

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年7月28日(28.07.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/117393 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050513
- (22) 国際出願日: 2016年1月8日(08.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-010702 2015年1月22日(22.01.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー(CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 尾上 亮太(ONOE, Ryota); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 伊藤 毅(ITO, Tsuyoshi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 武居 佑起(TAKESUE, Yuki); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 池辺 雅俊(IKEBE, Masatoshi); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 糟谷 知弘(KASUYA, Chi-

hiro); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 森下 雄太(MORISHITA, Yuta); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 安部 誠(ABE Makoto); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内三丁目20番3号47KTビル10階 特許業務法人協働特許事務所 Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

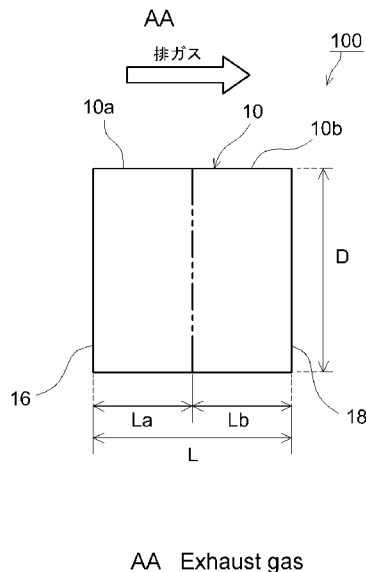
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(54) 発明の名称: 排ガス浄化用触媒

FIG.4



(57) Abstract: This catalyst for purifying exhaust gas is provided with a cylindrical substrate 10 and a catalyst coating layer 20 formed on the outer surface of the substrate 10. The ratio of the length L of the substrate 10 in the cylinder axis direction to the diameter D of a cross-section orthogonal to the cylinder axis direction is $(L/D) \leq 0.8$. The coating density of the catalyst coating layer 20 is different in an upstream portion 10a which includes an end section 16 on the exhaust gas inlet side of the substrate 10 and a downstream portion 10b which includes an end section 18 on the exhaust gas outlet side. The coating density A in the upstream portion 10a is less than the coating density B in the downstream portion 10b ($A < B$).

(57) 要約: 本発明に係る排ガス浄化用触媒は、筒状の基材10と、該基材10の表面に形成された触媒コート層20とを備える。基材10の筒軸方向の長さLと、該筒軸方向に直交する断面の直径Dとの比が、 $(L/D) \leq 0.8$ である。触媒コート層20のコート密度が、基材10の排ガス入口側の端部16を含む上流側部分10aと排ガス出口側の端部18を含む下流側部分10bとで異なっている。上流側部分10aにおけるコート密度Aが、下流側部分10bにおけるコート密度Bよりも小さい($A < B$)。



ロツパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：排ガス浄化用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化用触媒に関する。詳しくは、基材と該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える排ガス浄化用触媒に関する。

なお、本国際出願は2015年1月22日に出願された日本国特許出願第2015-10702号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 自動車エンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化するために、Pt（白金）、Pd（パラジウム）、及びRh（ロジウム）の貴金属のうち少なくとも一種を含む三元触媒がよく用いられている。かかる三元触媒の一つの典型的な構成では、円筒状のハニカム基材の表面に触媒コート層を形成し、この触媒コート層にPt、Pd、及びRhの貴金属のうちの一種または二種以上を担持させている。かかるハニカム基材を用いて排ガスを浄化するに際しては、排ガス入口側の端面から基材の各セルに排ガスを流入させ、各セルを仕切る隔壁表面に形成された触媒コート層に排ガスを接触させ、次いで、排ガス出口側の端面から排ガスを外部へと流出させている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-100658号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、排ガスの浄化効率を向上させるためには、基材の容積1L当たりの触媒コート層の質量（コート密度）を増やして触媒コート層の表面積を大きくすることが有利である。しかしながら、触媒コート層のコート密度を

単純に増やすと、基材のセル内を排ガスが通過する際の圧力損失（圧損）の上昇を招き、エンジン性能等に悪影響を与える虞がある。燃費の悪化やエンジンの故障などの弊害を防止すべく、圧損の上昇は出来るだけ小さく抑えたい。本発明は上記課題を解決するものである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明によって提供される排ガス浄化用触媒は、内燃機関の排気通路内に配置され、該内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒である。この排ガス浄化用触媒は、筒状の基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備える。前記基材の筒軸方向の長さ L と、該筒軸方向に直交する断面の直径 D との比が、 $(L/D) \leq 0.8$ である。前記触媒コート層のコート密度が、前記基材の排ガス入口側の端部を含む上流側部分と排ガス出口側の端部を含む下流側部分とで異なっている。そして、前記上流側部分におけるコート密度 A が、前記下流側部分におけるコート密度 B よりも小さい（ $A < B$ ）。
- [0006] かかる構成によると、上記 (L/D) 比が 0.8 以下となるような基材の長さが比較的短い排ガス浄化用触媒において、基材のセル内を排ガスが通過する際の圧力損失の上昇を従来に比して小さく抑えることができる。したがって、燃費の悪化やエンジンの故障などの弊害を防止でき、より高性能な排ガス浄化用触媒を提供することができる。
- [0007] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい態様では、前記上流側部分におけるコート密度 A と、前記下流側部分におけるコート密度 B との関係が、 $(A/B) \leq 0.85$ を満足する。このようにすれば、上流側部分におけるコート密度 A を下流側部分におけるコート密度 B よりも小さくしたことによる効果（圧損上昇抑制効果）をより確実に発揮することができる。
- [0008] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい態様では、前記上流側部分におけるコート密度 A が、前記下流側部分におけるコート密度 B よりも 30 g/L 以上小さい。このようにすれば、上流側部分におけるコート密度 A を下流側部分におけるコート密度 B よりも小さくしたことによる効果（圧損

