

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3924946号  
(P3924946)

(45) 発行日 平成19年6月6日(2007.6.6)

(24) 登録日 平成19年3月9日(2007.3.9)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B O 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/36 1 O 2 B
<b>B O 1 J 29/74 (2006.01)</b>	B O 1 J 29/74 A
<b>B O 1 J 29/76 (2006.01)</b>	B O 1 J 29/76 A
<b>B O 1 J 35/04 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/04 3 O 1 L
<b>F O 1 N 3/08 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/08 A

請求項の数 1 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-259529	(73) 特許権者	000003137
(22) 出願日	平成10年9月14日(1998.9.14)		マツダ株式会社
(65) 公開番号	特開平11-156159		広島県安芸郡府中町新地3番1号
(43) 公開日	平成11年6月15日(1999.6.15)	(74) 代理人	100077931
審査請求日	平成15年3月24日(2003.3.24)		弁理士 前田 弘
(31) 優先権主張番号	特願平9-259847	(74) 代理人	100094134
(32) 優先日	平成9年9月25日(1997.9.25)		弁理士 小山 廣毅
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100107445
			弁理士 小根田 一郎
		(72) 発明者	住田 弘祐
			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	國府田 由紀
			広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排気ガス中のNO<sub>x</sub>を酸素の存在下で吸収し該排気ガスの酸素濃度が低下するとそのNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収材が担体に担持されている排気ガス浄化材において、

上記担体上に、アルカリ土類金属、アルカリ金属又は希土類元素よりなる上記NO<sub>x</sub>吸収材を含有する層と、排気ガス中の硫黄化合物を酸素の存在下で吸収し該排気ガス中の酸素濃度が低下するとその硫黄化合物を放出する、Ce、Zr、Ni、Fe、Co、V又はTiの酸化物よりなる硫黄化合物吸収材を含有する層とを、前者が内側になり後者が外側になるように層状に備えているとともに、上記NO<sub>x</sub>吸収材を含有する層と上記硫黄化合物吸収材を含有する層との間に貴金属を担持させたゼオライトを含有する中間層が設けられていることを特徴とする排気ガス浄化材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化材に関する。

【0002】

【従来の技術】

エンジンの排気通路に混合気の空燃比がリーンのときに排気ガス中のNO<sub>x</sub>(窒素酸化物)を吸収し、排気ガスの酸素濃度が低下したときにNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収材を設け、この放出されるNO<sub>x</sub>を還元浄化するようにしたものは一般に知られている。このよ

うなNO<sub>x</sub>吸収材は、一般に排気ガス中のNO<sub>x</sub>を吸収するよりも排気ガス中のSO<sub>x</sub>（硫黄化合物）を吸収し易いという性質を有し、従って、SO<sub>x</sub>の吸収によって被毒されたNO<sub>x</sub>吸収材は事後のNO<sub>x</sub>吸収性が大きく低下する。

【0003】

このSO<sub>x</sub>被毒の問題に関し、特開平7-155601号公報には、担体上に、NO<sub>x</sub>吸収材（アルカリ土類金属）とPtとアルミナとを含有する内側担持層と、Fe、Co、Ni、Cu及びMnのうちから選ばれた少なくとも1種の金属の酸化物を含有する外側担持層とを形成してなる触媒が記載されている。これは、外側の金属酸化物によって排気ガス中のSO<sub>x</sub>を酸化してSO<sub>3</sub>に変え、SO<sub>x</sub>塩を生成するようにすることによって、内側担持層がSO<sub>x</sub>によって被毒することを防止しようとするものである。

10

【0004】

特開平9-10601号公報には、担体上に、Pt、Pd、Ba（NO<sub>x</sub>吸収材）及びアルミナを含有する内側層と、ゼオライト及びセリアを含有する外側層とを形成してなる触媒が記載されている。これは、外側層のゼオライトによって内側層のBaのS被毒を防止しようとするものである。

【0005】

また、特開平6-346768号公報には、担体上にCu、Fe、Mn、Ni等を担持させてなり混合気の空燃比がリーンの際に排気ガス中のSO<sub>x</sub>を吸収しリッチの際に放出するSO<sub>x</sub>吸収材と、担体上にアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属と貴金属とを担持させてなり混合気の空燃比がリーンの際に排気ガス中のNO<sub>x</sub>を吸収しリッチの際に放出するNO<sub>x</sub>吸収材とを、前者が上流側に位置し後者が下流側に位置するように排気通路に配置し、さらに下流側のNO<sub>x</sub>吸収材をバイパスする通路及び通路切換弁を設けた排気ガス浄化装置が記載されている。これは、空燃比がリーンの際には、SO<sub>x</sub>吸収材によってSO<sub>x</sub>を吸収除去した排気ガスをNO<sub>x</sub>吸収材に流入させることによって、該NO<sub>x</sub>吸収材のSO<sub>x</sub>による被毒を防止し、空燃比がリッチの際には、SO<sub>x</sub>吸収材から放出されるSO<sub>x</sub>をバイパス通路に流すことによってNO<sub>x</sub>吸収材がSO<sub>x</sub>に晒されないようにするものである。

20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、排気ガス中の硫黄化合物を酸素存在下で吸収し該排気ガスの酸素濃度が低下したときに放出する硫黄化合物（SO<sub>x</sub>やH<sub>2</sub>S）吸収材を利用して、NO<sub>x</sub>吸収材の硫黄化合物による被毒（S被毒）を簡単な構成で効果的に防止することにある。

