

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3855252号
(P3855252)

(45) 発行日 平成18年12月6日(2006.12.6)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl. F I
BO1J 23/58 (2006.01) BO1J 23/58 ZABA
BO1D 53/94 (2006.01) BO1D 53/36 IO2H

請求項の数 1 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2000-37991 (P2000-37991) (22) 出願日 平成12年2月16日 (2000.2.16) (65) 公開番号 特開2001-224961 (P2001-224961A) (43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21) 審査請求日 平成15年1月23日 (2003.1.23)</p>	<p>(73) 特許権者 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 平田 裕人 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 審査官 西山 義之 (56) 参考文献 特開平11-226404 (JP, A) 特開2000-117106 (JP, A)</p>
--	--

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】

多孔質酸化物よりなる担体と、該担体に担持された貴金属及びNO_x吸蔵材とよりなるNO_x吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、チタニアに白金を担持してなるPt/TiO₂粉末をさらに含み、

該Pt/TiO₂粉末に担持されている白金の量は担持密度が10重量%以下であり、かつ触媒全体に担持されている貴金属の総担持量の重量基準で1/5以上であり、該Pt/TiO₂粉末から派生するTiO₂は触媒全体の10~50体積%であることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車の排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒に関し、詳しくはNO_x吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、二酸化炭素による地球温暖化現象が問題となり、二酸化炭素の排出量を低減することが課題となっている。自動車においても排ガス中の二酸化炭素量の低減が課題となり、燃料を酸素過剰雰囲気希薄燃焼させるリーンバーンエンジンが開発されている。このリーンバーンエンジンによれば、燃費の向上により二酸化炭素の排出量を抑制することができる。

【 0 0 0 3 】

このリーンバーンエンジンにおいて、常時は酸素過剰の燃料リーン条件で燃焼させ、間欠的に燃料ストイキ～リッチ条件とすることにより排ガスを還元雰囲気として窒素酸化物（ NO_x ）を還元浄化するシステムが開発され、実用化されている。そしてこのシステムに最適な触媒として、燃料リーン雰囲気で NO_x を吸蔵し、吸蔵された NO_x を燃料ストイキ～リッチ雰囲気で放出する NO_x 吸蔵材を用いた NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒が開発されている。

【 0 0 0 4 】

例えば特開平5-317652号公報には、Baなどのアルカリ土類金属とPtを $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。また特開平6-31139号公報には、Kなどのアルカリ金属とPtを $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。さらに特開平5-168860号公報には、Laなどの希土類元素とPtを $-\text{Al}_2\text{O}_3$ などの多孔質酸化物担体に担持した排ガス浄化用触媒が提案されている。

10

【 0 0 0 5 】

この NO_x 吸蔵還元型触媒を用いれば、空燃比を燃料リーン側からパルス状に燃料ストイキ～リッチ側となるように制御することにより、排ガスもリーン雰囲気からパルス状にストイキ～リッチ雰囲気となる。したがって、リーン側では NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、それがストイキ～リッチ側で放出されて排ガス中に多量に含まれる炭化水素（HC）や一酸化炭素（CO）などの還元性成分と反応して浄化されるため、リーンバーンエンジンからの排ガスであっても NO_x を効率良く浄化することができる。また排ガス中のHC及びCOは、貴金属により酸化されるとともに NO_x の還元にも消費されるので、HC及びCOも効率よく浄化される。このようにパルス状にストイキ～リッチ雰囲気となるように空燃比を制御することは「リッチスパイクを導入する」と称されている。

20

【 0 0 0 6 】

また特開平10-356号公報には、ジルコニアにロジウムを担持したRh/ ZrO_2 粉末を含む NO_x 吸蔵還元型触媒が開示されている。この触媒によれば、リッチスパイク時においてRh/ ZrO_2 粉末上で次式（1）式の水蒸気改質反応が生じる。

