

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4573993号
(P4573993)

(45) 発行日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(24) 登録日 平成22年8月27日(2010.8.27)

(51) Int.Cl.	F I
BO1J 23/58 (2006.01)	BO1J 23/58 Z A B A
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1 O 2 H
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1D 53/36 1 O 4 A
	BO1J 37/02 3 O 1 C
	BO1J 37/02 3 O 1 M

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-341458 (P2000-341458)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成12年11月9日(2000.11.9)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2002-143683 (P2002-143683A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成14年5月21日(2002.5.21)	(74) 代理人	100102141
審査請求日	平成14年8月30日(2002.8.30)		弁理士 的場 基憲
審判番号	不服2007-21144 (P2007-21144/J1)	(72) 発明者	中村 雅紀
審判請求日	平成19年8月1日(2007.8.1)		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	菅 克雄
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関又は燃料機関からの排気ガスがリーン領域にあるときに排気ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ領域又はストイキ領域にあるときに吸着された上記窒素酸化物を窒素に還元する排気ガス浄化用触媒であって、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層(A)と、

ロジウムと、白金及び/又はパラジウムと、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種であり且つ触媒層(A)に含まれる化合物と同種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層(B)とを、

一体構造型触媒担体上に順次積層して成り、

且つ、上記触媒層(B)の上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物の含有量が、上記触媒層(A)の上記化合物の含有量よりも多く、

且つ、触媒担体1個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量1L当たり2.5~3.0gであり、

且つ、触媒担体1個当たりの上記化合物の含有量が、酸化物換算重量で、触媒容量1L当たり1~50gであり、

且つ、排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、ロジウム、白金及びパラジウムから成

る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層(A)のメディアン径が4 μm以下であるスラリを、一体構造型触媒担体上に被覆し、

ロジウムをアルミナに担持した粉末と、白金及び/又はパラジウムを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種であり且つ触媒層(A)に含まれる化合物と同種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層(B)のメディアン径が4 μm以下であるスラリを、被覆した上記触媒層(A)の上に更に積層して成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】

上記化合物の含有量比が、上記触媒層(B)と上記触媒層(A)との間で、1:1よりも大きく3:1以下であることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】

上記触媒層(A)及び(B)が、それぞれアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも2種の化合物を含有して成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】

上記2種の化合物が、バリウム化合物とマグネシウム化合物であることを特徴とする請求項3記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1つの項に記載の排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、
ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層(A)のメディアン径が4 μm以下であるスラリを、一体構造型触媒担体上に被覆し、

ロジウムをアルミナに担持した粉末と、白金及び/又はパラジウムを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種であり且つ触媒層(A)に含まれる化合物と同種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉砕して得た触媒層(B)のメディアン径が4 μm以下であるスラリを、被覆した上記触媒層(A)の上に更に積層する排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、

上記触媒層(B)の上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物の含有量が、上記触媒層(A)の上記化合物の含有量よりも多くなるように、

且つ、触媒担体1個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量1L当たり2.5~3.0gとなるように、

且つ、触媒担体1個当たりの上記化合物の含有量が、酸化物換算重量で、触媒容量1L当たり1~5.0gとなるようにすることを特徴とする排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に係り、更に詳細には、自動車やボイラーなどの内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及び窒素酸化物(NOx)を浄化し、特に酸素過剰領域でのNOxを効率よく浄化する排気ガス浄化用触媒及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、石油資源の枯渇問題、地球温暖化問題等から、低燃費自動車への要求が高まっており、ガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が注目されている。希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時、排ガス雰囲気は理論空燃状態に比べ酸素過剰雰囲気(リーン)となるが、リーン域で通常の三元触媒を適用した場合、過剰な酸素の影響から窒

10

20

30

40

50

素酸化物(NO_x) 浄化作用が不十分となるという問題があった。このため、酸素が過剰となっても NO_x を浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【 0 0 0 3 】

このようなリーン域の NO_x を浄化する触媒は種々提案されており、例えば白金(Pt) とランタンを多孔質担体に担持した触媒(特開平 5 - 1 6 8 8 6 0 号公報) に代表されるように、リーン域で NO_x を吸収し、ストイキ時に NO_x を放出させ浄化する触媒が提案されている。

