

(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2009-106926

(P2009-106926A)

(43) 公開日 平成21年5月21日(2009.5.21)

(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 L	3 G O 9 1
B O 1 J 35/10 (2006.01)	B O 1 J 35/10 3 O 1 F	4 D O 4 8
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 P	4 G 1 6 9
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 J 37/08 Z A B	
B O 1 J 27/224 (2006.01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 B	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-25272 (P2008-25272)	(71) 出願人	000003997
(22) 出願日	平成20年2月5日 (2008.2.5)		日産自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2007-29886 (P2007-29886)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(32) 優先日	平成19年2月9日 (2007.2.9)	(74) 代理人	100102141
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 的場 基憲
(31) 優先権主張番号	特願2007-264054 (P2007-264054)	(72) 発明者	森坂 英昭
(32) 優先日	平成19年10月10日 (2007.10.10)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高谷 真弘
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	宮村 利春
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 触媒コンバータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】パティキュレートと触媒層の接触界面を増加させて触媒活性を高めた触媒コンバータ及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】触媒コンバータは、複数のセルを有し、セル壁の細孔径が10～50μmで、気孔率が40vol%以上である三次元構造担体と、この三次元構造担体に被覆された触媒コート層と、この触媒コート層を介して担持された触媒成分を備える。触媒成分は、三次元構造担体のセル壁表面から上記触媒コート層の表面までの領域に、その全担持量の50質量%以上が存在している。

触媒コンバータの製造方法では、触媒成分の粉末と、熱により消失する消失材を溶媒で分散させてスラリーとし、得られたスラリーを三次元構造担体にコートし、更に消失材を消失させるために焼成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セル壁で区画された複数のセルを有し、このセル壁の細孔径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、気孔率が $40 \text{ vol} \%$ 以上である三次元構造担体と、この三次元構造担体に被覆された触媒コート層と、この触媒コート層を介して担持された触媒成分を備える触媒コンバータであって、

上記触媒成分は、上記三次元構造担体のセル壁表面から上記触媒コート層の表面までの領域に、その全担持量の $50 \text{ 質量} \%$ 以上が存在している、ことを特徴とする触媒コンバータ。

【請求項 2】

上記触媒成分は、上記三次元構造担体のセル壁表面から上記触媒コート層の表面までの領域に、その全担持量の $80 \text{ 質量} \%$ 以上が存在していることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 3】

上記触媒成分が金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 4】

上記金属酸化物が、酸化セリウム (CeO_2)、酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11})、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 及び酸化アルミニウム (Al_2O_3) から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものであることを特徴とする請求項 3 に記載の触媒コンバータ。

【請求項 5】

上記触媒成分が、白金、パラジウム、ロジウム、銀及び金から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 つの項に記載の触媒コンバータ。

【請求項 6】

上記触媒成分が、上記金属酸化物に白金、パラジウム、ロジウム、銀及び金から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のことを担持したものであることを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれか 1 つの項に記載の触媒コンバータ。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つの項に記載の触媒コンバータを製造するに当たり、
上記触媒成分の粉末と、熱により消失する消失材を溶媒で分散させてスラリーとする工程、

得られたスラリーを上記三次元構造担体にコートする工程、

上記コート後に上記消失材を消失させるための焼成工程、
を行うことを特徴とする触媒コンバータの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 つの項に記載の触媒コンバータを製造するに当たり、
熱により消失する消失材を溶媒で分散させて消失材スラリーとする工程、
この消失材スラリーを上記三次元構造担体にコートし乾燥してコート層を形成する工程

、
このコート層に、上記触媒成分の粉末を分散させた触媒スラリーを更にコートする工程

、
上記触媒層スラリーのコート後に上記消失材を消失させるための焼成工程、
を行うことを特徴とする触媒構造体の製造方法。

【請求項 9】

上記消失材として、活性炭、高分子樹脂ビーズ、セルロース及びもみ殻から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものであることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の触媒コンバータの製造方法。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

上記高分子樹脂ビーズが、ポリスチレンビーズ又はポリプロピレンビーズであることを特徴とする請求項 9 に記載の触媒コンバータの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒コンバータ及びその製造方法に係り、更に詳細には、担持する触媒成分を有効に活用できる触媒コンバータ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ガソリンエンジンにおいては、排ガスの厳しい規制に伴って技術が進歩しており、排ガス中に含まれる有害物質は確実に減少しつつあるが、ディーゼルエンジンについては、有害成分が主としてパティキュレートとして排出されるという特殊性から、法規制及び技術の開発がガソリンエンジンに比べて遅れていた。

10

【0003】

ところが、自動車の内燃機関、特にディーゼルエンジンから排出されるパティキュレートは、その粒子径の殆どが $1\mu\text{m}$ 以下であり、大気中に浮遊しやすく呼吸により人体に取り込まれやすい。しかも、パティキュレートにはベンゾピレン等の発癌性物質が含まれていることが明らかとなり、人体への影響が大きな問題となってきた。

