することになり、鋭角の角部の触媒層が厚くなるのが避けられない。触媒層に厚さの分布が生じると、厚くなった触媒層の部位で排ガスの拡散性が低下する虞が生じ、排ガス浄化性能（特にNO_x）を十分に高めることができないのが現状であった。

【0009】

尚、NO_xトラップ触媒の従来技術として、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を含む触媒活性成分と担体を有し、担体間に酸化マグネシウムもしくは酸化カルシウムの粒子を含ませたものが提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1に記載された技術は、酸化マグネシウムもしくは酸化カルシウムの粒子を含ませることで、高温時に触媒層のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属が移動することを物理的・構造的に抑制するもので、メタル担体を用いた場合でも熱劣化が抑制できる技術となっている。

20

【0010】

【特許文献1】WO2002/62468号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、メタル担体を用いた場合であってもNO_xの浄化性能を高めることができる排気浄化方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するための請求項1に係る本発明の排気浄化方法は、一つのセルの中の角部が鋭角とされるメタル担体に、貴金属、耐火性無機酸化物、及びNO_xトラップ剤を含む触媒層が担持され、粒径が0.1 μm ~ 3.0 μmのマグネシア(MgO)が空孔形成促進剤として用いられ、マグネシア(MgO)を水に分解・分散させてスラリーが調製され、前記触媒層は、前記スラリーとされた前記空孔形成促進剤の添加によって形成される空孔を持ち、排気空燃比がリーン状態の時に排気中のNO_xを吸蔵すると共に排気空燃比が理論空燃比もしくはリッチ状態の時に吸蔵されたNO_xを放出・還元するNO_xトラップ触媒を、内燃機関の排気通路に配置し、排気空燃比がリーン状態とリッチ状態の間を変動することでNO_xを浄化することを特徴とする。

40

【0013】

請求項1に係る本発明では、空孔形成促進剤が添加されて焼成されることで、所望の径の空孔を容易に形成することができ、一つのセルの中の鋭角となった角部に触媒層が厚く存在しても、空孔に排ガスを拡散させてセルの角部におけるNO_xの浄化性能を高く維持することができる。

マグネシア(MgO)を水に分解・分散させてスラリーが調製され、スラリーとされた、粒径が0.1 μm ~ 3.0 μmのMgOが触媒層に添加されて焼成されることにより、

50

例えば、触媒層中において $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の空孔を増加させることができ、排ガスの拡散を促進することができる。

【0016】

また、請求項2に係る本発明の排気浄化方法は、請求項1に記載の排気浄化方法において、前記NOxトラップ剤は、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属であることを特徴とする。

【0017】

また、請求項3に係る本発明の排気浄化方法は、請求項2に記載の排気浄化方法において、前記アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属は、カリウム（以下、K）であることを特徴とする。

【0018】

また、請求項4に係る本発明の排気浄化方法は、請求項3に記載の排気浄化方法において、前記触媒層には、前記Kを安定させるゼオライトが添加されていることを特徴とし、触媒層でKを安定させることができる。

【0019】

また、請求項5に係る本発明の排気浄化方法は、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の排気浄化方法において、前記貴金属はPtであり、前記触媒層にはセリア（以下、 CeO_2 ）が含まれていることを特徴とし、 CeO_2 によりPtの活性を高めることができる。

【0020】

また、請求項6に係る本発明の排気浄化方法は、請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の排気浄化方法において、前記触媒層には、硫黄（以下、S）被毒を抑制するチタニア（以下、 TiO_2 ）が含まれていることを特徴とし、 TiO_2 によりS被毒を抑制することができる。

【0021】

また、請求項7に係る本発明の排気浄化方法は、請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の排気浄化方法において、前記内燃機関は、燃焼室に燃料を直接噴射して燃料を希薄燃焼させる直噴型内燃機関であり、前記NOxトラップ触媒の下流には更に三元触媒が配置され、前記三元触媒は、NOxトラップ剤の捕捉剤が触媒層に含まれていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0022】

本発明の排気浄化方法は、メタル担体を用いた場合であっても排ガス浄化性能を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

図1には本発明の一実施形態例に係る排気浄化方法を実施する内燃機関の概略構成、図2には排気経路の概念、図3にはメタル担体の説明、図4にはメタル担体のセルの断面、図5には本発明の一実施形態例に係る排気浄化方法を実施するNOxトラップ触媒の触媒層の模式説明、図6には空孔の形成概念を示してある。

【0024】

図1、図2に基づいて本発明の一実施形態例に係る排気浄化方法を実施する内燃機関の概略を説明する。

【0025】

図1に示すように、内燃機関（エンジン）1は筒内噴射型火花点火式の直列多気筒ガソリンエンジンとして構成されている。エンジン1のシリンダヘッドには、気筒毎に点火プラグ2及び燃料噴射弁3が取り付けられ、燃料噴射弁3から燃焼室内に燃料が直接噴射される。シリンダヘッドには気筒毎に略直立方向に吸気ポート4が形成され、吸気ポート4は吸気マニホールドを介してスロットルバルブ5と接続されている。

