

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3844586号  
(P3844586)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年8月25日(2006.8.25)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1J 27/188 (2006.01)</b>	BO1J 27/188 ZABA
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 IO2B
<b>BO1J 20/08 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 IO2H
	BO1J 20/08 C

請求項の数 21 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-21282	(73) 特許権者	500047572
(22) 出願日	平成10年2月2日(1998.2.2)		ザ、リージェンツ、オブ、ザ、ユニバーシ
(65) 公開番号	特開平10-249168		ティ、オブ、ミシガン
(43) 公開日	平成10年9月22日(1998.9.22)		THE REGENTS OF THE
審査請求日	平成14年7月8日(2002.7.8)		UNIVERSITY OF MICHIGAN
(31) 優先権主張番号	814523		アメリカ合衆国ミシガン州、アン、アーバ
(32) 優先日	平成9年3月10日(1997.3.10)		ー、サウス、ステイト、ストリート、30
(33) 優先権主張国	米国(US)		03 ウォルバリン、タワー、ルーム、2
			071
		(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓
		(74) 代理人	100072040
			弁理士 浅村 肇

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リンタンングステン酸及び貴金属を含有する硫黄耐性NOxトラップ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガソリン内燃機関の希薄燃焼運転中に発生する排気ガス中に存在する窒素酸化物を捕捉し、そして該排気ガスの酸素含量が低下されるときに該捕捉窒素酸化物を放出するリーン-NOxトラップにして、該トラップが、アルミナを含んで成る多孔性支持体と；

(i) 該支持体の重量基準で5～40重量パーセントのリンタンングステン酸及び

(ii) 該支持体の重量基準で少なくとも0.25重量パーセントの、白金、ロジウム、パラジウム及びそれらの混合物から成る群から選ばれる貴金属

より本質的に成る該支持体上に装填されている材料と；

を含んで成る上記のトラップ。

【請求項2】

前記リンタンングステン酸が前記支持体上に10～25重量パーセントの量で装填されている、請求項1に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項3】

前記リンタンングステン酸が前記支持体上に約20重量パーセントの量で装填されている、請求項2に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項4】

前記貴金属が前記支持体上に0.5～5重量パーセントの量で装填されている、請求項1に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項5】

10

20

前記貴金属のロジウム重量を 1 とした時、白金重量が最大で 50 である、請求項 1 に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項 6】

前記貴金属が白金より成る、請求項 1 に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項 7】

前記リンタングステン酸及び前記貴金属が、その一方が前記支持体上の他方の上に乗るように装填されている、請求項 1 に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項 8】

前記リンタングステン酸と前記貴金属とが混合物として前記支持体上に装填されている、請求項 1 に記載の窒素酸化物トラップ。

10

【請求項 9】

前記リンタングステン酸及び前記貴金属がそれら個々の材料の又はそれら材料の混合物の溶液から前記支持体上に装填されている、請求項 1 に記載の窒素酸化物トラップ。

【請求項 10】

ガソリン内燃機関の排気ガス処理系において、該処理系は、ガソリン内燃機関の排気ガス通路中に配置された窒素酸化物トラップを含み、且つ該トラップに流入する排気ガスの空気/燃料比が酸素過濃であるときに窒素酸化物を吸着するものであり、該窒素酸化物トラップは、該トラップに流入する該排気ガス中の酸素濃度が低下されるときに吸着窒素酸化物を放出するものであり、そして該窒素酸化物トラップは、アルミナを含んで成る多孔性支持体と；

