

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-281118

(P2006-281118A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006. 10. 19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 H	3 G O 9 1
B O 1 J 32/00 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 K	4 D O 4 8
F O 1 N 3/28 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 2 1 A	4 G 1 6 9
B O 1 D 53/86 (2006.01)	B O 1 J 32/00 Z A B	
	F O 1 N 3/28 L	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-105802 (P2005-105802)	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成17年4月1日(2005. 4. 1)	(74) 代理人	100107892 弁理士 内藤 俊太
		(74) 代理人	100105441 弁理士 田中 久喬
		(72) 発明者	岡崎 裕一 東京都千代田区大手町2-6-3 新日本 製鐵株式会社内
		(72) 発明者	加古 卓三 東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内
		Fターム(参考)	3G091 AA17 AB01 BA01 GA06 GA16 GB01X
			最終頁に続く

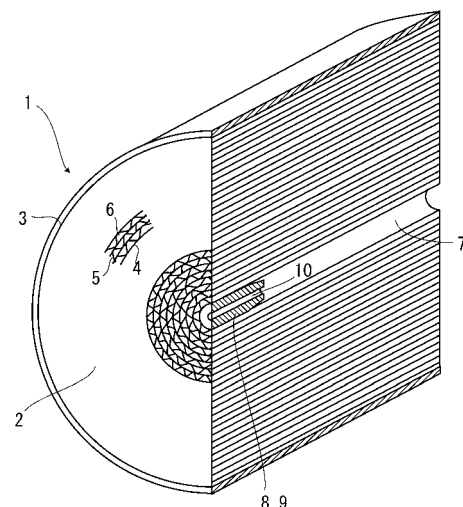
(54) 【発明の名称】 メタル触媒担体

(57) 【要約】

【課題】 セル密度が200セル/in²を超える高セル密度のメタルハニカム体場合においても、ハニカム体の排ガス出口全体に渡って浄化性能に差異が発生しないメタル触媒担体を提供する。

【解決手段】 金属製平箔4と波箔5とを巻き回して形成してなるメタルハニカム体2を用いたメタル触媒担体1において、メタルハニカム体2はその軸中心部にメタルハニカム体貫通する中心孔7を有し、中心孔7にガスの流通を阻害する挿入物8を配置する。中心孔7を通過する排気ガスをきわめてわずかな量とすることができ、ハニカム体の軸中心部付近を通過した排気ガスの浄化性能をそれ以外の部分を通過した排気ガスの浄化性能と同程度とすることが可能になる。また、酸素センサーによる排気ガス酸素濃度の検知を正常かつ安定的に行うことができ、触媒反応制御を安定化させることができる。

【選択図】 図1



- 1 メタル触媒担体
- 2 メタルハニカム体
- 3 外筒
- 4 平箔
- 5 波箔
- 6 セル
- 7 中心孔
- 8 挿入物
- 9 金属製ブラグ
- 10 貫通孔

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属製平箔と波箔とを巻き回して形成してなるメタルハニカム体を用いたメタル触媒担体において、該メタルハニカム体はその軸中心部にメタルハニカム体を貫通する中心孔を有し、かつ該中心孔にガスの流通を阻害する挿入物を配置してなることを特徴とするメタル触媒担体。

【請求項 2】

前記挿入物は金属製プラグであることを特徴とする請求項 1 に記載のメタル触媒担体。

【請求項 3】

前記金属製プラグは貫通孔を有してなることを特徴とする請求項 2 に記載のメタル触媒担体。 10

【請求項 4】

前記メタルハニカム体のセル密度が $200 / \text{in}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のメタル触媒担体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関の排気ガス浄化等の目的で用いられるメタル触媒担体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

内燃機関の排気ガスを浄化する目的で、排気ガス経路に触媒を担持した触媒コンバータが配置される。また、メタノール等の炭化水素化合物を水蒸気改質して水素リッチなガスを生成するメタノール改質装置や CO を CO_2 に改質して除去する CO 除去装置、あるいは H_2 を燃焼させ H_2O にして除去する H_2 燃焼装置においても、同様に触媒を担持した担体が用いられる。これら触媒担体は、ガスが通過する多数のセルを有し、各セルの壁面には触媒がコーティングされ、通過するガスと触媒とが広い接触面積で接触することが可能になっている。

