

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4590733号
(P4590733)

(45) 発行日 平成22年12月1日(2010.12.1)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 29/44 (2006.01)	B O 1 J 29/44 A
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/36 I O 4 A
B O 1 J 23/58 (2006.01)	B O 1 J 23/58 A
B O 1 J 29/74 (2006.01)	B O 1 J 29/74 A
F O 1 N 3/10 (2006.01)	F O 1 N 3/10 A

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-402467 (P2000-402467)	(73) 特許権者	000003137
(22) 出願日	平成12年12月28日(2000.12.28)		マツダ株式会社
(65) 公開番号	特開2001-310131 (P2001-310131A)		広島県安芸郡府中町新地3番1号
(43) 公開日	平成13年11月6日(2001.11.6)	(74) 代理人	100077931
審査請求日	平成19年11月21日(2007.11.21)		弁理士 前田 弘
(31) 優先権主張番号	特願2000-43969 (P2000-43969)	(74) 代理人	100094134
(32) 優先日	平成12年2月22日(2000.2.22)		弁理士 小山 廣毅
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100110939
			弁理士 竹内 宏
		(74) 代理人	100110940
			弁理士 嶋田 高久
		(74) 代理人	100113262
			弁理士 竹内 祐二
		(74) 代理人	100115059
			弁理士 今江 克実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び該触媒による排気ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素を含有する排気ガス中のHC、CO及びNO_xを酸化還元させて浄化するための触媒金属と、Ce、Zr及びSrを含む複酸化物とを備え、該複酸化物がSrをSrOに換算して0.5~2.0質量%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】

上記触媒金属が貴金属であることを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】

排気ガス中の酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気中で排気ガス中のNO_xを吸蔵する一方、酸素濃度の低下によって該吸収したNO_xを放出するNO_x吸蔵材を備えていることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】

担体と、

上記担体上に配置され、貴金属と、排気ガス中の酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気中で排気ガス中のNO_xを吸蔵する一方、酸素濃度の低下によって該吸収したNO_xを放出するNO_x吸蔵材と、Ce、Zr及びSrを含む複酸化物とを有する内側触媒層と、

上記内側触媒層上に配置され、貴金属とゼオライトとを有する外側触媒層とを備え、

上記複酸化物がSrをSrOに換算して0.5~2.0質量%含有することを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】

10

20

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一に記載の排気ガス浄化用触媒を排気ガス流路における触媒温度が 900 以上となる部位に配置し、該排気ガス流路を流通する排気ガスを該排気ガス浄化用触媒に接触させることを特徴とする排気ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒及び該触媒を用いた排気ガス浄化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エンジンの排気ガスを浄化するための触媒としては、理論空燃比付近で排気ガス中の H C、C O 及び N O x を同時にかつ極めて有効に浄化できる三元触媒が知られている。また、空燃比リーンでは排気ガスに含まれる N O x を B a 等の N O x 吸蔵材に吸蔵し、理論空燃比又は空燃比リッチでは吸蔵していた N O x を貴金属上に移動させ、これを排気ガスに含まれる H C、C O 及び H₂ のような還元ガスと反応させて N₂ に還元浄化すると共に、還元ガスをも酸化浄化する、いわゆるリーン N O x 浄化触媒も知られている。

【0003】

そして、一般にこれらの触媒には、酸化数が変化して酸素の貯蔵及び放出を行う酸素吸蔵材が構成成分として含まれており、通常 C e O₂ や C e O₂ - Z r O₂ 複酸化物が使用されている。これらの酸化物は、三元触媒においては酸素の貯蔵又は放出により理論空燃比からのずれを補正する役割を果たし、また、リーン N O x 浄化触媒においては排気ガスに大量に含まれる N O を N O x 吸蔵材に吸蔵されやすい N O₂ に酸化するための酸素供給源となる役割を果たす。

【0004】

また、特開平 6 - 3 1 5 6 3 4 号公報には、基材上に一般式 A_x B_{1-x} C O₃ (式中、A は L a, Y, C e 等よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、B は N a, K, S r 等よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、C は M n, C o, Z r 等よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を示し、0 < x < 1 である。) で表される触媒成分を有する内側層と、この内側層の上に酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム等の担体に周期律表 I b, I I a, I I b 等の酸化物等からなる活性成分を担持させてなる触媒成分を有する表面層とを備えた窒素酸化物接触還元用触媒構造体について開示されている。これは、表面層において炭化水素を吸着して活性化させる一方、内部層において窒素酸化物を吸着して活性化させ、活性化された炭化水素と活性化された窒素酸化物とを両層の界面にて反応させようとするものであり、それによって、窒素酸化物の還元に関し高い活性と選択性とを期待するものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、触媒が高温湿度雰囲気長時間晒されると、酸素吸蔵材を構成する酸化物が劣化し、酸素の吸蔵及び放出が適正に営まれず、触媒の排気ガス浄化性能が低下するという問題がある。

【0006】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高温湿度雰囲気に長時間晒されても排気ガスの浄化性能の低下が小さい耐熱劣化性に優れた排気ガス浄化用触媒を得ることにある。

【0007】

また、本発明はそのような触媒を用いた排気ガス浄化方法を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

そのために、本発明では、酸素吸蔵材としての C e と Z r と S r とを構成元素として含む C e - Z r - S r 複酸化物 (なお、以下では C e O₂ - Z r O₂ - S r O 複酸化物と記すこともある。) を用いている。

