

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4051555号
(P4051555)

(45) 発行日 平成20年2月27日(2008.2.27)

(24) 登録日 平成19年12月14日(2007.12.14)

(51) Int.Cl.	F I
BO1J 29/068 (2006.01)	BO1J 29/068 ZABA
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 IO2B
	BO1D 53/36 IO2H

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-567466 (P2002-567466)	(73) 特許権者	000006286
(86) (22) 出願日	平成14年2月26日(2002.2.26)		三菱自動車工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/001729		東京都港区芝五丁目33番8号
(87) 国際公開番号	W02002/068118	(74) 代理人	100090022
(87) 国際公開日	平成14年9月6日(2002.9.6)		弁理士 長門 侃二
審査請求日	平成15年11月27日(2003.11.27)	(74) 代理人	100116447
(31) 優先権主張番号	特願2001-50522 (P2001-50522)		弁理士 山中 純一
(32) 優先日	平成13年2月26日(2001.2.26)	(72) 発明者	渡邊 哲也
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車工業株式会社内
		(72) 発明者	中山 修
			東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

担体と触媒層を含み、この触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加してなる排ガス浄化用触媒において、

前記触媒層は、前記吸蔵剤を包含するとともに該吸蔵剤と親和性の高い酸性質材料を包含し、白金、ロジウム及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属と、該貴金属及び前記吸蔵剤の母材となるアルミナをさらに備える第1触媒層と、該第1触媒層の外面に形成され前記吸蔵剤を包含し前記酸性質材料を包含しない第2触媒層とからなり、

前記アルミナに対する酸性質材料の比率が1～30重量%の範囲であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記第2触媒層は、白金、ロジウム及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属と、該貴金属及び前記吸蔵剤の母材となるアルミナをさらに備えることを特徴とする、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】

前記第1触媒層中に、IV族、V族及びVI族の遷移元素ならびにIV族、V族及びVI族の典型元素から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む酸性酸化物と、前記少なくとも一つの酸性物質を含む複合酸化物と、ゼオライトとから選択される一つ以上の材料を含んでなることを特徴とする、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。

10

20

【請求項4】

前記吸蔵剤はカリウムを含み、前記担体は多孔質担体からなることを特徴とする、請求項1乃至3のいずれかに記載の排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排ガス浄化用触媒に関し、特に、浄化能力を高く保持可能な排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【関連する背景技術】

リーンバーンエンジンや筒内噴射式エンジン等の希薄燃焼式エンジンは、燃費特性や排ガス特性の向上のため、所定運転域では理論空燃比よりも燃料希薄側のリーン空燃比で運転される。リーン空燃比運転が行われる間は、排ガス中の NO_x （窒素酸化物）を三元触媒によって十分に浄化することができないことから、酸化雰囲気において排ガス中の NO_x を吸蔵する NO_x 触媒を装備し、この触媒に吸蔵された NO_x を還元雰囲気で N_2 （窒素）に還元させることにより、大気への NO_x 排出量を低減させることが知られている。この種の吸蔵型リーン NO_x 触媒として、例えば特開平9-85093号公報に記載のように、アルカリ金属の一つであるカリウム（K）を NO_x 吸蔵剤として添加して NO_x 吸蔵性能を向上させるものがある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、このようにカリウムを添加した NO_x 触媒を長時間にわたって高温下におくと、触媒にクラックが発生することがあり、 NO_x 触媒の耐久性低下の原因になっている。

NO_x 触媒におけるこれら耐久性低下の原因を究明するべく、本発明者らは、八ニカム型のコージライト担体（多孔質担体）に担持した触媒層に上記アルカリ金属の一つであるカリウムを NO_x 吸蔵剤として添加してなる NO_x 触媒を製造し、この NO_x 触媒を装備したエンジンの台上試験ならびにこの種のエンジンを搭載した車両の走行試験を行った。台上試験や実車走行試験では、 NO_x 触媒が相当時間にわたって 650°C 以上という高温に曝されるような条件でエンジンや車両を運転した。そして、運転終了後に NO_x 触媒の切断面における元素分析をEPMA法（電子線プローブ微小部分分析法）により実施し、触媒のコージライト（ $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ）層中にカリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、及び酸素の化合物 $\text{KMg}_4\text{Al}_9\text{Si}_9\text{O}_{36}$ やカリウム、アルミニウム、珪素及び酸素の化合物 KAlSiO_4 が存在することを確認した。

【0004】

上記の実験によれば、 NO_x 触媒が高温に曝されると、触媒層（ウォッシュコート）に添加されたカリウムがコージライト担体内に浸透し、高温雰囲気下においてカリウムがコージライトと反応して上記の化合物を形成するものと考えられる。ここで、カリウムの化合物はその水溶性が高く且つその融点が高いことからコージライト担体へカリウムが浸透し易いと解される。そして、コージライトと熱膨張率を異にする化合物がコージライト担体中に形成されると、触媒使用中および使用前後における触媒温度の変化に伴ってコージライト担体にクラックが発生して強度が低下することになる。

