

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3596026号
(P3596026)

(45) 発行日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(24) 登録日 平成16年9月17日(2004.9.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

B O 1 J 23/63

B O 1 J 23/56 3 O 1 A

B O 1 D 53/94

B O 1 J 37/02 3 O 1 C

B O 1 J 37/02

B O 1 D 53/36 1 O 3 B

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-87909	(73) 特許権者	000003137 マツダ株式会社 広島県安芸郡府中町新地3番1号
(22) 出願日	平成6年3月31日(1994.3.31)	(74) 代理人	100067747 弁理士 永田 良昭
(65) 公開番号	特開平7-148429	(72) 発明者	上岡 敏嗣 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
(43) 公開日	平成7年6月13日(1995.6.13)	(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
審査請求日	平成13年1月31日(2001.1.31)	(72) 発明者	渡辺 康人 広島県安芸郡府中町新地3番1号 マツダ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平5-277768		
(32) 優先日	平成5年10月9日(1993.10.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒成分担持用担体の表面にH Cを吸着するH C吸着剤粉末が分散して配置され、上記H C吸着剤粉末の少なくとも外側に未浄化の排気ガス成分を浄化する触媒金属が分散配置された

エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、

H Cを吸着するH C吸着剤粉末と、未浄化の排気ガス成分を浄化する触媒金属を含む溶液とを混合した後、蒸発乾固して上記H C吸着剤粉末の表面に上記触媒金属を担持して、触媒金属を担持したH C吸着剤粉末を形成した後に、触媒金属担持H C吸着剤粉末を触媒成分担持用担体の表面にウオッシュコートし、さらに該ウオッシュコートの層にセリウムを含む水溶液を含浸し、焼成した

エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

この発明は、三元触媒(TWC)にH C吸着剤を担持させて、エンジンの排気ポートから排出されるH C(炭化水素)、CO(一酸化炭素)、NOx(窒素酸化物)の有害ガスを浄化するようなエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、エンジンの排気ガス浄化用触媒としては、例えば、特開平3-202154号公報に記載の触媒がある。

すなわち、図5に示すように、コーディエライト(cordierite、化学記号 $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)等のハニカム状の触媒成分担持用担体101(いわゆるハニカム担体)の表面に、Pt-Rh系触媒成分(白金・ロジウム系触媒成分)を含むアルミナ層(詳しくは Al_2O_3 層)からなる第1コート層102を設け、この第1コート層102の上に、 CeO_2 (酸化セリウム)とエンジンの未燃焼ガス成分を吸着するHC吸着剤とを含む第2コート層103を設けた排気ガス浄化用触媒104である。

【0003】

この従来の排気ガス浄化用触媒104によれば、ハニカム担体101の多数の細孔105...を排気ガスが流通する際に、排気ガス低温時には同排気ガス中のHC(Hydrocarbon、ハイドロカーボン)は第2コート層103内のHC吸着剤に吸着され、排気ガス温度が高まった時、HC吸着剤からHCが脱離され、第1コート層102内に拡散して浄化され、浄化率を高めることができる利点がある反面、Pt-Rh系触媒金属の第1コート層102がHC吸着剤を含む第2コート層103の内側に形成されている関係上、脱離HCと触媒金属との十分な接触が得られず、良好なHC浄化率の向上を図ることができない問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、HCを吸着するHC吸着剤から脱離して放出されるHCを触媒金属と接触しやすい構造とすることで、HC浄化率の十分な向上を図ることができ、しかも、HC吸着剤粉末の表面に薄く触媒金属が配設された触媒金属担持HC吸着剤粉末を、触媒成分担持用担体にウオッシュコートすることで、HCが脱離して放出される時、HC吸着剤粉末表面の触媒金属で放出HCを燃焼除去し、HC浄化率の十分な向上を図ることができ、さらに、ウオッシュコートの層にセリウムを含む水溶液を含浸し、焼成することにより CeO_2 (酸化セリウム)からの O_2 (酸素)の供給により、酸化反応にてHCを燃焼除去して、HC浄化率のさらなる向上を図ることができるエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