【 0 0 2 6 】

図 1、図 2 に示すように、シリンダヘッドには略水平方向に排気ポート 6 が形成され、排気ポート 6 には排気マニホールドを介して排気通路 7 が接続されている。排気通路 7 の上流側には上流触媒 8 が配され、排気通路 7 の下流側には NOx トラップ触媒 9 が配置されている。

【 0 0 2 7 】

NOx トラップ触媒 9 はメタル担体に、Pt、Pd、Rh 等の貴金属、アルミナ等の耐火性無機酸化物、及びアルカリ金属、アルカリ土類金属などの NOx トラップ剤を含む触媒層が担持されている。NOx トラップ剤として好ましくはアルカリ金属である K が使用される。

10

【 0 0 2 8 】

NOx トラップ触媒 9 では、排気空燃比がリーン空燃比の時に排ガス中の NOx を硝酸塩 X - NO₃ として吸蔵し、還元成分が多量に存在する排気空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比の時に吸蔵している NOx を放出して N₂ に還元する作用を奏する。

【 0 0 2 9 】

NOx トラップ触媒 9 の下流には三元触媒 10 が配置されている。三元触媒 10 は Pt、Pd、Rh 等の貴金属と、NOx トラップ剤である K の捕捉剤としてのゼオライトを含み、排気空燃比が理論空燃比近傍の時に排ガス中の CO や HC、NOx 等の浄化作用を奏する。

【 0 0 3 0 】

また、三元触媒 10 はセラミック担体やメタル担体を使用可能であり、貴金属として Pd 層のみにゼオライトを添加することが可能である。

20

【 0 0 3 1 】

図 3 ~ 図 6 に基づいて NOx トラップ触媒 9 を具体的に説明する。

【 0 0 3 2 】

図 3、図 4 に示すように、NOx トラップ触媒 9 の担体は、例えば、SUS 製の平板 11 と波板 12 が積層された板材が巻回されて多数のセル 13 が構成されている。このため、一つのセル 13 の中の角部が鋭角とされている。セル 13 の内部には触媒層 14 が形成され、セル 13 の中の角部が鋭角とされているため、角部の触媒層 14 の厚さが厚くなっている（図 4 中矢印部参照）。

30

【 0 0 3 3 】

触媒層 14 には空孔が形成され、空孔は、空孔形成促進剤として粒径が 0.1 μm ~ 3.0 μm の MgO が添加されて焼成されることにより形成されている。これにより、触媒層 14 には、例えば、1 μm ~ 10 μm 程度の空孔が増加した状態になる。空孔が増加することにより、一つのセル 13 の中の鋭角となった角部に触媒層 14 が厚く存在しても、排ガスの拡散を促進することができ、セル 13 の角部における NOx の浄化性能を高く維持することができる。

【 0 0 3 4 】

図 5 に基づいて触媒層 14 を形成するためのスラリーをコーティングした状態を説明する。

40

【 0 0 3 5 】

図に示すように、セル 13 にコーティングされたスラリー層（コーティング層）15 は、アルミナ等の耐火性無機酸化物と、Pt、Pd、Rh 等の貴金属、及びアルカリ金属、アルカリ土類金属などの NOx トラップ剤とから構成されている。

【 0 0 3 6 】

貴金属の量は、0.1 g/L ~ 15 g/L が好ましく、更には 0.5 g/L ~ 5 g/L がより好ましい。耐火性無機酸化物の量は、10 g/L ~ 400 g/L が好ましく、更には、50 g/L ~ 300 g/L がより好ましい。NOx トラップ剤の量は、5 g/L ~ 50 g/L が好ましく、例えば、25 g/L 添加されている。

【 0 0 3 7 】

50

NOxトラップ剤としてKを好適に用いることができる。それにより、特に、高温領域での性能を高くすることができる。また、コージライト等のセラミックス材料の担体では高温時にKが移動してコージライトと結合し、担体の強度が低下するが、ここではSUS製のメタル担体を用いているため、Kと結合することがなく、高温時の強度を維持することができる。

【0038】

また、コーティング層15には、Kを安定させるためのゼオライトが5g/L～50g/L、例えば、10g/L添加されている。また、コーティング層15には、Ptの活性を高めるCeO₂が10g/L～100g/L、例えば、20g/L添加されている。更に、コーティング層15には、S被毒を抑制するTiO₂が1～50g/L、例えば、10g/L添加されている。