上昇抑制効果)をより効果的に発揮することができる。

[0009] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記触媒コート層は、酸素吸蔵能を有するOSC材を含んでいる。前記触媒コート層全体の平均コート密度をCとした場合に、前記上流側部分におけるコート密度Aが、 $0.5C \leq A \leq 0.9C$ である。このようにすれば、上流側部分におけるコート密度Aを下流側部分におけるコート密度Bよりも小さくした排ガス浄化用触媒において、圧損の上昇を抑制しつつ、OSC材が持つ酸素吸蔵放出(OSC)能を効果的に向上させることができる。したがって、上記構成によると、従来に比して、圧損の低減と酸素吸蔵放出(OSC)能とがバランスよく向上した最適な排ガス浄化用触媒を提供することができる。

[0010] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記上流側部分は、前記基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって前記基材の長さの少なくとも40%に当たる部分を含む。また、前記下流側部分は、前記基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって前記基材の長さの少なくとも40%に当たる部分を含む。基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって基材の長さの少なくとも40%に当たる部分を上流側部分とし、かつ、基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって基材の長さの少なくとも40%に当たる部分を下流側部分とすることにより、圧損の低減と、触媒の浄化性能向上と、を効果的に達成することができる。

[0011] ここで開示される排ガス浄化用触媒の好ましい一態様では、前記基材の筒軸方向の長さLが70mm以下であり、該筒軸方向に直交する断面の直径Dが85mm以上である。本態様の発明によれば、このような基材の筒軸方向の長さが比較的短い排ガス浄化用触媒において、基材のセル内を排ガスが通過する際の圧損の上昇をより良く抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の概略構成説明図である。

[図2]図2は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒におけるリブ壁部

分の構成を模式的に示す図である。

[図3]図3は、種々異なった長さを有する排ガス浄化用触媒の圧損を対比するグラフである。

[図4]図4は、本発明の一実施形態に係る排ガス浄化用触媒の側面模式図である。

[図5]図5は、上流側部分の密度比率 ($100 \times A / C$) と圧損との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、上流側部分の密度比率 ($100 \times A / C$) とOSCとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好適な実施形態を図面に基づいて説明する。なお、本明細書において特に言及している事項（例えば多孔質担体の組成など）以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば排ガス浄化用触媒の配置に関する一般的な事項）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

[0014] ここで開示される排ガス浄化用触媒は、基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とからなる。

[0015] 図1は排ガス浄化用触媒の一典型例の模式図である。本実施形態に係る排ガス浄化用触媒100は、複数の規則的に配列されたセル12と、該セル12を構成するリブ壁14を有する筒状のハニカム基材10を備える。

[0016] ここで開示される排ガス浄化用触媒100を構成する上記基材10としては、従来のこの種の用途に用いられる種々の素材及び形態のものが使用可能である。例えば、コーゼライト、炭化ケイ素 (SiC) 等のセラミックスまたは合金（ステンレス等）から形成されたハニカム構造を備えるハニカム基材などを好適に採用することができる。この実施形態では、ハニカム基材10は、排気ガスの流れ方向（図1および図2の矢印方向）に延びるほぼ筒状に形成されている。一例として外形が円筒形状であるハニカム基材であっ

て、その筒軸方向に排ガス通路としての貫通孔（セル）が設けられ、各セルを仕切る隔壁（リブ壁）に排ガスが接触可能となっているものが挙げられる。

[0017] ＜基材の（ L/D ）比＞

ここで開示される排ガス浄化用触媒 100 は、図 4 に示すように、基材 10 の筒軸方向の長さ L と、該筒軸方向に直交する断面の直径 D との比（ L/D ）が 0.8 以下である。上記サイズ比（ L/D ）としては、例えば 0.3 ～ 0.8 が適当であるが、0.7 以下（例えば 0.4 ～ 0.7）が好ましく、0.6 以下（例えば 0.5 ～ 0.6）が特に好ましい。基材 10 の筒軸方向の長さ L としては特に限定されないが、概ね 70 mm 以下（例えば 30 mm ～ 70 mm）が適当であり、好ましくは 60 mm 以下（例えば 40 mm ～ 60 mm）である。基材 10 の直径 D としては特に限定されないが、概ね 85 mm 以上（例えば 85 mm ～ 150 mm）が適当であり、好ましくは 100 mm 以上（例えば 100 mm ～ 120 mm）である。基材の長さ L および直径 D は、周知の長さ計測機器、例えばゲージスケール等によって測定することができる。

[0018] ＜触媒コート層 20＞

図 2 は、図 1 のハニカム基材 10 におけるリブ壁 14 の表面部分の構成を模式的に示す図である。ここで開示される排ガス浄化用触媒 100 では、基材 10 上に触媒コート層 20 が形成されている。図 2 に示す構成の排ガス浄化用触媒 100 では、触媒コート層 20 が基材 10 のリブ壁 14 の表面上に形成されている。排ガス浄化用触媒 100 に供給された排ガスは、上記基材 10 の流路内を流動し、触媒コート層 20 に接触することによって有害成分が浄化される。触媒コート層 20 には、複数種類の貴金属触媒と、該貴金属触媒を担持する担体が含まれている。

[0019] ＜貴金属触媒＞

上記触媒コート層 20 に含まれる複数種類の貴金属触媒は、排ガスに含まれる有害成分に対する触媒機能を有していればよい。貴金属触媒として、例

えば、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、オスミウム（Os）等を用いることができる

[0020] <担体>

上記触媒コート層20は、貴金属触媒を担体（典型系には粉体状）に担持させることによって形成されている。上記貴金属触媒を担持する担体は、酸素吸蔵能を有するOSC材を含む担体であることが好ましい。上記OSC材担体としては、例えば、酸化セリウム（セリア： CeO_2 ）や該セリアを含む複合酸化物（例えば、セリアージルコニア複合酸化物（ $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物））などが挙げられる。上述したOSC材の中でも、 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物の使用が好ましい。 CeO_2 に ZrO_2 を固溶させることにより、 CeO_2 の粒成長が抑制され、耐久後のOSC能の低下を抑制することができる。 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物における CeO_2 と ZrO_2 との混合割合は、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2=0.2\sim0.5$ （好ましくは $0.25\sim0.4$ 、より好ましくは 0.3 程度）であるとよい。 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ を上記範囲にすると、高いOSC（酸素吸蔵能）を実現することができる。