このため、ディーゼルエンジンから排出されるパティキュレート排出規制が強化されているが、これに伴い、パティキュレートを効率良く除去できる排ガス浄化材が待望されている。

20

【0004】

近年、パティキュレートを除去する方法の一つとして、三次元構造体から成り目封じのセラミックハニカム、セラミックフォーム、金属発泡体等の耐熱性の排ガス浄化フィルターを用いる方法が知られている。この方法では、排ガス中のパティキュレートを捕集し、背圧が上昇した後、バーナーや電気ヒーター等で排ガス浄化体を加熱し、堆積したパティキュレートを燃焼させ、炭酸ガスに変えて外部に放出するとともに、フィルターを再生するが、これらのフィルターは、表層にのみパティキュレートを捕集する表層捕集タイプのフィルターである。

【0005】

30

しかし、上記の方法では、パティキュレートの燃焼温度が高温であり、捕集したパティキュレートを燃焼除去し、フィルターを再生するために多量のエネルギーが必要となるという問題点を有していた。

また、高温域での燃焼とその反応熱によりフィルターの溶損や割れを生じるという問題点を有していた。

更に、特殊な装置を必要とするため、浄化装置としての大型化、高コスト化が生じるという問題点を有していた。

【0006】

一方、触媒をこれらのフィルターそのものやフィルター上に担持しパティキュレートを触媒作用により燃焼反応を行わせ、ヒーター等を用いずに排ガス中で排ガスの温度で燃焼再生を行う方法がある。

40

例えば、フィルター上に触媒層をコートし触媒作用によりパティキュレートを処理するパティキュレート浄化用触媒及びその製造方法が提案されている（特許文献 1 参照。）。

【特許文献 1】特開 2002 - 102621 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献 1 に記載のパティキュレート浄化用触媒では、捕捉されたパティキュレートはフィルター表層に堆積するため、触媒層とパティキュレートとの接触界面を増やさないと触媒作用が十分に発揮されないという問題点があった。なお、特許文

50

献 1 にはパティキュレートと触媒層との接触界面に関する記載も示唆もない。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、パティキュレートと触媒層の接触界面を増加させて触媒活性を高めた触媒コンバータ及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、銑意検討を重ねた結果、触媒成分を担体表面近傍に局在化させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明の触媒コンバータは、セル壁で区画された複数のセルを有し、このセル壁の細孔径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、気孔率が $40 \text{ vol} \%$ 以上である三次元構造担体と、この三次元構造担体に被覆された触媒コート層と、この触媒コート層を介して担持された触媒成分を備える触媒コンバータである。

そして、上記触媒成分については、上記三次元構造担体のセル壁表面から上記触媒コート層の表面までの領域に、その全担持量の $50 \text{ 質量} \%$ 以上が存在している、ことを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の触媒コンバータの製造方法は、上述のような触媒コンバータを製造する方法である。

20

上記触媒成分の粉末と、熱により消失する消失材を溶媒で分散させてスラリーとする工程、

得られたスラリーを上記三次元構造担体にコートする工程、

上記コート後に上記消失材を消失させるための焼成工程、
を含むことを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

更に、本発明の触媒コンバータの他の製造方法は、上述のような触媒コンバータを製造する方法である。

熱により消失する消失材を溶媒で分散させて消失材スラリーとする工程、

30

この消失材スラリーを上記三次元構造担体にコートし乾燥してコート層を形成する工程、

、

このコート層に、上記触媒成分の粉末を分散させた触媒スラリーを更にコートする工程、

、

上記触媒層スラリーのコート後に上記消失材を消失させるための焼成工程、
を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、触媒成分を担体表面近傍に局在化させることとしたため、パティキュレートと触媒層の接触界面を増加させて触媒活性を高めた触媒コンバータ及びその製造方法を提供できる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の触媒コンバータについて、図面を用いて詳細に説明する。なお、本明細書において、濃度、含有量、充填量などについての「%」は、特記しない限り質量百分率を表すものとする。

【 0 0 1 5 】

上述の如く、本発明の触媒コンバータは、セル壁で区画された複数のセルを有するハニカム型多孔質担体などの三次元構造担体に、触媒成分を含む触媒コート層を被覆して成るものであり、触媒成分が上記三次元構造担体の表面近傍に局在するものである。