30

【0007】

すなわち、上記従来技術のうちの三番目のものもSO<sub>x</sub>吸収材を利用してNO<sub>x</sub>吸収材のSO<sub>x</sub>被毒を防止するものであるが、SO<sub>x</sub>吸収材とNO<sub>x</sub>吸収材とを完全に分離して、前者を排気通路の上流側に、後者を下流側に配置する構成であるため、SO<sub>x</sub>吸収材から放出されるSO<sub>x</sub>にNO<sub>x</sub>吸収材が晒されないように排気通路にNO<sub>x</sub>吸収材をバイパスする通路及び通路切換弁を設ける必要があり、排気ガス浄化装置の構成が複雑になっている。

40

【0008】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明は、担体上にNO<sub>x</sub>吸収材と硫黄化合物吸収材とを、前者が内側になり後者が外側になるように層状に担持させてなる排気ガス浄化材を用いて、上記課題を解決する。

【0009】

すなわち、この出願の発明は、排気ガス中のNO<sub>x</sub>を酸素の存在下で吸収し該排気ガスの酸素濃度が低下するとそのNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収材が担体に担持されている排気ガス浄化材において、

上記担体上に、アルカリ土類金属、アルカリ金属又は希土類元素よりなる上記NO<sub>x</sub>吸

50

収材を含有する層と、排気ガス中の硫黄化合物を酸素の存在下で吸収し該排気ガス中の酸素濃度が低下するとその硫黄化合物を放出する、Ce、Zr、Ni、Fe、Co、V又はTiの酸化物よりなる硫黄化合物吸収材を含有する層とを、前者が内側になり後者が外側になるように層状に備えているとともに、上記NO<sub>x</sub>吸収材を含有する層と上記硫黄化合物吸収材を含有する層との間に貴金属を担持させたゼオライトを含有する中間層が設けられていることを特徴とする。

#### 【0010】

従って、上記排気ガスの酸素濃度が高くなると、該排気ガス中のNO<sub>x</sub>が担体上の内側層に含まれるNO<sub>x</sub>吸収材に吸収されるが、該排気ガス中の硫黄化合物(SO<sub>x</sub>やH<sub>2</sub>S)は外側層に含まれる硫黄化合物吸収材によって吸収される。よって、内側層のNO<sub>x</sub>吸収材は、外側層の硫黄化合物吸収材によって硫黄化合物から保護されることになり、その硫黄化合物による被毒が防止される。

10

#### 【0011】

上記排気ガスの酸素濃度が低下すると、上記内側層のNO<sub>x</sub>吸収材が先に吸収したNO<sub>x</sub>を放出する一方、外側層の硫黄化合物吸収材が硫黄化合物を放出する。しかし、酸素濃度が低いときにはNO<sub>x</sub>吸収材は硫黄化合物を吸収し難いから、硫黄化合物吸収材から硫黄化合物が放出されても、それによってNO<sub>x</sub>吸収材が被毒することが防止される。

#### 【0012】

上記排気ガスの酸素濃度を変更する手段としては、エンジンの混合気の空燃比を酸素過剰率 >1のリーンと1のリッチとに切り替える空燃比変更手段を採用することができる。この場合、リーンになると排気ガス中の酸素が多くなってNO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>吸収能及び硫黄化合物吸収材の硫黄化合物吸収能が高まり、リッチになるとその酸素が少なくなって、NO<sub>x</sub>吸収材はNO<sub>x</sub>を放出する一方、硫黄化合物吸収材は硫黄化合物を放出する。また、このリッチのときにはNO<sub>x</sub>吸収材は硫黄化合物を実質的に吸収しないから、硫黄化合物吸収材から硫黄化合物が放出されても、それによってNO<sub>x</sub>吸収材が被毒することが防止される。

20

#### 【0013】

また、上記NO<sub>x</sub>吸収材としては、Baに代表されるアルカリ土類金属や希土類金属等を用いることができるが、その場合のNO<sub>x</sub>の吸収は主としてNO<sub>x</sub>が活性化されて吸着される化学吸着(活性化吸着)になる。これに対して、上記排気ガス浄化材においては、上記触媒におけるNO<sub>x</sub>吸収材を含有する層と硫黄化合物吸収材を含有する層との間にNO<sub>x</sub>を活性化させる中間層として貴金属を担持させたゼオライトを含有する層を設けているから、内側層のNO<sub>x</sub>吸収材によるNO<sub>x</sub>の吸収を促進することができる。

30

#### 【0014】

このような中間層のNO<sub>x</sub>活性化材としては、ゼオライトにPtを担持させたもの、さらにはゼオライトにPtと共にRhを担持させたものが好適である。

#### 【0015】

上記NO<sub>x</sub>吸収材を含有する層には貴金属を含ませることがNO<sub>x</sub>を還元分解するうえで好適である。また、上記NO<sub>x</sub>吸収材としては、アルカリ土類金属、アルカリ金属、希土類元素を採用することができる。

40

#### 【0016】

上記排気ガス浄化材において、上記硫黄化合物吸収材の量は硫黄化合物の吸収のために多量であることが好ましいが、セリア(セリウム酸化物CeO<sub>2</sub>)を単独で用いること、又は該セリアと上記Zr等の酸化物とを混合等によって併用することが好適である。セリアは排気ガスの酸素濃度が低いときは500程度の比較的低い温度から硫黄化合物の放出を開始するため、硫黄化合物吸収能が飽和することを避けるうえで有利になる(その硫黄化合物吸収能が飽和し硫黄化合物を実質的に吸収しなくなると、該硫黄化合物でNO<sub>x</sub>吸収材が被毒される)。

