

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-176589
(P2004-176589A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/24	FO1N 3/24 E	3G091
BO1D 53/86	BO1J 29/44 A	4D048
BO1J 29/44	FO1N 3/08 A	4G069
FO1N 3/08	FO1N 3/28 3O1B	
FO1N 3/28	FO1N 3/28 3O1Q	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-342064 (P2002-342064)
(22) 出願日 平成14年11月26日 (2002.11.26)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100081776
弁理士 大川 宏
(72) 発明者 藤原 孝彦
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
Fターム(参考) 3G091 AB02 AB03 AB10 BA03 BA15
GA18 GB06W GB09W GB09X GB10X
HA19
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02
BA03X BA11X BA19X BA30X BA33X
BA41X BB02 CC32 CC49 EA04

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

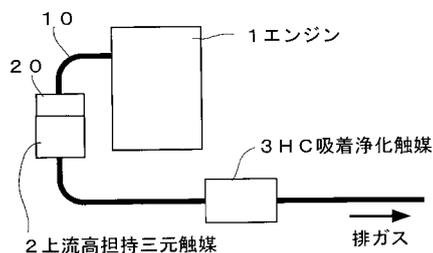
(57) 【要約】

【課題】 始動時などの低温域におけるH Cの排出量をさらに低減する。

【解決手段】 排ガス上流側部分に貴金属の担持量が多い高担持部 2 0 をもつ上流高担持三元触媒 2 を配置し、その下流側にH C 吸着材と酸化触媒とよりなるH C 吸着浄化触媒 3 を配置した。

上流高担持三元触媒 2 の作用とH C 吸着浄化触媒 3 の作用とが相乗的に発現され、始動時などの低温域においてもH Cの排出を大きく抑制することができる。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

H C 吸着材と酸化触媒とよりなる H C 吸着浄化触媒と、排ガス上流側部分に貴金属の担持量が多い高担持部をもち該 H C 吸着浄化触媒より排ガス流路の上流側に配置された上流高担持三元触媒と、よりなることを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項 2】

前記高担持部の貴金属担持量は前記上流高担持三元触媒の一般部の貴金属担持量の 2 倍以上である請求項 1 に記載の排ガス浄化装置。

【請求項 3】

前記高担持部は、前記上流高担持三元触媒の上流側端面から全長の 1 / 2 以内の範囲に形成されている請求項 1 又は請求項 2 に記載の排ガス浄化装置。 10

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、H C (炭化水素) 吸着材を利用した排ガス浄化装置に関し、始動時などの低温域における H C の排出をよく抑制できる排ガス浄化装置に関する。

【0002】**【従来技術】**

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 2 n m 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。またゼオライトは酸点が多く酸性質であり、かつ H C の分子径に近い 単位の細孔をもつため、H C の吸着能に優れ排ガス中の H C を効率よく吸着する。 20

【0003】

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、たとえば特開平 0 2 - 0 5 6 2 4 7 号公報には、担体基材表面にゼオライトを主成分とする H C 吸着材層を形成し、さらにその表面に貴金属を主成分とする三元触媒層を形成した H C 吸着浄化触媒が開示されている。

【0004】

この H C 吸着浄化触媒によれば、低温域において H C はゼオライトに一旦吸着され、排出が抑制される。そして吸着された H C は、ゼオライトが所定温度以上となるとゼオライトから放出され、三元触媒層に存在する貴金属により酸化浄化される。したがって低温域から高温域まで、安定して H C を浄化することができる。 30

【0005】

また特開平 0 9 - 2 2 5 2 6 5 号公報には、排ガス上流側に三元触媒を配置し、担体基材表面にゼオライト層を形成した H C 吸着材をその下流側に配置した排ガス浄化装置が開示されている。またゼオライト層の表面に三元触媒層をさらに形成することが好ましいことも記載されている。

【0006】

さらに特開 2 0 0 2 - 1 2 9 9 5 1 号公報には、N O_x 吸蔵触媒と三元触媒の複合体を排ガス上流側に配置し、H C 吸着材層の表面に三元触媒層を備えた H C 吸着浄化触媒をその下流側に配置した排ガス浄化装置が開示されている。 40

