

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7619155号
(P7619155)

(45)発行日 令和7年1月22日(2025.1.22)

(24)登録日 令和7年1月14日(2025.1.14)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J	27/185 (2006.01)	B 0 1 J	27/185	A Z A B
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 2
F 0 1 N	3/10 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 4 5
F 0 1 N	3/28 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 8 0
		B 0 1 D	53/94	2 0 0

請求項の数 3 (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-81571(P2021-81571)
 (22)出願日 令和3年5月13日(2021.5.13)
 (65)公開番号 特開2022-175291(P2022-175291
 A)
 (43)公開日 令和4年11月25日(2022.11.25)
 審査請求日 令和6年3月21日(2024.3.21)

(73)特許権者 000003137
 マツダ株式会社
 広島県安芸郡府中町新地3番1号
 (74)代理人 110001427
 弁理士法人前田特許事務所
 (72)発明者 川端 久也
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツ
 ダ株式会社内
 (72)発明者 定井 麻子
 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツ
 ダ株式会社内
 審査官 関口 貴夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

エンジンの排気通路に配設され、該エンジンのP及びC aを含有する排気ガスを浄化する排気ガス浄化用触媒であって、

担体と該担体上に形成され上記排気ガスを浄化するための触媒層を備え、

上記触媒層がB a₃ P₄ O₁₃を分散して含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒

【請求項2】

請求項1において、

上記触媒層は、活性アルミナに貴金属を担持させた貴金属担持アルミナ及びC e含有酸素吸蔵放出材を含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】

請求項2において、

上記触媒層は内側触媒層と外側触媒層を備え、

上記内側触媒層は、上記活性アルミナに上記貴金属としてP dを担持させたP d担持アルミナと、上記C e含有酸素吸蔵放出材に上記貴金属としてP dを担持させたP d担持酸素吸蔵放出材とを含有し、

上記外側触媒層は、上記活性アルミナに上記貴金属としてR hを担持させたR h担持アルミナと、上記C e含有酸素吸蔵放出材に上記貴金属としてR hを担持させたR h担持酸素吸蔵放出材とを含有し、

上記 Ba_3PO_3 が上記外側触媒層に含まれていることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はエンジンの排気ガス浄化用触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車エンジンの排気通路には、排気ガス中のHC（炭化水素）、CO、NO_x（窒素酸化物）など有害成分を浄化するための触媒が配置される。ところで、エンジンの作動には、酸化防止剤等を添加したエンジンオイルが必要となる。このエンジンオイルにはP、Ca等の触媒毒となる物質が含まれており、それが排気ガスに混じる。従って、触媒は、その使用が長くなると、それら物質による被毒によって性能が低下してくる。

10

【0003】

特許文献1には、CeZrNd複合酸化物にRhを担持させてなる触媒のP被毒抑制のために、このCeZrNd複合酸化物にBaを担持することが記載されている。Baが排気ガス中のPとリン酸バリウムを形成することを利用して、触媒のP被毒を抑えるというものである。

【0004】

特許文献2には、セリアとアルミナを含有する触媒層の表面をリン酸バリウムによって被覆することが記載されている。リン酸バリウムがリン酸基を有することによって排気ガス中のP成分を引きつけないから、リン成分はリン酸バリウムに遮られて三元触媒を素通りし、従って、触媒層のセリア及びアルミナのP被毒が抑制されるというものである。

20

【0005】

特許文献3には、Ce、Al等の酸化物を含有する触媒層を、不飽和リン酸塩を含有する表層で覆うことが記載されている。不飽和リン酸塩が排気ガス中のPと化合して飽和リン酸化合物となるため、触媒層のCe、Al等の酸化物のP被毒が抑制されるというものである。不飽和リン酸塩としては、Ca、Al、Znから選ばれる少なくとも一種を含むリン酸水素化合物、並びにLaを含むリン酸化合物が例示されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2003-170047号公報

【文献】特許4161722号公報

【文献】特開2015-66529号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

触媒の被毒物質としては、従来から種々の対策が取られている上記Pの他にCaがあるが、Ca被毒対策についての報告は少ない。排気ガス中のCaはPと反応してリン酸カルシウム（ $-Ca_3(PO_4)_2$ ）を形成する。このリン酸カルシウムはガラス質であり、触媒層を覆うことによって触媒層内部への排気ガスの拡散を阻害する。そのために、触媒の排気ガス浄化性能が低下する。