#### 【0017】

また、上記硫黄化合物吸収材としてセリアを採用する場合、このセリアの上記担体1L

50

当りの担持量は80g～360gにすることが好適である。すなわち、この担持量が80g/L未満では硫黄化合物の吸収量が不足してNO<sub>x</sub>吸収材の硫黄化合物による被毒を有効に防止することができない。また、セリア担持量が多くなるに従って当該被毒防止効果が高くなるが、360gを越えても当該被毒防止によるNO<sub>x</sub>吸収材のNO<sub>x</sub>吸収率のさらなる向上は望めず、かえってコスト高になるとともに、担体がハニカム状のものであれば、セリア含有層が厚くなる分、セル孔の断面積が小さくなって目詰りを生じ易くなる。

【0018】

上記排気ガス浄化材は、担体の上に、アルカリ土類金属、アルカリ金属又は希土類元素よりなる上記NO<sub>x</sub>吸収材を担持すべきサポート材を有する内側層を形成し、

上記内側層の上に貴金属を担持させたゼオライトを含有する中間層を形成し、

上記中間層の上にCe、Zr、Ni、Fe、Co、V又はTiの酸化物よりなる硫黄化合物吸収材を含有する外側層を形成し、

しかる後に上記NO<sub>x</sub>吸収材の溶液を、上記外側層及び中間層を介して上記内側層に含浸させることによって得ることができる。

【0019】

すなわち、担体上の内側層にNO<sub>x</sub>吸収材を担持させるには、通常は担体上に内側層を形成し、該内側層にNO<sub>x</sub>吸収材を担持させた後に該内側層の上に外側層を形成することになるが、外側層を形成する際に内側層のNO<sub>x</sub>吸収材が外側層へ移行したり、あるいは当該担体から脱離し易い場合がある。従って、その場合には担体上に内側層及び外側層を形成した後に、NO<sub>x</sub>吸収材の溶液を、外側層を介して上記内側層に含浸させるという後含浸法を採ることが好ましい。

【0020】

しかし、この後含浸では、NO<sub>x</sub>吸収材を内側層に担持させることができるものの、該NO<sub>x</sub>吸収材が外側層にも担持される結果となる。

【0021】

これに対して、上記後含浸法において、外側層を上記NO<sub>x</sub>吸収材が担持され難い塩基性化合物を有する層とすれば、内側層にNO<sub>x</sub>吸収材が多く担持され、外側層にNO<sub>x</sub>吸収材が少なく担持されるように、すなわち、NO<sub>x</sub>吸収材の担持量について内側層が多くなるような濃度勾配がつくようになる。

【0022】

上記内側層から外側層へのNO<sub>x</sub>吸収材の移行は、内側層が形成された担体を外側層形成用のスラリーに浸漬して引き上げるウォッシュコート法を採用した場合に生じ易いから、外側層の形成にウォッシュコート法を採用する場合に特に有効である。

【0023】

上記製造方法において、上記NO<sub>x</sub>吸収材をアルカリ土類金属、アルカリ金属又は希土類元素とし、上記サポート材としてアルミナを採用する場合、上記塩基性化合物としてはイオン電場強度0.83以下の酸化物を採用することが好適である。

【0024】

すなわち、本発明者の研究によれば、各種の酸化物に対して上記NO<sub>x</sub>吸収材を含浸させた場合の該NO<sub>x</sub>吸収材の付着し易さは、その酸化物の塩基性度ないしはイオン電場強度に依存し、塩基性度が高くなるにつれてあるいはイオン電場強度が低くなるにつれてNO<sub>x</sub>吸収材が当該酸化物に付き難くなる。そして、サポート材がアルミナの場合、そのイオン電場強度は0.83程度である。従って、該内側層のアルミナにNO<sub>x</sub>吸収材を多く担持させるには該アルミナよりもイオン電場強度が低い酸化物を外側層に設けることが良いものである。そのようなイオン電場強度が低い酸化物としては、例えばセリアやマグネシアがある。

【0025】

【発明の効果】

従って、この出願の発明によれば、排気ガス中のNO<sub>x</sub>を酸素の存在下で吸収し該排気ガスの酸素濃度が低下するとそのNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸収材を含有する層と、排気ガ

10

20

30

40

50

ス中の硫黄化合物を酸素の存在下で吸収し該排気ガス中の酸素濃度が低下するとその硫黄化合物を放出する硫黄化合物吸収材を含有する層とを担体上に前者が内側になり後者が外側になるように層状に形成するとともに、上記NO<sub>x</sub>吸収材を含有する層と上記硫黄化合物吸収材を含有する層との間に貴金属を担持させたゼオライトを含有する中間層を設けたから、排気通路にバイパス通路や切換弁を設けることなく、NO<sub>x</sub>吸収材が硫黄化合物によって被毒することを硫黄化合物吸収材によって防止することができ、しかも、中間層により、内側層のNO<sub>x</sub>吸収材によるNO<sub>x</sub>の吸収を促進することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

- 全体構成 -

図1に示す筒内直噴式エンジンの排気ガス浄化装置において、1はエンジン本体、2はシリンダブロック、3はシリンダヘッド、4はピストン、5は燃焼室、6は吸気ポート、7は排気ポート、8は吸気バルブ、9は排気バルブである。シリンダヘッド3に、燃焼室5の中央部に臨む点火プラグ10が設けられているとともに、シリンダヘッド3の燃焼室側壁に燃焼室5の上記点火プラグ10の下側に向かって燃料を側方から噴射する燃料噴射弁11が設けられている。ピストン4の頂部にはキャビティ12が形成されていて、このキャビティ12は燃料噴射弁11から噴射された燃料を点火プラグ10の近傍に反射させる。排気ポート7より延びる排気通路13には排気ガス浄化材(排気ガス浄化用触媒)14が設けられている。