【0007】

【特許文献 1】 特開平 0 2 - 0 5 6 2 4 7 号

【特許文献 2】 特開平 0 9 - 2 2 5 2 6 5 号

【特許文献 3】 特開 2 0 0 2 - 1 2 9 9 5 1 号

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

ところが上記した従来技術の排ガス上流側装置においては、始動時などの低温域における浄化活性の発現が遅いために、H C 吸着材に吸着される H C 量が飽和した後に排出される H C 量が多くなる場合があった。

【 0 0 0 9 】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、始動時などの低温域におけるHCの排出量をさらに低減することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【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装置の特徴は、HC吸着材と酸化触媒とよりなるHC吸着浄化触媒と、排ガス上流側部分に貴金属の担持量が多い高担持部をもちHC吸着浄化触媒より排ガス流路の上流側に配置された上流高担持三元触媒と、よりなることにある。

【 0 0 1 1 】

高担持部の貴金属担持量は、上流高担持三元触媒の一般部の貴金属担持量の2倍以上であることが望ましい。また高担持部は、上流高担持三元触媒の上流側端面から全長の1/2以内の範囲に形成されていることが望ましい。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化装置では、排ガス上流側部分に貴金属の担持量が多い高担持部をもつ上流高担持三元触媒を排ガス流路の上流側に配置し、その下流側にHC吸着材と酸化触媒とよりなるHC吸着浄化触媒を配置している。

【 0 0 1 3 】

始動時の低温の排ガスは、先ず上流高担持三元触媒に流入する。この上流高担持三元触媒は、排ガス上流側に貴金属を多く担持した高担持部を有しているため活性が高く、低温域から排ガス中のHCを酸化浄化することができる。そして酸化反応熱により排ガス温度がさらに上昇するため、高担持部の下流側においても活性化までの時間が短縮され、早期にHC酸化活性が発現する。

【 0 0 1 4 】

上流高担持三元触媒の下流側に配置されたHC吸着浄化触媒では、上流高担持三元触媒で酸化できなかったHCが酸化触媒で酸化浄化されるか、HC吸着材に吸着されるか、の少なくとも一方の反応が生じる。早期に酸化活性が発現されているため排ガス中のHCは少なくなり、残りのHCはHC吸着材の飽和吸着量に対し少量となるため、温度が上昇した時のHC脱離が緩やかになり酸化触媒の浄化効率が向上する。したがって始動時などの低温域においても、HCの排出を大きく抑制することができる。

【 0 0 1 5 】

そして本発明の排ガス浄化装置では、上流高担持三元触媒の作用とHC吸着浄化触媒の作用とが相乗的に発現され、始動時などの低温域においてもHCの排出を大きく抑制することができる。

【 0 0 1 6 】

始動時以後には排ガス温度が上昇するので、排ガス中のHCは上流側の上流高担持三元触媒で大部分が酸化され、酸化できなかったHCは下流側の三元触媒で酸化される。また高温時にはHC吸着材に吸着されていたHCが脱離するが、近傍に存在する酸化触媒が十分に活性化されているので、脱離したHCは十分に酸化浄化される。したがってHCはほとんど排出されず、高い浄化率でHCを浄化することができる。

【 0 0 1 7 】

HC吸着浄化触媒は、HC吸着材と酸化触媒とから構成される。HC吸着材としてはゼオライトが代表的なものであり、モルデナイト、ZSM-5、Y型ゼオライト、フェリエライト、ゼオライトなどの天然又は合成ゼオライトを用いることができる。これらから選ばれた単独種類を用いてもよいし、複数種類を混合して用いることもできる。

【 0 0 1 8 】

酸化触媒は、一般に、アルミナなどの担体にPtなどの貴金属を担持してなるものであり、HC及びCOを酸化浄化するものである。従来公知の酸化触媒あるいは三元触媒を用いることができる。担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリアなど

10

20

30

40

50

の多孔質酸化物あるいはこれらから選ばれる複合酸化物が例示されるが、場合によってはゼオライトを用いることもできる。この場合は、HC吸着材が酸化触媒を兼ねることとなる。また担体に担持される貴金属としては、Pt, Rh, Pd, Ir, Ruなどの白金族貴金属から選択して用いることができるが、酸化活性の高いPtを少なくとも含むことが望ましい。貴金属の担持量は、一般に0.1~10重量%の範囲である。