[0021] 上記 $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ 複合酸化物は、副成分として他の化合物（典型的には無機酸化物）が混在するものであってもよい。そのような化合物としては、ランタン等の希土類元素、カルシウムなどのアルカリ土類元素、遷移金属元素などが用いられ得る。上記の中で、触媒機能を阻害せずに高温における比表面積を向上させる観点から、安定化剤としてはランタン等の希土類元素が好適に用いられる。例えば、焼結抑制等の目的で、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Pr_6O_{11} などの希土類酸化物を混合してもよい。上記希土類酸化物は単独酸化物として担体粉末に物理混合してもよいし、複合酸化物の一成分とすることもできる。これら副成分の含有割合（質量比）が担体全体の $2\%\sim30\%$ （例えば $3\%\sim6\%$ ）であることが好ましい。副成分の含有割合が多すぎると相対的に ZrO_2 や CeO_2 の量が減るため耐熱性及びOSC能が低下する場合がある。

[0022] ここで開示される触媒コート層20の貴金属触媒を担持する担体は、OSC材以外の担体材料（非OSC材）であってもよい。かかる担体材料としては、酸化アルミニウム（アルミナ： Al_2O_3 ）、酸化ジルコニウム（ジルコニア： ZrO_2 ）、シリカ（ SiO_2 ）、マグネシア（ MgO ）、酸化チタン（チタニア： TiO_2 ）等の金属酸化物、若しくはこれらの固溶体が挙げられる。これらの二種以上を併用してもよい。中でもアルミナの使用が好ましい。アルミナは、 $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物に比べて耐久性（特に耐熱性）が高い。そのため、アルミナを含有させることにより、触媒コート層全体としての熱安定性が向上する。アルミナと $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物とは、質量混合比（ $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物／アルミナ）が $1/3\sim 4/1$ （好ましくは $1/2\sim 3/1$ 、さらに好ましくは $1/1\sim 3/1$ （例えば $2/1$ ））の範囲内で混合することが好ましい。かかる構成によると、アルミナと $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物との比率が適切なバランスにあるので、アルミナにより耐久性を高めつつ、高いOSC（酸素吸蔵能）を実現することができる。上述した複数種類の貴金属触媒を異なる担体に担持させてもよい。

[0023] 上記担体における貴金属触媒の担持量は特に制限されないが、触媒コート層20の貴金属を担持する担体の全質量に対して0.01質量%～2質量%の範囲（例えば0.05質量%～1質量%）とすることが適当である。触媒コート層20の上記担体に貴金属を担持させる方法としては特に制限されない。例えば、 Al_2O_3 および／または $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ 複合酸化物を含む担体粉末を、貴金属塩（例えば硝酸塩）や貴金属錯体（例えば、テトラアンミン錯体）を含有する水溶液に含浸させた後、乾燥させ、焼成することにより調製することができる。

[0024] ここで、上述した排ガス浄化用触媒100においては、排ガスの浄化効率を向上させるべく、基材10の容積1L当たりの触媒コート層20の質量（コート密度）を増やして触媒コート層20の表面積を大きくすることが望ましい。その一方、触媒コート層20のコート密度を単純に増やすと、基材10を排ガスが通過する際の圧力損失の上昇を招き、エンジン性能等に悪影響

を与える虞がある。燃費の悪化やエンジンの故障などの弊害を防止すべく、圧損の上昇は出来るだけ小さく抑えたい。

[0025] 本発明者は、種々実験を行った結果、前述した基材の長さ L と直径 D との比(L/D)が 0.8 を上回るような基材の長さが比較的長い排ガス浄化用触媒では、基材の下流側部分におけるコート密度が小さいほど圧損の低減に有利であるのに対し、上記(L/D)比が 0.8 以下となるような基材の長さが比較的短い排ガス浄化用触媒（本実施形態）では、基材の上流側部分におけるコート密度が小さいほど圧損の低減に有利であることを見出した。具体的には、種々異なった長さを有する基材に同じコート密度で触媒コート層を形成した排ガス浄化用触媒を複数用意し、ガス流量を変えつつ圧損を測定した。このうち、基材の長さを 85 mm 、 60 mm （断面径は 103 mm で一定）とした排ガス浄化用触媒について、圧損測定を行った結果を図3のグラフに示す。図3中の左側が基材の長さを 85 mm 、右側が基材の長さを 60 mm とした結果である。

[0026] 図3に示すように、基材の長さを 60 mm とした排ガス浄化用触媒は、基材の長さを 85 mm とした排ガス浄化用触媒に比べて圧損が大幅に低減されていた。本発明者の知見によれば、排ガスが基材を通過する際の圧力損失は、基材の排ガス入口側の端面から流入するときの面圧損（入り込み圧損）と、基材の各セルの内部を通過するときの内部通過圧損とに分けられる。基材の長さを 60 mm とした触媒は、基材の長さを 85 mm とした触媒に比べて、面圧損は同程度であるが、内部通過圧損が小さくなる分、全体の圧損は低減される。これは、基材の長さが短い触媒ほど、内部通過圧損の寄与度が小さく、かつ、面圧損の寄与度が大きくなることを意味している。即ち、基材の長さが短い触媒ほど、基材の上流側部分のコート密度を小さくして排ガス入口側の端面の開口面積を大きくすることで、圧損の効果的な低減が可能になる。

[0027] <上流側部分および下流側部分>

以上のような知見から、ここで開示される排ガス浄化用触媒100は、図

4に模式的に示すように、上流側部分10aと下流側部分10bとから構成されている。上流側部分10aは基材10の排ガス入口側の端部16を含む部分であり、下流側部分10bは基材10の排ガス出口側の端部18を含む部分である。この実施形態では、上流側部分10aは、基材10の排ガス入口側の端部（上流端）16から排ガス出口側（下流側）に向かって、上記基材10の長さの少なくとも40%（すなわち基材全体の2/5以上、好ましくは40%～60%すなわち基材全体の2/5～3/5）に当たる部分である。下流側部分10bは、基材10の排ガス出口側の端部（下流端）18から排ガス入口側（上流側）に向かって、上記基材10の長さの少なくとも40%（すなわち基材全体の2/5以上、好ましくは40%～60%すなわち基材全体の2/5～3/5）に当たる部分である。この実施形態では、下流側部分10bは、上流側部分10a以外の部分である。すなわち、下流側部分10bは、上流側部分10aよりも下流側に位置する部分である。好ましい一態様では、基材の全長をL、上流側部分10aの全長をL_a、下流側部分10bの全長をL_bとすると、 $L_a = 0.4L \sim 0.6L$ 、 $L_a + L_b = L$ である。