【 0 0 0 7 】



生成した H_2 は、HCやCOに比べて還元活性が高いので、 NO_x 吸蔵材から放出された NO_x が効率よく還元される。したがってRh/ ZrO_2 粉末を含む NO_x 吸蔵還元型触媒を用いることにより、 NO_x 浄化率が一層向上する。また排ガス中に含まれる SO_x が NO_x 吸蔵材と反応して生じる硫酸塩も H_2 によって効率よく還元されるため、 NO_x 吸蔵材の NO_x 吸蔵能が回復し耐久後に NO_x 浄化率が低下するのを抑制することができる。

30

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

ところで、リッチスパイク時の排ガス中にはHCとCOが含まれているが、その比率は条件によって異なる。また一般的には、含まれるHC量がCO量より少ない場合が多い。ところがRh/ ZrO_2 粉末を含む NO_x 吸蔵還元型触媒を用いる場合には、排ガス中に含まれるHC量が多い場合には問題がないが、HC量が少ないと上記（1）式の反応により生成する H_2 量も少なくなり、 NO_x の浄化率が低くなるという不具合がある。

40

【 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、排ガス中に含まれるHC量が少ない場合（COが多い場合）に高い NO_x 浄化能を有する NO_x 吸蔵還元型触媒と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用触媒の特徴は、多孔質酸化物よりなる担体と、担体に担持された貴金属及び NO_x 吸蔵材とよりなる NO_x 吸蔵還元型の排ガス浄化用触媒において、チタニアに白金を担持してなるPt/ TiO_2 粉末をさらに含み、

50

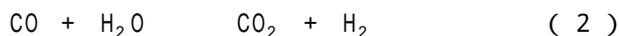
Pt/TiO₂粉末に担持されている白金の量は担持密度が10重量%以下であり、かつ触媒全体に担持されている貴金属の総担持量の重量基準で1/5以上であり、Pt/TiO₂粉末から派生するTiO₂は触媒全体の10~50体積%であることにある。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化用触媒では、チタニアに白金を担持してなるPt/TiO₂粉末をさらに含んでいる。発明者らの研究によれば、Pt/TiO₂上では(2)式に示す水性ガスシフト反応が生じ、しかもPt/TiO₂はその反応活性がきわめて高いことが明らかとなった。

【0013】



すなわちPt/TiO₂粉末をさらに含む本発明の排ガス浄化用触媒では、リッチスパイク時に(2)式の反応が生じてH₂が生成する。そしてリッチスパイク時の排ガス中に多く含まれるCOが(2)式の反応に利用されるため、生成するH₂の量が多い。したがって多量に生成したH₂によってNO_xが効率よく還元されるため、NO_x浄化率が向上する。また硫黄被毒により硫酸塩化したNO_x吸蔵材もこのH₂によって還元されるため、本来のNO_x吸蔵能が回復し耐久後のNO_x浄化率が向上する。

【0014】

さらに(2)式の水性ガスシフト反応は低温域から生じるので低温域から多くのH₂が生成し、またH₂とNO_xとの反応も低温域から生じるため、低温域におけるNO_x浄化率が著しく向上する。

【0015】

担体を構成する多孔質酸化物としては、従来と同様にAl₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SiO₂、SiO₂-Al₂O₃、ゼオライトなどの一種又は複数種を用いることができる。耐熱性の高いAl₂O₃が特に好ましい。またTiO₂などの酸性担体を用いれば、排ガス中の硫酸化物が吸着しにくい。そのため、NO_x吸蔵材の硫黄被毒を一層抑制することができる。しかしTiO₂のみでは、浄化活性が初期段階から低いという不具合があるので、Al₂O₃などと併用することが好ましい。さらに、CeO₂あるいはCeO₂-ZrO₂固溶体などの酸素吸蔵放出材を担体中に含むことも好ましい。これにより浄化性能が一層向上する。