【0003】

これらの目的で用いられる触媒担体としては、セラミックス触媒担体とメタル触媒担体とがある。メタル触媒担体は、図 3 に示すように、耐熱合金を用いた厚み数十 μm の平箔 4 と波箔 5 とを交互に積層して巻き回すことにより円筒形のメタルハニカム体 2 とし、このメタルハニカム体 2 を円筒形の金属製の外筒 3 に装入してメタル担体とする。このメタル担体のガス通路となるハニカム体のセル 6 の金属箔の表面に、ウォッシュコート層と呼ばれる例えばポーラスな γ -アルミナ層をコーティングする。次に、このウォッシュコート層に貴金属等から成る触媒をしみ込ませる方法、またはあらかじめ触媒を含んだウォッシュコート層をメタル担体にコーティングする方法によって触媒担持層を形成し、触媒を担持したメタル触媒担体 1 とする。 30

【0004】

触媒担体をガスが通過する際の触媒反応は、触媒担持層とガスとの界面で進行するため、触媒担体においてガスと接触する触媒担持層の表面積が大きいほど反応が推進する。触媒担体のガスが通過する通路に垂直な断面において、ハニカム体の単位断面あたりのセル個数をセル密度といい、セル / in^2 で表示する。セル密度が高いほど、触媒担体単位断面あたりに触媒とガスが接触する表面積が増大するため、浄化率の向上が見込まれる。例えば自動車の排気ガス浄化用触媒担体においては、従来 $200 \sim 600$ セル / in^2 、特に 400 セル / in^2 前後のセル密度のメタル担体を用いられていた。 40

【0005】

近年、触媒担体をより小型化し、軽量化すると共に、触媒反応効率のより一層の向上が求められている。特許文献 1 に記載の発明では、セル密度が 600 セル / in^2 を超え、さらには 800 セル / in^2 以上あるいは 1000 セル / in^2 以上の高セル密度のメタル 50

触媒担体を採用し、さらに触媒担持層 5 の厚さを従来に比較して薄くすることにより、従来に比較して小型化・軽量化したメタル触媒担体においても従来と同様の触媒反応効率を維持し、あるいは従来と同様の大きさのメタル担体において触媒反応効率の増大を可能にしたメタル触媒担体が開示されている。

【0006】

内燃機関の排気ガスの浄化を触媒担体を用いて行うに際し、触媒反応制御を行うことがある。排気ガス経路のうち、触媒担体を通じた直後に酸素センサーを配置し、触媒反応後の排気ガス中の酸素濃度を測定し、その測定値から触媒反応の度合い（触媒効率）を検知し、そのデータをエンジン制御系にフィードバックして、燃料噴射バルブタイミング等の電子制御をすることにより、触媒効率を高位安定させるための工夫がなされている。ここで得るべき酸素濃度測定値は、上記目的を効率良く達成するため、触媒通過後の排ガス酸素濃度の代表値（平均値）であることが重要である。

10

【0007】

【特許文献 1】特開 2002 - 119869 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

金属製平箔と波箔とを巻き回してメタルハニカム体を形成し、該メタルハニカム体のガスが通過するセル表面に触媒担持層を形成したメタル触媒担体において、セル密度が約 200 セル / in^2 を超える高セル密度のメタルハニカム体を使用した場合、ハニカム体出口の半径方向位置によって触媒浄化性能に差異が現れることが判明した。即ち、ハニカム体の軸中心部付近を通過した排気ガスの浄化程度は、ハニカム体のそれ以外の部分を通過した排気ガスの浄化程度に比較して、ややが低下していることが明らかになった。

20

【0009】

また、メタル触媒担体を用いた内燃機関の排気ガス浄化システムにおいて、触媒反応制御を行うに当たり、排気ガス経路における触媒担体の直後に配置した酸素濃度センサーの測定が不安定になり、触媒反応制御が安定的に行えないことがある。