[0028] <上流側部分および下流側部分のコート密度>

上流側部分10aは、圧力損失を低減すべく、当該上流側部分10aにおける触媒コート層20のコート密度A（すなわち基材の容積1リットル当たりの質量）が下流側部分10bのコート密度Bより小さくなるように構成されている。一方、下流側部分10bは、触媒の浄化性能を向上すべく、当該下流側部分10bにおける触媒コート層20のコート密度Bが上流側部分10aのコート密度Aより大きくなるように構成されている（ $A < B$ ）。

[0029] 上流側部分10aのコート密度Aとしては、下流側部分10bのコート密度Bよりも小さければよく、特に限定されない。ここで開示される排ガス浄化用触媒100は、上流側部分10aのコート密度Aと、下流側部分10bのコート密度Bとの関係が、 $(A/B) \leq 0.85$ を満足するものが好ましく、 $(A/B) \leq 0.6$ を満足するものがさらに好ましく、 $(A/B) \leq 0$

． 4 を満足するものが特に好ましい。その一方、上記コート密度比 (A/B) が 0.1 を下回る排ガス浄化用触媒は、触媒の浄化性能が低下傾向になり得る。浄化性能を維持する観点からは、 $0.1 \leq (A/B)$ (特には $0.2 \leq (A/B)$) を満足するものが好ましい。例えば、上記コート密度比 (A/B) が 0.1 以上 0.85 以下 (特に 0.2 以上 0.6 以下) の排ガス浄化用触媒が、圧損の低減と浄化性能の向上とを両立するという観点から適当である。

[0030] 圧力損失を低減する観点からは、上流側部分 10a におけるコート密度 A が、下流側部分 10b におけるコート密度 B よりも 30 g/L 以上 (例えば $30\text{ g/L} \sim 300\text{ g/L}$) 小さいことが望ましい。ここで開示される排ガス浄化用触媒は、例えば、上流側部分 10a のコート密度 A が、下流側部分 10b のコート密度 B よりも 140 g/L 以上 (例えば 200 g/L 以上) 小さい態様で好ましく実施され得る。このことによって、より良好な圧損低減効果が実現され得る。圧損低減の観点から、例えば、上流側部分 10a におけるコート密度 A は、好ましくは 180 g/L 以下、より好ましくは 170 g/L 以下、特に好ましくは 100 g/L 以下である。例えば、上流側部分 10a のコート密度 A が $50\text{ g/L} \sim 180\text{ g/L}$ のものが好ましく、 $60\text{ g/L} \sim 170\text{ g/L}$ のものが特に好ましい。また、浄化性能向上の観点から、下流側部分 10b におけるコート密度 B は、好ましくは 200 g/L 以上、より好ましくは 250 g/L 以上、特に好ましくは 300 g/L 以上である。例えば、下流側部分 10b のコート密度 B が $200\text{ g/L} \sim 400\text{ g/L}$ のものが好ましく、 $250\text{ g/L} \sim 320\text{ g/L}$ のものが特に好ましい。

[0031] <触媒コート層全体の平均コート密度>

触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C としては特に限定されないが、概ね $100\text{ g/L} \sim 350\text{ g/L}$ にすることが適当であり、好ましくは $150\text{ g/L} \sim 300\text{ g/L}$ 、より好ましくは $180\text{ g/L} \sim 280\text{ g/L}$ 、特に好ましくは $190\text{ g/L} \sim 260\text{ g/L}$ である。このような触媒コート層

20全体の平均コート密度Cの範囲内であると、浄化性能を担保しつつ、圧力損失を効果的に下げることができる。

[0032] 好ましい一態様では、触媒コート層20全体の平均コート密度Cに対して、上流側部分10aにおけるコート密度Aが、概ね $0.5C \leq A \leq 0.9C$ 、好ましくは $0.6C \leq A \leq 0.8C$ である。このようにすれば、上流側部分10aにおけるコート密度Aを下流側部分10bにおけるコート密度Bよりも小さくした排ガス浄化用触媒100において、圧損の上昇を抑制しつつ、OSC材が持つ酸素吸蔵放出（OSC）能を効果的に向上させることができる。したがって、上記構成によると、従来に比して、圧損の低減と酸素吸蔵放出能とがバランスよく向上した最適な排ガス浄化用触媒100を実現できる。

[0033] （試験例1）

以下、本発明に関する試験例を説明するが、本発明を以下の試験例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0034] <実施例1>

OSC材である CeO_2-ZrO_2 複合酸化物（担体）にRhを担持してなる粉末と、アルミナにPdを担持してなる粉末とを水溶液に分散させ、スラリーを調製した。このスラリーを用いて、図4に示すハニカム基材（長さL：60mm、直径D：103mmの円筒体のものを使用した。）10の軸方向の一端から全長Lの40%に当たる部分にウォッシュコートを施し、乾燥および焼成することにより、基材10の表面に触媒コート層20を形成した。この部分が排ガス浄化用触媒の上流側部分10aとなる。上流側部分10aにおける触媒コート層20のコート密度（基材の容積1L当たり（ここではハニカム基材の純体積にセル通路の容積も含めた全体の嵩容積1L当たりをいう。以下、同じ。）の質量）Aは166g/Lとした。

[0035] また、上記スラリーを用いて、上記基材10の残りの部分にウォッシュコートを施し、乾燥および焼成することにより、基材10の表面に触媒コート層20を形成した。この部分が排ガス浄化用触媒の下流側部分10bとなる

