



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113825554 A

(43) 申请公布日 2021. 12. 21

(21) 申请号 202080031422.9

(22) 申请日 2020.03.16

(30) 优先权数据

2019-086487 2019.04.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.10.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/011407 2020.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/217774 JA 2020.10.29

(71) 申请人 株式会社电装

地址 日本爱知县

(72) 发明人 小池和彦 水谷圭祐 麻奥香菜

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

代理人 高迪

(51) Int.Cl.

B01D 39/14 (2006.01)

B01D 46/00 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/022 (2006.01)

F01N 3/035 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

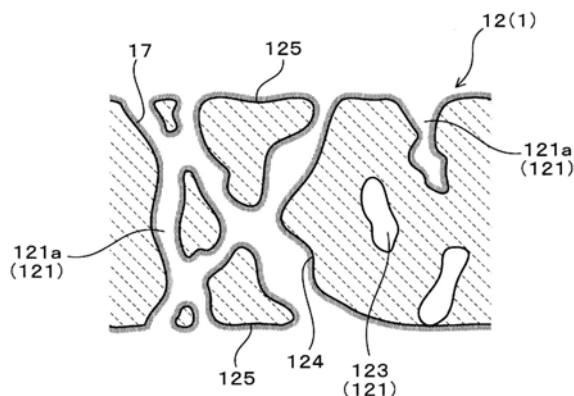
权利要求书1页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

废气净化过滤器

(57) 摘要

一种具备基材部、催化剂层(17)和孔眼封闭部的废气净化过滤器。基材部具有多孔质的间隔壁(12)。催化剂层(17)被间隔壁(12)的细孔壁(124)担持。担持着催化剂层(17)的间隔壁(12)包括细孔直径为50 μm以上的细孔(121) 10%以下。担持着催化剂层(17)的间隔壁(12)的细孔直径分布中的累计细孔容积为50%的细孔直径D50是10 μm以上。累计细孔容积为10%的细孔直径D10和上述细孔直径D50满足式I的关系： $(D50 - D10) / D50 \leq 0.9 \cdots \text{式I}$ 。



1. 一种废气净化过滤器(1),

具备:

蜂巢构造的基材部(10), 具有: 多孔质的间隔壁(12); 及多个小室(13), 被上述间隔壁区划, 形成废气的流路;

催化剂层(17), 被上述基材部的上述间隔壁中的细孔壁(124)担持; 以及

孔眼封闭部(16), 将上述小室中的上述废气的流入侧端面(14)或流出侧端面(15)交错地堵塞;

担持着上述催化剂层的上述间隔壁包含细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔10%以下;

担持着上述催化剂层的上述间隔壁的细孔直径分布中的累计细孔容积为50%的细孔直径 $D_{50}$ 是 $10\mu\text{m}$ 以上, 上述累计细孔容积为10%的细孔直径 $D_{10}$ 和上述细孔直径 $D_{50}$ 满足下述式I的关系:

$$(D_{50}-D_{10})/D_{50}\leq 0.9\cdots\text{式I}。$$

2. 如权利要求1所述的废气净化过滤器,

上述废气净化过滤器包含细孔直径为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的细孔5%~15%。

3. 如权利要求1或2所述的废气净化过滤器,

上述基材部的上述间隔壁中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔的含有量是3%~15%。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的废气净化过滤器,

上述基材部中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔容积 $V_1$ 和上述废气净化过滤器中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔容积 $V_2$ 满足下述式II的关系:

$$V_2/V_1\times 100\leq 70\%\cdots\text{式II}。$$

5. 如权利要求1~4中任一项所述的废气净化过滤器,

上述基材部中的细孔直径为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的细孔容积 $V_3$ 和上述废气净化过滤器中的细孔直径为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的细孔容积 $V_4$ 满足下述式III的关系:

$$V_4/V_3\times 100\geq 200\%\cdots\text{式III}。$$

## 废气净化过滤器

[0001] 关联申请的相互参照

[0002] 本申请基于2019年4月26日提出的日本专利申请第2019—086487号,在此援引其全部内容。

### 技术领域

[0003] 本公开涉及具有蜂巢构造的基材部、催化剂层和孔眼封闭部的废气净化过滤器。

### 背景技术

[0004] 在从柴油发动机、汽油发动机等内燃机、锅炉等热机排出的废气中含有被称作颗粒物(particulate)的颗粒状物质。以下将颗粒物适当称作“PM”。为了捕集废气中的PM而使用废气净化过滤器。

[0005] 废气净化过滤器通常具备:蜂巢构造的基材部,具有被多孔质的间隔壁区划而形成的多个小室(cell);以及孔眼封闭部,将小室的两端交错地封堵。在废气净化过滤器中,废气中包含的PM被捕集在间隔壁的细孔内,要求在提高PM的捕集率的同时减小压力损失。另外,以下将PM的捕集率适当称作“捕集率”,以下将压力损失适当称作“压损”。为了使压损下降,提高间隔壁的气孔率是有效的,但如果提高气孔率,则有捕集率下降的趋向。

[0006] 近年来,有对废气净化过滤器赋予针对HC、CO、NO<sub>x</sub>等的有害物质的净化性能的要求。例如,在专利文献1中,公开了如下技术:在将废气净化过滤器的孔径为10 $\mu$ m以下的细孔预先堵塞的状态下形成包含催化剂的涂层,由此偏向于孔径超过10 $\mu$ m的细孔而形成涂层。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特许第3855267号

### 发明内容

[0010] 在专利文献1的技术中,没有担持(使催化剂保持吸附状态)催化剂的细孔增加。结果是,存在针对有害气体成分的净化率变差的趋向。近年来,针对捕集率、压损、有害气体成分的净化率的要求进一步提高,被要求进一步的改良。

[0011] 本公开的目的是提供一种捕集率高、压损低、针对有害气体成分的净化性能优良的废气净化过滤器。

[0012] 本公开的一种方式是一种废气净化过滤器,具备:蜂巢构造的基材部,具有:多孔质的间隔壁;和多个小室,被上述间隔壁区划,形成废气的流路;催化剂层,被上述基材部的上述间隔壁中的细孔壁担持;以及孔眼封闭部,将上述小室中的上述废气的流入侧端面或流出侧端面交错地堵塞;担持着上述催化剂层的上述间隔壁包含细孔直径为50 $\mu$ m以上的细孔10%以下;担持着上述催化剂层的上述间隔壁的细孔直径分布中的累计细孔容积为50%的细孔直径D50是10 $\mu$ m以上,上述累计细孔容积为10%的细孔直径D10和上述细孔直径D50满足下述式I的关系。

[0013]  $(D50-D10)/D50 \leq 0.9 \cdots$  式I

[0014] 上述废气净化过滤器具有基材部、催化剂层和孔眼封闭部。催化剂层至少被间隔壁的细孔壁担持。并且,间隔壁在担持着催化剂层的状态下,具有上述规定的含有量以下的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔,进而,具有细孔直径 $D50$ 、 $D10$ 满足上述规定的关系的细孔直径分布。对于这样结构的废气净化过滤器而言,在充分担持着催化剂的状态下,压损低,捕集率高,针对有害气体的净化性能也优良。

[0015] 如以上这样,根据上述方式,能够提供捕集率高、压损低、针对有害气体成分的净化性能优良的废气净化过滤器。

[0016] 另外,权利要求书中记载的括号内的标号表示与在后述的实施方式中记载的具体的技术手段的对应关系,并不是限定本公开的技术的范围。

## 附图说明

[0017] 关于本公开的上述目的及其他目的、特征及优点,一边参照附图一边通过下述详细的记述会变得更明确。

[0018] 图1是实施方式1中的废气净化过滤器的立体图。

[0019] 图2是实施方式1中的废气净化过滤器的轴向上的部分剖视放大图。

[0020] 图3是实施方式1中的废气净化过滤器的间隔壁的放大剖视示意图。

[0021] 图4是实施方式1中的将细孔形状简略化地表示的废气净化过滤器的间隔壁的放大剖视示意图。

[0022] 图5是实施方式1中的将细孔形状简略化地表示的基材部的间隔壁的放大剖视示意图。

[0023] 图6是表示比较方式1中的将细孔形状简略化地表示的基材部及废气净化过滤器的间隔壁的放大剖视示意图。

[0024] 图7是表示比较方式2中的将细孔形状简略化地表示的废气净化过滤器的间隔壁的放大剖视示意图。

[0025] 图8中(a)是表示实验例1中的废气净化过滤器的径向上的测量样本的采取位置的图(具体而言是图8中(b)的VIIIa—VIIIa线向视剖视图)。图8中(b)是表示实验例1中的废气净化过滤器的轴向及径向上的测量样本的采取位置的图。

[0026] 图9是表示实验例1中的废气净化过滤器的细孔直径分布的一例的图。

[0027] 图10是表示实验例1中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔容积率与捕集率的关系的图。

[0028] 图11是表示实验例1中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔容积率与压损的关系的图。

[0029] 图12是表示实验例1中的细孔直径分布中的 $(D50-D10)/D50$ 与压损的关系的图。

## 具体实施方式

[0030] <实施方式1>

[0031] 参照图1~图6对有关废气净化过滤器的实施方式进行说明。如图1~图3中所例示,废气净化过滤器1具有基材部10、催化剂层17和孔眼封闭部16。基材部10由堇青石等的陶瓷形成,例如具有外皮11、间隔壁12和小室13。基材部10是除了催化剂层17及孔眼封闭部