【0005】

上述のように、カリウム等を吸蔵剤として含む NO_x 触媒は酸化雰囲気内で使用される。この酸化雰囲気では、吸蔵剤と排ガス中の窒素成分との化学反応により吸蔵剤の硝酸塩（ $-\text{NO}_3$ ）が形成されることにより NO_x 吸蔵能力が低下する。この場合、 NO_x 触媒まわりに還元雰囲気を形成して硝酸塩を分解することにより吸蔵能力を回復可能であるが、このような対策を講じて、 NO_x 触媒を高温下で長時間使用すると浄化能力が低下することがある。

【0006】

10

20

30

40

50

本発明者が行った実験の結果からみて、浄化性能低下原因の一つは、高温下において吸蔵剤が NO_x 触媒から徐々に蒸発、飛散して触媒内の吸蔵剤のかなりの部分が消失することにあると考えられる。即ち、本発明者は、カリウムを吸蔵剤として含む触媒層をコージライト担体に担持してなる NO_x 触媒を製作し、未使用の NO_x 触媒におけるカリウム含有量をXRF法（蛍光X線分光分析法）で求め、次に、この触媒を高温下で長時間（例えば850で32時間）にわたって使用した後に触媒のカリウム含有量を求め、さらに、使用前後におけるカリウム含有量の差を当初のカリウム含有量で除してカリウム消失量を求めた。この結果、カリウム消失量は、数十%ないし50%に及ぶことがわかった。

【0007】

そこで、例えば、 NO_x 吸蔵剤としてカリウム等のアルカリ金属を用いた場合において、触媒層にアルカリ金属と親和し易いケイ素を含有させ、これにより当該アルカリ金属の基材（コージライト担体）中への移行を抑制し、アルカリ金属を触媒層に保持するようにした技術が開示されている。

【0008】

ところが、一方において、アルカリ金属からなる吸蔵剤はその特性として非常に大きな電子供与作用を有しているため、電子を放出することにより貴金属での NO_x の酸化性能を弱化させるという問題がある。即ち、 NO_x 吸蔵触媒では、詳しくは NO を酸素と反応させるとともにアルカリ金属と反応させて NO_x を上述の硝酸塩（ $-\text{NO}_3$ ）として触媒内に吸蔵するのであるが、この NO と酸素との反応が阻害されてしまうという問題がある。

【0009】

つまり、上記開示の技術のようにカリウム等のアルカリ金属を多く触媒層に保持させるようにすると、アルカリ金属との反応による吸蔵性能は向上する一方で NO の酸化反応が進まないことになり、つまり反応のバランスが崩れることになり、結果として NO_x 浄化性能が低下してしまうという問題が生じる。

また、カリウム等のアルカリ金属からなる吸蔵剤は、排ガス中の S （硫黄）成分と反応して硫酸塩（ $-\text{SO}_4$ ）を形成し、 NO_x 吸蔵性能を低下させるという触媒劣化の問題があり（これを S 被毒という）、この場合、触媒を高温且つ排気空燃比をリッチ空燃比として還元雰囲気にするにより当該 S 成分を除去可能であることが知られているが（これを S パーズという）、吸蔵剤が排ガス流と接する触媒表面よりも深いところに移動して保持されていると、硫酸塩化した吸蔵剤が高温且つ還元雰囲気に曝され難く、 S 成分の除去に時間がかかるという問題もある。

【0010】

本発明の目的は、吸蔵剤移動抑制機能を有しながら酸化性能を損なうことなく排ガス浄化性能の悪化度合いを大幅に低減でき、耐久性に優れた排ガス浄化触媒を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために、本発明の排ガス浄化用触媒では、担体と触媒層を含み、この触媒層にアルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つを吸蔵剤として添加してなる排ガス浄化用触媒において、前記触媒層は、前記吸蔵剤を包含するとともに該吸蔵剤と親和性の高い酸性質材料を包含し、白金、ロジウム及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属と、該貴金属及び前記吸蔵剤の母材となるアルミナをさらに備える第1触媒層と、該第1触媒層の外面に形成され前記吸蔵剤を包含し前記酸性質材料を包含しない第2触媒層とからなり、前記アルミナに対する酸性質材料の比率が1～30重量%の範囲であることを特徴とする。

【0012】

従って、第1触媒層内及び第2触媒層内の吸蔵剤が第1触媒層内の酸性質材料と親和することになり、吸蔵剤の担体への移動が抑制され、触媒からの吸蔵剤の蒸発、飛散等によ

10

20

30

40

50

る吸蔵剤の消失が防止されることになるが、この場合、第2触媒層内の吸蔵剤は酸性質材料と親和すべく第1触媒層内に移動して保持されるため、第2触媒層には吸蔵剤が少なくなり、故に第2触媒層においては貴金属での酸化反応が吸蔵剤に阻害されることなく良好に促進される。そして、当該酸化反応により生成された酸化物質は第1触媒層内に保持された吸蔵剤によって良好に吸蔵される。これにより、触媒の排ガス性能の低下を防止できる。

【0013】

実際、排ガス浄化触媒を高温下で長時間使用した後の排ガス浄化触媒の NO_x 浄化効率を調べてみると、本発明に係る排ガス浄化用触媒では、酸性質材料を混合しない単なる触媒層を用いた場合に比べ、触媒温度に拘わらず NO_x 浄化効率が全体として高く維持されることが確認された(第5図参照)。

10

なお、上記酸性質材料は、第1触媒層内と同一層に混合するものであれば、高分散状態であっても、また、ある程度大きな粒子或いはブロック(塊)であってもよく、いずれにしても触媒の排ガス性能の低下を好適に防止できる。