40

【0008】

本発明の課題は、排気ガス浄化用触媒のP被毒及びCa被毒に対策することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するために、排気ガス中のCaをトラップしてリン酸カルシウムを形成させる化合物を触媒層に分散させるようにした。

【0010】

50

ここに開示する排気ガス浄化用触媒は、エンジンの排気通路に配設され、該エンジンの P 及び Ca を含有する排気ガスを浄化するものであり、担体と該担体上に形成され上記排気ガスを浄化するための触媒層を備え、該触媒層が $Ba_3P_4O_{13}$ を分散して含有することを特徴とする。

【0011】

これによれば、排気ガス中の P 及び Ca が触媒層の $Ba_3P_4O_{13}$ 上に $-Ca_3(PO_4)_2$ を形成してトラップされる。本発明者は、 $-Ca_3(PO_4)_2$ 及び $Ba_3P_4O_{13}$ 各々の電子線回折像を重ね合わせて両者に結晶学的な相の一致が見られることを確認している。この両者の結晶学的な関連により、 $-Ca_3(PO_4)_2$ が $Ba_3P_4O_{13}$ 上に連続して形成され易いということである。従って、触媒層の触媒成分が P 被毒及び Ca 被毒

10

【0012】

一実施形態では、上記触媒層は、活性アルミナに貴金属を担持させた貴金属担持アルミナ及び Ce 含有酸素吸蔵放出材を含有する。上述の如く、排気ガス中の P は $-Ca_3(PO_4)_2$ を形成して $Ba_3P_4O_{13}$ にトラップされる。従って、排気ガス中の P が $AlPO_4$ を形成して活性アルミナの表面積を低下させることや、P が $CePO_4$ を形成して Ce 含有酸素吸蔵放出材の Ce^{3+} Ce^{4+} の価数変化を阻害して酸素吸蔵放出性を低下させる

20

【0013】

一実施形態では、上記触媒層は内側触媒層と外側触媒層を備え、
上記内側触媒層は、上記活性アルミナに上記貴金属として Pd を担持させた Pd 担持アルミナと、上記 Ce 含有酸素吸蔵放出材に上記貴金属として Pd を担持させた Pd 担持酸素吸蔵放出材とを含有する Pd 触媒層であり、
上記外側触媒層は、上記活性アルミナに上記貴金属として Rh を担持させた Rh 担持アルミナと、上記 Ce 含有酸素吸蔵放出材に上記貴金属として Rh を担持させた Rh 担持酸素吸蔵放出材とを含有する Rh 触媒層であり、

上記 $Ba_3P_4O_{13}$ が上記外側触媒層に含まれていることを特徴とする。

30

【0014】

これによれば、排気ガス中の NO_x の分解が主として外側の Rh 触媒層で行なわれ、排気ガス中の HC の酸化分解及び CO の酸化が主として内側の Pd 触媒層で行なわれる。Pd 触媒層を内側にし Rh 触媒層を外側にしたから、Rh 触媒層の障壁効果によって Pd の熱劣化、Pb 被毒や S 被毒を避けることができる。そうして、被毒の面で内側触媒層よりも厳しい環境になる外側の Rh 触媒層に $Ba_3P_4O_{13}$ を配置したから、この Rh 触媒層の P 及び Ca による被毒が効果的に抑制され、よって、長期間にわたって触媒性能を維持することができる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、排気ガスを浄化する触媒層が $Ba_3P_4O_{13}$ を分散して含有するから、排気ガス中の P 及び Ca が $Ba_3P_4O_{13}$ 上に $-Ca_3(PO_4)_2$ を形成してトラップされ、P 及び Ca による触媒の被毒劣化が効果的に抑えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】八ニカム担体の斜視図及び部分断面図。

【図2】触媒層の模式的断面図。

【図3】実施例及び比較例の HC 及び NO_x の浄化に関するライトオフ温度 T50 を示すグラフ図。

【図4】実施例触媒の HAADF-STEM 像及び同一視野の Ba と Ca の STEM-EDS マッピング

50

グ図。

【図5】 $Ba_3P_4O_{13}$ 及び $-Ca_3(PO_4)_2$ 各々のED像と両ED像の重ね合わせを示す図。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0018】