10

【0039】

そして、コーティング層15には、空孔形成促進剤として、粒径が0.1μm～3.0μmのMgOが0.5g/L～10g/L、例えば、3g/L添加されている。粒径が0.1μm～3.0μmのMgOが添加されて焼成されることにより、図6に示すように、MgOの体積が減少し、例えば、1μm～10μm程度の微小空孔16が増加する。

【0040】

コーティング層15をメタル担体のセル13に塗布して焼成(400～500)することで、Pt、Pd、Rh等の貴金属及びKが担持された触媒層14となり、更に、ゼオライト、CeO₂及びTiO₂が担持された触媒層14となる。そして、粒径が0.1μm～3.0μmのMgOが収縮して、1μm～10μm程度の微小空孔16が存在する触媒層14となる。

20

【0041】

触媒層14に微小空孔16が備えられたNOxトラップ触媒9では、微小空孔16に排ガスが流通して排ガスの拡散を促進することができる。メタル担体では、セル13の構造として鋭角の角部を有しているため、コーティング層15の厚さが不均一になることが考えられるが、微小空孔16が存在する触媒層14を備えたことで、触媒層14の厚さに分布が生じて排ガスの拡散を促進することができる。

【0042】

このため、触媒層14の全ての領域でNOxの浄化作用を効果的に奏することができ、NOx浄化性能を大幅に向上させることができる。

30

【0043】

触媒の調製方法としては、例えば以下の通りである。

【0044】

水溶性貴金属塩、耐火性無機酸化物、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属の水溶性塩、MgO、ゼオライト、CeO₂及びTiO₂を水に溶解/分散させ、この溶液/分散液を湿式粉碎し、スラリーを調製する。メタル担体を上記スラリーに浸し、余剰のスラリーを除いた後、乾燥、焼成して触媒を得る。乾燥時の温度は100～250、焼成時の温度は350～650を用いることができる。

【0045】

図7～図24に基づいて上述したNOxトラップ触媒9の評価状況を説明する。

40

【0046】

図7には空孔の容積(縦軸)と空孔の直径(横軸:指数)との関係、図8にはNOx浄化率と触媒温度との関係を示してある。

【0047】

図7に示すように、粒径が0.1μm～3.0μmのMgOを添加したコーティング層15を焼成することで微小空孔16を形成した場合、MgOを添加しない場合に比べて、1μm～10μm程度の微小空孔16の割合が増加し、微小空孔16の容積が増大していることが判る。

【0048】

50

また、図 8 に示すように、微小空孔 16 の容積が増大した場合、300 ~ 500 の範囲で NOx 浄化率が高くなっていることが判る。特に、MgO が添加されていると、450 ~ 500 の高温領域で、NOx 浄化率が向上していることが判る。

【0049】

従って、MgO を添加して空孔を形成することで、NOx 浄化率を向上させることができることが判る。

【0050】

図 9 には NOx 浄化率（縦軸）と MgO の粒径（横軸：指数）との関係、図 10 には HC 浄化率（縦軸）と MgO の粒径（横軸：指数）との関係を示してある。MgO を 3 g / L 添加した場合を実線で示し、6 g / L を上限として MgO を増量した場合を点線で示してある。

10

【0051】

図 9 に示すように、粒径が 0.1 μm ~ 3.0 μm の MgO を添加した領域で NOx 浄化率（%）が高い値を示していることが判る。MgO を増量した場合も粒径が 0.1 μm ~ 3.0 μm の MgO を添加した領域で NOx 浄化率（%）が高い値を示している。

【0052】

図 10 に示すように、MgO を 6 g / L に増量した場合は、MgO を 3 g / L に比べて、HC 浄化率（%）が低下してしまう。

【0053】

従って、粒径が 0.1 μm ~ 3.0 μm の MgO を添加して微小空孔を形成することで、性能が高い NOx トラップ触媒 9 にすることができることが判る。ただし、その MgO の添加量は 6 g / L 未満にすることが好ましい。

20

【0054】

NOx トラップ触媒は K を多く担持するほど、NOx 浄化性能は向上するが、HC、CO の酸化性能が低下するという問題があり、NOx 浄化性能と HC 浄化性能のトレードオフを向上することが重要である。このため、NOx トラップ触媒に添加する MgO の種類と添加量の影響を調査した。

【0055】

図 11 ~ 図 13 には NOx 浄化率（%）と触媒入口温度との関係、図 14 ~ 図 16 には HC 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を示してある。なお、図 11 ~ 図 16 の右枠には、300 ~ 500 の平均浄化率（%）を示した。

30

【0056】

図 11 ~ 図 16 において、印は NOx トラップ剤としての K が 25 g / L で、粒径が 5.2 μm の MgO（図中、a）を 3 g / L 添加したものである。印は K が 25 g / L で、粒径が 0.2 μm の MgO（図中、b）を 3 g / L 添加したものである。印は K が 16 g / L で、粒径が 5.2 μm の MgO（図中、a）を 3 g / L 添加したものである。