【0014】

また、第2触媒層は第1触媒層の外面に形成されていることで、第2触媒層内の吸蔵剤は酸性質材料と親和すべく下層側の第1触媒層内に移動し保持される一方、第2触媒層においては貴金属での酸化反応が吸蔵剤の阻害なく促進され、排ガス性能の低下が防止されることになるが、第2触媒層側を第1触媒層の外面に形成することで第2触媒層は排ガス流に曝されることになるので、排ガスが貴金属と接触し易くなり、貴金属での酸化反応を極めて良好に促進させて排ガス浄化性能の向上を図ることができる。

20

【0015】

その一方、酸性質材料を含む第1触媒層は高温の排ガス流に曝されなくなるので、耐熱性の低い傾向にある酸性質材料を上層である第2触媒層によって良好に保護することができる。

さらに、吸蔵剤は深層である第1触媒層内に保持されることになるので、触媒からの蒸発、飛散等による吸蔵剤の消失をより一層防止することができる。

【0016】

また、第1触媒層は、白金、ロジウム及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属と、該貴金属及び前記吸蔵剤の母材となるアルミナを備えるので、酸性質材料が貴金属の母材となると貴金属の触媒機能が低下する傾向にあるが、アルミナを含むことでアルミナが貴金属の母材として機能することになり、酸性質材料が貴金属の母材となることが抑制され、第1触媒層における貴金属の触媒性能の悪化を防止することができる。

30

【0017】

また、アルミナに対する酸性質材料の比率が1~30重量%の範囲であることで、第1触媒層を形成すべく貴金属、吸蔵剤、酸性質材料、アルミナ等を混合してスラリーとする際において、酸性質材料の比率がアルミナよりも小さいため、貴金属等の大部分がアルミナに担持され、酸性質材料に担持される貴金属が大幅に低減される。これにより、アルミナを確実に主母材として機能させるようにでき、第1触媒層における貴金属の触媒性能の悪化を防止することができる。

40

【0018】

また、貴金属はアルミナに良好に担持されるので、貴金属、吸蔵剤、酸性質材料、アルミナ等を一度に混合してスラリーとすることが可能となり、アルミナに貴金属を予め担持しておく必要がなくなり、触媒層の製造工程を簡略化することができる。

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、前記第2触媒層は、白金、ロジウム及びパラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属と、該貴金属及び前記吸蔵剤の母材となるアルミナをさらに備えることを特徴とする。

【0019】

従って、酸性質材料を除く成分が第1触媒層を形成する成分と同一となるため、第2触

50

媒層を形成する際、コージライト担体に予め酸性質材料のみを担持しておくことにより、第1触媒層と第2触媒層とを同じスラリーを用いて製造することが可能となり、製造コストを低減することができる。

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、第1触媒層中に、I V族、V族及びV I族の遷移元素ならびにI V族、V族及びV I族の典型元素から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む酸性酸化物と、上記少なくとも一つの酸性物質を含む複合酸化物と、ゼオライトとから選択される一つ以上の材料を含んでなることを特徴とする。

【0020】

例えば、第1触媒層中に少なくとも一つの酸性物質を含む酸性酸化物、複合酸化物からなる群から選択される少なくとも一つの材料を含むようにする。この際、酸性物質を含む酸性酸化物、複合酸化物の各々は、I V族、V族及びV I族の遷移元素ならびにI V族、V族及びV I族の典型元素からなる群から選択される少なくとも一つの酸性物質を含む。

10

【0021】

従って、吸蔵剤固定能力及び熱安定性に富む酸性酸化物や複合酸化物により、吸蔵剤の消失を防止でき、触媒の排ガス浄化性能の低下を防止でき、耐久性を向上させることができる。この場合、複合酸化物は、酸点が発現する組み合わせの酸化物から構成されるのがよい。

この際、少なくとも一つの酸性物質は、酸性物質と吸蔵剤との反応性を考慮して選択されるようにする。例えば、吸蔵剤がカリウムの場合には、シリカやタングステンを酸性物質として含む酸性酸化物や複合酸化物を用いるのがよい。

20

【0022】

また、例えば、第1触媒層中にゼオライトを含むようにする。

このように第1触媒層にゼオライトを含むようにすると、ゼオライトは酸性質材料としての親和力とカチオン交換能を有しており、既に述べた上記利点に加えさらなる利点が奏される。

即ち、触媒内を移動する吸蔵剤は高温の水蒸気存在下においてイオン化された状態となることがあるが、第1触媒層にゼオライトを含むようにすると、このイオン化された状態で、吸蔵剤は、ゼオライト上の酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定され(第4図参照)、担体側への移動が阻止される。

【0023】

30

また、ゼオライトは、三次元網目状構造をもち、高い比表面積を有するため、分子ふるい作用を有しており、故に、吸蔵剤は、このような構造のゼオライト上で高分散化し、担体内へ浸入し難くなる。

また、内燃機関がリーン運転状態にあっても排ガスには僅かなHCが含まれるが、ゼオライトは吸蔵剤を固定する能力及びHCを吸着する能力に優れているので、ゼオライト上に吸着されたHCによって吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩の分解が促進される。即ち、HC吸着能を有するゼオライトは、リーン運転中においても、排ガス中に含まれる僅かなHCを利用して吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩を連続的に分解し、触媒のNO_x吸蔵性能の回復に寄与する。