この発明によるエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法は、触媒成分担持用担体の表面にHCを吸着するHC吸着剤粉末が分散して配置され、上記HC吸着剤粉末の少なくとも外側に未浄化の排気ガス成分を浄化する触媒金属が分散配置されたエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法であって、HCを吸着するHC吸着剤粉末と、未浄化の排気ガス成分を浄化する触媒金属を含む溶液とを混合した後、蒸発乾固して上記HC吸着剤粉末の表面に上記触媒金属を担持して、触媒金属を担持したHC吸着剤粉末を形成した後に、触媒金属担持HC吸着剤粉末を触媒成分担持用担体の表面にウオッシュコートし、さらに該ウオッシュコートの層にセリウムを含む水溶液を含浸し、焼成したものである。

【0006】

【発明の効果】

この発明によれば、HC吸着剤粉末の少なくとも外側に触媒金属が分散配置された構造であるから、HC吸着剤から脱離して放出されるHCは必ず触媒金属と接触するので、HC浄化率の十分な向上を図ることができる効果がある。しかも、蒸発乾固固定により、HC吸着剤粉末の表面に薄く触媒金属が担持された触媒金属担持HC吸着剤粉末を、触媒成分担持用担体にウオッシュコートする方法であるから、HCが脱離して放出される時、HC吸着剤粉末表面の触媒金属で放出HCを燃焼除去して、HC浄化率の十分な向上を図ることができる効果がある。

【0007】

さらに、ウオッシュコートの層にセリウムを含む水溶液を含浸し、焼成(焼成することにより酸化セリウムとなる)する方法であるから、 CeO_2 (酸化セリウム)からの O_2 (

10

20

30

40

50

酸素)の供給により、酸化反応にてHCを燃焼除去して、HC浄化率のさらなる向上を図ることができる効果がある。

【0008】

【実施例】

この発明の一実施例を以下図面に基づいて詳述する。

図面はエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法を示すが、まず図1～図3を参照して排気ガス浄化装置の構成について説明する。図1において、エンジンの排気系に介設される排気ガス浄化装置1は、車両のアンダフロア位置に配設されると共に、この排気ガス浄化装置1は前後両端に接合フランジ部2, 3を備え、排気ガス入口4にコーン部5を介してキャタリストケース6の前端側を接続し、このキャタリストケース6の後端側はコーン部7を介して排気ガス出口8に接続している。ここで、上述の排気ガス入口4は排気通路を介してエンジンの排気ポートに連通され、上述の排気ガス出口8は排気通路を介してマフ

10

【0009】

上述のキャタリストケース6内の排気上流側となる前段には未浄化の排気ガス成分を浄化する三元触媒9を配設し、排気下流側となる後段にはHCを吸着するHC吸着剤、未浄化の排気ガス成分を浄化する三元触媒、CeO₂(酸化セリウム)が複合された複合触媒10を配設している。

【0010】

上述の後段側の複合触媒10は、図2に示すように、その外径が円柱状で、かつ軸方向の形状がハニカム状に形成され、多数の細孔11...を有する。しかも、その断面構造は図3に示すように、コージエライト(Mg₂Al₄Si₅O₁₈)製ハニカム担体12(触媒成分担持用担体のこと)の表面に、HCを吸着するMFI(ゼオライ)粉末からなるHC吸着剤粉末を含有する第1コート層13を形成し、この第1コート層13の外表面にPd(パラジウム)等の触媒金属を含有する第2コート層14を形成し、さらに上述の第1コート層13と第2コート層14との2層コートハニカムに対してセリウムを含浸手段により担持させている。

20

【0011】

このように、HC吸着剤粉末(第1コート層13参照)の外側に未浄化の排気ガス成分を浄化する触媒金属(第2コート層14参照)が分散配置された構造であるから、排気ガス中のHCはHC吸着剤にトラップされた後に、このHC吸着剤から脱離するが、この放出HCは必ず触媒金属の層(第2コート層14参照)と接触するので、HC浄化率の充分に向上を図ることができる効果がある。

30

【0012】

上述の図3に示す複合触媒10の製造方法を、図4に示す工程図に基づいて詳述する。まず図4の第1工程S21で、HC吸着剤粉末と触媒金属含有水溶液(この実施例では水溶液を用いるが、水溶液に代えて有機溶液を用いてもよい)とを混合する。

