

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3575139号
(P3575139)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B O 1 J 23/63
B O 1 D 53/94
B O 1 J 23/46
B O 1 J 35/02
B O 1 J 35/04

B O 1 J 23/56 3 O 1 A
B O 1 J 23/46 3 1 1 A
B O 1 J 35/02 P
B O 1 J 35/04 3 O 1 L
F O 1 N 3/24 C

請求項の数 7 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-288793
(22) 出願日 平成7年11月7日(1995.11.7)
(65) 公開番号 特開平9-122489
(43) 公開日 平成9年5月13日(1997.5.13)
審査請求日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(73) 特許権者 000003997
日産自動車株式会社
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(74) 代理人 100078330
弁理士 笹島 富二雄
(72) 発明者 新沢 元啓
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内
(72) 発明者 室伏 康行
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

審査官 繁田 えい子

(56) 参考文献 特開平09-019626(JP, A)

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジン用酸化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ディーゼルエンジンの排気系に装着され、触媒金属としてPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、排気上流部の触媒よりも、排気下流部の触媒のPt粒子径が小さく、

前記排気上流部の触媒よりも、前記排気下流部の触媒のウォッシュコート担持量が少ないことを特徴とする酸化触媒。

【請求項2】

ディーゼルエンジンの排気系に装着され、触媒金属としてPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、排気上流部の触媒よりも、排気下流部の触媒のPt粒子径が小さく、

前記排気上流部の触媒よりも、前記排気下流部の触媒のPt担持量が多いことを特徴とする酸化触媒。

【請求項3】

前記排気上流部の触媒よりも、前記排気下流部の触媒のPt担持量が多いことを特徴とする請求項1記載の酸化触媒。

【請求項4】

ディーゼルエンジンの排気系に装着され、触媒金属としてPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、排気通路の中心部の触媒よりも、外周部の触媒のPt粒子径が小さいことを特徴とする酸化触媒。

【請求項 5】

前記中心部の触媒よりも、前記外周部の触媒のウォッシュコート担持量が少ないことを特徴とする請求項 4 記載の酸化触媒。

【請求項 6】

前記中心部の触媒よりも、前記外周部の触媒の Pt 担持量が多いことを特徴とする請求項 4 または請求項 5 記載の酸化触媒。

【請求項 7】

ディーゼルエンジンの排気系に装着され、所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒と、常に排気を流通させる触媒とが並列に配置され、かつ触媒金属として共に Pt を用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、前記常に排気を流通させる触媒よりも、前記所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒の Pt 担持量が多く、かつ Pt 粒子径が小さいことを特徴とするディーゼルエンジン用酸化触媒。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジン用酸化触媒に関し、特に、触媒金属として Pt を使い、ディーゼルエンジンの排気中に含まれる排気微粒子中の有機可溶成分（以下 SOF : Soluble Organic Fraction）や HC、CO を浄化するディーゼルエンジン用酸化触媒に関する。

【0002】

20

【従来の技術】

従来より、ディーゼルエンジンにおいても、排気中に含まれる排気微粒子中の SOF や HC、CO を浄化するため、排気系に酸化触媒が装着されている（トヨタ技報 Vol. 43 No. 1 May 1993 参照）。

以下、従来のディーゼルエンジン用酸化触媒について詳しく説明する。

【0003】

【従来の触媒の一般的な構造】

図 9 (a) は従来の酸化触媒 13 の外観を示す斜視図、(b) は断面の拡大図である。コーゼライト等を材料としたハニカム型の触媒担体 14 に、Pt や Pd 等の金属をウォッシュコート (Al_2O_3) 15 に分散させ担持させてある。その隔壁 16 の間を、図 9 (c) に示すように、排気が通り抜ける構造となっている。

30

【0004】

図 10 は、ディーゼルエンジンの排気微粒子（以下 PM : Particulate Matter）の成分構成を示す円グラフである。PM は、オイル成分や未燃の燃料に起因する SOF と、燃料の脱水素反応によって生成されるドライストおよび燃料中の硫黄に起因するサルフェート (SO_4) とから主に構成される。ドライストとサルフェートとは、有機不溶成分 (ISF : Insoluble Organic Fraction) である。

【0005】

また、成分構成比率は、燃焼方式によっておおよそ以下のようになっている。

40

・副室式ディーゼルエンジン

SOF : 10 ~ 40% ドライスト : 60 ~ 90% サルフェート : 1 ~ 3%

・直接噴射式ディーゼルエンジン

SOF : 30 ~ 60% ドライスト : 40 ~ 70% サルフェート : 1 ~ 3%

【触媒性能と排気温度】

図 11 は、触媒入口の排気温度に対する従来の酸化触媒の (a) HC 低減率、(b) SOF、PM の低減率および (c) サルフェート増加量を示すグラフである。

【0006】

Pt 系酸化触媒は HC の酸化活性は高いが、 SO_2 の酸化活性も高いため、排気温度が高くなるとサルフェートを多量に生成する。このため、排気温度の高い条件では PM 低

50

減率が大幅に悪化する。

逆に従来のPd系酸化触媒はHCの酸化活性は低い、SO₂の酸化活性も低いため、排気温度が高くなってもサルフェートの生成量は少ない。このため、排気温度の高い条件でもSOFの低減によるPM低減効果は高い。

【0007】

Pt系酸化触媒、Pd系酸化触媒共に、触媒の酸化活性が低い排気温度条件でPM(SOF)が低減するのは、触媒への吸着・堆積による効果である。

図12は、Pt系酸化触媒とPd系酸化触媒とについて、排気温度条件を変化させた場合の、触媒に吸着・堆積した(a)ドライスートの量および(b)SOFの量を示すグラフである。

10

【0008】

ドライスートの堆積は、触媒の活性と温度とに依存する。Pt系酸化触媒は排気温度が200以上になるとドライスート堆積量が減少し、300ではほとんど堆積しない。Pd系酸化触媒は酸化活性が低いため、排気温度300でようやくドライスート堆積量が減少しはじめる。