20

(i) 該支持体の重量基準で 5 ~ 40 重量パーセントのリンタングステン酸及び

(ii) 該支持体の重量基準で少なくとも 0.25 重量パーセントの、白金、ロジウム、パラジウム及びそれらの混合物から成る群から選ばれる貴金属

より本質的に成る該支持体上に装填されている材料と；

を含んで成り、

前記窒素酸化物トラップの下流に更に三方触媒を配置して含む、

上記の排気ガス処理系。

【請求項 11】

前記リンタングステン酸が前記支持体上に 10 ~ 25 重量パーセントの量で装填されている、請求項 10 に記載の処理系。

30

【請求項 12】

前記リンタングステン酸触媒が前記支持体上に約 20 重量パーセントの量で装填されている、請求項 11 に記載の処理系。

【請求項 13】

前記貴金属が前記支持体上に 0.5 ~ 5 重量パーセントの量で装填されている、請求項 10 に記載の処理系。

【請求項 14】

前記貴金属のロジウム重量を 1 とした時、白金重量が最大で 50 である、請求項 10 に記載の処理系。

【請求項 15】

前記貴金属が白金より成る、請求項 10 に記載の処理系。

40

【請求項 16】

前記リンタングステン酸及び前記貴金属が、その一方が他方の上に乗るように装填されている、請求項 10 に記載の処理系。

【請求項 17】

前記リンタングステン酸と前記貴金属とが混合物として前記支持体上に装填されている、請求項 10 に記載の処理系。

【請求項 18】

前記リンタングステン酸及び前記貴金属がそれら個々の材料の又はそれら材料の混合物の溶液から前記支持体上に装填されている、請求項 10 に記載の処理系。

50

## 【請求項 19】

前記窒素酸化物トラップの上流に更に三方触媒又はリーン - NO<sub>x</sub>触媒を配置して含む、請求項 10 に記載の処理系。

## 【請求項 20】

ガソリン内燃機関の希薄燃焼運転中に発生する排気ガスから窒素酸化物を捕捉する方法にして、該方法が：

酸素含量が排気ガス中の酸化されるべき成分を酸化するのに必要とされる量よりも多い酸素過濃排気ガスを、アルミナから成る多孔性支持体と；

( i ) 該支持体の重量基準で 5 ~ 40 重量パーセントのリンタングステン酸及び

( ii ) 該支持体の重量基準で少なくとも 0 . 25 重量パーセントの、白金及びパラジウムから成る群から選ばれる貴金属

より本質的に成る該支持体上に装填されている材料と；

を含んで成る窒素酸化物トラップと接触させる工程；及び

前記排気ガスを前記窒素酸化物トラップの下流に配置された三方触媒と接触させる工程

；

を含んで成る上記の方法。

## 【請求項 21】

前記排気ガスを前記窒素酸化物トラップの上流に配置された三方触媒又はリーン - NO<sub>x</sub>触媒と接触させる工程を更に含む、請求項 20 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

“ ディーゼル機関の放出物処理するための硫黄耐性・リーン - NO<sub>x</sub>触媒 ” と題される、発明の開示 No . 96 - 1025 に基づく、現に出願されている関連米国特許出願第 08 / 814 , 524 号を参照する。

## 【0002】

## 【発明が属する技術分野】

本発明は、ガソリン内燃機関の排気ガス通過系の中で用いて希薄燃焼運転中に窒素酸化物を吸着し、そしてその排気ガス中の酸素濃度が低下されるときにその窒素酸化物を放出する窒素酸化物トラップに関する。このトラップは、特に、貴金属とリンタングステン酸とを支持体上に装填して含む。

## 【0003】

## 【従来の技術】

自動車の排気系では、エンジンの運転中に生成する一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物 ( NO<sub>x</sub> ) をより望ましいガス類に転化するために触媒が用いられる。パラジウム及びロジウムのような貴金属を含有する触媒は、エンジンが化学量論的な又は僅かに過濃な ( r i c h ) 空気 / 燃料比、即ち約 14 . 7 ~ 14 . 4 の空気 / 燃料比で運転されるとき、これら 3 種のガス全てを同時に効率的に転化することができる。従って、このような触媒はしばしば “ 三方 ( t h r e e - w a y ) ” 触媒と称される。

## 【0004】

ガソリンエンジンは、しかし、燃料経済性に利益を実現するためには、このエンジンを A / F 比が 14 . 7 より大、一般的には 19 ~ 27 である “ 希薄燃焼 ” 条件下で運転することが望ましい。このような三方触媒は一酸化炭素と炭化水素を転化することはできるが、希薄燃焼 ( 酸素過剰 ) 運転中の NO<sub>x</sub> の低下は効率的ではない。近年、希薄燃焼用触媒を開発しようとして色々な努力がなされるようになった。従来の希薄燃焼用触媒のあるものの 1 つの欠点は、それら触媒はゼオライト材料を基材とするものであるが、これらゼオライト材料は排気ガス系での効率的な触媒接触操作に必要な昇温下では耐久性が小さいと言うことである。希薄燃焼系における NO<sub>x</sub> の問題を解決しようとする最近の努力は、リーン - NO<sub>x</sub> トラップ ( l e a n - N O x t r a p ) に、即ち希薄燃焼運転中に窒素酸化物を吸収し、後に、排気ガス中の酸素濃度が低下されるときにそれら窒素酸化物を放出することができる材料にその焦点を当てて来た。従来のトラップにおける材料の組み合わせ

10

20

30

40

50

で代表的なものは、白金のような貴金属触媒を含むバリウムのようなアルカリ土類金属である。1994年9月7日に公開された欧州特許出願第0613714A2号明細書には、白金又はパラジウムは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属又は希土類金属の内の少なくとも2種の成分材料との色々な組み合わせで、酸素過剰の排気条件下で窒素酸化物を貯蔵又は吸着する( a b s o r b )能力を有することが開示されている。

#### 【0005】

この吸着現象について広く支持されている機構は、希薄燃焼運転中に白金がまずNOをNO<sub>2</sub>に酸化し、そのNO<sub>2</sub>が続いて他の物質、例えばバリウムと硝酸塩の錯体を形成すると言うものである。化学量論的環境又は過濃環境におけるような発生形態では、その硝酸塩は熱力学的に不安定であって、貯蔵されたNO<sub>x</sub>は放出される。NO<sub>x</sub>は、次いで、白金上で排気ガス中の還元性化学種と触媒的に反応してO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>を形成する。従って、リーン-NO<sub>x</sub>トラップを使用するために、混成モード(hybrid-mode)のエンジンを使う方法が取られる。その空気/燃料比は、トラップがNO<sub>x</sub>放出物を収着する過薄(lean)状態での長い運転期間で循環的に変えられ、その過薄状態運転期間は、吸着されたNO<sub>x</sub>を脱着し、リーン-NO<sub>x</sub>トラップを再生する、燃料がより過濃な短い間隔に置き換えられる。