10

20

30

40

50

【0009】

すなわち、本発明に係る排気ガス浄化用触媒は、酸素を含有する排気ガス中のHC、CO及びNO_xを酸化還元させて浄化するための触媒金属と、Ce、Zr及びSrを含む複酸化物とを備え、該複酸化物がSrをSrOに換算して0.5~2.0質量%含有することを特徴とする。

【0010】

上記の構成によれば、酸素吸蔵材として働く複酸化物は、Ce及びZrに加えてSrを含むので、触媒が高温度雰囲気長時間晒されても酸素吸蔵機能が大きく低下することがなく、耐熱劣化性に優れた触媒を得ることができる。この理由は明らかではないが、次のように考えられる。

10

【0011】

分析によれば、Ce-Zr複酸化物では加熱によるZrO₂の分離が認められるが、Ce-Zr-Sr複酸化物ではこのZrO₂の分離が殆ど認められず、結晶性が高い。従って、高温に晒されても分解し難く、酸素吸蔵機能が低下しない。この高結晶性にはSrが寄与していると考えられる。

【0012】

分析によれば、Ce-Zr-Sr複酸化物は一次粒子の粒径が小さいが、そのために熱によるシンタリングが進み難くなっている。この微粒子化にはSrが寄与していると考えられる。

【0013】

分析によれば、Ce-Zr-Sr複酸化物は二次粒子径が大きいが、そのためにメゾポアも大きいものになっており、排気ガスが内部にまで拡散し易くなっている。このことが、酸素の吸蔵・放出に有利に働き、比較的高い温度まで高い酸素吸蔵能を発揮する結果になっていると考えられる。また、Srが酸素を活性化させることも酸素の吸蔵・放出に有利に働いていると考えられる。

20

【0014】

従って、本触媒を排気マニホールド直ぐ下流部位のように触媒温度が連続的に又は一時的に900以上となるようなところに配置することも可能となる。

【0015】

また、本発明を三元触媒に適用した場合、触媒が高温度雰囲気長時間晒された後においても、複酸化物が理論空燃比からのずれを酸素の吸蔵及び放出によって補正する酸素吸蔵材として有効に機能することとなり、これによって高いHC浄化性能を得ることができる。

30

【0016】

また、本発明をリーンNO_x浄化触媒として適用した場合、触媒が高温度雰囲気長時間晒された後においても複酸化物がNOの酸化のための活性の高い酸素の供給源として有効に機能することとなり、空燃比リーンにおいて、NOがNO_x吸蔵材に吸蔵され易いNO₂に酸化されるため、高いリーンNO_x浄化性能を得ることができる。

【0017】

NO_x吸蔵材には、排気ガス中に含まれる硫黄酸化物と反応して塩を形成することによりNO_x吸蔵材としての機能を喪失する、いわゆる硫黄被毒という問題があるが、上記Ce-Zr-Sr複酸化物であれば、硫黄被毒によるリーンNO_x浄化性能の低下を小さく抑えることができ、耐硫黄被毒性に優れたものとなる。この理由も明らかではないが、Srの存在によってNO_x吸蔵材が微細化され、NO_x吸蔵材の表面積が大きくなり、そのために硫黄被毒を受けにくくなっているためではないかと推測される。さらに、硫黄被毒された触媒を高温化することにより触媒の再生を図ることができるが、本構成の触媒では上記Ce-Zr-Sr複酸化物の耐熱性が高いから、極めて高い再生性能を呈するものとなる。

40

【0018】

また、上記Ce-Zr-Sr複酸化物は、Zrの含有量が多くなると耐硫黄被毒性に有

50

利に働き、Ceの含有量が多くなると、耐熱性が向上する。但し、Srの含有量が過剰になると耐熱性が低下する。

【0019】

また、上記Ce-Zr-Sr複酸化物は、通常の排気ガス温度350前後でエンジンの空燃比をストイキ又はリッチにしたときの酸素放出量がそれほど多くない。従って、NOx吸蔵材に吸収されているNOxを放出させて還元浄化するために空燃比をストイキ又はリッチに維持する時間を短くすることができ、あるいはリッチ度合を低くすることができる。

【0020】

すなわち、当該酸素放出量が多い場合は、ストイキ又はリッチにしてNOxを浄化するための排気ガス中の還元成分(HC、CO、H₂等)を多くしても、その還元成分が放出された酸素と反応して消費される量も多くなる。そのため、NOxを還元浄化するためにはより多くの還元成分が必要になる。つまり、ストイキまたはリッチに維持する時間を長くするか、リッチ度合を高くする必要がある。これに対して、上記Ce-Zr-Sr複酸化物は当該酸素放出量が少ないから、還元成分の消費量が少ない。そのために、NOxを還元浄化するためにストイキ又はリッチに維持する時間を短くし又はリッチ度合を低くすることができるものである。従って、ストイキ又はリッチにするための燃料消費量も少なくなる。

【0021】

Ce-Zr-Sr複酸化物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、Ce、Zr及びSrの各塩を溶解した混合水溶液にアルカリを滴下して複酸化物を沈殿させる共沈法、Ce、Zr及びSrの各酸化物の粒子の混合物を高温下で溶融して複酸化物を生成する固相反応法、Ce、Zr及びSrのうちの1種又は2種の金属のイオンを有する水溶液に、Ce、Zr及びSrのうちの残りの金属の酸化物粉を入れて攪拌し、乾燥及び焼成して複酸化物を形成する担持(乾固)法、Ce、Zr及びSrの各塩を溶解した混合水溶液を煮沸することにより水分を飛ばして複酸化物を結晶化させる液体乾燥法等を挙げることができる。

