

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5085176号
(P5085176)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/68	(2006.01)	B O 1 J 23/68	Z A B A
B O 1 D 53/94	(2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 4 B
B O 1 J 35/10	(2006.01)	B O 1 D 53/36	1 O 2 G
B O 1 J 35/04	(2006.01)	B O 1 J 35/10	3 O 1 F
B O 1 D 39/14	(2006.01)	B O 1 J 35/04	A

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-96317(P2007-96317)
 (22) 出願日 平成19年4月2日(2007.4.2)
 (65) 公開番号 特開2007-296518(P2007-296518A)
 (43) 公開日 平成19年11月15日(2007.11.15)
 審査請求日 平成21年11月27日(2009.11.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-106473(P2006-106473)
 (32) 優先日 平成18年4月7日(2006.4.7)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号
 (74) 代理人 100096884
 弁理士 末成 幹生
 (72) 発明者 森 武史
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内
 (72) 発明者 鈴木 紀彦
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内
 (72) 発明者 松尾 雄一
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒および排ガス浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関から排出される排出ガスに含まれるカーボンを主成分とする粒子状物質を浄化するための排ガス浄化触媒であって、原子の価数を変化させて酸素の吸収及び放出を行う複合酸化物にA gを担持し、

前記複合酸化物は、ペロブスカイト型のLaMn酸化物、ルチル型のCoTa酸化物、デラフォサイト型のPtCo酸化物、スピネル型のZnCo酸化物のいずれかを含むことを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項2】

内燃機関から排出される排出ガスに含まれるカーボンを主成分とする粒子状物質を捕集可能なフィルタの内部に、請求項1に記載の排ガス浄化触媒が塗布されていることを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項3】

内燃機関から排出される排出ガスに含まれるカーボンを主成分とする粒子状物質を捕集可能なフィルタの内部に、請求項1に記載の排ガス浄化触媒と、排ガス中に含まれるNOをNO₂に変換するNO₂生成触媒が同時に担持されていることを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項4】

前記排ガス浄化触媒と前記NO₂生成触媒が、前記フィルタの内部の基材上において下層に前記排ガス浄化触媒、上層に前記NO₂生成触媒の構成で塗布されていることを特徴

10

20

とする請求項3に記載の排ガス浄化装置。

【請求項5】

前記NO₂生成触媒は、Pt, Pd, Rhから選ばれる1種または2種以上の元素が高比表面積担持体上に担持されてなることを特徴とする請求項3または4に記載の排ガス浄化装置。

【請求項6】

前記高比表面積担持体は、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、マグネシアから選ばれる1種または2種以上からなることを特徴とする請求項5に記載の排ガス浄化装置。

【請求項7】

前記NO₂生成触媒の層中に、気孔を有することを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の排ガス浄化装置。

【請求項8】

前記気孔の大きさが平均で1μm以上であることを特徴とする請求項7に記載の排ガス浄化装置。

【請求項9】

前記フィルタは、多孔質の耐火性セラミックスからなるウォールフロータイプのフィルタであることを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガス浄化触媒および排ガス浄化装置に係り、特に、ディーゼルエンジンの排ガスに含まれる粒子状物質(PM)を効率良く浄化、低減させる排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ディーゼルエンジンの排ガス中に含まれる粒子状物質を除去するために、ディーゼル微粒子除去装置(DPF)を用いている。この粒子状物質は、主として燃料に由来して生成されるものであり、易燃性成分である有機成分(SOF)と、難燃性成分であるすす(soot)等から構成されている。このような粒子状成分の燃焼温度は、有機成分で200～550、およびsootで550～700と非常に高い温度を必要としている。有機成分はキャタライズドストフィルタ(CSF)のように、DPFに貴金属系触媒を担持することで早期浄化を行っているが、sootに対する浄化性能は低い。このため、特許文献1および2に記載されているように、DPFの再生中のsootをセリアを有する触媒で酸化促進する技術が提案されている。

【0003】

しかしながら、DPFによりPMを捕集する技術では、排気ガスの圧損となるとともに、強制的にDPFを行うために燃費のロスやPMの燃焼熱によるDPFの溶損や触媒の劣化を引き起こす。このため、sootを含めたPMをより低温で燃焼させることで自動車の排気系への負担を軽減する技術が望まれている。

