

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4987794号
(P4987794)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 37/02 (2006. 01)

B O 1 J 37/02 3 O 1 D

B O 1 J 23/68 (2006. 01)

B O 1 J 37/02 3 O 1 C

B O 1 J 27/224 (2006. 01)

B O 1 J 37/02 3 O 1 L

B O 1 D 53/94 (2006. 01)

B O 1 J 23/68 A

B O 1 D 39/14 (2006. 01)

B O 1 J 27/224 Z A B A

請求項の数 6 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-114992 (P2008-114992)
 (22) 出願日 平成20年4月25日 (2008. 4. 25)
 (65) 公開番号 特開2009-262060 (P2009-262060A)
 (43) 公開日 平成21年11月12日 (2009. 11. 12)
 審査請求日 平成22年11月26日 (2010. 11. 26)

(73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 110000800
 特許業務法人創成国際特許事務所
 (72) 発明者 田名網 潔
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内
 (72) 発明者 磯谷 祐二
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内
 審査官 田澤 俊樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関の排ガス中のパティキュレートを複合金属酸化物からなる触媒を用いて酸化し
 浄化する排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法であって、

該複合金属酸化物を構成する複数の金属の化合物と有機酸と水とを混合し、焼成して焼
 成物を得る工程と、

得られた焼成物と水とバインダーとを混合粉砕してスラリーを調製する工程と、

該スラリーを多孔質フィルタ基材に塗布する工程と、

該スラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して、該多孔質フィルタ基材に担
 持された該複合金属酸化物からなる多孔質触媒層を形成する工程とを備え、

該スラリーは、それぞれ異なる有機酸を用いて得られた該焼成物を含む複数種のスラリ
 ーであり、該スラリーを多孔質フィルタ基材に塗布し、該スラリーが塗布された該多孔質
 フィルタ基材を焼成する操作を各スラリー毎に繰り返すことにより該多孔質触媒層を形成
 することを特徴とする排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法。

【請求項 2】

前記多孔質触媒層は、厚さ方向に沿って異なる気孔率を備え、表面側ほど気孔率が大き
 く、前記多孔質フィルタ基材側ほど気孔率が小さくなるように形成されることを特徴とす
 る請求項 1 記載の排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法。

【請求項 3】

前記複数種のスラリーは、それぞれクエン酸、リンゴ酸、グルタミン酸を用いて得られ

た前記焼成物を含み、クエン酸を用いて得られた該焼成物を含む第1のスラリーを前記多孔質フィルタ基材に塗布し、該第1のスラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して第1の多孔質触媒層を形成し、リンゴ酸を用いて得られた該焼成物を含む第2のスラリーを該第1の多孔質触媒層上に塗布し、該第2のスラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して第2の多孔質触媒層を形成し、グルタミン酸を用いて得られた該焼成物を含む第3のスラリーを該第2の多孔質触媒層上に塗布し、該第3のスラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して第3の多孔質触媒層を形成することを特徴とする請求項1または請求項2記載の排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法。

【請求項4】

前記複数の金属の化合物は、イットリウム化合物と、マンガン化合物と、銀化合物と、ルテニウム化合物とからなることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法。

10

【請求項5】

前記バインダーは、ジルコニアゾルからなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載の排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法。

【請求項6】

前記多孔質触媒層は、一般式 $Y_{1-x}Ag_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ で表され、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.2$ である複合金属酸化物からなることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれか1項記載の排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関の排ガス中のパティキュレートを複合金属酸化物からなる触媒を用いて酸化し浄化する排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、内燃機関の排ガスに含まれるパティキュレートや炭化水素を酸化して浄化するために、軸方向に貫通して形成された貫通孔からなる複数のセルを有し、各セルの境界部をセル隔壁とする多孔質フィルタ基材の該セル隔壁に酸化触媒が担持された排ガス浄化用酸化触媒装置が知られている（例えば特許文献1参照。）。

30

【0003】

前記酸化触媒として、一般式 AMO_3 で表されるペロブスカイト型複合金属酸化物を用いることが知られている。前記ペロブスカイト型複合金属酸化物は、例えば、前記一般式においてA成分はLa、Y、Dy、Ndからなる群から選択される少なくとも1種の金属の1部を、Sr、Ba、Mgからなる群から選択される少なくとも1種の金属で置換したものであり、M成分はMn、Fe、Coからなる群から選択される少なくとも1種の金属である。前記ペロブスカイト型複合金属酸化物として、具体的には $La_{1-x}Sr_xFeO_3$ 、 $La_{1-x}Ba_xFeO_3$ 等を挙げることができる。

【0004】

前記排ガス浄化用酸化触媒装置は、例えば、前記A成分、M成分の各金属の塩と有機酸との有機錯体を形成し、該有機錯体を含むスラリーを前記多孔質フィルタ基材のセル隔壁に塗布し、焼成することにより製造することができる。ここで、前記有機錯体は、クエン酸、リンゴ酸、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等の有機錯体を形成し得る有機酸と、前記A成分、M成分の各金属の塩とを目的とする化学量論比となるように混合し、水を加えることにより、調製することができるとされている（例えば特許文献2参照）。

