

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5291966号
(P5291966)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.

F I

BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	103C
BO1J 35/04	(2006.01)	BO1J 35/04	301E
BO1J 35/10	(2006.01)	BO1J 35/10	301F
BO1J 37/02	(2006.01)	BO1J 37/02	101D
BO1J 23/656	(2006.01)	BO1J 23/64	104A

請求項の数 9 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-78476 (P2008-78476)
 (22) 出願日 平成20年3月25日(2008.3.25)
 (65) 公開番号 特開2009-226376 (P2009-226376A)
 (43) 公開日 平成21年10月8日(2009.10.8)
 審査請求日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(73) 特許権者 000004064
 日本碍子株式会社
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 (74) 代理人 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (72) 発明者 水谷 貴志
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
 日本碍子株式会社内

審査官 山本 吾一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒担持フィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁によって区画された、排ガスの流路となる複数のセルを備えるハニカム構造の基材からなり、前記セルの隔壁が、ガスの流入側となる上流層とガスの流出側となる下流層を含む触媒担持フィルタであって、

前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部には互い違いに目封じされてなる目封止部が形成されてなり、

前記隔壁の上流層は、前記排ガス中に含まれるパーティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒が担持されたPM除去触媒層として構成され、

前記隔壁の下流層は、前記パーティキュレートを捕集するために平均細孔径を小さくしたPM捕集層として構成されるとともに、未燃ガスの酸化を促進するガス浄化触媒が担持されたガス浄化触媒層として構成され、

前記PM除去触媒層の触媒量が、前記ガス浄化触媒層よりも多く担持され、前記PM除去触媒層は、前記ガス浄化触媒層と同じ酸化触媒が担持されるとともに、前記酸化触媒の担持量が前記ガス浄化触媒層よりも1.05~10倍多い触媒担持フィルタ。

【請求項2】

前記PM除去触媒層と前記ガス浄化触媒層とに担持される酸化触媒の総量が、15~180g/Lである請求項1に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項3】

前記PM除去触媒層には貴金属が含まれない請求項1又は2に記載の触媒担持フィルタ

。

【請求項 4】

前記ガス浄化触媒層の平均細孔径は、前記PM除去触媒層よりも小さくなるように形成されている請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 5】

ガス浄化触媒層の平均細孔径は 1 ~ 15 μm である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタ。

【請求項 6】

前記PM除去触媒層の平均細孔径は 35 ~ 80 μm である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタ。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタの製造方法であって、PM除去触媒とガス浄化触媒を別々に担持して製造する触媒担持フィルタの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタの製造方法であって、PM除去触媒を入口側、ガス浄化触媒を出口側から担持して製造する触媒担持フィルタの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒担持フィルタの製造方法であって、PM除去触媒とガス浄化触媒を入口側から担持して製造する触媒担持フィルタの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関、又は各種燃焼装置から排出される排ガス中に含まれるパティキュレート捕集し、或いは浄化するために使用される触媒担持フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン等の内燃機関、又は各種燃焼装置（以下、適宜「内燃機関等」という）から排出される排ガスにはスート（黒鉛）を主体とする粒子状物質（以下、適宜「パティキュレート・マター」、「パティキュレート」、或いは「PM」という）が多量に含まれている。このパティキュレートがそのまま大気中に放出されると環境汚染を引き起こすため、内燃機関等からの排ガス流路には、パティキュレートを捕集するためのフィルタが搭載されていることが一般的である。

30

【0003】

このような目的で使用されるフィルタとしては、例えば、図 8 に示すように、多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁 107 によって区画された、ガスの流路となる複数のセル 113 を有するハニカム構造体 110 からなり、複数のセル 113 の一方の開口端部 X と他方の開口端部 Y とが目封じ部 109 によって互い違いに目封じされてなるハニカムフィルタが挙げられる。このようなハニカムフィルタでは、排ガス流入セルから排ガス G_1 を流入させると、排ガス G_1 が隔壁 107 を通過する際に排ガス G_1 中のパティキュレートが隔壁に捕集され、パティキュレートが除去された浄化ガス G_2 が浄化ガス流出セルから流出する。

40

【0004】

そして、近年においては、パティキュレートの酸化（燃焼）を促進するための酸化触媒を備えたハニカムフィルタが使用されている（以下、「触媒担持フィルタ」と記す）。このような触媒担持フィルタでは、通常、ハニカムフィルタの隔壁の表面及び隔壁に存在する細孔の内部表面に酸化触媒が担持されている。このような触媒担持フィルタでは、排ガス中のパティキュレートが隔壁によって捕集されるのみならず、パティキュレートの酸化（燃焼）が促進されることによって、排ガス中のパティキュレートを減少させることがで

50

き、排ガスを効果的に浄化することが可能となる。

【 0 0 0 5 】

ところが、排ガス中に含まれるパティキュレートを実際に捕集し得るような平均細孔径を有する多孔質セラミックから構成された触媒担持フィルタにおいては、排ガス中に含まれるパティキュレートの殆どがフィルタの隔壁の排ガス流入セル側の表面に堆積してしまい、隔壁に存在する細孔の内部にまでは侵入しない。即ち、隔壁に存在する細孔の内部表面に担持された酸化触媒はパティキュレートと接触しておらず、有効に活用されていないことになる。このような状態では、パティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができず、排ガス中のパティキュレートを減少させることができないため、隔壁の排ガス流入セル側の表面には比較的短期間の内にパティキュレートが堆積してしまう。とりわけ、このような触媒担持フィルタからなるDPFを床下に搭載して使用すると、エンジンから出てくるスートがDPFに到達するまでに凝集してしまうため、スートの直径が大きくなり、スートが上流層に堆積し圧損を生じさせやく、フィルタの再生作業（逆洗や加熱等により堆積したパティキュレートを除去する作業）を頻繁に行わざるを得ないという問題があった。

10

【 0 0 0 6 】

そこで、上記と同様の基本構成を有する触媒担持ハニカムフィルタとして、隔壁に存在する細孔の、排ガス流入セル側の開口平均径が浄化ガス流出セル側の開口平均径よりも大きいことを特徴とする排気浄化装置が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【 0 0 0 7 】

20

上記のような排気浄化装置によれば、隔壁に存在する細孔の、排ガス流入セル側の開口平均径が大きいため、排ガス中に含まれるパティキュレートは隔壁の排ガス流入セル側の表面のみならず、隔壁に存在する細孔の内部まで容易に侵入することができる一方、隔壁の浄化ガス流出セル側の細孔の開口平均径が小さいために、パティキュレートが浄化ガス流出セル側に漏洩することがない。従って、排ガス中に含まれるパティキュレートを効率よく捕集できるとともに、パティキュレートと隔壁に存在する細孔の内部に担持された酸化触媒との接触度合いが向上し、パティキュレートの酸化（燃焼）を十分に促進することができることとされている。

【 0 0 0 8 】

ここで、上記の排気浄化装置では、隔壁に存在する細孔が隔壁の厚み方向の中央から隔壁の両表面に向かって細孔径が徐々に小さくなる樽型空間として存在していることを前提とし、その隔壁の一方の表面を表面改質剤によって除去することにより、排ガス流入セルに面する隔壁の細孔の開口平均径が浄化ガス流出セルに面する隔壁の細孔の開口平均径よりも大きく構成される。即ち、1つの細孔につき、その開口径を変化させ、その一方の開口部の開口径を大きく、他方の開口部の開口径を小さく構成される。

30

【 0 0 0 9 】

しかしながら、特許文献1に示されるように、例えば、多孔質セラミックかなる隔壁における細孔は、焼結によって相互に結合した骨材粒子間の空隙によって形成されるものであるため、上記のような樽型空間としては存在していないと考えられる。従って、上記の特許文献1に記載される排気浄化装置のような構成を採用することは事実上困難であった。即ち、隔壁における細孔内に酸化触媒を担持させたとしても、上記の特許文献1に記載される排気浄化装置のような効果を得ることは不可能であった。

40

【 0 0 1 0 】

さらに、このような従来の問題に対して次の特許文献2がある。

【 0 0 1 1 】

特許文献2では、上流のスート堆積層の細孔を大きくしてスートを細孔内に堆積させ、スートと触媒との接触率を上げることでスートの燃焼速度を向上させる方法が提案されている。しかし、同触媒を下流層に形成される捕集層にもコートすると、下流の捕集層の平均細孔径が過度に小さくなってしまい、触媒による細孔の閉塞が起こりやすくなり、加えて、スート堆積時の圧損が高くなってしまいうという問題がある。また、その触媒閉塞を回

50

避するためにDPF全体に触媒量を多くコートすることが出来ず、上流スート堆積層でのスートの燃焼速度が十分ではない。さらに、触媒が隔壁全体に均一にコートされるため、たとえば、隔壁上流側に大細孔径からなる大細孔径層(30 μm以上)及び、隔壁の下流層に捕集層を施した際には、図6の隔壁とPM堆積量との関係を模式的示した図に示されるように、PMと触媒との接触頻度が高くなり、再生温度が低温となりすぎるため、カーボンが不完全燃焼で除去され、COの発生を抑制できない。

【0012】

とりわけ、このDPFを車両床下に搭載した場合、スートがDPFに到達するまでの浮遊過程で凝集し、スートの粒径が大きくなるため、スートの大半が隔壁上流の細孔に堆積し、前述のような問題が顕著に起こり得るため問題の解消に至っていない。

10

【0013】

以上のように特許文献1、2によっても従来の問題に対しては未だ十分な対応がなされておらず、早期の解決策が望まれる所である。

【0014】

【特許文献1】特開2002-309921号公報

【特許文献2】特表2002-519186号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、スート堆積層である隔壁の上流層に、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒が担持又はコートされたPM除去触媒層を形成し、隔壁の下流層に、パティキュレートを捕集するために平均細孔径を小さくしたPM捕集層を形成するとともに、未燃ガスの酸化を促進するガス浄化触媒を担持するガス浄化触媒層を形成することにより、触媒浄化性能を向上させながら再生効率を向上させるとともに、スート付圧損を減少させながらエミッション向上させる触媒担持フィルタを提供することにある。

20

【0016】

とりわけ、下流層よりも上流層に担持する触媒量を多くすることによって、下流層での触媒閉塞を回避しながらDPF全体としては触媒量を多くコートできるとともに、上流層ではスート燃焼速度を速めるとともに、PMと触媒との接触頻度を制御することによって再生温度を制御でき、下流層では、上流層でカーボンが燃焼して確実に除去されるため、確実にCOの発生を抑制できる触媒担持フィルタを提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明により、以下のDPFが提供される。