16以外的部分,与形成催化剂层17及孔眼封闭部16之前的蜂巢构造的基材实质上相同。

[0032] 外皮11例如是圆筒状的筒状体。在本实施方式中,以下以该筒状的外皮11的轴向Y作为废气净化过滤器1的轴向Y进行说明。此外,图2中的箭头表示将废气净化过滤器1配置在排气管等的废气的通道时的废气的流动。

[0033] 如在图1及图2中例示,间隔壁12将外皮11的内侧区划为多个小室13。间隔壁12通常也被称作小室壁。间隔壁12例如被设置为格子状。废气净化过滤器1是多孔质体,如在图3中所例示,在间隔壁12上形成有多个细孔121。因而,废气净化过滤器1能够使废气中包含的PM堆积在间隔壁12的表面及细孔121内来进行捕集。细孔121也有被称作气孔的情况。PM是被称作颗粒状物质、颗粒物物质、颗粒物等的微小颗粒。

[0034] 如在图4及图5中所例示,在本说明书中的细孔121,存在担持有催化剂的状态的过滤器的细孔121a、和基材自身的细孔121b。将过滤器的细孔适当称作“过滤器细孔121a”,将基材自身的细孔适当称作“基材细孔121b”。基材细孔121b表示与没有担持催化剂的状态(例如催化剂担持前的状态)下的细孔实质上相同的意思。

[0035] 如在图1及图2中所例示,废气净化过滤器1具有多个小室13。小室13被间隔壁12包围而形成废气的流路。小室13的伸长方向通常与轴向Y一致。

[0036] 如在图1中所例示,与轴向Y正交方向的过滤器截面中的小室形状例如是四边形,但并不限于于此。小室形状也可以是三角形、四边形、六边形等的多边形或圆形状等。此外,小室形状也可以是两种以上的不同形状的组合。

[0037] 废气净化过滤器1例如是圆柱状等的柱状体,其尺寸能够适当变更。废气净化过滤器1在轴向Y的两端具有流入侧端面14、流出侧端面15。流入侧端面14是废气流入的一侧的端面,流出侧端面15是废气流出的一侧的端面。在没有被配置在排气管内等的废气的流通中的状态下,流入侧端面14及流出侧端面15是指相互相对的面。即,在某一方的端面是流入侧端面14的情况下,另一方为流出侧端面15。例如,也可以将流入侧端面14称作轴向的第1端面,将流出侧端面15称作轴向的第2端面。

[0038] 作为小室13,可以具有第1小室131和第2小室132。如在图2中所例示,第1小室131在流入侧端面14开口,在流出侧端面15中被孔眼封闭部16堵塞。第2小室132在流出侧端面15开口,在流入侧端面14中被孔眼封闭部16堵塞。

[0039] 孔眼封闭部16将小室13的流入侧端面14或流出侧端面15例如交错地堵塞。孔眼封闭部16例如可以由堇青石等的陶瓷形成,但也可以是其他的材质。在图2中,形成了插塞状的孔眼封闭部16,但孔眼封闭部16的形状只要能够将流入侧端面14或流出侧端面15封闭即可,没有被特别限定。另外,省略结构的图示,但例如也可以通过在流入侧端面14或流出侧端面15中使间隔壁12的一部分变形而形成孔眼封闭部16。在此情况下,由于由间隔壁12的一部分形成孔眼封闭部16,所以间隔壁12和孔眼封闭部16被一体地连续地形成。

[0040] 第1小室131和第2小室132以在与轴向Y正交的横向X以及轴向Y及横向X的双方正交的纵向Z上例如都相互相邻的方式交替地排列而形成。即,当从轴向Y观察废气净化过滤器1的流入侧端面14或流出侧端面15时,第1小室131和第2小室132例如被配置为棋盘图案状。

[0041] 间隔壁12如在图2中所例示,将相互相邻的第1小室131、第2小室132隔开。在间隔壁12内,如在图3中所例示,形成有多个细孔121。在细孔121中包括使相互相邻的第1小室

131与第2小室132之间连通的连通孔、和不使其连通的非连通孔。在图3中以二维方式简略地表示细孔121,但是认为细孔121中以三维交叉的细孔占大半。

[0042] 如在图3及图4中所例示,催化剂层17至少被间隔壁12的细孔壁124担持。细孔壁124是间隔壁12内的面向细孔121的部分。优选的是催化剂层17跨细孔壁124的整体而形成。但是,也可以是在小室13没有开口的细孔121的细孔壁124不形成催化剂层17。催化剂层17也可以形成在间隔壁12的流路壁125。流路壁125是间隔壁12的面向小室13的部分。另外,在图2中省略了催化剂层的图示,但在废气净化过滤器1中,催化剂层形成在间隔壁12的流路壁125、间隔壁12内的细孔壁124。

[0043] 催化剂层17包含由Pt、Rh、Pd等的贵金属构成的三元催化剂。催化剂层17也可以还包含氧化铝、助催化剂等。作为助催化剂,可以例示二氧化铈、氧化锆、二氧化铈—氧化锆固溶体等。催化剂层17的担持量例如是30~150g/L。

[0044] 从以较高的水平兼顾捕集率的提高以及压损的减小的观点来看,优选为,没有形成催化剂层17的状态的基材部10中的间隔壁12的平均细孔直径为15 $\mu\text{m}$ 以上且22 $\mu\text{m}$ 以下,较优选的是16 $\mu\text{m}$ 以上且20 $\mu\text{m}$ 以下,更加优选的是16 $\mu\text{m}$ 以上且18 $\mu\text{m}$ 以下。基材部10中的间隔壁12的平均细孔直径是基材细孔121b的平均细孔直径。

[0045] 从减小压损并且使过滤器强度提高的观点来看,优选为,没有形成催化剂层17的状态的基材部10中的间隔壁12的气孔率为60%以上且70%以下,较优选的是62%以上且68%以下,更加优选的是64%以上且67%以下。基材部10中的间隔壁12的气孔率是基材细孔121b的气孔率。

[0046] 从以较高的水平兼顾捕集率的提高及压损的减小的观点来看,优选为,形成有催化剂层17的状态的间隔壁12的平均细孔直径为10 $\mu\text{m}$ 以上且20 $\mu\text{m}$ 以下,较优选的是12 $\mu\text{m}$ 以上且18 $\mu\text{m}$ 以下,更加优选的是14 $\mu\text{m}$ 以上且17 $\mu\text{m}$ 以下。形成有催化剂层17的状态下的间隔壁12的平均细孔直径是过滤器细孔121a的平均细孔直径。

[0047] 从减小压损并且使过滤器强度提高的观点来看,优选为,形成有催化剂层17的状态的间隔壁12的气孔率例如为50%以上且60%以下,较优选的是52%以上且58%以下,更加优选的是54%以上且56%以下。形成有催化剂层17的状态下的气孔率是过滤器细孔121a的气孔率。平均细孔直径、气孔率基于水银压入法的原理来测量,详细的测量方法在实验例中表示。

[0048] 间隔壁12在形成有催化剂层17的状态下具有规定的细孔直径分布。即,在本实施方式中,过滤器细孔121a具有规定的细孔直径分布。具体而言,在通过水银压入法测量的细孔直径分布中,细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的细孔容积率是10%以下,累计细孔容积为50%的细孔直径D50是10 $\mu\text{m}$ 以上,累计细孔容积为10%的细孔直径D10(单位: $\mu\text{m}$ )和细孔直径D50(单位: $\mu\text{m}$ )满足式I的关系。

[0049]  $(D50 - D10) / D50 \leq 0.9 \cdots \text{式I}$

[0050] 对于这样的废气净化过滤器1而言,从高捕集率、低压损及高净化性能的观点来看,形成有催化剂层17的状态下的细孔直径分布良好。具体而言,如在图4中所例示,催化剂层17被细孔直径不同的各细孔121的细孔壁124担持,并且在细孔直径较大的细孔121较多地形成催化剂层17,细孔直径分布中的中等尺寸的细孔121存在有足够量。结果是,使PM容易穿过的程度的大的细孔直径的细孔121变少,进而,即使形成有害气体成分的净化所需要

的量的催化剂层17,也抑制了细孔直径小的细孔121的堵塞。即,对于废气净化过滤器1的间隔壁12而言,抑制了细孔121的堵塞,并且为较多存在小~中尺寸的细孔直径的细孔直径分布。因而,在针对有害成分的净化性能、捕集率维持为高的水平的状态下,压损的上升被抑制。结果,废气净化过滤器1捕集率高,压损低,针对有害气体成分的净化性能优良。

[0051] “细孔容积率”是细孔121的含有量,将细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的粗大的细孔的容积率适当称作“粗大细孔容积率”。粗大细孔容积率是指全部细孔容积中的粗大细孔容积的含有率。此外,累计细孔容积是指细孔直径的频率直方图中的细孔容积的累计频率。细孔容积率、累计细孔容积为50%的细孔直径 $D_{50}$ 、累计细孔容积为10%的细孔直径 $D_{10}$ 由基于关于多个测量样本的水银压入法的原理的测量值的平均值来表示,其测量方法在实验例中表示。