【0016】

担体に担持される貴金属としては、Pt, Rh, Pd, IrあるいはRuの1種又は複数種を用いることができる。またNO_x吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。中でもアルカリ度が高くNO_x吸蔵能の高いアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一方を用いるのが好ましい。

【0017】

アルカリ金属としては、Li、Na、K、Csが例示される。アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、Ba、Be、Mg、Ca、Srなどが例示される。また希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Dy、Ybなどが例示される。

【0018】

担体における貴金属の担持量は、担体基材1リットルあたりに、Pt及びPdの場合は0.1~10gが好ましく、0.5~10gが特に好ましい。またRhの場合は0.01~10gが好ましく、0.05~5gが特に好ましい。またNO_x吸蔵材の担持量は、担体基材1リットルあたりに0.05~1.0モルの範囲が望ましい。NO_x吸蔵材の担持量が0.05モル/Lより少ないとNO_x吸蔵能が低下し、1.0モル/Lより多くなると貴金属の粒成長を助長することになる。

【0019】

本発明の特色をなすPt/TiO₂粉末は、TiO₂粉末にPtを担持させることで調製することができる。Pt/TiO₂粉末におけるPtの担持量及び触媒中におけるPt/TiO₂粉末の含有量は特に制限されないが、Pt/TiO₂粉末に担持されているPtの量が触媒全体に担持されている貴金属の総担持量の1/5以上となるようにすることが望ましい。Pt/TiO₂粉末に担持されているPtの量が触媒全体に担持されている貴金属の総担持量の1/5未満では、(2)式の水性ガスシフト反応が十分に進行せず、生成するH₂量もきわめて少なくなるとPt/TiO₂粉

10

20

30

40

50

末を添加した効果が得られない。

【0020】

なおPt/TiO₂粉末に担持されているPtの担持密度が高すぎると、高温時にPtが粒成長しやすくなるという不具合が生じるので、Pt/TiO₂粉末に担持されているPtの担持密度は10重量%以下とすることが望ましい。これらの制限によってTiO₂量の範囲も必然的に決まり、Pt/TiO₂粉末から派生するTiO₂は触媒全体の10~50体積%とすることが好ましい。

【0021】

Pt/TiO₂粉末を含ませるには、多孔質酸化物の粉末とPt/TiO₂粉末を混合して担体を構成すればよい。例えば、多孔質酸化物の粉末とPt/TiO₂粉末の混合粉末からスラリーを調製し、八ニカム形状の基材にコートしてコート層を形成する。その後、コート層に貴金属及びNO_x吸蔵材を担持することで、八ニカム形状のNO_x吸蔵還元型触媒を調製することができる。

10

【0022】

あるいは、多孔質酸化物よりなる担体にPt/TiO₂粉末を担持することもできる。この場合には、例えば多孔質酸化物粉末からコート層を形成し、このコート層にPt/TiO₂粉末を付着固定して担持することができる。

【0023】

なお、Al₂O₃などの多孔質酸化物の粉末とTiO₂粉末との混合粉末からコート層を形成し、それにPtを担持することでPt/TiO₂粉末を形成することもできるが、この場合Ptはコート層の表層に多く担持されるため、コート層内部のTiO₂にPtを担持することが困難となる。そのためコート層内部のTiO₂をPt/TiO₂粉末として利用することが困難となり、H₂の生成量が少なくなってしまう。また多孔質酸化物よりなる担体にPt/TiO₂粉末を担持する方法では、Pt/TiO₂粉末が脱落する可能性がある。したがって予めTiO₂粉末にPtを担持してPt/TiO₂粉末を調製し、それを多孔質酸化物粉末と混合してコート層を形成することが望ましい。

20

【0024】

【実施例】

以下、試験例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0025】

(試験例)

TiO₂粉末40gを200gの水に分散し、そこに所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体水溶液の所定量を加え、30分間攪拌した後濾過し、110℃で2時間乾燥後450℃で2時間焼成してPt/TiO₂粉末を調製した。このPt/TiO₂粉末中のPtの濃度は1.0重量%である。