【0018】

[1] 多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁によって区画された、排ガスの流路となる複数のセルを備えるハニカム構造の基材からなり、前記セルの隔壁が、ガスの流入側となる上流層とガスの流出側となる下流層を含む触媒担持フィルタであって、前記複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部には互い違いに目封じされてなる目封止部が形成されてなり、前記隔壁の上流層は、前記排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒が担持されたPM除去触媒層として構成され、前記隔壁の下流層は、前記パティキュレートを捕集するために平均細孔径を小さくしたPM捕集層として構成されるとともに、未燃ガスの酸化を促進するガス浄化触媒が担持されたガス浄化触媒層として構成され、前記PM除去触媒層の触媒量が、前記ガス浄化触媒層よりも多く担持され、前記PM除去触媒層は、前記ガス浄化触媒層と同じ酸化触媒が担持されるとともに、前記酸化触媒の担持量が前記ガス浄化触媒層よりも1.05~1.0倍多い触媒担持フィルタ。

40

【0021】

50

[2] 前記 P M 除去触媒層と前記ガス浄化触媒層とに担持される酸化触媒の総量が、15 ~ 180 g / L である [1] に記載の触媒担持フィルタ。

【 0 0 2 3 】

[3] 前記 P M 除去触媒層には貴金属が含まれない [1] 又は [2] に記載の触媒担持フィルタ。

【 0 0 2 5 】

[4] 前記ガス浄化触媒層の平均細孔径は、前記 P M 除去触媒層よりも小さくなるように形成されている [1] ~ [3] のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

【 0 0 2 6 】

[5] ガス浄化触媒層の平均細孔径は 1 ~ 15 μm である [1] ~ [4] のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

10

【 0 0 2 7 】

[6] 前記 P M 除去触媒層の平均細孔径は 35 ~ 80 μm である [1] ~ [5] のいずれかに記載の触媒担持フィルタ。

【 0 0 2 8 】

[7] [1] ~ [6] のいずれかに記載の触媒担持フィルタの製造方法であって、P M 除去触媒とガス浄化触媒を別々に担持して製造する触媒担持フィルタの製造方法。

【 0 0 2 9 】

[8] [1] ~ [6] のいずれかに記載の触媒担持フィルタの製造方法であって、P M 除去触媒を入口側、ガス浄化触媒を出口側から担持して製造する触媒担持フィルタの製造方法。

20

【 0 0 3 0 】

[9] [1] ~ [6] のいずれかに記載の触媒担持フィルタの製造方法であって、P M 除去触媒とガス浄化触媒を入口側から担持して製造する触媒担持フィルタの製造方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 1 】

本発明の触媒担持フィルタによれば、スート堆積層である隔壁の上流層に、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒が担持又はコートされた P M 除去触媒層を形成し、隔壁の下流層に、パティキュレートを捕集するために平均細孔径を小さくした P M 捕集層を形成するとともに、未燃ガスの酸化を促進するガス浄化触媒を担持するガス浄化触媒層を形成することにより、触媒浄化性能を向上させながら再生効率を向上させるとともに、スート付圧損を減少させながらエミッション向上させる触媒担持フィルタを提供できるという優れた効果を奏する。とりわけ、車両床下に搭載した場合にも効率的に P M ・未燃ガスを除去する事ができる。

30

【 0 0 3 2 】

さらに、下流層よりも上流層に担持する触媒量を多くすることによって、下流層での触媒閉塞を回避しながら D P F 全体としては触媒量を多くコートできるとともに、上流層ではスート燃焼速度を速めるとともに、P M と触媒との接触頻度を制御することによって再生温度を制御でき、下流層では、上流層でカーボンが燃焼して確実に除去されるため、確実に C O の発生を抑制できる触媒担持フィルタを提供できるという優れた効果を奏する。

40

さらに、エンジンからの配置位置を選ばずに搭載可能である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 3 】

以下、本発明のセラミックフィルタを実施するための最良の形態について具体的に説明する。但し、本発明はその発明特定事項を備えるセラミックフィルタを広く包含するものであり、以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】

[1] 本発明の触媒担持フィルタ：

本発明の触媒担持フィルタ 1 は、図 1 ~ 5 に示されるように、多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁 4 によって区画された、排ガスの流路となる複数のセル 3 を

50

備えるハニカム構造の基材からなり、前記セル3の隔壁が、ガスの流入側となる上流層13とガスの流出側となる下流層15を含む触媒担持フィルタであって、前記複数のセル3の一方の開口端部7(7a)と他方の開口端部7(7b)には互い違いに目封じされてなる目封止部8が形成されてなり、前記隔壁の上流層13は、前記排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための酸化触媒が担持又はコートされたPM除去触媒層10として構成され、前記隔壁の下流層15は、前記パティキュレートを捕集するために平均細孔径を小さくしたPM捕集層9として構成されるとともに、未燃ガスの酸化を促進するガス浄化触媒が担持又はコートされたガス浄化触媒層11として構成されている触媒担持フィルタとして構成されている。

【0035】

[1-1] PM除去触媒層：

PM除去触媒層は、PM除去触媒として酸化触媒を担持(コート)して形成した層からなり、ハニカム基材が備える隔壁上流層に形成される。すなわち、このPM除去触媒層は隔壁の上流層、つまり隔壁の表面、及び、隔壁に存在する細孔の内壁であってガスの流入口近傍等の領域に形成されPMを酸化処理する機能を果たす層として形成される。

【0036】

このようなPM除去触媒層を形成するのは、隔壁上流の細孔が大きく、隔壁下流の細孔が小さいDPFを車両床下に搭載した場合には、スートがDPFに到達するまでの浮遊過程で凝集し、スートの粒径が大きくなるため、スートの大半が隔壁上流の細孔に堆積する事を発見したからである。したがって、上流層にPM除去触媒をコートし、さらに、後述する下流層にガス浄化触媒をコートすることで、効率的にPM・未燃ガスを除去できるようにした。換言すれば、このPM触媒層が上流層によるPM除去処理と、さらに下流層が2つの機能を果たす層として、すなわち、PMを捕集するPM捕集層及び未燃ガスの浄化処理を行うガス浄化触媒層として形成されることにより、上流と下流のそれぞれが相俟って相乗的に触媒浄化処理を促進でき、触媒担持フィルタとしての再生効率を著しく向上させることができるのである。

【0037】

ここで、前述の「上流層(または上流)」とは、ハニカム構造の基材に備えられるガス流入側の隔壁であって、セルのガス流入側及びその近傍の隔壁に形成される領域をいう。具体的には、図3~5に示されるように、上流層13は、セル3の有する隔壁4におけるガスの流入路の入口及びその近傍領域をいう。この領域に、PM除去触媒が担持(コート)され、PM除去触媒層13として構成されることになる。さらに、「下流層(または下流)」とは、図3~5に示されるように、ハニカム構造の基材に備えられるガス流出側の隔壁であって、セルのガス流出側及びその近傍の隔壁に形成される領域をいい、パティキュレートを捕集するために平均細孔径を小さく形成した(PM捕集層9としての)領域をいう。換言すれば、セル3の有する隔壁4におけるガスの流出路の出口及びその近傍領域をいう。この領域には、ガス浄化触媒が担持(コート)され、ガス浄化触媒層11として構成されることになる。

【0038】

なお、基材の備える隔壁は「上流層」及び「下流層」の2層構造からなるものに限らず、上流層(上流)と下流層(下流)との間に、触媒がない中間層を設けて3層以上からなる隔壁として構成してもよい。

【0039】

[1-1-1] 酸化触媒：

酸化触媒は、隔壁の上流層、つまり隔壁の表面、及び、隔壁に存在する細孔の内壁であってガスの流入口近傍等の領域に担持(コート)されることによって、PM除去触媒層を形成する。このように酸化触媒を担持(コート)PM除去触媒層で、PM除去触媒(酸化触媒)とPMと接触させて、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化処理が促進される。

【0040】

10

20

30

40

50

酸化触媒としては、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 等の貴金属が好適に用いられる。

【0041】

なお、本発明の触媒担持フィルタにおいては、少なくとも酸化触媒がPM除去触媒層に担持されたものであることが必要であるが、他の触媒や浄化材が、さらに担持されていてもよい。例えば、アルカリ金属 (Li、Na、K、Cs等) やアルカリ土類金属 (Ca、Ba、Sr等) からなるNO_x吸蔵触媒、三元触媒、セリウム (Ce) 及び/又はジルコニウム (Zr) の酸化物に代表される助触媒、HC (Hydro Carbon) 吸着材等が担持されていてもよい。なお、後述のガス浄化触媒層に担持される場合もある。

【0042】

たとえば、PM除去触媒にはCeとそれ以外の少なくとも1種の希土類金属、アルカリ土類金属、または遷移金属を含んでもよい。

【0043】

ここで、希土類金属としては、たとえば、Sm、Gd、Nd、Y、Zr、Ca、La、Pr等から選択することができる。

【0044】

また、PM除去触媒に含まれるアルカリ土類金属としては、たとえば、Mg、Ca、Sr、Ba等から選択することができる。

【0045】

また、PM除去触媒に含まれる遷移金属としては、たとえば、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sc、Ti、V、Cr等から選択することができる。

【0046】

また、酸化触媒、NO_x吸蔵触媒等の触媒成分の担持方法は特に限定されないが、例えば、ハニカム構造体の隔壁に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。また、例えば、ディッピング法等の従来公知のセラミック膜形成方法を利用して、セラミックスラリーをハニカム構造の基材の隔壁の上流層に付着させ、乾燥、焼成する方法等により、薄膜状のPM除去触媒層を形成すればよい。この際、PM除去触媒層となる上流層の平均細孔径はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や配合比等、気孔率はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や造孔材の量等、コート層厚みはセラミックスラリーの濃度や膜形成に要する時間等を制御することにより所望の値に調整することができる。なお、上記PM除去触媒層については、「1層」に限らず、複数層からなるPM除去触媒層として形成してもよい。

【0047】

なお、酸化触媒、NO_x吸蔵触媒等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、ハニカム構造体の隔壁等に担持させることが好ましい。

【0048】

また、上記PM除去触媒層は、例えば、吸引法等の従来公知の触媒担持方法を応用して、触媒スラリーをPM捕集層の細孔内に担持させ、乾燥、焼成する方法等により、PM除去触媒層を形成することができる。

【0049】

[1 2] PM捕集層：

本字実施形態の触媒担持フィルタでは、触媒担持フィルタが備える隔壁の下流層は、排ガスのスト (黒鉛) を主体とする粒子状物質 (PM) を捕集するために平均細孔径を小さくしたPM捕集層として構成されている。このように隔壁の下流層の平均細孔径を小さくすることで、Ashを確実に捕捉することができる。その上、このPM捕集層にガス浄化触媒がコート (担持) されて形成されるガス浄化触媒層の内部まで、Ashが流入することを防ぎ、未燃ガスの酸化処理を促進させることができるのである。