【0024】

40

また、本発明の排ガス浄化用触媒では、吸蔵剤はカリウムを含み、担体は多孔質担体からなることを特徴とする。

このように吸蔵剤としてカリウムを添加すると、酸性質材料によって吸蔵剤の移動が良好に抑制され、蒸発、飛散による吸蔵剤の消失、ひいては触媒の排ガス性能の低下を好適に防止することができる。また、多孔質担体の使用により、排ガスの圧力損失が低下するとともに、排ガスが触媒層に良好に接触して排ガス浄化が良好に行われる。なお、多孔質担体を有する触媒では、高温の水蒸気を含む排ガスの流通がよくなって吸蔵剤の移動や蒸発、飛散が生じ易くなるが、これらは酸性質材料によって良好に防止される。

【0025】

実際、多孔質担体としてコージライト担体を用い、吸蔵剤としてカリウムを添加した触

50

媒層に酸性質材料を混合してなる本発明に係る排ガス浄化用触媒をエンジンに搭載して台上試験や実車走行試験に供した後、その切断面に関してE P M A法により元素分析してみると、コージライト担体内でのカリウムの存在量は、触媒層に酸性質材料を混合しない単なる触媒層を形成した触媒の場合に比べ相当に少ないことが認められた。

【0026】

そして、排ガス浄化用触媒を高温下で長時間使用した後の触媒層内のカリウム含有量をXRF法で測定してみると、酸性質材料を混合しない単なる触媒層を用いた場合に比べ、カリウムがかなり多く触媒層内に残存していることが確認された(第3図参照)。

この実験結果は、カリウムが触媒層内に良好に保持され、カリウムの飛散及びカリウムのコージライト担体中への浸透が十分に抑制されたことを示す。

【0027】

このように多くのカリウムが触媒層内に残存するのは、酸性質材料が触媒層内に混合されていることにより、カリウムが、酸性質材料の親和力により各酸性質材料粒子に分散して引き寄せられて触媒層内に良好に保持されるためと考えられる。

つまり、吸蔵剤にカリウムを含むようにすると、吸蔵剤を移動や飛散による消失なく触媒層内に良好に保持できることになり、多孔質担体中への浸透に起因した化合物の生成を抑制して多孔質担体におけるクラックの発生を良好に防止でき、排ガス浄化触媒の耐久性を向上させ、排ガス浄化性能を好適に維持することができる。

【0028】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明に係る排気ガス浄化触媒の一実施形態を説明する。

先ず、実施例1について説明する。

排気ガス浄化触媒は、多数のセルからなるハニカム(モノリス)型のコージライト担体を有するNO_x触媒として構成されている。第1図は実施例1に係るコージライト担体の一つのセルの一部を示し、コージライト担体10のセルは例えば四角形状に形成されている。当該実施例1では、コージライト担体10の表面には第1触媒層20が担持されており、さらに第1触媒層20の表面に第2触媒層40が担持されている。

【0029】

コージライト担体10は、例えば、アルミナ源の粉末、シリカ源の粉末およびマグネシア源の粉末を、アルミナ、シリカ、マグネシアの割合がコージライト組成になるように混合したものを水に分散させ、その固形分をハニカム状に成形し、このハニカム成形体を焼成したものである。

第1触媒層20は、例えば以下のようにして形成される。先ず、プラチナ、ロジウム、パラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属、NO_x吸蔵剤であるカリウム(K)等のアルカリ金属やバリウム(Ba)等のアルカリ土類金属、アルミナ、及び珪素(Si)等の酸性質材料30などを含むスラリーが調製される。次いで、コージライト担体10を当該スラリー中に浸漬し、これを乾燥後に焼成する。これにより、母材としてのアルミナの表面に貴金属やカリウム(K)等のアルカリ金属やバリウム(Ba)等のアルカリ土類金属が担持され、貴金属とアルカリ金属やアルカリ土類金属とを含有した触媒層中に酸性質材料30を混合してなる触媒層が形成される。

【0030】

なお、NO_x吸蔵剤は、カリウム(K)やバリウム(Ba)が代表的であるが、これらに限られず、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であれば如何なるものであってもよい。また、酸性質材料30は、シリカ(珪素酸化物)が代表的であるが、第2図に示すようなIV、V、VI族の遷移元素或いはIV、V、VI族の典型元素(P、S、V、Cr、As、Nb、Mo、W等)であれば如何なるものであってもよく、好ましくは、同図に示すようにアルカリ金属またはアルカリ土類金属との親和性が大きいものであるほどよい(第2図は例えばカリウムとの親和性を示す)。NO_x吸蔵剤との反応性をも考慮すると、NO_x吸蔵剤が例えばカリウムである場合には、酸性質材料30は珪素(Si)やタンゲステン(W)であるのがよい。さらに、酸性質材料30は、NO_xとNO_x吸蔵剤との反

10

20

30

40

50

応性を阻害しない材料であるのがよい。

【0031】

また、複合材料（複合酸化物）であっても NO_x 吸蔵剤と親和性を有すれば酸性質材料30に含まれる。従って、例えば、親和性に相当するカチオン交換能を有するゼオライトも酸性質材料30に含まれる。