SOFの吸着は排気温度に依存し、触媒の活性の高低によらず、200以上では触媒にほとんど吸着しない。これは、SOFが200以上で気化するためである。

【0009】

また、図13は、酸化活性の低い排気温度条件150でPM(SOF)を吸着・堆積させたPt系酸化触媒の、排気温度に対する特性を示すグラフである。PM(SOF)が吸着・堆積するとHC、COに対する酸化活性は大きく低下する。200以上になるとHCが放出されるが、これは吸着・堆積していたSOFが気化し、触媒から離脱するためである。温度が上昇し、約280になると吸着・堆積していたPM(SOF)が急激に燃焼し、触媒のHC、COに対する酸化活性は回復する。

20

【0010】

このように、それぞれのPM成分に対する触媒の性能は、PM成分の吸着・堆積も含めて、排気温度に大きく影響される。

この点、図14は、直接噴射式ディーゼルエンジンを搭載した車両の10-15モード走行時における排気温度の頻度であるが、排気上流のマニフォールド位置に比べ、排気下流の床下位置では酸化活性になる温度に達している時間の割合が少なくなっている。

30

【0011】

〔触媒性能と触媒容量〕

図15は、酸化活性の低い排気温度150における、Pt系酸化触媒の容量とPMの吸着・堆積性能との関係を示すグラフである。また、図16は、排気温度250における、Pt系酸化触媒の容量と酸化性能との関係を示すグラフである。それぞれ、(a)はPM全体の低減率を、(b)はその内訳を表す。

【0012】

PMの吸着・堆積性能は触媒容量が大きいほど向上するのに対し、酸化性能はある程度触媒容量が大きいほうが向上するものの、一定の値以上では性能が安定する。

図17は、従来のPt系酸化触媒において、(a)触媒容量を変化させた時、および(b)空隙速度(SV)を変化させた時の、サルフェート増加率特性を示すグラフである。

40

【0013】

同一排気流入量条件では、触媒容量をある程度小さくすれば空隙速度が大きくなるため、サルフェートの増加を抑制できる。しかし実際には酸化活性を高くするために触媒容量はある程度必要であり、酸化活性性能とサルフェート抑制性能は相反する関係にある。

従来のディーゼルエンジン用酸化触媒では、上述のような特性を有する触媒を用い、HC、COに対する酸化活性とサルフェート抑制という対立する要請と、排気上流と下流との温度差、容量の影響等を考慮して、酸化活性の低いPd系酸化触媒を主体にし、小容量(SVが大きい)のPt系酸化触媒を排気上流に配置する構成としていた。

50

【 0 0 1 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、このような従来のディーゼルエンジン用酸化触媒では、 1 Pt 系酸化触媒は小容量 ($S V$ が大きい) であってもサルフェートの生成量が多い、 2 Pd 系酸化触媒は酸化活性が低いため $H C$ 、 $C O$ の低減効果が低い、さらに、 3 排気微粒子が堆積して触媒効果が持続できない、といった問題点を根本から解決するには至らず、さらに改善することが要望されていた。

【 0 0 1 5 】

本発明はこのような従来の問題点に鑑み、ディーゼルエンジンの排気微粒子中の有機可溶成分や、 $H C$ 、 $C O$ を継続して効果的に浄化することのできるディーゼルエンジン用酸化触媒を提供することを目的とする。

10

【 0 0 1 6 】

【 課題を解決するための手段 】

このため、本願発明者はさらに実験を重ね、以下のような結果を得た。

図 18 は、 $P t$ 系酸化触媒での、所定時間内における $P M (S O F)$ の堆積速度と触媒入口排気温度との関係を、ウォッシュコート ($A l_2 O_3$) の担持量を変えて比較したグラフである。

【 0 0 1 7 】

$P M (S O F)$ の堆積速度は温度とウォッシュコートの担持量とに依存しており、温度が低くウォッシュコート担持量が多いほど堆積速度は大きくなる。すなわち、 $P M (S O F)$ がよく堆積する。

20

図 19 は、 $P t$ 系酸化触媒の、酸化活性の低い排気温度条件 150 における、ウォッシュコート担持量と吸着による $S O F$ 低減効果との関係を示すグラフである。約 100 g/L 以上のウォッシュコート担持量で $S O F$ 低減効果は安定する。

【 0 0 1 8 】

図 20 は、触媒金属の担持量と、酸化活性性能 ($H C T 50$) およびサルフェート増加率との関係を示すグラフである。

特に、従来の $P t$ 系酸化触媒では、貴金属担持量が多いほど酸化活性性能は向上するが、サルフェート増加率も高くなる。すなわち従来の酸化触媒では、酸化活性性能とサルフェート抑制性能とは相反する関係にある。

30

【 0 0 1 9 】

図 21 (a) は製造時の焼成温度を変化させた $P t$ 系酸化触媒の $P t$ 粒子径と酸化活性性能との関係、(b) は前記粒子径とサルフェート増加率との関係を示すグラフである。

焼成温度を高くすると $P t$ 粒子径は大きくなる。焼成温度 800 では $P t$ 粒子径は約 20 nm に成長し、これにともない酸化活性性能は低下するものの、それ以降ではほぼ安定する。

【 0 0 2 0 】

また、 $P t$ 粒子径が大きくなると、サルフェート生成量は激減する。 $P t$ 粒子径を制御することでサルフェートの生成が抑制されるのは、サルフェートの生成が構造敏感 ($S t r u c t u r e - S e n s i t i v e$) 型反応のためである。

40

この型の反応では粒子径とともに反応速度や選択性が著しく変化する。 $P t$ 粒子の角や稜が主要な活性サイトとなっている場合、粒子径が大きくなると活性サイトが急激に減り反応速度や選択性が低下することになる。

【 0 0 2 1 】

$P t$ 触媒におけるサルフェートの生成についても、 $2 \sim 20 \text{ nm}$ の粒子径の範囲で活性が大きく変化していることから構造敏感型の反応と考えられ、 $P t$ 粒子径を制御することで、 $H C$ や $C O$ の活性低下を最小限に抑えながら、サルフェート生成を抑制することができる。

