

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3977883号

(P3977883)

(45) 発行日 平成19年9月19日(2007.9.19)

(24) 登録日 平成19年6月29日(2007.6.29)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/54 (2006.01)

B O 1 J 23/54 Z A B A

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 2 H

B O 1 J 23/02 (2006.01)

B O 1 J 23/02 A

B O 1 J 23/58 (2006.01)

B O 1 J 23/58 A

B O 1 J 33/00 (2006.01)

B O 1 J 33/00 B

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-262747
 (22) 出願日 平成8年10月3日(1996.10.3)
 (65) 公開番号 特開平10-109032
 (43) 公開日 平成10年4月28日(1998.4.28)
 審査請求日 平成13年3月30日(2001.3.30)
 審判番号 不服2004-2684(P2004-2684/J1)
 審判請求日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(73) 特許権者 000005108
 株式会社日立製作所
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
 (74) 代理人 100100310
 弁理士 井上 学
 (72) 発明者 土井 良太
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
 株式会社 日立製作所 日立
 研究所内
 (72) 発明者 飯塚 秀宏
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号
 株式会社 日立製作所 日立
 研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排ガス浄化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミナ又はシリカよりなる多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属化合物とチタニアと希土類金属および貴金属を有し、前記多孔質担体100重量部に対して、アルカリ土類金属が3～25重量%、チタニア前駆体がチタン換算で1～15重量%混合された混合物の焼成工程を経て、アルカリ土類金属とチタンとの複合酸化物を担持したことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【請求項2】

アルミナコートハニカムよりなる多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属化合物とチタニアと希土類金属および貴金属を有し、前記多孔質担体100重量部に対して、アルカリ土類金属が3～25重量%、チタニア前駆体がチタン換算で1～15重量%混合された混合物の焼成工程を経て、アルカリ土類金属とチタンとの複合酸化物を担持したことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【請求項3】

請求項2において、前記アルミナコートハニカムはコーゼライト製のハニカムにアルミナをコートしたものよりなることを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は自動車の内燃機関から排出される排ガス中の、特に酸素を含有する排ガス中の窒

素酸化物を効率よく浄化する方法に係わり、また窒素酸化物を浄化する触媒に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

自動車の内燃機関から排出される排ガスには一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NOx) 等が含まれ、人体に有害であり、また、大気汚染等の地球環境に悪影響を及ぼす原因にもなる。そこで、従来より、これらの排出量低減に多大の努力が払われ、内燃機関における燃焼条件等の改善による発生量の低減に加え、排出された排ガスを触媒等で浄化する方法の技術開発が進められてきた。現在、自動車排ガスの浄化方法は Pt, Rh, Pd 等を主成分とした三元触媒を用いて、HC および CO を酸化し、同時に NOx を還元して無害化する触媒を用いる方法が主流となっている。三元触媒は空燃比 (A (空気の重量) / F (燃料の重量)) が理論空燃比 (14.7) 付近に設定されている自動車の排ガス浄化を目的としている。ところが、最近、自動車エンジンは燃料消費量を低減する観点から、理論空燃比より希薄 (リーン) な空燃比においてエンジンを運転する、リーンバーンエンジンの開発が進められている。リーンバーンでは、排ガス中の酸素が多くなり、従来の三元触媒では酸素の存在下での触媒活性が低く、窒素酸化物を効率良く浄化することができない。そこで、リーンバーン対応 NOx 浄化技術として酸素共存下で未燃炭化水素により NOx を還元浄化する触媒 (以下、リーン NOx 触媒) の開発が進められ、例えば、ゼオライトに銅等の遷移金属を担持したものが特開平 1 - 130735 号や特開平 1 - 266854 号に出願されている。また、この種の触媒の利用システムが特開平 3 - 74514 号に提案されている。

10

20

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

リーン NOx 触媒の開発は現在も鋭意進められているが、その課題として耐 SOx 性の付与がある。ガソリン等の内燃機関の燃料には硫黄分が含まれ、その含有量は特定できないが、数十 ppm から多い場合には千 ppm に達することもある。これにより SOx による触媒被毒が起こる。リーンバーン排ガスの NOx 等の浄化においては排ガス中に酸素が共存するため、SO₂ は SO₃ に酸化され易く、SOx 被毒を被り易く、耐 SOx 性の具備はリーン NOx 触媒において必要不可欠な性質である。そこで、分解しやすい複合硫酸塩をつくる方法 (特開平 7 - 51544 号) や、SO₂ の酸化を抑制する方法 (特開平 7 - 171349 号) 等が提案されている。