【0027】

上記燃料噴射弁11は、空燃比変更手段(燃料噴射制御手段)15によって作動が制御され、エンジン運転状態に応じて燃料噴射量が変更され、従って、混合気の空燃比が > 1のリーンと < 1のリッチとに変更される。そのため、空燃比変更手段15には、エンジン回転数、吸入空気量等の各センサからの信号が入力される。

【0028】

< 排気ガス浄化材 >

排気ガス浄化材14は、図2に示すように担体25の上に内側層26、中間層27及び外側層28の三層を層状に備えたものである。担体25はコーゼライト製のハニカム状モノリス担体(1インチ当たりのセル数400, 相隣セルを隔てる壁厚さ6mil)である。内側層26は、NO<sub>x</sub>吸収材を含有する層であって、具体的には触媒金属としてのPt、NO<sub>x</sub>吸収材としてのBa、これらのサポート材(担持母材)としてのアルミナ、セリア、並びに水和アルミナ(バインダ)を備えている。中間層27は、触媒金属としてのPt及びRh、これらのサポート材としてのゼオライト、並びに水和アルミナ(バインダ)を備えている。外側層28は、硫黄化合物吸収材としてのセリアを含有する層であって、該セリアと水和アルミナ(バインダ)とを備えてなる。

【0029】

このような浄化材14は次のようにして調製することができる。

(a) アルミナとセリアと水和アルミナとを46.5 : 46.5 : 7の重量比で混合し、これに水及び硝酸を加えてスラリーとする。硝酸はスラリーのpHを調整するためのものであり、pHは3.5 ~ 4程度にする。このスラリーにハニカム担体を浸漬して引上げ、余分なスラリーをエアブローによって除いた後、これに乾燥(150 で2時間)及び焼成(500 で2時間)を施す。この工程を1回行なうことにより、アルミナ及びセリアの各々の担持量が78g/L(担体1L当りの担持量のことである。以下、同じ。この場合、両者合わせて担体重量の約37wt%となる)となるようにする。

【0030】

(b) ジニトロジアミン白金溶液と硝酸ロジウム溶液とをPt : Rh = 75 : 1の重量比となるように混合し、これを水と共にゼオライト(MFI)粉末と混合してスラリーとする。このとき、PtとRhとを合わせた量がゼオライト1Kg当り24gとなるようにする。このスラリーを噴霧乾燥装置を用いて乾燥し、さらに焼成(500 で2時間)を施すことにより、Pt - Rh担持ゼオライト粉末を得る。

10

20

30

40

50

## 【0031】

(c) 上記 Pt - Rh 担持ゼオライト粉末と水和アルミナとを 85 : 15 の重量比で混合し水を加えてスラリーを得る。このスラリーに上記 (a) で得たハニカムを浸漬して引上げ、余分なスラリーをエアブローによって除いた後、これに乾燥 (150 で 2 時間) 及び焼成 (500 で 2 時間) を施す。これにより、Pt - Rh 担持ゼオライトの担持量が 20 ~ 22 g / L (担体重量の約 5 wt %) のハニカムを得る。

## 【0032】

(d) セリアと水和アルミナとを重量比で 10 : 1 となるように混合し、これに適量の水を加えてスラリーとする。このスラリーに上記 (c) で得たハニカムを浸漬して引上げ、余分なスラリーをエアブローによって除いた後、これに乾燥 (150 で 2 時間) 及び焼成 (500 で 2 時間) を施す。セリアの担持量が 80 ~ 360 g / L (担体重量の約 20 ~ 90 wt %) となるようにする。

10

## 【0033】

(e) 上記 (d) で得たハニカムにジニトロジアミン白金溶液と酢酸バリウムとの混合溶液を、Pt が 2 g / L、Ba が 30 g / L となるように含浸させ、これに乾燥 (150 で 2 時間) 及び焼成 (500 で 2 時間) を施す。この場合、Ba 溶液及び Pt 溶液は、セリアやゼオライトの比表面積が小さいため、並びにセリアには Ba が担持され難いため、これを素通りして内側のアルミナに達し、これに担持される。

## 【0034】

< 空燃比変更手段 >

20

空燃比変更手段 15 は、エンジンの運転状態に応じて燃料噴射弁 11 の噴射パルス幅  $T_a$  を変更することによって、燃焼すべき混合気の空燃比、従って、該燃焼で得られる排気ガスの酸素濃度を変えるものである。この場合、噴射パルス幅  $T_a$  は次式によって求められる。

## 【0035】

$$T_a = T_r \times K$$

$T_r$  は基本噴射パルス幅、 $K$  は補正係数である。基本噴射パルス幅  $T_r$  については、エンジン回転数  $N_e$  と吸入空気量に対応するエンジン負荷  $C_e$  との変化における最適値が予め実験的に求められて、それを電子的に格納したマップを参照してエンジン回転数とエンジン負荷とに基づいて演算される。補正係数  $K$  は、空燃比を変更するための補正係数であり、 $K = 1$  のとき  $= 1$  となり、 $K < 1$  のとき  $> 1$ 、 $K > 1$  のとき  $< 1$  となる。この補正係数  $K$  についても、予めエンジン運転状態の変化における最適値が実験的に求められて、それを電子的に格納したマップを参照してエンジン運転状態に基づいて演算される。