30

【0026】

TiO₂粉末の代わりにZrO₂粉末及びAl₂O₃粉末を用い、それぞれ同様にしてPtを担持して、Pt/ZrO₂粉末と、Pt/Al₂O₃粉末をそれぞれ調製した。それぞれの粉末中のPtの濃度はともに1.0重量%である。

【0027】

またジニトロジアンミン白金錯体水溶液の代わりに硝酸ロジウムを用いたこと以外は同様にしてRhを担持し、Rh/TiO₂粉末、Rh/ZrO₂粉末及びRh/Al₂O₃粉末をそれぞれ調製した。それぞれの粉末中のRhの濃度はともに1.0重量%である。

40

【0028】

さらにジニトロジアンミン白金錯体水溶液の代わりに硝酸パラジウムを用いたこと以外は同様にしてPdを担持し、Pd/TiO₂粉末、Pd/ZrO₂粉末及びPd/Al₂O₃粉末をそれぞれ調製した。それぞれの粉末中のPdの濃度はともに1.0重量%である。

【0029】

得られたそれぞれの粉末を粒子径1~3mmのペレットにそれぞれ形成し、実験室用反応器にそれぞれ配置した。そして、CO: 1.0%とH₂O: 3.0%とを含むモデル排ガスを、ガス空間速度100,000h⁻¹の条件で導入した。そして触媒床温度200~600の範囲で出ガスをガスクロマトグラフィによって分析し、それぞれの水素生成量を測定した。結果を図1

50

及び図 2 に示す。

【 0 0 3 0 】

図 1 及び図 2 からわかるように、Pt / TiO₂ 粉末は他の粉末に比べて水素生成量が最も多く、300 以下の低温域において著しく高活性であることがわかる。また、従来水素生成用に用いられている Rh / ZrO₂ 粉末における CO + H₂O → CO₂ + H₂ の反応による水素生成量は、Pt / TiO₂ 粉末には及ばないこともわかる。

【 0 0 3 1 】

(実施例 1)

上記した試験例で調製された Pt / TiO₂ 粉末と、TiO₂ 粉末と、Al₂O₃ 粉末及び CeO₂ - ZrO₂ 複合酸化物粉末を、重量比で Pt / TiO₂ : TiO₂ : Al₂O₃ : CeO₂ - ZrO₂ = 5 : 10 : 10 : 2 となるように混合して混合粉末を調製した。この混合粉末をアルミナゾルとともに水中に分散してスラリーを調製し、容量 35cm³ のセラミックス製ハニカム基材にコートして 250 で 15 分乾燥してコート層を形成した。コート層はハニカム基材 1 個当たり 9.4 g 形成された。

10

【 0 0 3 2 】

コート層をもつハニカム基材に所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を吸水させ、250 で 15 分乾燥後 500 で 30 分焼成して Ba を担持した。Ba の担持量は、ハニカム基材 1 個当たり 0.007 mol である。これを濃度 15 g / L の重炭酸アンモニウム水溶液に 15 分間浸漬し 250 で 15 分乾燥して、コート層に担持されている Ba を炭酸バリウムとした。

【 0 0 3 3 】

これに所定濃度のジニトロジアンミン白金錯体硝酸水溶液の所定量を吸水させ、300 で 15 分乾燥・焼成して Pt を担持した。Pt の担持量は、ハニカム基材 1 個当たり 0.07 g である。

20

【 0 0 3 4 】

これに硝酸カリウム及び硝酸リチウムをそれぞれ所定濃度で含む水溶液の所定量を吸水させ、250 で 15 分乾燥後 500 で 30 分焼成して K 及び Li を担持した。K 及び Li の担持量は、ハニカム基材 1 個当たりそれぞれ 0.0035 mol である。こうして実施例 1 の NO_x 吸蔵還元型の触媒を調製した。