。下流側部分 10b における触媒コート層 20 のコート密度 B は 306 g/L とした。また、触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C は、 250 g/L とした。

以上のようにして、上流側部分 10a と下流側部分 10b とで触媒コート層 20 のコート密度が異なる排ガス浄化用触媒を作製した。

[0036] <比較例 1>

ハニカム基材 10 の軸方向の一端から全長 L の 60% に当たる部分に上流側部分 10a を形成した。基材 10 の残りの部分に下流側部分 10b を形成した。上流側部分 10a におけるコート密度 A を 306 g/L 、下流側部分 10b におけるコート密度 B を 166 g/L とした。それ以外は実施例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0037] <比較例 2>

ハニカム基材 10 として、筒軸方向の長さ L : 105 mm 、直径 D : 103 mm の円筒体のものを使用した。ハニカム基材 10 の軸方向の一端から全長 L の 50% に当たる部分に上流側部分 10a を形成した。基材 10 の残りの部分に下流側部分 10b を形成した。上流側部分 10a におけるコート密度 A を 60 g/L 、下流側部分 10b におけるコート密度 B を 205 g/L 、触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C を 132.5 g/L とした。それ以外は実施例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0038] <比較例 3>

上流側部分 10a におけるコート密度 A を 205 g/L 、下流側部分 10b におけるコート密度 B を 60 g/L とした。それ以外は比較例 2 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0039] <比較例 4>

ハニカム基材 10 として、筒軸方向の長さ L : 155 mm 、直径 D : 103 mm の円筒体のものを使用した。ハニカム基材 10 の軸方向の一端から全長 L の 50% に当たる部分に上流側部分 10a を形成した。基材 10 の残りの部分に下流側部分 10b を形成した。上流側部分 10a におけるコート密

度Aを60 g/L、下流側部分10bにおけるコート密度Bを205 g/L、触媒コート層20全体の平均コート密度Cを132.5 g/Lとした。それ以外は実施例1と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0040] <比較例5>

上流側部分10aにおけるコート密度Aを205 g/L、下流側部分10bにおけるコート密度Bを60 g/Lとした。それ以外は比較例4と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0041] <圧損の測定>

各例の排ガス浄化用触媒をブロウ式の圧損測定器に設置し、前後の静圧差から圧損を測定した。ここでは空気の流量を5 m³/min、7 m³/minにそれぞれ変えて圧損を測定した。結果を表1に示す。

[0042] [表1]

表1

	上流側部分		下流側部分		全体	基材サイズ			圧損(kPa)	
	幅 (%)	密度A (g/L)	幅 (%)	密度B (g/L)	平均密度C (g/L)	長さL (mm)	直径D (mm)	L/D	5m ³ /min	7m ³ /min
実施例1	40	166	60	306	250	60	103	0.58	0.69	1.02
比較例1	60	306	40	166	250	60	103	0.58	0.73	1.1
比較例2	50	60	50	205	132.5	105	103	1.02	0.81	1.16
比較例3	50	205	50	60	132.5	105	103	1.02	0.78	1.13
比較例4	50	60	50	205	132.5	155	103	1.5	1.56	2.23
比較例5	50	205	50	60	132.5	155	103	1.5	1.52	2.17

[0043] 表1に示されるように、比較例2、3の排ガス浄化用触媒は、基材のサイズ比(L/D)が1.02である。かかるサンプルでは、上流側部分のコート密度を下流側部分よりも大きくした比較例3の方が、比較例2に比べて圧損が低下した。また、比較例4、5の排ガス浄化用触媒は、基材のサイズ比(L/D)が1.5である。かかるサンプルでは、上流側部分のコート密度を下流側部分よりも大きくした比較例5の方が、比較例4に比べて圧損が低下した。これに対し、実施例1および比較例1の排ガス浄化用触媒は、基材のサイズ比(L/D)が0.58である。かかるサンプルでは、上流側部分のコート密度を下流側部分よりも小さくした実施例1の方が、比較例1に比べて圧損が低下した。比較例2～5のような基材の長さが比較的長い触媒で

は、内部通過圧損の影響が面圧損よりも大きいため、下流側部分のコート密度が大きいほど圧損が増大傾向になり得るが、実施例 1 および比較例 1 のような基材の長さが比較的短い触媒では、面圧損の影響が内部通過圧損よりも大きいため、上流側部分のコート密度が大きい方が、圧損が増大傾向になるものと推測される。この結果から、基材のサイズ比 (L/D) が小さい排ガス浄化用触媒においては、上流側部分のコート密度を下流側部分よりも小さくすることによって、圧損を効果的に低減し得ることが確認された。

[0044] (試験例 2)

本例では、上流側部分および下流側部分のコート密度が圧損および O S C に及ぼす影響を確認するため、以下の試験を行った。すなわち、上述した実施例 1 の排ガス浄化用触媒製造過程において、上流側部分および下流側部分のコート密度を種々異ならせて排ガス浄化用触媒を作製した。

[0045] <実施例 2>

上流側部分 10 a におけるコート密度 A を 80 g/L 、下流側部分 10 b におけるコート密度 B を 271.6 g/L 、触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C を 195 g/L とした。それ以外は実施例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0046] <実施例 3>

上流側部分 10 a におけるコート密度 A を 100 g/L 、下流側部分 10 b におけるコート密度 B を 258.3 g/L 、触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C を 195 g/L とした。それ以外は実施例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0047] <実施例 4>

上流側部分 10 a におけるコート密度 A を 175 g/L 、下流側部分 10 b におけるコート密度 B を 208.3 g/L 、触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C を 195 g/L とした。それ以外は実施例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0048] <比較例 6>

上流側部分 10a におけるコート密度 A を 195 g/L 、下流側部分 10b におけるコート密度 B を 195 g/L 、触媒コート層 20 全体の平均コート密度 C を 195 g/L とした。それ以外は実施例 1 と同じ手順で排ガス浄化用触媒を作製した。