本発明では、サルフェートの生成が構造敏感型反応であることに着目するとともに、上述

50

した種々の特性とを併せて考慮し、触媒の装着位置に応じてPt 粒子径とウォッシュコート担持量、およびPt 担持量を制御する構成とした。

【0022】

従って、請求項1に係る発明では、ディーゼルエンジンの排気系に装着され、触媒金属としてPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、排気上流部の触媒よりも、排気下流部の触媒のPt粒子径が小さく、かつ前記排気上流部の触媒よりも、前記排気下流部の触媒のウォッシュコート担持量が少ないことを特徴とする。

これにより、排気上流部におけるサルフェートの発生を抑制するとともに、排気下流部の触媒へのPMの吸着・堆積を抑制する。

【0023】

また、請求項2に係る発明では、ディーゼルエンジンの排気系に装着され、触媒金属としてPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、排気上流部の触媒よりも、排気下流部の触媒のPt粒子径が小さく、かつ前記排気上流部の触媒よりも、前記排気下流部の触媒のPt担持量が多いことを特徴とする。

これにより、排気上流部におけるサルフェートの発生を抑制するとともに、排気下流部における酸化活性性能を向上する。

また、請求項3に係る発明では、請求項1に係る発明において、前記排気上流部の触媒よりも、前記排気下流部の触媒のPt担持量が多いことを特徴とする。

これにより、特に、排気下流部における酸化活性性能を向上する。

また、請求項4に係る発明では、ディーゼルエンジンの排気系に装着され、触媒金属としてPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、排気通路の中心部の触媒よりも、外周部の触媒のPt粒子径が小さいことを特徴とする。

【0024】

これにより、触媒中心部におけるサルフェートの発生を抑制する。

また、請求項5に係る発明では、前記中心部の触媒よりも、前記外周部の触媒のウォッシュコート担持量が少ないことを特徴とする。

これにより、外周部の触媒へのPMの吸着・堆積を抑制する。

また、請求項6に係る発明では、前記中心部の触媒よりも、前記外周部の触媒のPt担持量が多いことを特徴とする。

【0025】

これにより、触媒中心部におけるサルフェートの発生を抑制する。

また、請求項7に係る発明では、ディーゼルエンジンの排気系に接続され、所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒と、常に排気を流通させる触媒とが並列に配置され、かつ触媒金属として共にPtを用いたディーゼルエンジン用酸化触媒において、前記常に排気を流通させる触媒よりも、前記所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒のPt担持量が多く、かつPt粒子径が小さいことを特徴とする。

【0026】

これにより、所定値以下の排気温度での触媒の酸化活性性能を向上する。

【0027】

【発明の実施の形態】

本発明は、酸化活性性能とSOF(PM)低減性能を向上し、サルフェート抑制性能も向上させるため、サルフェートの生成が構造敏感型反応であることに着目し、触媒の装着位置に応じてPt粒子径とウォッシュコート担持量、およびPt担持量を抑制するようにしたものである。

【0028】

以下に本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明に係るディーゼルエンジン用酸化触媒の第1の構成例を示す概略構成図である。

自動車に搭載されるエンジン1の排気マニフォールド2の直下には、排気上流酸化触媒3が装着されている。その下流には、排気管4を介して、排気下流酸化触媒5が床下位置に

10

20

30

40

50

装着されている。これは、吸着によるSOF (PM)の低減効果を高め、かつ、酸化によるHC、CO、SOF (PM)の低減効果も高めるために、触媒容量を大きくする必要から設けるものである。

【0029】

図2は、本発明の触媒内部の構成を説明する図である。

排気マニフォールド2に近い排気上流は排気温度が比較的高いので、上述したように、吸着したSOFも気化離脱し酸化されやすく、PM堆積による触媒酸化性能劣化が生じない。反面、サルフェートは生成されやすい条件である。

よって、排気上流触媒3は、Pt粒子径を大きく(20nm程度)、ウォッシュコート担持量を多くし(120 ~ 160 g/L程度)、Pt担持量はやや少なくしてある(1.2 ~ 1.6 g/L程度)。このような構成とすることにより、高温領域においてサルフェートの生成を抑制しつつSOFを低減し、PMの総量を減少させることができる。これにより、触媒の酸化活性性能を維持することができる。

【0030】

一方、車両の床下に位置する排気下流は排気温度が低く、SOFやドライストの吸着・堆積により触媒の酸化活性性能が劣化しやすい。反面、サルフェートは生成されにくい条件である。

よって、排気下流触媒5は、Pt粒子径を小さくし(2~4nm程度)、ウォッシュコート担持量を少なくし(10~30 g/L程度)、Pt担持量はやや多くしてある(1.6 ~ 2.0 g/L程度)。このような構成とすることにより、SOFやドライストの吸着・堆積を抑制して、低温領域における酸化活性性能を改善することができる。

【0031】

図3は、触媒入口の排気温度に対する、本発明の酸化触媒の(a) HC低減率、(b) SOF、PMの低減率、および、(c)サルフェート増加量と従来例との比較を示すグラフである。

本発明のディーゼルエンジン用酸化触媒は、Pt系酸化触媒でありながら、図11に示したPt系酸化触媒およびPd系酸化触媒の良好な特性を具備している。すなわち、HC、COの酸化活性とSOFの低減効果が高く、しかもサルフェート生成の抑制効果も高いため、排気温度の高い条件下においてもSOFの低減によるPM低減効果が高くなっている。

【0032】

図4に、第2の構成例を示す。これは、同一のケース6内に排気上流触媒3と排気下流触媒5とを収納したものである。搭載性に余裕がある場合にはこのように構成できる。この場合も第1の構成例と同様に、上流と下流の排気温度差に応じてPt粒子径、ウォッシュコート担持量、Pt担持量を設定する(A矢印は排気の方角)。

【0033】

図5には第3の構成例を示す。これは第1、第2の構成例に加えて、酸化活性性能をさらに高めるため、排気下流触媒7の触媒担体のセル数を多くしてある。図6は、セル数と、(a)酸化活性性能、(b)触媒前後差圧、(c)PM、SOFの低減率との関係を示すグラフであるが、セル数を多くすると、SOFの吸着性能は変わらないものの、酸化活性性能は向上することがわかる。