[0052] 在间隔壁12中的过滤器细孔121a的粗大细孔容积率超过10%的情况下,PM的捕集效率下降,捕集率下降。从进一步提高捕集率的观点,优选为,废气净化过滤器1的粗大细孔容积率为8%以下,更优选的是7%以下。

[0053] 在过滤器细孔121a的细孔直径 $D_{50}$ 小于 $10\mu\text{m}$ 的情况下或为 $(D_{50}-D_{10})/D_{50}>0.9$ 的情况下,细孔直径小的细孔增加,压损增大。从使压损进一步提高的观点来看,优选为,细孔直径 $D_{50}$ 为 $12\mu\text{m}$ 以上,更优选的是 $14\mu\text{m}$ 以上。从同样的观点来看,优选为满足 $(D_{50}-D_{10})/D_{50}\leq 0.7$ ,更优选的是满足 $(D_{50}-D_{10})/D_{50}\leq 0.6$ 。

[0054] 优选为,形成有催化剂层17的状态下的间隔壁12包含5%~15%的细孔直径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 的细孔。将细孔直径为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 的微细的细孔的细孔容积率适当称作“微细孔容积率”。即,优选为,过滤器细孔121a的微细孔容积率为5%~15%。在此情况下,即使在形成有催化剂层17的状态下,也在抑制压损的上升的同时,由于充分地存在PM的捕集效率高的微细的细孔而捕集率进一步提高。从进一步抑制压损并使捕集率进一步提高的观点来看,优选为,废气净化过滤器1的微细孔容积率为6%~14%,更优选的是7%~14%。另外,间隔壁12的微细的细孔的下限为 $0.1\mu\text{m}$ 。这是因为,催化剂层17具有小于 $0.1\mu\text{m}$ 的超微细的细孔,为了与该催化剂层17的细孔进行区别。

[0055] 优选为,催化剂层17主要形成在细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的粗大的基材细孔121b的细孔壁124。具体而言,优选的是,与细孔直径小于 $50\mu\text{m}$ 的细孔的细孔壁124相比,在细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的粗大的细孔的细孔壁124较多地担持着催化剂层17。在此情况下,高捕集率和低压损能够以更高的水平来兼顾。

[0056] 优选为,基材部10其间隔壁12中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔121的含有量为3%~15%。即,优选为,基材细孔121b的粗大细孔容积率为3%~15%。在此情况下,由于在粗大的细孔121内以更充分量形成催化剂层17,所以能够进一步抑制压损的上升,并且能够使有害气体成分的净化性能进一步提高,能够使捕集率进一步提高。从进一步提高该效果的观点来看,优选为,基材细孔121b的粗大细孔容积率为5%~10%,更优选为6%~8%。

[0057] 优选为,基材部10的间隔壁12中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔容积 $V_1$ 、和担持着催化剂层17的间隔壁12中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的细孔容积 $V_2$ 满足式II的关系。即,优选为,基材细孔121b的粗大细孔容积 $V_1$ 、和过滤器细孔121a的粗大细孔容积 $V_2$ 满足式II的关系。

[0058]  $V_2/V_1 \times 100 \leq 70\% \cdots \text{式II}$

[0059] 在满足式II的关系的情况下,在粗大细孔内以更充分量存在有催化剂层17。因而,在进一步抑制压损上升的同时,有害气体成分的净化性能进一步提高,捕集率进一步提高。从进一步提高该效果的观点来看,较优选的是 $V_2/V_1 \times 100 \leq 66\%$ ,更加优选的是 $V_2/V_1 \times 100 \leq 60\%$ 。有害气体成分是HC、CO、NO<sub>x</sub>等。

[0060] 优选为,基材部10的间隔壁12中的细孔直径为 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的细孔容积 $V_3$ 、担持着催化剂层17的间隔壁12中的细孔直径为 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 的细孔容积 $V_4$ 满足式III的关系。即,优选为,基材细孔121b的微细孔容积 $V_3$ 、和过滤器细孔121a的微细孔容积 $V_4$ 满足式III的关系。

[0061]  $V_4/V_3 \times 100 \geq 200\% \cdots$ 式III

[0062] 通过满足式III的关系,有害气体成分的净化性能进一步提高。从进一步提高该效果的观点来看,较优选的是 $V_4/V_3 \times 100 \geq 280\%$ ,更加优选的是 $V_4/V_3 \times 100 \geq 300\%$ 。从抑制压损的上升并使净化性能提高的观点来看,优选为 $V_4/V_3 \times 100 \leq 400\%$ 。

[0063] 过滤器细孔121a的细孔容积率、细孔直径分布的D50、D10通过对废气净化过滤器1的间隔壁12实施水银压入法来测量。另一方面,基材细孔121b的细孔容积率、细孔容积例如通过对基材部10的间隔壁12实施水银压入法来测量。基于水银压入法的测量方法的详细情况在实验例中说明。另外,基材细孔121b的细孔容积率、细孔容积也可以通过CT扫描来测量。CT扫描针对形成有催化剂层17的间隔壁12实施。在此情况下,在扫描图像中,由于在间隔壁12的陶瓷部与催化剂层17之间有浓淡的差,所以通过进行基于规定的阈值的二值化处理,能够将催化剂层17和陶瓷部分离。结果是,在形成有催化剂层17的状态下,能够对间隔壁12测量基材细孔121b的细孔容积率、细孔容积。另外,也可以通过CT扫描来测量过滤器细孔121a的细孔容积率、细孔容积。

[0064] 废气净化过滤器1例如如以下这样制造。首先,制作包含堇青石形成原料的坯土。坯土是通过将滑石、硅石、氢氧化铝等进行调整以成为堇青石组成,进而添加粘合剂、润滑剂、水并混合而制作的。也可以调配氧化铝、高岭土以成为堇青石组成。

[0065] 接着,将坯土成形、干燥、烧制。由此,形成蜂巢构造的基材部10。孔眼封闭部16在基材部10的烧制后形成或在烧制前形成。即,通过使用孔眼封闭部形成用的浆料,将烧制后的蜂巢构造的基材部10或烧制前的蜂巢构造的成形体的小室13的端面交替地封闭、烧制从而形成。

[0066] 催化剂层17针对孔眼封闭部16形成前的基材部10或孔眼封闭部16形成后的基材部10而形成。催化剂层17通过将包含贵金属、氧化铝、助催化剂等的催化剂浆涂敷到间隔壁12上而形成。通过进行吸引等,能够在间隔壁12的细孔壁124形成催化剂层17。通过实施使水含浸在涂敷前的基材中并将过剩的水用空气喷吹器等除去的水前处理,或使催化剂浆的粘度例如稍稍变硬,或在将催化剂浆涂敷后进行的空气喷吹器的强度调整为稍弱,由此能够将废气净化过滤器1中的粗大细孔容积率、细孔直径分布中的D50、(D50-D10)/D50调整为上述的范围。结果是,能够得到捕集率高、压损低、对于有害气体成分的净化性能优良的废气净化过滤器1。另外,过滤器细孔的微细的细孔容积率、 $V_2/V_1 \times 100$ 、 $V_4/V_3 \times 100$ 等也可以通过控制水前处理、催化剂浆的粘度、空气喷吹器的强度来调整。

[0067] 在以后的实施方式、实验例等中使用的标号中,与在已经出现的实施方式中使用的标号相同的,只要没有特别表示,就表示与已经出现的实施方式中同样的构成要素等。

[0068] <比较方式>



[0069] 接着,一边参照图6~图8一边对有关比较方式的废气净化过滤器进行说明。在本形态中,对具有与实施方式1不同的细孔直径分布的比较方式1及2的废气净化过滤器对进行说明。

[0070] (比较方式1)

[0071] 如在图6中所例示,比较方式1是不进行细孔控制的以往的废气净化过滤器7的例子。图6中的箭头的上段表示催化剂层形成前的蜂巢构造的基材部70,下段表示催化剂层形成后的废气净化过滤器。图6与实施方式1中的图4及图5同样,将间隔壁72的细孔71的形状简略化地表示。

[0072] 如在图6中所例示,基材部70的间隔壁72具有多个细孔直径不同的各种的细孔71。在图6中,将各细孔71大体分类为小尺寸的细孔711、中尺寸的细孔712、大尺寸的细孔713的3种进行表示。

[0073] 如果在基材部70的间隔壁72形成催化剂层77,则细孔直径小的小尺寸的细孔711等的细孔71的一部分由催化剂层77堵塞。考虑这是因为,小~大尺寸的细孔711、712、713不论细孔直径的大小如何,都同样涂敷催化剂而形成催化剂层77。结果是,如果涂敷有害气体成分的净化所需要的催化剂量,则将针对PM的捕集效率高的小尺寸的细孔711堵塞,发生废气净化过滤器7的捕集率大幅下降或压损大幅上升。

[0074] 此外,对于从汽油发动机排出的废气而言,通常与柴油发动机的废气相比PM的粒径较小。粒径较小的PM穿过上述的规定范围外的粗大的细孔。因而,发生捕集率的下降。

[0075] (比较方式2)

[0076] 比较方式2如在图7中所例示,是在大尺寸的细孔913形成有催化剂层97的废气净化过滤器9。在废气净化过滤器9的间隔壁92,形成有小尺寸~大尺寸的多个细孔911、912、913作为细孔91。