30

## 【0036】

例えば、エンジン温間時においては、図 3 に示すように、低回転乃至中回転、且つ低負荷乃至中負荷の運転領域では  $K < 1$  ( $> 1$  のリーン領域、 $A / F = 22 \sim 100$  又は排気ガスの酸素濃度 5 % 以上)、該領域を囲む高回転側及び高負荷側の運転領域が  $K = 1$  ( $= 1$  のリッチ領域)、さらに該領域よりも高負荷側が  $K > 1$  ( $< 1$  のエンリッチ領域) とし、エンジン冷間時においては低回転乃至中回転、且つ低負荷乃至中負荷の運転領域で  $K = 1$  ( $= 1$ )、該領域よりも高負荷側では  $K > 1$  ( $< 1$ ) とする。

40

## 【0037】

図 4 は空燃比変更制御の流れを示す。まず、所定のクランク角度毎にエンジン回転数  $N_e$  及びエンジン負荷  $C_e$  を読み込み、それに基づいて基本噴射パルス幅  $T_r$  を演算するとともに、エンジンの運転領域を判定する (ステップ S1 ~ S3)。リーン領域であれば、タイマーを作動させ、設定時間  $T_o$  を経過するまでは補正係数  $K < 1$  ( $> 1$ ) とし、設定時間  $T_o$  を経過したら  $K = 1$  ( $= 1$ ) としてタイマー T の作動をキャンセルする (ステップ S4 ~ S9)。リーン領域でないならば、そのときエンジン運転状態に応じて補正係数  $K = 1$  又は  $K > 1$  とする (ステップ S4 ~ S10)。次に演算された基本パルス幅  $T_r$  と補正係数  $K$  とに基づいて噴射パルス幅  $T_a = T_r \times K$  を演算し、噴射タイミングになれば、そのパルス幅  $T_a$  で燃料噴射弁 11 を駆動する (S11 ~ S13)。

50

## 【0038】

上記タイマーの設定時間  $T_0$  は、排気ガス浄化材 14 の外側層 28 のセリアが排気ガス中の硫黄成分を吸収しはじめてから（エンジン運転状態が  $\lambda = 1$  から  $\lambda > 1$  に切り替わってから）、その吸収能が大きく低下するに至るまで（外側層 28 の硫黄化合物が飽和する直前まで）の時間であり、予め実験的に求めて設定される。

## 【0039】

この制御例ではエンジンの運転領域がリーン領域であれば、混合気の  $\lambda$  が高くなって排気ガスの酸素濃度が高くなる。よって、排気ガス中の硫黄化合物は外側層 28 のセリアに吸収され、内側層 26 の Ba 成分は硫黄によって被毒されることなく、排気ガス中の  $\text{NO}_x$  を効率良く吸収する。エンジンの運転領域がリーン領域であっても、混合気の空燃比は間欠的に  $\lambda = 1$  となるから、外側層 28 が硫黄化合物で飽和した状態になったり、内側層 26 の Ba 成分が  $\text{NO}_x$  で飽和状態になることが避けられる。

10

## 【0040】

すなわち、混合気の空燃比が  $\lambda = 1$  となると、排気ガスの酸素濃度が低下するから、内側層 26 の Ba 成分は吸蔵していた  $\text{NO}_x$  を放出して再生され、また、この放出された  $\text{NO}_x$  は Pt 等によって還元浄化される。一方、外側層 28 のセリアは硫黄化合物を放出することによって再生される。このときは  $\lambda = 1$  であって、Ba 成分の硫黄被毒性は低下しているから、セリアから放出される硫黄化合物によって Ba 成分が被毒されることは避けられる。

## 【0041】

エンジンの運転を停止し再始動した場合には、図 4 のステップ S4 では停止前のカウント時間 T からリーン運転時間をカウントするようにしてもよい。また、上記制御例ではエンジンがリーン運転領域にあるとき、タイマーを作動させて所定時間毎に  $\lambda = 1$  での運転を行なうようにしているが、セリアの硫黄化合物吸収量をエンジン運転状態の推移に基づいて推定する、例えば吸入空気量を積算して所定吸入空気量に達した時点でセリアが硫黄化合物によって飽和する時期に近づいたと推定して、 $\lambda = 1$  での運転に移行するようにしてもよい。また、このような間欠的に行なわれる  $\lambda = 1$  での運転は数回持続させるようにしてもよい。

20

## 【0042】

また、空燃比の変更は、上記燃料噴射量の変更によらず、吸気通路に電動のスロットル弁を設けておいて、該スロットル弁を制御することによって吸入空気量を調節することによって行なってもよい。

30

## 【0043】

## &lt; 比較テスト &gt;

先に説明した触媒調製法により、外側層 8 のセリア担持量が  $80 \text{ g/L}$ 、 $140 \text{ g/L}$ 、 $280 \text{ g/L}$  及び  $360 \text{ g/L}$  の各実施例浄化材、並びに外側層 8 のない比較例浄化材を調製した。各浄化材における各層の不純物量はいずれも 1% 未満である。

## 【0044】

まず、実施例及び比較例の各浄化材について模擬ガス流通装置にセットし、表 1 の模擬排気ガスを  $350^\circ\text{C}$  の温度、 $\text{SV} = 55000 \text{ h}^{-1}$  で流し、各々の  $\text{NO}_x$  吸収率（浄化率）を測定した。すなわち、模擬排気ガスはリーンのガス組成から一旦  $\lambda = 1$  のガス組成に変え、この  $\lambda = 1$  で所定時間保持した後に再びリーンのガス組成に戻すようにし、 $\lambda = 1$  からリーンへ切り替えてから 130 秒間の  $\text{NO}_x$  吸収率を測定した。