[0049] 各例の排ガス浄化用触媒を上記＜圧損の測定＞と同じ手順で測定した。結果を表 2 および図 5 に示す。図 5 は、触媒コート層全体の平均コート密度 C に対する上流側部分 10a のコート密度 A の密度比率 ($100 \times A/C$) と、圧損との関係を示すグラフである。

[0050] ＜OSC 評価試験＞

各例の排ガス浄化用触媒の酸素吸放出能 (OSC) を評価した。具体的には、各例の排ガス浄化用触媒を排気量 2.4 L のエンジンの排気系に取り付けた。また、各々のサンプルの下流に O_2 センサを取り付けた。そして、エンジンに供給する混合ガスの空燃比 A/F を O_2 センサの出力に応じてリッチまたはリーンに変動し、燃料噴射量と A/F とから余剰または不足の酸素量を算出し、その平均酸素吸放出量を算出した。結果を表 2 および図 6 に示す。図 6 は、触媒コート層全体の平均コート密度 C に対する上流側部分 10a のコート密度 A の密度比率 ($100 \times A/C$) と、SOC との関係を示すグラフである。なお、表 2 および図 6 において、各例の OSC は、実施例 2 の OSC を 1 とした場合の相対値で示してある。

[0051] [表2]

	表2								
	上流側部分			下流側部分		全体	OSC	圧損(kPa)	
	幅 (%)	密度A (g/L)	100A/C (%)	幅 (%)	密度B (g/L)	平均密度C (g/L)		$5\text{m}^3/\text{min}$	$7\text{m}^3/\text{min}$
実施例2	40	80	41	60	271.6	195	1	0.634	0.954
実施例3	40	100	51	60	258.3	195	1.145	0.637	0.958
実施例4	40	175	90	60	208.3	195	1.327	0.655	0.98
比較例6	40	195	100	60	195	195	1.35	0.676	1.01

[0052] 表 2 および図 5 に示すように、触媒コート層全体の平均コート密度 C に対する上流側部分 10a のコート密度 A の密度比率 ($100 \times A/C$) が低下するに従い、圧損は低下傾向を示した。特に、排ガス流量を $7 \text{ m}^3/\text{min}$ と

した場合、実施例 2 ～ 4 の排ガス浄化用触媒は、比較例 6 に比べて圧損がより良く低下した。排ガス流量が大きいほど、排ガスが基材の排ガス入口側の端面に入りにくくなる。そのため、排ガス流量が大きいほど、面圧損の寄与度が増し、より良好な結果が得られたものと推測される。また、表 2 および図 6 に示すように、上流側部分 10a の密度比率 ($100 \times A / C$) が低下するに従い、OSC は低下傾向を示した。上流側部分 10a は最も有害成分の多い排ガスと接触するため、反応寄与度が高い。そのため、かかる上流側部分 10a の OSC 材の量が減るほど、OSC は低下傾向を示すものと推測される。圧損の低減と OSC 能の向上とを両立させる観点からは、上流側部分 10a におけるコート密度 A は、触媒コート層全体の平均コート密度 C に対して、概ね $0.5C \leq A \leq 0.9C$ にすることが好ましく、 $0.6C \leq A \leq 0.7C$ (例えば $0.65C$ 前後) にすることがより好ましい。このような上流側部分 10a のコート密度 A の密度比率の範囲内であると、浄化性能を担保しつつ、特に高負荷領域で圧損を効果的に下げることができる。

[0053] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、圧損の上昇が抑制され得る排ガス浄化用触媒を提供することができる。

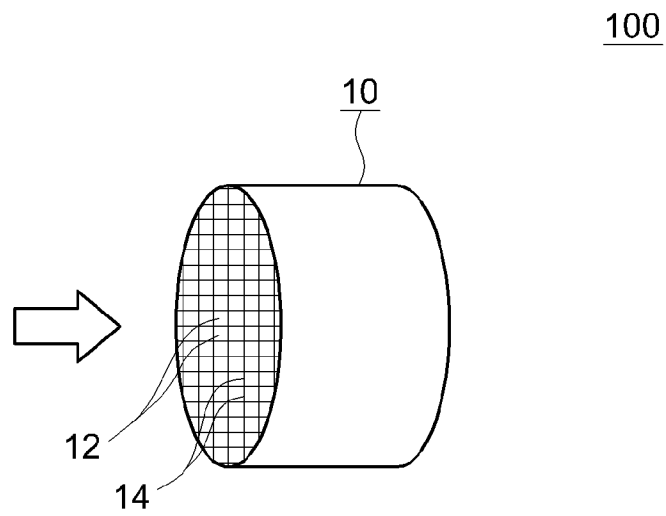
請求の範囲

- [請求項1] 内燃機関の排気通路内に配置され、該内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒であって、
- 筒状の基材と、該基材の表面に形成された触媒コート層とを備え、
- 前記基材の筒軸方向の長さ L と、該筒軸方向に直交する断面の直径 D との比が、 $(L/D) \leq 0.8$ であり、
- 前記触媒コート層のコート密度が、前記基材の排ガス入口側の端部を含む上流側部分と排ガス出口側の端部を含む下流側部分とで異なっており、
- 前記上流側部分におけるコート密度 A が、前記下流側部分におけるコート密度 B よりも小さい($A < B$)、排ガス浄化用触媒。
- [請求項2] 前記上流側部分におけるコート密度 A と、前記下流側部分におけるコート密度 B との関係が、 $(A/B) \leq 0.85$ を満足する、請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項3] 前記上流側部分におけるコート密度 A が、前記下流側部分におけるコート密度 B よりも 30 g/L 以上小さい、請求項1または2に記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項4] 前記触媒コート層は、酸素吸蔵能を有するOSC材を含んでおり、
- 前記触媒コート層全体の平均コート密度を C とした場合に、前記上流側部分におけるコート密度 A が、 $0.5C \leq A \leq 0.9C$ である、請求項1～3の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項5] 前記上流側部分は、前記基材の排ガス入口側の端部から排ガス出口側に向かって前記基材の長さの少なくとも40%に当たる部分を含み、
- 前記下流側部分は、前記基材の排ガス出口側の端部から排ガス入口側に向かって前記基材の長さの少なくとも40%に当たる部分を含む、請求項1～4の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。
- [請求項6] 前記基材の筒軸方向の長さ L が70mm以下であり、該筒軸方向に