(排気ガス浄化触媒の構成)

図1に示す本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒1は、自動車のエンジンの排気通路に配設され、エンジンの排気ガス中のHC、CO及びNO_xを浄化する。排気ガス浄化用触媒1は、コーゼライト製のハニカム担体2のセル壁(排気ガス通路壁)に触媒層3が形成されてなる。図1では、ハニカム担体のセル断面形状を矩形状に示しているが、これに限られず、例えば六角形状の六角セルハニカム構造であってもよい。

【0019】

図2に示すように、触媒層3は内側触媒層3aと外側触媒層3bの2層構造である。内側触媒層3aは、ハニカム担体2のセル壁上に形成され、触媒金属としてPdを用いた触媒層(以下、「Pd触媒層」ともいう。)である。外側触媒層3bは、内側触媒層3aの上(排気ガス通路側)に形成され、触媒金属としてRhを用いた触媒層(以下、「Rh触媒層」ともいう。)である。

【0020】

内側触媒層3aのPdは活性アルミナ及びCe含有酸素吸蔵放出材に担持されている。内側触媒層3aは、さらに、助触媒として、触媒金属を担持しない活性アルミナを含有する。

【0021】

外側触媒層3bのRhは活性アルミナ及びCe含有酸素吸蔵放出材に担持されている。外側触媒層3bは、さらに、助触媒として、触媒金属を担持しない酸素吸蔵放出材を含有し、触媒被毒防止剤として、 $Ba_3P_4O_{13}$ を分散して含有する。

【0022】

Ce含有酸素吸蔵放出材としては、例えば、CeとZrとの複合酸化物、CeとZrと希土類元素(Nd、La、Y、Pr等)との複合酸化物、或いはセリアを採用することができる。そのような複合酸化物は共沈法等によって調製することができる。

【0023】

触媒被毒防止剤としての $Ba_3P_4O_{13}$ は次のようにして調製することができる。炭酸バリウム $BaCO_3$ とリン酸二アンモニウム $(NH_4)_2HPO_4$ 水溶液をBa:Pのモル比が1:1となるように混合する。この混合物を大気雰囲気において120℃で乾燥させた後、COを0.6vol%含有するN₂ガス中にて800℃の温度で2時間焼成する。得られた焼成物を粉碎して微粒化する。

<実施例>

外側触媒層(Rh触媒層)と内側触媒層(Pd触媒層)の成分構成は次のとおりである。

【0024】

[外側触媒層(Rh触媒層)]

触媒粉末(1); Rh担持ZrCeNd複合酸化物(72.9g/L(Rh; 0.32g/L))

触媒粉末(2); Rh担持活性アルミナ(29.5g/L(Rh; 0.1g/L))

助触媒(3); 活性アルミナ(12.7g/L)

触媒被毒防止剤; $Ba_3P_4O_{13}$ (Ba担持量30g/L相当量)

バインダ; ジルコニアバインダ(12.8g/L)

Rh担持ZrCeNd複合酸化物は、ZrCeNd複合酸化物にRhを蒸発乾固法によ

10

20

30

40

50

って担持させた触媒粉末である。そのZrCeNd複合酸化物の組成は、 $ZrO_2 : CeO_2 : Nd_2O_3 = 80 : 10 : 10$ (質量比)である。Rh担持活性アルミナは、活性アルミナにRhを蒸発乾固法によって担持させた触媒粉末である。活性アルミナはLa安定化アルミナである。この点は助触媒(3)及び後述する他の活性アルミナも同じである。「g/L」は担体1L当たりの担持量のことである。この点は次に説明する内側触媒層も同じである。

【0025】

[内側触媒層(Pd触媒層)]

触媒粉末(4); Pd担持ZrCeNd複合酸化物(35g/L (Pd; 0.69g/L)

)

触媒粉末(5); Pd担持活性アルミナ(45.1g/L (Pd; 1.39g/L))

助触媒(6); ZrCeNd複合酸化物(5.72g/L)、セリア(5.72g/L)

バインダ; ジルコニアバインダ(7.69g/L)