また、第2触媒層40は、例えば以下のようにして形成される。まず、プラチナ、ロジウム、パラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属、 NO_x 吸蔵剤であるカリウム（K）やバリウム（Ba）等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、及びアルミナを含むスラリーが調製される。次いで、上記第1触媒層20を担持したコージライト担体10を当該スラリー中に浸漬し、これを乾燥後に焼成する。これにより、酸性質材料30を含まず、母材としてのアルミナ表面に貴金属やカリウム（K）等のアルカリ金属やバリウム（Ba）等のアルカリ土類金属が担持され、貴金属とアルカリ金属やアルカリ土類金属のみを含有した触媒層が形成される。

10

【0032】

以上のようにして、コージライト担体10に第1触媒層20及び第2触媒層40の2層をコーティングしてなる NO_x 触媒を得る。そして、従来公知のように、この NO_x 触媒は、たとえば緩衝材を介してケースに収容され、希薄燃焼内燃機関の排気管内に配置される。

この NO_x 触媒によれば、リーン空燃比での機関運転中に排ガス中の NO_x が、第1触媒層20及び第2触媒層40に分散された触媒種の作用のもと硝酸塩の形で吸蔵される。また、リッチ空燃比での機関運転中には硝酸塩が分解され、吸蔵されていた NO_x が窒素に還元されて NO_x 触媒から大気中に放出される。

20

【0033】

この様な NO_x 触媒を装備した内燃機関を長時間運転すると、 NO_x 触媒は長時間にわたって高温に曝される。この場合、 NO_x 吸蔵剤であるカリウムまたはバリウム（以下、カリウムと記載）のみが添加された触媒層をコージライト担体にコーティングしてなる従来の NO_x 触媒にあっては、既に述べたようにカリウムがコージライト担体中へ移動して担体中のシリカ成分などと反応して化合物を生成し、コージライト担体にクラックが発生して NO_x 触媒の耐久性を損なうことになる。

【0034】

これに対して、本実施例1の NO_x 触媒では、EPMA法による元素分析によれば、 NO_x 触媒を長時間にわたって高温下で使用した場合にも、第1触媒層20や第2触媒層40に添加されたカリウムとコージライト担体10のシリカ成分との化合物の生成が抑制されることが明らかになった。

30

この理由は、上述したように、第1触媒層20内にカリウム以外に珪素等の酸性質材料30を同一層に混合させることにより、第1触媒層20内及び第2触媒層40内のカリウムが、酸性質材料30の親和力により各酸性質材料粒子に分散して引き寄せられ、良好に第1触媒層20内に保持されるためと考えられる。

【0035】

実際、 NO_x 触媒を高温下で長時間使用した後の第1触媒層20内及び第2触媒層40内のカリウム含有量を測定してみると、第3図に実線（実施例1）で示すように、酸性質材料を混合しない単なる触媒層を用いた従来の場合（破線で示す）に比べ、カリウムがかなり多く第1触媒層20内に残存していることが確認された。

40

【0036】

さらに、カリウムがかなり多く第1触媒層20内に残存している要因として、従来の NO_x 触媒にあっては、当該カリウムの硝酸塩は融点が低いために、高温に曝されると触媒内を移動し易く、カリウムの沸点が低いために蒸発、飛散し易いのであるが、本実施例1の NO_x 触媒では、酸性質材料30との親和力により当該カリウムの蒸発、飛散が抑制され、カリウムが第1触媒層20内に良好に保持されることが考えられる。

【0037】

50

また、特に、第1触媒層20に酸性質材料30としてゼオライトを含むようにすると、ゼオライトのカチオン交換能の効果も奏されて、より好ましい効果が得られる。

つまり、 NO_x 触媒内を移動するカリウムは、高温の水蒸気存在下においてイオン化された状態となることがあるが、ゼオライトを含むようにすると、このイオン化された状態で、カリウムは、第4図に示すようにゼオライト上の酸点のカチオン交換能によりイオンとして固定され、担体側への移動が阻止される効果も奏されるものと考えられる。

【0038】

また、ゼオライトは、三次元網目状構造をもち、高い比表面積を有しているため、分子ふるい作用を有し、カリウムは、このような構造のゼオライト上で高分散化することになり、より一層担体内へ浸入し難くなるという効果もある。

また、内燃機関がリーン運転状態にあっても排ガスには僅かなHCが含まれるが、ゼオライトは NO_x 吸蔵剤を固定する能力及びHCを吸着する能力に優れており、ゼオライト上に吸着されたHCによって NO_x 吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩の分解が促進されることにもなる。つまり、リーン運転中においても、HC吸着能を有するゼオライトは排ガス中に含まれる僅かなHCを利用して NO_x 吸蔵剤の硝酸塩や硫酸塩を連続的に分解し、触媒の NO_x 吸蔵性能の回復に寄与する。

【0039】

なお、ゼオライトとして、MFI型、Y型、X型、モルデナイト、フェリエナイト、(ベータ)等の種々のタイプのゼオライトを使用可能であるが、吸着HC種との構造関連性を考慮し、排ガス組成に適合するものを選択すればよい。