40

【0005】

しかしながら、前述のようにして製造された排ガス浄化用酸化触媒装置では、300以下の温度範囲において、前記パティキュレートの燃焼量を大きくすることが難しいという不都合がある。

【特許文献1】特開2002-66338号公報

50

【特許文献2】特開2007-237012号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、かかる不都合を解消して、300 以下の温度範囲において、前記パティキュレートの燃焼量を大きくすることができる排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

かかる目的を達成するために、本発明は、内燃機関の排ガス中のパティキュレートを複合金属酸化物からなる触媒を用いて酸化し浄化する排ガス浄化用酸化触媒装置の製造方法であって、該複合金属酸化物を構成する複数の金属の化合物と有機酸と水とを混合し、焼成して焼成物を得る工程と、得られた焼成物と水とバインダーとを混合粉砕してスラリーを調製する工程と、該スラリーを多孔質フィルタ基材に塗布する工程と、該スラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して、該多孔質フィルタ基材に担持された該複合金属酸化物からなる多孔質触媒層を形成する工程とを備え、該スラリーは、それぞれ異なる有機酸を用いて得られた該焼成物を含む複数種のスラリーであり、該スラリーを多孔質フィルタ基材に塗布し、該スラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成する操作を各スラリー毎に繰り返すことにより該多孔質触媒層を形成することを特徴とする。

【0008】

本発明の製造方法は、前記複合金属酸化物を構成する複数の金属の化合物と有機酸と水とを混合し、焼成する際に、それぞれ異なる有機酸を用いて複数種の焼成物を得る。そして、前記複数種の焼成物を、それぞれ水とバインダーと共に混合粉砕して、各焼成物に対応する複数種のスラリーを調製するものである。

【0009】

本発明の製造方法によれば、前記複数種のスラリーを1種ずつ前記多孔質フィルタ基材に塗布し、該スラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成する操作を各スラリー毎に繰り返すことにより前記多孔質触媒層を形成する。前記のようにすることにより、前記それぞれの有機酸に応じて、それぞれ異なる気孔率を備える多孔質触媒層を形成することができる。

【0010】

この結果、本発明の製造方法により得られた排ガス浄化用酸化触媒装置によれば、300 以下の温度範囲において、パティキュレートの燃焼量を大きくすることができる。

【0011】

本発明の製造方法において、前記多孔質触媒層は、300 以下の温度範囲において、パティキュレートの燃焼量を大きくするために、厚さ方向に沿って異なる気孔率を備え、表面側ほど気孔率が大きく、前記多孔質フィルタ基材側ほど気孔率が小さくなるように形成されることが好ましい。

【0012】

本発明の製造方法において、例えば、前記複数種のスラリーは、それぞれクエン酸、リンゴ酸、グルタミン酸を用いて得られた前記焼成物を含み、クエン酸を用いて得られた該焼成物を含む第1のスラリーを前記多孔質フィルタ基材に塗布し、該第1のスラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して第1の多孔質触媒層を形成し、リンゴ酸を用いて得られた該焼成物を含む第2のスラリーを該第1の多孔質触媒層上に塗布し、該第2のスラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して第2の多孔質触媒層を形成し、グルタミン酸を用いて得られた該焼成物を含む第3のスラリーを該第2の多孔質触媒層上に塗布し、該第3のスラリーが塗布された該多孔質フィルタ基材を焼成して第3の多孔質触媒層を形成することができる。このようにすることにより、前述のように表面側ほど気孔率が大きく、前記多孔質フィルタ基材側ほど気孔率が小さい多孔質触媒層を形成することができる。

【0013】

本発明の製造方法において、前記複数の金属の化合物としては、イットリウム化合物と、マンガン化合物と、銀化合物と、ルテニウム化合物とを用いることができ、前記バインダーとしては、ジルコニアゾルを用いることができる。

【0014】

さらに、本発明の製造方法において、前記多孔質触媒層は、300 以下の温度範囲において、パティキュレートの燃焼量を大きくするために、一般式 $Y_{1-x}Ag_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ で表され、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.2$ である複合金属酸化物からなることが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0015】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の製造方法により得られる排ガス浄化用酸化触媒装置の構成を示す説明的断面図、図2は排ガス浄化用酸化触媒装置における多孔質触媒層の気孔径分布を示すグラフ、図3は排ガス浄化用酸化触媒装置における多孔質フィルタ基材及び多孔質触媒層を合わせた全体の気孔率を示すグラフ、図4は排ガス浄化用酸化触媒装置におけるパティキュレートの燃焼性能を示すグラフ、図5は排ガス浄化用酸化触媒装置における300 以下の温度範囲において燃焼したパティキュレートの質量を示すグラフである。

【0016】

本実施形態の製造方法により得られる排ガス浄化用酸化触媒装置1は、図1に示すように、ウォールフロー構造を有する多孔質フィルタ基材2と、多孔質フィルタ基材2に担持された多孔質触媒層3とを備え、内燃機関の排ガスを流通させることにより、該排ガスに含まれるパティキュレートを酸化して浄化するものである。