[0077] 本例的废气净化过滤器9在形成催化剂层97时,在形成催化剂层97的大尺寸的细孔以外的细孔911、912内预先填充可燃性物质。接着,在大尺寸的细孔913形成催化剂层,使可燃性物质烧掉,由此偏向大尺寸的细孔913而形成催化剂层97。

[0078] 如在图7中所例示,在比较方式2的废气净化过滤器9的间隔壁92中,存在不形成催化剂层的细孔911、912。如果废气在这些细孔911、912中流动,则PM被捕集,但由于没有催化剂层,所以穿过细孔911、912的废气的CO、HC、NO<sub>x</sub>等的有害气体成分没有被净化。因而,对于有害气体成分的净化性能下降。

[0079] <实验例1>

[0080] 在本例中,关于过滤器细孔121a的细孔直径分布不同的多个废气净化过滤器1,比较评价捕集率、压损。首先,基于实施方式1中记载的制造方法,制作细孔直径分布不同的废气净化过滤器1(具体而言,实施例1~实施例14、比较例1~比较例12)。

[0081] 调整各废气净化过滤器1,以使平均细孔直径成为10~20 $\mu$ m、气孔率成为50%~60%。催化剂层的担持量是50g/L。从废气净化过滤器1的间隔壁12采取测量样本,调查气孔率、平均细孔直径、细孔直径分布。其详细情况如以下所述。

[0082] (测量样本的采取)

[0083] 如图8中(a)、(b)所示,从废气净化过滤器1中的穿过直径的中心部的轴向Y上的中央部分1a、流入侧端面14侧的孔眼封闭部16的紧接着的内侧部分1b、流出侧端面15侧的孔

眼封闭部16的紧接着的内侧部分1c、废气净化过滤器1中的穿过半径的中心部的轴向Y上的中央部分1d、流入侧端面14侧的孔眼封闭部16的紧接着的内侧部分1e以及流出侧端面15侧的孔眼封闭部16的紧接着的内侧部分1f这6处采取。关于测量样本的尺寸,是轴向Y的长度为15mm、壁厚方向的厚度为15mm、与轴向在壁厚方向上正交的长度为20mm的大致长方体。关于这6处的样本,如以下,求出通过水银孔率计得到的各测量值,将其算术平均值作为测量结果。

[0084] (气孔率、平均细孔直径)

[0085] 通过使用了水银压入法的原理的水银孔率计来测量各废气净化过滤器1的间隔壁12中的气孔率及平均细孔直径。另外,在对基材部10进行测量的情况下,只要使用从催化剂涂敷前的基材部10的间隔壁12采取的样本即可。平均细孔直径也被称作平均气孔直径。作为水银孔率计,使用岛津制作所公司制的Auto Pore IV9500(日语:オートポアIV9500)。测量条件如下。

[0086] 首先,将如上述那样采取的测量样本容纳在水银孔率计的测量小室内,将测量小室内减压。然后,将水银导入到测量小室内并加压,根据加压时的压力和被导入到测量样本的细孔内的水银的体积,测量气孔直径和气孔容积。

[0087] 测量在压力0.5~20000psia的范围进行。另外,0.5psia相当于 $0.35 \times 10^{-3} \text{kg/mm}^2$ , 20000psia相当于 $14 \text{kg/mm}^2$ 。与该压力范围相当的气孔直径的范围是0.01~420 $\mu\text{m}$ 。作为根据压力计算气孔直径时的常数,使用接触角 $140^\circ$ 及表面张力480dyn/cm。平均细孔直径是气孔容积的累计值50%的气孔直径。气孔率根据以下的关系式计算。另外,堇青石的真比重是2.52。

[0088] 气孔率(%) = 总气孔容积 / (总气孔容积 + 1 / 堇青石的真比重)  $\times 100$

[0089] (细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的大细孔的细孔容积率、细孔直径分布中的D50、细孔直径分布中的(D50-D10)/D50)

[0090] 通过使用了水银压入法的原理的水银孔率计,调查各测量样本的细孔直径分布。测量在与上述的气孔率、平均细孔直径同样的条件下进行。在图10中表示细孔直径分布的一例。如图9所示,D50是累计细孔容积为50%的细孔直径,D10是累计细孔容积为10%的细孔直径。基于细孔直径分布,求出细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的细孔容积率、即粗大细孔的细孔容积率。进而,求出D50、D50-D10/D50的值。将实施例1~实施例8、比较例1~比较例10的结果表示在表1中,将实施例9~实施例14、比较例11及比较例12的结果表示在表2中。

[0091] 接着,如以下测量废气净化过滤器1的捕集率、压损。将实施例1~实施例8、比较例1~比较例10的结果表示在表1中,将实施例9~实施例14、比较例11及比较例12的结果表示在表2中。

[0092] (捕集率)

[0093] 将废气净化过滤器1安装在2.0L的汽油直喷发动机的排气管内,设成吸入空气量(Ga)为20g/s的状态(稳定)。并且,在废气净化过滤器1内流通包含PM的废气。此时,测量流入到废气净化过滤器1之前的废气中的PM浓度、从废气净化过滤器1流出的废气中的PM浓度,计算PM的捕集率。在图10中,表示废气净化过滤器1的细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的细孔容积率与捕集率的关系。

[0094] (压力损失)

[0095] 将废气净化过滤器1安装到2.0L的汽油直喷发动机的排气管内,设成吸入空气量(Ga)为100g/s的状态(稳定)。并且,在废气净化过滤器1内流通含有PM的废气。此时,测量废气净化过滤器1的前后的压力,计测其差作为压损。在图11中表示废气净化过滤器1的细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的细孔容积率与压损的关系。在图12中表示废气净化过滤器1的细孔直径分布中的(D50-D10)/D50与压损的关系。

[0096] [表1]

[0097] 表1

[0098]

实施例、 比较例No.	细孔径50 $\mu\text{m}$ 以上的 细孔容积率 (%)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	(D50-D10)/D50	捕集率 (%)	压力损失 (kPa)
比较例1	3	8	0.72	75	8.9
比较例2	5	8	0.75	73	8.7
比较例3	7	8	0.78	70	8.4
比较例4	10	8	0.85	65	7.8
比较例5	12	8	0.86	56	7.1
比较例6	15	8	0.89	43	5.9
实施例1	3	10	0.77	70	6.9
实施例2	5	10	0.81	68	6.8
实施例3	7	10	0.83	66	6.6
实施例4	10	10	0.87	61	6.1
比较例7	12	10	0.88	51	5.3
比较例8	15	10	0.90	35	4.5
实施例5	3	18	0.83	64	5.9
实施例6	5	18	0.85	63	5.8
实施例7	7	18	0.86	60	5.6
实施例8	10	18	0.88	55	5.2
比较例9	12	18	0.89	45	4.5
比较例10	15	18	0.90	30	3.7

[0099] [表2]

[0100] 表2

[0101]

实施例、 比较例No.	细孔径50 $\mu\text{m}$ 以上的 细孔容积率 (%)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	(D50-D10)/D50	压力损失 (kPa)
实施例9	10	10	0.50	5.3
实施例10	10	10	0.60	5.4
实施例11	10	10	0.70	5.5
实施例12	10	10	0.75	5.5
实施例13	10	10	0.86	5.8
实施例14	10	10	0.90	6.1
比较例11	10	10	0.92	7.1
比较例12	10	10	0.95	8.8

[0102] 根据表1、图10可知,如果细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的大细孔的容积率超过10%,则捕集率急剧地下降。通过使大细孔的容积率为10%以下,能够将捕集率维持得较高。

[0103] 此外,根据表1、图11可知,即使在细孔直径分布不同的情况下,压损的变化趋势也以大细孔的容积率10%为边界而变化。即,在10%以下,压损的变化较小,如果超过10%,则压损急剧地下降。进而,如果D50比10 $\mu\text{m}$ 小,则压损急剧地变高。

[0104] 根据表2、图12可知,如果(D50-D10)/D50超过0.9,则压损急剧地上升。通过使(D50-D10)/D50为0.9以下,从而压损的上升被抑制,能够将压损维持得较低。

[0105] 这样,根据图10~图12的结果,从兼顾高捕集率和低压损的观点来看,细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的细孔的容积率为10%以下,(D50-D10)/D50为0.9以下。在此情况下,在如上述充分地形成了催化剂层的状态下,能够兼顾高捕集率和低压损,所以能够对于有害气体显示优良的净化性能,并且能够充分地捕集PM,充分地降低压损。

[0106] 从兼顾高捕集率和低压损的观点来看,捕集率优选为55%以上,压损优选为7kPa以下。大细孔的容积率为10%以下、细孔直径分布中的(D50-D10)/D50为0.9以下的废气净化过滤器1在压损被抑制到7kPa以下的同时,捕集率变高到55%以上。

[0107] 此外,优选的是间隔壁12包含5%~15%的细孔直径为0.1~5 $\mu\text{m}$ 的微细孔。即,细孔直径为0.1~5 $\mu\text{m}$ 的细孔容积率优选为5%~15%。在此情况下,能够以更高的水平兼顾低压损和高捕集率。其理由如下。例如,在细孔直径为5 $\mu\text{m}$ 以下的细孔容积率为10%的情况下,由于D10为5 $\mu\text{m}$ ,所以在将D50设为10 $\mu\text{m}$ 的情况下,(D50-D10)/D50为0.5,如上述那样压损变低。由于细孔直径为0.1~5 $\mu\text{m}$ 的细孔容积率为5%~15%是(D50-D10)/D50较小的值的区域,所以根据图12可知,能够将压损抑制得较低。另外,细孔直径为0.1~5 $\mu\text{m}$ 的细孔容积率与上述的细孔直径为50 $\mu\text{m}$ 以上的细孔容积比例同样,可以根据使用水银孔率计所测量的细孔直径分布来计算。