また、ゼオライトのカチオン交換能及び耐熱性能は、ゼオライトの組成成分に依存する。つまり、カチオン交換能はゼオライトでの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に反比例し、耐熱性はこの比に比例する。従って、例えば上記の比をできるだけ大きくすることにより触媒の耐熱性向上を図ることができ、一方、上記の比を小さくすることにより触媒の高温下での長時間運転に伴う NO_x 吸蔵剤の消失量を低減して吸蔵性能を維持できる。

【0040】

以上のように、本発明の排ガス浄化触媒では、第1触媒層20内にカリウムを移動や飛散なく良好に保持しておくことができるので、コージライト担体10と熱膨張率を異にする化合物をコージライト担体10中で生成させないようにして化合物の生成に起因するコージライト担体10でのクラック発生を防止でき、排ガス浄化触媒の耐久性を向上させ、排ガス浄化性能を好適に維持することができることになる。

【0041】

なお、本発明者らが調査したところ、酸性質材料30をアルミナに対し30wt%を越えて多量に添加した場合には、酸性質材料30が母材として機能してしまい、貴金属の有する触媒機能が低下するとともに吸蔵剤の保持能力が低下するという問題があることが確認され、一方、酸性質材料30の添加量がアルミナに対し1wt%よりも少ないと、酸性質材料30が微量であることに起因して酸性質材料30全体としての吸蔵剤の保持能力が低下し、吸蔵剤の飛散や担体への移動を十分に抑制できなくなるという問題があることが確認された。

【0042】

故に、第1触媒層20において、アルミナに対する酸性質材料30の添加量は1~30wt%であるのが好ましく、このようにすれば、アルミナが確実に主母材となって酸性質材料30に担持される貴金属の量が低減され、触媒機能の低下が防止されるとともに吸蔵剤の飛散やコージライト担体10への移動が良好に防止される。

【0043】

また、このようにすると、貴金属、吸蔵剤、酸性質材料30、アルミナ等を一度に混合してスラリーを調製しても貴金属がアルミナに良好に担持されることになり、アルミナに貴金属を予め担持しておく必要がなくなり、触媒層の製造工程を簡略化できるという利点もある。

ところで、下層にカリウム及び貴金属とともに酸性質材料30を包含する第1触媒層2

10

20

30

40

50

0を形成し、上層に酸性質材料30を含まずカリウム及び貴金属を包含する第2触媒層40を形成するようにすると、第2触媒層40内のカリウムは酸性質材料30と親和すべく下層側の第1触媒層20内に移動して保持される一方、第2触媒層40ではカリウムが減少する。

【0044】

このように第2触媒層40においてカリウムが減少すると、上述したようにカリウムは電子供与作用が大きいため、当該カリウムから電子が放出されると NO_x の酸化性能を弱体化させるのであるが、このような電子供与作用が小さくなり、第2触媒層40では、 NO_x の酸化性能の弱体化なく貴金属での酸化反応が極めて良好に促進されることになる。つまり、 NO_x 触媒では、上述したように、 NO を酸素と反応させるとともにカリウムと反応させて NO_x を硝酸塩($-\text{NO}_3$)として触媒内に吸蔵するのであるが、この NO と酸素との反応がカリウムの電子供与作用に阻害されることなくスムーズに促進されるのである。

10

【0045】

そして、このように酸化反応した NO の酸化物質は、その後、第1触媒層20内に移動して保持されているカリウムによって良好に吸蔵されることとなる。

つまり、下層に酸性質材料30を包含する第1触媒層20を形成し、上層に酸性質材料30を包含しない第2触媒層40を形成することにより、 NO の酸化反応とカリウムへの吸蔵性能とをバランスよく実施させることができることになる。

【0046】

従って、下層に酸性質材料30を包含する第1触媒層20を形成し、上層に酸性質材料30を包含しない第2触媒層40を形成することにより、 NO_x 浄化性能を高く維持できる。

20

また、ゼオライトやシリカ等からなる酸性質材料30は一般に耐熱性が低い傾向にあるが、このように上層に酸性質材料30を包含しない第2触媒層40を形成するようにすると、酸性質材料30を含む第1触媒層は第2触媒層に覆われ、高温の排ガス流に直接曝されることがなくなり、酸性質材料30の耐久性が向上するという利点もある。

【0047】

また、上層の第2触媒層40に包含されるカリウムは深層である第1触媒層20内に移動して保持されることになるので、カリウムが触媒表面から離れた位置に存在することになり、触媒からの蒸発、飛散等によるカリウムの消失がより一層防止されるという利点もある。

30

実際、高温下で長時間使用した後の当該 NO_x 触媒の NO_x 浄化効率を調べてみると、第5図に実線印(実施例1)で示すように、本発明の場合には、酸性質材料を混合しない単なる触媒層を用いた従来の場合(破線印で示す)に比べ、触媒温度に拘わらず NO_x 浄化効率が全体として非常に高く維持されることが確認された。

【0048】

また、 NO_x 触媒の浄化能力を低下させる物質としてS(硫黄)成分による硫酸塩があるが、本実施例1の場合、当該S成分と反応するカリウムが第2触媒層40から減少することになるので、このような硫酸塩($-\text{SO}_4$)の成長を抑制することもできる。

40

なお、酸性質材料30は、第1触媒層20内の同一層に混合するようになれば、第6図に示すように、ある程度大きな粒子或いはブロック(塊)であってもよく、このような場合であっても、本発明を好適に適用可能である。