50

【 0 0 1 6 】

図 1 は、本発明の触媒コンバータの一実施形態を示している。なお、図 1 では、説明のため点線部分を切欠した触媒コンバータを示している。触媒コンバータ 1 は、図 1 に示すように円柱状であり、セル壁 3 で区画された複数のセル 4 を有する三次元構造担体 2 を用いている。三次元構造担体 2 は、排ガスからパティキュレート除去できる径を有する複数の細孔を備えたセル壁 3 をフィルター要素としている。この三次元構造担体 2 では、これらのセル壁 3 により、複数のセル 4 が互いに平行に形成されている。また、セル 4 の相隣接するセル入口 5 及びセル出口 6 は、目封じ材 7 により交互にかつ千鳥状に塞がれている。排気ガスは、図 1 中の矢印で示すように、三次元構造担体 2 のセル入口 5 における開放されたセルから三次元構造担体 2 内に流入し、そのセル壁 3 の複数の細孔を通過して隣接したセル 4 に流入して、開放端のセル出口 6 を通じて排出される。

10

【 0 0 1 7 】

そして、本発明の触媒コンバータ 1 は、図 2 に示すように、三次元構造担体 2 に触媒成分 1 1 を含む触媒コート層 1 0 を被覆して成るものであり、触媒成分 1 1 が上記三次元構造担体 2 の表面 3 a 近傍に局在する。ここで、触媒成分 1 1 の上記局在については、触媒コンバータ 1 の断面において、上記三次元構造担体 2 のセル壁 3 の表面 3 a から触媒コート層 1 0 の表面 1 0 a までの領域に、この触媒成分 1 1 の、三次元構造担体 2 への全担持量の少なくとも 5 0 % が存在することを意味する。つまり、本発明の触媒コンバータ 1 では、三次元構造担体 2 のセル壁 3 の細孔 3 b 内に侵入した触媒成分 1 1 の割合が、三次元構造担体 2 への全担持量の 5 0 % 未満である。

20

【 0 0 1 8 】

本発明の触媒コンバータ 1 は、内部に上述のような断面構造を有するので、セル壁の表面、即ち排ガス流入面の表層における触媒担持量が多い。一方、パティキュレートは、代表的には、三次元構造体から成りセルの一端を交互に目封じしたセラミックハニカム、セラミックフォーム及び金属発泡体等の耐熱性フィルターの表面部分に堆積して構造体内部には殆ど侵入しないので、パティキュレートと触媒成分 1 1 との接触界面が増加する。よって、触媒成分 1 1 を有効利用でき、触媒活性を向上させることができる。

なお、従来のこのような三次元構造担体に触媒を担持した触媒コンバータでは、三次元構造担体の細孔内部に触媒成分が比較的多量に担持されてしまう。

【 0 0 1 9 】

30

ここで、触媒活性をより高める観点から、上記触媒成分 1 1 は、三次元構造担体 2 への全担持量の 8 0 % 以上が触媒コート層 1 0 内に含まれることで局在化していることが好ましい。つまり、三次元構造担体 2 のセル壁 3 の細孔 3 b 内に侵入した触媒成分 1 1 の割合が、三次元構造担体 2 への全担持量の 2 0 % 未満であることが好ましい。

なお、被覆量（触媒コート層への担持量）の測定は、図 5 ~ 7 に示すように、三次元構造担体のセルにおけるコーナー部、代表的にはハニカムコーナー部を中心として $200 \times 200 \mu\text{m}$ を撮影した SEM 写真について、全触媒面積に対する何 % がセル壁、即ちハニカム表面に存在するかを測定すればよい。

【 0 0 2 0 】

40

触媒成分としては、パティキュレートを触媒作用により燃焼させる観点から、金属酸化物を含むことが好適である。

具体的には、上記金属酸化物として、酸化セリウム (CeO_2)、酸化プラセオジム (Pr_6O_{11})、酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) 又は酸化アルミニウム (Al_2O_3)、及びこれらの任意の組合わせに係るものを使用できる。

【 0 0 2 1 】

また、上記触媒成分としては、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh)、銀 (Ag) 又は金 (Au)、及びこれらの任意の組合わせに係るもの好適に用いることができる。

代表的には、上記金属酸化物に Pt、Pd、Rh、Ag 及び Auなどを担持した触媒成

50

分を好適に使用することができる。

【0022】

なお、触媒コート層は、上述のような触媒成分を含むものであるが、これ以外にも、酸化鉄 (FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4)、酸化マンガン (MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2) などを含有することができる。

【0023】

一方、上述の三次元構造担体としては、セル壁で区画された複数のセルを有し、セル壁の細孔径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ で、気孔率が $40 \text{ vol} \%$ 以上の三次元構造体、代表的には、セラミック製ハニカム担体、セラミックフォーム及び金属発泡体など耐熱性フィルターを例示することができる。

セル壁細孔径や気孔率が上記の範囲を逸脱すると、通常の触媒成分スラリーを用いて触媒成分を多孔質担体の表面に付着させようとしても、触媒成分が担体内部の細孔に比較的多量に浸入してしまい、触媒活性を効果的に発揮させ難くなる。なお、気孔率の上限としては、三次元構造担体自体の強度を維持する観点から $70 \text{ vol} \%$ 以下とすることが好ましい。