10

#### 【0006】

NO<sub>x</sub>の収着に普通利用されるアルカリ金属とアルカリ土類金属には、しかし、それら金属が排気ガス中の硫黄により容易に被毒するという重大な欠点がある。ほとんどの自動車用燃料は硫黄を含有し、燃焼時にその硫黄がSO<sub>2</sub>のような硫黄化合物に転化される。時間が経過するにつれて、それらの硫黄化合物はこれら金属トラップ材料と反応し、硫酸塩を形成するが、その硫酸塩は収着材料には戻らない。これらの硫酸塩はNO<sub>x</sub>の収着には不活性である。その結果、典型的なNO<sub>x</sub>トラップは燃料中の硫黄で強く失活せしめられる。本発明者は、予想外にも、リンタングステン酸と白金を使用してリーン-NO<sub>x</sub>トラップを形成することにより、従来技術のNO<sub>x</sub>トラップの硫黄により被毒するという欠点が著しく取り除かれることを見いだした。

20

#### 【0007】

N.チェン(N. Chen)及びR. T. ヤング(R. T. Yang)の報文・Journal of Catalysis、157、76-86(1995)“ヘテロポリ化合物による酸化窒素の活性化：リンタングステン酸中の、ケギン単位との酸化窒素結合の構造(Activation of Nitric oxide by Heteropoly Compound: Structure of Nitric Oxide Linkages in Tungstophosphoric Acid with Keggin Units)”で、12-リンタングステン酸の幾つかの性質が論じられている。この報文は、リンタングステン酸の試料は煙道ガスから比較的低温でNOを吸着し、そしてその試料を急速に加熱するとNOの一部がN<sub>2</sub>に分解することを開示している。

30

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、卓越したNO<sub>x</sub>捕捉能を有し、同時に硫黄による被毒に対して抵抗性も併せ有するリーン-NO<sub>x</sub>トラップを提供することを主たる目的とする。

40

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のNO<sub>x</sub>トラップは、ガソリンエンジンの排気ガスから希薄燃焼運転中にNO<sub>x</sub>を吸着するためにリンタングステン酸と共に貴金属を含むもので、脱着は酸素濃度が低下されるときに起こる。そしてこのトラップは、脱着されたNO<sub>x</sub>の接触還元を車両排気中に存在する還元剤、例えば炭化水素に依って行うものである。本発明者は、この発明のトラップは、卓越したNO<sub>x</sub>捕捉能を有し、同時に硫黄による被毒に対して抵抗性も有するという点で、従来技術のトラップが持つ欠点を克服することを見いだした。

#### 【0010】

発明の開示

50

本発明は、希薄燃焼運転中にガソリン内燃機関の排気ガス中に生成する窒素酸化物を吸着し、次いでその排気ガスの酸素濃度が低下されるときにその吸着窒素酸化物を放出するのに有用な窒素酸化物トラップに関する。このNOxトラップは、アルミナを含んで成る多孔性支持体と、その支持体上に装填されている材料とを含んで成る。その材料は、(i) 5～40重量パーセントのリンタングステン酸と、(ii) 少なくとも0.25重量パーセントの、白金、ロジウム、パラジウム及びそれらの任意のものの混合物より成る群から選ばれる貴金属より本質的に成り、ここで材料(i)及び(ii)の各々の量はそれぞれ多孔性アルミナ支持体の重量に基づく。支持体材料はアルミナであり、貴金属は白金だけであり、そしてリンタングステン酸と白金とが混合物として支持体上に装填されるのが好ましい。

10

#### 【0011】

もう1つの面では、本発明はガソリン内燃機関の排気ガス処理系であり、この処理系は、例えば自動車のエンジンの排気ガス通路中に上記開示のトラップが配置されて成る。そのNOxトラップ装置は、このトラップ装置に流入する排気ガスの空気/燃料比が(化学量論比に対して)過小(lean)であるときにNOxを吸着し、エンジンの化学量論比での運転中又は過濃状態での運転中のように、排気ガス中の酸素濃度が低下されるときにその吸着されたNOxを放出し、その時間中にその脱着されたNOxを窒素と酸素に転化させるものである。もう1つの面によれば、本発明は内燃機関により発生した窒素酸化物を上記開示のNOxトラップを用いて吸着する方法である。

#### 【0012】

有利なことに、本発明者は、貴金属材料とリンタングステン酸材料との組み合わせを用いることにより、これら材料のNOx転化効率が排気ガス中に硫黄が存在していても維持されることを見いだした。本発明者は、これは、本発明のトラップ材料が、硫黄により容易に被毒するバリウムのような従来吸着剤とは対照的に、硫酸塩の形成に対して抵抗性であることに基づくということを見いだした。このことは、リンタングステン酸の活性化酸性部位がNOxを特異的に吸着するが、有害な二酸化硫黄毒は吸着しないので、従来トラップと比較して、本発明トラップについて改良された操作を可能にする。

20

#### 【0013】

本発明者は、本発明のリーン-NOxトラップは、例えばバリウムを使用する従来トラップとは明確に違って、窒素酸化物を初めに硝酸塩に転化しないで、それら酸化物を吸着すると考えている。即ち、リンタングステン酸は、この酸の酸性部位において窒素酸化物を存在するままで吸収するのである。従って、貴金属は、従来NOxトラップによるように、窒素酸化物の吸着を容易にするために、初めに窒素酸化物をNO<sub>3</sub><sup>-</sup>に転化する必要はない。