【0019】

HC吸着材と酸化触媒とは、共に粉末として混合することでHC吸着浄化触媒とすることができる。この場合は、混合粉末をペレット状に成形してペレット触媒としたり、混合粉末を含むスラリーをコーディエライト製あるいはメタル製のハニカム基材にコートし乾燥・焼成することでハニカム触媒とすることができる。またゼオライト粉末とアルミナなどの酸化物粉末の混合粉末からコート層を形成し、それに貴金属を担持することでハニカム触媒を製造することもできる。

10

【0020】

また、ハニカム基材の表面にHC吸着材からなる下コート層を形成し、その表面に酸化触媒からなる上コート層を形成してHC吸着浄化触媒とすることもでき、その逆に下層に酸化触媒層を上層にHC吸着材層をもつ構成としてもよい。好ましいのは前者の構成である。

【0021】

このHC吸着浄化触媒におけるHC吸着材と酸化触媒との比率は、体積比でHC吸着材：酸化触媒=5：1~2：3の比率とするのが好ましい。比率がこの範囲から外れると、吸着されるHC量が少なかったりHCの酸化力が不足したりして、HC排出量が多くなってしまふ。

20

【0022】

HC吸着浄化触媒の排ガス上流側に配置される上流高担持三元触媒は、排ガス上流側部分に貴金属の担持量が多い高担持部を有していること以外は従来の三元触媒と同様の構成とすることができる。すなわち担体としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリアなどの多孔質酸化物あるいはこれらから選ばれる複合酸化物を用いることができる。有害ガス成分の吸着活性の高い活性アルミナが特に好ましい。またさらに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。

30

【0023】

Ceを含む酸化物は、アルミナなどの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などが相対的に減少する結果、浄化性能が低下してしまう。

40

【0024】

上記担体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。上流高担持三元触媒における貴金属の担持量は、全長の平均値として0.1~10重量%の範囲が適当である。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。

【0025】

さて本発明にいう上流高担持三元触媒は、排ガス上流側部分に貴金属の担持量が多い高担持部を有し、高担持部の下流側は貴金属の担持量の少ない一般部となっている。高担持部

50

は一般部より貴金属の担持量が多ければよいが、一般部の貴金属担持量の2倍以上とすることが望ましい。こうすることで低温域における活性がさらに向上し、より低温域からHCの排出を抑制することが可能となる。なお、上流高担持三元触媒においても、全体における貴金属の平均担持量はコスト面から10重量%以下とするのが望ましい。

【0026】

また高担持部は、コスト面より上流高担持三元触媒の上流側端面から全長の1/2以内の範囲に形成されていることが望ましい。

【0027】

この上流高担持三元触媒は、ペレット状であってもよいし、コーディエライト製あるいはメタル製のハニカム基材にコート層として形成してハニカム形状とすることもできる。高担持部を形成するには、ハニカム形状の方が容易であるので好ましいが、ペレット状としても貴金属担持量の異なるペレット触媒を上流側に充填して高担持部を形成することができる。

10

【0028】

上流高担持三元触媒はエンジン直下に配置してスタートアップ触媒として用いることが好ましい。エンジンからの排ガスが直接導入されるので排ガスの温度低下が少なく、より早期から活性化可能となるからである。またHC吸着浄化触媒は、上流高担持三元触媒の下流側に配置する。

【0029】

【実施例】

20

以下、実施例及び比較例と試験例により本発明を具体的に説明する。

【0030】

(実施例1)

図1に本実施例の排ガス浄化装置を示す。この排ガス浄化装置は、エンジン1の直下の排気管10に配置された上流高担持三元触媒2と、上流高担持三元触媒2の排ガス下流側で車体の下部の排気管10に配置されたHC吸着浄化触媒3とから構成されている。

【0031】

また図2に上流高担持三元触媒2を示す。上流高担持三元触媒2は長さが100mmであり、上流側端面から20mmの長さの範囲に貴金属担持量が多い高担持部20が形成されている。以下、上流高担持三元触媒2とHC吸着浄化触媒3の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

30

【0032】

< HC吸着浄化触媒3 >

ZSM-5粉末 400重量部にバインダとしてのアルミナゾル20重量部(アルミナ分として)と水 400重量部を加え、ボールミル装置を用いてミリングしてスラリーを調製した。そしてコーディエライト製のハニカム基材(直径 100mm, 長さ 130mm)を用意し、このスラリーをウォッシュコートし乾燥・焼成してHC吸着材層を形成した。HC吸着材層は、ハニカム基材1リットルあたり 150g形成された。