[0108] <实验例2>

[0109] 在本例中,从捕集率、压损、对于有害气体成分的净化性能的观点来看,对基材部10的细孔直径分布与废气净化过滤器1的细孔直径分布的关系的优选的形态进行研究。基材部10的细孔直径分布可以通过测量催化剂层形成前、即催化剂涂敷前的基材部10的细孔直径分布而知道。废气净化过滤器1的细孔直径分布通过测量催化剂层形成后即催化剂涂层后的过滤器的细孔直径分布而知道。细孔直径分布与实验例1同样地测量。基于该细孔直

径分布,计算基材部10的间隔壁12的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的粗大细孔的容积率、基材部10的间隔壁12中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的粗大细孔的容积 $V_1$ 及细孔直径为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的微细孔的容积 $V_3$ 、废气净化过滤器1的间隔壁12中的细孔直径为 $50\mu\text{m}$ 以上的粗大细孔的容积 $V_2$ 及细孔直径为 $0.1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的微细孔的容积 $V_4$ 。将这些值和捕集率、压损、耐久试验后的THC的浓度为50%时的温度T50的关系表示在表3及表4中。THC是炭化氢气体的总称,耐久试验后的THC的浓度为50%时的温度T50如以下测量。

[0110] (THC T50)

[0111] 从催化剂涂敷后的废气净化过滤器1切割出 $\Phi 30\text{mm}$ 、 $L50\text{mm}$ 的测试片,在大气环境中施以 $950^\circ\text{C}$ 、100小时的热耐久试验。通过模型质谱仪(Model gas bench)测量将热耐久试验后的测试片以升温速度 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温时的T50。调整模型质谱仪的气体组成,以使 $\text{C}_3\text{H}_6$ 为2700ppmc,NO为2700ppm,CO为0.18%, $\text{CO}_2$ 为14.8%, $\text{O}_2$ 为0.5%, $\text{H}_2\text{O}$ 为0.49ml/分,SV为41000/h。SV是指空间速度。

[0112] [表3]

[0113] 表3

[0114]

基材部的大细孔 容积率 (%)	$V_2/V_1 \times 100$ (%)	捕集率 (%)	压力损失 (kPa)
2	70	70	7.0
3	70	65	6.1
7	74	57	5.6
7	70	62	5.9
7	51	67	6.0
15	66	60	5.7
18	55	56	5.6

[0115] [表4]

[0116] 表4

[0117]

基材部的大细孔 容积率 (%)	$V_2/V_1 \times 100$ (%)	$V_4/V_3 \times 100$ (%)	THC T50( $^\circ\text{C}$ ) 950 $^\circ\text{C} \times 100$ 小时耐久试验后
7	70	130	283
7	70	200	273
7	70	320	268

[0118] 根据表3可知,通过使基材自身的间隔壁12的大细孔的容积率为3%~15%,使 $V_2/V_1 \times 100$ 为70%以下,能够进一步提高捕集率,进一步降低压损。

[0119] 根据表4可知,在 $V_4/V_3 \times 100$ 小于200%的情况下,THC的净化性能急剧地变差。从净化性能进一步提高的观点来看, $V_4/V_3 \times 100$ 优选为200%以上。

[0120] 本公开并不限于上述各实施方式,而是能够在不脱离其主旨的范围内应用于各种实施方式。废气净化过滤器1虽然对于从汽油发动机排出的废气的净化更适合,但也能够用于从柴油发动机排出的废气的净化。

[0121] 将本公开依据实施方式进行了记述,但应理解的是本公开并不限于该实施方式

及构造。本公开也包含各种的变形例或等同范围内的变形。除此以外, 各种的组合或形态、进而在它们中仅包含一要素、包含其以上或其以下的其他的组合或形态也在本公开的范畴或思想范围内。