20

【0017】

多孔質フィルタ基材2は、軸方向に貫通する複数の貫通孔が断面格子状に配設された略直方体のSiC多孔質体からなり、該貫通孔からなる複数の流入セル4と複数の流出セル5とを備えている。多孔質フィルタ基材2は、平均直径が20~25 μmの範囲の複数の気孔(図示せず)を備えていて、それ自体の気孔率が55~60%の範囲にある。

【0018】

流入セル4は、排ガス流入部4aが開放されるとともに排ガス流出部4bが閉塞されている。一方、流出セル5は、排ガス流入部5aが閉塞されるとともに排ガス流出部5bが開放されている。流入セル4及び流出セル5は、断面市松格子状となるように交互に配設されていて、各セル4, 5の境界部をセル隔壁6とするウォールフロー構造を構成している。

30

【0019】

セル隔壁6の流入セル4側の表面には、一般式 $Y_{1-x}Ag_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ で表され、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.2$ である複合金属酸化物からなる多孔質触媒層3が担持されている。多孔質触媒層3は、30~60 μmの範囲の厚さに形成され、直径が0.01~10 μmの範囲の気孔(図示せず)を備える。また、多孔質触媒層3は、厚さ方向に沿って異なる気孔径率を備え、表面側ほど気孔率が大きく、多孔質フィルタ基材2側ほど気孔率が小さくなっている。

40

【0020】

尚、図示しないが、最外層のセル隔壁6の外周部には、排ガスの流出を規制する金属からなる規制部材が設けられている。

【0021】

排ガス浄化用酸化触媒装置1においては、多孔質触媒層3は、セル隔壁6の流入セル4側の表面のみに担持されているが、流入セル4側の表面と流出セル5側の表面との両方に担持されていてもよく、さらにセル隔壁6を形成する多孔質フィルタ基材2の気孔を形成する壁面の表面に担持されていてもよい。また、多孔質フィルタ基材2として、本実施形態ではSiC多孔質体からなるものを用いているが、Si-SiC多孔質体からなるもの

50

を用いてもよい。

【0022】

次に、排ガス浄化用酸化触媒装置1の製造方法について説明する。

【0023】

まず、多孔質触媒層3を形成する複合金属酸化物を構成する複数の金属の化合物と、有機酸と、水とを混合し、得られた混合物を200～400の範囲の温度、1～10時間の範囲の温度で焼成することにより焼成物を得る。複合金属酸化物が一般式 $Y_{1-x}Ag_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ で表される場合、前記複数の金属の化合物は、例えば、硝酸イットリウムと、硝酸銀と、硝酸マンガンと、硝酸ルテニウムとである。前記有機酸としては、例えば、クエン酸、リンゴ酸、グルタミン酸を挙げることができる。前記焼成は、それぞれ異なる有機酸を用いて各有機酸毎に行うことにより、各有機酸に対応する複数種の焼成物を得る。

10

【0024】

次に、前記複数の焼成物のそれぞれを、水と、バインダーと共に混合粉碎して、各有機酸に対応する複数種のスラリーを調製する。前記バインダーとして、例えばジルコニアからなるゾルを用いることができる。

【0025】

次に、軸方向に貫通する複数の貫通孔が断面格子状に配設された多孔質フィルタ基材2を用意する。多孔質フィルタ基材2として、例えば日本碍子株式会社製SiC多孔質体(商品名:MSC14)を用いることができる。

20

【0026】

次に、多孔質フィルタ基材2の前記貫通孔の一端部を一つ置きに(すなわち、断面市松格子状となるように)、シリカを主成分とするセラミックス接着剤にて閉塞することにより、流出セル5を形成する。次に、多孔質フィルタ基材2に、前記端部が閉塞されている側から前記複数種のスラリーのうちの1つのスラリーを流し込むことにより、端部が閉塞されていない前記複数の貫通孔(すなわち、流出セル5以外のセル)内に該スラリーを流通させ、セル隔壁6の表面に該スラリーを塗布する。

【0027】

次に、セル隔壁6の表面に前記スラリーが塗布された多孔質フィルタ基材2から該スラリーの過剰分を除去した後、多孔質フィルタ基材2を、800～1000の範囲の温度で1～10時間の範囲で焼成する。

30

【0028】

次に、前記セル隔壁6の表面に前記スラリーを塗布し、多孔質フィルタ基材2を焼成する操作を、前記複数種のスラリーの1種毎に繰り返すことにより、流出セル5以外のセルのセル隔壁6の表面に、複合金属酸化物 $Y_{1-x}Ag_xMn_{1-y}Ru_yO_3$ (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.15$ かつ $0.005 \leq y \leq 0.2$)からなる多孔質触媒層3を形成する。このとき、前記複数種のスラリーにより、前記それぞれの有機酸に応じて、それぞれ異なる気孔率を備える多孔質触媒層3が形成される。