30

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

##### 好ましい態様の説明

本発明は、希薄燃焼ガソリンエンジンの排気ガス系で有用なNOxトラップに関する。このNOxトラップはアルミナから成る多孔性支持体、及び(i)そのアルミナ支持体の重量基準で5～40重量パーセントのリンタングステン酸と、(ii)アルミナ支持体の重量基準で少なくとも0.25重量パーセントの、白金、ロジウム及びパラジウム及びそれらの任意のものの混合物より成る群から選ばれる貴金属より本質的に成る、上記支持体上に装填されている材料を含んで成る。

40

#### 【0015】

リンタングステン酸は10～25重量パーセントの量で支持体上に装填されるのが好ましく、約20重量パーセントが更に好ましい。貴金属は好ましくは0.5～5重量パーセント、最も好ましくは0.5～3重量パーセントの量で支持体上に装填される。貴金属は約2重量パーセントで装填されるのが最適であり、またその貴金属として白金のみを使用するのが最も好ましいが、白金、ロジウム及びパラジウムの混合物を使用してもよい。白金とロジウムの混合物を使用する場合、白金：ロジウムの重量比は約50：1までである。

50

他の貴金属のコストの故に白金のみを使用するのが最も望ましいが、しかしロジウムを含めることも、脱着した窒素酸化物の転化効率を高めるので望ましい。

【0016】

NOxトラップを製造するに際しては、リタングステン酸と貴金属は、一方を支持体上の他方の上に乗せて装填されてもよいし、或いはそれらを混合して支持体上に装填されてもよい。後者の装填方法がNOxの持続的吸着活性に最良の結果を与えることが見いだされた。

【0017】

これら触媒が装填された多孔性支持体（薄め塗膜）材料はアルミナの高表面積薄め塗膜材料であって、そのアルミナは、好ましくは大半（即ち、50%より大）がガンマーアルミナである。このアルミナ支持体材料は、しかし、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化チタン、シリカ及びアルファアルミナのようなアルミナのような他の材料を含んでいてもよい。安定剤としても作用し得るこれらの材料は支持体材料中に与えられてもよいし、或いは支持体材料上に層として与えられてもよい。大半がガンマーアルミナである支持体は表面積が大きく、接着性が良好で、かつ触媒材料との化学的相互作用が小さいので、このガンマーアルミナ支持体が好ましい。アルミナの個々の組成をどう選択するかは本発明にとって重要なことではない。このアルミナ支持体材料は約5~300m<sup>2</sup>/gの表面積を有するのが望ましい。

【0018】

例えばガソリンエンジン又はディーゼルエンジンの排気ガス系でNOxトラップとして有効利用するために、高温安定性の電気絶縁性材料の基体上に薄め塗膜を担持させる。このような基体材料の代表的なものはコーギーライト、ムライト等である。基体は任意、適当な形態をしていることができ、それはモノリシックハニカム構造物、紡績（spun）繊維、波形箔又は層状材料として用いられることが多い。好ましい機械的担持体はモノリシック珪酸マグネシウム・アルミニウム構造物（即ち、コーギーライト）より成るものであるが、この構造物の形態は重要ではない。基体は窒素吸着法で測定して構造物1リットル当たり50~1000m<sup>2</sup>を与えるのが好ましい。気泡密度（cell density）は圧力降下の制限に準じて最大限に大きくするのがよく、そして気泡密度はその構造物の1平方インチの断面積当たりの気泡数が200~800個の範囲であるのが好ましい。本発明で有用で、かつ排気ガス系に適している更に他の材料及び形態は、本明細書の開示を見れば当業者には明白であろう。

【0019】

薄め塗膜（支持体）、貴金属触媒及びリタングステン酸は、基体に薄め塗膜とこれら材料との混合物として、又は薄め塗膜を初めに適用する逐次工程で、触媒製造の技術分野の当業者には容易に明らかになるだろう方法で適用することができる。基体に薄め塗膜をまず適用し、続いてその薄め塗膜を乾燥及び焼成するのが好ましい。次いで、その薄め塗膜上に貴金属材料とリタングステン酸材料とを、この技術分野の当業者に周知の含浸法の如き方法で付着させることができる。このような方法によれば、リタングステン酸、及び貴金属の可溶性の塩は個々に又は一緒に水性溶媒又は有機溶媒に溶解されて溶液を形成し、この溶液が次いで薄め塗膜の中へ含浸されて行くだろう。支持体の中に個々に含浸される場合、その順序は重要ではない。しかし、貴金属と酸材料と一緒に溶媒に溶解して共通の溶液を形成し、この溶液を次いで一工程で多孔性支持体に含浸させるのが好ましい。更に、本発明者は、白金とリタングステン酸とを2つのコーティングとして適用する場合のトラップでは、その試料をコーティングとコーティングの間に焼成しないときに、より良好なNOx転化効率が達成されることを見いだした。

【0020】

本発明で用いられるリタングステン酸、更に具体的には、化学的には12-リタングステン酸と称される上記酸は、例えば米国、ニュージャージー州（New Jersey）のアクロスオーガニクス社（Acros Organics）から商業的に入手することができる。この12-リタングステン酸は水、及びイソブタノールのような有機

10

20

30

40

50

溶媒に容易に溶ける固体の形で入手することができる。貴金属を付着させるために用いられる特定の前駆体、並びにその貴金属前駆体を溶解するために用いられる溶媒は、本発明にとって重要ではない。典型的な白金含有化合物にクロロ白金酸及びテトラミン・硝酸白金がある。ロジウムの場合、可溶性前駆体に硝酸ロジウム及び塩化ロジウムがある。有用であろう溶媒に水及びメタノールがあり、水が好ましい。使用することができる他のそのような材料は、本発明の開示を見れば当業者に明らかであろう。白金の場合、それは昇温下の空気中では酸化白金に酸化されるが、これは、更に高い温度では白金と酸素に分解する。しかして、白金は支持体上に白金とその酸化物との混合物として存在することが多い。