30

【 0 0 0 4 】

また、自動車排ガスの浄化触媒は排ガス温度が約 300 から 500 の雰囲気で使用されるため、長時間これらの温度条件に曝されても十分な触媒活性を保持し、同時に高速走行時を想定した 800 ~ 900 の高温に耐えることが要求される。

【 0 0 0 5 】

本発明は、リーンバーン燃焼において排出される排ガス中の硫黄酸化物による被毒を抑制しつつ、また、高温度雰囲気に耐えることができる触媒材料および浄化方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

40

本発明は、アルミナ又はシリカよりなる多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属とチタニアと希土類金属および貴金属を有し、該アルカリ土類金属とチタニアの一部を複合酸化物にて担持したことを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒にある。

また、前記多孔質担体がアルミナコートハニカムよりなることを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒にある。

更に、前記アルミナコートハニカムがコーゼライト製のハニカムにアルミナをコートしたものでよりなることを特徴とする内燃機関用排ガス浄化触媒にある。

本発明者はアルミナ等の多孔質担体に活性成分を担持した高い排ガス浄化性能を有する触媒に耐 SOx 性を持たせる方法について種々検討を行った結果、多孔質担体上に活性成分としてアルカリ土類金属とチタニアの前駆体を混合し、その後、焼成して、焼成体の一

50

部をアルカリ土類金属とチタンの複合酸化物にして担持することが有効であることを見出した。

【0007】

本発明においては、アルカリ土類金属とチタンの複合酸化物、チタニア、アルカリ土類金属化合物の3種類の物質が共存することにより、 SO_x のアルカリ土類金属、貴金属成分および多孔質担体へのアプローチが抑制され耐 SO_x 性が向上するものと推定される。また、アルカリ土類金属とチタニアの前駆体の混合体を焼成することにより、焼成後のアルカリ土類金属化合物が熱的に安定した形態になることが耐熱性の向上に結びついているものと推定される。

【0008】

アルカリ土類金属とチタニアの前駆体の混合組成を限定するものではないが、多孔質担体100重量部に対して、アルカリ土類金属が3～25重量%、チタニア前駆体をチタン換算で1～15重量%を混合し、焼成して担持することが望ましい。

【0009】

本発明の触媒は多孔質担体に活性成分として更に希土類金属と貴金属を含むことができ、これにより、窒素酸化物の浄化を更に向上させることができる。

【0010】

アルカリ土類金属としてはストロンチウムとバリウムの少なくとも一つおよびマグネシウムが好ましく、希土類金属としてはセリウムとランタンの少なくとも一つが好ましく、貴金属としては少なくとも白金とロジウムが好ましい。触媒調製法としては、まず、希土類金属を担持し、次いでマグネシウム以外のアルカリ土類金属とチタニアの前駆体の混合体を担持し、更に白金とロジウム等の貴金属を担持し、最後にマグネシウムを担持することが望ましい。

【0011】

本発明触媒は多孔質担体100重量部に対して、希土類金属を5～30重量%、アルカリ土類金属とチタニアの混合体ではアルカリ土類金属に換算して1～25重量%、チタンに換算して1～15重量%、白金を0.5～3重量%、ロジウムを0.05～0.3重量%、マグネシウムを0.5～2重量%担持されていることが望ましい。

【0012】

本発明において担持するアルカリ土類金属としては、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、カルシウムが使用できるが、ストロンチウムを用いると特に良好な結果が得られる。

【0013】

チタニアの前駆体としてはチタンの硝酸塩、硫酸塩、チタニアゾル、有機チタン化合物などが使用できる。チタニアゾルを用いる場合はアルカリ土類金属塩との混合でゲル化することを防止する必要があり、硝酸を約2.5wt%程度含むチタニアゾルを用いるとゲル化が抑制され良好な結果が得られる。

【0014】

本発明において、希土類金属としてはセリウム、ランタン、イットリウム等を使用できる。

【0015】

上記の排ガス浄化触媒における多孔質担体として、アルミナ、シリカなどの多孔質酸化物を使用できる。

【0016】

上記排ガス浄化触媒はHCまたCOの少なくとも一種以上の還元剤が含まれる排ガスであれば酸素が高濃度に存在する場合でも浄化可能な排ガスの組成に制限はなく、良好な NO_x 浄化性能を有する。

【0017】

上記排ガス浄化触媒はボイラ、自動車等の内燃機関の排ガス中の NO_x を良好に浄化することができるが、特に、酸素濃度が高いリーンバーン車の排ガス中の NO_x を浄化する方