【0010】

本発明は、セル密度が 200 セル / in^2 を超える高セル密度のメタルハニカム体の場合においても、ハニカム体の排ガス出口全体に渡って浄化性能に差異が発生しないメタル触媒担体を提供することを目的とする。また、触媒反応制御において、排気ガス酸素濃度の測定を安定化し、安定した触媒反応制御を可能にすることを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

金属製平箔 4 と波箔 5 とを巻き回してメタルハニカム体 2 を形成するに際しては、図 2 に示すように、金属製の巻き軸 21 を軸にして平箔 4 と波箔 5 とを巻き込んでハニカム体を形成する。所定の直径を有するメタルハニカム体 2 の形成が完了したら、巻き軸 21 をハニカム体から取り外す。この結果、ハニカム体の軸中心部には、巻き軸 21 の直径にほぼ等しい内径を有し、メタルハニカム体 2 を貫通する中心孔 7 が形成されることとなる（図 3）。巻き軸 21 の直径は、金属製平箔 4 と波箔 5 とを巻き回してメタルハニカム体 2 を形成する際に必要な剛性を保持するため、3 ~ 5 mm 前後の直径を必要とする。従って、たとえば巻き軸直径 5 mm の場合、中心孔 7 の内径は 5 mm 前後となり、この場合中心孔 7 の断面積は 20 mm^2 前後となる。

40

【0012】

たとえばセル密度が 900 セル / in^2 を超える高セル密度のメタルハニカム体の場合、個々のセル 6 の断面積は 0.7 mm^2 未満となる。即ち、中心孔 7 の断面積はセル 6 の断面積に比較してはるかに大きな断面積となる。このため、メタルハニカム体 2 を通過する排気ガスは中心孔以外のセル 6 よりも中心孔 7 に優先して流れるようになり、中心孔 7 の内壁にも触媒担持はなされているものの、高浄化性能を企図した高密度セルハニカム触媒でありながら、中心孔付近ではその触媒浄化性能が十分に発揮されないこととなる。

50

【 0 0 1 3 】

従来のメタルハニカム体を用いて高密度セルを形成した場合に、ハニカム体の半径方向位置によって触媒浄化性能に差異が生じていたのは、この中心孔 7 が原因であることが判明した。

【 0 0 1 4 】

触媒反応制御のために配置される酸素センサーは、触媒担体直後の位置であって、排気ガス経路の半径方向中心付近の排気ガス酸素濃度を測定するように通常配置される。触媒担体直後の半径方向中心付近は、まさにメタルハニカム体の中心孔を通過した排気ガスが流れる位置である。高密度セルメタルハニカム体の所謂大きな中心孔から流出する排気ガス流においては、それまでの経路途中での触媒反応が希薄だったことにより排気ガス中の酸素濃度が高めになるとともに、通過ガス量が多いため酸素濃度絶対値の脈動幅も大きくなる。即ち、この種のメタル触媒担体を用いた内燃機関の排気ガス浄化システムにおいて、触媒反応制御を行うに当たり、排気ガス経路における触媒担体の直後に配置した酸素濃度センサーによる酸素濃度測定値が高めかつ不安定になる。以上がこれまで高密度セル触媒において触媒反応制御が安定的に行えないことがあった理由であることが判明した。

【 0 0 1 5 】

さらに、この制御不安定により、燃費低下、エンジン出力低下などの不具合をももたらす結果となっていた。

【 0 0 1 6 】

本発明は上記知見に基づいてなされたものであり、その要旨とするところは以下の通りである。

(1) 金属製平箔 4 と波箔 5 とを巻き回して形成してなるメタルハニカム体 2 を用いたメタル触媒担体 1 において、メタルハニカム体 2 はその軸中心部にメタルハニカム体 2 を貫通する中心孔 7 を有し、中心孔 7 にガスの流通を阻害する挿入物 8 を配置してなることを特徴とするメタル触媒担体。