【0024】

上記ハニカム担体としては、図1に示すように、一端が目封じされたセルが担体端面において交互に隣接しており、一方の担体端面と他方の担体端面との間では、目封じの配置が逆転しているハニカム構造体、即ちウォールフロー型の耐熱性フィルターを特に好ましく用いることができる。

なお、これら三次元構造体の材質については、セラミックスとしてはコーゼライトや炭化ケイ素など、発泡金属としてはフェライト系ステンレスなどを挙げることができる。

なお、本明細書において、気孔率とは多孔質体であるセル壁の総体積に対する全ての細孔の体積の割合を示し、アルキメデス法により求めることができる。また、セル壁中の細孔の細孔径は水銀圧入法により求めることができる。

【0025】

次に、本発明の触媒コンバータの製造方法について詳細に説明する。

本発明の第1の製造方法は、上述の触媒コンバータを製造するに当たり、触媒成分の粉末と熱により消失する消失材を溶媒で分散させてスラリーとする工程と、得られたスラリーを上記の三次元構造担体にコートする工程と、コート後に消失材を消失させるための焼成工程と、を行うものである。

【0026】

また、本発明の第2の製造方法は、上述の触媒コンバータを製造するに当たり、熱により消失する消失材を溶媒で分散させて消失材スラリーを得る工程と、この消失材スラリーを上記の三次元構造担体にコートし乾燥してコート層を形成する工程と、この消失材コート層が形成された三次元構造担体に触媒成分粉末を分散させた触媒スラリーを更にコートする工程と、触媒スラリーのコート後に消失材を消失させるための焼成工程と、を行うことを特徴とする。つまり、第2の製造方法では、まず三次元構造担体に消失材コート層を形成することにより、担体のセル壁に存在する細孔内に消失材を充填させ、その後、触媒成分をコートすることにより、細孔内部に触媒成分を侵入させることを防止している。

【0027】

このように製造することで、触媒成分を担体のセル壁表面に積極的に集合させて局在化させることができるので、触媒活性が向上する。

このように、消失材を用いることにより、触媒成分を局在化できることの詳細は必ずしも明確ではないが、例えば、図3に示すように、担体2のセル壁3における細孔3bが消失材12であるカーボン粒子で塞がれ、その後、セル壁3の表面3bに触媒成分11がコートされ、焼成工程によりカーボン粒子が消失除去されるので、触媒成分11が担体2の細孔3b内部には少量しか浸入しないものと思われる。

【0028】

また、他の推察としては、図4に示すように、消失材12と触媒成分11を含むスラリー

10

20

30

40

50

ーを担体 2 のセル壁 3 上に塗布するに際し、電荷による吸引力により消失材 1 2 たるカーボン粒子の周りに触媒成分 1 1 が付着し、この触媒成分 1 1 が付着したカーボン粒子は、担体 2 のセル壁 3 の表面 3 a に留まり、担体 2 の細孔 3 b 内部に浸入しないということが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

本発明の第 1 及び第 2 の製造方法においては、上記消失材として、活性炭、高分子樹脂ビーズ、セルロース又はもみ殻、及びこれらを任意に組合わせたものを使用することができる。特に上記高分子樹脂ビーズとしては、ポリスチレンビーズ又はポリプロピレンビーズを使用することが好適である。

これら消失材を用いれば、触媒成分を担体表面に留めやすく、速やかに消失させることができるので有効である。

【実施例】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 3 1 】

(実施例 1)

水 2 0 0 0 g に、酸化セリウム粉末 4 5 0 g、活性炭 1 2 5 g 及びアルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

次に、直径 1 4 4 mm、高さ 1 5 2 mm、セル密度 4 0 0 個 / in^2 、セル壁の中心細孔径 1 0 ~ 2 0 μm 、気孔率 5 0 ~ 6 0 v o l % の S i C 製ハニカム担体を用意し、上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。

【 0 0 3 2 】

図 5 に、本例の触媒コンバータのハニカムコーナー近傍の S E M 写真を示す。

同図より、白色に見える触媒成分 1 1 の大部分は、ハニカムコーナーの形状を模した形状 (L 字状) をなして担体のセル壁 3 の表面 3 a に局在化して触媒コート層 1 0 を形成しており、しかも担体の細孔 3 b 内部には白点が殆ど存在せず、触媒成分 1 1 が殆ど担体の細孔 3 b 内部に浸入していないことが分かる。

なお、触媒成分 1 1 は、全担持量の 8 3 % が担体の表面 3 a に被覆されていた。なお、触媒成分の担持率は、以下の式より求めた。

表面担持率 (%) = (触媒コート層における触媒成分の面積 / 全触媒成分の面積) × 1 0 0

【 0 0 3 3 】

(実施例 2)