【0050】

このように、隔壁の下流層の平均細孔径を小さくするのは、仮に、PM除去触媒層で浄

10

20

30

40

50

化処理できなかったスートが捕集層まで到達しても、この捕集層でスートを確実に捕集して隔壁の内部への流入を阻止し、捕集層の上部側に堆積させることによって、ガス浄化触媒層全体で未燃ガスの浄化処理を確実に行うことができるからである。

【 0 0 5 1 】

〔 1 - 3 〕 ガス浄化触媒およびガス浄化触媒層：

本実施形態におけるガス浄化触媒層は、ガス浄化触媒からなる層であって、下流層である、セルのガス流出側及びその近傍の隔壁に、ガス浄化触媒を担持（コート）して形成される。すなわち、本実施形態では、前述のPM捕集層とガス浄化触媒層とが同層である下流層に形成されることになる。ただし、PMやAshの流入は、下流層の表層又は表層近傍に堆積されたため、下流層の内部への流入を防ぐことができ、下流層全体での触媒劣化を防ぐことができ、ガス浄化触媒層での未燃ガスの酸化処理を促進することができる。

10

【 0 0 5 2 】

ここで、本実施形態において、「排ガス浄化触媒」というときは、排ガスを浄化する効果を有する触媒成分を意味し、排ガス中に含まれる窒素酸化物、炭化水素、或いは一酸化炭素といった有害成分の浄化を促進するための触媒の全てが含まれる。例えば、窒素酸化物を酸化するための酸化触媒、窒素酸化物の酸化と炭化水素や一酸化炭素の還元を同時に行う三元触媒の他、窒素酸化物（ NO_x ）吸蔵触媒も含まれる。

【 0 0 5 3 】

ガス浄化触媒として酸化触媒を担持（コート）する場合には、ガス浄化触媒層は、排ガス中に含まれるパティキュレートの酸化を促進するための層として隔壁の下流層に形成される。ガス浄化触媒として酸化触媒が担持されると、耐久後における同等の浄化性能を維持するために用いられる触媒コートのトータル量（以下、適宜「トータル触媒コート量」という）を減らすことができるため、好ましい。なお、AshはPM捕集層の表層或いは上層で捕捉されるため、PM捕集層でもありガス浄化触媒層でもある下流層内部への流入を確実に防ぐことができ、前述のトータル触媒コート量の減量化と相俟って、ガス浄化触媒層全体の触媒劣化をも防ぐことができるため、好ましい。

20

【 0 0 5 4 】

なお、「下流層（または下流）」とは、八ニカム構造の基材に備えられるガス流出側の隔壁であって、セルのガス流出側及びその近傍の隔壁に形成される領域をいい、図3～5の、セル3の有する隔壁4におけるガスの流出路の出口及びその近傍領域（符号15）をいう。

30

【 0 0 5 5 】

このガス浄化触媒として用いられる酸化触媒としては、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）等の貴金属が好適に用いられる。

【 0 0 5 6 】

なお、本発明の触媒担持フィルタにおいて、酸化触媒がガス触媒として担持される場合には、他の触媒や浄化材が、さらに担持されてもよい。例えば、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）やアルカリ土類金属（Ca、Ba、Sr等）からなる NO_x 吸蔵触媒、三元触媒、セリウム（Ce）及び/又はジルコニウム（Zr）の酸化物に代表される助触媒、HC（Hydro Carbon）吸着材等が担持されていてもよい。例えば、アルカリ金属（Li、Na、K、Cs等）やアルカリ土類金属（Ca、Ba、Sr等）からなる NO_x 吸蔵触媒、三元触媒、セリウム（Ce）及び/又はジルコニウム（Zr）の酸化物に代表される助触媒、HC（Hydro Carbon）吸着材等が担持されていてもよい。

40

【 0 0 5 7 】

また、酸化触媒、 NO_x 吸蔵触媒等の触媒成分の担持方法は特に限定されないが、例えば、八ニカム構造体の隔壁に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。また、酸化触媒、 NO_x 吸蔵触媒等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、八ニカム構造体の隔壁等に担持させることが好ましい

50

【0058】

また、ガス浄化触媒が NO_x 浄化触媒である場合（或いは、主として NO_x 浄化触媒を含む場合には）には、本実施形態におけるガス浄化触媒層は、 NO_x の浄化をする層として、隔壁の下流層に形成されることになる。具体的には、隔壁の下流層にある、セルのガス流出側及びその近傍の隔壁に、このガス浄化触媒を担持させてガス浄化触媒層が形成される。このように、ガス浄化触媒として NO_x 浄化触媒が担持（コート）されガス浄化触媒層が形成されると、 CO の発生を抑制でき、 NO_x 浄化効率を上昇させることができる。すなわち、隔壁下流の PM 捕集層に流入してする Ash や Sulfur 成分は、前述のように PM 捕集層（特に、 PM 捕集層の表層及び上層）で確実に捕集され、その PM 捕集層と同層に担持されて形成されているガス浄化触媒層の内部への流入を防ぐことができ、 NO_x 触媒の触媒劣化を抑制しながら、ガス浄化触媒層内部に流入した未燃ガスのみを浄化処理でき CO の発生を抑制できる。したがって、再生処理（酸化処理）を向上させることができる。

10

【0059】

また、この NO_x 浄化触媒には、アルミナ、ジルコニア及びチタン、並びに、それらの組み合わせからなる群より選択される金属酸化物をコート材として含むことができる。

【0060】

NO_x 浄化触媒としては、 NO_x 吸蔵還元触媒又は NO_x 選択還元触媒が挙げられる。

【0061】

ここで、「 NO_x 吸蔵還元触媒」とは、空燃比がリーン状態のときに NO_x を吸蔵し、一定間隔でリッチスパイクを行った時に（排ガスを燃料リッチにした時に）、吸蔵した NO_x を N_2 に還元する触媒をいう。たとえば、アルミナ、ジルコニア、チタニアのような金属酸化物のコート材に白金、パラジウム、ロジウムのような貴金属と、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属とを担持させて得ることができる。

20

【0062】

また、「 NO_x 選択還元触媒」とは、リーン雰囲気において、 NO_x を還元成分と選択的に反応させて浄化する触媒をいう。例えば、銅、コバルト、ニッケル、鉄、ガリウム、ランタン、セリウム、亜鉛、チタン、カルシウム、バリウム及び銀からなる群より選択される少なくとも1種の貴金属を、ゼオライト又はアルミナを含有するコート材に担持させて得ることができる。

30

【0063】

浄化触媒の担持方法は特に限定されないが、例えば、ハニカム構造体の隔壁に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。また、例えば、ディッピング法等の従来公知のセラミック膜形成方法を利用して、セラミックスラリーをハニカム構造の基材の隔壁の下流層に付着させ、乾燥、焼成する方法等により、薄膜状の浄化触媒層を形成することができる。この際、浄化触媒層の平均細孔径はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や配合比等、気孔率はセラミックスラリー中の骨材粒子の粒度や造孔材の量等、コート層厚みはセラミックスラリーの濃度や膜形成に要する時間等を制御することにより所望の値に調整することができる。なお、上記コート層については、「1層」に限らず、複数層からなるガス浄化触媒層として形成してもよい。

40

【0064】

また、三元触媒、酸化触媒、窒素酸化物吸蔵触媒等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きい耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、ハニカム構造体の隔壁等に担持させることが好ましい。

【0065】

図3～5を参照しながら説明する。前述のように、セル3の上流層13であるガス流入側及びその近傍の隔壁4aには、 PM 除去触媒が担持（コート）され PM 除去触媒層10

50

が形成される。さらに、セル3の下流層15であるガス流出側隔壁4bに、セルのガス流入側隔壁4a及びその近傍の隔壁よりも平均細孔径が小さいPM捕集層9が形成されるとともに、そのPM捕集層9は、ガス浄化触媒が担持されガス浄化触媒層11として形成されている。なお、図3は、本実施形態における触媒担持フィルタの長さ方向断面を示した模式図であり、図4は、本実施形態における触媒担持フィルタの隔壁断面を一部省略して模式的に示した図である。

【0066】

[1-4] PM除去触媒層とガス浄化触媒層との関係：

さらに、図5を参照しながら、PM除去触媒層である上流層と、PM捕集層であってガス浄化触媒層でもある下流に形成される層が協同しながら、排ガスの浄化処理が行われる様子を具体的に説明する。なお、図5は、本願のセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの一部拡大断面図である。

10

【0067】

図5に示されるように、ガス G_1 がセル流路内に入った後、流入側隔壁4aから隔壁内部に流入し、流出側隔壁4bに流出する様子が示されている。流入側隔壁4aの入口(隔壁の上流層)には、PM除去触媒層10がコートされ、流出側隔壁4b(隔壁の下流層)には、ガス浄化触媒層11がコートされている。このように形成されることで、セルのガス流入側隔壁でPMとPM除去触媒とが接触し、PMを浄化処理(酸化処理)するとともに、PM除去触媒層でPM除去触媒と接触せずに酸化処理できなかったPM、さらにはPM除去触媒層で酸化処理されたAshが、隔壁の下流表面に流入しても、PM捕集層としての下流層(特に下流層の表層或いは上層)で捕集されるため、ガス浄化触媒層内に流入せず、ガス浄化触媒の劣化を防止できる。その結果、このガス浄化触媒層では未燃ガスのみが流入するため、その未燃ガスの浄化処理を促進でき、再生効率を向上させることができる。とりわけ、隔壁上流の細孔が大きく、隔壁下流の細孔が小さいDPFを車両床下に搭載した場合には、スートがDPFに到達するまでの浮遊過程で凝集し、スートの粒径が大きくなるため、スートの大半が隔壁上流の細孔に堆積するが、上流層にPM除去触媒をコートされ、下流層にガス浄化触媒をコートされることでPM・未燃ガスを、効率的に除去できる。

20

【0068】

さらに、本実施形態におけるPM除去触媒層とガス浄化触媒層とは、以下のような関係であることが好ましい。

30

【0069】

PM除去触媒層の触媒量がガス浄化触媒層よりも多く担持又はコートされていることが好ましい。このように構成されることにより、たとえば、隔壁上流の細孔が大きく、隔壁下流の細孔が小さいDPFを車両床下に搭載した場合には、スートがDPFに到達するまでの浮遊過程で凝集し、スートの粒径が大きくなるため、スートの大半が隔壁上流の細孔に堆積することになるため、上流層にPM除去触媒をコートし、さらに、下流層にガス浄化触媒をコートすることで、より効率的にPM・未燃ガスを除去できる。換言すれば、このPM触媒層が上流層によるPM除去処理と、さらに下流層が2つの機能を果たす層として、すなわち、PMを捕集するPM捕集層及び未燃ガスの浄化処理を行うガス浄化触媒層として形成されることにより、上流と下流のそれぞれが相俟って相乗的に触媒浄化処理を促進でき、触媒担持フィルタとしての再生効率を著しく向上させることができるのである。

