

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4642978号
(P4642978)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int.Cl.		F I		
B O 1 J 29/74	(2006.01)	B O 1 J 29/74	Z A B A	
B O 1 D 53/86	(2006.01)	B O 1 D 53/36	G	
B O 1 J 32/00	(2006.01)	B O 1 J 32/00		

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-239743 (P2000-239743)	(73) 特許権者	000104607
(22) 出願日	平成12年8月8日(2000.8.8)		株式会社キャタラー
(65) 公開番号	特開2002-45701 (P2002-45701A)		静岡県掛川市千浜7800
(43) 公開日	平成14年2月12日(2002.2.12)	(74) 代理人	100081776
審査請求日	平成19年6月27日(2007.6.27)		弁理士 大川 宏
前置審査		(72) 発明者	笠原 光一
			静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
			株式会社キャタラー内
		(72) 発明者	佐藤 容規
			静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
			株式会社キャタラー内
		(72) 発明者	滝 健一
			静岡県小笠郡大東町千浜7800番地
			株式会社キャタラー内

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】

ストイキ近傍で燃焼された排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒であって、耐熱性を有する基材と、アルミナを主成分としかつゼオライトとして 型ゼオライトを含む担体からなり該基材表面に形成されたコート層と、該コート層に担持された貴金属とからなり、型ゼオライトにはニッケルが担持されておらず、該コート層中のアルミナと 型ゼオライトとの組成比率は、重量比でアルミナ：型ゼオライト = 5：1～1：1であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】

前記基材と前記コート層との間にはさらにHC吸着材層をもつことを特徴とする請求項1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、排ガス中のHC(炭化水素)を低温域から効率よく浄化できる排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、アルミナなどの多孔質担体にPt(白金)などの貴金属を担持した酸化触媒が用いられている。この酸化触媒では、排ガス中のHC及びCO

(一酸化炭素)が酸化されて浄化される。

【0003】

また、アルミナなどの多孔質担体にPtなどの貴金属を担持した触媒は、空燃比を理論空燃比に制御することで排ガス中のCO及びHCの酸化とNO_x（窒素酸化物）の還元とを同時に行うため、三元触媒と称されている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性のハニカム基材に - アルミナからなる多孔質担体層を形成し、その多孔質担体層にPt、Rh（ロジウム）などの貴金属を担持させたものが広く用いられている。

【0004】

しかしながら酸化触媒及び三元触媒では、担持されている貴金属がその活性化温度以上となるまでは触媒反応が生じないという問題がある。そのため始動時あるいは冷間時には、排ガスの温度が低いために貴金属が活性化温度に達せず、HCやNO_xの浄化は困難である。

10

【0005】

一方、ゼオライトは、別名分子篩いとも称されるように、分子の大きさに匹敵する孔径2nm未満のミクロ細孔を有し、吸着材として利用されるほか、触媒として多くの反応に利用されている。ゼオライトのこのような性質を利用して、近年、自動車の排ガス浄化用触媒への利用が検討されている。ところがゼオライト自体は貴金属の担持性が低く、担持させたとしても担持量が少なく酸化能が不十分となるという不具合がある。

【0006】

またエンジンが冷間状態にある場合には、通常の運転時より燃料濃度の高い混合気が供給されるため、排ガス中に含まれるHC量が多い。さらに貴金属は、約300以上にならないと活性化せず、始動時など排ガス温度が低い場合には排ガス中のHCを十分に浄化することができない。このためエンジンの冷間時や始動時には、HCを特に効率よく浄化することが望まれている。

20

【0007】

そこで近年では、ゼオライトをHC吸着材として用いることが行われている。例えば特開平5-057148号公報あるいは特開平6-154538号公報などに開示されているように、排ガス流れ方向において、酸化触媒又は三元触媒の上流側にゼオライトなどのHC吸着材を配置した排ガス浄化装置が開発されている。この排ガス浄化装置では、低温時において排ガス中のHCは先ずHC吸着材に吸着され、吸着されたHCは昇温時に脱離して下流側に配置され活性化温度以上となった酸化触媒又は三元触媒により酸化浄化される。

30

【0008】

したがってこのような排ガス浄化装置によれば、冷間時や始動時に排ガス中に含まれるHCはHC吸着材に吸着されるため排出が抑制され、高温時にHC吸着材から放出されたHC及び排ガス中のHCは酸化触媒又は三元触媒で酸化浄化されるため、低温から高温までHCの排出を抑制することができ、未浄化状態で排出されるHC量を低減することができる。