直交する断面の直径 D が 85 mm 以上である、請求項 1 ～ 5 の何れか一つに記載の排ガス浄化用触媒。

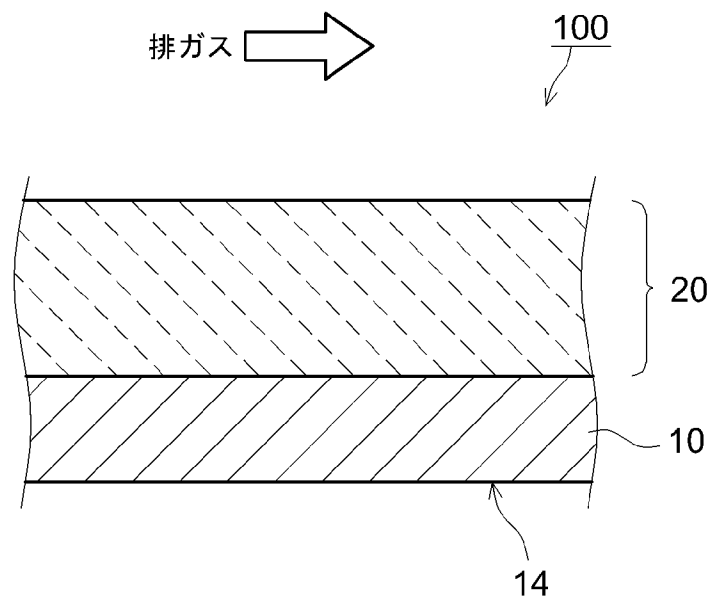
[図1]

FIG.1



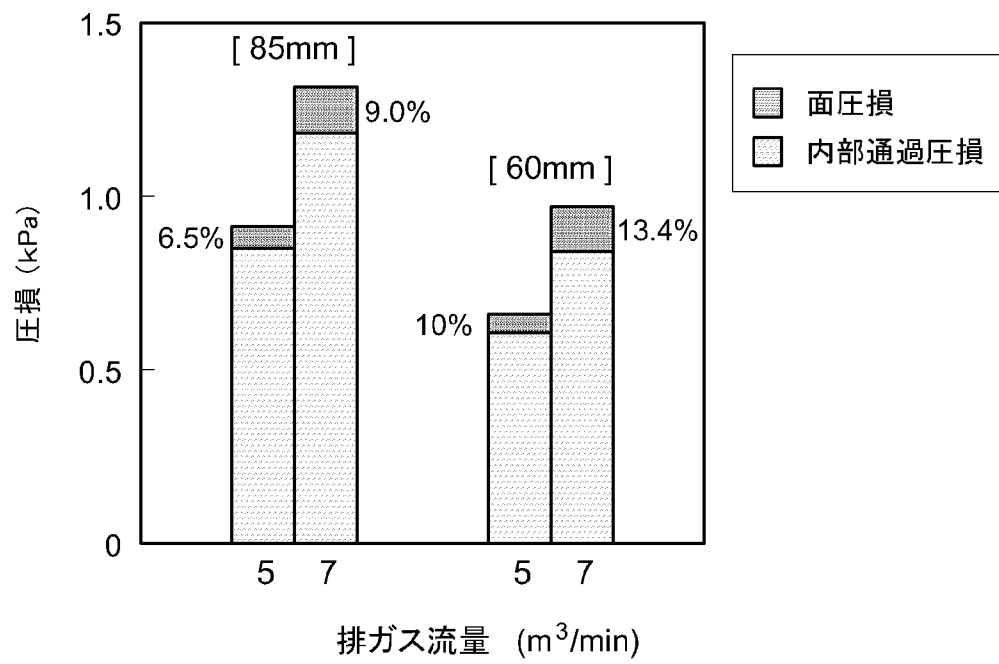
[図2]

FIG.2



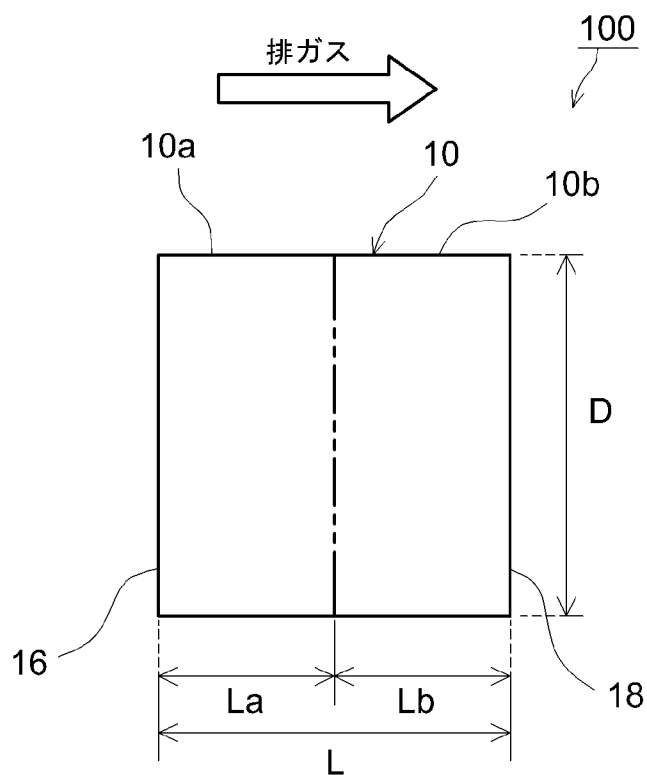
[図3]