印は K が 25 g / L で、粒径が 0.2 μm の MgO（図中、b）を 6 g / L 添加したものである。

【0057】

まず、図 11 及び図 14 に基づいて印と印を比較すると、印の NOx 浄化率（%）、HC 浄化率（%）がともに高いことがわかる。これは、前述したように、NOx トラップ触媒に添加する MgO の粒径を制御する（たとえば、0.2 μm の MgO を用いる）ことで NOx、HC 浄化率（%）を向上できる効果である。

40

【0058】

次に、図 12 及び図 15 に基づいて印と印を比較すると、印の NOx 浄化率（%）は印のそれに比べてはるかに高く、かつ HC 浄化率（%）が同レベルである。印の NOx トラップ触媒は、K が 16 g / L で適切な粒径でない MgO を添加している触媒であり、K 担持量の少ない一般的な NOx トラップ触媒とみなすことができる。

【0059】

従って、NOx トラップ触媒に添加する MgO の粒径を制御することで、K が 25 g /

50

Lでありながら、Kが16 g/LなみのHC浄化率(%)を獲得できる。

【0060】

最後に、図13及び図16に基づいて印と印を比較すると、NOx浄化率(%)は同レベルであるが、印のHC浄化率(%)が大幅に低いことがわかる。これは、前述したように、NOxトラップ触媒に添加するMgOの量には適度にすべきで、6 g/L以上にすることは好ましくない。

【0061】

従って、MgOを2 g/L~5 g/L添加することで、性能が高いNOxトラップ触媒9にすることができることが判る。

【0062】

図17にはK量の変化を表すグラフを示してある。図17はコージライト担体とメタル担体の特性の比較であり、初期のK量を100とした場合、850で64時間経過した後のコージライト担体とメタル担体の状況を比較したものである。

【0063】

図に示すように、コージライト担体の場合、飛散量(網線状で示してある)とコージライトへの移動量(斜線で示してある)で初期の量の80%以上が失われ、残存量(白抜きで示してある)は20%以下であることが判る。メタル担体の場合、高温時であってもKの移動がないので、飛散量(網線状で示してある)だけが50%強で、50%近くKが残存(白抜きで示してある)している。

【0064】

従って、SUS製のメタル担体を用いることにより、高温時にKが移動して結合することがなく、NOxトラップ剤としてのKを多く残存させることができることが判る。

【0065】

図18にはNOx浄化率(%)と触媒入口温度との関係を示してある。図18はメタル担体においてゼオライトを添加した場合の温度特性を示したものである(印)。比較のためコージライト担体の場合を印で示してある。

【0066】

図18に示すように、メタル担体においてゼオライトを添加した場合、入口温度が400以上になってもNOx浄化率は増加し、500でも高いNOx浄化率を保っていることが判る。コージライト担体の場合、Kが飛散したりコージライト担体に移動して結合したりして触媒層に残存しているKが少ないために、400を超える温度でNOx浄化率が急激に低下している。

【0067】

従って、Kを安定させるゼオライトが添加されることで、触媒層でKを安定させることができ、NOx浄化率を向上させることができることが判る。

【0068】

図19にはNOx浄化率(%)とリッチ時間との関係、図20にはNOx浄化率(%)と触媒入口温度との関係を示してある。

【0069】

Ptは高温雰囲気下で凝集(シンタリング)しやすい特性を有する。Ptのシンタリングはサポート材の影響が大きく、特に、CeO₂を添加するとシンタリングの抑制効果が高いことが知られている。しかし、酸素ストレージキャパシティ(以下、OSC)の大きなCeO₂材料を添加することは、リッチパージ中の還元剤消費を促進するため、ネガティブな影響が懸念される。

【0070】

図19に示すように、リッチ時間が十分長ければOSCの影響はないが、リッチ時間が短いと、OSCの小さいCeO₂を添加した触媒に比べてOSCの大きいCeO₂を添加した触媒のNOx浄化率(%)が低いことがわかる。

【0071】

そこで、様々な物性値を有するCeO₂添加の効果を調査した結果、図20に示すよう

10

20

30

40

50

に、1次粒子の直径がシングルナノサイズで、OSCが小さいという特徴を有するCeO₂（図中ナノCeO₂）をNOxトラップウォッシュコートに添加することで、NOx浄化率（%）が大幅に向上することを見出した。

【0072】

従って、OSCが小さい特性を有する微小粒径のCeO₂を担持することによりPtの活性を高めることができることが判る。

【0073】

図21にはNOxトラップ触媒がS被毒しやすい低車速の市街地運転を継続した距離に対するNOx排出量（mg/km）の推移を示してある。図22には図21の破線で示した距離におけるNOxトラップ触媒のNOx浄化率を示してある。また、図23にはSパー
10