10

20

30

40

50

法に適している。

【0018】

触媒の調製方法は、含浸法、混練法、共沈法などのいずれも適用できる。

【0019】

一般に、排ガス浄化触媒は、ハニカム状触媒として用いられることが多い。本発明の触媒を含浸法でハニカム状触媒を調製する場合は最初に多孔質担体をハニカムにウオッシュコートし、乾燥、焼成して形成する。次いで、セリウム化合物を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成し、アルカリ土類金属化合物とチタニアの前駆体を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成したのち、白金とロジウム化合物を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成し、最後にマグネシウム化合物を含む溶液を含浸し乾燥及び焼成することが望ましい。

10

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。

【0021】

「実施例1」

ベーマイト粉末に水、硝酸を加えた溶液にアルミナ粉末を添加し、ボールミルで3時間混練してアルミナコーティングスラリーを得た。該スラリーをコージェライト製のハニカムにウオッシュコートし、乾燥後、600で1時間焼成してアルミナコートハニカムを得た。アルミナのコート量は、ハニカム1リットル当たり150gとした。

20

【0022】

上記アルミナコートハニカムを硝酸セリウム水溶液に浸漬し、乾燥後、600で1時間焼成した。次いで、硝酸ストロンチウム水溶液とチタニアゾル溶液を混合した含浸液に浸漬し、乾燥後、600で1時間焼成した。次に、ジニトロジアンミン白金と硝酸ロジウムを含む水溶液に浸漬し、乾燥後、450で1時間焼成した。最後に硝酸マグネシウム水溶液に浸漬し、乾燥後、450で1時間焼成して、実施例触媒1を得た。実施例触媒1の金属組成はアルミナに対して、Ce18wt%，Sr15wt%，Ti10wt%，Pt1.8wt%，Rh0.15wt%，Mg1wt%であり、他の実施例触媒の基準となるものである。

【0023】

希土類金属として、硝酸ランタンを用いた以外は実施例触媒1と同様の方法により、実施例触媒2を得た。アルカリ土類金属として、硝酸バリウムを用いた以外は実施例触媒1と同様の方法により、実施例触媒3を得た。

30

【0024】

「比較例1」

実施例1と同様の方法で調製したアルミナコートハニカムに実施例触媒1と同様の操作でセリウムを含浸した。次いで、チタニアゾルを混合しない硝酸ストロンチウム水溶液を含浸し、乾燥後、600で1時間焼成した。次に実施例触媒1と同様に白金、ロジウム、マグネシウムを含浸して比較例触媒1を得た。

【0025】

アルカリ土類金属として、硝酸ストロンチウムの代わりに硝酸バリウムを用いた以外は比較例触媒1と同様の方法により、比較例触媒2を得た。

40

【0026】

調製した実施例触媒1～3及び比較例触媒1～2をまとめて表1に示す。

【0027】

「試験例1」

実施例触媒1～3及び比較例触媒1～2について、以下の試験方法で窒素酸化物の浄化性能を評価した。

【0028】

ハニカム状触媒6ccを内径25mmの石英反応管に充填し、管状電気炉内に設置した。電気

50

炉で昇温し、反応管の入口ガス温度が300 一定になった時点で、以下のモデル排ガスを流通した。理論空燃比で運転した時を想定した排ガスとして、NOを0.1%、C₃H₆を0.05%、COを0.6%、O₂を0.5%、H₂を0.2%、H₂Oを10%を含み、残部をN₂とした。希薄空燃比で運転した時を想定した排ガスとして、NOを0.06%、C₃H₆を0.04%、COを0.1%、O₂を5%、H₂Oを10%含み、残部をN₂とした。この理論空燃比と希薄空燃比を想定したモデル排ガスを3分毎に交互に流通した。これらのモデル排ガスを空間速度30,000/hで流通し、触媒入口及び出口のNOx濃度を化学発光式のNOx分析計で測定した。理論空燃比モデル排ガスから希薄空燃比モデル排ガスに切り換えてから1分後のNOx浄化率で評価した。NOx浄化率は次式より算出した。

【0029】

10

【数1】

$$\text{NOx浄化率(\%)} = \frac{(\text{入口のNOx濃度} - \text{出口のNOx濃度})}{\text{入口のNOx濃度}} \times 100$$

… (数1)

【0030】

20

「試験例2」

試験例1と同様に、反応管の入口ガス温度が300 に安定した時点で、希薄空燃比を想定したモデル排ガスにSO₂を0.005%を加えたガスを空間速度 30,000/hで3時間流通した。その後、試験例1と同様の方法により、実施例触媒1～3及び比較例触媒1～2について、入口ガス温度が300 でのNOx浄化性能を評価した。