【 0 0 3 5 】

(比較例 1)

上記した試験例で調製された Rh / ZrO₂ 粉末と、TiO₂ 粉末と、Al₂O₃ 粉末及び CeO₂ - ZrO₂ 複合酸化物粉末を、重量比で Rh / ZrO₂ : TiO₂ : Al₂O₃ : CeO₂ - ZrO₂ = 5 : 10 : 10 : 2 となるように混合して混合粉末を調製した。この混合粉末をアルミナゾルとともに水中に分散してスラリーを調製し、容量 35cm³ のセラミックス製ハニカム基材にコートして 250 で 15 分乾燥してコート層を形成した。コート層はハニカム基材 1 個当たり 9.4 g 形成された。

30

【 0 0 3 6 】

このコート層をもつハニカム基材を用い、実施例 1 と同様にして Ba、Pt、K 及び Li を同量担持して比較例 1 の NO_x 吸蔵還元型の触媒を調製した。

【 0 0 3 7 】

(比較例 2)

TiO₂ 粉末と、Al₂O₃ 粉末及び CeO₂ - ZrO₂ 複合酸化物粉末を、重量比で TiO₂ : Al₂O₃ : CeO₂ - ZrO₂ = 15 : 10 : 2 となるように混合して混合粉末を調製した。この混合粉末をアルミナゾルとともに水中に分散してスラリーを調製し、容量 35cm³ のセラミックス製ハニカム基材にコートして 250 で 15 分乾燥してコート層を形成した。コート層はハニカム基材 1 個当たり 9.4 g 形成された。

40

【 0 0 3 8 】

このコート層をもつハニカム基材を用い、実施例 1 と同様にして Ba、Pt、K 及び Li を同量担持して比較例 2 の NO_x 吸蔵還元型の触媒を調製した。なお Pt については、実施例 1 では 0.017 g (全体量の 20%) を予め TiO₂ に担持し、コート層を形成後に残りの 0.070 g を担持しているのに対し、比較例 2 では 0.087 g の Pt をコート層形成後に一度に担持している。

50

【 0 0 3 9 】

この比較例 2 の NO_x 吸蔵還元型の触媒では、Pt / TiO_2 粉末の有無を除いて実施例 1 の触媒と同様の組成であり、各成分の担持量は実施例 1 の触媒と同一である。

【 0 0 4 0 】

< 試験・評価 >

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の触媒を実験室用反応器にそれぞれ配置した。そして表 1 に示すモデル排ガスを、ガス空間速度 $50,000 \text{ h}^{-1}$ の条件で導入した。触媒入りガス温度 200 ~ 600 の範囲で、Richガス定常状態からLeanガス定常状態にガスを切り換えて、排出ガスの NO_x 濃度が定常になるまでに触媒が吸蔵した NO_x 量 (飽和 NO_x 吸蔵量) をそれぞれ測定した。またLeanガス定常状態から 4 秒間Richガスを導入し、再びLeanガスに切り換えた際の NO_x 吸蔵量 (リッチスパイク NO_x 吸蔵量) をそれぞれ測定した。この初期 (新品) の各触媒の結果を、それぞれ図 3 ~ 図 6 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

	H_2 (%)	NO (ppm)	C_3H_6 (ppm)	CO_2 (%)	CO (%)	O_2 (%)	H_2O (%)	N_2
Lean	0	400	600	11.0	0	7	10.0	残部
Rich	2.0	400	3200	12.0	6.0	0	10.0	残部

【 0 0 4 2 】

さらに実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の触媒を実験室用反応器にそれぞれ配置し、触媒入りガス温度 300、ガス空間速度 $50,000 \text{ h}^{-1}$ の条件で、表 1 に示すモデルガスに SO_2 を 100ppm さらに加えたモデルガスを、Leanガス 55 秒 - Richガス 5 秒の周期で繰り返し 4 時間