【0013】

すなわち、HC吸着剤として水素イオン交換MOR(モルデナイト)粉末(ケイバン比20)を200g用い、触媒金属含有水溶液として硝酸パラジウム水溶液(Pd、4.4wt%)を120g用い、これら両者を100gのH₂O(水)中で混合攪拌する。

40

【0014】

次に図4の第2工程S22で、加熱手段として例えばホットプレートを用いて上記水溶液を加熱しつつ攪拌を続けると、HC吸着剤粉末の上にPd(パラジウム)が担持された乾燥粉末を得ることができる。この方法を一般に蒸発乾固という。

【0015】

次に図4の第3工程S23で、上述の触媒金属担持HC吸着剤粉末をハニカム担体にウオッシュコートする。すなわち、上述の蒸発乾固手段により得られた触媒金属担持HC吸着剤粉末と、バインダとしての水和アルミナとを重量比で5:1の割合にて水と混合して、スラリーを形成し、このスラリーに対してハニカム担体を浸漬、引上げ、エアブラスト、

50

乾燥を繰返すことで、八ニカム担体にPd担持MORをウオッシュコートした後に、焼成する。なお、総担持量は200g/リッタとした。

【0016】

次に図4の第4工程S24で、上述のウオッシュコート済みの八ニカム担体に対してセリウムを含浸させる。すなわち、 $Ce(NO_3)_3$ （硝酸セリウム）164gを1リッタの水に溶解し、この硝酸セリウム水溶液を用いて上述の八ニカム担体に含浸させ、次に図4の第5工程S25で、 $Ce(NO_3)_3$ （硝酸セリウム）水溶液含浸後の八ニカム担体を焼成して、 CeO_2 （酸化セリウム）を50g/リッタ担持させた複合触媒を製造した。

【0017】

このように、上記実施例のエンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法は、蒸発乾固手段によりHC吸着剤粉末の表面に薄く触媒金属（この場合はPd）が担持された触媒金属担持HC吸着剤粉末を、触媒担体にウオッシュコートする方法であるから、HCが脱離して放出される時、HC吸着剤粉末表面の触媒金属で放出HCを燃焼除去して、HC浄化率の十分な向上を図ることができる効果がある。また上述のウオッシュコート済みの八ニカム担体に対してセリウムを含浸担持させたので、 CeO_2 （酸化セリウム）からの O_2 （酸素）の供給により、酸化反応にてHCを燃焼除去することができ、HC浄化率のより一層十分な向上を図ることができる効果がある。

【0018】

上述の実施例により製造された八ニカムは、HC吸着剤によるHC吸着能力と、 CeO_2 （酸化セリウム）による酸素吸蔵能力とを有し、かつ吸着HCを触媒金属により円滑に酸素と反応させて浄化することができる。

【0019】

上述の図4に示す実施例の製造方法により製造された複合触媒（八ニカム）を、V型6気筒2500ccエンジンのアンダフロア位置に搭載し、CVS4モード（米国標準走行モードのFTPモードと同意）のY1モードにて実車走行し、触媒コンバータ前後のHC量を測定した後に、HC浄化率を算出した結果を次の[表1]に実施例1として示す。なお、この実車走行テストは図1に示すキャタリストケース6内に複合触媒のみを配置し、コンバータ容量を1.3リッタに設定した場合のデータである。また比較例1、比較例2は通常の三元触媒を備えた触媒コンバータに対して上述同様の実車走行テストを行なった結果を示す。

【0020】

【表1】

	HC浄化率(Y1)
実施例1	59.3%
比較例1 Pt-Rh/ γ - Al_2O_3 (Pt/Rh=5、担持量 1.6g/l)	46.9%
比較例2 Pd/ γ - Al_2O_3 (担持量 2g/l)	52.4%

上記の[表1]から明らかなように、実施例1は比較例1, 2に対して優れたHC浄化率を示す。すなわち上記実施例1の複合触媒は冷間時における排気ガス中のHCをHC吸着剤で一旦吸着し、暖機後においてHC吸着剤から脱離して放出されるHCを触媒金属と接触しやすい構造としたことにより、HCを燃焼浄化することができるので、上表1の如く優れたHC浄化率の達成を図ることができる。