(2) 挿入物 8 は金属製プラグ 9 であることを特徴とする上記 (1) に記載のメタル触媒担体。

(3) 金属製プラグ 9 は貫通孔 10 を有してなることを特徴とする上記 (2) に記載のメタル触媒担体。

(4) メタルハニカム体 2 のセル密度が $200 / \text{in}^2$ 以上であることを特徴とする上記 (1) 乃至 (3) のいずれかに記載のメタル触媒担体。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明は、金属製平箔と波箔とを巻き回して形成してなるメタルハニカム体を用いたメタル触媒担体において、該メタルハニカム体はその軸中心部にメタルハニカム体を貫通する中心孔を有し、該中心孔にガスの流通を阻害する挿入物を配置しているので、ハニカム体を通過する排気ガスは中心孔を全く通過しないかあるいは中心孔を通過する排気ガスをきわめてわずかな量とすることができ、ハニカム体の軸中心部付近を通過した排気ガスの浄化性能をそれ以外の部分を通過した排気ガスの浄化性能と同程度とすることが可能になる。また、触媒反応制御のために触媒担体直後の位置に配置される酸素センサーによる排気ガス酸素濃度の検知を正常かつ安定的に行うことができ、触媒反応制御を安定化させることができる。

【 0 0 1 8 】

本発明は、セル密度が $200 \text{セル} / \text{in}^2$ を超える高セル密度のメタルハニカム体に適用した場合に、特に優れた効果を発揮することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

メタルハニカム体 2 は、図 2 に示すように、主に耐熱性のステンレス鋼製の平箔 4 と、該平箔に波付け加工を施した波箔 5 とを用い、金属製の巻き軸 21 を軸にして平箔と波箔とを巻き込むことによって積層する。巻き軸 21 は、図 2 (a) に示すように直径 5 mm

10

20

30

40

50

前後の金属製円柱を半割にした形状の２個の巻き軸部材（２１ａ、２１ｂ）からなり、平箔４と波箔５とを半割の面間に挟み込む。挟み込んだ結果として、図２（ｂ）に示すように２個の巻き軸部材（２１ａ、２１ｂ）を合わせて外面が円柱の巻き軸２１形状となる。巻き軸２１を回転することにより、図２（ｃ）に示すように平箔４と波箔５とが交互にスパイラル状に巻き回され積層されてメタルハニカム体が形成される。巻き回しが完了した後、巻き軸２１をメタルハニカム体２から取り外す。その結果として、図３に示すように、メタルハニカム体２の軸中心部にはメタルハニカム体２を貫通する中心孔７が形成され、中心孔７の内径は巻き軸２１の外径にほぼ等しい寸法となる。巻き回しが完了したハニカム体には平箔４と波箔５とで囲まれた多数のセル６が形成され、このセル６を構成する箔の表面に触媒を担持し、ガスがこのセル６を通過する際に触媒反応によってガスが浄化、改質または除去される。

10

【００２０】

平箔４と波箔５とを積層してメタルハニカム体２とした後、メタルハニカム体２をステンレス鋼製の外筒３に収納し、平箔４と波箔５とが接触している部分の一部又は全部について、ろう付け又は拡散接合によって接合し、触媒担持前のメタル触媒担体１が形成される。以上のようにハニカム体を形成した後、セル６の金属箔の表面にウォッシュコート液をコーティングする。次いでウォッシュコート液は高温熱処理により担体に焼き付けられ、さらに貴金属などの触媒種をコートして、各セル６の金属箔表面に触媒担持層が形成される。

【００２１】

20

本発明においては、メタルハニカム体２の軸中心部に位置する中心孔７にガスの流通を阻害する挿入物８を配置することを特徴とする。挿入物８は金属製であり、メタルハニカム体２と挿入物８との接触部については、メタルハニカム体２をろう付けする際に同時にろう付けされる。挿入物８を配置した結果として、ハニカム体２を通過する排気ガスは中心孔７を通過しないかあるいは中心孔７を通過する排気ガスをきわめてわずかな量とすることができ、排気ガスがハニカム体のセル６を通過することによって良好な浄化性能を実現することができる。また、従来のハニカム体において中心孔７を流れる排気ガス流は酸素濃度が高めで不安定だったが、本発明においては酸素濃度変動が極小化するので、触媒担体の直後に配置した酸素濃度センサーの測定を安定化することができ、触媒反応制御を安定的に行うことが可能になる。