【0004】

自動車の排気系への負担を軽減する方法として、再生頻度を低減することやsootの燃焼効率を向上させること、さらには、DPFを使用せずに触媒コンバータの触媒のみでPMを連続的に燃焼させることが考えられる。最近では、特許文献3および4に開示されているように、PMの低温燃焼触媒として貴金属や複合酸化物を用いることが提案されている。しかしながら、それら文献に開示された触媒では、sootの燃焼には効果はあるが、燃焼温度は450～600と高温である。

【0005】

また、従来よりPMの燃焼には二酸化窒素(NO₂)が高活性であることが知られている。特許文献5には、DPFの上流側にNO₂生成触媒を配置することが提案され、特許

10

20

30

40

50

文献6には、DPFにNO₂生成触媒を塗布することが提案されるなど、通常ではPMが自己燃焼しない温度域でNO₂を利用して燃焼除去する方法が提案されている。しかしながら、そのような方法にあつては、NO_xが少ない条件においては、PMの燃焼を促進する効果が少なく、また、温度が高くなるとNOとNO₂の濃度平衡がNO側へ偏るため、NO₂によるPM燃焼促進効果は極めて小さくなる。

【0006】

特許文献7では、NO₂によるPM燃焼効率をさらに高めるために、NO₂生成触媒とPM燃焼触媒とを組み合わせることが提案されている。この技術は、NO₂生成用の第1触媒と、転化されたNO₂をPMと反応させる第2触媒とを、2層もしくは混合層の状態
10
でコートすることにより、第1触媒で生成したNO₂とPMとを第2触媒で反応させることにより、PMを効率的に除去するというものである。しかしながら、この技術では、第2触媒が第1触媒に被覆されているか混合されている状態でコートされているため、実際にはPMと第2触媒との接触確率が非常に低い状態になっている可能性があり、効果が低くなっているおそれがある。

【0007】

特許文献8では、遷移金属を含む遷移金属触媒層を下層として塗布し、この下層の表面に、貴金属を無機酸化物に担持させた貴金属触媒層を上層として塗布した3次元構造体が提案されている。しかしながら、この技術では、PMは固体-固体反応であるため上層とPMは接触できるが、下層触媒とPMとは接触できないため、下層触媒の性能を十分に発揮することができない。
20

【0008】

【特許文献1】特開2004-42021号公報(要約)

【特許文献2】特開2001-73748号公報(要約)

【特許文献3】特表2000-502598号公報(特許請求の範囲1)

【特許文献4】特開平8-173770号公報(要約)

【特許文献5】特開平1-318715号公報(要約)

【特許文献6】特開2003-293730号公報(要約)

【特許文献7】特開2001-263051号公報(要約)

【特許文献8】特開2001-157845号公報(要約)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス温度は200~450と低いことことから、sootの燃焼は再生処理等を行わずに排気ガス温度域で連続燃焼させることは難しい。したがって、より低い温度域でsootを燃焼させる技術が強く要望されている。また、ディーゼルエンジンの排ガス浄化のための触媒については、今後の大排気
40
量化および高出力化を想定すると、さらなる耐熱性が要求される。ディーゼル排ガスではガソリン排ガス雰囲気よりは触媒の耐熱性に対する要求は緩和されているものの、エンジン直下において高温の排気ガスをも浄化可能な性能まで求めると、従来の貴金属系触媒ではガソリン排気ガスの場合と同様に貴金属の凝集は生じる上、担体として用いられる酸化物等は構造破壊により性能が低下するため、触媒の耐熱性は充分とすることはできない。一方、複合酸化物は、それ自体が高温焼成により構造を形成するために耐熱性能の問題はないが、いずれにしてもsootに対する低温燃焼の性能が必要である。したがって、本発明は、より低い温度域でPMを燃焼することができ、かつ耐熱性に優れた排ガス浄化触媒および排ガス浄化装置を提供することを目的としている。