40

【0070】

また、PM除去触媒層には、ガス浄化触媒層よりも酸化触媒が多く担持(コート)されていることが好ましい。このように構成されることにより、触媒担持フィルタ全体としての触媒使用量を抑えながら、PM除去触媒層にて確実にPM除去を行うとともに、さらにガス浄化触媒層にてガスの未燃処理を確実に行うことができる。すなわち、PM除去触媒層で十分にPM処理が行われな程の酸化触媒量に留まると、そのガス浄化触媒層に流入するPMの量が多くなるおそれがある。その結果、捕集層を目詰まりしやすくなって、触

50

媒閉塞しやすくなる。このような場合には、上流スート堆積層でのスートの燃焼速度が十分でなくなり、PMと触媒との接触頻度が高くなったり、再生温度が低温となり過ぎたりするため、カーボンが不完全燃焼で除去され、COの発生を抑制できない。結果的に再生処理を低減させることになる。他方、PM除去触媒層に担持される酸化触媒量多すぎると、全体としての触媒量が過度に増えることにもつながりコスト負担増となりやすく、フィルタ全体の強度低下（再生時のクラック等）を招くおそれもある。また、全体の触媒担持量を一定にしながら、上流層の触媒担持量を増加すると、下流層の触媒担持量は減ることになるため、下流層での未燃ガスの浄化処理が十分に行われなくなるため、好ましくない。したがって、触媒担持フィルタ全体として担持する触媒量の総量（トータル量）が調整できることが好ましい。

10

【0071】

より好ましいのは、PM除去触媒層は、ガス浄化触媒層よりも1.05～10倍多く、酸化触媒が担持されていることである。PM除去触媒層に担持される触媒量が、ガス浄化触媒層の10倍よりも大きいと、下流層に担持されるガス浄化触媒の量が非常に少なくなり、スート再生時の不完全燃焼によって生成されたCOの下流層（ガス浄化触媒層）での酸化が十分になされず、COエミッションが低減しやすくなり、COがスリップする。したがって、前述の所望数値範囲内にて酸化触媒を担持させることによって、PM除去触媒層、ガス浄化触媒層が十分に機能させ、再生効率を向上させることが好ましい。とりわけ、それぞれの触媒層が有する特性が相俟って相乗的に本願の効果を奏することができる。

【0072】

20

ここで、PM除去触媒層は、ガス浄化触媒層よりも1.05～10倍多く、酸化触媒が担持されるものとしては、（1）触媒の総量（トータル量）を全体的に増やしながらか、PM除去触媒層とガス浄化触媒層に担持される触媒量を前述の所望範囲内にするもの、（2）触媒の総量（トータル量）を一定量で保ちながら、PM除去触媒層とガス浄化触媒層に担持される触媒量を前述の所望範囲内にするもの等が含まれ、ここでは、いずれの場合も含まれが、（1）の触媒の総量（トータル量）を全体的に増やしながらか、PM除去触媒層とガス浄化触媒層に担持される触媒量を前述の所望範囲内にするものである場合には、過度に触媒の総量（トータル量）が増えると、諸所の弊害が生じかねないため適度な量であることが好ましい。より好ましいは、（2）の触媒の総量（トータル量）を一定量で保つものである。コスト負担増とならず、フィルタ全体の強度低下（再生時のクラック等）を招くおそれもないからである。

30

【0073】

より好ましいのは、PM除去触媒層とガス浄化触媒層とに担持又はコートされる酸化触媒の総量が、15～180g/Lである。15g/Lより少ないと、再生効率が低減し、下流層での触媒量も十分ではなくなり、ガスエミッションも100%に到達しないおそれがある。また、180g/Lより多いと触媒が上流捕集層の細孔を閉塞し、スート付圧損の弊害が生じやすい。スート付圧損が大きくなると、実走行において、車両加速時の出力が低下するため、実用性に乏しくなるため好ましくない。

【0074】

また、PM除去触媒層に含まれる貴金属量がガス浄化触媒層よりも少ないことが好ましい。スートの再生には貴金属の添加は寄与しないため、貴金属を減らすと、コスト削減できるため好ましい。

40

【0075】

また、PM除去触媒層には、貴金属が含まれないで触媒層を形成することも好ましい。スートの再生には貴金属の添加は寄与しないため、貴金属を減らすと、コスト削減できるため好ましい。

【0076】

また、PM除去触媒層のCe量はガス浄化触媒より、1.2～10倍多く添加されることが好ましい。セリア量比が1.2より小さいと、再生効率が低減するため好ましくなく、10倍よりも大きいと下流層での酸素吸蔵触媒の量が非常に少なくなるため、CO

50

の酸化時に局所的に酸素不足となり、HCのガスエミッションが十分に到達しなくなるため好ましくない。

【0077】

また、ガス浄化触媒層の平均細孔径は、前記PM除去触媒層よりも小さくなるように形成されていることが好ましい。ただし、ガス浄化処理を果たすためガス浄化触媒層は適度な大きさに形成されることが好ましい。すなわち、隔壁の下流層の平均細孔径が小さ過ぎると、PM捕集層でAshが捕集される際に、AshがPM捕集層の細孔上部(Ashの流入側入口又は入口付近)で、いわば中蓋となって目詰まりし易くなり、触媒閉塞を生じさせるおそれが高くなるからである。他方、隔壁の下流層の平均細孔径が大き過ぎると、ガス浄化触媒を担持させづらくなり、或いは、仮にガス浄化触媒を担持させてガス浄化触媒層を形成できても、AshがPM捕集層(或いはガス浄化触媒)に十分に接触しづらく十分に捕集されずに、ガス浄化触媒層内部がいわば筒抜けとなって、ガス浄化処理を十分に出来なくなるおそれがある。したがって、触媒浄化性能を低減させることになるから、好ましくない。

10

【0078】

例えば、図3～5に示すように、八ニカム構造体の複数のセルを区画する隔壁4のガス流出側及びその近傍にある隔壁の表面に、ガスの流入側及びその近傍にある隔壁よりも平均細孔径の小さいPM捕集層が形成されていることが好ましい。なお、図3、4中では、細孔、及び酸化触媒の図示を省略してある。

【0079】

20

より好ましいのは、ガス浄化触媒層の平均細孔径としては、1～15 μm である。PM捕集層でもあり、ガス浄化触媒層でもある下流層の平均細孔径は1～15 μm にすることで、所望のパーミアビリティー、PMエミッションを達成しやすくなる。すなわち、平均細孔径が1 μm 未満であるとパーミアビリティーが小さくなり細孔の透過抵抗が急上昇しやすくなるため好ましくなく、15 μm より大きいと捕集性能が低下し、PMエミッションが欧州規制のユーロ5規制値をオーバーし易くなり好ましくない。したがって、PM捕集層の平均細孔径を、前述の所望範囲内に調整することにより、本願の効果を奏することができる。

【0080】

なお、本明細書にいう「パーミアビリティー」とは、下記式(1)により算出される物性値をいい、所定のガスがその物(隔壁)を通過する際の通過抵抗を表す指標となる値である。ここで、下記式(1)中、Cはパーミアビリティー(m^2)、Fはガス流量(cm^3/s)、Tは試料厚み(cm)、Vはガス粘性($\text{dynes}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2$)、Dは試料直径(cm)、Pはガス圧力(P S I)をそれぞれ示す。また、下記式(1)中の数値は、 $13.839(\text{P S I}) = 1(\text{atm})$ であり、 $68947.6(\text{dynes}\cdot\text{sec}/\text{cm}^2) = 1(\text{P S I})$ である。

30

【0081】

【数 1】

$$C = \frac{8FTV}{\pi D^2 (P^2 - 13.839^2) / 13.839 \times 68947.6} \times 10^{-4} \dots (1)$$

10

20

30

40

【0082】

パーミアビリティの測定手順としては、八ニカム構造体、八ニカム触媒体いずれの場合も、図7に示すように、隔壁1枚を、リブ残り高さHが0.2mm以下となるように切り出した角板、又は円板状の試験片100の隔壁4に室温空気を通過させ、その際の通過抵抗を測定し、式1により求める。この際、リブ残り105によりできるシールとの隙間から空気が漏れないように、グリス等の流動性シールを併用することが望ましい。また、空気流量範囲としては、計算上の隔壁通過流速が0.1cm/sec以上、1cm/sec以下となる範囲での計測結果を用いる。八ニカム触媒体の場合には、セル内壁面とリブ

50

切断面とで、触媒コート層のつき方が異なるが、本発明では隔壁内部細孔の内面に、多くの触媒がコートされる形態をとるため、リブ残りの影響は小さく、八ニカム構造体と同じ測定方法で八ニカム触媒体の隔壁のパーミアビリティを計測できる。

【 0 0 8 3 】

また、本明細書において、「平均細孔径」、「気孔率」というときには、水銀圧入法により測定した平均細孔径、気孔率を意味するものとする。

【 0 0 8 4 】

さらに、PM除去触媒層の平均細孔径は35～80 μmであることが好ましく、より好ましいのは、40 μm以上～80 μmであることである。PMを確実に浄化処理するためである。平均細孔径が小さ過ぎると、スートがPM除去触媒層の細孔上部（ガスの流入側入口又は入口付近）で、いわば中蓋となって目詰まりし易くなり、PM除去触媒との接触がしづらくなる。平均細孔径が大き過ぎると、PM除去触媒を担持させづらくなり、或いは、仮にPM除去触媒を担持させてPM除去触媒層を形成できても、PM除去触媒と接触せずにPM捕集層にそのまま流入し、PM捕集層に目詰まりし、ガス浄化触媒の処理を妨げることにもなるからである。

【 0 0 8 5 】

また、PM除去触媒層の気孔率は40～90%であることが好ましく、より好ましいのは、気孔率が50～80%である。PM除去触媒層の気孔率が、40%未満であると、圧力損失が大きくなるという問題が生じるおそれがあり、90%を超えると、PM除去触媒層の強度が不足するために、隔壁の表面からPM除去触媒層が剥離してしまうという問題が生じるおそれがあるため好ましくない。さらに、PM除去触媒層の気孔率が、上記範囲未満であると堆積するパーティキュレートの量が多いため、フィルタの再生作業が困難となるという問題があり、上記範囲を超えると、触媒担持フィルタを構成する八ニカム構造体の強度が低下し、キャニングが困難となるという問題があるため好ましくない。

【 0 0 8 6 】

なお、PM除去触媒層の気孔率は、隔壁を構成する多孔質セラミックの気孔率よりも5%以上大きく形成すると、PM除去触媒層における圧力損失（透過圧損）を小さくすることができるという利点があるため、好ましい。