水 2 0 0 0 g に、セリウムプラセオジウム複合酸化物粉末 4 5 0 g、活性炭 1 2 5 g 及びアルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

次に、実施例 1 で用いた S i C 製ハニカム担体を用意し、上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 8 2 % が担体表面に被覆されていた。

【 0 0 3 4 】

(実施例 3)

水 2 0 0 0 g に、セリウムイットリウム複合酸化物粉末 4 5 0 g、活性炭 1 2 5 g 及びアルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

次に、実施例 1 で用いた S i C 製ハニカム担体を用意し、上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1

リットルあたり 50 g であった。触媒成分は、全担持量の 82 % が担体表面に被覆されていた。

【0035】

(実施例 4)

水 1000 g に、ジニトロジアミン白金水溶液（白金濃度：8.02 %）488 ml、酸化アルミニウム粉末 450 g を混合し、酸化アルミナ上へ白金を含浸担持した。白金担持量は 8 % とした。

次に、水 2000 g に、白金担持酸化アルミニウム粉末 450 g、活性炭 125 g、アルミナゾル 50 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

その後、実施例 1 で用いた SiC 製ハニカム担体を用意し、上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、150 で 2 時間乾燥し、400 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 50 g であった。触媒成分は、全担持量の 80 % が担体表面に被覆されていた。

【0036】

(実施例 5)

水 1000 g に、活性炭 125 g を混合し、活性炭懸濁液を調製した。

次に、実施例 1 で用いた SiC 製ハニカム担体を用意し、上記活性炭懸濁液（消失材スラリー）に浸漬し、余分な懸濁液を除去した後、150 で 2 時間乾燥した。活性炭層（消失材コート層）の形成量は、担体の 1 リットルあたり 12.5 g であった。

水 2000 g に、酸化セリウム粉末 450 g 及びアルミナゾル 50 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

次に、活性炭層を形成したハニカム担体を上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、150 で 2 時間乾燥し、400 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 50 g であった。触媒成分は、全担持量の 85 % が担体表面に被覆されていた。

【0037】

(実施例 6)

実施例 5 と同様に活性炭層（消失材コート層）を形成したハニカム担体を用意した。

水 2000 g に、セリウムプラセオジム複合酸化物粉末 450 g 及びアルミナゾル 50 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

次に、活性炭層を形成したハニカム担体を上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、150 で 2 時間乾燥し、400 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 50 g であった。触媒成分は、全担持量の 82 % が担体表面に被覆されていた。

【0038】

(実施例 7)

実施例 5 と同様に活性炭層（消失材コート層）を形成したハニカム担体を用意した。

水 2000 g に、セリウムイットリウム複合酸化物粉末 450 g 及びアルミナゾル 50 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

次に、活性炭層を形成したハニカム担体を上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、150 で 2 時間乾燥し、400 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 50 g であった。触媒成分は、全担持量の 81 % が担体表面に被覆されていた。

【0039】

(実施例 8)

実施例 5 と同様に活性炭層（消失材コート層）を形成したハニカム担体を用意した。

水 1000 g に、ジニトロジアミン白金水溶液（白金濃度：8.02 %）488 ml、酸化アルミニウム粉末 450 g を混合し、酸化アルミナ上へ白金を含浸担持した。白金担持量は 8 % とした。

10

20

30

40

50

次に、水 2 0 0 0 g に、白金担持酸化アルミニウム粉末 4 5 0 g 及びアルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

その後、活性炭層を形成したハニカム担体を上記触媒スラリーに浸漬し、余分な触媒スラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 8 0 % が担体表面に被覆されていた。

【 0 0 4 0 】

(実施例 9)

実施例 1 の活性炭をポリスチレンビーズに置き換えた以外は、実施例 1 と同様の操作を繰り返して、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 6 1 % が担体表面に被覆されていた。

10

【 0 0 4 1 】

(実施例 1 0)

実施例 2 の活性炭をポリスチレンビーズに置き換えた以外は、実施例 2 と同様の操作を繰り返して、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 5 9 % が担体表面に被覆されていた。

【 0 0 4 2 】

(実施例 1 1)

実施例 3 の活性炭をポリスチレンビーズに置き換えた以外は、実施例 3 と同様の操作を繰り返して、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 6 2 % が担体表面に被覆されていた。

20

【 0 0 4 3 】

(実施例 1 2)

実施例 4 の活性炭をポリスチレンビーズに置き換えた以外は、実施例 4 と同様の操作を繰り返して、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 6 2 % が担体表面に被覆されていた。

30

【 0 0 4 4 】

(比較例 1)

水 2 0 0 0 g に、酸化セリウム粉末 4 5 0 g 、アルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌してスラリーを調製した。