【0034】

図7には第4の構成例を示す。平均温度が高く保たれる排気通過中心部触媒8は、Pt粒子径を大きく、ウォッシュコート担持量を多くし、Pt担持量はやや少なくすることにより、SOFの低温での吸着・除去と高温での離脱・酸化とがバランスよく行われる。一方、排気通過外周部触媒9の平均温度は比較的低く(50程度)、高温である時間が短いので、低温時に吸着したSOFが、高温時に酸化されることなくそのまま離脱・放出されるおそれがある。このため、排気通過外周部触媒9では酸化活性性能を重視し、Pt粒子径を小さく、ウォッシュコート担持量を少なくし、Pt担持量はやや多くなるように構成して、触媒全体としてのPM(SOF)低減性能を高めている。

【0035】

このような構造は、コーゼライトであればケースを二重構造にすることで形成できる。また、メタル担体であれば上下流端面部を接合することで形成できる。図8には第5の構成例を示す。この実施例は所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒10と、常に排気を流通させる触媒11とが並列に配置してある。

【0036】

所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒10は、サルフェートの生成の恐れがないため、常に排気を流通させる触媒11よりも単位容積当たりのPt担持量を多く、かつPt粒子径を小さくすることで酸化活性性能を高めてある。なお、12は排気通路開閉弁である。

【0037】

【実施例】

以下に、本発明のディーゼルエンジン用酸化触媒の調製例を詳細に説明する。

〔排気上流触媒の調製〕

(1) 排気上流触媒 - その1 (Pt / Al₂O₃ 触媒)
 - アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000g に対してジニトロジアンミン白金溶液を加え、よく攪拌した後、オーブンで150 で3時間乾燥し、800 で4時間焼成しPt / Al₂O₃ 触媒粉末(イ)を得た。

【0038】

この粉末(イ)1000g とアルミナゾル(ベーマイトアルミナ10wt%懸濁液に10wt%のHNO₃ を添加することにより得られるゾル)1000g をボールミルポットに投入し8時間粉碎してスラリー(ロ)を得た。得られたスラリー(ロ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成し、触媒(ハ)を得た。触媒粉末の焼成は普通400 ~ 600 で行っている。800 としたことでPt粒子径が20nmに成長するのを促している。

【0039】

ベーマイトアルミナは焼成後、重量が60%になる。よってアルミナゾル1000g は焼成後約60gになる。

触媒(ハ)の塗布量は120g/L (Pt量は1~1.3wt%) ~ 160g/L (Pt量は0.75~1wt%)程度になるように調製する。

(2) 排気上流触媒 - その2 (Pt / Al₂O₃ + Ce O₂ 触媒)

(1)と同様の触媒粉末(イ)700gと酸化セリウム300gおよびアルミナゾル1000g もボールミルポットに投入し8時間粉碎してスラリー(ニ)を得た。

【0040】

得られたスラリー(ニ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(ホ)を得た。

触媒(ホ)の塗布量は120g/L (Pt量は1~1.3wt%) ~ 160g/L (Pt量は0.75~1wt%)程度になるように調製する。

(3) 排気上流触媒 - その3 (Rh / Pt / Al₂O₃ 触媒)

(1)と同様に調製したスラリー(ロ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(ハ)を得た。このとき触媒の塗布量は100 ~ 130g/Lとした。

【0041】

次に、 - アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000g に対して硝酸ロジウム溶液をRh量が1wt%になるように加え、よく攪拌した後、オーブンで150 で3時間乾燥し、400 で4時間焼成して、Rh / Al₂O₃ 触媒粉末(ヘ)を得た。

この粉末(ヘ)1000g とアルミナゾル 1000gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリー(ト)を得た。

【0042】

10

20

30

40

50

得られたスラリー(ト)を、既にPt / Al₂O₃ を塗布したモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(チ)を得た。この触媒の塗布量は20~30g / Lとした。

触媒塗布量合計は120g / L (Pt量は1~1.3wt%) ~ 160g / L (Pt量は0.75~1wt%)程度になるように調製する。

(4) 排気上流触媒 - その4 (Pt / Al₂O₃ + Pt / Ce O₂ 触媒) 酸化セリウム粉末にジニトロジアンミン白金溶液を用いてPt量が1.5wt%になるように加え、よく攪拌した後オープンで150 で3時間乾燥し、800 で4時間焼成しPt / Ce O₂ 触媒粉末(リ)を得た。

【0043】

この粉末(リ)300gと(1)と同様に調製した粉末(イ)700gおよびアルミナゾル1000gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して、スラリー(ヌ)を得た。得られたスラリー(ヌ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(ル)を得た。

【0044】

触媒(ル)の塗布量は120g / L (Pt量は1~1.3wt%) ~ 160g / L (Pt量は0.75~1wt%)程度になるように調製する。

〔排気下流触媒の調製〕

(5) 排気下流触媒 - その1 (Pt / Al₂O₃触媒)

- アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対してジニトロジアンミン白金溶液を加え、よく攪拌した後、オープンで150 で3時間乾燥し、400 で4時間焼成しPt / Al₂O₃触媒粉末(ヲ)を得た。

【0045】

この粉末(ヲ)1000gとアルミナゾル(ペーマイトアルミナ10wt%懸濁液に10wt%のHNO₃を添加することにより得られるゾル)1000gをボールミルポットに投入し8時間粉碎して、スラリー(ワ)を得た。得られたスラリー(ワ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(カ)を得た。

【0046】

焼成温度を400としたことで、Pt粒子径が約2nmに安定している。

触媒(カ)の塗布量は10g / L (Pt量は16~20wt%) ~ 30g / L (Pt量は5~7wt%)程度になるように調製する。

(6) 排気下流触媒 - その2 (Pt / Al₂O₃ + Ce O₂ 触媒)

(5)と同様の触媒粉末(ヲ)700gと酸化セリウム300gおよびアルミナゾル1000gもボールミルポットに投入し8時間粉碎してスラリー(ヨ)を得た。

【0047】

得られたスラリー(ヨ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(タ)を得た。

触媒(タ)の塗布量は10g / L (Pt量は16~20wt%) ~ 30g / L (Pt量は5~7wt%)程度になるように調製する。

(7) 排気下流触媒 - その3 (Rh / Pt / Al₂O₃ 触媒)