30

【００２２】

メタルハニカム体２の中心孔７に配置する挿入物８として、金属製プラグ９を用いることができる。金属製プラグ９とは、中心孔７を通るガス流れを遮断することのできる金属製の栓を意味する。金属製のプラグ９は、中心孔７を通じてのガス流れを遮断し、あるいはガス流れを極小化できるものであればどのような形状でもかまわない。また、金属製のプラグ９はメタルハニカム体２の全長にわたる必要はなく、好ましくは排気ガス入側の少なくとも一部分に配置されていればよい。金属製プラグ９の材質としては、メタルハニカム体２を構成する金属と同等の耐熱性を有する金属を用いると好ましい。たとえば自動車排ガス浄化用触媒担体での使用の場合は、約１０００の高温使用に耐えうる高耐熱性ステンレス鋼、Ni基超合金などの耐熱材料が適当であり、より好ましくは、急速な加熱、冷却が引き起こす熱応力に対応するため、該触媒担体と同等の熱膨張係数を有する材質が望ましい。具体的には、自動車用触媒担体に一般に用いられている２０Cr-5Al系ステンレス鋼などを用いることができる。

40

【００２３】

本発明で用いる金属製プラグ９は、貫通孔１０を有することとするとより好ましい。前述のとおり、メタルハニカム体の中心孔７に金属製プラグ９を配置し、さらに中心孔７と金属製プラグ９との接触部をろう付けした後、ハニカム体２の金属箔表面にウォッシュコート液をコーティングする。具体的には、ハニカム体２をウォッシュコート液中に浸漬し、その後ハニカム体２をウォッシュコート液から引き上げ、余剰のウォッシュコート液を排出することによって金属箔表面にウォッシュコート液がコーティングされる。本発明の

50

好ましい形態において、金属製プラグ 9 に貫通孔 10 が形成されていれば、中心孔 7 に充填した余剰のウォッシュコート液がこの貫通孔 10 を通して排出されるので、中心孔内周表面に余剰のウォッシュコート液が残存することがなく、好ましい。

【0024】

また、本発明で用いる金属製プラグ 9 は、出口側形状が先細りになっていると、本発明品製造にあたり、該プラグの該中心孔への挿入がし易くなり、生産効率が向上するとともに製品歩留まり向上効果がありさらに好ましい。

【0025】

本発明を適用するメタル触媒担体 1 において、メタルハニカム体のセル密度が $200 / \text{in}^2$ 以上であると好ましい。このように高密度のセル 6 を有するメタル触媒担体 1 において、メタルハニカム体 2 の軸中心部に存在する中心孔 7 の悪影響を防止する効果が大きく、メタル触媒担体の触媒浄化性能の向上効果が大きく、また排気ガス浄化システムにおける触媒反応制御精度の向上効果が大きいからである。メタルハニカム体のセル密度が大きいほど本発明の効果代は大きく、メタルハニカム体のセル密度が $400 / \text{in}^2$ 以上であるとより好ましい。メタルハニカム体のセル密度が $600 / \text{in}^2$ 以上であるとさらに好ましい。

【0026】

本発明において平箔 4 と波箔 5 とを巻きまわして積層する理由は、積層することによって波箔の波 1 波長部分と平箔とで囲まれて形成されるセルを排気ガスの流通経路とする点にある。このようなセルが形成されれば目的を達するのであって、そのような目的を達成する範囲内でありさえすれば、平箔 4 は完全に平坦であることは必要ない。平箔 4 はコルゲート形状の波高さが波箔 5 の波高さよりも小さいコルゲート形状を有していても良い。平箔 4 と波箔 5 とを積層することによって排気ガスの流通経路であるセルの形成はコルゲート形状を有しない平箔 4 の場合と同様である。平箔 4 のコルゲート形状の波波長は、波箔 5 の波波長より小さくても、あるいは波箔 5 の波波長より大きくても良い。好ましくは、平箔 4 のコルゲート形状の波波長は波箔 5 の波波長の 85% 以下とし、平箔 4 のコルゲート形状の波高さは波箔 5 の波高さの 50% 以下とすることにより、良好なセル形状を有するハニカム体を形成することができる。平箔 4 がこのようなコルゲート形状を有することにより、平箔 4 の弾力性を増大してハニカム体の寿命を改善する効果を得ることができる。