【0022】

また、上記触媒金属として貴金属を採用すれば、複酸化物から活性化された酸素が供給されると共に、排気ガス中のNOx及びHCが貴金属表面で活性化されることとなるので、排気ガス中のNOのNO₂への酸化反応、HCの部分酸化反応が円滑に進行し、そして、これらはエネルギー的に反応しやすい状態であるためにNOx還元性及びHC酸化性の向上が図られることとなる。

【0023】

さらに、本発明に係る触媒は、排気ガス中の酸素濃度が高い酸素過剰雰囲気(空燃比リーン)で排気ガス中のNOxを吸蔵する一方、酸素濃度の低下(空燃比リッチ)によって吸収したNOxを放出するNOx吸蔵材を含有させることができる。このようにすれば、当該触媒がいわゆるリーンNOx浄化触媒として機能することとなる。この場合、上記の如く、触媒が高温雰囲気中に長時間晒された後においても、複酸化物がNOの酸化のための酸素供給源として有効に機能するから、空燃比リーンにおいて、NOがNO₂に酸化されてNOx吸蔵材に吸蔵されることにより高いリーンNOx浄化性能を得ることができる。

【0024】

そして、かかるリーンNOx浄化触媒の具体的構成として、貴金属とNOx吸蔵材と上記Ce-Zr-Sr複酸化物とを有する内側触媒層と、貴金属とゼオライトとを有する外側触媒層とが担体上に順に積層されたものを挙げることができる。かかる構成によれば、空燃比リーンにおいて、外側触媒層では、ゼオライトに貯蔵されたHCが放出されて排気ガス中のNOと反応することによりNOx浄化が図られ、また、内側触媒層では、外側触媒層でNOが酸化されて生成したNO₂がNOx吸蔵材に吸蔵され、見掛け上NOxが浄化された格好となる。NOx吸蔵材に吸蔵されたNO₂は、空燃比リッチとなったときに

10

20

30

40

50

外側触媒層の貴金属上で、活性化された部分酸化HCと反応して分解浄化されることとなる。これら両層の効果が合わさって極めて高いリーンNOx浄化性能が発揮されることとなる。すなわち、外側触媒層が選択還元NOx浄化触媒としての機能を発揮し、内側触媒層がリーンNOx浄化触媒としての機能を発揮する、ということができる。

【0025】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、酸素吸蔵材として働く複酸化物が、Ce及びZrに加えてSrを含み、そのSr含有量がSrOに換算して0.5~2.0質量%であるので、触媒が高温度雰囲気長時間晒されても複酸化物の酸素吸蔵機能が大きく低下することがなく、耐熱劣化性に優れた触媒を得ることができる。従って、本触媒を排気マニホールド直ぐ下流部位のように排気ガスの温度が連続的に又は一時的に900以上となるようなところに配置することもできる。また、例えば、本発明を三元触媒として適用した場合、触媒が高温度雰囲気長時間晒された後においても複酸化物が酸素供給源として有効に機能することとなり、高いHC浄化性能を得ることができる。また、本発明をリーンNOx浄化触媒として適用した場合、触媒が高温度雰囲気長時間晒された後においても複酸化物がNOの酸化のための酸素供給源として有効に機能することとなり、空燃比リーンにおいて、NOがNOx吸蔵材に吸蔵され易いNO₂に酸化されることにより高いリーンNOx浄化性能を得ることができる。

10

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

20

【0027】

(触媒の構成)

図1は本発明の実施形態に係る排気ガス浄化用触媒Cの構造を示す。触媒Cは、例えば耐熱性に優れた担体材料であるコーゼライトからなるモノリス状の担体1を備え、その担体1上には、担体1の表面に近い側にある内側触媒層2と、その上の担体1の表面から離れた外側にある外側触媒層3とが層状に形成されている。

【0028】

内側触媒層2は、第1貴金属成分(例えばPt)と、NOx吸蔵材としてのBa、K、Sr及びMgと、第1貴金属及びNOx吸蔵材が担持された第1母材と、この母材粉末を結合し担体に保持するバインダとを備えている。ここで、第1母材は、アルミナとCeO₂-ZrO₂-SrO複酸化物との混合物で形成されている。

30

【0029】

外側触媒層3は、第2貴金属成分(例えばPt, Rh)と、NOx吸蔵材としてのBa、K、Sr及びMgと、貴金属及びNOx吸蔵材が担持された第2母材と、この第2母材粉末を結合し担体に保持するバインダとを備えている。ここで、第2母材は、ゼオライトで形成されている。

【0030】

なお、触媒層2, 3の各々における不純物は1%以下である。

【0031】

(触媒Cの製法)

触媒Cの基本的な製法は次の通りである。

40

【0032】

まず、第1母材(アルミナとCeO₂-ZrO₂-SrO複酸化物との混合物)、バインダ及び水を混合してスラリーを形成し、このスラリーをモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって、内側コート層を形成する。

【0033】

次いで、第2母材(ゼオライト)に第2貴金属を乾固法等によって担持させることによって触媒粉を形成する。そして、その触媒粉、バインダ及び水を混合してスラリーを形成し、このスラリーを内側コート層を有するモノリス担体にウォッシュコートし、乾燥及び

50

焼成を行なうことによって、この内側コート層の上に外側コート層を形成する。

【 0 0 3 4 】

続いて、第 1 貴金属成分の溶液と、NO_x吸蔵材である Ba 成分、K 成分、Sr 成分及び Mg 成分の各溶液との混合溶液を調製する。そして、その混合溶液を内側コート層と外側コート層とに同時に含浸させ、乾燥及び焼成を行なう。