【0010】

また、運転条件によっては、sootが全く燃焼しない条件もある。このようなときに蓄積したPMはDPFの目詰まりを引き起こし、PMの蓄積量の増加に伴いDPFによる圧力損失が増加するため、定期的に除去する必要がある。このため、外部エネルギーによりDPFの温度を600付近まで上昇させて燃焼除去することにより、DPFの再生を
50

行っている。この再生処理により、燃費悪化やエミッション悪化、システムの複雑化など多くのデメリットが生じているのが現状である。このデメリットを低減するためには、再生時の温度を低下させること、あるいは、再生の時間を短くすることが必要である。したがって、本発明は、より低温でPMを燃焼させるとともに、高温でのPM燃焼速度が大きい排ガス浄化触媒および排ガス浄化装置を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の排ガス浄化触媒は、内燃機関から排出される排出ガスに含まれるカーボンを主成分とする粒子状物質を浄化するための排ガス浄化触媒であって、酸素放出能を有する複合酸化物にAgを担持し、複合酸化物は、ペロブスカイト型のLaMn酸化物、ルチル型のCoTa酸化物、デラフォサイト型のPtCo酸化物、スピネル型のZnCo酸化物のいずれかを含むことを特徴としている。

10

【0012】

また、本発明の排ガス浄化装置は、内燃機関から排出される排出ガスに含まれるカーボンを主成分とする粒子状物質を捕集可能なフィルタの内部に、上記排ガス浄化触媒と、排ガス中に含まれるNOをNO₂に変換するNO₂生成触媒が同時に担持されていることを特徴としている。

【発明の効果】

【0013】

本発明では、酸素放出能を有する複合酸化物にPMに対して活性の高いAgを担持することにより、複合酸化物の酸素放出能をより低温で引き出すことができるため、PMの燃焼をより低温下することができる。また、複合酸化物にAgを担持しているため、活性種であるAgをPMとの接触界面に配置することができ、PMとの反応性がより向上する。さらに、複合酸化物は耐熱性が高く、Agを複合酸化物に担持したことの相互作用効果により、Agの凝集および揮発を抑制することができるから、本発明の触媒は耐熱性の優れたものとなる。このように、本発明の排ガス浄化触媒は、より低い温度域でPMを燃焼することができ、かつ耐熱性に優れるから、今後さらなる大排気量、高出力エンジンを想定した高耐熱条件においても、排気レイアウトに左右されることなく床下は勿論のことエンジン直下においても使用可能である。また、PMを低温で燃焼することができるので、強制再生による燃費ロス、触媒劣化を抑制することができ、自動車の排気系への負担を軽減できるとともに、PMの捕集再生を行わない場合には、触媒によるPMの連続燃焼を行うことも可能となる。

20

30

【0014】

また、酸素放出能を有する複合酸化物はNO₂吸収能も高いことが分かっており、NO₂生成触媒と共存させることにより、生成したNO₂が酸素放出能を有する複合酸化物表面に吸着されることにより、表面のNO₂濃度が高く保たれるため、AgによるNO₂とPMとの反応がより促進され、PM燃焼速度が向上する。また、Ag担持複合酸化物触媒とNO₂生成触媒との2層コートとし、NO₂生成触媒層内の気孔の大きさを平均1μm以上にすることにより、Agが担持された複合酸化物触媒へPMが接触することが容易となり、燃焼速度がさらに向上する。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

複合酸化物の調製方法については限定するものではないが、硝酸塩分解法、有機酸錯体重合法などを好適に用いることができる。また、複合酸化物にAgを担持させる方法は限定するものではないが、含浸法や析出沈殿法などを好適に用いることができる。

【0017】

次に、本発明の具体的な使用例について、例えば、ディーゼルエンジンの排気通路に排ガス中のPMを捕集するフィルタを設置した場合について説明する。フィルタは三次元網目構造を有し、十分なPM捕集機能を有する発泡金属や発泡セラミックス、金属やセラミックス繊維を重ね合わせた不織布、ウォールフロータイプのフィルタなど、どのような形