40

## 【0045】

## 【表 1】

成 分	$\lambda = 1$	リーン
H C (プロピレン)	4 0 0 0 p p m C	4 0 0 0 p p m C
C O	0. 1 6 %	0. 1 6 %
N O x	2 6 0 p p m	2 6 0 p p m
H <sub>2</sub>	6 5 0 p p m	6 5 0 p p m
C O <sub>2</sub>	9. 7 5 %	9. 7 5 %
O <sub>2</sub>	0. 5 %	7 %
N <sub>2</sub>	残	残

10

## 【 0 0 4 6 】

結果は図 5 にフレッシュのデータとして示されている。同図において、S T D のプロットは比較例浄化材であり、他のプロットは実施例浄化材である。いずれの浄化材も略同じ程度に高い N O x 吸収率 (約 9 0 %) を示した。

20

## 【 0 0 4 7 】

次に実施例及び比較例の各浄化材について模擬ガス流通装置にセットし、S O<sub>2</sub> 処理を行なった後に、先と同じ N O x 吸収テストを行なった。S O<sub>2</sub> 処理は、各浄化材に対して、S O<sub>2</sub> を 2 0 0 p p m、O<sub>2</sub> を 2 0 % を含む N<sub>2</sub> ガスを 3 5 0 の温度、S V = 5 5 0 0 0 h<sup>-1</sup> で 3 0 分間流す、というものである。結果は、図 5 に S O<sub>2</sub> 処理のデータとして示されている。

## 【 0 0 4 8 】

図 5 によれば、実施例及び比較例のいずれの浄化材も S O<sub>2</sub> 処理後の N O x 吸収率がフレッシュ時よりも低くなっているから、内側層 2 6 の N O x 吸収材としての B a が S O<sub>2</sub> によって被毒していることがわかる。しかし、外側層 2 8 (硫黄化合物吸収材としてのセリア) を備えていない比較例浄化材では N O x 吸収率が 1 2 . 7 % であるのに対し、該外側層 2 8 を有する実施例の各浄化材はセリア量が多くなるにつれて N O x 吸収率が高くなり、最高で約 5 3 % の N O x 吸収率が得られている。このことから、実施例の各浄化材では、外側層 2 8 のセリアが硫黄化合物吸収材として働いて内側層 2 6 の N O x 吸収材 (B a) が S O<sub>2</sub> によって被毒されることを防止していることがわかる。また、中間層 2 7 は N O x を活性化させて内側層 2 6 の N O x 吸収材によるその吸収を促進する働きをしている。

30

## 【 0 0 4 9 】

また、このテスト結果から、B a 担持量を 3 0 g / L としてセリア担持量を 8 0 g / L とすれば (この場合、セリア / B a 比は 8 / 3 以上となる。)、N O x 吸収材の被毒防止効果が明瞭に認められること、当該被毒防止にはセリア担持量を 2 8 0 g / L 以上とする (セリア / B a 比を 2 8 / 3 以上とする) ことがより好ましいことがわかる。しかしながら、実際には、外側層 2 8 の剥離防止の観点から、セリア担持量を 1 5 0 g / L ~ 2 0 0 g / L とする (セリア / B a 比を 5 ~ ( 2 0 / 3 ) とする) ことが好ましい。

40

## 【 0 0 5 0 】

以上から、N O x 吸収材を有する浄化材にセリア等の硫黄化合物吸収材を有する外側層を設けると、N O x 吸収材の硫黄化合物による被毒を防止して、その N O x 吸収能を維持できることがわかる。この N O x 吸収材に吸収された N O x は、混合気の空燃比がリッチになったときに放出されるが、上記実施例の浄化材 1 4 によれば、この放出される N O x は内側層 2 6 のアルミナに担持された P t によって、また、中間層 2 7 のゼオライトに担

50

持させた Pt と Rh によって還元浄化される。

【 0 0 5 1 】

< 排気ガス浄化材についての他の例 ( 非実施形態 ) >

図 6 に示す排気ガス浄化材 3 1 は、内側層 2 6 と外側層 2 9 の二層構造であり、中間層は備えていない。内側層 2 6 は、図 2 に示す浄化材 1 4 のものと同じ構成であるが、外側層 2 9 は、触媒金属としての Pt 及び Rh、これらの担持母材としてのゼオライト、硫黄化合物吸収材としてのセリア、並びに水和アルミナ ( バインダ ) を備えている。すなわち、この外側層 2 9 は、図 2 に示す浄化材 1 4 の中間層 2 7 の成分と外側層 2 8 の成分とを併せ含有する層である。このような浄化材 3 1 によれば、外側層 2 9 は、そのセリアによって排気ガス中の硫黄化合物を吸収して内側層 2 6 の NO<sub>x</sub> 吸収材 ( Ba ) が硫黄化合物で被毒することを防止するとともに、そのゼオライトに担持させた Pt 及び Rh によって NO<sub>x</sub> を活性化させて内側層 2 6 の NO<sub>x</sub> 吸収材による該 NO<sub>x</sub> の吸収を促進することになる。

10

【 0 0 5 2 】

< 外側層を構成する酸化物の種類について >

図 2 に示す排気ガス浄化材 1 4 において、その外側層を構成する酸化物として Ce、Ti、Cu、W、Zr、Ni、Fe、Co の各酸化物を検討した。

【 0 0 5 3 】

すなわち、先に説明した触媒調製法 ( a ) ~ ( e ) の ( d ) 工程において、これらの各酸化物と水和アルミナとを重量比で 1 0 : 1 となるように混合し、これに適量の水を加えてスラリーとした。このスラリーに工程 ( c ) で得たハニカムを浸漬して引上げ、余分なスラリーをエアブローによって除いた後、これに乾燥 ( 1 5 0 で 2 時間 ) 及び焼成 ( 5 0 0 で 2 時間 ) を施した。各酸化物の担持量はいずれも 1 0 0 g / L となるようにした。また、( e ) 工程では Pt 担持量が 6 g / L となるようにした。