#### 【0021】

前記で議論したように、この技術分野では、NO<sub>x</sub>吸着剤としてバリウム又はカリウムを使用している常用のNO<sub>x</sub>トラップは、排気ガス中に存在する硫黄化合物により被毒され易いことはよく知られている。本発明者は、リタングステン酸と貴金属とを開示した装填量で使用することにより、この問題が著しく克服されることを見いだした。即ち、本発明のNO<sub>x</sub>トラップ装置のNO<sub>x</sub>捕捉効率は、図1及び2に示されるように、維持される。

#### 【0022】

前記で議論したように、本発明のもう1つの面によれば、本出願は、本明細書に開示されるNO<sub>x</sub>トラップをガソリン内燃機関の排気ガス通路中に配置して含む排気ガス処理系を含む。この発明の排気ガス処理系は、例えば、パラジウム等を含有する常用の三方触媒、又は銀、銅等のような遷移金属を含有するもののような希薄燃焼用触媒を用いる触媒使用コンバーターとしてのもう1つの触媒デバイスを含んでいることができる。これらの触媒、例えば三方触媒はNO<sub>x</sub>トラップの上流、従って内燃機関のより近くに配置することができる。このような配置では、好ましくは内燃機関の近くに装備される三方触媒は速やかに暖まり、このことは内燃機関のコールドスタート(cold start)のための効率的放出制御の備えとなるであろう。NO<sub>x</sub>トラップは三方触媒の下流に配置されることもあり、この場合そのより低い排気ガス温度は最大のNO<sub>x</sub>トラップ効率を可能にする。また、NO<sub>x</sub>トラップが三方触媒の下流の離れた場所に配置されている状態では、そのNO<sub>x</sub>トラップはそれに損傷を与え得る非常に高い排気ガス温度に対して保護される。NO<sub>x</sub>が三方触媒を通過しているときの、内燃機関の希薄燃焼運転期間中は、NO<sub>x</sub>はそのNO<sub>x</sub>トラップのリタングステン酸上に貯蔵される。そのNO<sub>x</sub>トラップは内燃機関を短い期間又はインタバルで僅かに過濃状態で運転することにより周期的に再生される。しかして、その貯蔵NO<sub>x</sub>はそのときリタングステン酸・捕捉用材料から放出され、そしてトラップ中の白金のような貴金属の上で、排気ガス中に存在する過剰の炭化水素、及びCOとH<sub>2</sub>のような他の還元剤により接触還元される。一般に、その放出NO<sub>x</sub>はN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に効率的に転化され、その効率はNO<sub>x</sub>トラップの薄め塗膜内にロジウムが含まれていると高められる。しかし、これに関して更に補助するために、NO<sub>x</sub>トラップの下流に第二の三方触媒を配置することが希望されることがある。上記で開示したように、本発明のNO<sub>x</sub>トラップはガソリンエンジン、特に空気/燃料比が通常19~27の範囲にある希薄燃焼ガソリンエンジンに使用されるべきである。

#### 【0023】

##### 【実施例】

##### 実施例1

リタングステン酸/白金を含有する、本発明の1態様による窒素酸化物トラップを次のようにして調製する。装填量33重量%のアルミナ薄め塗膜を有する重さ581.5gのコーギーライトのモノリス(cordierite monolith)(400cps i)は、ジョンソン マッテ-社(Johnson Matthey)から得られる。アルミナはガンマーアルミナであって、その水性スラリーからコーギーライト上に与えられ、乾燥及び焼成されている。このアルミナ被覆モノリスに、まず、溶解した12-リタングステン酸(PW<sub>12</sub>)を含有する水溶液を含浸させる。この溶液はアクロス オーガニッ

10

20

30

40

50

クス社から得られた48.0gの12-リタングステン酸を440mLの脱イオン水に溶解することにより調製されたものである。この溶液に上記アルミナ被覆モノリスをこれが飽和されるまで浸漬する。そのモノリスの複数のチャンネル中の過剰の液体をブローを用いて除去する。次に、このモノリスを45の炉内で乾燥する。続いて、上記酸溶液が全て収着されるまで浸漬と乾燥を繰り返す。第二の被覆には、85.1mLのヒドロクロロ白金酸水溶液(Pt・0.046g/mL)を用いる。浸漬と乾燥を、最終乾燥工程が100で行われることを除き、上記のようにして行う。得られたトラップとしてのモノリスはPtが2重量%及びリタングステン酸が20重量%のコーティングを含み、ここでそれら百分率は上記アルミナの薄め塗膜に対するものである。