FIG.3



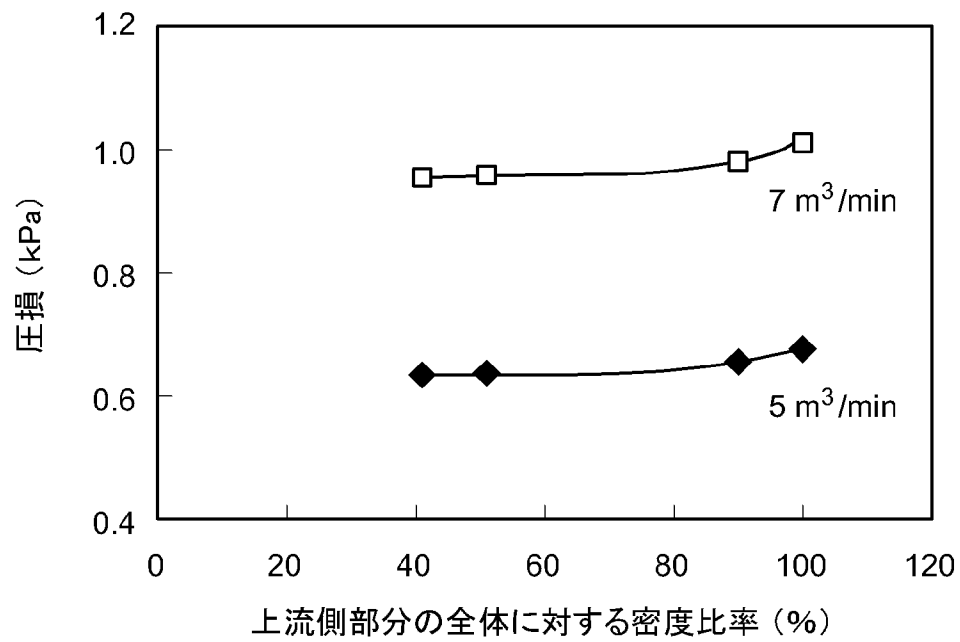
[図4]

FIG.4



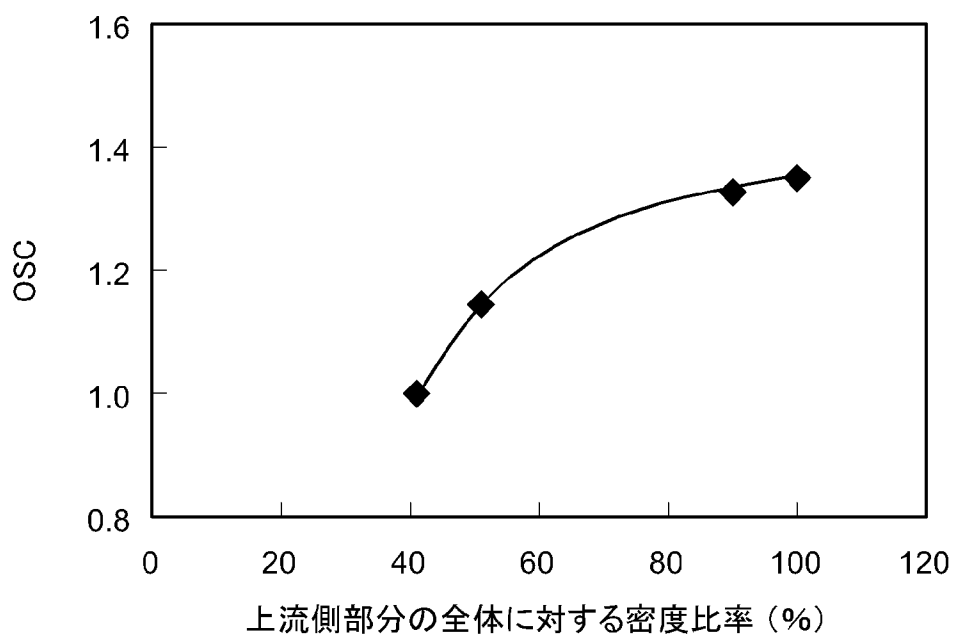
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050513

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J35/04, B01D53/94, B01J23/63, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-516445 A (Nanostellar Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims 1, 8; paragraph [0029]; example 5 & US 2008/0125308 A1 claims 1, 8; paragraph [0036]; example 5 & CN 101583423 A & KR 10-2009-0101377 A	1, 2, 4-6 3
X A	JP 2007-125524 A (Toyota Motor Corp.), 24 May 2007 (24.05.2007), claim 1; examples 1, 5 & US 2009/0229260 A1 claim 1; examples 1, 5 & EP 1949959 A1 & KR 10-2008-0057336 A & CA 2626964 A	1, 5 2-4, 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2016 (24.03.16)

Date of mailing of the international search report

05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050513

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-54085 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 May 1976 (12.05.1976), page 3, upper left column, lines 7 to 13; page 3, lower left column, lines 6 to 13; examples 1, 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2009-285605 A (Toyota Motor Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claim 1; fig. 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2010-5592 A (Toyota Motor Corp.), 14 January 2010 (14.01.2010), claim 1; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2007-330879 A (Cataler Corp.), 27 December 2007 (27.12.2007), claim 1; example 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/04(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/04, B01D53/94, B01J23/63, F01N3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-516445 A (ナノステラー インコーポレイテッド) 2010.05.20, 請求項 1、請求項 8、[0029]、実施例 5 & US 2008/0125308 A1, claim1, claim8, [0036], Example 5 & CN 101583423 A & KR 10-2009-0101377 A	1, 2, 4-6 3
X A	JP 2007-125524 A (トヨタ自動車株式会社) 2007.05.24, 請求項 1、 実施例 1、実施例 5 & US 2009/0229260 A1, claim1, Example 1, Example 5 & EP 1949959 A1 & KR 10-2008-0057336 A & CA 2626964 A	1, 5 2-4, 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 武

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

5 3 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 51-54085 A (旭硝子株式会社) 1976. 05. 12, 第 3 頁左上欄第 7-13 行、同頁左下欄第 6-13 行、実施例 1、実施例 2 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-285605 A (トヨタ自動車株式会社) 2009. 12. 10, 請求項 1、図 2 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2010-5592 A (トヨタ自動車株式会社) 2010. 01. 14, 請求項 1、図 1 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-330879 A (株式会社キャタラー) 2007. 12. 27, 請求項 1、実施例 1 (ファミリーなし)	1-6