【0049】

また、ここでは、第1触媒層20及び第2触媒層40毎にスラリーを調製し、それぞれ第1触媒層20と第2触媒層40とを得るようにしたが、第1触媒層20と第2触媒層40を形成する方法はこれに限られるものではない。

例えば、プラチナ、ロジウム、パラジウムからなる群から選択される少なくとも一つの貴金属、 NO_x 吸蔵剤であるカリウム(K)やバリウム(Ba)等のアルカリ金属やアルカリ土類金属、及びアルミナを含んでスラリーを調製しておき、予め酸性質材料30のみ

50

を表面に担持したコージライト担体 10 を当該スラリー中に浸漬し、これを乾燥後に焼成するようにして酸性質材料 30 を含む第 1 触媒層 20 を形成し、次いで、上記第 1 触媒層 20 を担持したコージライト担体 10 を再度当該スラリー中に浸漬し、これを乾燥後に焼成するようにしてアルミナ表面に貴金属とアルカリ金属やアルカリ土類金属のみを含有した第 2 触媒層 40 を形成するようにしてもよい。

【0050】

この方法によれば、第 1 触媒層 20 と第 2 触媒層 40 を同一のスラリーを用いて形成することが可能となり、製造コストを低減することが可能となる。また、この方法の場合、酸性質材料 30 が母材として機能することを抑制できることにもなるため、貴金属の触媒機能の低下を防止でき、吸蔵剤の飛散やコージライト担体 10 への移動を防止できるという利点もある。

10

【0051】

次に、実施例 2 について説明する。

第 7 図は実施例 2 に係るコージライト担体の一つのセルの一部を示している。当該実施例 2 では、コージライト担体 10 の表面には第 2 触媒層 40 が担持されており、さらに第 2 触媒層 40 の表面に第 1 触媒層 20 が担持されている。つまり、当該実施例 2 では、上記実施例 1 に対して第 1 触媒層 20 と第 2 触媒層 40 とが入れ替わっており、酸性質材料 30 を含まずカリウム及び貴金属を包含する第 2 触媒層 40 がコージライト担体 10 と第 1 触媒層 20 との間に形成されている。

【0052】

20

但し、当該実施例 2 においても第 1 触媒層 20、第 2 触媒層 40 の形成方法等は上記実施例 1 と同様であり、ここでは、上記実施例 1 と異なる作用効果を中心に説明する。

当該実施例 2 においても、上記実施例 1 の場合と同様に、第 1 触媒層 20 内及び第 2 触媒層 40 内のカリウムは、酸性質材料 30 の親和力により各酸性質材料粒子に分散して引き寄せられ、第 1 触媒層 20 内に保持されると考えられる。

【0053】

実際、 NO_x 触媒を高温下で長時間使用した後の第 1 触媒層 20 内及び第 2 触媒層 40 内のカリウム含有量を測定してみると、第 3 図に実線（実施例 2）で示すように、酸性質材料を混合しない単なる触媒層を用いた従来の場合（破線で示す）に比べ、上記実施例 1 の場合と同様、カリウムがかなり多く第 1 触媒層 20 内に残存していることが確認された。

30

【0054】

これにより、やはり第 1 触媒層 20 内にカリウムを移動や飛散なく良好に保持しておくことができることになり、コージライト担体 10 と熱膨張率を異にする化合物をコージライト担体 10 中で生成させないようにして化合物の生成に起因するコージライト担体 10 でのクラック発生を防止でき、排ガス浄化触媒の耐久性を向上させ、排ガス浄化性能を好適に維持することができる。

【0055】

そして、上層にカリウム及び貴金属とともに酸性質材料 30 を包含する第 1 触媒層 20 を形成し、下層に酸性質材料 30 を含まずカリウム及び貴金属を包含する第 2 触媒層 40 を形成するようにすると、第 2 触媒層 40 内のカリウムは酸性質材料 30 と親和すべく上層側の第 1 触媒層 20 内に移動して保持される一方、下層側の第 2 触媒層 40 ではカリウムが減少する。

40

【0056】

このように第 2 触媒層 40 においてカリウムが減少すると、第 2 触媒層 40 では、上記実施例 1 の場合と同様、電子供与作用が小さくなり、 NO_x の酸化性能の弱体化なく貴金属での酸化反応が極めて良好に促進される。そして、酸化反応した NO の酸化物質は、第 1 触媒層 20 内に移動し保持されているカリウムによって良好に吸蔵されることになる。

【0057】

つまり、上層に酸性質材料 30 を包含する第 1 触媒層 20 を形成し、下層に酸性質材料

50

30を包含しない第2触媒層40を形成した場合であっても、NOの酸化反応とカリウムへの吸蔵性能とをバランスよく実施させることが可能であり、NO_x浄化性能を高く維持できる。

実際、高温下で長時間使用した後の当該NO_x触媒のNO_x浄化効率を調べてみると、第5図に実線印(実施例2)で示すように、本発明の場合には、酸性質材料を混合しない単一の触媒層を用いた従来の場合(破線印で示す)に比べ、上記実施例1の場合と同様、触媒温度に拘わらずNO_x浄化効率が全体として非常に高く維持されることが確認された。

【0058】

ところで、上層側にカリウムが増加することになると、排ガスがカリウムと接触し易くなるため、排ガス中のNO_xのみならずS成分もカリウムと反応し易くなる。つまり、NO_x触媒はS被毒を受け易い状態となる。