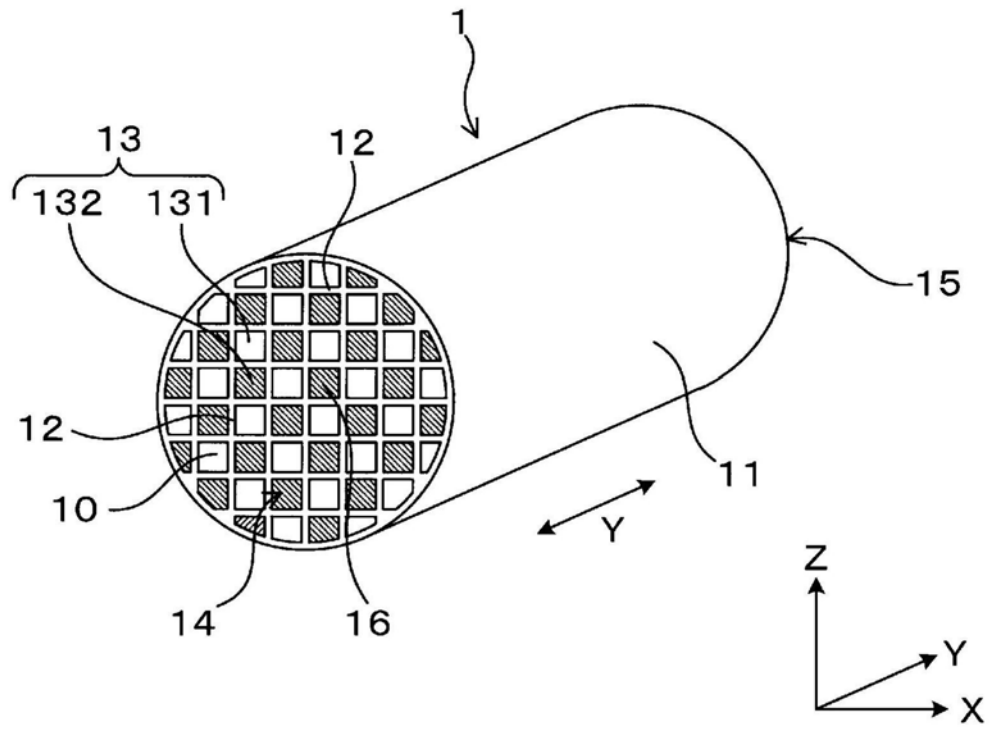


图1

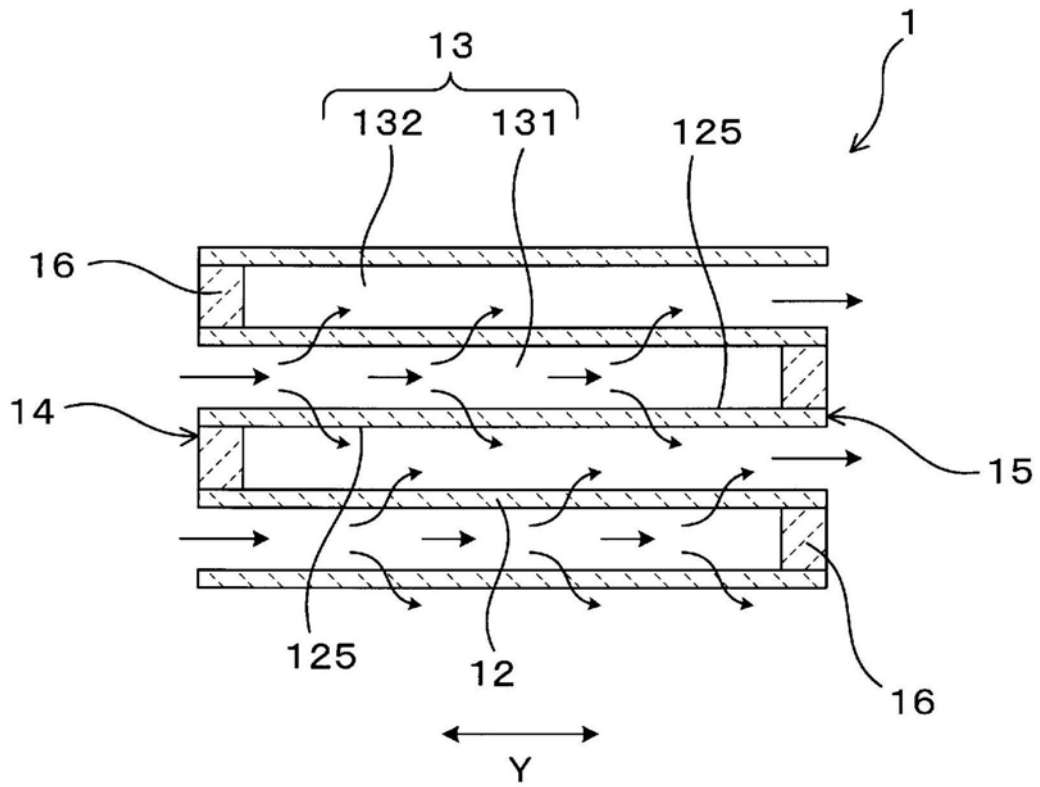


图2



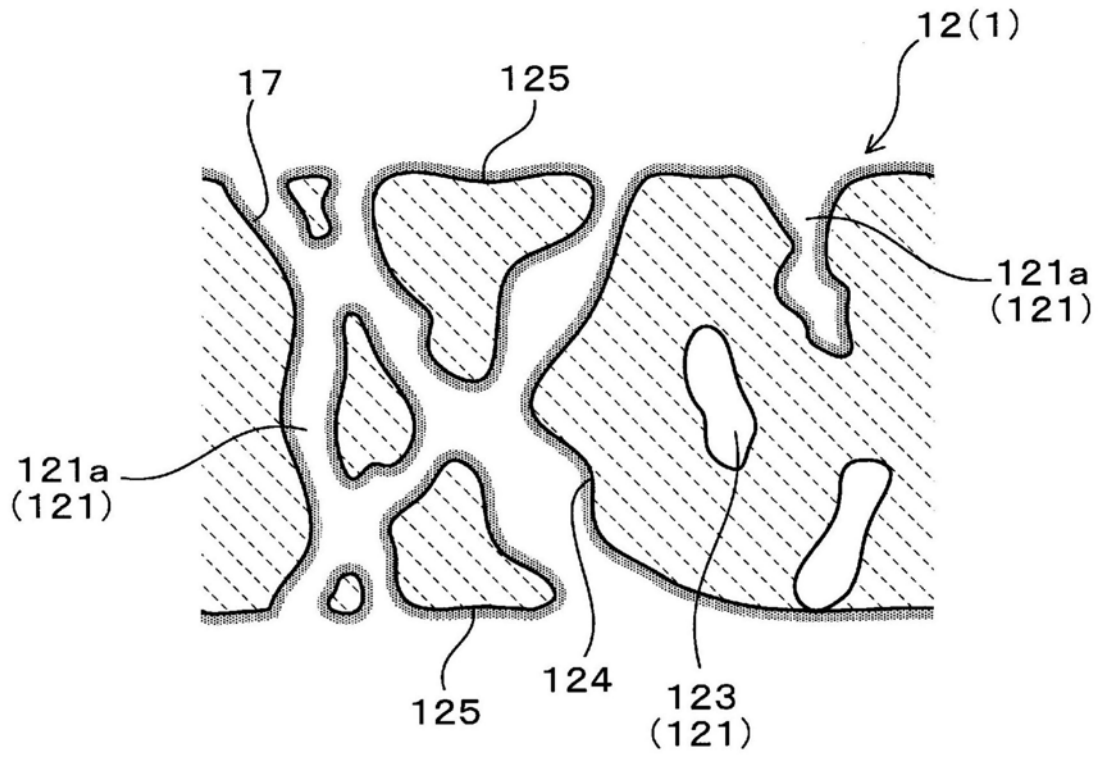


图3

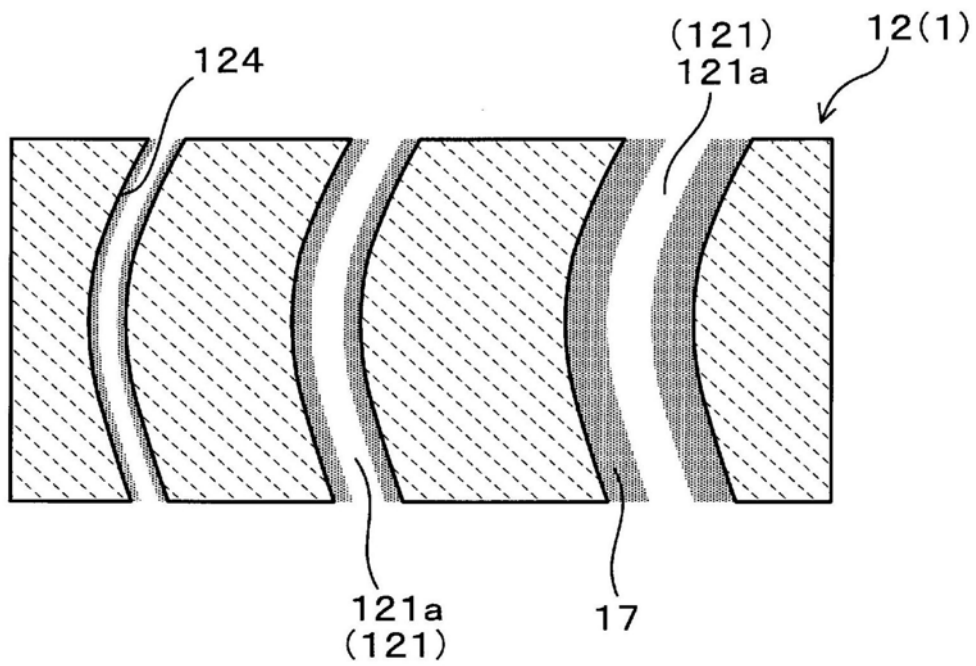


图4