【0033】

次にアルミナ粉末 100重量部とセリア粉末60重量部の混合粉末にアルミナゾル5重量部(アルミナ分として)と水 250重量部を加え、ボールミル装置を用いてミリングしてスラリーを調製した。そしてこのスラリーをHC吸着材層をもつハニカム基材にウォッシュコートし乾燥・焼成して、HC吸着材層の表面に上コート層を形成した。上コート層は、ハニカム基材1リットルあたり 150g形成された。

40

【0034】

その後、上コート層に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後に焼成してPtを担持し、硝酸ロジウム水溶液を用いて同様にして上コート層にRhを担持して、HC吸着浄化触媒3を調製した。ハニカム基材1リットルあたりの担持量は、Ptが3g、Rhが0.5gである。

【0035】

50

< 上流高担持三元触媒 2 >

アルミナ粉末 100重量部とセリア粉末60重量部の混合粉末にアルミナゾル5重量部（アルミナ分として）と水 250重量部を加え、ボールミル装置を用いてミリングしてスラリーを調製した。そしてコーディエライト製の八ニカム基材（直径 100mm，長さ 100mm）を用意し、このスラリーをウォッシュコートし乾燥・焼成してコート層を形成した。コート層は、八ニカム基材1リットルあたり 200g形成された。

【0036】

その後、コート層に所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後に焼成してPtを全体に均一に担持し、硝酸ロジウム水溶液を用いて同様にしてコート層にRhを全体に均一に担持した。八ニカム基材1リットルあたりの担持量は、Ptが 1.5g、Rhが 0.4gである。次いで排ガス上流側に向かう端面から長さ20mmの範囲のみに、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液を含浸させ、引き上げて乾燥・焼成してPtを吸着担持した。

10

【0037】

得られた上流高担持三元触媒2では、排ガス上流側の長さ20mmの範囲に高担持部20が形成されている。高担持部20における八ニカム基材1リットルあたりの担持量は、Ptが11.5g、Rhが0.4gであり、その下流側の一般部21における八ニカム基材1リットルあたりの担持量は、Ptが 1.5g、Rhが0.4gである。

【0038】

（比較例1）

実施例1の上流高担持三元触媒2の製造方法と同様にして形成されたコート層に、所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液の所定量を含浸させ、蒸発乾固後に焼成してPtを全体に均一に担持し、硝酸ロジウム水溶液を用いて同様にしてコート層にRhを全体に均一に担持した。八ニカム基材1リットルあたりの担持量は、Ptが 3.5g、Rhが 0.4gである。Pt及びRhの総担持量は、実施例1の上流高担持三元触媒2と同一である。

20

【0039】

実施例1の排ガス浄化装置の上流高担持三元触媒2に代えて、上記で得られた均一担持三元触媒を配置し、その排ガス下流側に実施例1と同様のHC吸着浄化触媒3を配置して、比較例1の排ガス浄化装置とした。

30

【0040】

< 試験例 1 >

実施例1及び比較例1の排ガス浄化装置のそれぞれに対し、エンジン1として排気量 2.4Lのガソリンエンジンを用い、3600rpm、上流触媒入りガス温度 850の条件で、排ガスを100時間流すエージング処理を行った。その後、装置を排気量 2.4Lのガソリンエンジンエンジンの排気系に装着し、所定の手順でLA#4モードエミッションテストを実施した。なおHC吸着浄化触媒3からの出ガスのみならず、HC吸着浄化触媒3への入りガスも採取した。

【0041】

LA#4モードの始動から505秒間の排ガス中のHC量をそれぞれ測定し、結果を相対値で図3に示す。

40

【0042】

図3より、実施例1の排ガス浄化装置は比較例1の排ガス浄化装置に比べて、HC吸着浄化触媒3からの出ガス中のHC量が約40%低減されていることがわかる。一方、上流高担持三元触媒2からの出ガス中のHC量は、均一担持三元触媒からの出ガスに比べて約18%低減されているだけであり、下流側のHC吸着浄化触媒3は実施例1及び比較例1とも同一であるので、実施例1の排ガス浄化装置では、上流高担持三元触媒2とHC吸着浄化触媒3との相互作用によって、始動時から505秒間におけるHC排出量を大きく低減できていることが明らかである。