導入する硫黄被毒耐久試験を行った。そして硫黄被毒耐久試験後のそれぞれの触媒について、上記と同様にして飽和 NO_x 吸蔵量とリッチスパイク NO_x 吸蔵量をそれぞれ測定し、結果を図7～図10にそれぞれ示す。

【0043】

図3～図10からわかるように、初期及び耐久後ともに実施例1の触媒は比較例1及び比較例2よりリッチスパイク NO_x 吸蔵量が多く、400以下の場合にその差が大きい。このことは、Richモデルガス中に多く含まれるCOと H_2O から H_2 が生成され、この H_2 が NO_x 吸蔵材から放出された NO_x の還元に効率的に使用されていることを示し、水性ガスシフト反応活性が高いPt/ TiO_2 粉末を添加した効果であることが明らかである。

【0044】

また図7～図10において実施例1の触媒が耐久後の飽和 NO_x 吸蔵量が多いことは、硫黄被毒によって硫酸塩化した NO_x 吸蔵材が還元されて NO_x 吸蔵能が回復したことを意味し、実施例1の触媒は生成する H_2 によって硫黄被毒が抑制されていると考えられる。

【0045】

各成分の組成が同一であるにも関わらず実施例1の触媒が比較例2の触媒より NO_x 吸蔵量が高い理由は、以下のように考えられる。つまり実施例1の触媒では予めPtを TiO_2 に担持しているために、水素の生成活性点がコート層内部に広く分布し、水性ガスシフト反応効率が高い。一方、比較例2の触媒では、Ptがコート層の表層付近に多く担持されているためコート層内部の TiO_2 にPtが担持されず、水素の生成活性点が実施例1より少ないと考えられる。

【0046】

また Al_2O_3 に担持されたPtより TiO_2 に担持されたPtの方が、熱による粒成長が生じやすいことがわかっている。比較例2の触媒ではコート層の表層にPtが高濃度で担持されているために、表層の TiO_2 ではPtの担持密度が高く粒成長が生じやすい。しかし実施例1の触媒ではPtの20重量%が TiO_2 に均一に担持されているため、実施例1の触媒における TiO_2 上のPtの担持密度は、比較例2の触媒の表層の TiO_2 に比べて低くなって粒成長が生じにくい。したがって触媒全体としてみても、実施例1の触媒は比較例2の触媒に比べてPtの粒成長が抑制され、その結果、耐久後にも高い NO_x 吸蔵能を示すと考えられる。

【0047】

硫黄被毒耐久試験後のそれぞれの触媒中の硫黄量を元素分析によって測定し、結果を図11に示す。 NO_x 吸蔵材はそれぞれ硫黄被毒により BaSO_4 、 K_2SO_4 及び Li_2SO_4 となっているとして計算し、図11ではBa、K及びLiの合計に対するSの当量比を示している。

【0048】

図11より実施例1の触媒の方が比較例1及び比較例2の触媒より含まれる硫黄量が少なく、硫黄被毒が抑制されていることが明らかであって、これはPt/ TiO_2 粉末を添加した効果であることが明らかである。

【0049】

【発明の効果】

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、COを多く含む排ガス中で使用することによって高い NO_x 浄化能が発現されるとともに、硫黄被毒が抑制されているため耐久後にも高い NO_x 浄化能が維持される。また特に400以下の低温域において高い NO_x 浄化能が発現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】試験例で用いた各粉末の温度と水素生成量との関係を示すグラフである。

【図2】試験例で用いた各粉末の温度と水素生成量との関係を示すグラフである。

【図3】実施例1と比較例1の触媒の温度と初期飽和 NO_x 吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図4】実施例1と比較例1の触媒の温度と初期リッチスパイク NO_x 吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図5】実施例1と比較例2の触媒の温度と初期飽和 NO_x 吸蔵量との関係を示すグラフで