ところが、燃料及び潤滑油内には硫黄(S) が含まれており、この硫黄が酸化物として排ガス中に排出されるため、 NO_x 吸収材が硫黄による被毒を受け、 NO_x 吸収能の低下が起こるといった課題があった。これを硫黄被毒という。

かかる硫黄被毒を防止し得る技術として、本発明者らは、既に特開 2 0 0 0 - 5 4 8 2 5 号において、表層に硫黄を吸着するが容易に分解する S 吸収材(代表的にはマグネシウム(Mg))、内層に NO_x を吸収する吸収材(代表的にはバリウム(Ba)) を有する構成の触媒を提案している。

また、特開平 7 - 1 3 2 2 2 6 号公報に、ガスの流れ方向に対して上流から下流に向かうにしたがって、アルカリ金属やアルカリ土類金属の濃度を低くしていくという発明が開示されている。

【 0 0 0 4 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、本発明者らが上記出願関連技術につき更に検討を加えた結果、以下のような改良の余地があることが判明した。

即ち、上記特願 2 0 0 0 - 5 4 8 2 5 号における触媒は、硫黄被毒に対して優れた性能を有してはいたが、 NO_x の吸着という観点からは、若干の性能の低下を招くことを知見した。

また、上記特開平 7 - 1 3 2 2 2 6 号公報においては、本文中には硫黄被毒について全く言及されておらず、本発明者らは、触媒層を重ねた方が硫黄被毒に対して効果が大きいことを確認した。

更に、特開平 9 - 5 7 0 9 9 号公報に上記発明の触媒とよく似た構成の触媒が提示されているが、上記発明の触媒とは使用方法が全く異なっている。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、硫黄被毒を防止し、 NO_x の吸収・放出浄化を効率よく行う排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 6 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、積層された触媒層の内層よりも表層にアルカリ金属等の化合物を多く含有させ、また触媒のスラリにアルカリ金属等の化合物を混ぜ込んで触媒を製造することにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 7 】

即ち、本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関又は燃料機関からの排気ガスがリーン領域にあるときに排気ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ領域又はストイキ領域にあるときに吸着された上記窒素酸化物を窒素に還元する排気ガス浄化用触媒であって、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層(A) と、

ロジウムと、白金及び / 又はパラジウムと、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも 1 種であり且つ触媒層(A) に含まれる化合物と同種の化合物と、アルミナとを含有する触媒層(B) とを、

一体構造型触媒担体上に順次積層して成り、

10

20

30

40

50

且つ、上記触媒層（B）の上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物の含有量が、上記触媒層（A）の上記化合物の含有量よりも多く、

且つ、触媒担体1個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量1L当たり2.5～3.0gであり、

且つ、触媒担体1個当たりの上記化合物の含有量が、酸化物換算重量で、触媒容量1L当たり1～50gであり、

且つ、排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉碎して得た触媒層（A）のメディアン径が4μm以下であるスラリを、一体構造型触媒担体上に被覆し、

ロジウムをアルミナに担持した粉末と、白金及び/又はパラジウムを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種であり且つ触媒層（A）に含まれる化合物と同種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉碎して得た触媒層（B）のメディアン径が4μm以下であるスラリを、被覆した上記触媒層（A）の上に更に積層して成ることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の好適形態は、上記化合物の含有量比が、上記触媒層（B）と上記触媒層（A）との間で、1：1よりも大きく3：1以下であることを特徴とする。

【0009】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、排気ガス浄化用触媒を製造するに当たり、

ロジウム、白金及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉碎して得た触媒層（A）のメディアン径が4μm以下であるスラリを、一体構造型触媒担体上に被覆し、

ロジウムをアルミナに担持した粉末と、白金及び/又はパラジウムを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群のうち少なくとも1種であり且つ触媒層（A）に含まれる化合物と同種の化合物の水溶液とを含有する混合物を粉碎して得た触媒層（B）のメディアン径が4μm以下であるスラリを、被覆した上記触媒層（A）の上に更に積層する排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、

上記触媒層（B）の上記アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属化合物から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物の含有量が、上記触媒層（A）の上記化合物の含有量よりも多くなるように、

且つ、触媒担体1個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量1L当たり2.5～3.0gとなるように、

且つ、触媒担体1個当たりの上記化合物の含有量が、酸化物換算重量で、触媒容量1L当たり1～50gとなるようにすることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記しない限り、質量百分率を示す。