【0074】

図21では、Sが蓄積しやすい低車速の市街地走行を継続しても、TiO₂を添加したNOxトラップ触媒の耐久走行距離増大にともなうNOx排出量の増加は、TiO₂添加なしのそれに比べて、大幅に抑制できることが示されている。図22では、市街地走行を
図21の破線で示した距離運転後にNOx浄化率を計測したもので、TiO₂を添加したNOxトラップ触媒のNOx浄化率（%）が大幅に優れることがわかる。

【0075】

TiO₂を添加したNOxトラップ触媒のNOx浄化性能が大幅に優れる要因は、図2
20

【0076】

このため、TiO₂が担持されている場合、より低温側からSパーズが実施可能であることが判る。

【0077】

より低温側からSパーズを実施することができることにより、NOxトラップ触媒の温
30

【0078】

従って、TiO₂を担持することによりS被毒を抑制することができ、NOxの浄化性能を維持することができることが判る。なお、一般的に、TiO₂は耐熱性が不十分で、
40

【0079】

さらに、図21、図22で示したTiO₂を添加したNOxトラップ触媒には、触媒層に微小空孔を形成しガス拡散性を向上することができる粒径が0.2μmのMgOを添加
40

【0080】

図24にはNOxトラップ触媒9の浄化性能を示してある。図24は空燃比の状況に対するエンジンの出口のNOxとTHCの排出濃度の状況（点線）と、NOxトラップ触媒9の出口のNOxとTHCの排出濃度の状況（実線）を示したものである。

【0081】

主にリーン状態の空燃比で運転された場合、触媒出口のTHCの浄化は比較的容易であるが、NOxを高い浄化率で除去することは困難とされていた。メタル担体を用い、微小空孔を触媒層に形成することで、NOx浄化率（%）を向上させたNOxトラップ触媒9
50

の出口側では、 NO_x と THC はほとんど排出されていないことが判る。つまり、 NO_x 浄化率が、例えば、99.5%以上確保されていることが判る。

【0082】

尚、本発明の排気浄化方法として、筒内噴射型ガソリンエンジンの排気通路に NO_x トラップ触媒を備えた例を挙げて説明したが、ディーゼルエンジンの排気通路に適用してディーゼルエンジンの排気浄化に用いることも可能である。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明は、内燃機関から排出される排気中の NO_x を浄化する排気浄化方法の産業分野で利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】本発明の一実施形態例に係る排気浄化方法を実施する NO_x トラップ触媒を備えた内燃機関の概略構成図である。

【図2】排気経路の概念図である。

【図3】メタル担体の説明図である。

【図4】メタル担体のセルの断面図である。

【図5】本発明の一実施形態例に係る排気浄化方法を実施する NO_x トラップ触媒の触媒層の模式説明図である。

【図6】空孔の形成概念図である。

【図7】空孔の容積（縦軸）と空孔の直径（横軸：指数）との関係を表すグラフである。

【図8】 NO_x 浄化率と触媒温度との関係を表すグラフである。

【図9】 NO_x 浄化率（縦軸）とマグネシア（ MgO ）の粒径（横軸：指数）との関係を表すグラフである。

【図10】 HC 浄化率（縦軸）とマグネシア（ MgO ）の粒径（横軸：指数）との関係を表すグラフである。

【図11】 NO_x 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図12】 NO_x 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図13】 NO_x 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図14】 HC 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図15】 HC 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図16】 HC 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図17】カリウム（ K ）量の変化を表すグラフである。

【図18】 NO_x 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図19】 NO_x 浄化率（%）とリッチ時間との関係を表すグラフである。

【図20】 NO_x 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図21】低車速の市街地走行を継続した距離と NO_x 浄化性能の推移を表すグラフである。