10

20

30

40

50

ある。

【図6】実施例1と比較例2の触媒の温度と初期リッチスパイクNO_x吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図7】実施例1と比較例1の触媒の温度と耐久後飽和NO_x吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図8】実施例1と比較例1の触媒の温度と耐久後リッチスパイクNO_x吸蔵量との関係を示すグラフである。

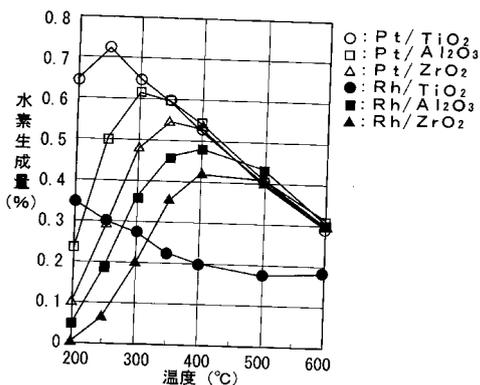
【図9】実施例1と比較例2の触媒の温度と耐久後飽和NO_x吸蔵量との関係を示すグラフである。

【図10】実施例1と比較例2の触媒の温度と耐久後リッチスパイクNO_x吸蔵量との関係を示すグラフである。

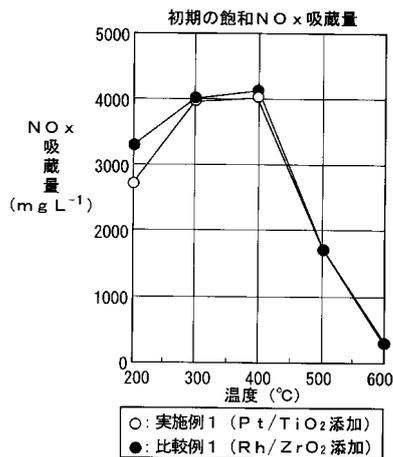
10

【図11】実施例1と比較例1及び比較例2の触媒の耐久後の硫黄量を示すグラフである。