20

【 0 0 5 4 】

以上により得られた各排気ガス浄化材について、先の比較テストに倣ってフレッシュ時の NO<sub>x</sub> 吸収率と SO<sub>2</sub> 処理後の NO<sub>x</sub> 吸収率とを測定した。但し、この場合の SO<sub>2</sub> 処理では SO<sub>2</sub> 濃度を 5 0 p p m とし他は先のテストと同じ条件とした。

【 0 0 5 5 】

結果は図 7 に示されている。同図の「なし」は比較例 ( 外側層がないことを除いて他は当該各排気ガス浄化材と同じ。Pt 担持量は同じく 6 g / L ) である。同図によれば、Ce、Ti、Zr、Ni、Fe、Co の各酸化物を用いたものはいずれも外側層「なし」よりも SO<sub>2</sub> 処理後の NO<sub>x</sub> 吸収率が高くなっている。これから、これらの酸化物が NO<sub>x</sub> 吸収材の硫黄被毒防止に有用であることがわかり、特に Ce 酸化物 ( セリア ) は NO<sub>x</sub> 吸収率の低下が少なく優れていることがわかる。

30

【 0 0 5 6 】

< 外側層の酸化物のイオン電場強度と Ba 濃度との関係 >

排気ガス浄化材 1 4 の外側層 2 8 の酸化物として、CeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 及び Ce - Zr 複合酸化物を採用し、それらの担持量を 1 0 0 g / L とするとともに、Pt 担持量を 6 g / L、Ba 担持量を 3 0 g / L とした各排気ガス浄化材を調製した。調製法は先の ( a ) ~ ( b ) に倣った。これらの各排気ガス浄化材について、外側層の Ba 濃度を測定し、該外側層を構成する酸化物 ( 複合酸化物を含む ) のイオン電場強度との関係を調べた。

40

【 0 0 5 7 】

結果は図 8 に示されている。なお、同図には BaO 及び MgO のイオン電場強度も併せて示している。同図によれば、イオン電場強度が高くなるにつれて Ba 濃度が高くなっている。従って、内側層にサポート材として Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を採用した場合には、そのイオン電場強度 ( およそ 0 . 8 3 ) よりも低いイオン電場強度を有する酸化物 ( CeO<sub>2</sub> 又は Ce - Zr 複合酸化物 ) を外側層に用いると、Ba が外側層に多く偏在することを避け、内側層に Ba を多く担持させることができるということが出来る。また、MgO もイオン電

50

場強度が低く外側層に Ba が多く偏在することを防止する効果があるといえることができる。

【 0 0 5 8 】

< H<sub>2</sub>S 排出防止 >

排気ガスの空燃比がリッチのときは、排気ガス中の SO<sub>x</sub> が浄化材 1 4 , 3 1 を実質的に素通りするとともに、該浄化材 1 4 , 3 1 の硫黄化合物吸収材から SO<sub>x</sub> が放出されるから、かかる SO<sub>x</sub> が排気ガス中の水分と反応して H<sub>2</sub>S を生成し、これが大気中に排出されると悪臭を発生する。従って、この H<sub>2</sub>S の排出を防止するには、上記排気通路 1 3 における上記浄化材 1 4 , 3 1 よりも下流側部位に NiO や Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の H<sub>2</sub>S 吸収材を配置すればよい。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】 エンジンの排気ガス浄化装置の全体構成図。

【図 2】 排気ガス浄化材の断面図。

【図 3】 エンジンの運転領域を示すマップ図。

【図 4】 空燃比変更制御のフロー図。

【図 5】 NO<sub>x</sub> 吸収率 ( NO<sub>x</sub> 吸収材の SO<sub>2</sub> 被毒防止効果 ) に及ぼすセリア量の影響をみたグラフ図。

【図 6】 排気ガス浄化用触媒についての他の例 ( 非実施形態 ) を示す断面図。

【図 7】 外側層に各種の酸化物を採用した場合のフレッシュ時及び SO<sub>2</sub> 処理後の NO<sub>x</sub> 吸収率を示すグラフ図。

20

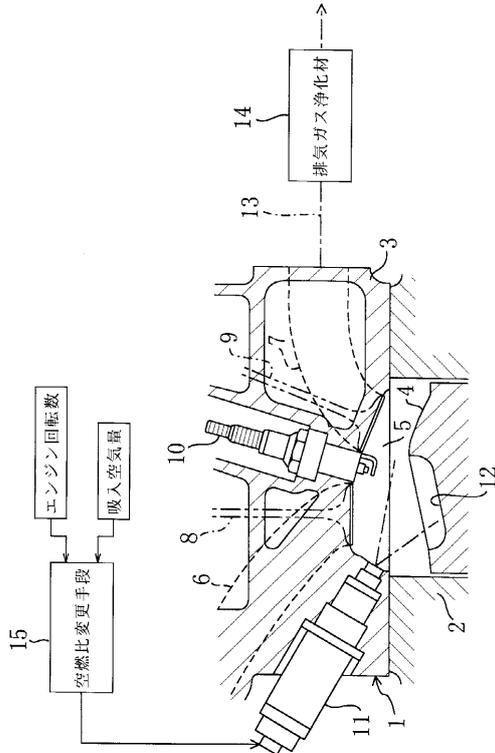
【図 8】 各種酸化物のイオン電場強度 ( 塩基性度 ) と外側層の Ba 濃度との関係を示すグラフ図。