(5)と同様に調製したスラリー(ワ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で4時間焼成し、触媒(カ)を得た。このとき触媒の塗布量は9~27g / Lとした。

【0048】

次に、- アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末1000gに対して硝酸ロジウム溶液をRh量が1wt%になるように加え、よく攪拌した後、オープンで150 で3時間乾燥し、400 で4時間焼成して、Rh / Al₂O₃ 触媒粉末(レ)を得た。

この粉末(レ)1000gとアルミナゾル1000gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリー(ソ)を得た。

10

20

30

40

50

【0049】

得られたスラリー(ソ)を、既にPt / Al₂O₃ を塗布したモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(ツ)を得た。

触媒塗布合計量は 10 g / L (Pt 量は16 ~ 20 wt %) ~ 30 g / L (Pt 量は5 ~ 7 wt %) 程度になるように調製する。

(8) 排気下流触媒 - その4 (Pt / Al₂O₃ + Pt / Ce O₂ 触媒) 酸化セリウム粉末にジニトロジアンミン白金溶液を用いてPt 量が1.5 wt %になるように加え、よく攪拌した後オープンで150 で3時間乾燥し、400 で4時間焼成して、Pt / Ce O₂ 触媒粉末(ネ)を得た。

【0050】

この粉末(ネ)300 gと(5)と同様に調製した粉末(ヲ)700 gおよびアルミナゾル1000 g をボールミルポットに投入し、8時間粉碎して、スラリー(ナ)を得た。得られたスラリー(ナ)をモノリス担体基材に塗布し、乾燥後、400 で2時間焼成して、触媒(ラ)を得た。

【0051】

触媒(ラ)の塗布量は 10 g / L (Pt 量は16 ~ 20 wt %) ~ 30 g / L (Pt 量は5 ~ 7 wt %) 程度になるように調製する。

以上、本発明のディーゼルエンジン用酸化触媒の調製例を示したが、Pt / Al₂O₃ にCe O₂ やRh を添加することでPt / Al₂O₃ 触媒の耐久性を向上したり、低温活性を向上することができる。ここで示した例で十分な活性が得られるが、さらに、一般的に酸化触媒で使われているPd やZr O₂ と組み合わせることも可能である。

【0052】

【発明の効果】

以上説明したように、請求項1に係る発明によれば、高温の排気上流部におけるサルフェートの発生を抑制し、触媒に対するPMの吸着・堆積を低減できるという効果がある。その結果、触媒の酸化活性が妨げられず、排気中のPMや、HC、COを継続して効果的に浄化することができるという効果がある。特に、低温の排気下流部では、ウォッシュコート担持量を少なくすることで触媒へのPMの吸着・堆積を抑制し、その酸化活性性能を改善するという効果がある。

【0053】

また、請求項2に係る発明によれば、Pt粒子径の設定により高温の排気上流部におけるサルフェートの発生を抑制するとともに、高温の排気上流部では、Pt担持量を少なくすることでサルフェートの発生を抑制し、サルフェートが発生し難い低温の排気下流部では、Pt担持量を多くすることで酸化活性性能を向上できるという効果がある。

また、請求項3に係る発明によれば、請求項1の発明に関する上記の効果に加え、Pt担持量の設定により排気下流部における酸化活性性能を向上できるという効果がある。

【0054】

また、請求項4に係る発明によれば、蓄熱により高温になる触媒中心部におけるサルフェートの発生を抑制し、触媒に対するPMの吸着・堆積を低減できるという効果がある。

また、請求項5に係る発明によれば、熱が放散し易く比較的低温の触媒外周部でのPMの吸着・堆積を抑制し、触媒の酸化活性性能を改善するという効果がある。

【0055】

また、請求項6に係る発明によれば、高温になる触媒の中心部では、Pt 担持量を少なくすることでサルフェートの発生を抑制し、サルフェートが発生し難い低温の触媒外周部では、Pt 担持量を多くすることで酸化活性性能を向上できるという効果がある。

また、請求項7に係る発明によれば、所定値以下の排気温度での触媒の酸化活性性能を向上させ、排気中のPMや、HC、COを継続して効果的に浄化することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