【0029】

多孔質触媒層3は、例えば、その厚さ方向に沿って異なる気孔率を備え、表面側ほど気孔率が大きく、多孔質フィルタ基材2側ほど気孔率が小さくなっていることが好ましい。

40

【0030】

前記厚さ方向に沿って異なる気孔率を備える多孔質触媒層3は、例えば、クエン酸を用いて得られた前記焼成物を含む第1のスラリーを多孔質フィルタ基材2に塗布し、多孔質フィルタ基材2を焼成して第1の多孔質触媒層を形成した後、リンゴ酸を用いて得られた前記焼成物を含む第2のスラリーを該第1の多孔質触媒層上に塗布し、多孔質フィルタ基材2を焼成して第2の多孔質触媒層を形成し、さらにその後、グルタミン酸を用いて得られた前記焼成物を含む第3のスラリーを該第2の多孔質触媒層上に塗布し、多孔質フィルタ基材2を焼成して第3の多孔質触媒層を形成することにより形成することができる。

【0031】

50

前記セル隔壁6の表面に多孔質触媒層3が形成されたならば、次に、流出セル5以外のセルの前記端部が閉塞された側とは反対側の端部を、シリカを主成分とするセラミックス接着剤にて閉塞することにより、流入セル4を形成する。

【0032】

次に、図1を参照して本実施形態の製造方法により形成される排ガス浄化用酸化触媒装置1の作動について説明する。まず、排ガス浄化用酸化触媒装置1を、流入セル4及び流出セル5の排ガス流入部4a、5aが内燃機関の排ガスの流路に対して上流側となるように設置する。このようにすると、前記排ガスは、図1に矢示するように、流入セル4の排ガス流入部4aから流入セル4内へ導入される。

【0033】

このとき、流出セル5は排ガス流入部5aが閉塞されているので、流出セル5内へ前記排ガスが導入されることはない。また、流入セル4は排ガス流出部4bが閉塞されている。

【0034】

そこで、流入セル4内へ導入された前記排ガスは、セル隔壁6の表面に担持された多孔質触媒層3の気孔と、多孔質フィルタ基材2のセル隔壁6の気孔とを通過して、流出セル5内へ移動する。前記排ガスが多孔質触媒層3の前記気孔を通過する際、該排ガス中のパティキュレートは、該気孔の表面に接触し、多孔質触媒層3の触媒の作用により燃焼除去される。この結果、前記パティキュレートが燃焼除去された前記排ガスが、流出セル5内へ移動し、排ガス流出部5bから排出される。

【0035】

このとき、多孔質触媒層3は、前述のようにその厚さ方向に沿って異なる気孔率を備え、表面側ほど気孔率が大きく、多孔質フィルタ基材2側ほど気孔率が小さくなっているため、300以下の温度範囲において、前記パティキュレートの燃焼量を大きくすることができ、該パティキュレートの低温酸化(燃焼)率を増大させることができる。

【0036】

次に本発明の実施例と比較例とを示す。

【実施例1】

【0037】

本実施例では、図1に示す排ガス浄化用酸化触媒装置1を次のようにして製造した。

【0038】

まず、硝酸イットリウムと、硝酸銀と、硝酸マンガんと、硝酸ルテニウムと、クエン酸と、水とを、0.95:0.05:0.95:0.05:6:40のモル比で混合した後、350の温度で1時間の焼成を行った。前記混合は、25の温度で15分間、乳鉢にて行った。次に、前記焼成で得られた焼成物と、水と、バインダーとしての市販の水分散ジルコニアゾルとを10:100:10の重量比となるように秤量し、回転式ボールミルにて100回転/分で5時間混合粉碎し、第1のスラリーを調製した。

【0039】

次に、前記クエン酸に代えてリンゴ酸を用いた以外は、第1のスラリーの場合と全く同一にして、第2のスラリーを調製した。さらに、前記クエン酸に代えてグルタミン酸を用いた以外は、第1のスラリーの場合と全く同一にして、第3のスラリーを調製した。

【0040】

次に、軸方向に貫通する複数の貫通孔が断面格子状に配設された多孔質フィルタ基材2(日本碍子株式会社製SiC多孔質体、商品名:MSC14)を用意し、多孔質フィルタ基材2の該貫通孔の一端部を一つ置きに(すなわち、断面市松格子状となるように)、シリカを主成分とするセラミックス接着剤にて閉塞し、流出セル5を形成した。次に、前記SiC多孔質体に、前記端部が閉塞された側から前記第1のスラリーを流し込むことにより、端部が閉塞されていない前記複数の貫通孔(すなわち、流出セル5以外のセル)内に該スラリーを流通させ、セル隔壁6の表面に該スラリーを塗布した。

【0041】

次に、セル隔壁 6 の表面に第 1 のスラリーが塗布された多孔質フィルタ基材 2 から該スラリーの過剰分を除去した後、多孔質フィルタ基材 2 を、800 の温度で 1 時間焼成し、複合金属酸化物 $Y_{0.95}Ag_{0.05}Mn_{0.95}Ru_{0.05}O_3$ からなる第 1 の多孔質触媒層を、見かけ体積 1 L 当たりの担持量が 15 g となるように形成した。