【符号の説明】

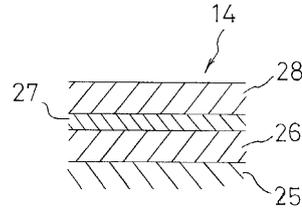
- 1 エンジン本体
- 1 1 燃料噴射弁
- 1 3 排気通路
- 1 4 , 3 1 排気ガス浄化材
- 1 5 空燃比変更手段
- 2 5 担体
- 2 6 内側層
- 2 7 中間層
- 2 8 , 2 9 外側層

30

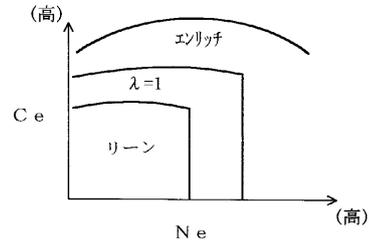
【図1】



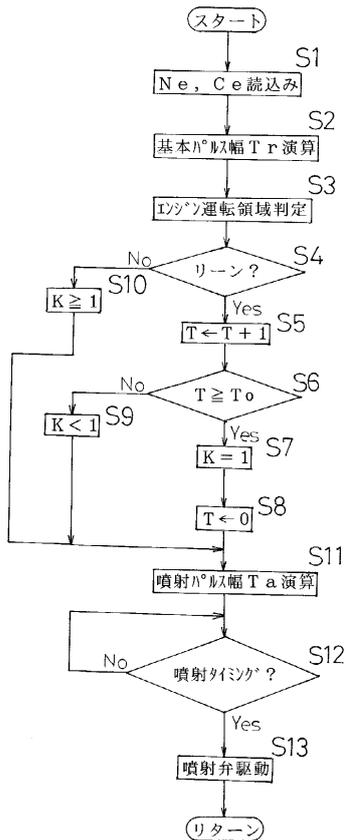
【図2】



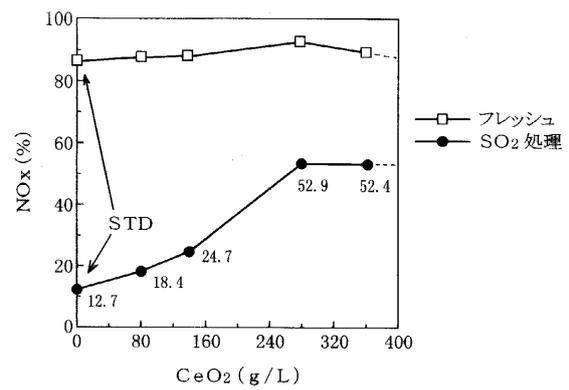
【図3】



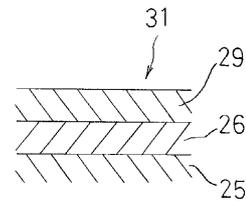
【図4】



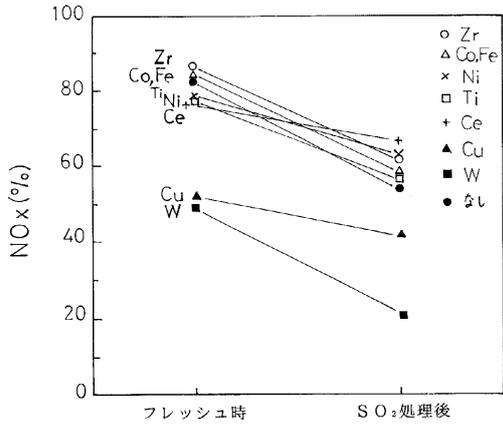
【図5】



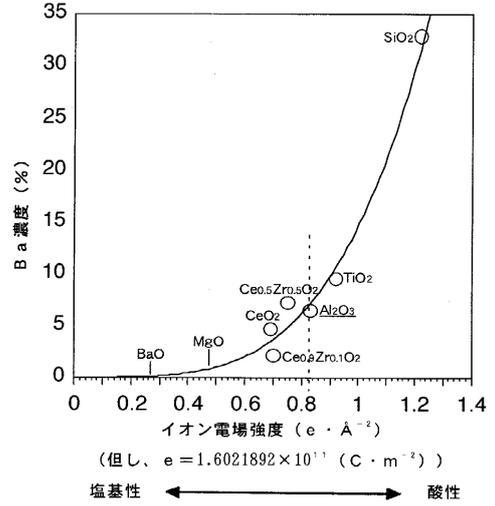
【図6】



【 図 7 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/10	A
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/20</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/20	E
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/28	3 0 1 C

(72)発明者 京極 誠  
 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 岩国 秀治  
 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 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 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

審査官 後藤 政博

(56)参考文献 特開平07-155601(JP,A)  
 特開平09-010601(JP,A)  
 特開平07-108172(JP,A)  
 特開平10-151357(JP,A)  
 特開平05-317652(JP,A)  
 特開平06-346768(JP,A)  
 特開平08-229395(JP,A)  
 特開平02-119939(JP,A)  
 特開平10-151353(JP,A)  
 特開平08-141405(JP,A)  
 特開平10-202111(JP,A)  
 特開平09-10594(JP,A)  
 特許第3371427(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/34 - 53/96

B01J 21/00 - 38/74

F01N 3/08,3/10,3/20,3/28