50

態でも十分な効果を発揮するが、ウォールフロータイプのフィルタが捕集効率と、PMと触媒との接触性の観点から好ましい。図10及び図11にディーゼルパーティキュレートフィルタ(以下、DPFと略す。)を模式的に示す。このDPFは、ハニカム構造をなしており、互いに平行に延在する多数の排気ガス流路2, 3を備えている。DPFの下流端が栓4により閉塞された排気ガス流入路2と、上流端が栓4により閉塞された排気ガス流出路3とが前後左右に交互に設けられ、排気ガス流入路2と排気ガス流出路3とは薄肉の隔壁5を介して隔てられている。なお、図10においてハッチングを付した部分は下流端の栓4を示している。DPFは、そのフィルタ本体が炭化珪素やコージライトなどのような多孔質材料から形成されており、排気ガス流入路2内に流入した排気ガスは図11において矢印で示したように周囲の隔壁5を通して隣接する排気ガス流出路3内に流出する。すなわち、図12に示すように、隔壁5は排気ガス流入路2と排気ガス流出路3とを連通する微細な細孔6を有し、この細孔6を排気ガスが通る。上記DPFのフィルタ本体の排気ガス流路(排気ガス流入路2、排気ガス流出路3及び細孔)の壁面には触媒コート層7が形成されている。このコート層7は、例えば実施例の触媒粉を、水及びバインダと混合してスラリーとし、このスラリーをフィルタ本体にウォッシュコートし、焼成することによって形成されている。

10

【0018】

次に、本発明の排ガス浄化装置の実施形態について説明する。図14は実施形態のDPFのフィルタ10の断面構造を示すものである。図14に示すように、フィルタ10は、フィルタ基材11の表面に前述のAg担持複合酸化物層12をコートし、その上にNO₂生成触媒層13をコートしたものである。Ag担持複合酸化物層12は、高比表面積のアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、チタニア、セリアなどにPt, Pd, Rh等の貴金属を担持させた触媒により構成されている。排ガス中の窒素酸化物の殆どがNOで排出されるため、フィルタ基材11の表面にAgを担持した酸素放出能を有する複合酸化物を塗布し、その上層にNO₂生成触媒層13を重ねて塗布することにより、下層のAg担持複合酸化物層12にNO₂を供給することができる。

20

【0019】

ただし、Ag担持複合酸化物層12の上層にNO₂生成触媒層13を均一に塗布すると、PMがAg担持複合酸化物層12に接触することができなくなるので、NO₂生成触媒層13内に1μm以上の大きさの気孔を設ける。これにより、PMをAg担持複合酸化物層12に接触させることができ、PMを効率よく燃焼させることができる。図15は、各種条件における排ガス中のPMの粒子径分布を示すものである。この図に示すように、PMの大半が1μm以下に分布していることから、気孔の平均の大きさは1μm以上であることが望ましい。空隙を生成する方法としては以下の方法がある。一つは、NO₂生成触媒の平均粒子径を10μm以上にするのである。平均粒子径が10μm以上であれば、粒子間に生成される空隙の平均粒径は1μm以上となる。また、NO₂生成触媒をコートする際、スラリー中に炭素を主成分とする造孔剤を添加し、コートした後、高温熱処理することにより焼き飛ばし、気孔を生成する方法も有効である。造孔剤としてはでんぶん、カーボンブラック、樹脂などを使用することができる。

30

【0020】

また、本発明者等の検討によれば、高い温度(600 付近)になる程2層化の効果が大きくなることが判明している。すなわち、特許文献6のようなNO₂生成触媒のみの構成であると、600 付近の温度になると平衡の関係でNO₂濃度が極端に低くなるため、NO₂とPMの反応は進行し難くなるが、NO₂生成触媒とPM燃焼触媒の2層構造を採用することにより、生成したNO₂がNOに戻る前にPM燃焼触媒の酸素放出能を有する複合酸化物に吸着されることにより、触媒近傍にNO₂が多く存在する状態となってPM燃焼が進行し易くなる。

40

【0021】

触媒の塗布量は、下層のAg担持複合酸化物層12ではフィルタ1L当たり20~60gがよい。20g以下であると、フィルタの気孔内部の表面を十分に覆うことができず、

50

PMとの接触性が悪くなる。また、塗布量が60gを超えると、気孔の目詰まりによる圧力損失が大きくなる。また、上層のNO₂生成触媒層13では、フィルタ1L当たり10~30gがよい。塗布量が10g以下であると、NO₂生成能力が不十分となり、塗布量が30gを超えると、NO₂生成触媒層13の厚さが厚くなってPMがPM燃焼触媒に接触し難くなる。