#### 【0024】

同等に、リタングステン酸とヒドロクロロ白金酸とは両者をそれらの量で1つの共通の溶液として溶解し、それを触媒に単一の共浸漬コーティングとして適用することができる。

#### 【0025】

##### 実施例2(比較例としてのストロンチウム/白金トラップ)

実施例1のように33重量%のアルミナで薄め塗膜が施された重さ356.9gのアルミナ被覆モノリスに硝酸ストロンチウムの溶液(10.33gの硝酸ストロンチウムが270mLの脱イオン水に溶解)を塗布する。乾燥を90で行い、そして、その硝酸ストロンチウム溶液が全部収着された後、その試料を静止した空气中で550において6時間焼成することを除き、実施例1の方法を用いる。第二のコーティングを83.8mLのヒドロクロロ白金酸水溶液(Pt・0.046g/mL)から与える。浸漬と乾燥は実施例1のとおりとする。最後に、その試料を静止空气中で550において6時間焼成する。得られた比較例としてのリーン-NOxトラップはPtが2重量%及びSrが6重量%のコーティングを含み、ここでそれらの百分率は上記アルミナの薄め塗膜に対するものである。従来の結果は、これは最適Sr装填量に相当することを示している。

#### 【0026】

##### 実施例3(比較例としてのバリウム/白金トラップ)

ストロンチウムの代わりにバリウムを使用することを除き、実施例2のものと同様のリーン-NOxトラップを調製する。270mLの脱イオン水に溶解した49.0gの硝酸バリウムをアルミナの薄め塗膜が施されたコージライトのモノリスに含浸させる。そのアルミナ被覆モノリスの重さは含浸前に572.2gで、33重量%の薄め塗膜を有する。続いて、83.8mLのヒドロクロロ白金酸水溶液(Pt・0.046g/mL)を使用する。得られたリーン-NOxトラップは2重量%のPtと12重量%のBaを含む。従来の結果は、これは最適のBa装填量に相当することを示している。

#### 【0027】

##### 試験

等量の、実施例1、2及び3からのリーン-NOxトラップを、SO<sub>2</sub>を含有する模擬排気から、図1に記される、トラップの最大NOx転化率の温度において窒素酸化物を除去するための固定床式流通反応装置中で操業時間(time on stream: TOS)に関して評価する。試料が供されるこの模擬エンジン排気流(総流量=3,000mL/分、時間当たりガス空間速度(GHSV)=25,000時<sup>-1</sup>)は、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>を13ppm、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を27ppm、COを2,400ppm、H<sub>2</sub>を800ppm、NOを600ppm、O<sub>2</sub>を1,400ppm、H<sub>2</sub>Oを10.0%、CO<sub>2</sub>を10.0%、SO<sub>2</sub>を20ppm及びその残りとしてN<sub>2</sub>を含有する。加えて、エンジンの混成モードでの運転をシミュレートするために、総供給流れの一部として、1%のCOと6%のO<sub>2</sub>を60秒毎に交互に加える。これらの試験試料は等重量の白金を含んでいた。

#### 【0028】

図1に示されるように、実施例1の本発明トラップ(白抜きの三角形)のNOx転化率は、従来処方物を用いて調製した実施例2(黒塗りの三角形)及び実施例3(バツ印)の比較例としてのトラップの、数時間曝露した後の平均NOx転化率の約2倍であった。も

10

20

30

40

50

つとも、本発明のトラップは、初期では、そのNOx転化効率が実施例2及び3より低かった。実施例1及び3のトラップは24時間試験されており、一方実施例2のトラップは9時間試験されている。予想されるところは、実施例2のトラップはより長時間にわたってその特性を維持し続けるだろうとすることである。Pt・2% / PW<sub>12</sub>・20% (実施例1)のトラップは9時間のTOS後に約44%のNOx転化効率を達成し、一方Pt・2% / Sr・6%のトラップのNOx転化効率は9時間後で約24%に過ぎない。

【0029】

比較例トラップの捕捉能の効率下降は、硫黄による被毒で見られる典型的な現象である。図1から分かるように、実施例1の本発明トラップは硫黄による被毒を受けない。更に、この図1から気づかれるように、実施例1の本発明トラップによるこのより高いNOx転化効率は比較例処方物の場合より低い操作温度で生ずる。本発明トラップのこの特徴は、トラップを排気ガス系中に配置するに当たってより大きな融通性を可能にするので、即ちエンジンからより遠くに配置するのを可能にするので、著しく有利な点である。このトラップに求められる操作温度がより低いことは、また、トラップに向上した耐久性を与える。理論により縛られることは望まないが、本発明トラップの硫黄耐性は、NOがリンタングステン酸の活性な酸性部位に結合されることに因ると考えられる。これらの部位はNOを吸着する強い傾向を有するが、それらは有害なSO<sub>2</sub>毒に対しては親和性を持たない。しかし、本発明の実施には、この理論の妥当性もそれを理解することも必要でない。

【0030】

#### 実施例4 (比較例)

実施例1に記載した方法を用いてPt・2% / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-薄め塗膜付きモノリス触媒を調製する。この触媒を同様に実施例1に記載した同一の供給ガス混合物を用いてTOSに関して24時間評価する。図2(白抜きの四角形)で分かるように、Ptだけの触媒の使用では24%のNOx転化効率が得られるが、これに対してPt・2% / PW<sub>12</sub>・20% (実施例1)触媒(白抜きの三角形)では41%のNOx転化効率が達成される。従って、図2は、PW<sub>12</sub>を20%有するこの触媒はPt・2%のみの触媒に比較してそれより優れたSO<sub>2</sub>耐性を有することを示している。