【実施例】

【0027】

3000cc ガソリンエンジンのエンジン直下に設置するメタル触媒担体として、本発明を適用した。メタルハニカム体として図 1 に示すものを用い、その直径は 100 mm、長さは 120 mm である。中心孔の内径は 5 mm である。

【0028】

メタルハニカム体のセル密度として、No. 1: $200 / \text{in}^2$ ($h = 1.80 \text{ mm}$ 、 $P = 3.60 \text{ mm}$)、No. 2: $400 / \text{in}^2$ ($h = 2.50 \text{ mm}$ 、 $P = 1.25 \text{ mm}$)、No. 3: $600 / \text{in}^2$ ($h = 2.00 \text{ mm}$ 、 $P = 1.00 \text{ mm}$)、No. 4: $900 / \text{in}^2$ ($h = 1.70 \text{ mm}$ 、 $P = 0.85 \text{ mm}$) の 4 種類を用いた。

【0029】

中心孔 7 に配置する挿入物 8 として、材質が 20Cr-5Al-Fe フェライト系ステンレス鋼であり、形状が直径 5 mm の丸棒形状で先細り型の外形を有し、中心の貫通孔 10 の直径が 1 mm のものを用いた。

【0030】

メタル触媒担体の下流側の排気経路に高精度ガス分析装置として堀場製作所の MEXA シリーズを配置し、排気ガス中の HC、CO、NOx のエミッション測定を行った。

【0031】

セル密度が上記 No. 1 ~ 4 のそれぞれのものについて、挿入物 8 なしとありのそれぞれについてエミッション測定を行い、そのうち HC の分析値を元に、挿入物 8 なしを基準

10

20

30

40

50

として相対エミッションを算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 2 】

【表 1】

No.	セル密度 コ/in ²	相対エミッション	
		挿入物 なし	挿入物 あり
1	200	1.0	0.96
2	400	1.0	0.92
3	600	1.0	0.86
4	900	1.0	0.78

10

【 0 0 3 3 】

表 1 から明らかなように、本発明のメタル触媒担体は、その中心孔に挿入物 8 を用いることにより、排気ガス浄化性能を向上させることができた。メタルハニカム体のセル密度が高いものほど、大きな改善効果を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 4 】

【図 1】本発明のメタル触媒担体を示す斜視断面図である。

【図 2】巻き軸を用いて平箔と波箔とを巻き回す状況を示す斜視図であり、(a) は半割の巻き軸部材を結合する前の状況、(b) は半割の巻き軸部材を結合した状況、(c) は平箔と波箔とを巻き軸の周りに巻き回す状況を示す図である。

20

【図 3】従来のメタル触媒担体を示す斜視断面図である。

【図 4】本発明のメタル触媒担体を示す斜視断面図である。

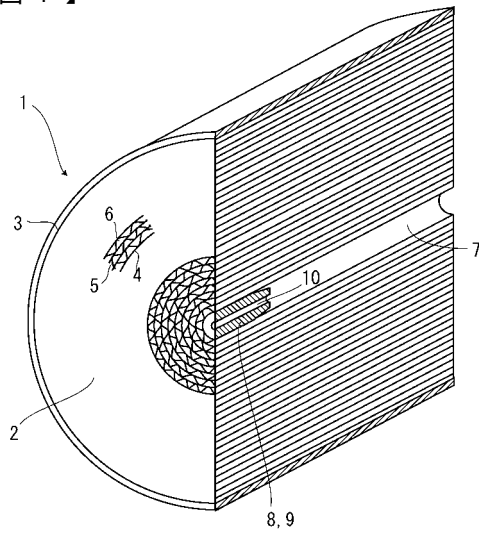
【符号の説明】

【 0 0 3 5 】

- 1 メタル触媒担体
- 2 メタルハニカム体
- 3 外筒
- 4 平箔
- 5 波箔
- 6 セル
- 7 中心孔
- 8 挿入物
- 9 金属製プラグ
- 10 貫通孔
- 21 巻き軸