【 0 0 3 5 】

以上のようにして、内側コート層が内側触媒層に、外側コート層が外側触媒層にそれぞれ形成されることとなる。

【 0 0 3 6 】

(触媒 C の使用形態)

触媒 C は、例えば図 2 に示すように、車両用のリーン燃焼エンジン 4 の排気ガスを排出するための排気通路 5 に配設される。その配設部位は排気マニホールド直ぐ下流部位に相当する。そして、触媒 C 6 は、リーン燃焼運転時には排気ガスに含まれる NO_x を Ba、K、Sr 及び Mg に吸蔵し、次に理論空燃比燃焼運転時またはリッチ燃焼運転時 (1) には Ba 等から放出された NO_x と HC、CO 及び H₂ とを反応させ、三元触媒と同様に排気ガスを浄化するものである。すなわち、触媒 C はリーン NO_x 浄化作用を有するものであり、そのリーン燃焼運転時における排気ガスの酸素濃度は例えば 4 ~ 5 % から 20 % であり、空燃比は A / F = 18 ~ 150 である。一方、リッチ燃焼運転時における排気ガスの酸素濃度は 0 . 5 % 以下である。

【 0 0 3 7 】

また、触媒 C はリーン NO_x 浄化作用を有するが、リーン燃焼運転が長時間続くと触媒 C の NO_x 吸蔵量が飽和状態となって NO_x 浄化性能の低下を招く。そのため、リーン燃焼運転を 2 ~ 3 分行い、この間に NO_x 吸蔵材に NO_x を吸蔵し、次いでリッチ燃焼運転を 1 ~ 5 秒行い、この間に吸蔵していた NO_x を放出して浄化する、というサイクルが繰り返されるように制御がなされている。

【 0 0 3 8 】

さらに、内側触媒層 2 及び外側触媒層 3 に含まれる NO_x 吸蔵材 (Ba、K、Sr 及び Mg) への硫黄成分の吸収過剰状態が判定されたときには、燃焼室の空燃比をリッチ状態とすると共に、点火時期を遅らせる点火リタード制御が 2 ~ 10 分程度行われるようになっていく。これによって排気ガスの温度が高められて NO_x 吸蔵材の温度も上昇し、硫黄被毒された NO_x 吸蔵材から硫黄成分が脱離して再生が図られることとなる。

【 0 0 3 9 】

内側触媒層 2 及び外側触媒層 3 には、触媒金属として貴金属が担持されているので、排気ガス中の NO_x 及び HC が貴金属表面で活性化されると共に、複酸化物から活性化された酸素が供給されることとなる。従って、排気ガス中の NO の NO₂ への酸化反応、HC の部分酸化反応が円滑に進行し、この NO₂ 及び部分酸化 HC はエネルギー的に反応しやすい状態にあるため、前者の還元及び後者の酸化が効率良く進行することになる。

【 0 0 4 0 】

すなわち、空燃比リーンにおいて、外側触媒層 3 では、触媒低温時にゼオライトに貯蔵された HC が触媒温度の上昇に伴って放出され、その HC がそのまま排気ガス中の NO と反応し、また、その HC が部分酸化されてから NO と反応することにより、NO_x 浄化が図られる。内側触媒層 2 では、外側触媒層 3 で NO が酸化されて生成した NO₂ が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、見掛け上 NO_x が浄化された格好となる。NO_x 吸蔵材に吸蔵された NO₂ は、空燃比リッチとなったときに内側触媒層 2 及び外側触媒層 3 の貴金属上で活性化された部分酸化 HC と反応して分解浄化されることとなる。従って、外側触媒層 3 は選択還元 NO_x 浄化触媒としての機能を発揮し、内側触媒層 2 はリーン NO_x 浄化触媒としての機能を発揮するということができる。

【 0 0 4 1 】

【 実施例 】

[実験 1]

10

20

30

40

50

以下の各例に係る触媒の耐熱劣化性及び耐S被毒劣化性についてテスト評価を行った。

【0042】

<評価触媒の調製>

- 例1 -

以下の方法により例1に係る触媒を調製した。

【0043】

内側コート層の形成

−アルミナと複酸化物としての $CeO_2 - ZrO_2 - Sm_2O_3$ （質量組成比は $CeO_2 : ZrO_2 : Sm_2O_3 = 23 : 73 : 4$ ）とアルミナバインダとを、
 - アルミナ担持量（担持量は後述するハニカム担体に担持させたときの担体1L当たりの乾燥質量のこと。以下、同じ。）が150g/L、複酸化物担持量が150g/L及びアルミナバインダ担持量が30g/Lとなるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーにコーゼライト製モノリス担体を浸漬して引き上げ、余分なスラリーを吹き飛ばす、という方法により、担体にスラリーをウォッシュコートした。次いで、これを150の温度で1時間乾燥し、540の温度で2時間焼成することによって内側コート層を形成した。なお、この乾燥条件及び焼成条件は以下の説明における「乾燥」及び「焼成」も同じである。

10

【0044】

外側コート層の形成

ジニトロジアミン白金の水溶液と硝酸ロジウム水溶液とを、Pt担持量が0.5g/Lとなり、Rh担持量が0.006g/Lとなるように秤量して混合し、これをMFI型ゼオライト（ $SiO_2 / Al_2O_3 = 80$ ）と合わせて、スプレードライ法による噴霧乾固を行ない、さらに乾燥及び焼成を施すことによって触媒粉を形成した。この触媒粉におけるPt及びRhを合わせた量は、質量百分率で約2.5%であった。