本発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関又は燃料機関からの排気ガスがリーン領域のときに排気ガス中の窒素酸化物を吸着し、リッチ領域又はストイキ領域のときに吸着された上記窒素酸化物を窒素に還元する、いわゆるNOx吸着還元触媒であって、一体構造型触媒担体上に、触媒層（A）と触媒層（B）の順に積層して成る。即ち、触媒層（A）が内層となり、触媒層（B）が表層となる構成を採る。これらの触媒層には、それぞれ、NOx・SOx吸収材であるアルカリ金属、アルカリ土類金属や希土類金属の化合物が含まれ

10

20

30

40

50

ている。

【0011】

排気ガスには、 NO_x のほかに硫黄酸化物(SO_x)が含まれており、 NO_x は SO_x にくらべて吸着力が弱い。

従って、リーン領域のときには、上記 NO_x 吸着還元触媒に排気ガス中の NO_x と硫黄酸化物(SO_x)が吸着されるが、 NO_x は、表層の触媒(B)だけでなく、内層の触媒(A)まで到達する。

一方、 SO_x は、そのほとんどが表層に吸着され、内層に到達できない。その結果、触媒の表層には NO_x と SO_x が、内層には NO_x が吸着された状態になる。

排気ガスがリッチ領域又はストイキ領域になると、この吸着された NO_x 及び SO_x が触媒から放出される。このとき、 NO_x は、表層及び内層から放出されるが、 SO_x は表層から放出され、内層からはほとんど放出されない。

10

【0012】

また、吸着された SO_x が触媒から放出されるには、大量の還元剤が必要である。主な還元剤(還元ガス)としては、排気ガス中の $\text{HC}\cdot\text{CO}$ 等が挙げられるが、触媒の内層にまで到達するこれらの還元ガスの量はわずかであると推察され、内層に SO_x が吸着されていたとしても、ほとんど放出されない。

【0013】

従って、排気ガスがリーン領域にあるときには、 SO_x を内層まで到達させることなく、できるだけ表層に吸着させれば、リッチ領域又はストイキ領域のときに、容易に SO_x の放出を行うことができる。

20

本発明の排気ガス浄化用触媒においては、 $\text{NO}_x\cdot\text{SO}_x$ 吸収材であるアルカリ金属、アルカリ土類金属や希土類金属の化合物を含有させ、且つ、内層の触媒層(A)の化合物含有量よりも表層の触媒層(B)の化合物含有量を多くすることにより、表層に効率よく SO_x を吸着させることができる。また、吸着された SO_x は容易に放出されるので、硫黄被毒を防止し、 NO_x 吸収能を低下させることなく、リーン領域にあるときでも NO_x を効率よく浄化できる。

【0014】

また、例えば1つの触媒担体において、排気ガスの上流側に、上記アルカリ金属等の化合物含有量の多い触媒を被覆し、下流側に化合物含有量の少ない触媒を被覆し、塗り分けた場合には、上流側の触媒で十分に SO_x を吸着できなければ、吸着されなかった SO_x が下流側の触媒に流れ込んでしまい、効率的な SO_x の吸着・放出ができず、硫黄被毒が生じてしまう。また、上流側で放出された SO_x は下流側の触媒に再付着するという問題がある。

30

本発明の排気ガス浄化用触媒では、上記アルカリ金属等の化合物含有量が多い触媒が表層になるように積層構造を採ることにより、硫黄被毒を防止している。

【0015】

上述のように、上記触媒層(B)は、(A)よりも上記アルカリ金属等の化合物を多く含有するが、その含有量比は、上記触媒層(B)と(A)との間で、1:1よりも大きく3:1以下であることが好ましい。

40

1:1以下では、硫黄被毒を防止し、 NO_x 吸収能を低下させないという効果が十分に得られず、また3:1を超えて上記アルカリ金属等の化合物を多くすると、表層である上記触媒層(B)に含まれる貴金属の熱劣化が大きくなってしまふことがある。

【0016】

更に、触媒担体1個当たりの上記アルカリ金属等の化合物含有量は、酸化物換算重量で、触媒容量1L当たり1~50gであることが好ましい。1g未満では上記アルカリ金属等の化合物の $\text{NO}_x\cdot\text{SO}_x$ 吸収の効果が十分に得られず、50gを超えると、これ以上増量してもそれに見合った有意な効果が得られず、RhやPt等の上記貴金属の熱劣化を進めてしまふことがある。