しかしながら、カリウムとS成分とが反応し易いということは、逆にいえば、カリウムからS成分を除去し易いということでもある。つまり、Sパーズを行う際には、例えば内燃機関への燃料供給量を増量し、NO_x触媒を高温にし且つ排気空燃比をリッチ空燃比として還元雰囲気にするが、この場合においてS成分を包含したカリウムが高温の還元雰囲気に曝され易くなり、S成分が除去され易くなるのである。

【0059】

このことは、即ち、NO_x触媒を高温にしたり排気空燃比をリッチ空燃比にする時間を短くでき、燃料供給量を低減できることを意味しており、これにより燃費の悪化を防止することができる。

つまり、上層に酸性質材料30を包含する第1触媒層20を形成し、下層に酸性質材料30を包含しない第2触媒層40を形成することにより、NO_x浄化性能を高く維持しながら、Sパーズ時にはNO_x触媒を高温にしたり排気空燃比をリッチ空燃比にする時間を短くして燃費の悪化をも防止できることになる。

【0060】

なお、実施例1の場合と同様、酸性質材料30は、第1触媒層20内の同一層に混合するようすれば、ある程度大きな粒子或いはブロック(塊)であってもよく、このような場合であっても、本発明を好適に適用可能である。

以上で実施形態の説明を終えるが、本発明の実施形態は上記各実施例に限られるものではない。

【0061】

例えば、上記各実施例では、多孔質担体としてハニカム型コージライト担体を用いたが、本発明をコージライト以外の材料からなる担体を備えた排ガス浄化用触媒に適用することも可能である。メタル担体を用いた場合には、担体へのカリウム等のNO_x吸蔵剤の浸透は殆ど問題にはならないが、NO_x吸蔵剤の飛散を防止する効果が得られ、触媒の排ガス浄化性能の低下が防止される。

【0062】

また、ハニカム型コージライト担体を用いる場合、コージライト担体のセルは四角形状のものに限定されず、例えば三角形状や六角形状のものでも良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1に係る排ガス浄化触媒の一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【図2】 酸性質材料のカリウムとの親和性を示す図である。

【図3】 排ガス浄化触媒を高温下で長時間使用した後の触媒層内のカリウム含有量を示す図である。

【図4】 ゼオライトのカチオン交換能によるカリウム固定作用を示す模式図である。

【図5】 排ガス浄化触媒を高温下で長時間使用した後の排ガス浄化触媒のNO_x浄化効率を示す図である。

【図6】 本発明に係る排ガス浄化触媒の一つのセルの四半部を示す部分拡大断面図で

10

20

30

40

50

あって、酸性質材料を粒子或いはブロック（塊）とした場合の図である。

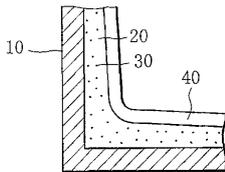
【図7】 本発明の実施例2に係る排ガス浄化触媒の一つのシェルの四半部を示す部分拡大断面図である。

【符号の説明】

- 10 コージライト担体（多孔質担体）
- 20 第1触媒層
- 30 酸性質材料
- 40 第2触媒層

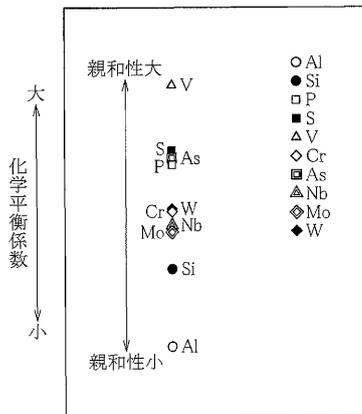
【図1】

第1図



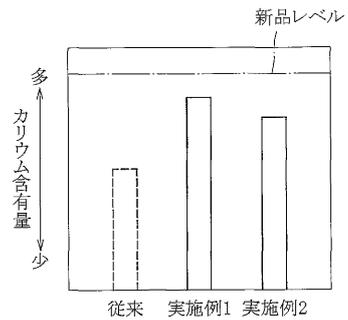
【図2】

第2図



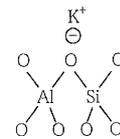
【図3】

第3図



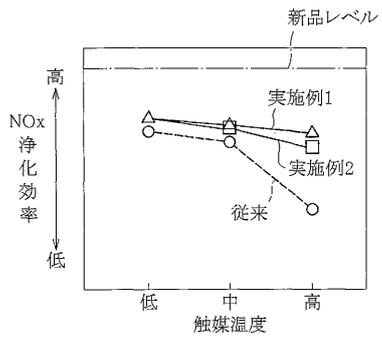
【図4】

第4図



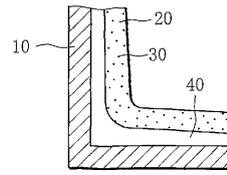
【図5】

第5図



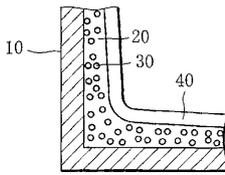
【図7】

第7図



【図6】

第6図



フロントページの続き

- (72)発明者 田代 圭介
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 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 棚田 浩
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

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開平10-151357(JP,A)
特開2000-176298(JP,A)
特開平07-256114(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J 21/00-38/34
B01D 53/86