【0009】

さらに特開平11-210451号公報、特開平11-104462号公報などには、一体型のハニカム形状のモノリス触媒において、下層にHC吸着材の粉末からなるコート層を形成し、その上層に酸化触媒又は三元触媒の粉末からなるコート層を形成した排ガス浄化用触媒が提案されている。

40

【0010】

この排ガス浄化用触媒では、低温時には排ガス中のHCが活性化温度となっていない上層を通過して下層のHC吸着材に吸着され、吸着されたHCは温度の上昇と共に放出されて活性化温度以上となっている上層の酸化触媒又は三元触媒で酸化浄化される。したがって冷間時や始動時に排ガス中に含まれるHCはHC吸着材に吸着されるため排出が抑制され、高温時に下層のHC吸着材から放出されたHC及び排ガス中のHCは酸化触媒又は三元触媒で酸化浄化されるため、低温から高温までHCの排出を抑制することができる。

【0011】

50

【発明が解決しようとする課題】

ところがゼオライトなどのHC吸着材を酸化触媒又は三元触媒の上流側に配置した排ガス浄化装置においては、排ガスの熱が上流側のHC吸着材に奪われるために、下流側の酸化触媒又は三元触媒の昇温が妨げられ、担持されている貴金属の活性化温度まで上昇する時間が長くなってその間はHC浄化率が低いという問題があった。

【0012】

上記問題点に関しては、下層にHC吸着材層を形成し、その上層に酸化触媒層又は三元触媒層を形成した排ガス浄化用触媒の方が有利である。しかしながら、近年の排ガス規制の強化に鑑みると、さらなる浄化性能の向上が望まれる。

【0013】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、HC吸着材としてのゼオライトを最適な構成で配置することにより、HC浄化性能をさらに向上させることを目的とする。

【0014】**【課題を解決するための手段】**

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、ストイキ近傍で燃焼された排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒であって、耐熱性を有する基材と、アルミナを主成分としかつゼオライトとして 型ゼオライトを含む担体からなり基材表面に形成されたコート層と、コート層に担持された貴金属とからなり、型ゼオライトにはニッケルが担持されておらず、コート層中のアルミナと 型ゼオライトとの組成比率は、重量比でアルミナ：型ゼオライト = 5：1～1：1であることにある。

【0015】

基材とコート層との間には、さらにHC吸着材層をもつことが望ましい。

【0016】**【発明の実施の形態】**

本発明の排ガス浄化用触媒では、アルミナを主成分とし、さらにゼオライトとして 型ゼオライトを含む担体からなるコート層に貴金属が担持されている。したがって、始動時などの低温域の排ガスが本発明の排ガス浄化用触媒に流入すると、担持されている貴金属は活性化温度に達していないため、排ガス中のHCは酸化されることなく 型ゼオライトに吸着される。これによりHCの排出が抑制される。

【0017】

排ガス温度が上昇し担持されている貴金属が活性化温度以上となると、排ガス中のHCは担体に担持されている貴金属によって酸化浄化される。また 型ゼオライトからは吸着されていたHCが放出され、それがコート層を通過する際に担持されている貴金属によって酸化浄化される。これにより高温域においてもHCの排出が抑制される。

【0018】

また本発明の排ガス浄化用触媒では、貴金属はCOの酸化活性及びNO_xの還元活性に優れている。したがって貴金属によって排ガス中のCOが酸化浄化されるとともに、空燃比を最適に制御することによりNO_xも還元浄化される。

【0019】

そして基材とコート層の間にHC吸着材層をもてば、HC吸着能がさらに向上し低温域におけるHCの排出を一層抑制することができる。また高温域においてHC吸着材層から吸着されていたHCが放出されると、放出されたHCはコート層を通過する際に担持されている貴金属によって酸化浄化されるので、高温域においてもHC浄化率が低くなるような不具合がない。

【0020】

基材の形状としては、ペレット形状あるいはハニカム形状とすることができる。その材質は、コーゼライトなどの耐熱性セラミックス、金属箔を巻回してなるハニカム体などを用いることができる。