Pd担持ZrCeNd複合酸化物は、ZrCeNd複合酸化物にPdを蒸発乾固法によって担持させた触媒粉末である。ZrCeNd複合酸化物の組成は、 $ZrO_2 : CeO_2 : Nd_2O_3 = 67 : 23 : 10$ (質量比)である。Pd担持活性アルミナは活性アルミナにPdを担持させた触媒粉末である。

【0026】

- 触媒の調製法 -

触媒粉末(4)、(5)、助触媒(6)及びバインダを混合してスラリー化し、ハニカム担体にコーティングする。そして、空気中で450において2時間の焼成を行なうことにより、内側触媒層(Pd触媒層)を形成する。次に触媒粉末(1)、(2)、助触媒(3)、触媒被毒防止剤 $Ba_3P_4O_{13}$ 及びバインダを混合してスラリー化し、上記内側触媒層の上にコーティングする。そして、空気中で450において2時間の焼成を行なうことにより、外側触媒層(Rh触媒層)を形成する。

<排気ガス浄化性能の評価>

上記成分構成及び調製法によって実施例触媒を調製した。ハニカム担体としては、直径25mm、長さ50mmのものを用いた。

【0027】

浄化性能の評価のために、次の比較例1-3の触媒を調製した。比較例1-3のハニカム担体も実施例触媒と同じ寸法のものである。

【0028】

- 比較例1 -

実施例と同様にして、ハニカム担体に内側触媒層(Pd触媒層)を形成した。次に触媒粉末(1)、(2)、助触媒(3)及びバインダを混合してスラリー化し、上記内側触媒層の上にコーティングした後、空気中で450において2時間の焼成を行なうことにより、外側触媒層(Rh触媒層, 触媒被毒抑制対策なし)を形成した。

【0029】

- 比較例2 -

比較例1と同様にして、内側触媒層(Pd触媒層)及び外側触媒層(Rh触媒層)を形成した。しかる後、触媒被毒防止剤としての水酸化バリウム溶液を当該内外の触媒層にBa担持量が全体で30g/Lとなるように含浸し、空気中で450において2時間の焼成処理を行なった。

【0030】

- 比較例3 -

比較例1と同様にして、内側触媒層(Pd触媒層)を形成した。次に、触媒粉末(1)、(2)、助触媒(3)、触媒被毒防止剤としての $LaPO_4$ (不飽和リン酸塩)36g/L及びバインダを混合してスラリー化し、上記内側触媒層の上にコーティングした。そして、空気中で450において2時間の焼成を行なうことにより、外側触媒層(Rh触媒層)を形成した。

10

20

30

40

50

【0031】

- 評価方法 -

実施例及び比較例 1 - 3 の各触媒に次のベンチエージングを行なった後に模擬排気ガスにて HC 及び NO_x の浄化性能を調べた。

【0032】

(ベンチエージング)

エンジンベンチシステムを用い、アイドル運転 (A/F (空燃比) = 14.7) 1 分間 加速運転 (エンジン回転数 3560 rpm, A/F = 13.5) 1 分間 定常運転 (エンジン回転数 3300 rpm, A/F = 14.7) 2 分間 燃料カット運転 (A/F > 20) アイドル運転に戻るといったエンジン運転モードの繰り返しにより、触媒にエージングを行なった。触媒温度は 930、エージング時間は 100 時間である。このエージングにおいて、エンジンオイルを 30 mL/h の流量にて吸気マニホールドからエンジンに供給した。

10

【0033】

(HC 及び NO_x の浄化率の測定)

ベンチエージング後の実施例及び比較例 1 - 3 の各触媒をガス流通反応装置に取り付け、触媒に流入する模擬排気ガスの温度を常温から漸次上昇させていく一方、触媒を流出するガスの HC 及び NO_x の濃度を検出して HC 及び NO_x の浄化率を求めた。

【0034】

模擬排気ガスについては、A/F = 14.7 のベースガスに 2 種類の変動用ガスをパルス状に追加することにより、A/F に 1 Hz で ±0.9 の変動を与えた。ベースガス組成は、HC = C₃H₆; 1500 ppmC、CO; 0.56%、O₂; 0.6%、H₂; 1800 ppm、CO₂; 13.9%、H₂O; 10.0%、残 N₂ である。このベースガスに変動用ガスとして O₂ を 1.05% 追加して A/F = 15.6 (リーン) とし、変動用ガスとして CO を 2% 及び H₂ を 5400 ppm 追加して A/F = 13.6 (リッチ) とするようにした。A/F の変動パターンは、ベースガスのみ (0.25 秒) リーン (0.25 秒) ベースのみ (0.25 秒) リッチ (0.25 秒) であり、この繰り返しで A/F を変動させた。模擬排気ガスの流量は 26.1 L/分 (空間速度 SV = 約 60, 000 h⁻¹)、模擬排気ガスの昇温速度は 15 /分である。