次に、実施例 1 で用いた S i C 製ハニカム担体を用意し、スラリーに浸漬し、余分なスラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。

図 6 に、本例の触媒コンバータのハニカムコーナー近傍の S E M 写真を示す。図 5 と異なり、白色の触媒成分 1 1 が担体の細孔 3 b の内部にかなり浸入しており、セル壁 3 の表面 3 a に局在する触媒成分 1 1 の量が少ないことが分かる。

40

なお、触媒成分は、全担持量の 3 5 % が担体表面に被覆されていた。

【 0 0 4 5 】

(比較例 2)

水 2 0 0 0 g に、セリウムプラセオジウム複合酸化物粉末 4 5 0 g 、アルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌してスラリーを調製した。

次に、実施例 1 で用いた S i C 製ハニカム担体を用意し、スラリーに浸漬し、余分なスラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 8 % が担体表面に被覆されていた。

50

【 0 0 4 6 】

(比較例 3)

水 2 0 0 0 g に、セリウムイットリウム複合酸化物粉末 4 5 0 g、アルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌してスラリーを調製した。

次に、実施例 1 で用いた S i C 製ハニカム担体を用意し、スラリーに浸漬し、余分なスラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。触媒成分は、全担持量の 7 % が担体表面に被覆されていた。

【 0 0 4 7 】

(比較例 4)

水 1 0 0 0 g に、ジニトロジアミン白金水溶液と酸化アルミニウム粉末 4 5 0 g とを混合し、酸化アルミナ上へ白金を含浸担持した。白金担持量は 8 % とした。

次に、水 2 0 0 0 g に、白金担持酸化アルミニウム粉末 4 5 0 g、アルミナゾル 5 0 g を混合し、攪拌して触媒スラリーを調製した。

その後、実施例 1 で用いた S i C 製ハニカム担体を用意し、スラリーに浸漬し、余分なスラリーを除去した後、1 5 0 で 2 時間乾燥し、4 0 0 で 4 時間焼成して触媒層を形成し、本例の触媒コンバータを得た。触媒層の形成量は、触媒コンバータの 1 リットルあたり 5 0 g であった。

図 7 に、本例の触媒コンバータのハニカムコーナー近傍の S E M 写真を示す。図 5 と異なり、白色の触媒成分 1 1 が担体の細孔 3 b の内部に多量に浸入していることが分かる。

なお、触媒成分は、全担持量の 7 % が担体表面に被覆されていた。

【 0 0 4 8 】

(評価法)

実施例 1 ~ 1 2、比較例 1 ~ 4 で作製した触媒層を形成した触媒コンバータを一部くり抜き構造体容量 0 . 0 7 6 L 切り出して評価を行った。

【 0 0 4 9 】

(1) すず堆積試験

日産自動車製 4 気筒、排気量 2 5 0 0 c c のエンジンにおいて、触媒コンバータにすずを堆積させた。

【 0 0 5 0 】

(2) 触媒評価試験

すずを堆積させた触媒コンバータを固定床流通式反応装置を用いて、触媒性能評価を行った。反応ガスは酸素濃度 5 % でバランスガスに窒素を用いた。触媒コンバータへ入るガスの温度を 5 0 0、空間速度 5 万 / h r の条件において 5 分間にすずが酸化して生成した C O、C O₂ の量で触媒コンバータの性能を比較した。

【 0 0 5 1 】

10

20

30

【表 1】

	触媒	消失材	表面担持率 (%)	CO, CO ₂ 生成量 (mmol)
実施例 1	CeO ₂	活性炭	83	0.162
実施例 2	Ce-P r 複合酸化物	活性炭	82	0.196
実施例 3	Ce-Y 複合酸化物	活性炭	82	0.18
実施例 4	P t 担持 Al ₂ O ₃	活性炭	80	0.151
実施例 5	CeO ₂	活性炭	85	0.163
実施例 6	Ce-P r 複合酸化物	活性炭	82	0.198
実施例 7	Ce-Y 複合酸化物	活性炭	81	0.179
実施例 8	P t 担持 Al ₂ O ₃	活性炭	80	0.148
実施例 9	CeO ₂	ポリスチレンビーズ	61	0.16
実施例 10	Ce-P r 複合酸化物	ポリスチレンビーズ	59	0.19
実施例 11	Ce-Y 複合酸化物	ポリスチレンビーズ	62	0.178
実施例 12	P t 担持 Al ₂ O ₃	ポリスチレンビーズ	62	0.147
比較例 1	CeO ₂	なし	35	0.098
比較例 2	Ce-P r 複合酸化物	なし	8	0.108
比較例 3	Ce-Y 複合酸化物	なし	7	0.101
比較例 4	P t 担持 Al ₂ O ₃	なし	7	0.095