【0017】

50

上記アルカリ金属等の化合物としては、上述のように、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物であれば、とくに限定されることはない。具体的には、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、ランタン(La)、プラセオジム(Pr)やネオジム(Nd)等が好適に挙げられる。化合物の形態としては、炭酸塩、酸化物や水酸化物が好ましい。また、これらの化合物のうち、2種類の化合物を上記触媒層(A)及び(B)に含有させると、SO_x吸収・放出効果が大きくなる。これは、2種類のアルカリ金属等の化合物が複合化し、硫黄被毒による硫酸化合物が生成されても、その硫酸化合物の分解が促進され、SO_xが放出されやすくなっているからであると推察される。

10

特に、バリウム(Ba)とマグネシウム(Mg)の化合物を組み合わせたときに効果が大きく、これはXRD(X線回折分析法)によりBaMg(CO₃)₂という化合物ができていることから証明される。

【0018】

また、上記アルカリ金属等の化合物のほか、上記触媒層(A)は、ロジウム(Rh)、白金(Pt)又はパラジウム(Pd)及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属と、アルミナとを含有し、上記触媒層(B)は、Rhと、Pt及び/又はPdと、アルミナとを含有する。

上記触媒層(A)及び(B)に含まれるRh等の上記貴金属は、いわゆる三元浄化機能を担うが、本発明においては、特に表層の上記触媒層(B)にRhを含有させることにより、更にNO_x・SO_x浄化効率を向上させることができる。

20

【0019】

更に、上記触媒層(A)及び(B)のアルミナの含有量は、それぞれ触媒容量1L当たり100g以上であることが好ましい。100g未満になると、上記アルカリ金属等の化合物同士が密に接触して凝集しやすくなり、NO_x・SO_x吸収材としての効果が十分に得られなくなってしまうことがある。

【0020】

また、触媒担体1個当たりの上記貴金属の含有量が、触媒容量1L当たり1.5~3.0g以下であることが好ましい。このように上記貴金属が比較的少量である方が、SO_xの吸着・放出が効率よく行われる。

30

上記貴金属が1.5g未満であると、上記貴金属の熱劣化が大きく、3.0gを超えるとSO_xを必要以上に吸着してしまい、表層のみでは吸着しきれずに、内層にまでSO_xが到達してしまい、SO_xの放出が困難になってしまうことがある。

【0021】

また、本発明の排気ガス浄化用触媒は、Pt、Pd又はRh及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物と、アルミナとを含有する触媒層を一体構造型触媒担体上に被覆するという構成であっても、NO_x吸着及びNO_x放出浄化の効率向上と、硫黄被毒の防止を図ることができる。

【0022】

この場合、上記アルカリ金属等の化合物は、上記触媒層に実質的に均一に高分散化されていることが望ましい。

40

上記アルカリ金属等の化合物が上記触媒層内に均一に担持されることにより、該化合物が高分散化する。その結果、酸化性ガス(O₂、NO_x)に対し、還元性ガス(HC、CO、NO_x)を相対的に減じた場合に、NO_xがNO₂として上記触媒層に吸着され、逆に還元性ガスを増加させた場合に、吸着されたNO₂が放出浄化される反応が発現し、かつ効率よく進む。また、上記触媒層にSが付着しても、還元性ガスによって脱離しやすくなる。これは、上記アルカリ金属等の化合物が触媒層内に分散性よく担持されたために、還元性ガスによるS脱離速度が上がったためと推察される。

【0023】

50

なお、本発明のこの排気ガス浄化用触媒において、アルミナ、貴金属及びアルカリ金属等の化合物の含有量や、化合物の種類等については、特に限定されるものではないが、上述の本発明の他の排気ガス浄化用触媒と同様とすると、より高い効果が得られる。

【0024】

また、本発明のこれらの排気ガス浄化用触媒は、高温にさらされる状況も鑑み、耐熱性が高いことが望ましい。従って、貴金属やアルミナ等の耐熱性を向上させる材料を触媒層の成分として更に加えてもよい。例えば、従来から三元触媒で用いられているセリア、ジルコニア、ランタン、バリウム等が挙げられる。