20

【0035】

(測定結果)

HC 浄化率が 50% に達したときの触媒入口のガス温度 T50 (HC) と、NO_x 浄化率が 50% に達したときの触媒入口のガス温度 T50 (NO_x) を図 3 に示す。同図によれば、触媒層に水酸化バリウムを含浸させた比較例 2 や外側触媒層に LaPO₄ を添加した比較例 3 でも触媒被毒抑制の効果が認められるが、実施例では、比較例 2, 3 よりもさらに顕著な触媒被毒抑制効果が認められる。これは、Ba₃P₄O₁₃ を外側触媒層に分散させたことによる効果である。

30

【0036】

図 4 は、実施例触媒の外側触媒層の HAADF-STEM (高角度円環状暗視野走査透過電子顕微鏡) 像と同一視野で測定した Ba と Ca の STEM-EDS (エネルギー分散形 X 線分光器) によるマッピングデータを示す。マッピングデータの Ba マップ像は Ba₃P₄O₁₃ の Ba によるものであり、Ca マップ像は排気ガス中の Ca 成分と P 成分から生じた -Ca₃(PO₄)₂ の Ca によるものである。マッピングデータによれば、Ca マップ像と Ba マップ像が隣接する関係になっているから、Ba₃P₄O₁₃ 上に -Ca₃(PO₄)₂ が形成されているといえることができる。

40

【0037】

図 5 は Ba₃P₄O₁₃ 及び -Ca₃(PO₄)₂ 各々の ED (電子線回折) 像と両 ED 像の重ね合わせを示す。両 ED 像を重ね合わせると一致することから、排気ガス中の Ca 及び P が Ba₃P₄O₁₃ 上に -Ca₃(PO₄)₂ を形成する要因は、結晶学的な相の一致にあることが示唆される。すなわち、この両者の結晶学的な関連により、-Ca₃(P

50

$\text{O}_4)_2$ が $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 上に連続して形成され易いということである。従って、触媒層の触媒成分がP被毒及びCa被毒することが抑制される。加えて、 $-\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ はガラス質であるものの、その形成は触媒層の $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ 上という局部的であるから、触媒層における排気ガスの拡散が阻害されることも避けられる。

【0038】

なお、上記実施形態の触媒層は二層構造であるが、触媒層は単層であっても、三層以上の積層構造であってもよい。触媒金属は、RhやPdに限らず、Ptなど他の貴金属或いは他の遷移金属であってもよい。