【0043】

50

< 試験例 2 >

表 1 に示すように、上流高担持三元触媒 2 の高担持部 20 の長さを 10 mm, 20 mm, 40 mm, 60 mm の 4 水準、高担持部 20 の Pt の担持量を 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L の 4 水準とし、それぞれ総担持量が同一となるように一般部 21 の Pt の担持量を調整して、複数の上流高担持三元触媒 2 を調製した。Rh の担持量は、それぞれ全体に均一で 0.4 g/L である。なお、Pt の担持量が高担持部 20 より一般部 21 の方が多いものもあるが、これは比較のためである。

【0044】

【表 1】

高担持部長さ	高担持部担持量 (g/L)	1	2	5	10
10mm	一般部担持量 (g/L)	3.4	—	3.0	—
20mm		3.3	3.1	2.5	1.5
40mm		3.1	—	1.5	—
60mm		2.9	—	0.5	—

10

【0045】

それぞれの 上流高担持三元触媒 2 を実施例 1 と同様の HC 吸着浄化触媒 3 の上流側に配置し、試験例 1 と同様にして、エージング後 LA # 4 モードエミッション評価を実施した。始動から 505 秒間の排ガス中の排ガス中の HC 量をそれぞれ測定し、結果を相対値で

20

図 4 に示す。

【0046】

図 4 及び表 1 より、高担持部 20 の長さが 20 mm のもので比較すると、高担持部 20 は一般部 21 の 2 倍以上の Pt を担持していることが好ましいことがわかる。また高担持部 20 の Pt 担持量が 5 g/L のもので比較すると、高担持部 20 の長さが 50 mm 以内であることが望ましいことがわかる。また高担持部 20 の長さが 40 mm を超えると HC 排出量が急増するので、高担持部 20 の長さは 40 mm 以下であることがさらに望ましいこともわかる。

【0047】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化装置によれば、始動時直後の低温域における HC の排出量を大きく低減することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施例の排ガス浄化装置の構成を模式的に示す説明図である。

【図 2】本発明の一実施例の排ガス浄化装置に用いた上流高担持三元触媒 2 の構成を模式的に示す説明図である。

【図 3】実施例 1 及び比較例 1 の排ガス浄化装置の HC 排出量を相対値で示すグラフである。

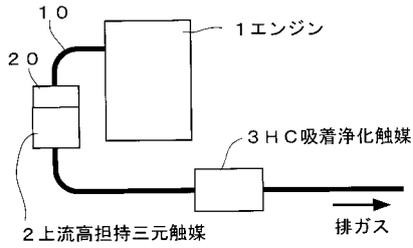
【図 4】試験例 2 の結果を示し、HC 排出量を相対値で示すグラフである。

【符号の説明】

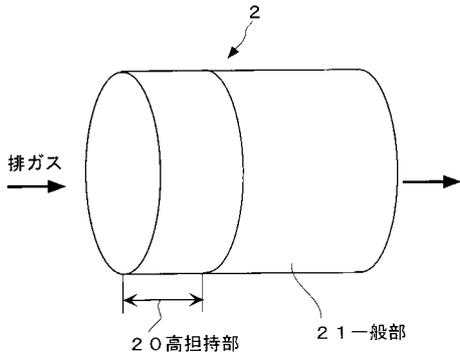
40

1 : エンジン 2 : 上流高担持三元触媒 3 : HC 吸着浄化触媒

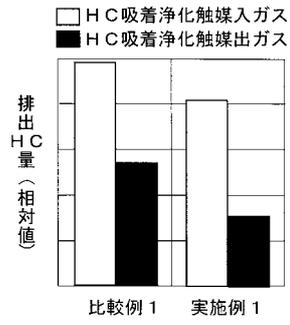
【図1】



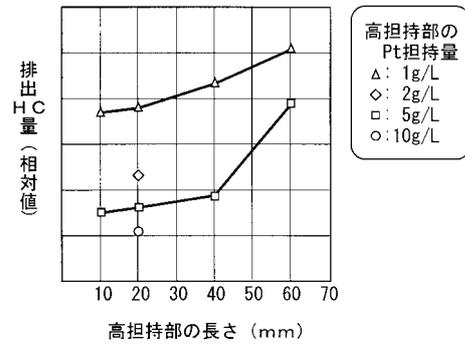
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

B 0 1 D 53/36

C

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA01B BA07A BA07B BC43B BC71B BC75B CA03 CA09
EA19 EE08 FA03 ZA11B