【0042】

次に、自動水銀ポロシメータを用いて、前記第 1 の多孔質触媒層の気孔径分布と、気孔率とを測定した。気孔径分布の測定結果を図 2 (a) に示す。また、前記第 1 の多孔質触媒層の気孔率は、42.1% であった。結果を図 3 に示す。

【0043】

次に、前記第 1 のスラリーに代えて前記第 2 のスラリーを用いた以外は、第 1 のスラリーの場合と同様にして、第 1 の多孔質触媒層の上に複合金属酸化物 $Y_{0.95}Ag_{0.05}Mn_{0.95}Ru_{0.05}O_3$ からなる第 2 の多孔質触媒層を、見かけ体積 1 L 当たりの担持量が 40 g となるように形成した。

【0044】

次に、自動水銀ポロシメータを用いて、前記第 2 の多孔質触媒層の気孔径分布と、気孔率とを測定した。気孔径分布の測定結果を図 2 (b) に示す。また、前記第 2 の多孔質触媒層の気孔率は、43.4% であった。結果を図 3 に示す。

【0045】

次に、前記第 2 のスラリーに代えて前記第 3 のスラリーを用いた以外は、第 2 のスラリーの場合と同様にして、第 2 の多孔質触媒層の上に複合金属酸化物 $Y_{0.95}Ag_{0.05}Mn_{0.95}Ru_{0.05}O_3$ からなる第 3 の多孔質触媒層を、見かけ体積 1 L 当たりの担持量が 15 g となるように形成した。

【0046】

次に、自動水銀ポロシメータを用いて、前記第 3 の多孔質触媒層の気孔径分布と、気孔率とを測定した。気孔径分布の測定結果を図 2 (c) に示す。また、前記第 3 の多孔質触媒層の気孔率は、44.5% であった。結果を図 3 に示す。

【0047】

この結果、セル隔壁 6 の表面に、第 1、第 2、第 3 の多孔質触媒層がこの順に積層された多孔質触媒層 3 が形成された。多孔質触媒層 3 は、その厚さ方向に沿って異なる気孔率を備えており、図 3 から明らかなように、表面側ほど気孔率が大きく、多孔質フィルタ基材 2 側ほど気孔率が小さくなっている。

【0048】

次に、流出セル 5 以外のセルの前記端部が閉塞された側とは反対側の端部を、シリカを主成分とするセラミックス接着剤にて閉塞することにより、流入セル 4 を形成し、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 を得た。

【0049】

次に、本実施例の排ガス浄化用酸化触媒装置 1 をダイヤモンドカッターにて切削することにより、5 mm 角の立方体を 2 個作成した。

【0050】

次に、1 個目の立方体の排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対して、透過式電子顕微鏡を用いて断面画像を撮影し、多孔質触媒層 3 の厚さを測定した。この結果、多孔質触媒層 3 の厚さは 30 ~ 60 μm であった。

【0051】

次に、2 個目の立方体の排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対して、自動水銀ポロシメータを用いて、多孔質触媒層 3 全体の気孔径分布と、多孔質フィルタ基材 2 及び多孔質触媒層 3 を合わせた全体の気孔率とを測定した。多孔質触媒層 3 全体の気孔径分布は、0.01 ~ 10 μm の範囲であった。結果を図 6 に示す。また、多孔質フィルタ基材 2 及び多孔質触媒層 3 を合わせた全体の気孔率は、44.0% であった。結果を図 7 に示す。

【0052】

次に、本実施例で得られた排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対して、次のようにして触媒

10

20

30

40

50

評価性能試験を行った。まず、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 を、排気量 2 4 0 0 m l のディーゼルエンジンを搭載したエンジンベンチの排気系に搭載した。次に、パティキュレートを含む雰囲気ガス下、該雰囲気ガスの排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対する流入温度 1 8 0 、エンジン回転数 1 5 0 0 回転 / 分、トルク 7 0 N / m の条件で、前記ディーゼルエンジンを 2 0 分間運転することにより、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 の見かけ体積 1 L あたりパティキュレートを 3 g 捕集させた。

【 0 0 5 3 】

次に、パティキュレートが捕集された排ガス浄化用酸化触媒装置 1 を前記排気系から取り出し、流通型昇温度装置内の石英管内に固定した。次に、石英管の一端部（供給口）から、酸素と窒素との体積比が 1 0 : 9 0 である雰囲気ガスを空間速度 2 0 0 0 0 / 時間で供給し、石英管の他端部（排出口）から排出させながら、流通型昇温度装置の管状マッフル炉により、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 を、室温から 7 0 0 の温度まで 3 / 分で加熱した。このとき、石英管からの排出ガスの C O ₂ 濃度を質量分析計を用いて測定し、C O ₂ 濃度のピークからパティキュレートの燃焼性能を求めた。結果を 図 4 に示す。