20

【0045】

次いで、このPt-Rh/MFI触媒粉とアルミナバインダとを、触媒粉担持量が20g/Lとなり、バインダ担持量が4g/Lとなるように秤量して混合し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。このスラリーを内側コート層が形成されている担体にウォッシュコートし、これを乾燥及び焼成することによって外側コート層を形成した。

30

【0046】

含浸工程

ジニトロジアミン白金硝酸塩水溶液と、酢酸バリウム水溶液と、酢酸カリウム水溶液と、酢酸ストロンチウム水溶液と、酢酸マグネシウム水溶液とを、Pt担持量が3g/L、Ba担持量が30g/L、K担持量が6g/L、Sr担持量が10g/L及びMg担持量が10g/Lとなるように秤量し混合してなる混合溶液を調製した。

【0047】

次いで、この混合溶液を担体の内側及び外側コート層に含浸させ、これを乾燥及び焼成した。

【0048】

得られた触媒の不純物量は1%未満であった。この点は以下に述べる他の例の触媒も同じであった。

40

【0049】

- 例2 -

内側コート層に複酸化物として $CeO_2 - ZrO_2 - La_2O_3$ （質量組成比は $CeO_2 : ZrO_2 : La_2O_3 = 23 : 73 : 4$ ）を用いた他は例1と同じ条件・方法によって例2に係る触媒を調製した。

【0050】

- 例3 -

内側コート層に複酸化物として $CeO_2 - ZrO_2 - In_2O_3$ （質量組成比は CeO_2

50

$2 : ZrO_2 : In_2O_3 = 23 : 73 : 4$) を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 3 に係る触媒を調製した。

【0051】

- 例 4 -

内側コート層に複酸化物として $CeO_2 - ZrO_2 - SrO$ (質量組成比は $CeO_2 : ZrO_2 : SrO = 23 : 73 : 4$) を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって例 4 に係る触媒を調製した。

【0052】

- 参考例 -

内側コート層に複酸化物として $CeO_2 - ZrO_2$ (質量組成比は $CeO_2 : ZrO_2 = 75 : 25$) を用いた他は例 1 と同じ条件・方法によって参考例に係る触媒を調製した。

10

【0053】

参考のために各触媒を構成する複酸化物について、1000 でエージング後の比表面積及び酸素貯蔵能を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0054】

【表 1】

		例 1	例 2	例 3	例 4	参考例
比表面積	m^2/g	30	40	4	38	25
酸素吸蔵能	$\mu mol/g$	150	150	200	140	130

20

【0055】

< 評価 1 : 耐熱劣化性 >

(評価テスト方法)

例 1 ~ 4 及び参考例の各触媒について、900 で 24 時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった。

【0056】

そして、下記測定方法に従って NO_x 浄化率を測定した。

30

- NO_x 浄化率の測定方法 -

触媒を固定床流通式反応評価装置に取り付け、図 3 に示すように、空燃比リーンの模擬排気ガス (ガス組成 A) を 60 秒間流し、次にガス組成を切り換えて空燃比リッチの模擬排気ガス (ガス組成 B) を 60 秒間流す、というサイクルを 5 回繰り返した後、ガス組成を空燃比リーン (ガス組成 A) に切り換え、この切り換え時点 (テスト開始から 600 秒後) から 60 秒間及び 130 秒間の NO_x 浄化率 (リーン NO_x 浄化率) を測定した。触媒温度及び模擬排気ガス温度は 350、そのガス組成は表 2 に示す通りであり、また、空間速度 SV は $25000 h^{-1}$ とした。

【0057】

【表 2】

40

	ガス組成A	ガス組成B
	リーン	リッチ
H C (C ₃ H ₆)	4000ppm	4000ppm
N O	260ppm	260ppm
C O	0.16%	0.16%
C O ₂	9.75%	9.75%
H ₂	650ppm	650ppm
O ₂	7 %	0.5 %
N ₂	残	残

10

【 0 0 5 8 】

(テスト結果)

切り替え時点から 6 0 秒間及び 1 3 0 秒間の N O x 浄化率の結果をそれぞれ図 4 及び 5 に示す。

【 0 0 5 9 】

20

図 4 及び 5 に示すように、6 0 秒間及び 1 3 0 秒間のどちらの場合にも C e O₂ - Z r O₂ - S r O 複酸化物を有する例 4 は、例 1 ~ 3 に比較して N O x 浄化率が高く、耐熱劣化性に優れることがわかる。表 1 によれば、複酸化物の比表面積及び酸素吸蔵能は例 2 と例 4 とがほぼ等しいにもかかわらず、例 4 が良好な N O x 浄化率を示したのは、S r が複酸化物に出入りする酸素を高活性化させ、その機能は複酸化物が高温雰囲気中に長時間晒された後においても喪失されないためではないかと推測される。また、表 1 によれば例 3 の複酸化物は酸素貯蔵能が大きいにもかかわらず、N O x 浄化率が小さかったのは、酸素吸蔵材としての活性面積が小さいためであると考えられる。