【0031】

実施例触媒1～3及び比較例触媒1～2について、試験例1及び2で評価した結果を表2に示す。

【0032】

実施例触媒1～3は比較例触媒1～2に比べてSO₂耐久後のNOx浄化率が高く、耐S 30
Ox性が強いことがわかる。

【0033】

【表1】

表 1

	担 持 順 序			
	第 1 成 分	第 2 成 分	第 3 成 分	第 4 成 分
実施例触媒 1	18 wt% Ce	15 wt% Sr 10 wt% Ti	1.8 wt% Pt 0.15 wt% Rh	1 wt% Mg
実施例触媒 2	18 wt% La	15 wt% Sr 10 wt% Ti	1.8 wt% Pt 0.15 wt% Rh	1 wt% Mg
実施例触媒 3	18 wt% Ce	15 wt% Ba 10 wt% Ti	1.8 wt% Pt 0.15 wt% Rh	1 wt% Mg
比較例触媒 1	18 wt% Ce	15 wt% Sr	1.8 wt% Pt 0.15 wt% Rh	1 wt% Mg
比較例触媒 2	18 wt% Ce	15 wt% Ba	1.8 wt% Pt 0.15 wt% Rh	1 wt% Mg

【 0 0 3 4 】

【 表 2 】

表 2

	初 期	S O ₂ 被毒後
	N O × 浄化率 (%)	N O × 浄化率 (%)
実施例触媒 1	9 2	7 9
実施例触媒 2	8 7	7 4
実施例触媒 3	8 7	7 2
比較例触媒 1	7 9	6 7
比較例触媒 2	7 5	6 3

【 0 0 3 5 】

「実施例 2」

実施例触媒 1 の希土類金属 Ce の担持量を 5 wt % , 15 wt % , 30 wt % に変えて調製した実施例触媒 4 ~ 6 を得た。

【0036】

「実施例 3」

実施例触媒 1 の貴金属 Pt の担持量を 0.5 wt % , 1.5 wt % , 3 wt % に変えて調製した実施例触媒 7 ~ 9 を得た。

【0037】

「実施例 4」

実施例触媒 1 の貴金属 Rh の担持量を 0.05 wt % , 0.18 wt % , 0.3 wt % に変えて調製した実施例触媒 10 ~ 12 を得た。 10

【0038】

上記に調製した実施例触媒 4 ~ 12 の触媒組成を表 3 に示す。

【0039】

実施例触媒 4 ~ 12 について、試験例 1 及び試験例 2 と同じ方法で初期と SO₂ 処理後の NOx 浄化率を測定した。結果を表 4 に示す。

【0040】

Ce 担持量は 5 ~ 30 wt % , Pt 担持量は 0.5 ~ 3 wt % , Rh 担持量は 0.05 ~ 0.3 wt % の範囲の触媒組成で SO₂ 被毒後も高い NOx 浄化性能を保持している。

【0041】 20

「実施例 5」

実施例触媒 1 のアルカリ土類金属の Sr 担持量を 3 wt % , 18 wt % , 25 wt % に変えて実施例触媒 13 ~ 15 を調製した。

【0042】

「実施例 6」

実施例触媒 1 のチタニアゾルの Ti に換算した担持量を 1 wt % , 8 wt % , 15 wt % に変えて実施例触媒 16 ~ 18 を調製した。

【0043】

調製した実施例触媒 13 ~ 18 の触媒組成を表 5 に示す。

【0044】 30

【表 3】

表 3

	担 持 量 (w t %)					
	C e	S r	T i	P t	R h	M g
实施例触媒 4	5	15	10	1.8	0.15	1
实施例触媒 5	15	15	10	1.8	0.15	1
实施例触媒 6	30	15	10	1.8	0.15	1
实施例触媒 7	18	15	10	0.5	0.15	1
实施例触媒 8	18	15	10	1.5	0.15	1
实施例触媒 9	18	15	10	3.0	0.15	1
实施例触媒 10	18	15	10	1.8	0.05	1
实施例触媒 11	18	15	10	1.8	0.18	1
实施例触媒 12	18	15	10	1.8	0.3	1

【 0 0 4 5 】

【表 4】

10

20

表 4

	初 期 N O × 浄化率(%)	S O ₂ 被毒後 N O × 浄化率(%)
実施例触媒 4	8 3	7 2
実施例触媒 5	9 2	7 9
実施例触媒 6	8 4	7 1
実施例触媒 7	8 3	7 3
実施例触媒 8	9 0	7 6
実施例触媒 9	9 2	7 5
実施例触媒 1 0	8 2	7 1
実施例触媒 1 1	8 9	7 5
実施例触媒 1 2	8 9	7 2