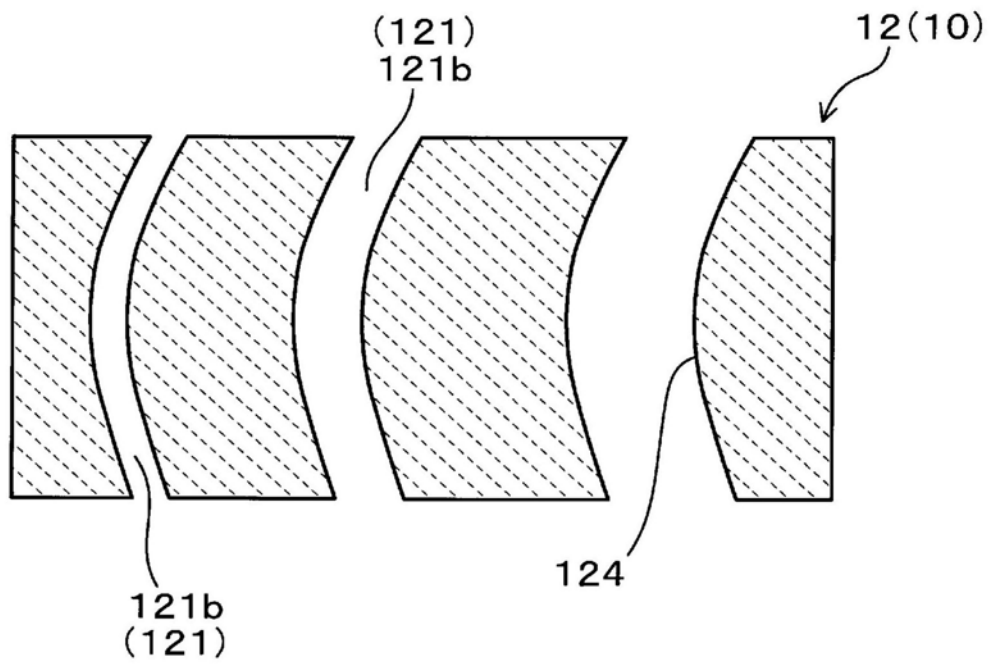


图5

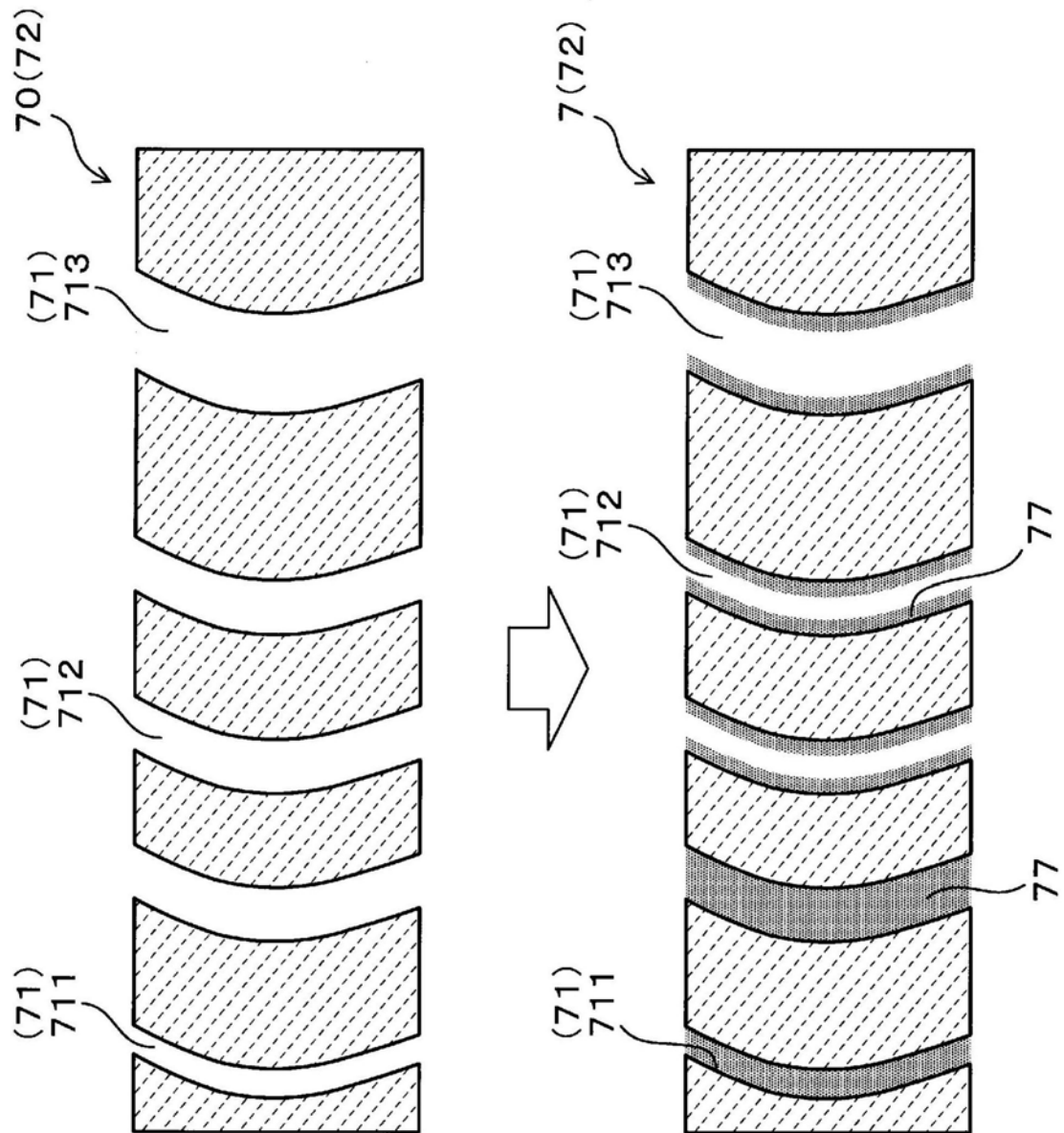


图6

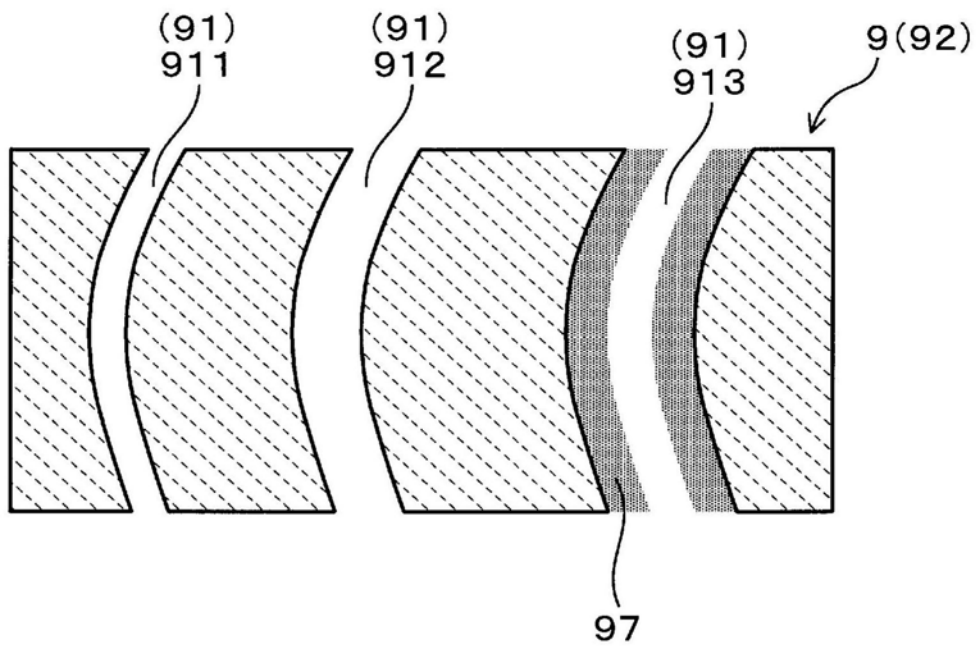
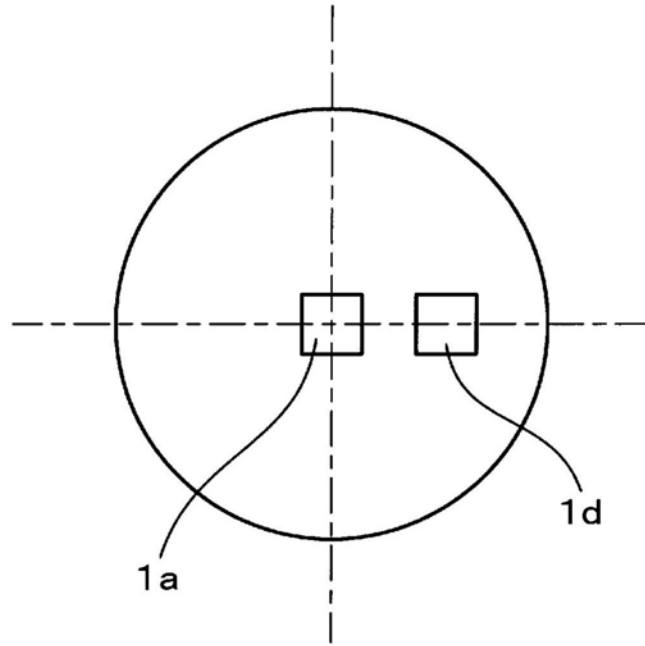


图7

(a)



(b)