【 0 0 6 0 】

そして、例 4 は参考例に比較して N O x 浄化率が若干劣る結果となっているが、参考例では C e O₂ : Z r O₂ = 7 5 : 2 5 であるのに対して例 4 では C e O₂ : Z r O₂ : S r O = 2 3 : 7 3 : 4 であり、直接の比較対象とすることはできない。しかしながら、酸素吸蔵及び放出能を有するのは C e であることから、例 4 は C e 成分が少なく、N O x 浄化率が低くなると考えられるにもかかわらず、参考例に匹敵するほどの N O x 浄化率を示している点は注目するに値する。

30

【 0 0 6 1 】

< 評価 2 : 耐硫黄被毒劣化性及び再生性 >

(評価テスト方法)

例 1 ~ 4 及び参考例の各触媒について、触媒に劣化処理を施していないフレッシュのもの、触媒に下記の S O₂ 処理 (S 被毒劣化処理) を施した後のものをそれぞれ準備した。また、例 4 及び参考例については S O₂ 処理後に下記の再生処理を行なった後のものも準備した。

40

【 0 0 6 2 】

そして、上記評価 1 と同様の方法・条件で N O x 浄化率を測定した。

【 0 0 6 3 】

- S O₂ 処理 -

S O₂ 処理は、固定床流通式反応評価装置に取り付けた触媒に対して、5 0 p p m の S O₂ と、2 0 % の O₂ と、N₂ とにより構成される模擬ガスを 6 0 分間流した。触媒入口ガス温度は 3 5 0 とし、また、空間速度 S V は 5 5 0 0 0 h⁻¹ とした。

【 0 0 6 4 】

50

- 再生処理 -

再生処理は、固定床流通式反応評価装置に取り付けた触媒に対して、ガス組成 $A/F = 14.7 \pm 0.9$ の模擬ガスを 10 分間流した。触媒入口ガス温度は 600 とし、また、空間速度 SV は 120000 h^{-1} とした。

【0065】

(テスト結果)

切り替え時点から 60 秒間及び 130 秒間の NO_x 浄化率の結果をそれぞれ図 6 及び 7 に示す。

【0066】

図 6 及び 7 に示すように、60 秒間及び 130 秒間のどちらの場合にも例 1 ~ 4 のいずれもが参考例に比較してリーン NO_x 浄化率が高く、耐硫黄被毒劣化性に優れることがわかる。この理由は明らかではないが、 S_m 、 L_a 、 I_n 又は S_r の存在によって NO_x 吸蔵材が微細化されて表面積が大きくなり、そのために硫黄被毒を受けにくくなっているためではないかと推測される。従って、硫黄成分を含む排気ガスが S_m 、 L_a 、 I_n 又は S_r を含むリーン NO_x 浄化触媒に接触するようにすることにより、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒劣化を抑制することができる。

【0067】

また、再生処理を施した例 4 及び参考例では NO_x 浄化性能の回復が確認できるが、例 4 では極めて高い回復性能を示していることが分かる。従って、 S_m 、 L_a 、 I_n 又は S_r を含むリーン NO_x 浄化触媒が硫黄被毒されているという判定がなされたときには触媒を高温化することにより、触媒の硫黄被毒からの極めて高い回復能力が発現されるものと考えられる。

[実験 2]

以下の各例に係る触媒の耐熱劣化性及び耐 S 被毒劣化性についてテスト評価を行った。

【0068】

< 評価触媒の調製 >

- 例 5 -

以下の方法により例 5 に係る触媒を調製した。

【0069】

内外コート層の形成

- アルミナと $Ce-Zr-Sr$ 複酸化物 (CeO_2-ZrO_2-SrO 化合物であり、質量組成比は $CeO_2:ZrO_2:SrO = 73.3:25.7:1$ である。) とアルミナバインダとを - アルミナ担持量が 160 g/L となり、 $Ce-Zr-Sr$ 複酸化物担持量が 160 g/L となり、バインダ担持量が 30 g/L となるように秤量し、これにイオン交換水を添加することによってスラリーを調製した。

【0070】

上記スラリーの半分をハニカム担体にウォッシュコートし、乾燥及び焼成を行なうことによって内側コート層を形成した。次いで、当該スラリーの残り半分を内側コート層の上からウォッシュコートし同様の乾燥・焼成を行なうことによって、外側コート層を形成した。

【0071】

含浸工程

含浸用混合溶液として、ジニトロジアミン白金硝酸塩、硝酸ロジウム、酢酸バリウム、酢酸カリウム、酢酸ストロンチウム及び酢酸マグネシウムの各水溶液を、Pt 担持量が 3.5 g/L 、Rh 担持量が 0.1 g/L 、Ba 担持量が 30 g/L 、K 担持量が 6 g/L 、Sr 担持量が 10 g/L 、Mg 担持量が 10 g/L となるように秤量し混合したものを準備した。この混合溶液を上記内側及び外側の両コート層に含浸させ乾燥・焼成を行なった。

【0072】

10

20

30

40

50

- 例 6 -

複酸化物としてCe-Zr複酸化物(CeO_2-ZrO_2 化合物であり、質量組成比は $CeO_2:ZrO_2=74:26$ である。)を用いる他は例5と同じ条件・方法によって例6の触媒を調製した。

【0073】

<評価1：耐熱劣化性>

例5及び例6の各触媒について、900で24時間の加熱処理を大気雰囲気において行なった後、実験1と同じ条件・方法でガス組成を空燃比リーン(ガス組成A)に切り換えた時点から60秒間及び130秒間のNOx浄化率(リーンNOx浄化率)を測定した。リーン切替後60秒間のNOx浄化率を図8に、リーン切替後130秒間のNOx浄化率を図9にそれぞれ示す。