【0052】

表 1 より、実施例 1 ~ 12 で得られた触媒コンバータは、比較例 1 ~ 4 の触媒に比べて CO、CO₂ 生成量が多かった。即ち、すすを酸化する触媒活性が高いことがわかる。これにより、触媒成分を担体表面へ担持することが望ましいことが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明に係る触媒コンバータは、ディーゼルエンジンの PM 処理だけでなく、空気清浄機用フィルタなどに応用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図 1】本発明の触媒コンバータの一実施形態を示す斜視図である。

- 【図 2】本発明の触媒コンバータにおけるセル壁近傍を示す概略断面図である。
 【図 3】本発明の触媒コンバータの製造工程の一例を示す概略断面図である。
 【図 4】本発明の触媒コンバータの製造工程の他の例を示す概略断面図である。
 【図 5】実施例 1 において、触媒成分の担持状態を示す一部断面写真である。
 【図 6】比較例 1 において、触媒成分の担持状態を示す一部断面写真である。
 【図 7】比較例 4 において、触媒成分の担持状態を示す一部断面写真である。

【符号の説明】

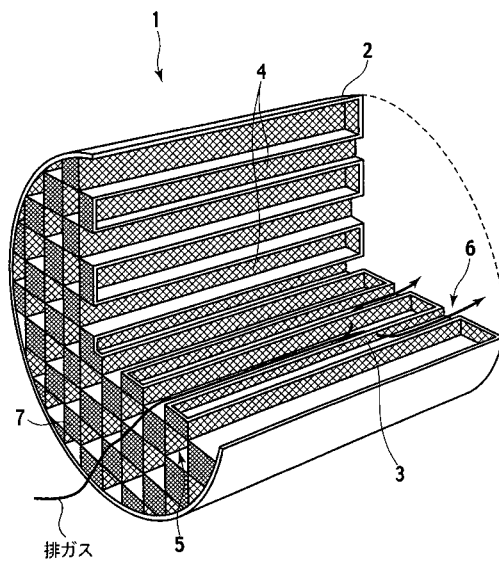
【 0 0 5 5 】

- 1 触媒コンバータ
- 2 三次元構造担体
- 3 セル壁
- 3 a 表面
- 3 b 細孔
- 4 セル
- 5 セル入り口
- 6 セル出口
- 7 目封じ材
- 10 触媒コート層
- 10 a 表面
- 10 b 細孔
- 11 触媒成分
- 12 消失材