【 0 0 8 7 】

また、ガス浄化触媒層の気孔率が30～70%であることが好ましく、より好ましいのは、ガス浄化触媒層の気孔率が35～60%である。30%未満であると、圧力損失が大きくなるという問題が生じるおそれがあるだけでなく、セルのガス流入口に形成されるPM除去触媒層で、PMが酸化触媒と十分に接触できないという問題が生じるおそれがあるからである。他方、70%を超えると、ガス浄化触媒層の強度が不足するために、隔壁の表面からPM除去触媒層が剥離してしまうという問題が生じるおそれがあるため好ましくない。

【 0 0 8 8 】

[1 - 5] 八ニカム構造体：

本実施形態における八ニカム構造の基材は、図1～3に示されるように、多数の細孔を有する多孔質のセラミックからなる隔壁4によって区画された、排ガスの流路となる複数のセルを備える八ニカム構造の基材からなる。この八ニカム構造の基材は、その備えるセル3の隔壁4が、ガスの流入側となる上流層13とガスの流出側となる下流層15とからなる触媒担持フィルタとして構成されている。複数のセルの一方の開口端部7aと他方の開口端部7bには互い違いに目封じされてなる目封止部が形成されている。ただし、八ニカム構造の全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図1、2に示されるような円筒状の他、四角柱状、三角柱状等の形状を挙げることができる。

【 0 0 8 9 】

また、八ニカム構造の基材が備えるセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）としては、例えば、図1に示されるような四角形セル、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができる。ただし、このような形状に限られるものではなく

10

20

30

40

50

、公知のセルの形状を広く包含することができる。より好ましいセル形状としては、円形セル又は四角形以上の多角形セルを挙げることができる。このような円形セル又は四角形以上の多角形セルがより好ましいのは、セル断面において、コーナー部の触媒の厚付きを軽減し、触媒層の厚さを均一にできるからである。とりわけ、セル密度、開口率等を考慮すると、六角形セルが好適である。

【0090】

ハニカム構造の基材が備えるセル密度も特に制限はないが、本実施形態のような触媒担持フィルタとして用いる場合には、6～1500セル/平方インチ(0.9～233セル/cm²)の範囲であることが好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000μmの範囲であることが好ましい。

10

【0091】

更に、本実施形態のような触媒担持フィルタとして用いる場合には、ハニカム構造の基材の、複数のセルの一方の開口端部と他方の開口端部とを互い違いに目封じした構造とすることが望ましい。例えば、図3に示されるように、多数の細孔を有する多孔質セラミックからなる隔壁4によって区画された、ガスの流路となる複数のセル3を有するハニカム構造体を、複数のセル3の一方の開口端部7aと他方の開口端部7bとを目封止部8によって互い違いに目封じした構造とするとよい。このようなハニカム構造体では、排ガス流入側端面7aに向かって開口する排ガス流入セル3から排ガスG₁を流入させると、排ガスG₁が隔壁4を通過する際に排ガスG₁中のパティキュレートが隔壁4に捕集され、パティキュレートが除去された浄化ガスG₂が、排ガス流出側端面7bに向かって開口する浄化ガス流出セル3から流出することになる。

20

【0092】

ハニカム構造の基材の材質は特に限定されないが、セラミックを好適に用いることができ、強度、耐熱性、耐食性等の観点から、コーゼライト、炭化珪素、アルミナ、ムライト、又は窒化珪素のうちのいずれかであることが好ましい。

【0093】

また、上記のようなハニカム構造の基材は、例えば、セラミックからなる骨材粒子、水その他、所望により有機バインダ(ヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、メチルセルロース等)、造孔材(グラファイト、澱粉、合成樹脂等)、界面活性剤(エチレングリコール、脂肪酸石鹸等)等を混合し、混練することによって坯土とし、その坯土を所望の形状に成形し、乾燥することによって成形体を得、その成形体を焼成することによって得ることができる。

30

【0094】

ハニカム構造体の作製方法としては、たとえば次のような方法が一例として挙げられる。ただし、このようなハニカム構造体の作製方法に限らず、公知のハニカム構造体の作製方法を用いることもできる。

【0095】

ハニカム構造体が、例えば、図9に示されるような、複数本のハニカムセグメント62からなるハニカムセグメント接合体63であって、セグメント同士が接合材64で接合され、外周面を所望形状に切削加工されて成型される場合には、次の手順で行うとよい。

40

【0096】

まず、ハニカムセグメントを作製する。このハニカムセグメント原料として、たとえば、SiC粉末及び金属Si粉末を80：20の質量割合で混合し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して混練し、可塑性の坯土を得た。そして、所定の金型を用いて坯土を押し出成形し、所望形状のハニカムセグメント成形体を成形する。次いで、得られたハニカムセグメント成形体をマイクロ波乾燥機で乾燥し、更に熱風乾燥機で完全に乾燥させた後、目封止をして焼成(仮焼き)する。

【0097】

この仮焼きは、脱脂のためにおこなわれるものであって、たとえば、酸化雰囲気におい

50

て550 で、3時間程度で行うものが挙げられるが、これに限られるものではなく、八ニカム成形体中の有機物（有機バインダ、分散剤、造孔材等）に応じて行われることが好ましい。一般に、有機バインダの燃焼温度は100～300 程度、造孔材の燃焼温度は200～800 程度であるので、仮焼温度は200～1000 程度とすればよい。仮焼時間としては特に制限はないが、通常は、3～100時間程度である。

い。

【0098】

さらに、焼成（本焼成）を行う。この「本焼成」とは、仮焼体中の成形原料を焼結させて緻密化し、所定の強度を確保するための操作を意味する。焼成条件（温度・時間）は、成形原料の種類により異なるため、その種類に応じて適当な条件を選択すればよい。たとえば、Ar不活性雰囲気中で焼成する場合の焼成温度は一般的には、約1400～1500 前後程度であるが、これに限られるものではない。

10

【0099】

次に、下流層であるガス流出壁面にPM捕集層を形成する。このPM捕集層は、炭化珪素粉末を含有するスラリーを準備し、そのスラリー中に前述の八ニカムセグメントを浸漬した後に焼成（PM捕集層を形成するための焼成工程）して形成する。スラリーに含有させる炭化珪素粉末の平均粒径は0.3～5 μm、有機高分子材料等からなる分散媒中に分散させて、その粘度を50,000 c.p.程度に調整したものが好ましく、さらに、焼成温度は約1400～1500 前後程度であることが好ましい。このようにして、上流層と下流層のPM捕集層とが2層に形成され、後述の触媒担持工程でそれぞれの層に触媒をコートすることになる。

20

【0100】

前述のような工程を経て所望寸法の複数の八ニカムセグメント（焼結体）を得た後、その八ニカムセグメントの周面に、アルミノシリケートファイバ、コロイダルシリカ、ポリビニルアルコール、及び炭化珪素を混練してなる接合用スラリーを塗布し、互いに組み付けて圧着した後、加熱乾燥して、全体形状が四角柱状の八ニカムセグメント接合体を得る。そして、その八ニカムセグメント接合体を、円柱形状に研削加工した後、その周面を、八ニカムセグメント成形体と同材料からなる外周コート層で被覆し、乾燥により硬化させることにより、セグメント構造を有する円柱形状の八ニカム構造体を得ることができる。

【0101】

目封止部の形成方法としては、目封止スラリーを、貯留容器に貯留しておく。そして、上記マスクを施した側の端部を、貯留容器中に浸漬して、マスクを施していないセルの開口部に目封止スラリーを充填して目封止部を形成する。他方の端部については、一方の端部において目封止されたセルについてマスクを施し、上記一方の端部に目封止部を形成したと同様の方法で目封止部を形成する。これにより、上記一方の端部において目封止されていないセルについて、他方の端部において目封止され、他方の端部においても市松模様状にセルが交互に塞がれた構造となる。また、目封止は、八ニカム成形体を焼成して八ニカム焼成体を形成した後に、施してもよい。

30

【0102】

なお、目封止材としては、八ニカムセグメント原料と同様な材料を用いると、八ニカムセグメントとの焼成時の膨張率を同じにでき、耐久性の向上につながるため好ましい。

40

【0103】

また、例えば、コーゼライトを隔壁母材の材料とする場合には、コーゼライト化原料に、水等の分散媒、及び造孔材を加えて、更に、有機バインダ及び分散剤を加えて混練し、粘土状の坏土を形成する。コーゼライト化原料（成形原料）を混練して坏土を調製する手段は、特に制限はなく、例えば、ニーダー、真空土練機等を用いる方法を挙げることが出来る。コーゼライト原料を焼成する場合には、1410～1440 で焼成することが好ましく、3～10時間程度焼成することが好ましい。

【0104】

なお、成形方法としては、上述のように調製した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、

50

セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。

【0105】

また、このようなハニカム構造体に触媒を担持させた触媒担持フィルタは、車両床下の搭載に好適に用いることができる。前述のように、車両床下に搭載した場合にも効率的にPM・未燃ガスを除去する事ができるからである。

【0106】

[2] 本実施形態の製造方法1:

本発明の触媒担持フィルタの一実施形態の製造方法として、PM除去触媒とガス浄化触媒を別々にコートすることにより製造することが好ましい。成型しやすく、製品ばらつきの少ないものができるからである。

【0107】

具体的には、まず、前述のように既に隔壁上流側(上流層)にPM捕集層が形成されているハニカム構造体(接合、加工済み)を準備する。

【0108】

また、ハニカム構造体の隔壁上流(上流層)にPM除去触媒として酸化触媒のスラリーを予め調製するとともに、ハニカム構造体の隔壁下流(下流層)にガス浄化触媒のスラリーを予め調製する。次に、ガス浄化触媒のスラリーにハニカム構造体の出口端面(PM捕集層が施されている方)のセルより所定の高さまでを浸漬させ、入口端面(PM捕集層が施されていない方)のセルより、所定の吸引圧力と吸引流量に調整しながら所定の時間のみ吸引し、下流層(PM捕集層)にガス浄化触媒を担持する。そして、120 2時間で乾燥させ、550 1時間で焼き付ける。さらに、PM除去触媒のスラリーにハニカム構造体の入口端面の所定の高さまで浸漬させ、出口端面より、所定の吸引圧力と吸引流量に調整しながら所定の時間吸引し、上流層にPM除去触媒を担持する。そして、前述と同様に120 2時間で乾燥させ、550 1時間で焼き付ける。このようにして触媒担持フィルタを得ることができる。