10

【 0 0 5 4 】

次に、図 4 から、3 0 0 以下の温度範囲において燃焼したパティキュレートの質量を求めたところ、2 . 6 g であった。結果を 図 5 に示す。

【 0 0 5 5 】

本比較例で得られた、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 は、セル隔壁 6 の表面に、複合金属酸化物 Y_{0 . 9 5} A g_{0 . 0 5} M n_{0 . 9 5} R u_{0 . 0 5} O₃ からなる多孔質触媒層 3 が、見かけ体積 1 L 当たりの担持量が 1 0 0 g となるように形成されている。

20

【 0 0 5 6 】

次に、実施例 1 と全く同一にして、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対して、透過式電子顕微鏡を用いて断面画像を撮影し、多孔質触媒層 3 の厚さを測定した。この結果、多孔質触媒層 3 の厚さは 8 0 ~ 1 2 0 μ m であった。

【 0 0 5 7 】

次に、実施例 1 と全く同一にして、排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対して、自動水銀ポロシメータを用いて、多孔質触媒層 3 の気孔径分布と、多孔質フィルタ基材 2 及び多孔質触媒層 3 を合わせた全体の気孔率とを測定した。多孔質触媒層 3 の気孔径分布は、0 . 0 2 ~ 5 μ m の範囲であった。結果を 図 6 に示す。また、多孔質フィルタ基材 2 及び多孔質触媒層 3 を合わせた全体の気孔率は、5 0 . 1 % であった。結果を 図 7 に示す。

30

【 0 0 5 8 】

次に、本比較例で得られた排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対して、実施例 1 と全く同一にして触媒評価性能試験を行った。結果を 図 4 に示す。

【 0 0 5 9 】

次に、図 4 から、3 0 0 以下の温度範囲において燃焼したパティキュレートの質量を求めたところ、0 . 9 4 g であった。結果を 図 5 に示す。

【 0 0 6 0 】

図 5 から、厚さ方向に沿って表面側ほど気孔率が大きく、多孔質フィルタ基材 2 側ほど気孔率が小さくなっている多孔質触媒層 3 を備える実施例 1 の排ガス浄化用酸化触媒装置 1 によれば、厚さ方向に沿って気孔率が変化しない多孔質触媒層 3 を備える比較例 1 の排ガス浄化用酸化触媒装置 1 に対し、3 0 0 以下の温度範囲において、前記パティキュレートの燃焼量を大きくすることができ、該パティキュレートの低温酸化（燃焼）率を増大させることができることが明らかである。

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 1 】

【図 1】本発明の製造方法により得られる排ガス浄化用酸化触媒装置の構成を示す説明的断面図。

【図 2】排ガス浄化用酸化触媒装置において、各スラリーにより形成された多孔質触媒層の気孔径分布を示すグラフ。

50

【図 3】排ガス浄化用酸化触媒装置において、各スラリーにより形成された多孔質触媒層の気孔率を示すグラフ。

【図 4】排ガス浄化用酸化触媒装置におけるパティキュレートの燃焼性能を示すグラフ。

【図 5】排ガス浄化用酸化触媒装置における 300 以下の温度範囲において燃焼したパティキュレートの質量を示すグラフ。

【図 6】排ガス浄化用酸化触媒装置における多孔質触媒層全体の気孔径分布を示すグラフ

。【図 7】排ガス浄化用酸化触媒装置における多孔質フィルタ基材及び多孔質触媒層を合わせた全体の気孔率を示すグラフ。

【符号の説明】

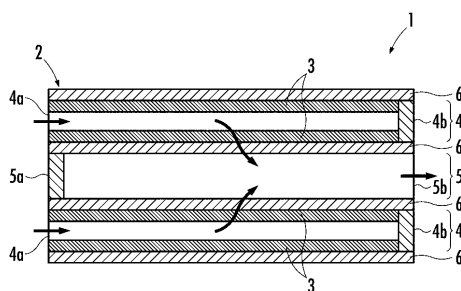
10

【 0 0 6 2 】

1 ... 排ガス浄化用酸化触媒装置、 2 ... 多孔質フィルタ基材、 3 ... 多孔質触媒層、
4 ... 流入セル、 5 ... 流出セル、 6 ... セル隔壁。

【 図 1 】

FIG.1



【 図 2 】

FIG.2 (a)

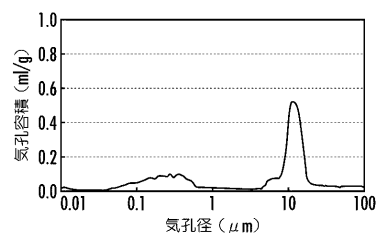


FIG.2 (b)