10

【0074】

同図によれば、複酸化物にSrを含む例5は、それを含まない例6に比べて、 CeO_2 分が若干少なくなっているにも拘わらず、NOx浄化率が若干高くなっている。これから、Ce-Zr-Sr複酸化物を採用することが触媒の耐熱性向上に効果があるといえることができる。

【0075】

<評価2：耐硫黄被毒劣化性及び再生性>

例5及び例6の各触媒について、劣化処理を施していないフレッシュのもの、 SO_2 処理(S被毒劣化処理)を施した後のもの、 SO_2 処理後に再生処理を行なった後のものをそれぞれ準備し、上記評価1と同じ条件・方法でNOx浄化率を測定した。 SO_2 処理及び再生処理は実験1と同じである。結果は図10及び図11に示されている。

20

【0076】

同図によれば、複酸化物にSrを含む例5は、それを含まない例6に比べて、フレッシュ状態のNOx浄化率には差がないものの、 SO_2 処理後及び再生処理後の各NOx浄化率が高くなっている。これから、Ce-Zr-Sr複酸化物を採用することが触媒の耐硫黄被毒性及び再生処理性に効果があるといえることができる。

【0077】

[実験3]

次の例7の触媒を調製して上記評価1のテストによりリーン切替後60秒間のNOx浄化率を測定し、先の例5及び例6の触媒のテスト結果と比べることにより、複酸化物におけるSrOの割合がNOx浄化率に及ぼす影響を調べた。

30

【0078】

- 例 7 -

複酸化物としてCe-Zr-Sr複酸化物(CeO_2-ZrO_2-SrO 化合物であり、質量組成比は $CeO_2:ZrO_2:SrO=71:25:4$ である。)を用いる他は例5と同じ条件・方法によって例7の触媒を調製した。

【0079】

結果は図12に示されている。同図によれば、複酸化物のSrOの割合が多い例7はリーン切替後60秒間のNOx浄化率が複酸化物にSrを含まない例6よりも若干低くなっている。従って、複酸化物におけるSrOの割合は少ない方が良いことがわかる。その割合は0.5~2.0質量%が好ましい。

40

【0080】

(その他の実施形態)

上記実施形態では、触媒CをリーンNOx触媒としたが、特にこれに限定されるものではなく、酸素吸蔵材としてCe-Zr-Sr複酸化物を備えた三元触媒であってもよい。この場合、触媒が高温度雰囲気に長時間晒された後においても複酸化物がHC酸化用の酸素供給源として有効に機能することとなり、HCが酸化除去されて高いHC浄化性能を得ることができる。

【0081】

50

また、上記実施形態では、触媒Cをガソリンエンジンの排気ガス浄化用として用いているが、特にこれに限定されるものではなく、空燃比A/F = 18 ~ 50であるディーゼルエンジンの排気ガス浄化用としても適用できるものである。この場合、触媒CのNO_x吸蔵材の再生処理のためには燃料噴射時期を遅らせることにより排気ガス温度の上昇を図る噴射リタード制御を行えばよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態に係る触媒Cの層構造を示す断面図である。

【図2】 本発明の実施形態に係る触媒Cが用いられるエンジンの排気ガス浄化装置を示すブロック図である。

【図3】 NO_x浄化率測定方法において試験開始からの時間と触媒が接触する模擬ガスの酸素濃度との関係を示すグラフ図である。

10

【図4】 実験1での耐熱劣化性に関するリーン切り替え後60秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【図5】 実験1での耐熱劣化性に関するリーン切り替え後130秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【図6】 実験1での耐硫黄被毒劣化性に関するリーン切り替え後60秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【図7】 実験1での耐硫黄被毒劣化性に関するリーン切り替え後130秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【図8】 実験2での耐熱劣化性に関するリーン切り替え後60秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

20

【図9】 実験2での耐熱劣化性に関するリーン切り替え後130秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【図10】 実験2での耐硫黄被毒劣化性に関するリーン切り替え後60秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【図11】 実験2での耐硫黄被毒劣化性に関するリーン切り替え後130秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

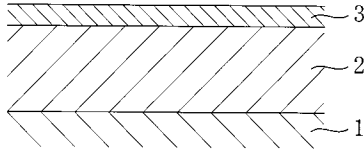
【図12】 実験3での耐熱劣化性に関するリーン切り替え後60秒間のNO_x浄化率を示すグラフ図である。