【0031】

#### 実施例5

本発明の1態様であるPt・2% / PW<sub>12</sub>・20%の触媒を実施例1に記載したようにして調製し、SO<sub>2</sub>耐性について、典型的なリーン-NOxトラップであるPt・2% / Sr・6%の触媒と比較する。これらの触媒を次の供給ガスを用いてTOSに関して24時間評価する：C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>・13ppm、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>・27ppm、CO・2,400ppm、H<sub>2</sub>・800ppm、NO・600ppm、O<sub>2</sub>・1,400ppm、H<sub>2</sub>O・10.0%、CO<sub>2</sub>・10.0%、SO<sub>2</sub>・9ppm及び残りN<sub>2</sub>。総供給ガス流の一部として、1%のCOと6%のO<sub>2</sub>を60秒毎に循環させる。Pt・2% / PW<sub>12</sub>・20%触媒のNOx転化効率は48%であるが、これに対してPt・2% / Sr・6%のリーン-NOxトラップで得られるNOx転化率は約33%である。

【0032】

#### 実施例6

10%、20%、30%及び40%のPW<sub>12</sub>装填量を持つPt・2% / PW<sub>12</sub>の触媒を実施例1に記載したようにして調製する。これら触媒の試料を実施例3の供給ガスを用いて評価する。供給条件は25,000時<sup>-1</sup>の空間速度に相当する。これら触媒のNOx転化効率データを温度の関数として得るために、1つの温度分布(150~550)について実験を行う。各温度において既報の転化効率が得られる前に定常状態を達成させる。10%、20%、30%及び40%のPW<sub>12</sub>を有する触媒では、250で44%、60%、56%及び58%のNOx転化効率が、また300で64%、62%、56%及び57%のNOx転化効率がそれぞれ得られた。このデータは、本発明で好ましいPW<sub>12</sub>装填量は20%付近にあることを示唆している。

【0033】

10

20

30

40

50

実施例 7

Pt・2% / PW<sub>12</sub>・40%のリーン-NOxトラップ触媒を実施例1に記載したようにして調製する。本発明のこの触媒を実施例4に記載した供給ガスと方法を用いて評価する。24時間の操業時間後も44%のNOx転化率が維持される。

【0034】

実施例 8

(比較例としてのリタングステン酸だけの触媒処方物)

PW<sub>12</sub>・20%だけの触媒を実施例1のPW<sub>12</sub>被覆法に従って調製する。即ち、貴金属は含まれない。この触媒を実施例5に記載した方法と供給ガスを用いて評価する。150~550の温度範囲にわたってNOx転化効率を観察すると、それは図3(白抜きの三角形)において5%未満であることが示される。このデータは、本発明のNOxの転化目的を達成するには貴金属が追加存在することが決定的に必要であり、そしてそれはリタングステン酸との組み合わせで相乗効果をもたらすことを示唆している。

10

【0035】

実施例 9

Pt・2% / PW<sub>12</sub>・20%の触媒を実施例1に記載したようにして調製する。この触媒を実施例5に記載した供給ガスを用いて評価する。150~700(上昇:ramp up)の温度分布について行い、続いて700~150(下降:ramp down)のもう一つの温度分布について行う。その結果を図4に示す。効率としてであるが、第二の温度分布で71%のNOx転化効率を得られる。この研究は、この触媒は車両排気系での使用中に経験することがあるこれらの実験条件で700までの熱安定性を有することを例証している。

20

【0036】

実施例 10

Pt / PW<sub>12</sub>の触媒を逐次含浸法を用いて調製する。コーギーライトのモノリスに、まず、実施例1に記載した方法を用いて2重量%のPtを含浸させる。そのPt溶液が全部吸着されたら、そのモノリスを500で4時間焼成する。次いで、PW<sub>12</sub>を実施例1に記載したとおりに適用し、20重量%の装填量をもたらす。図3は温度の関数としてのNOx転化効率を示すものである。図3(黒塗りの四角形)から分かるように、含浸と含浸との間で焼成が行われた逐次含浸Pt・2% / PW<sub>12</sub>・20%触媒のNOx転化効率は、150~550の全温度分布範囲にわたって、装填間にそのような焼成処理が含まれない本発明のもう一つの態様(白抜きの四角形)のNOx転化効率より低い。実施例4に記載した供給ガスを用いた24時間のTOS研究後に、この逐次含浸され、焼成された触媒により35%のNOx転化効率を得られる。このデータは、まず白金を、次いでリタングステン酸を用いて逐次含浸し、その含浸間で焼成を行う方法は、これら材料の含浸間で焼成を行わない場合より総合NOx転化効率が低下することを示唆している。

30

【0037】

実施例 11

Pt・2% / PW<sub>12</sub>・20%の触媒を実施例1に記載した方法に従って調製するが、最終乾燥工程の後にその触媒を400で4時間焼成する。一つの温度分布について実施例5に記載した方法と供給ガスを用いて行う。この触媒は、最終焼成工程を用いずに調製したPt・2% / PW<sub>12</sub>・20%の触媒と比較して、同一のNOx転化効率をもたらす。

40

【0038】

実施例 12

Rh・0.25% / Pt・1.8% / PW<sub>12</sub>・20%の触媒を所望濃度のロジウム溶液を用いて実施例1に記載した方法に従って調製する。この触媒を実施例1に記載した同一の供給ガスと試験法を用いて評価する。325で24時間のTOS後に43%のNOx転化効率を得られる。