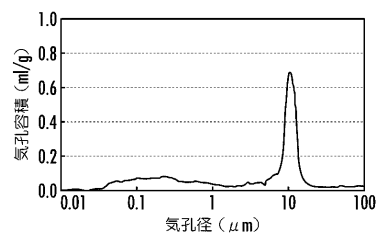
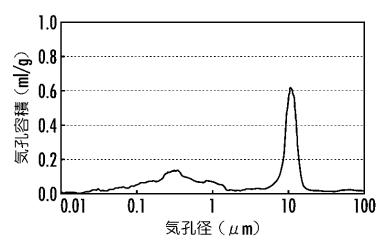
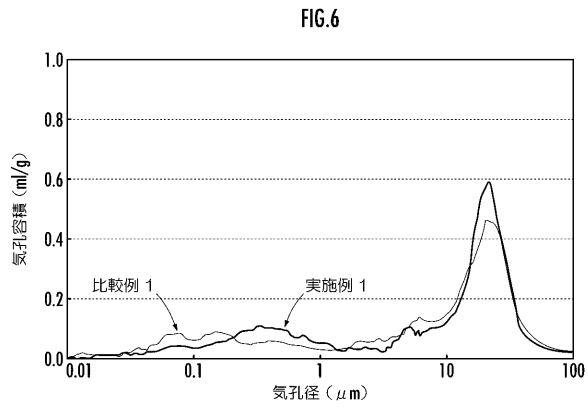


FIG.2 (c)