【0109】

また、触媒担持方法として、前述では(1)ガス浄化触媒を担持させて乾燥させた後、焼き付けし、その後、PM除去触媒を担持させて乾燥させた後、焼き付けをしたが、このような触媒担持方法に限らず、(2)ガス浄化触媒を担持した後乾燥させ、次に、PM除去触媒を担持させ乾燥させ、その後焼き付けを行ってもよい(後述する本実施形態の製造方法2参照)。さらに、(3)ガス浄化触媒を担持させた後、乾燥も焼付けもしないでPM除去触媒を担持させ、その後、乾燥させて後焼き付けを行っても良い。なお、乾燥条件、焼成条件は前述の例による。

【0110】

また、触媒担持方法としてガス浄化触媒とPM除去触媒のコートの順序が逆であってもよい。すなわち、最初にPM除去触媒を担持させた後、ガス浄化触媒を担持させてもよい。

【0111】

なお、本実施形態における触媒担持フィルタの一実施形態の製造方法では、PM除去触媒とガス浄化触媒を別々に担持して製造するものであるが、これらの触媒の担持方法は、特に限定されず、公知の方法で担持することができる。例えば、ディッピング或いは吸引法等の方法等が挙げられる。

【0112】

また、触媒の組成としては、たとえば、アルミナ：白金：セリア系材料=7：1：2であって、セリア系材料はCe：Zr：Pr：Y：Mn=60：20：10：5：5からなる触媒等が挙げられる。

【0113】

[2-2] 本実施形態の製造方法2:

さらに、触媒担持フィルタの別の実施形態の製造方法として、PM除去触媒を入口側、ガス浄化触媒を出口側からコートして製造することがより好ましい。このような製造方法

10

20

30

40

50

によれば、上流層にPM除去触媒を、下流層にガス浄化触媒を確実に担持させることができる。したがって、製品のばらつきを極力抑えることができるため好ましい製造方法である。

【0114】

以下では、本実施形態の製造方法2について具体的に説明するが、本実施形態の製造方法2と前述の製造方法1とは、触媒を担持する方法のみが相違し、八ニカム構造体の製造工程は同じであるため、触媒を担持する方法のみについて説明し、その他の製造工程については可能な限り重複部分の説明を省略した。したがって、その他の製造工程は、本実施形態の製造方法1、八ニカム構造体の作製方法を参照されたい。

【0115】

本実施形態の製造方法2では、製造方法1と同様に、既に隔壁下流側にPM捕集層が形成されている八ニカム構造体（接合、加工済み）を準備し、次に、PM除去触媒として酸化触媒のスラリー、及びガス浄化触媒のスラリーのそれぞれを予め調製する。なお、触媒組成は、製造方法1と同様のものが挙げられる。

【0116】

次に、ガス浄化触媒のスラリーに八ニカム構造体の出口端面（PM捕集層が施されている方）のセルより所定の高さまでを浸漬させ、入口端面（PM捕集層が施されていない方）のセルより、所定の吸引圧力と吸引流量に調整しながら所定の時間のみ吸引し、下流層にガス浄化触媒を担持する。そして、120 2時間で乾燥させる。さらに、PM除去触媒のスラリーに八ニカム構造体の入口端面の所定の高さまで浸漬させ、出口端面より、所定の吸引圧力と吸引流量に調整しながら所定の時間吸引し、上流層にPM除去触媒を担持する。そして、前述と同様に120 2時間で乾燥させ、550 1時間で焼き付ける。このようにして触媒担持フィルタを得ることができる。

【0117】

[2-3] 本実施形態の製造方法3：

さらに、触媒担持フィルタの別の実施形態の製造方法として、PM除去触媒とガス浄化触媒を入口側からコートして製造することがもっとも好ましい。このような製造方法によれば、成型工程を単純化でき、成型の製作スピードを上げることができる。したがって、生産コストを引き下げることができるため好ましい。

【0118】

以下では、本実施形態の製造方法3について具体的に説明するが、本実施形態の製造方法3と前述の製造方法1とは、触媒を担持する方法のみが相違し、八ニカム構造体の製造工程は同じであるため、触媒を担持する方法のみについて説明し、その他の製造工程については可能な限り重複部分の説明を省略した。したがって、その他の製造工程は、本実施形態の製造方法1を参照されたい。

【0119】

本実施形態の製造方法3では、PM除去触媒とガス浄化触媒が同じ酸化触媒で担持量が異なる場合のみ、上流層と下流層の酸化触媒量の関係をコントロールする製法である。具体的には、既に隔壁下流層にPM捕集層が形成されている八ニカム構造体（接合、加工済み）を予め準備し、次に、PM除去触媒とガス浄化触媒に担持する（コートする）酸化触媒のスラリーを予め調製する。次に、ガス流入側の入口である基材の端部側から、PM除去触媒含有のスラリー中に除々に挿入し、八ニカム構造体全体をスラリー中に浸漬させた後、ガス流出口側からの吸引圧力を調節することで、スラリーが上流層と下流層の細孔内に均一に分布する。そして、120 2時間で乾燥させた後、550 1時間で焼付けする。このようにして触媒担持フィルタを得ることができる。

【実施例】

【0120】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における「部」および「%」は特に断りのない限り質量部および質量%を意味する。また、実施例における各種の評価、測定は

10

20

30

40

50

、下記方法により実施した。

【 0 1 2 1 】

[1] D P F :

実施例、比較例とも以下に示すハニカム構造体を使用して、触媒担持フィルタを作製した。

【 0 1 2 2 】

触媒担持フィルタの基材となるハニカム構造体は、原料として、S i C 粉 8 0 質量 % 及び金属 S i 粉 2 0 質量 % の混合粉末を使用し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加して、可塑性の坏土を作製し得られた坏土を押出成形機にて押出成形し、所望寸法のハニカムセグメント形状を 4 本 × 4 本 = 計 1 6 本得た。次に、マイクロ波及び熱風で乾燥させた後、市松模様状を呈するように、セルの両端面を目封じして目封止をして、酸化雰囲気において 5 5 0 °C で 3 時間、脱脂のための仮焼をした。さらに、A r 不活性雰囲気にて 1 4 0 0 °C の焼成温度にて 2 時間焼成して、S i C 結晶粒子を S i で結合させて複数のハニカムセグメント（焼結体）を得た。次に、ハニカムセグメント（焼結体）のガス流出側の隔壁の上に捕集層を追加製膜して、1 4 0 0 °C の温度にて 2 時間焼成し、厚さ = 5 0 μ m の捕集層を形成したハニカムセグメントを得た。次に、ハニカムセグメントの周面に、接合用スラリーを塗布し、互いに組み付けて圧着した後、加熱乾燥して、全体形状が四角柱状のハニカムセグメント接合体を得、そのハニカムセグメント接合体を、円柱形状に研削加工した後、その周面を、接合用スラリーと同材料からなる外周コート層で被覆し、乾燥により硬化させて、1 4 4 × 1 5 2 m m L、1 2 m i l / 3 0 0 c p s i のハニカム構造体を得た。

【 0 1 2 3 】

[2] 触媒 :

触媒としては、酸化触媒を用いた。すなわち、前述の S i C - D P F が備える、多数のセルを区画・形成する隔壁に対して、酸化触媒成分を含む触媒液を後述の実施例 1 ~ 1 3、比較例 1 ~ 1 0 のコートする所望箇所、コート量に応じて、ウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法により担持させ、浄化触媒フィルタを得た。

【 0 1 2 4 】

酸化触媒の組成としては、触媒 A は、アルミナ : 白金 : セリア系材料 = 7 : 1 : 2 であって、セリア系材料は C e : Z r : P r : Y : M n = 6 0 : 2 0 : 1 0 : 5 : 5 からなる触媒を用い、触媒 B（触媒 B - 1 ~ 触媒 B - 5）、触媒 C（C - 1 ~ C - 5）は、表 1 に記載されるように、トータル触媒量は同じでセリア量比が異なるように調整したのを用い、触媒 D（D - 1 ~ D - 3）、触媒 E（E - 1 ~ E - 3）は表 1 に記載されるように、トータル触媒量は同じで P t 量比が異なるように調整したのを用いた。具体的には、下記実施例 1 ~ 1 3、比較例 1 ~ 1 0 に示されるとおりである。

【 0 1 2 5 】

この触媒担持方法としては、ガス浄化層への触媒は出口端面側から触媒スラリーを吸引によって担持し、P M 捕集層への触媒は入口端面側から触媒スラリーを吸引して、各層へ触媒コートを行った。その後、まず 1 2 0 °C、2 時間で乾燥させた後、5 5 0 °C、1 時間で触媒焼付けを行った。

【 0 1 2 6 】

（実施例 1 ~ 実施例 6）

前述の S i C - D P F における、上流層の「気孔率」を 6 0 %、「気孔径」を 5 0 μ m とし、下流層の「気孔率」を 4 0 %、「気孔径」を 5 μ m とし、P M 除去触媒として触媒 A を担持（コート）するとともに、ガス浄化触媒として触媒 A を担持（コート）して、実施例 1 ~ 実施例 6 の触媒担持フィルタを得た。なお、触媒量比、トータル触媒量等については表 1 に記載の数量を用いた。

【 0 1 2 7 】

（実施例 7、8）

前述の S i C - D P F における、上流層の「気孔率」を 6 0 %、「気孔径」を 5 0 μ m

10

20

30

40

50

とし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を1 μ mとしたもの、及び、上流層の「気孔率」を60%、「気孔径」を50 μ mとし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を15 μ mとしたもののそれぞれに、PM除去触媒として触媒Aを担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒Aを担持(コート)して、実施例7、8の触媒担持フィルタを得た。なお、触媒量比、トータル触媒量等については表1に記載の数量を用いた。

【0128】

(実施例9~13)

前述のSiC-DPFにおける、上流層の「気孔率」を60%、「気孔径」を50 μ mとし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を5 μ mとしたものに、PM除去触媒として触媒B-2を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒C-2を担持(コート)して実施例9の触媒担持フィルタを得た。また、前述のように上流層及び下流層を所望寸法にしたものに、PM除去触媒として触媒B-3を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒C-3を担持(コート)して実施例10の触媒担持フィルタ、PM除去触媒として触媒B-4を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒C-4を担持(コート)して実施例11の触媒担持フィルタ、PM除去触媒として触媒D-1を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒E-1を担持(コート)して実施例12の触媒担持フィルタ、PM除去触媒として触媒D-2を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒E-2を担持(コート)して実施例13の触媒担持フィルタを、それぞれ得た。なお、実施例8~13のいずれの触媒担持フィルタにおいても、触媒量比、トータル触媒量等については表1に記載のそれぞれの数量を用いた。

【0129】

(比較例1~5)

前述のSiC-DPFにおける、上流層の「気孔率」を60%、「気孔径」を50 μ mとし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を5 μ mとしたものに、PM除去触媒として触媒Aを担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒Aを担持(コート)して、比較例1~比較例5の触媒担持フィルタを得た。なお、触媒量比、トータル触媒量等については表1に記載の数量を用いた。