【符号の説明】

【0039】

- 1 排気ガス浄化用触媒
- 2 八二カム担体
- 3 触媒層
- 3 a 内側触媒層
- 3 b 外側触媒層

10

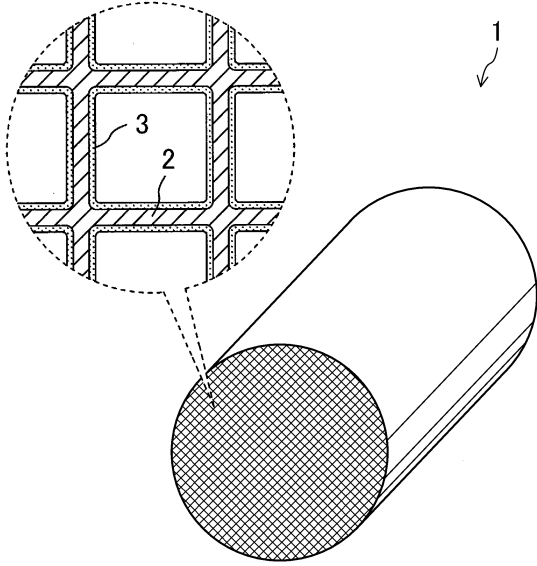
20

30

40

50

【圖面】
【圖 1】

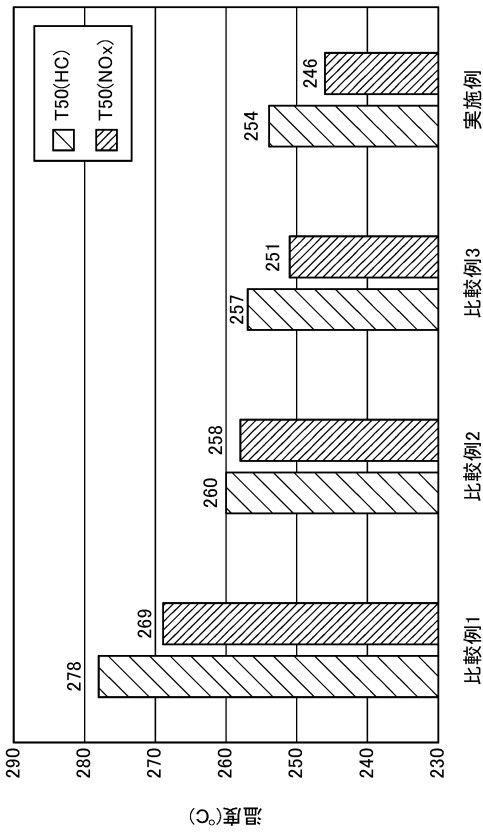


【圖 2】

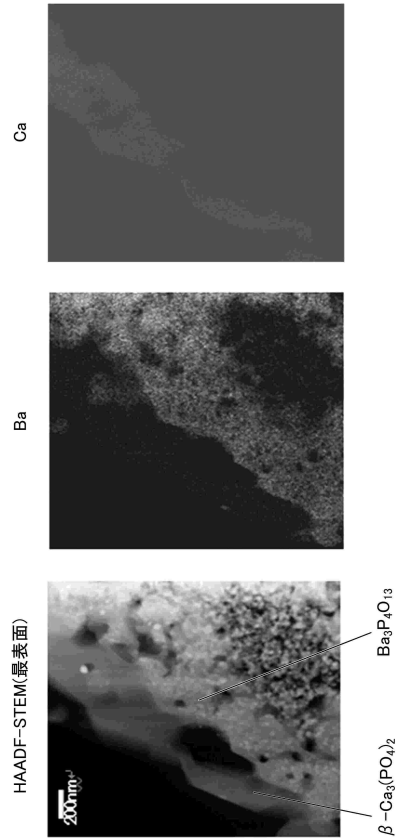


10

【圖 3】



【圖 4】



20

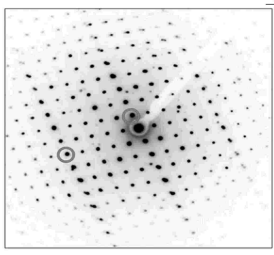
30

40

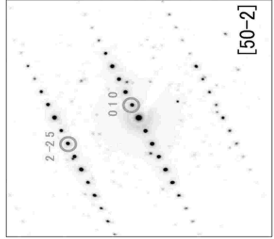
50

【図 5】

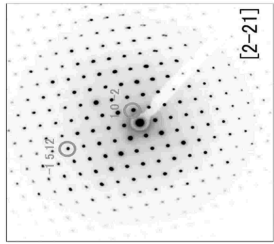
ED像の重ね合わせ



Ba₃P₄O₁₃のED像



β -Ca₃(PO₄)₂のED像



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | | | |
|--|---------|------|---------|
| | F I | | |
| | F 0 1 N | 3/10 | A |
| | F 0 1 N | 3/28 | 3 0 1 P |
- (56)参考文献
- 国際公開第 2 0 1 5 / 0 8 7 8 7 3 (W O , A 1)
特開 2 0 0 4 - 2 3 0 2 2 6 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 0 6 6 5 2 7 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 1 7 0 0 4 7 (J P , A)
米国特許第 0 6 2 6 1 9 8 9 (U S , B 1)
特表 2 0 1 4 - 5 3 0 0 9 5 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- B 0 1 J 2 7 / 0 0 - 2 7 / 3 2
B 0 1 J 3 5 / 0 0 - 3 5 / 8 0
B 0 1 D 5 3 / 0 0 - 5 3 / 9 6
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8