10

20

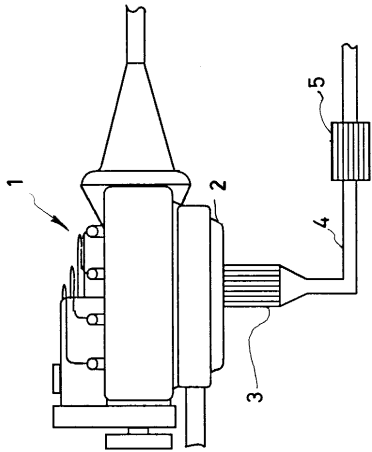
30

40

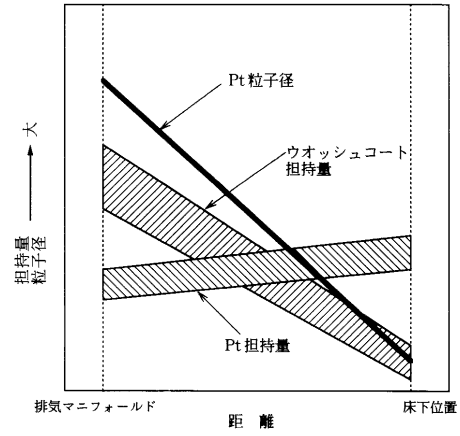
50

- 【図 1】本発明に係るディーゼルエンジン用酸化触媒の第 1 の構成例を示す概略構成図
- 【図 2】本発明の酸化触媒内部の構成を説明する図
- 【図 3】本発明の酸化触媒の排気温度に対する特性と従来例との比較を示すグラフ
- 【図 4】本発明の第 2 の構成例を示す概略構成図
- 【図 5】本発明の第 3 の構成例を示す概略構成図
- 【図 6】触媒担体セル密度と触媒の特性との関係を示すグラフ
- 【図 7】本発明の第 4 の構成例を示す概略構成図
- 【図 8】本発明の第 5 の構成例を示す概略構成図
- 【図 9】従来の酸化触媒の構成を示す図
- 【図 10】ディーゼルエンジンの排気微粒子の成分構成を示す円グラフ 10
- 【図 11】従来の酸化触媒の排気温度に対する特性を示すグラフ
- 【図 12】従来の酸化触媒の、排気温度と吸着・堆積するドライスタートおよび S O F の量との関係を示すグラフ
- 【図 13】P M を吸着・堆積させた P t 系酸化触媒の、排気温度に対する特性を示すグラフ
- 【図 14】直接噴射式ディーゼルエンジンを搭載した車両の 10 - 15 モード走行時における排気温度の頻度を示すグラフ
- 【図 15】排気温度 150 における、P t 系酸化触媒の容量と P M の吸着・堆積性能との関係を示すグラフ
- 【図 16】排気温度 250 における、P t 系酸化触媒の容量と酸化性能との関係を示すグラフ 20
- 【図 17】従来の P t 系酸化触媒における、触媒容量および空隙速度 (S V) とサルフェート増加率との関係を示すグラフ
- 【図 18】P t 系酸化触媒の、P M 堆積速度と、触媒入口排気温度と、ウォッシュコート担持量との関係を示すグラフ
- 【図 19】P t 系酸化触媒の、150 における、ウォッシュコート担持量と吸着による S O F 低減効果との関係を示すグラフ
- 【図 20】触媒金属の担持量と、酸化活性性能およびサルフェート増加率との関係を示すグラフ
- 【図 21】P t 系酸化触媒の P t 粒子径と、酸化活性性能およびサルフェート増加率との関係を示すグラフ 30
- 【符号の説明】
- 1 エンジン
 - 2 排気マニフォールド
 - 3 排気上流酸化触媒
 - 4 排気管
 - 5 排気下流酸化触媒
 - 6 ケース
 - 7 排気下流触媒
 - 8 排気通過中心部触媒 40
 - 9 排気通過外周部触媒
 - 10 所定の排気温度以下でのみ排気を流通させる触媒
 - 11 常に排気を流通させる触媒
 - 12 排気通路開閉弁
 - 13 従来の酸化触媒
 - 14 触媒担体
 - 15 ウォッシュコート
 - 16 隔壁