【0130】

(比較例6、7)

前述のSiC-DPFにおける、上流層の「気孔率」を60%、「気孔径」を50 μ mとし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を0.5 μ mとしたもの、及び、上流層の「気孔率」を60%、「気孔径」を50 μ mとし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を17 μ mとしたもののそれぞれに、PM除去触媒として触媒Aを担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒Aを担持(コート)して、比較例6、7の触媒担持フィルタを得た。なお、触媒量比、トータル触媒量等については表1に記載の数量を用いた。

【0131】

(比較例8~10)

前述のSiC-DPFにおける、上流層の「気孔率」を60%、「気孔径」を50 μ mとし、下流層の「気孔率」を40%、「気孔径」を5 μ mとしたものに、PM除去触媒として触媒B-1を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒C-1を担持(コート)して、比較例8の触媒担持フィルタを得た。また、前述のように上流層及び下流層を所望寸法にしたものに、PM除去触媒として触媒B-5を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒C-5を担持(コート)して比較例9の触媒担持フィルタ、PM除去触媒として触媒D-3を担持(コート)するとともに、ガス浄化触媒として触媒E-3を担持(コート)して比較例10の触媒担持フィルタを、それぞれ得た。なお、触媒量比、トータル触媒量等については表1に記載の数量を用いた。

【0132】

上述のようにして得られた実施例1~13及び比較例1~10の触媒担持フィルタを用いて下記のような実験を行った。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 3 】

[1] 再生効率試験：

2.0 Lのディーゼルエンジンに触媒コートDPFを搭載し、2000rpm×50Nm一定状態でDPFに8g/LのPMを堆積させた。その後、ポストインジェクションにより排気ガス温度を上昇させ、DPF入口ガス温度を650℃一定に10分間制御。ポストインジェクションをやめてDPFを取り外し、DPFに堆積しているPM量を測定し、試験前後の重量からPMがどれだけ燃焼したかを示す再生効率を求めた。

【 0 1 3 4 】

[2] スート付圧損：

PMを8g/L堆積させている間のDPF前後の圧損を測定し、6g/LPM堆積時の圧損を評価した。

10

【 0 1 3 5 】

[3] ガスエミッション：

ポストインジェクションを入れている再生時のDPF前後でのCOの浄化効率を測定した。

【 0 1 3 6 】

[4] PMエミッション：

DPFを2.0Lディーゼルエンジン搭載車両に取り付け、欧州規制モードに従いエミッション試験を実施。PMエミッションを測定し、DPFの捕集性能を評価した。

【 0 1 3 7 】

[5] 測定方法：

実施例、比較例の触媒付きDPFの触媒分布についてSEM（走査型電子顕微鏡）観察を行い、EDX（エネルギー分散型蛍光X線分析）にて化学成分の定量分析をし、各測定位置において触媒成分の積算値をその位置での触媒担持量とした。具体的には、SEMの倍率を1000倍に拡大して観察した。次に、EDX（エネルギー分散型蛍光X線分析）にて観察した。次に、EDX（エネルギー分散型蛍光X線分析）にて分析を行った。EDX分析にて触媒成分の定量分析をした。また、試料採取箇所として、実施例1～13、比較例1～10の触媒付きDPFにおいて、（1-1）DPF軸方向において上流及び下流では、それぞれ入口・出口より30mm付近を選定し、中流では軸方向の中心を選定し、上流、下流及び中流の3箇所の断面内中央にて試料採取した。さらに、（2）上流層では厚さ方向の中央、下流層では厚さ方向の上流（捕集層と上流層との界面より50μm程度）を測定し、それぞれ3箇所についての平均値を各層の触媒担持量とした。

20

30

【 0 1 3 8 】

以上の実験から求められた結果を、下記表1に示す。

【 0 1 3 9 】

【 表 1 】

No	上流層		下流層		PM除去 触媒	ガス浄化 触媒	触媒量 比(-)	トータル触 媒量(g/L)	セリア 量比(-)	Pt量 比(-)	再生 効率(-)	スート付 圧損(kPa)	ガスエミッ ション(%)	PMエミッ ション(mg/km)
	気孔率(%)	気孔径(um)	気孔率(%)	気孔径(um)										
比較例1	60	50	40	5	触媒A	触媒A	1	30	-	-	44	11	100	1.0
比較例2	60	50	40	5	触媒A	触媒A	1.05	30	-	-	46	12	100	1.0
実施例1	60	50	40	5	触媒A	触媒A	1.1	30	-	-	52	10	100	1.0
実施例2	60	50	40	5	触媒A	触媒A	2	30	-	-	55	13	100	1.0
実施例3	60	50	40	5	触媒A	触媒A	10	30	-	-	62	15	100	1.0
比較例3	60	50	40	5	触媒A	触媒A	11	30	-	-	63	16	92	1.0
比較例4	60	50	40	5	触媒A	触媒A	2	13	-	-	42	8	90	1.0
実施例4	60	50	40	5	触媒A	触媒A	2	15	-	-	53	9	100	1.0
実施例5	60	50	40	5	触媒A	触媒A	2	40	-	-	64	15	100	1.0
実施例6	60	50	40	5	触媒A	触媒A	2	170	-	-	72	24	100	1.0
比較例5	60	50	40	5	触媒A	触媒A	2	200	-	-	63	33	100	1.0
比較例6	60	50	40	0.5	触媒A	触媒A	2	30	-	-	53	38	100	0.1
実施例7	60	50	40	1	触媒A	触媒A	2	30	-	-	52	12	100	0.3
実施例8	60	50	40	15	触媒A	触媒A	2	30	-	-	53	13	100	4.1
比較例7	60	50	40	17	触媒A	触媒A	2	30	-	-	54	11	100	6.2
比較例8	60	50	40	5	触媒B-1	触媒C-1	1	30	1.1	-	45	13	100	1.0
実施例9	60	50	40	5	触媒B-2	触媒C-2	1	30	1.2	-	53	12	100	1.0
実施例10	60	50	40	5	触媒B-3	触媒C-3	1	30	5	-	57	13	100	1.0
実施例11	60	50	40	5	触媒B-4	触媒C-4	1	30	20	-	67	12	100	1.0
比較例9	60	50	40	5	触媒B-5	触媒C-5	1	30	21	-	73	11	94	1.0
実施例12	60	50	40	5	触媒D-1	触媒E-1	1	30	-	0	53	11	100	1.0
実施例13	60	50	40	5	触媒D-2	触媒E-2	1	30	-	0.2	52	12	100	1.0
比較例10	60	50	40	5	触媒D-3	触媒E-3	1	30	-	1.5	52	11	100	1.0

(試験結果考察1)

実施例1～3と比較例1～3のDPFを対比する。実施例1のように2層構造をしているDPFにおいて、触媒量比を1(同じ触媒密度)から2倍にしたことで再生効率が上昇し良好な結果が得られたのに対して、比較例では、再生効率が低下するか、ガスエミッションが悪化し、DPFとして実用化するには困難であることが実証された。具体的には、比較例1,2のDPFのように、触媒量比が小さい(上流層の触媒量が少ない)と、スートを燃焼させるための触媒量が不十分となり、再生効率が悪化した。したがって、比較例1,2のDPFでは、再生を繰り返し行っていくと再生するインターバルが再生を繰り返す毎に急速に短くなっていき、実使用では再生を非常に高頻度で行わないといけないため、燃費が著しく悪化するため、実用化できないものであることが裏づけられた。さらに、比較例3のDPFのように、触媒量比が大きすぎると下流層での触媒量が少なくなりすぎて再生時の未燃ガスがスリップし、ガスエミッションが悪化した。これに対して、実施例1から3のDPFでは、触媒量比が適度な数値であるため、スートを燃焼させるための触媒量が十分となり、再生効率が向上できることが実証された。さらに、ガスエミッションについても良好な結果が得られた。

10

【0141】

なお、前述の「触媒量比」とは、本願では触媒密度比の意味で用いており、以下でも、同様である。

【0142】

(試験結果考察2)

また、実施例4～6と比較例4,5のDPFを対比する。比較例4のように、トータル触媒量が少ないと試験結果考察1と同様に、上流層でのスート燃焼のための触媒量不足による再生効率の低下と、下流層での触媒量が少ない事によるガスエミッションの悪化を招く。一方、比較例5のように、トータル触媒量が多すぎると、細孔が触媒により閉塞されてしまうため、スート付着損が大きく上昇すると共に、スートが細孔の中に入り難くなり、スートと触媒との接触が低下することで再生効率が低下する。換言すれば、再生効率の値自体が必要レベル(50%)を下回ることはないが、触媒を多くコートしても再生効率が上がらないという事は、コストは上がるが性能は下がるという事を意味し、実用化するには困難であることが実証された。これに対して、実施例4～6では、トータル触媒量が適量であるため、再生効率の向上、さらに生産コストを抑制しながら性能を向上できることが実証された。

20

30

【0143】

(試験結果考察3)

また、実施例7,8と比較例6,7のDPFを対比する。比較例6のように、下流層の細孔径が小さすぎるとパーミアビリティーが小さすぎるため圧損が大きく上昇し、比較例7のように、大きすぎると捕集効率が低下するため、PMエミッションが悪化することが実証された。したがって実用化には困難であるといわざるをえない。これに対して、実施例7,8では、流層の細孔径が適度な大きさに形成されるため、圧損するおそれもなく、PMエミッションも良好な結果が得られた。

【0144】

(試験結果考察4)

また、実施例9～11と比較例8,9のDPFを対比する。実施例9～11のように、セリア量比を大きくすると触媒量比が1であっても再生効率を上昇させることが出来、良好な結果を得ることができた。これに対して、比較例8のように、触媒量比が1.2より小さいと再生効率は十分ではなく、比較例9のように、触媒量比が2.0より大きいと下流層でのセリア量が多すぎると再生効率が低下し、ガスエミッションが悪化することが実証された。

40

【0145】

(試験結果考察5)

また、実施例12,13と比較例10のDPFを対比する。比較例10のように、上流

50

層でのPt量を増やしても再生効率に変化せず、実施例12のように、Pt量がゼロでも、実施例13のように、Pt量比が0.2でも再生効率に変化は見られなかった。このことから、Pt量はスート燃焼に寄与していないことが実証された。実施例12, 13と比べて、Ptを含有させる分だけ、比較例10のDPFの方が再生効率が向上しないにもかかわらずコスト負担が増大することが裏づけられた。

【産業上の利用可能性】

【0146】

本発明の触媒担持フィルタは、ディーゼルエンジン、普通自動車用エンジン、トラックやバス等の大型自動車用エンジンをはじめとする内燃機関、各種燃焼装置から排出される排ガス中に含まれるパーティキュレートを捕集し、或いは浄化するために好適に用いることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0147】