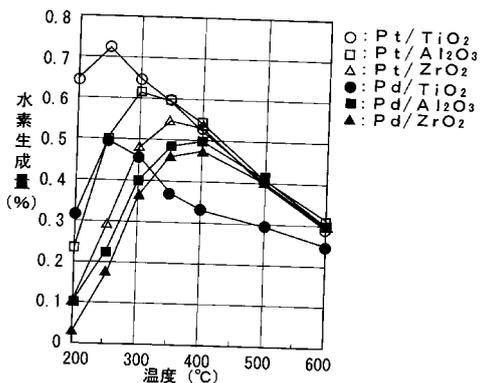
【図1】



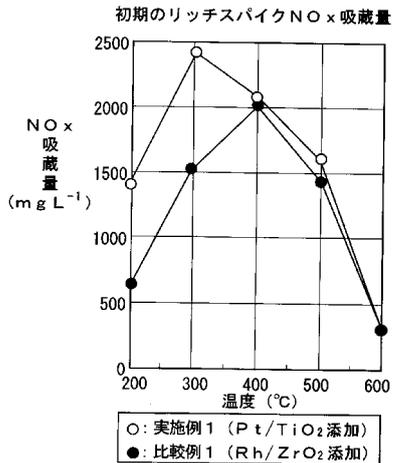
【図3】



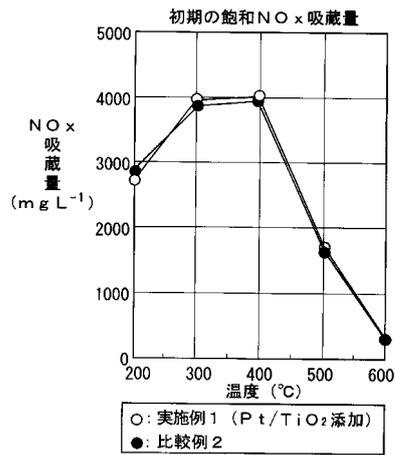
【図2】



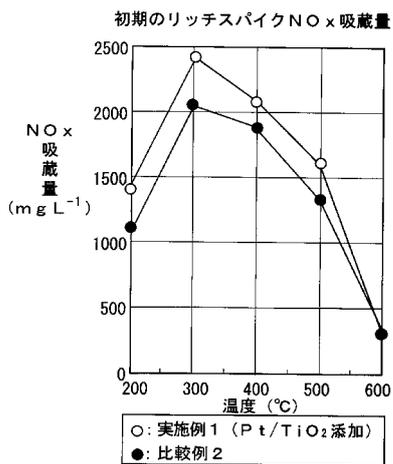
【 図 4 】



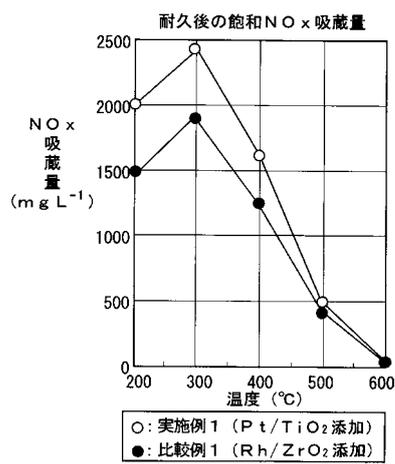
【 図 5 】



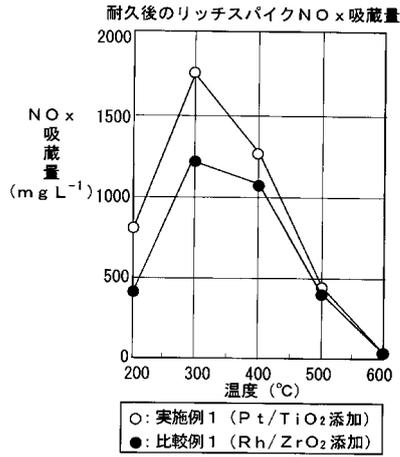
【 図 6 】



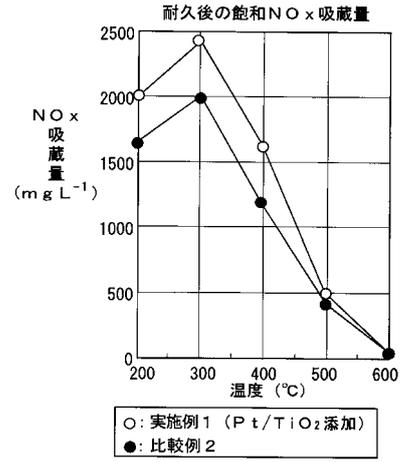
【 図 7 】



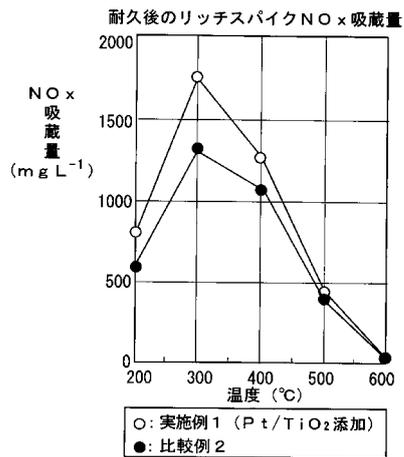
【 図 8 】



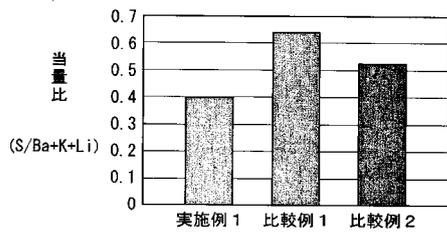
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86

B01D 53/94