【符号の説明】

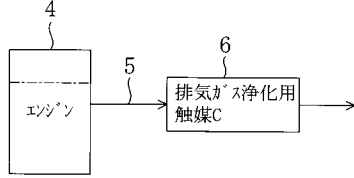
30

- 1 担体
- 2 内側触媒層
- 3 外側触媒層
- 4 エンジン
- 5 排気通路
- 6 触媒C

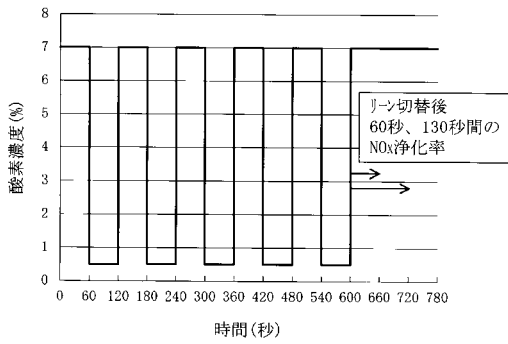
【図1】



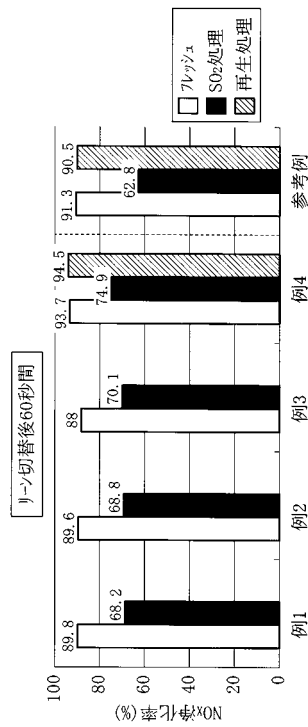
【図2】



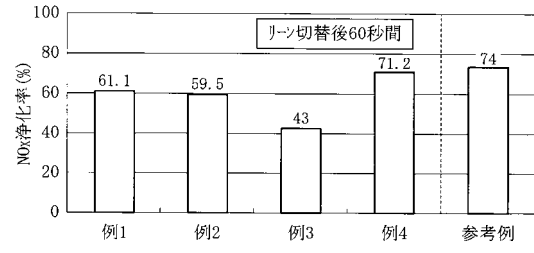
【図3】



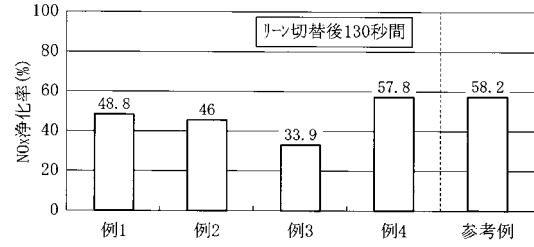
【図6】



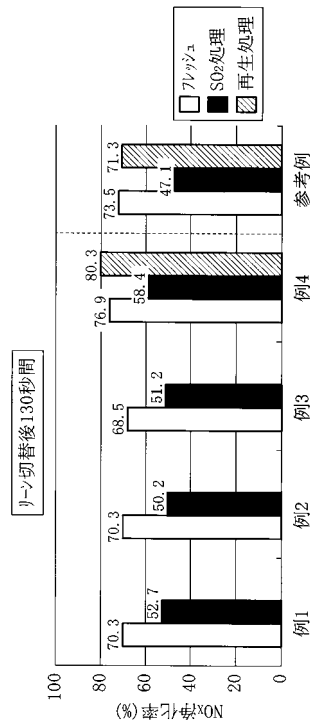
【図4】



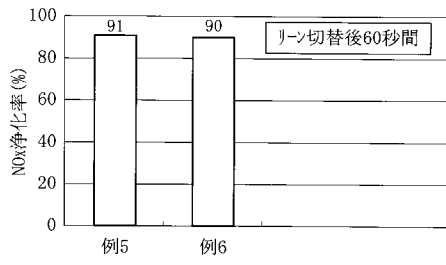
【図5】



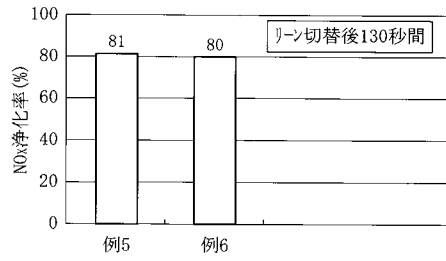
【図7】



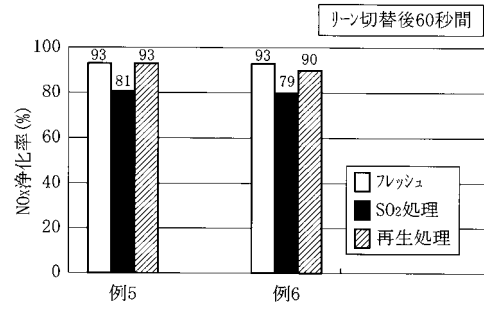
【図8】



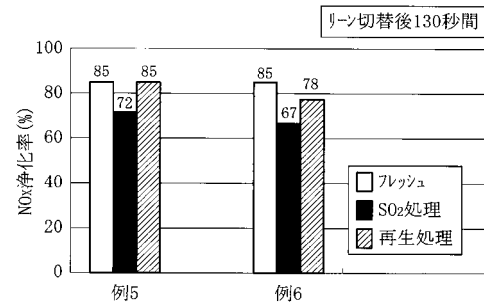
【図9】



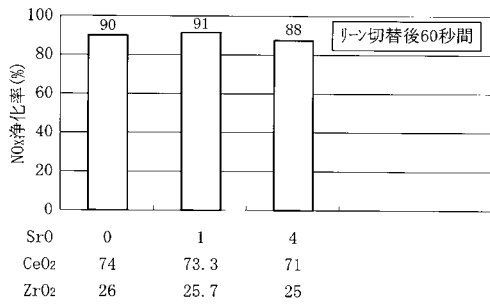
【図10】



【図11】



【図12】



SrO	0	1	4
CeO ₂	74	73.3	71
ZrO ₂	26	25.7	25

フロントページの続き

- (74)代理人 100115510
弁理士 手島 勝
- (74)代理人 100115691
弁理士 藤田 篤史
- (72)発明者 岡本 謙治
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 高見 明秀
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 山田 啓司
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 三好 誠治
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 佐藤 哲

- (56)参考文献 特開平10-218620(JP,A)
特開平11-169712(JP,A)
特開平11-076827(JP,A)
特開平11-114424(JP,A)
特開平07-213902(JP,A)
特開平08-168675(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00 - 38/74
B01D 53/94
F01N 3/10