また、上記一体構造型触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができるが、通常、耐火性無機材料から成る担体が用いられる。

また、触媒担体の形状は、特に制限されるものではないが、コーディライト、ステンレス等で構成されるハニカム構造体等が好ましく、これに上記各触媒層の粉末を塗布して用いる。更には、触媒粉末そのものをハニカム状に成形してもよい。

なお、本発明の排気ガス浄化用触媒において、作動空燃比としては、空燃比20～50及び10.0～14.6のときにNO_xを効率よく浄化することができる。

【0025】

次に、本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法について説明する。

本発明の排気ガス浄化用触媒の製造方法は、Rh、Pt又はPd及びこれらの任意の組み合わせに係る貴金属をアルミナに担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物の水溶液とを混合する。この混合物を粉碎して、上記触媒層(A)のスラリーとし、一体構造型触媒担体上に被覆する。

次に、Rhをアルミナに担持した粉末と、Pt及び/又はPdを担持した粉末と、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属化合物及びこれらの任意の組み合わせに係る化合物の水溶液とを混合する。この混合物を粉碎して、上記触媒層(B)のスラリーとし、被覆した上記触媒層(A)の上に更に積層する。

なお、上記混合物には、上述のように、耐熱性を向上させる材料等の他の触媒成分を含んでいてもかまわない。

【0026】

従来の製造方法において、触媒成分にアルカリ金属等の化合物を担持させるには、さまざまな方法が採られているが、代表的には、貴金属等を担持したアルミナ等を含むスラリーを触媒担体に被覆した後、アルカリ金属等を含む水溶液に含浸する方法が挙げられる。

本発明の製造方法では、貴金属を担持したアルミナと、アルカリ金属等の化合物の水溶液とを混ぜ込んで粉碎するので、上記アルカリ金属等の化合物の粒径が小さくなり、上記触媒層(A)及び(B)にSが吸着し、硫黄被毒が起こって硫酸化合物が生成されても、この硫酸化合物の分解が起こりやすくなる。また、上述のように、触媒に含まれる貴金属が比較的少量であっても、NO_xを効率的に吸収脱離できる。

本発明の製造方法で製造した触媒を、XRDで確認したところ、アルカリ金属などの化合物の粒子径は、22nmであったが、触媒担体に触媒層を形成した後にアルカリ金属等の溶液を含浸して製造した触媒では、27nmであった。

【0027】

また、上記スラリーのメディアン径を4μm以下にすることが好ましい。上述のように、アルカリ金属等の化合物の粒子径が小さくなるので、硫黄被毒によって生成される硫酸化合物の分解が起こりやすくなる効果を更に大きくすることができる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0030】

(実施例1)

10

20

30

40

50

ジニトロジアンミン Pt 水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 400 で 1 時間焼成して、Pt 担持アルミナ粉末 (粉末 a) を得た。この粉末の Pt 濃度は 1.0% であった。

次に、粉末 a、アルミナ、酢酸 Ba 溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリのメディアン径は 3 μm であった。このスラリをコーディライト質モノリス担体 (1.7 L、400 セル) に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて、130 で乾燥した後、400 で 1 時間焼成し、触媒層 110 g/L (A) を形成した。

【0031】

ジニトロジアンミン Pt 水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 400 で 1 時間焼成して、Pt 担持アルミナ粉末 (粉末 b) を得た。この粉末の Pt 濃度は 1.5% であった。

硝酸 Rh 水溶液をアルミナに含浸し、乾燥後空气中 400 で 1 時間焼成して、Rh 担持アルミナ粉末 (粉末 c) を得た。この粉末の Rh 濃度は 2.0% であった。

次に、粉末 b、粉末 c、アルミナ、酢酸 Ba 溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリのメディアン径は 3 μm であった。このスラリを触媒層 (A) 上に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて、130 で乾燥した後、400 で 1 時間焼成し、触媒層 (B) 120 g/L を積層し、本例の触媒を得た。

この触媒には、Pt = 2.0 g/L、Rh = 0.5 g/L、Ba (酸化物換算) = 30 g/L が含まれていた。また、Ba は、触媒層 (B) : 触媒層 (A) = 2 : 1 で含まれていた。

【0032】

(実施例 2)