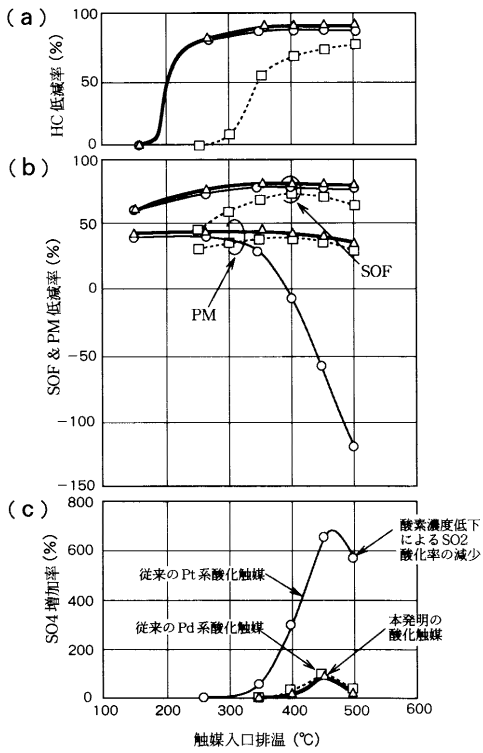
【 図 1 】



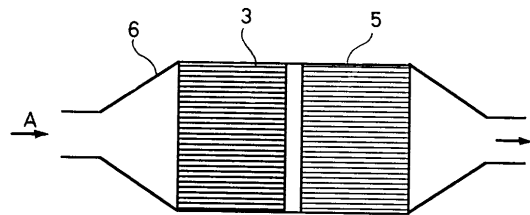
【 図 2 】



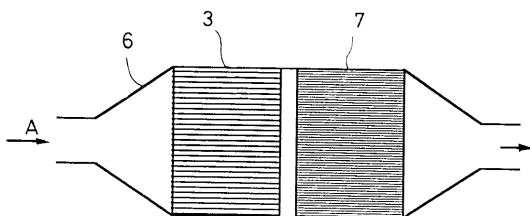
【 図 3 】



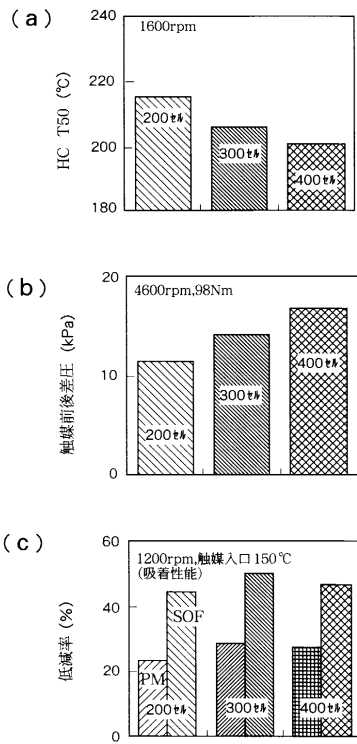
【 図 4 】



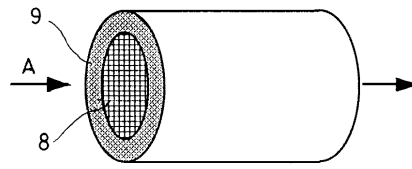
【 図 5 】



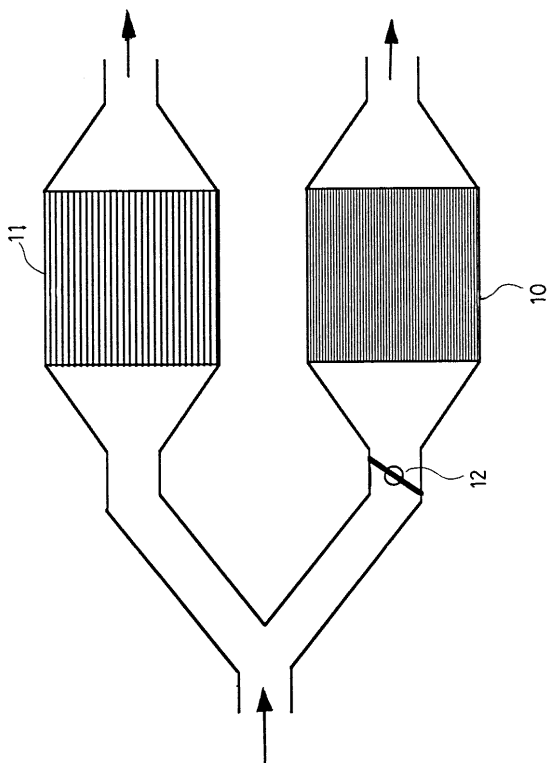
【 図 6 】



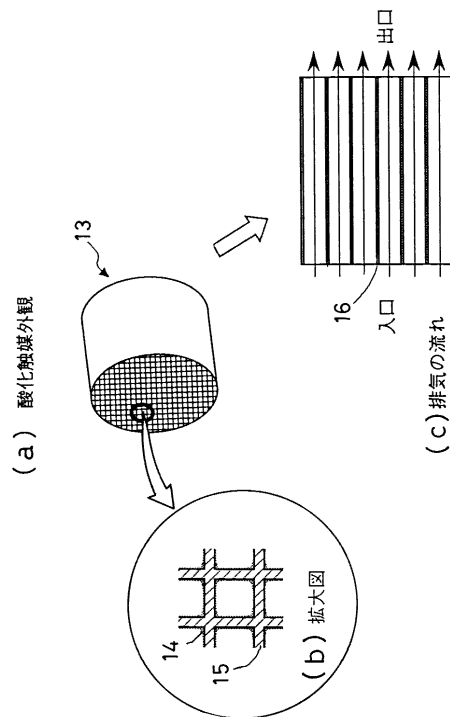
【 図 7 】



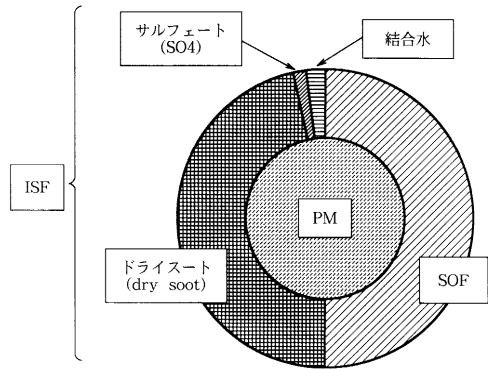
【 図 8 】



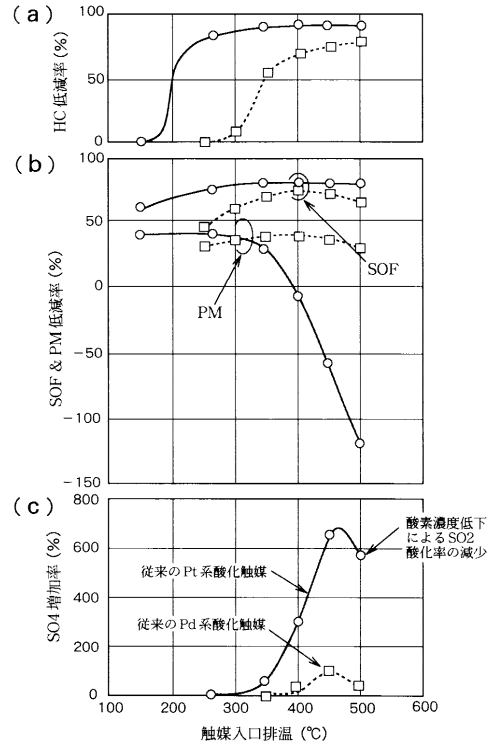
【 図 9 】



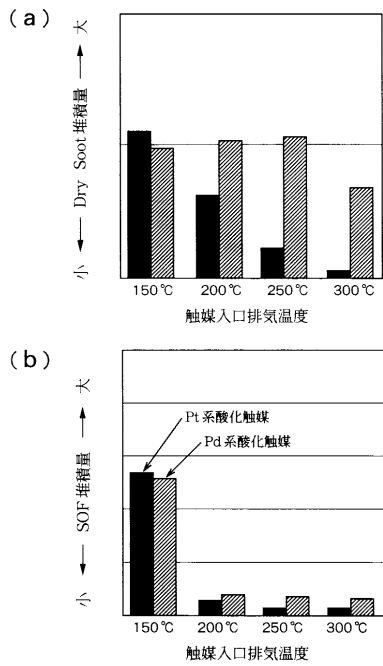
【 図 1 0 】



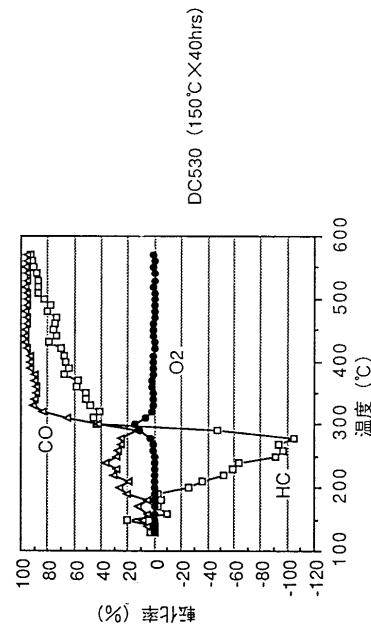
【 図 1 1 】