【 0 0 4 6 】

【表 5】

表 5

	担 持 量 (w t %)					
	C e	S r	T i	P t	R h	M g
実施例触媒 1 3	1 8	3	1 0	1 . 8	0 . 1 5	1
実施例触媒 1 4	1 5	1 8	1 0	1 . 8	0 . 1 5	1
実施例触媒 1 5	1 8	2 5	1 0	1 . 8	0 . 1 5	1
実施例触媒 1 6	1 8	1 5	1	1 . 8	0 . 1 5	1
実施例触媒 1 7	1 8	1 5	8	1 . 8	0 . 1 5	1
実施例触媒 1 8	1 8	1 5	1 5	1 . 8	0 . 1 5	1

【 0 0 4 7 】

実施例触媒 13 ~ 18 について、試験例 1 及び試験例 2 と同じ方法で初期と SO_2 処理後の NO_x 浄化率を測定した。結果を表 6 に示す。

【0048】

Sr 担持量が 3 ~ 25 wt % , チタニアゾルは Ti に換算した担持量で 1 wt % ~ 15 wt % の範囲の担持量において初期及び SO_2 被毒後も高い NO_x 浄化性能を示した。

【0049】

【表 6】

表 6

10

	初 期 NO_x 浄化率 (%)	SO_2 被毒後 NO_x 浄化率 (%)
実施例触媒 13	84	73
実施例触媒 14	90	78
実施例触媒 15	83	72
実施例触媒 16	82	72
実施例触媒 17	90	77
実施例触媒 18	85	71

20

【0050】

「実施例 7」

30

実施例触媒 16 ~ 18 および比較例触媒 1 を試験例 1 と同じ方法で初期の NO_x 浄化性能を評価した。次いで、評価した同じ触媒を 800 で 5 時間焼成し、熱劣化させた後に試験例 1 と同じ方法で NO_x 浄化性能を評価した。結果を表 7 に示す。

【0051】

実施例触媒 16 ~ 18 は熱劣化後も比較例触媒 1 より高い NO_x 浄化率を示した。

【0052】

【表 7】

表 7

	初 期 N O × 浄化率 (%)	8 0 0 ℃ 5 h 焼成後 N O × 浄化率 (%)
実施例触媒 1 6	8 3	7 5
実施例触媒 1 7	9 1	8 0
実施例触媒 1 8	8 2	7 3
比較例触媒 1	8 0	6 0

10

【 0 0 5 3 】

「 実施例 8 」

実施例触媒 1 について、P t , R h , M g を担持しない触媒粉末の X 線回折を測定した。ストロンチウムとチタニアゾルの混合物を 6 0 0 ℃ で 1 時間焼成した焼成体の X 線回折スペクトルにはチタニア、チタン酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウムのピークが検出され、チタン酸ストロンチウムの複合酸化物が担持されていた。

20

【 0 0 5 4 】

「 実施例 9 」

実施例触媒 1 及び比較例触媒 1 の触媒組成でハニカム体積 1 . 7 リットルのハニカム状触媒を調製した。更に、このハニカム状触媒を電気炉内に入れて 8 0 0 ℃ で 5 時間焼成して熱劣化させた。熱劣化させたハニカム状触媒をリーンバーンエンジン搭載車の床下部分の排気管途中に設置し、ダイナモシャーシ上で定速走行試験を行った。車速を調整して排気ガス温度を変えてハニカム状触媒の N O × 浄化率を測定した。触媒入口の排気ガス温度が 3 5 0 ℃ における N O × 浄化率は比較例触媒 1 を用いた場合は 2 7 %、実施例触媒 1 を用いた場合は 4 0 % であった。実施例触媒 1 は比較例触媒 1 と比較して熱劣化後も高い N O × 浄化率を示した。

30

【 0 0 5 5 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、耐 S O x 性と耐熱性を併せ持った排ガス浄化用触媒が得られるため、酸素を過剰に含み、かつ、S O x を含む排ガスから高効率で窒素酸化物を浄化することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 花岡 博史
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 小川 敏雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 黒田 修
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 山下 寿生
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社 日立製作所 日立研究所内
- (72)発明者 北原 雄一
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地内 株式会社 日立製作所 自動車機器事業部
- (72)発明者 平塚 俊史
茨城県ひたちなか市大字高場2520番地内 株式会社 日立製作所 自動車機器事業部

合議体

審判長 大黒 浩之

審判官 森 健一

審判官 斉藤 信人

- (56)参考文献 特開平6-327945(JP,A)
特開平7-136514(JP,A)
特開平8-187431(JP,A)
特開平8-99034(JP,A)