【図1】図1は、本発明の一実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの平面図である。

【図2】図2は、本発明の一実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの斜視図である。

【図3】図3は、本発明の一実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの断面図である。

【図4】図4は、図3に示される符号Pの隔壁の拡大図であって、隔壁の断面の一例を模式的に示した図である。

20

【図5】図5は、本発明の一実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの断面図である。

【図6】図6は、隔壁上流側に大細孔径からなる大細孔径層(30μm以上)及び隔壁の下流層に捕集層を施した際の隔壁とPM堆積量との関係を模式的に示した図である。

【図7】図7は、パーミアビリティーの測定に用いる試験片について説明する模式図である。

【図8】図8は、従来のセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの一部拡大断面図である。

【図9】図9は、本発明の一実施形態が適用されるセラミックフィルタを示した模式図であって、セラミックフィルタの斜視図である。

30

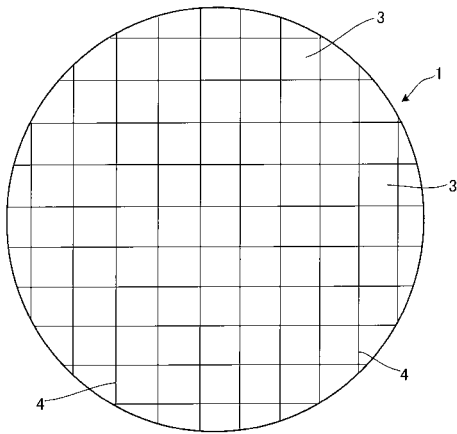
【符号の説明】

【0148】

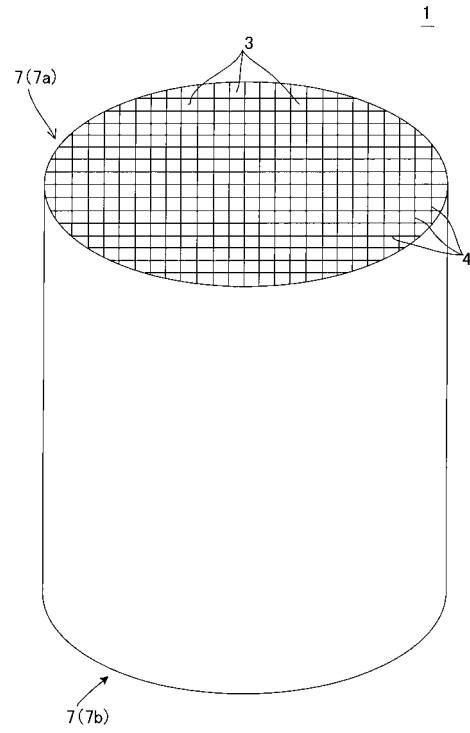
1, 1A: 触媒フィルタ、3: セル、4: 隔壁、4a: 流入側隔壁、4b: 流出側隔壁、7: 開口端部、7a: 一方の開口端部、7b: 他方の開口端部、8: 目封止部、9: PM捕集層、10: PM除去触媒層、11: ガス浄化触媒層、13: 上流層、15: 下流層、43: 上流層、44: 隔壁、45: 下流層、49: 捕集層、62: 八ニカムセグメント、63: 八ニカムセグメント接合体、64: 接合材、66: 外周コート層、100: 試験片、105: リブ、107: 隔壁、109: 目封じ部、110: 八ニカムフィルタ、113: セルX: 一方の開口端部、Y: 他方の端部、G: 排ガス。

40

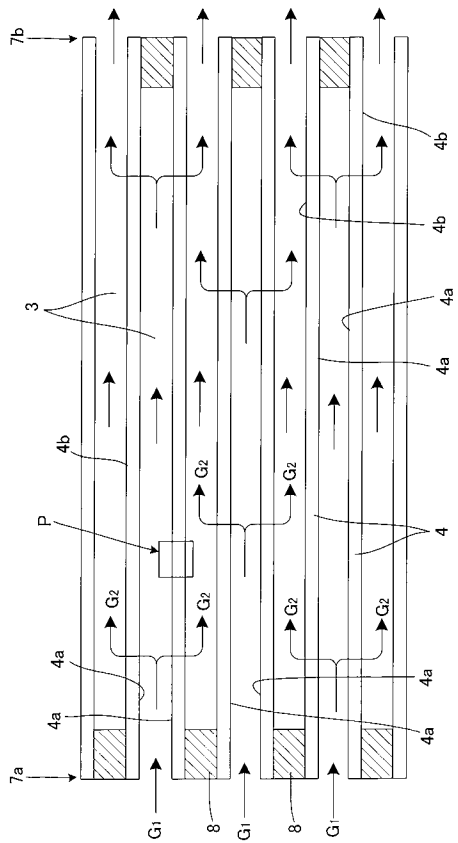
【図1】



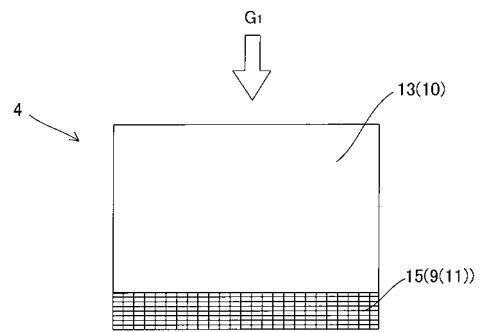
【図2】



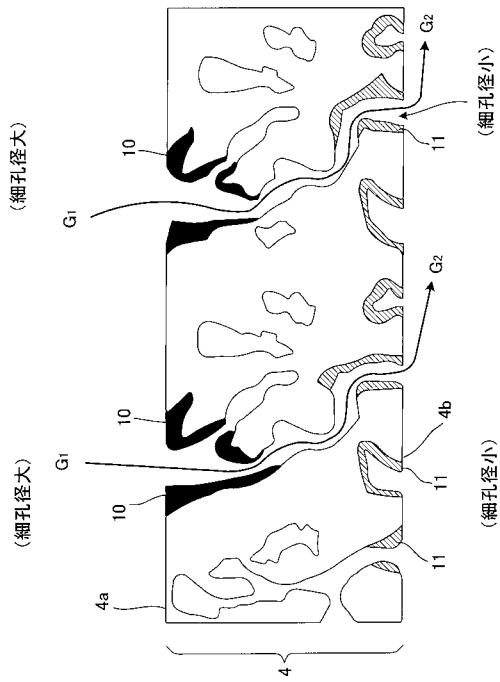
【図3】



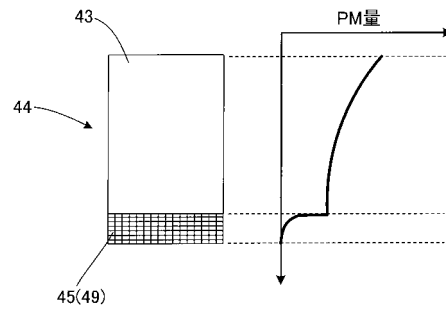
【図4】



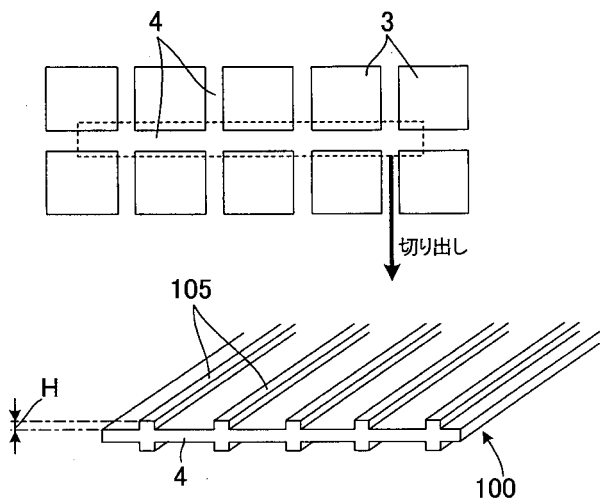
【 図 5 】



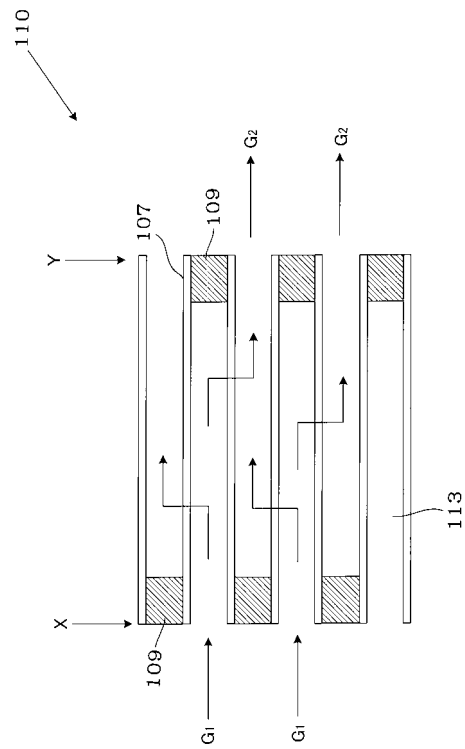
【 図 6 】



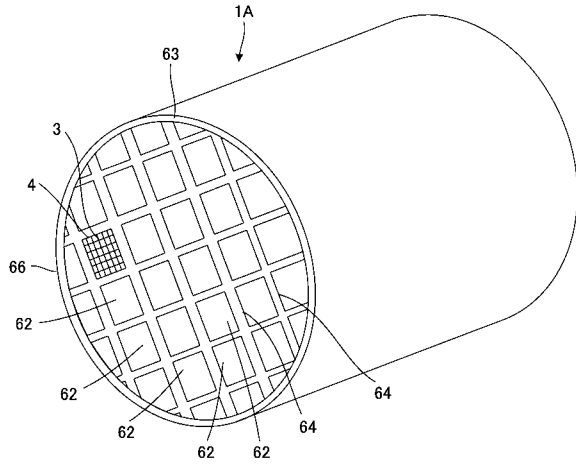
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>B 0 1 D</i>	<i>39/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> <i>39/14</i> <i>Z A B B</i>
<i>B 0 1 D</i>	<i>39/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i> <i>39/20</i> <i>D</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 0 1 C</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/023</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>3/035</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i> <i>3/28</i> <i>3 0 1 P</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i> <i>3/28</i> <i>3 0 1 Q</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i> <i>3/10</i> <i>A</i>

- (56)参考文献 特開2004-105792(JP,A)
 特開2004-108197(JP,A)
 特開2004-300951(JP,A)
 国際公開第2009/519814(WO,A1)
 国際公開第2007/026806(WO,A1)
 国際公開第2008/044269(WO,A1)
 国際公開第2008/126861(WO,A1)
 特開2006-077672(JP,A)
 特開平09-094434(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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