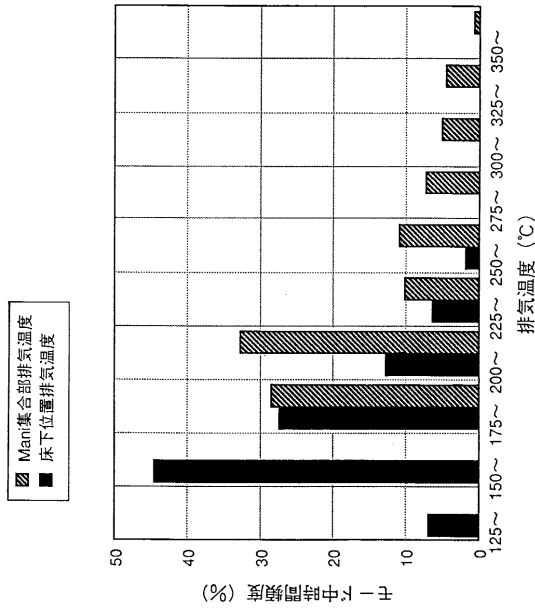
【 図 1 2 】



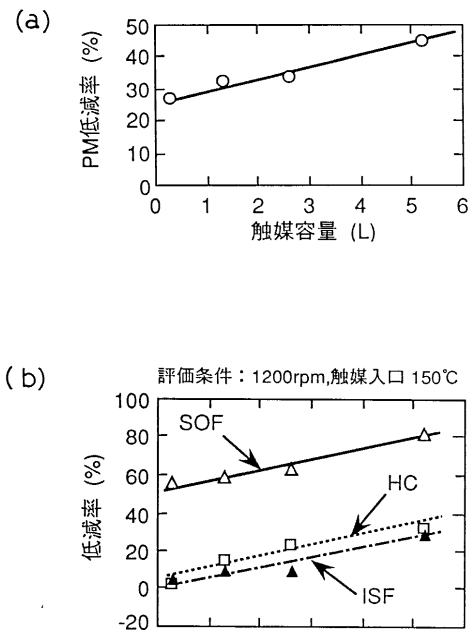
【 図 1 3 】



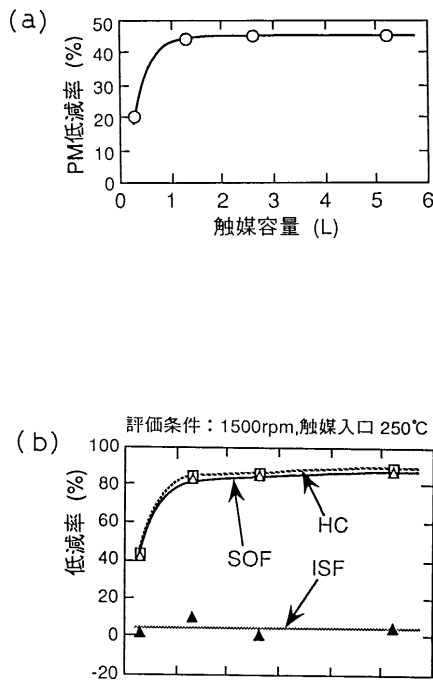
【 図 1 4 】



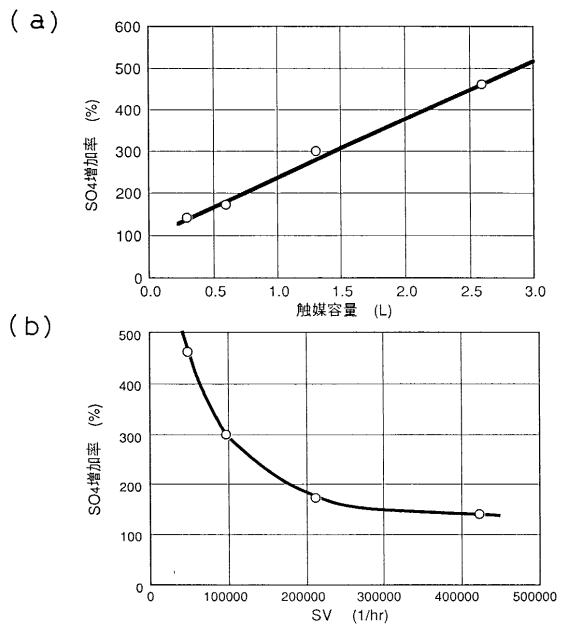
【 図 1 5 】



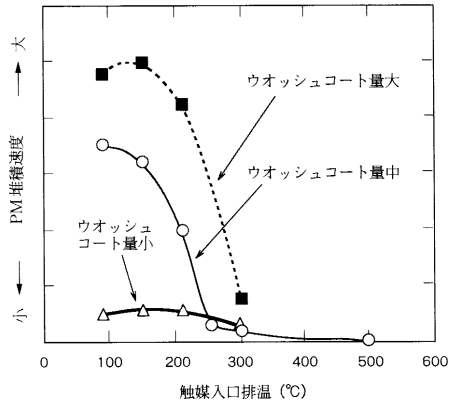
【 図 1 6 】



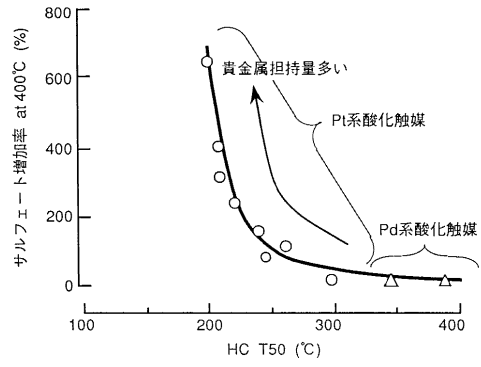
【 図 1 7 】



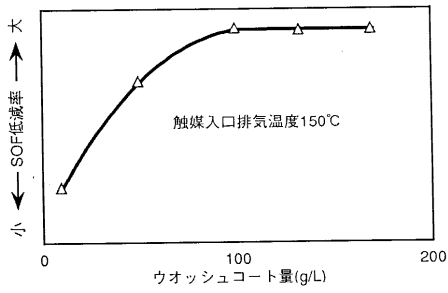
【 図 18 】



【 図 20 】

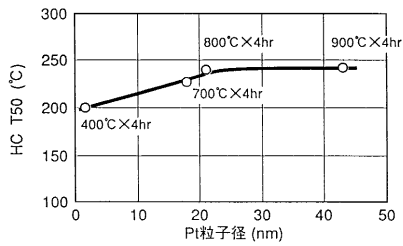


【 図 19 】

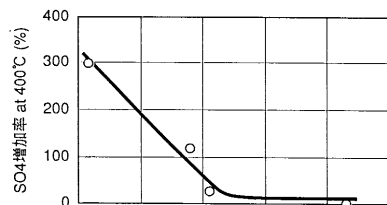


【 図 21 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

F 0 1 N 3/24

F I

B 0 1 D 53/36 1 0 3 Z