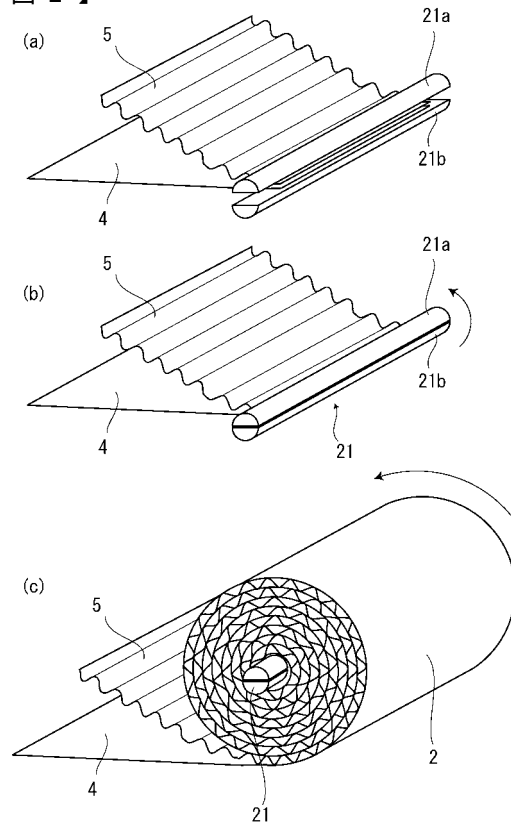
30

【図 1】

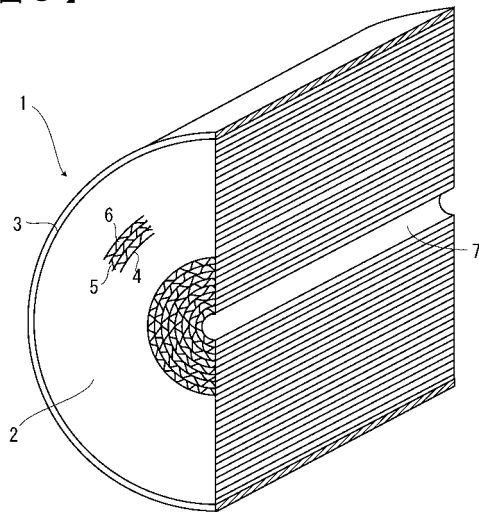


- 1 メタル触媒担体
- 2 メタルハニカム体
- 3 外筒
- 4 平箔
- 5 波箔
- 6 セル
- 7 中心孔
- 8 挿入物
- 9 金属製プラグ
- 10 貫通孔

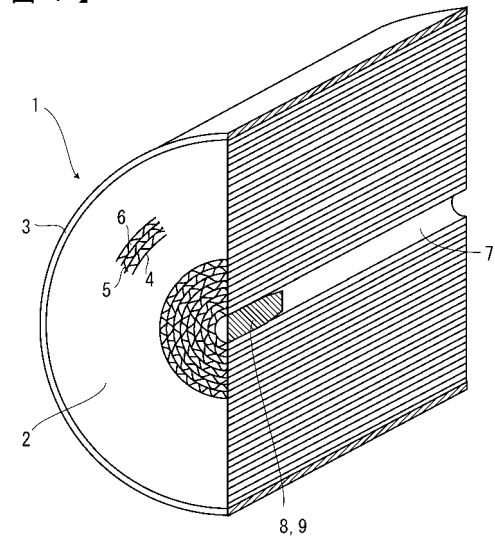
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
	F 0 1 N 3/28 3 0 1 P	
	B 0 1 D 53/36 C	

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA18 BA39X BB02 BB20
4G169 AA01 BA17 BA18 CA02 CA03 CA15 EA21 EA28 EB12X EB12Y
EB14Y