【0021】

この発明の構成と、上述の実施例との対応において、この発明の排気ガス浄化用触媒は、実施例の複合触媒10に対応し、以下同様に、

10

20

30

40

50

触媒担体は、ハニカム担体 1 2 に対応し、
 HC 吸着剤粉末が分散配置された層は、第 1 コート層 1 3 に対応し、
 触媒金属が分散配置された層は、第 2 コート層 1 4 に対応し、
 HC 吸着剤は、MOR (モルデナイト) に対応し、
 触媒金属は、Pd (パラジウム) に対応するも、
 この発明は、上述の実施例の構造のみに限定されるものではない。

【 0 0 2 2 】

例えば、HC 吸着剤としては、上記要素の他に、MFI (ゼオライト)、H 型 FAU (Y 型ゼオライト) FER (フェリエライト) または CHA (シャバサイト) を用いてもよく、
 触媒金属としては Pd (パラジウム) の他に Pt - Rh (白金・ロジウム) や Pd - Rh (パラジウム・ロジウム) を用いてもよい。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明のエンジンの排気ガス浄化用触媒を備えた排気ガス浄化装置の断面図。

【 図 2 】 図 1 の複合触媒を抽出して示す斜視図。

【 図 3 】 図 2 の要部拡大断面図。

【 図 4 】 エンジンの排気ガス浄化用触媒の製造方法の実施例を示す工程図。

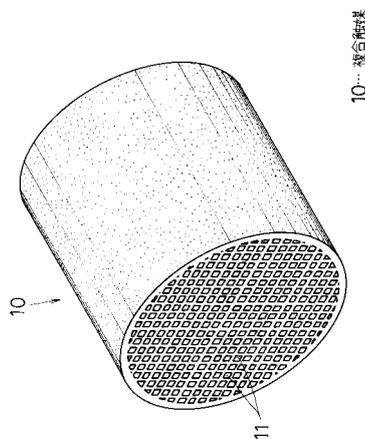
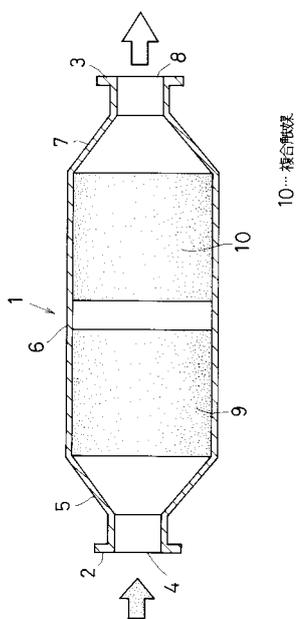
【 図 5 】 従来の排気ガス浄化用触媒の要部拡大断面図。

【 符号の説明 】

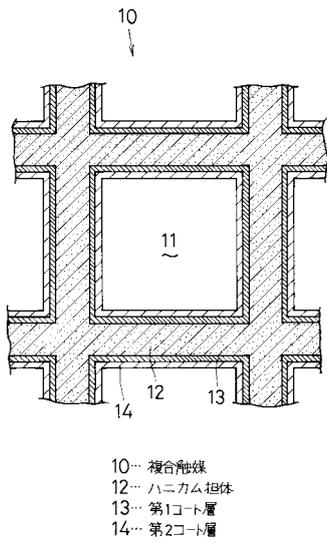
- 1 0 ... 複合触媒
- 1 2 ... ハニカム担体 (触媒成分担持用担体)
- 1 3 ... 第 1 コート層
- 1 4 ... 第 2 コート層

【 図 1 】

【 図 2 】



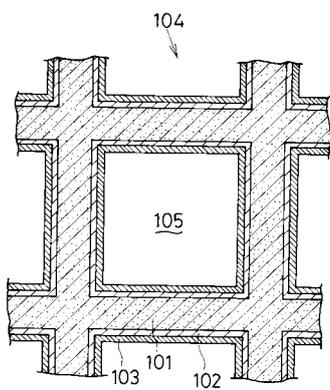
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 市川 智士
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 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平06-327978(JP,A)
特表平08-508842(JP,A)
特開平02-056247(JP,A)
特開平04-176337(JP,A)
特開平03-089942(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
B01J 21/00-37/36
B01D 53/86