【図22】 NO_x 浄化率（%）と触媒入口温度との関係を表すグラフである。

【図23】硫黄（ S ）パージ特性のタイムチャートである。

【図24】 NO_x トラップ触媒の浄化性能を表すタイムチャートである。

【符号の説明】

【0085】

- 1 内燃機関（エンジン）
- 2 点火プラグ
- 3 燃料噴射弁
- 4 吸気ポート
- 5 スロットルバルブ
- 6 排気ポート
- 7 排気通路

10

20

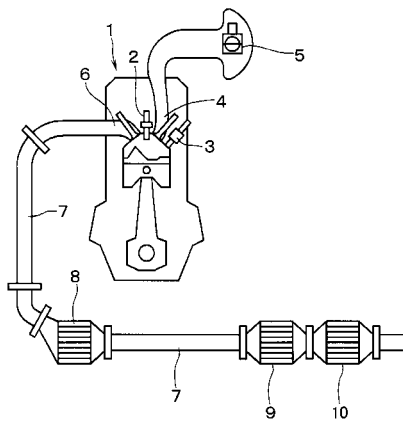
30

40

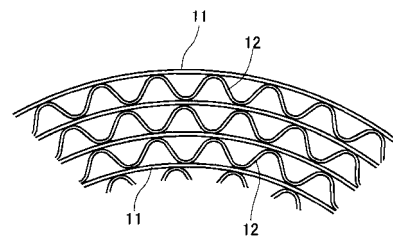
50

- 8 上流触媒
- 9 NOxトラップ触媒
- 10 三元触媒
- 11 平板
- 12 波板
- 13 セル
- 14 触媒層
- 15 コーティング層
- 16 微小空孔