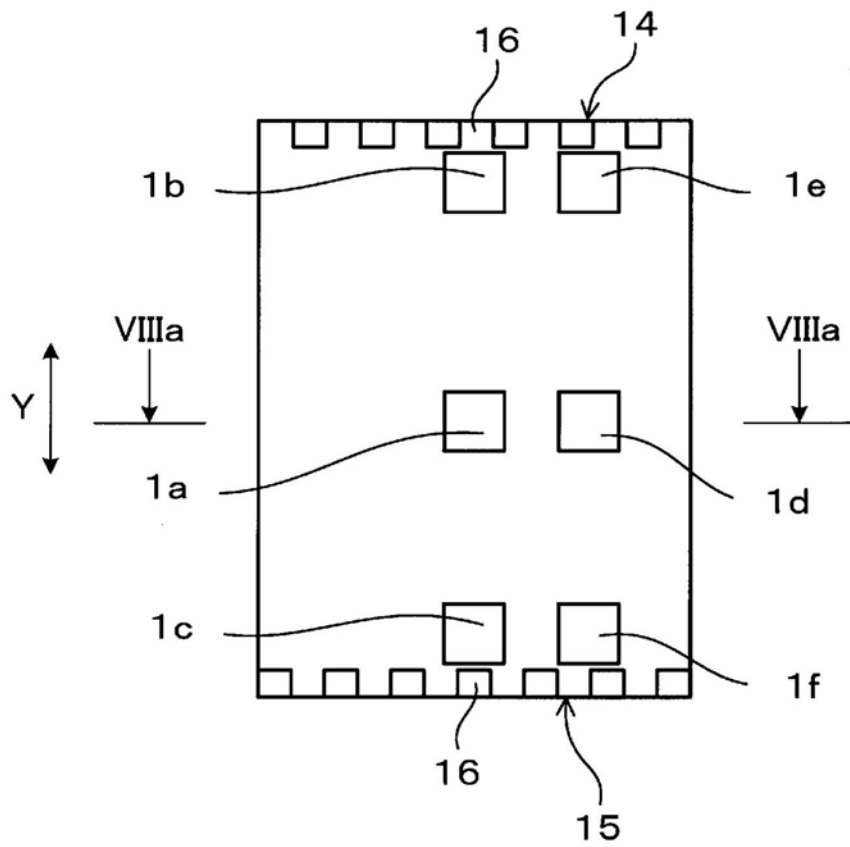


图8

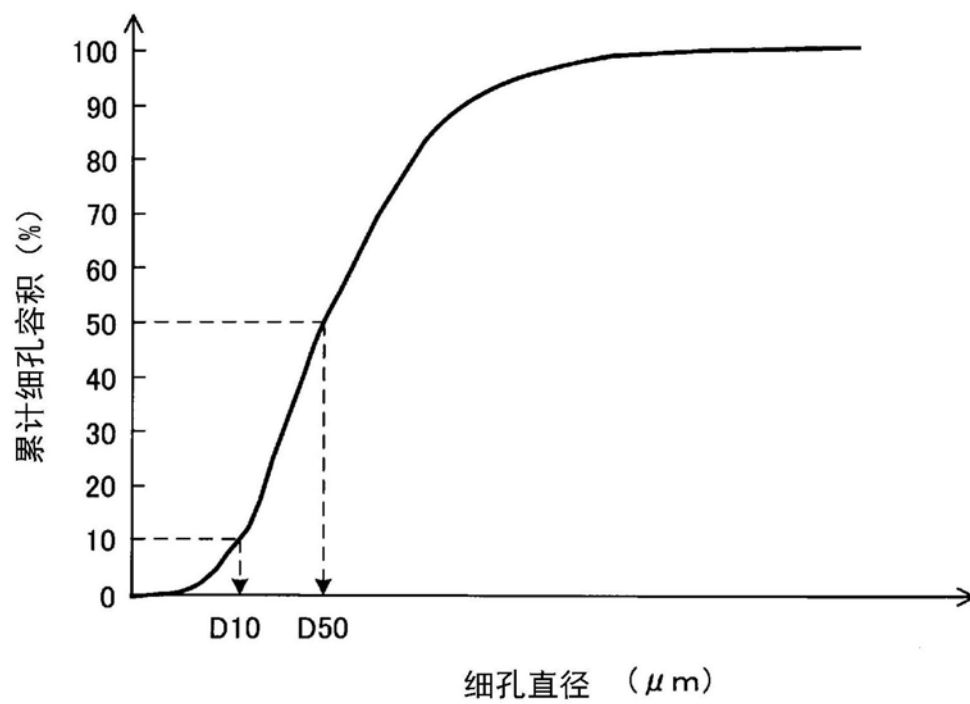


图9

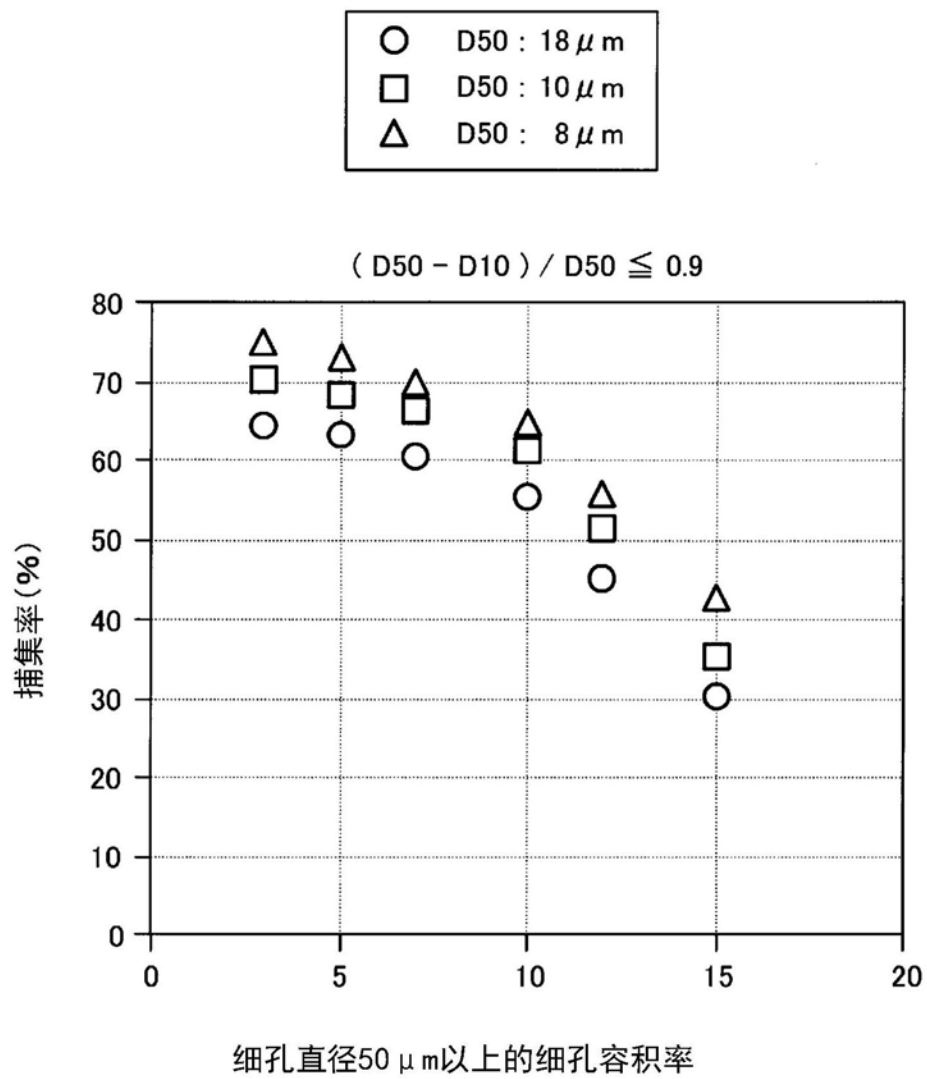


图10

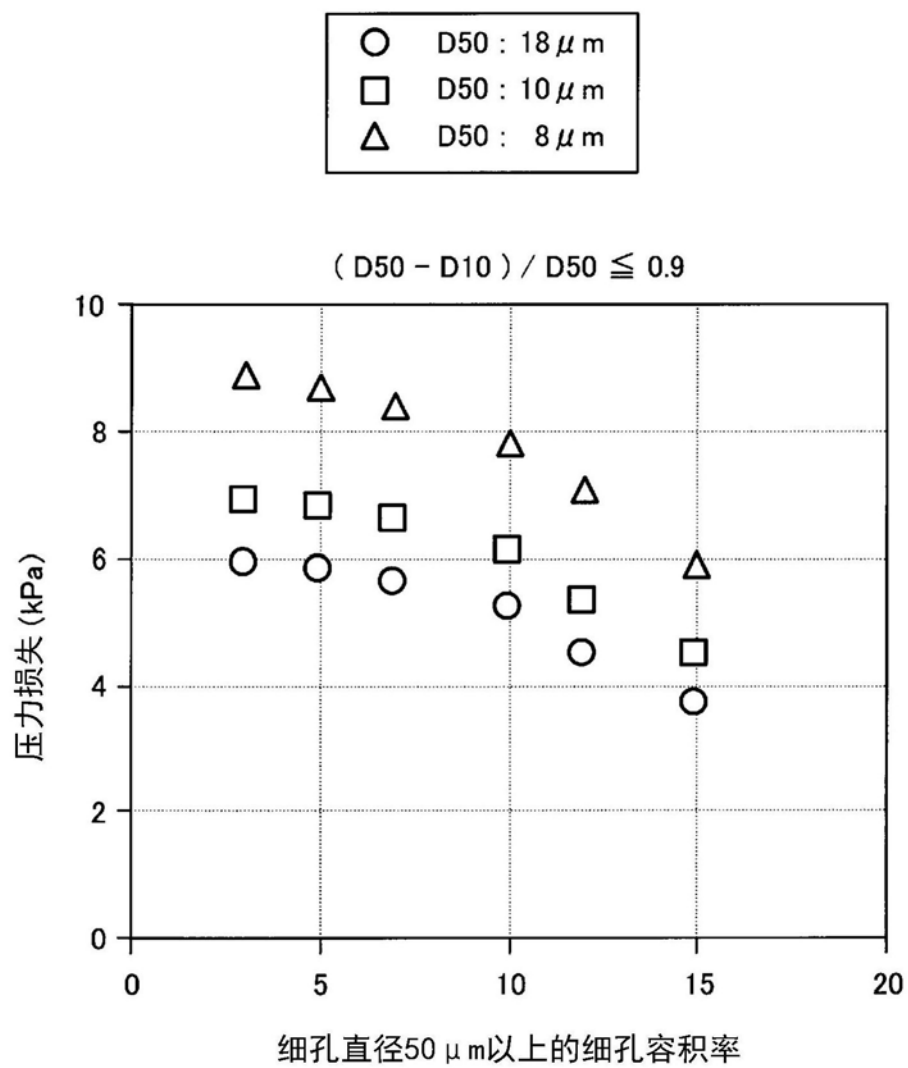


图11

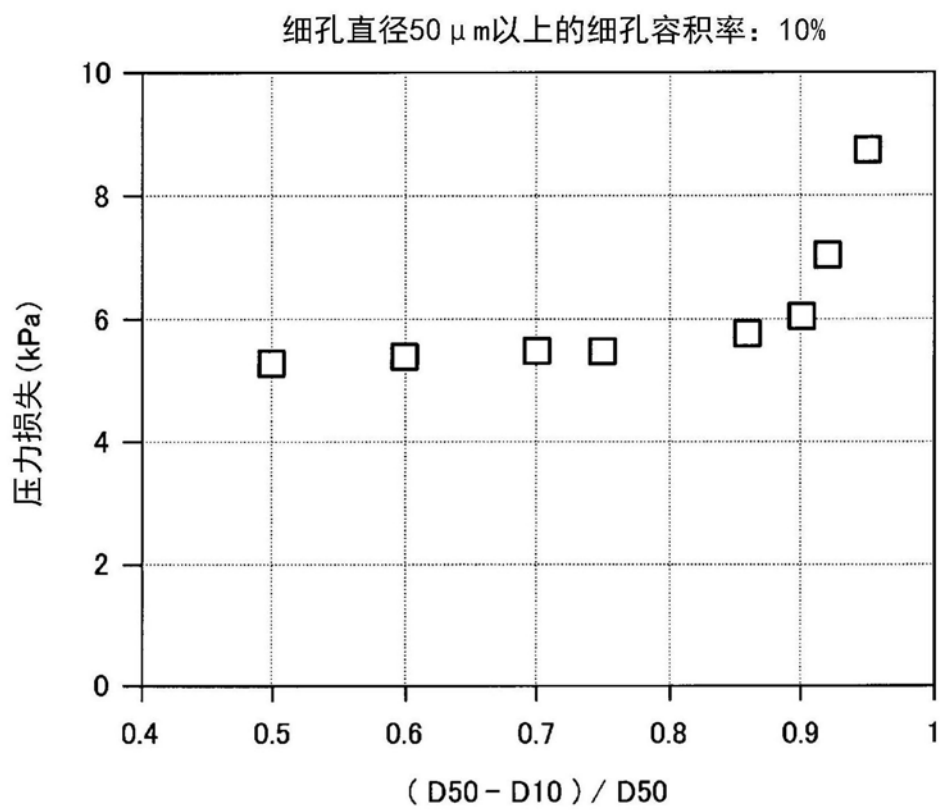


图12