【0021】

コート層はアルミナを主成分とし、さらに 型ゼオライトを含んでいる。型ゼオライトが少しでも含まれれば、その分HC吸着性能が向上するが、コート層中のアルミナと 型

10

20

30

40

50

ゼオライトとの組成比率は、重量比でアルミナ： 型ゼオライト = 5 : 1 ~ 1 : 1 であることが望ましい。この範囲とすることにより、HC吸着性能と暖機性能の両立を図ることができる。つまり 型ゼオライトの量がこの範囲より少ないと、HCの吸着量が少なく低温域におけるHCの排出を効果的に抑制することが困難となる。また 型ゼオライトの量がこの範囲より多くなると、HCの酸化による着火の伝播性が低下し、触媒の暖機特性が低下するため浄化性能が低下する。さらにアルミナ量が相対的に減少するための浄化性能の低下もある。

【 0 0 2 2 】

担体としては、アルミナ以外にシリカ、シリカ - アルミナ、ジルコニア、チタニアなどを併用することもできる。

10

【 0 0 2 3 】

コート層には、さらにCe（セリウム）を含む酸化物を含むことが好ましい。Ceを含む酸化物は酸素吸蔵放出能を備えているので、排ガス中の酸素濃度を安定化することができる。したがって排ガスを安定してストイキ雰囲気とすることができるので、三元触媒層としての活性が著しく向上する。なおCeを含む酸化物としては、セリアを用いることができるが、ジルコニア及びイットリアから選ばれる少なくとも一種が複合化された複合酸化物を用いることが望ましい。このような複合酸化物とすることにより、セリアの酸素吸蔵放出能の熱安定性が向上し、耐久性が向上する。またNd、Srなどの金属との複合酸化物も用いることができる。

【 0 0 2 4 】

Ceを含む酸化物は、アルミナ 100重量部に対して20 ~ 500重量部の割合で混合することができる。Ceを含む酸化物がこの範囲より少ないと混合した効果が得られず、この範囲を超えて混合するとアルミナ量が相対的に減少する結果、浄化性能が低下してしまう。

20

【 0 0 2 5 】

コート層に担持される貴金属としては、Pt、Rh、Pd、Ir、Ruなどから選択される少なくとも一種を用いることができる。中でもPt、Rh及びPdから選択することが望ましい。Ptの担持量は、基材 1 リットル当たり 0.5 ~ 10 g の範囲が適当である。Rhの担持量は、基材 1 リットル当たり 0.1 ~ 10 g の範囲が適当である。またPdの担持量は、基材 1 リットル当たり 0.5 ~ 10 g の範囲が適当である。複数種の貴金属を担持する場合には、合計担持量が基材 1 リットル当たり 1 ~ 10 g となるようにすればよい。担持量がこの範囲より少ないとHC、CO及びNO_x の浄化率が低下し、この範囲より多く担持しても効果が飽和するとともにコストが高騰する。

30

【 0 0 2 6 】

コート層は、例えばアルミナ粉末と 型ゼオライト粉末との混合粉末をセラミックスパイндаなどと共に基材の表面に付着させ、それを焼成した後に貴金属を担持すればよい。あるいはアルミナ粉末に予め貴金属を担持させ、それを 型ゼオライト粉末と混合して基材の表面に付着させることもできる。またコート層の厚さは特に制限されず、通気抵抗を増大させない範囲で任意に形成することができる。

【 0 0 2 7 】

基材とコート層の間に設けられるHC吸着材層は、フェリエライト、ZSM-5、モルデナイト、Y型ゼオライトなどのゼオライトから形成することができる。またゼオライトにPdやAgなどの貴金属を担持したものをHC吸着材とすることも好ましい。このように貴金属を担持することで、低分子量のHCの吸着性が一層向上する。HC吸着材層は、HC吸着材の粉末をセラミックスパイндаなどと共に基材の表面に付着させ、焼成することで形成することができる。HC吸着材層の厚さは特に制限されず、通気抵抗を増大させない範囲で任意に形成することができる。

40

【 0 0 2 9 】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【 0 0 3 0 】

50

(実施例1)

図1に本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の要部拡大断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、コーディエライト製のハニカム基材1と、ハニカム基材1のハニカム通路の壁面に形成されたコート層2とから構成されている。コート層2はアルミナ粉末と__型ゼオライト粉末からなり、アルミナ粉末にPdが担持されている。

【0031】

以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

アルミナ粉末 100 g と、硝酸パラジウム水溶液 (Pdとして 5 g) と、水 100 g とを混合し、蒸発乾固後 500 で 1 時間焼成後粉碎して、アルミナ粉末にPdが担持されたPd-Al₂O₃粉末を調製した。このPd-Al₂O₃粉末 105 g と、__型ゼオライト粉末20 g と、バインダとしてのアルミナゾルを固形分で 2 g と、水 150 g とをボールミルで混合してスラリーを調製した。