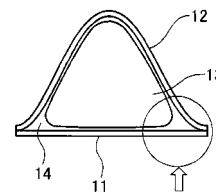
【図1】



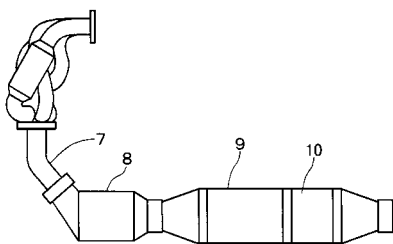
【図3】



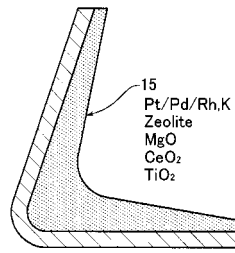
【図4】



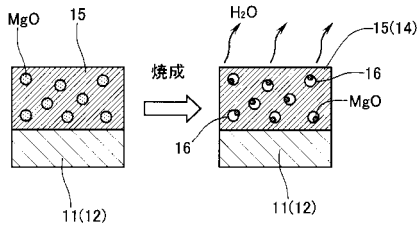
【図2】



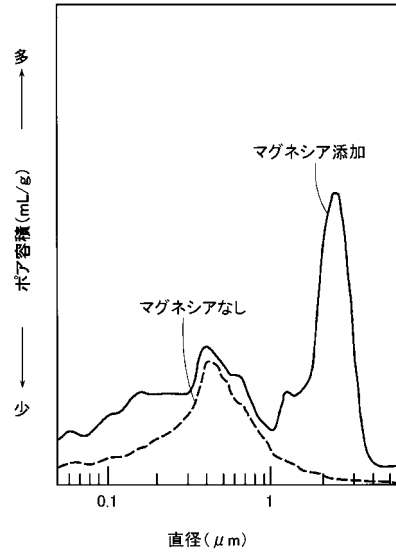
【図5】



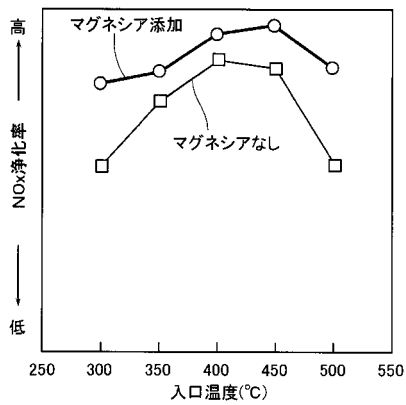
【図6】



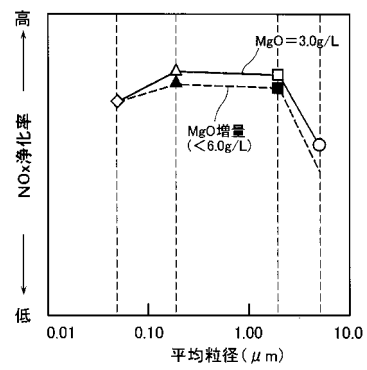
【図7】



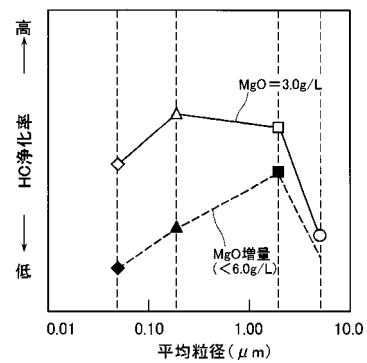
【図8】



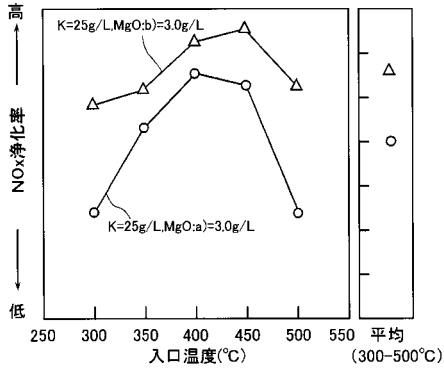
【図9】



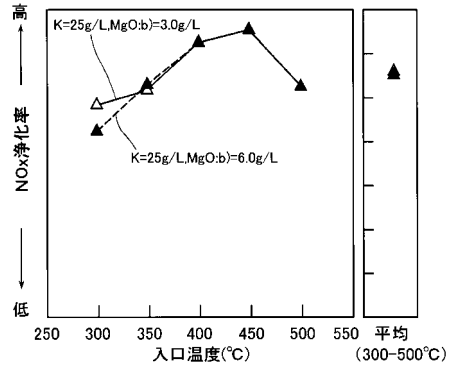
【図10】



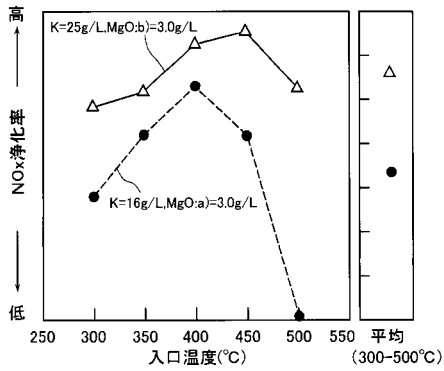
【図11】



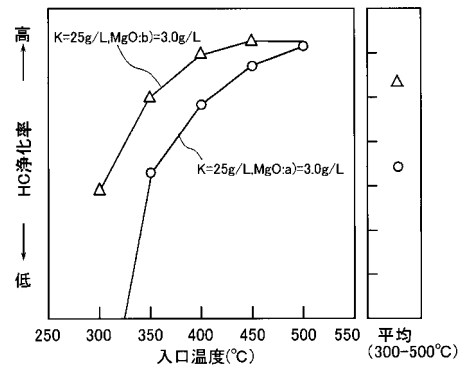
【図13】



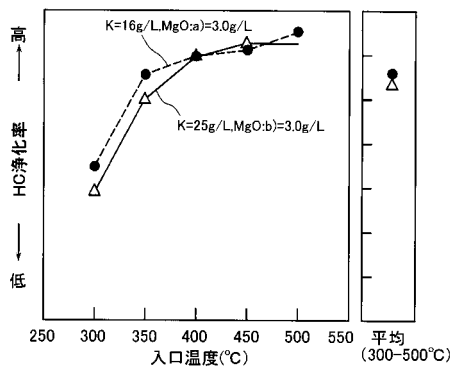
【図12】



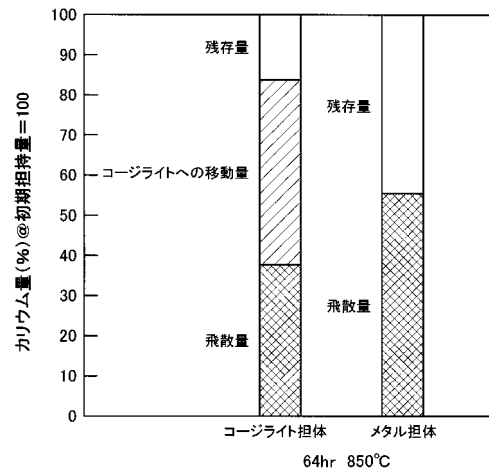
【図14】



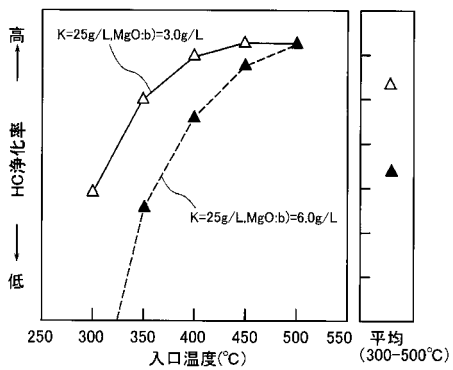
【図15】



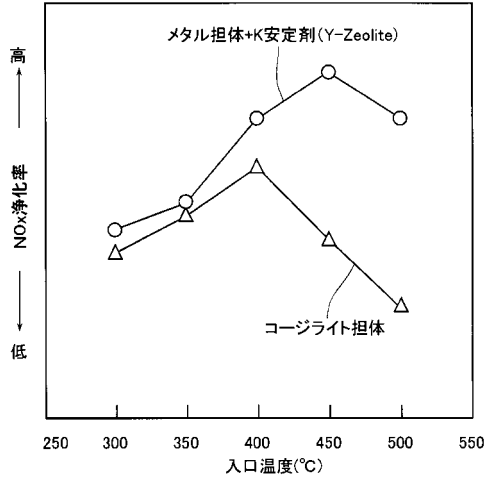
【図17】



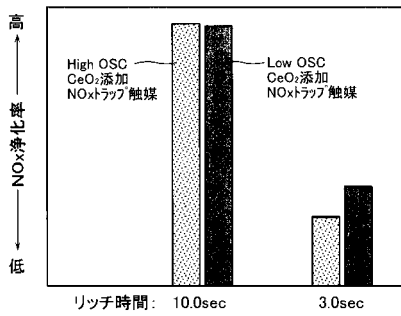
【図16】



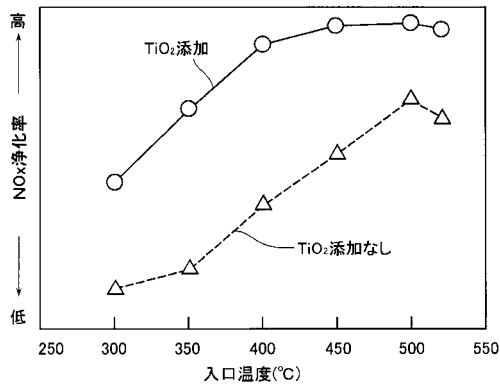
【図18】



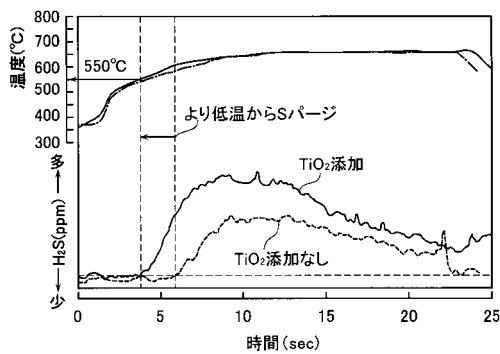
【図19】