粉末 a、アルミナ、酢酸 Ba 溶液、酢酸 Mg 四水和物溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して触媒層 (A) のスラリを得、また、粉末 b、粉末 c、アルミナ、酢酸 Ba 溶液、酢酸 Mg 四水和物溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎して触媒層 (B) のスラリを得た以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

この触媒には、Pt = 2.0 g/L、Rh = 0.5 g/L、Ba (酸化物換算) = 20 g/L、Mg (酸化物換算) = 10 g/L が含まれていた。また、Ba 及び Mg は、触媒層 (B) : 触媒層 (A) = 2 : 1 で含まれていた。

【0034】

(比較例 1)

粉末 b、粉末 c、アルミナ、酢酸 Ba 溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリのメディアン径は 3 μm であった。このスラリをコーディライト質モノリス担体 (1.7 L、400 セル) に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて 130 で乾燥した後、400 で 1 時間焼成し、触媒層 120 g/L の触媒 1 を得た。

この触媒 1 には、Pt = 1.0 g/L、Rh = 0.5 g/L、Ba (酸化物換算) = 20 g/L が含まれていた。

【0035】

粉末 a、酢酸 Ba 溶液と水とを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリのメディアン径は 3 μm であった。このスラリをコーディライト質モノリス担体 (1.7 L、400 セル) に被覆し、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて 130 で乾燥した後、400 で 1 時間焼成し、触媒層 110 g/L の触媒 2 を得た。

この触媒 2 には、Pt = 1.0 g/L、Ba (酸化物換算) = 10 g/L が含まれていた。

これらの触媒を、排気ガスの流れ方向に対して、上流側から触媒 1、2 の順で直列に配置した。

【0039】

10

20

30

40

50

< 耐久試験 >

排気量 4400 cc のエンジンの排気系に各例の触媒を装着し、国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を 650 とし、50 時間運転した。

その後、S 被毒処理 (S 濃度 300 ppm ガソリンを使用し、触媒入口温度を 350 とし、5 時間運転) を行った後、S 脱離処理 (国内レギュラーガソリンを使用し、触媒入口温度を 650 とし、30 分運転) を行った。

【0040】

< 評価試験 >

排気量 2000 cc のエンジンの排気系に各例の触媒を装着して、リーン (A/F = 20) 10 sec リッチ (A/F = 11.0) 2 sec ストイキ (A/F = 14.7) 5 sec の運転を行い、この区間における排気浄化率を求めた。入口温度は 350 とした。

10

試験結果を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

転化率

	耐久後			S 脱離処理後		
	HC	CO	NO _x	HC	CO	NO _x
実施例 1	95	95	80	97	96	75
実施例 2	97	98	85	98	98	82
比較例 1	95	95	75	95	95	58

20

【0048】

【発明の効果】

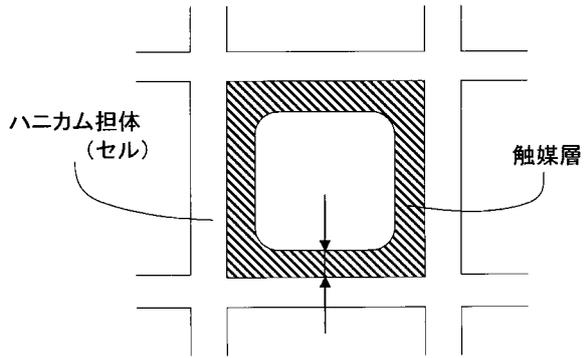
以上説明したように、本発明によれば、積層された触媒層の内層よりも表層にアルカリ金属等の化合物を多く含有させ、また触媒のスラリにアルカリ金属等の化合物を混ぜ込んで触媒を製造することとしたため、硫黄被毒を防止し、NO_x の吸収・放出浄化を効率よく行う排気ガス浄化用触媒及びその製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の排気ガス浄化用触媒のセルに被覆した触媒層を示す断面図である。

【図 1】



フロントページの続き

合議体

審判長 大黒 浩之

審判官 安齋 美佐子

審判官 小川 慶子

- (56)参考文献 特開平9 - 3 2 7 6 2 4 (J P , A)
特開平9 - 2 5 3 4 5 4 (J P , A)
特開平4 - 1 3 1 1 4 0 (J P , A)
特開昭6 0 - 9 9 3 4 0 (J P , A)