【0039】

実施例 13

50

Pd・0.3% / Pt・1.5% / PW<sub>12</sub>・25%の触媒を実施例1に記載した方法を用いて調製する。適切な濃度の硝酸パラジウム溶液を用いてこの所望とされる触媒を形成する。この触媒を実施例1に記載した模擬供給ガス混合物を用いて、TOSに関して350で24時間評価する。そのNO<sub>x</sub>転化効率は34%である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、3種のリーン-NO<sub>x</sub>トラップの窒素酸化物の転化効率に及ぼす硫黄被毒の影響を示しているグラフであって、その3種のNO<sub>x</sub>トラップの1つは本発明の1つの態様によるもの(白抜きの三角形)であり、他の2種は従来の白金/パラジウム処方物(黒塗りの三角形)と白金/バリウム処方物(バツ印)を使用している比較例であり、それらは全てそれらの最適初期NO<sub>x</sub>転化効率の温度において示されている。

10

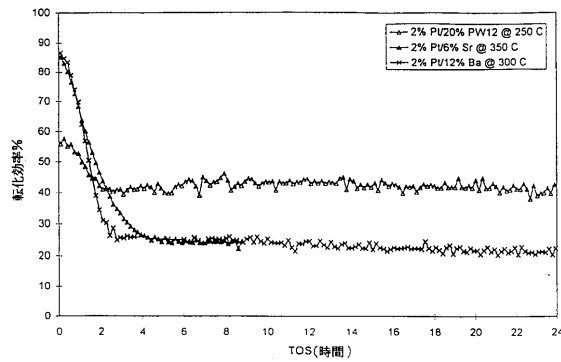
【図2】図2は、白金のみの比較用処方物(白抜きの四角形)のNO<sub>x</sub>転化効率と本発明の1つの態様によるリーン-NO<sub>x</sub>トラップ処方物(白抜きの三角形)のNO<sub>x</sub>転化効率との比較を示しているグラフであって、それら両者はそれらの最大初期NO<sub>x</sub>転化効率の温度において示されている。

【図3】図3は、リンタンゲステン酸のみの比較用処方物(白抜きの三角形)のNO<sub>x</sub>転化効率と、白金とリンタンゲステン酸が装填されたトラップ処方物の、本発明の2つの態様のNO<sub>x</sub>転化効率との比較を示しているグラフであって、本発明の処方物の1つ(黒塗りの四角形)は装填間に500での焼成処理を含むものである。

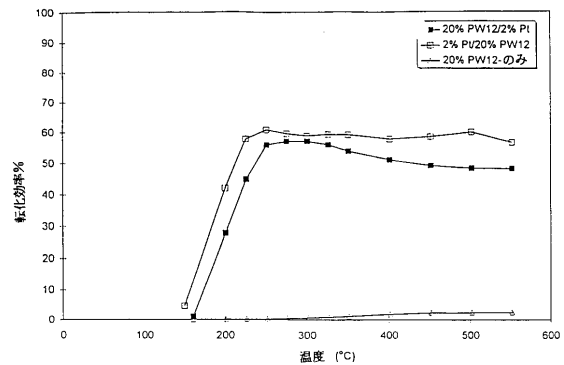
【図4】図4は、本発明のトラップ処方物の昇温中(黒塗りの円)と温度降下中(白抜きの円)のNO<sub>x</sub>転化効率を示しているグラフである。

20

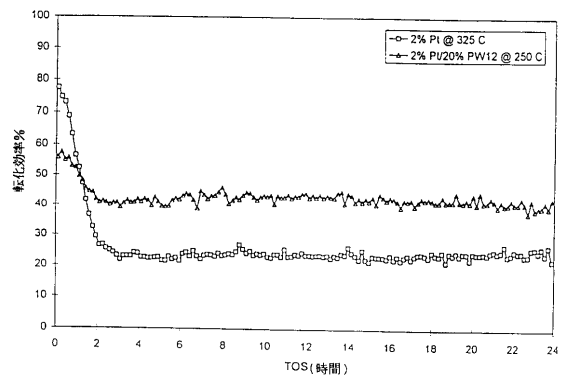
【図1】



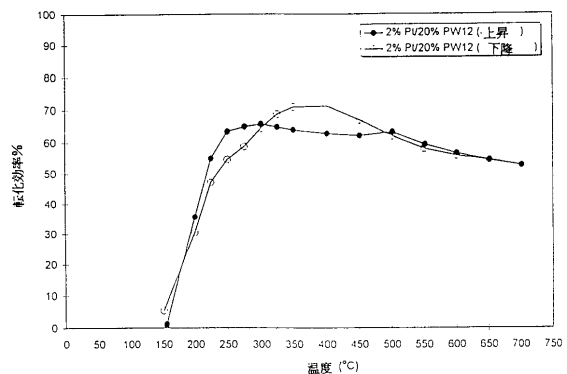
【図3】



【図2】



【図4】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100088926

弁理士 長沼 暉夫

(74)代理人 100107504

弁理士 安藤 克則

(72)発明者 ティエンガ イー . ホースト

アメリカ合衆国ミシガン州レッドフォード, グレイフィールド 11314

(72)発明者 ロバート ジェイ . カドラ

アメリカ合衆国ミシガン州ウオーレン, キュリー 21487

(72)発明者 モヒンダー エス . チャッタ

アメリカ合衆国ミシガン州ノースビル, セブン マイル ロード 7875

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平08 - 173815 (JP, A)

特開平08 - 299801 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

B01J 21/00~38/74

B01D 53/02、86、94

JSTPlus(JDream2)

CAplus(STN)