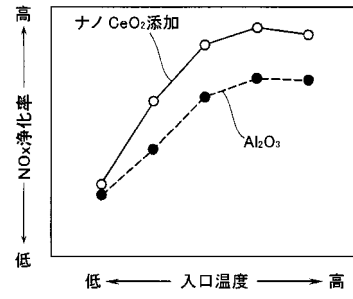
【図22】



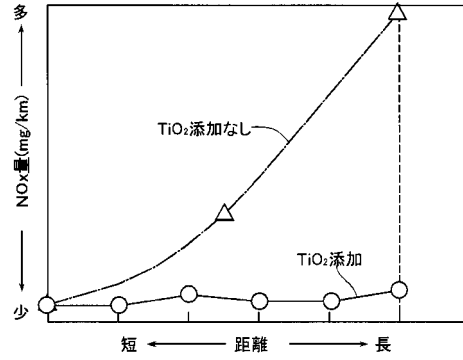
【図23】



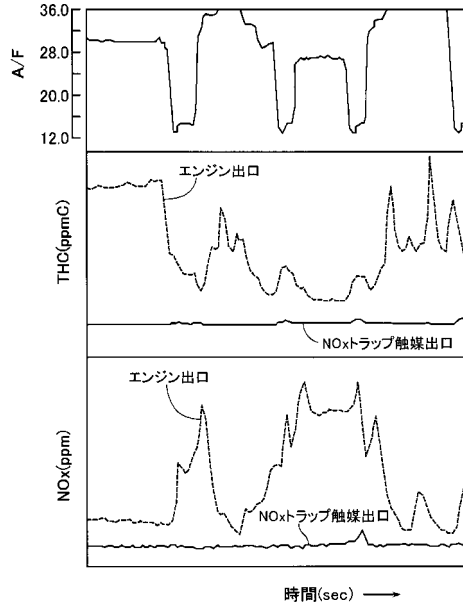
【図20】



【図21】



【図24】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
F 0 1 N	3/08	(2006.01)	F 0 1 N	3/24	U
			F 0 1 N	3/28	3 0 1 C
			F 0 1 N	3/28	3 0 1 G
			F 0 1 N	3/08	A

(74)代理人 100128532

弁理士 村中 克年

(72)発明者 岩知道 均一

東京都港区芝五丁目3番8号 三菱自動車工業株式会社内

(72)発明者 田辺 健

東京都港区芝五丁目3番8号 三菱自動車工業株式会社内

(72)発明者 小野寺 孝之

東京都港区芝五丁目3番8号 三菱自動車工業株式会社内

(72)発明者 井手 正徳

東京都港区芝五丁目3番8号 三菱自動車工業株式会社内

(72)発明者 大原 弘明

東京都港区芝五丁目3番8号 三菱自動車工業株式会社内

(72)発明者 小野 真理子

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 奥村 顕久

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 堀 正雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

審査官 岡谷 祐哉

(56)参考文献 特開2003-326170(JP,A)

特開2005-296758(JP,A)

特開2003-200063(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 3 6

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4