10

【0032】

一方、容量1000mlのコーディエライト製ハニカム基材1を用意し、上記スラリーに浸漬した後引き上げ、余分なスラリーを除去した後、250 で 2 時間乾燥し 500 で 2 時間焼成して、コート層2を形成し実施例1の触媒を得た。コート層2は、ハニカム基材1に 127 g 形成され、Pdの担持量はハニカム基材1に対して 5 g である。

【0033】

(実施例2)

型ゼオライト粉末量を 100 g としたこと以外は実施例1と同様のスラリーを用い、同様にして実施例2の触媒を調製した。

20

【0034】

(実施例3)

図2に実施例3の触媒の要部拡大断面図を示す。この触媒は、コーディエライト製のハニカム基材1と、ハニカム基材1のハニカム通路の壁面に形成されたHC吸着材層3と、HC吸着材層3の表面に形成されたコート層2とから構成されている。コート層2はアルミナ粉末とゼオライト粉末からなり、アルミナ粉末にPdが担持されている。

【0035】

以下、この触媒の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0036】

型ゼオライト粉末20 g と、バインダとしてのシリカゾルを固形分で 1 g と、水 150 g とをボールミルで混合してスラリーを調製した。次に容量1000mlのコーディエライト製ハニカム基材1を用意し、上記スラリーに浸漬した後引き上げ、余分なスラリーを除去した後、250 で 2 時間乾燥し 500 で 2 時間焼成して、HC吸着材層3を形成した。HC吸着材層3は、ハニカム基材1に21 g 形成された。

30

【0037】

次に、アルミナ粉末 100 g と、硝酸パラジウム水溶液 (Pdとして 5 g) と、水 100 g とを混合し、蒸発乾固後 500 で 1 時間焼成後粉碎して、アルミナ粉末にPdが担持されたPd-Al₂O₃粉末を調製した。このPd-Al₂O₃粉末 105 g と、__型ゼオライト粉末20 g と、バインダとしてのアルミナゾルを固形分で 2 g と、水 150 g とをボールミルで混合してスラリーを調製した。

40

【0038】

そしてHC吸着材層3が形成されたハニカム基材1を上記スラリーに浸漬した後引き上げ、余分なスラリーを除去した後、250 で 2 時間乾燥し 500 で 2 時間焼成して、コート層2を形成した。コート層2は、ハニカム基材1に 107 g 形成され、Pdの担持量はハニカム基材1に対して 5 g である。

【0039】

(実施例4)

硝酸パラジウム水溶液に代えて硝酸白金水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてPt-Al₂O₃粉末を調製し、Pd-Al₂O₃粉末に代えてPt-Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例1

50

と同様にして調製されたスラリーを用いて、実施例 1 と同様にコート層 2 を形成した。Pt の担持量は、実施例 1 のPdの担持量と同一である。

【 0 0 4 0 】

(実施例 5)

硝酸パラジウム水溶液に代えて硝酸ロジウム水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様に Rh-Al₂O₃粉末を調製し、Pd-Al₂O₃粉末に代えてRh-Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様に調製されたスラリーを用いて、実施例 1 と同様にコート層 2 を形成した。Rhの担持量は、実施例 1 のPdの担持量と同一である。

【 0 0 4 1 】

(実施例 6)

硝酸パラジウム水溶液に代えて、硝酸パラジウム水溶液と硝酸白金水溶液との混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様に Pt-Pd-Al₂O₃粉末を調製し、Pd-Al₂O₃粉末に代えて Pt-Pd-Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様に調製されたスラリーを用いて、実施例 1 と同様にコート層 2 を形成した。Pt及びPdの合計担持量は、実施例 1 のPdの担持量と同一である。

【 0 0 4 2 】

(実施例 7)

硝酸パラジウム水溶液に代えて、硝酸パラジウム水溶液と硝酸ロジウム水溶液との混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様に Rh-Pd-Al₂O₃粉末を調製し、Pd-Al₂O₃粉末に代えて Rh-Pd-Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様に調製されたスラリーを用いて、実施例 1 と同様にコート層 2 を形成した。Rh及びPdの合計担持量は、実施例 1 のPdの担持量と同一である。

【 0 0 4 3 】

(実施例 8)