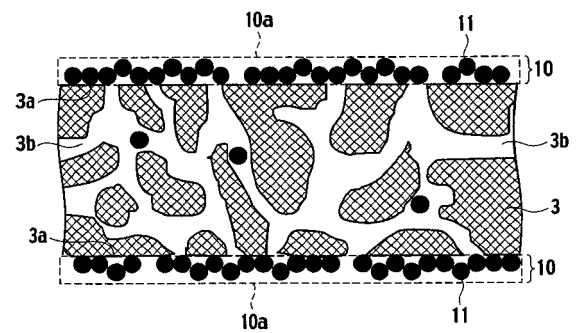
10

20

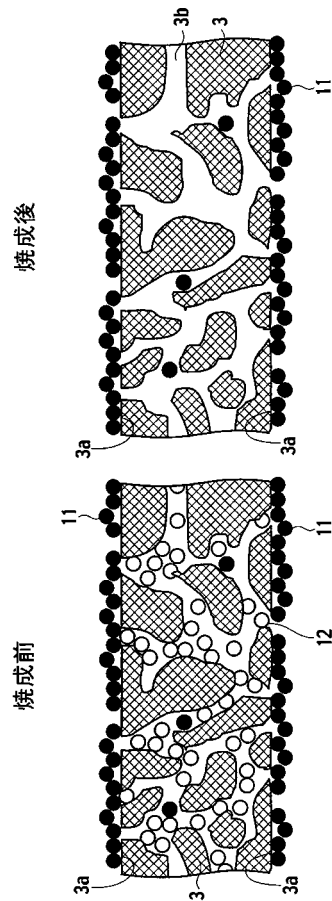
【図 1】



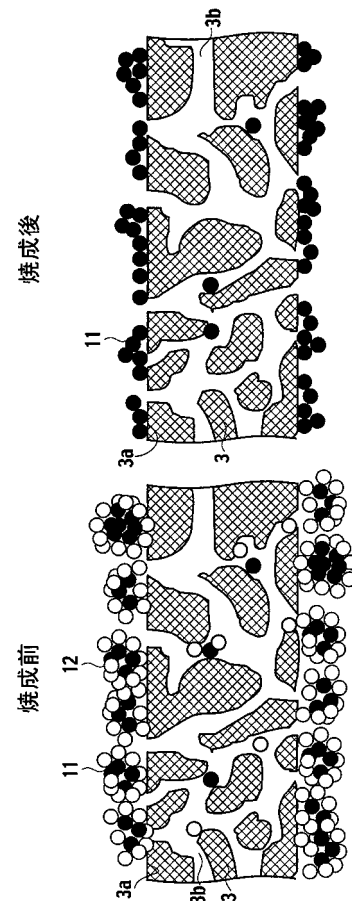
【図 2】



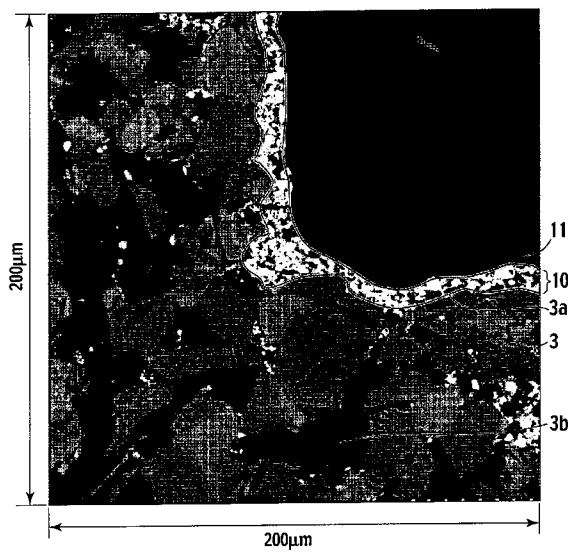
【図 3】



【図 4】

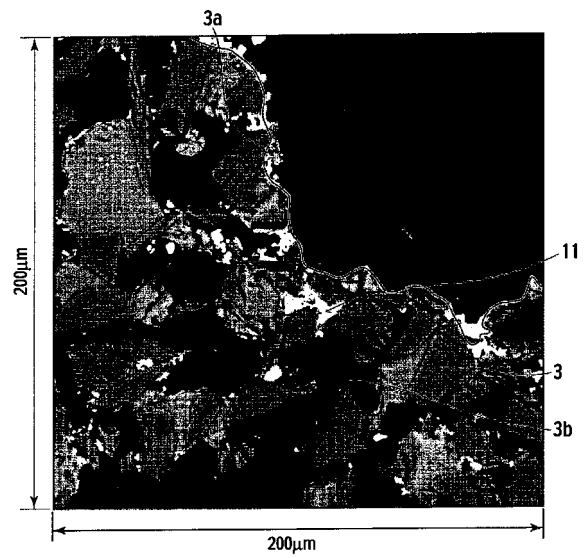


【図 5】



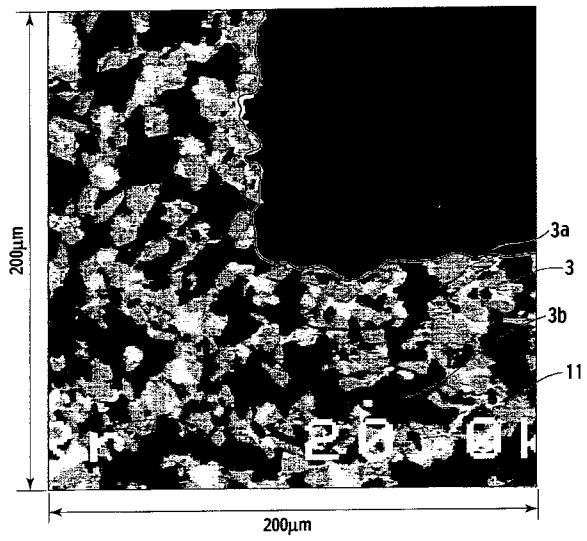
実施例1
表面担持率 = 83%

【図 6】



比較例1
表面担持率 = 35%

【 図 7 】



比較例 4
表面担持率 = 7%

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		(2006.01)	
		B 0 1 J	27/224	A
		F 0 1 N	3/28	3 0 1 P
		F 0 1 N	3/28	3 0 1 Q

(72)発明者 山内 武
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 花木 保成
神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

F ターム(参考) 3G091 AB01 BA39 GA06 GA18 GA20 GB05W GB10W
4D048 AA14 AB01 BA03X BA08Y BA18X BA19X BA22Y BA30X BA31Y BA33Y
BA34Y BA41X BB02 BB16 BB17
4G169 AA03 AA08 AA09 BA01A BA01B BA05A BA08C BA22C BA29C BB04A
BB04B BB06B BB15B BC25A BC32A BC33A BC40B BC43A BC43B BC44A
BC44B BC71A BC72A BC75A BC75B BD05B BE01C CA02 CA03 CA07
CA18 DA06 EA01X EA08 EA18 EC17X FA01 FB06 FB15 FB30
FB31 FB36 FB57 FC03 FC08 FC10