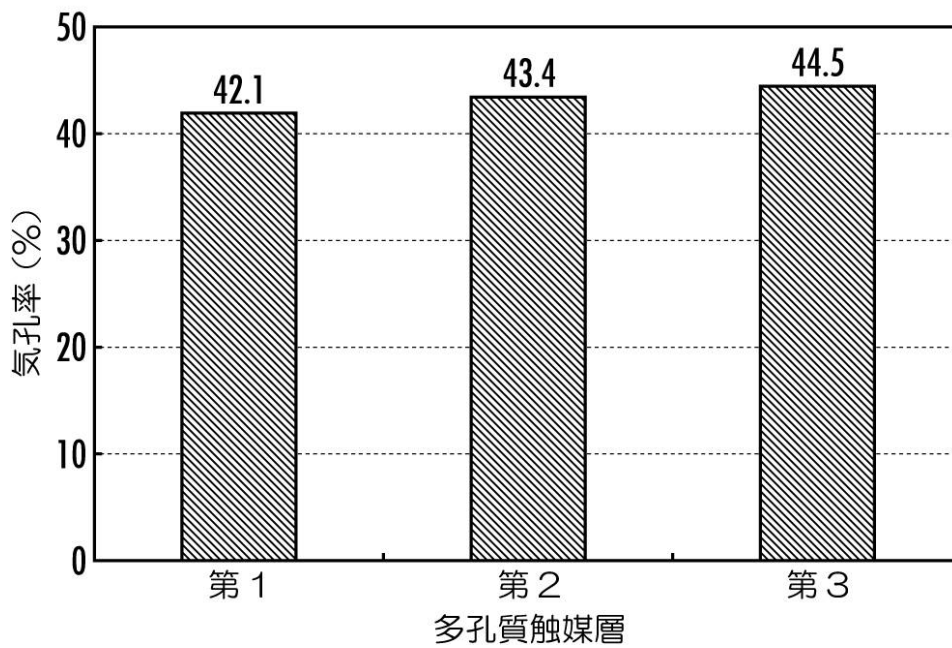


【 図 6 】



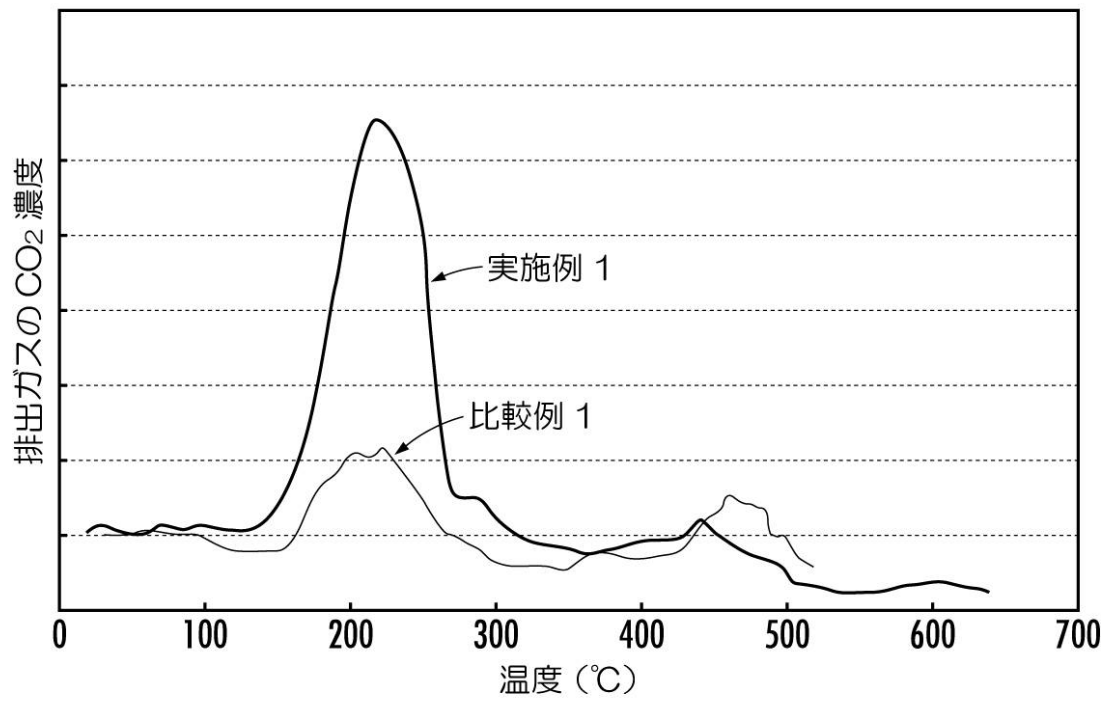
【 図 3 】

FIG.3



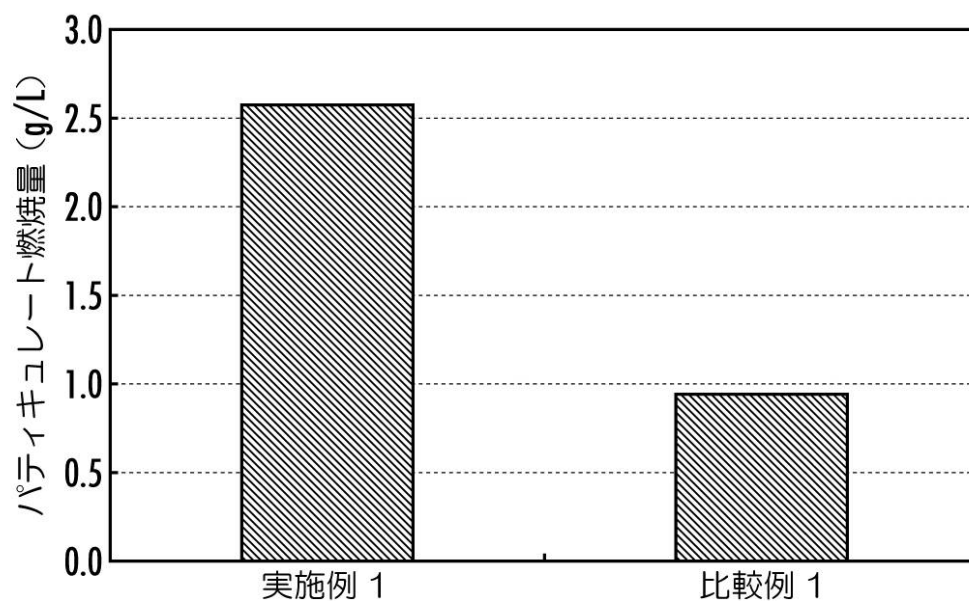
【図 4】

FIG.4



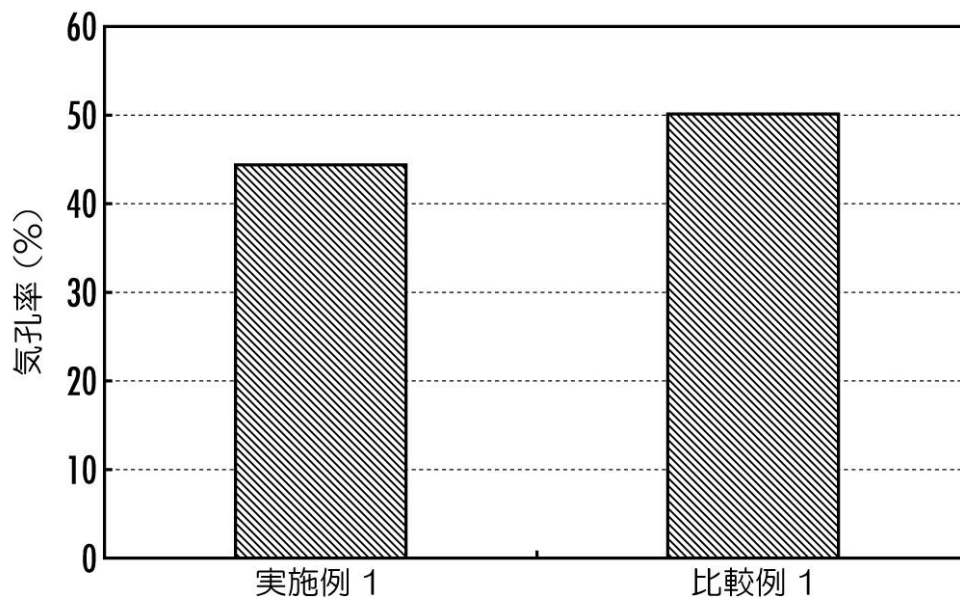
【図 5】

FIG.5



【図 7】

FIG.7



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/023</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/36</i>	<i>1 0 4 B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>39/14</i>	<i>B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/022</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>3 2 1 A</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>3 0 1 C</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>3 0 1 E</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 0 0 1 8 4 (J P , A)
 特開平 0 3 - 0 6 8 4 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 4 1 8 6 8 (J P , A)
 特表 2 0 0 9 - 5 1 5 6 8 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 2 3 7 0 1 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 0 6 6 3 3 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 0 1 J *2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4*
B 0 1 D *3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4*
5 3 / 8 6 , 5 3 / 9 4
F 0 1 N *3 / 0 0 - 3 / 3 8*