硝酸パラジウム水溶液に代えて、硝酸白金水溶液と硝酸ロジウム水溶液との混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様に Pt-Rh-Al₂O₃粉末を調製し、Pd-Al₂O₃粉末に代えて Pt-Rh-Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様に調製されたスラリーを用いて、実施例 1 と同様にコート層 2 を形成した。Pt及びRhの合計担持量は、実施例 1 のPdの担持量と同一である。

【 0 0 4 4 】

(実施例 9)

硝酸パラジウム水溶液に代えて、硝酸白金水溶液、硝酸ロジウム水溶液及び硝酸パラジウム水溶液の混合水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様に Pt-Rh-Pd-Al₂O₃粉末を調製し、Pd-Al₂O₃粉末に代えてPt-Rh-Pd-Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様に調製されたスラリーを用いて、実施例 1 と同様にコート層 2 を形成した。Pt、Rh及びPdの合計担持量は、実施例 1 のPdの担持量と同一である。

【 0 0 4 5 】

(比較例 1)

型ゼオライト粉末量を 150 g とした以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、実施例 1 と同様に実施例10の触媒を調製した。

【 0 0 4 6 】

(比較例 2)

型ゼオライト粉末を用いなかった以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、実施例 1 と同様に比較例 2 の触媒を調製した。

【 0 0 4 7 】

< 試験・評価 >

実施例及び比較例の各触媒を 2.2 L のエンジンを搭載した車両のエンジン直下30cmの位置にそれぞれ装着し、空燃比 (A/F) = 14.6 ± 0.1に制御した状態で、米国LA#4モードで運転したときのHC浄化率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	にか基材表面から第1層の組成 (重量比)と担持貴金属種	にか基材表面から第2層の組成 (重量比)と担持貴金属種	HC浄化率 (%)
実施例 1	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Pd	—	98.2
実施例 2	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 1 : 1 Pd	—	97.9
実施例 3	β型ゼオライト	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Pd	98.5
実施例 4	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Pt	—	98.0
実施例 5	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Rh	—	98.2
実施例 6	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Pt, Pd	—	97.8
実施例 7	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Rh, Pd	—	98.3
実施例 8	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Pt, Rh	—	98.1
実施例 9	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 5 : 1 Pt, Rh, Pd	—	98.3
比較例 1	Al ₂ O ₃ : β型ゼオライト = 2 : 3 Pd	—	94.3
比較例 2	Al ₂ O ₃ Pd	—	94.9

10

20

30

【0049】

表 1 から、実施例 1 及び実施例 2 の触媒は比較例 2 の触媒より高い HC 浄化率を示している。すなわち、アルミナに β 型ゼオライトを混合したコート層とすることにより HC 浄化性能が格段に向上することが明らかである。

【0050】

また実施例 1、実施例 2 及び比較例 1 を比較すると、β 型ゼオライトの量がアルミナと同量を超えると HC 浄化率が低下することがわかり、重量比でアルミナ : β 型ゼオライト = 5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲が好ましいことが明らかである。

【0051】

さらに実施例 3 と実施例 1 との比較より、基材とコート層の間に HC 吸着材層を形成することによって HC 浄化率が一層向上していることもわかる。

40

50

【0052】

そして各実施例どうしの比較より、貴金属は一種類だけでも、複数種併用してもほぼ同等の効果が認められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の排ガス浄化用触媒の構成を模式的に示す要部拡大断面図である。

【図2】本発明の実施例3の排ガス浄化用触媒の構成を模式的に示す要部拡大断面図である。

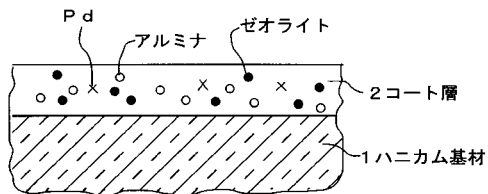
【符号の説明】

1：ハニカム基材

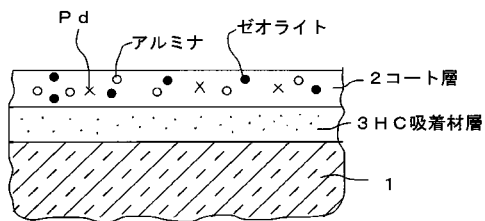
2：コート層

3：HC吸着材層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 岡田 隆介

- (56)参考文献 特開平08-071424(JP,A)
特開平08-224449(JP,A)
特開平10-099691(JP,A)
特表平08-508442(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86、53/94