【実施例】

【0022】

以下、実施例により本発明の作用および効果さらに具体的に説明する。

[試料の作製]

以下の容量で実施例1~7および比較例1~19の触媒試料を作製した。

10

<実施例1>

市販の特級試薬である硝酸ランタン、硝酸マンガンをも0.01molずつと蒸留水を適量秤量し混合溶液Aとした。次に、炭酸ナトリウムを3.6g、蒸留水を適量秤量し混合溶液Bとした。混合溶液Bを60、300rpmで回転させながら混合し、そこに混合溶液Aを7ml/minで滴下した(逆共沈法)。沈殿物をpHが中性になるまで蒸留水で濾過洗浄し、200で2時間乾燥し、その後350で3時間乾燥固化し。これを整粒し、2μm以下とした後、800で10時間焼成を行ったものを触媒Aとした。触媒Aを9g、硝酸銀を1.57gおよび蒸留水を適量秤量して混合溶液Cとした。混合溶液Cをエバポレータで蒸発乾固したものを200で2時間乾燥した後、600で2時間焼成した(含浸法)。これを整粒し、2μm以下としたものを触媒Bとした。この触媒B9.5mgを0.5mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを実施例1とした。

20

【0023】

<実施例2>

市販の特級試薬である硝酸コバルトを0.01molおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Dとした。次に、酸化タンタル0.01mol、炭酸ナトリウムを1.3gおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Eとした。混合溶液Dおよび混合溶液Eを上記と同様に逆共沈法にて調製し、触媒Cとした。触媒Cを9.9g、硝酸銀を0.16gおよび蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒Dとした。この触媒D9.5mgを0.5mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを実施例2とした。

30

【0024】

<実施例3>

市販の特級試薬である硝酸コバルトを0.01mol、ジニトロニアンミン硝酸白金を0.01molおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Fとする。次に、炭酸ナトリウムを2.5gおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Gとした。混合溶液Fおよび混合溶液Gを上記と同様に逆共沈法にて沈殿物を調製し、触媒Eとした。触媒Eを9.9g、硝酸銀を0.16gおよび蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒Fとした。この触媒F9.5mgを0.5mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを実施例3とした。

40

【0025】

<実施例4>

市販の特級試薬である硝酸コバルトを0.02mol、硝酸亜鉛を0.01molおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Hとした。次に、炭酸ナトリウムを3.8gおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Iとした。混合溶液Hおよび混合溶液Iを上記と同様に逆共沈法にて調製し、触媒Gとした。触媒Gを9.9g、硝酸銀を0.16gおよび蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒Hとした。

この触媒H9.5mgを0.5mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを実施例4とした。

【0027】

50

< 実施例 6 >

上記触媒 B を 800 × 6 Hr で大気中でエージングをしたものを触媒 K とした。この触媒 K 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを実施例 6 とした。

【 0 0 2 8 】

< 実施例 7 >

上記触媒 B を 850 × 6 Hr で大気中でエージングをしたものを触媒 L とした。この触媒 L 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを実施例 7 とした。

【 0 0 2 9 】

10

< 比較例 1 >

ディーゼル発電機より収集した PM 粉末を比較例 1 の試料とした。

【 0 0 3 0 】

< 比較例 2 >

市販の特級試薬であるジニトロジアミン白金硝酸溶液を 1.51 g、Al₂O₃ を 9.92 g および蒸留水を適量秤量し混合溶液 L とした。これらをエバポレータにて蒸発乾固させ、Al₂O₃ に銀を担持した。200 で乾燥後、600 で 2 時間焼成し、これを触媒 M とした。この触媒 M 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 2 とした。

【 0 0 3 1 】

20

< 比較例 3 >

上記触媒 A 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 3 とした。

【 0 0 3 2 】

< 比較例 4 >

市販の特級試薬の酸化銀（触媒 N）9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 4 とした。

【 0 0 3 3 】

< 比較例 5 >

市販の特級試薬である硝酸ランタンを 0.01 mol、硝酸アルミニウムを 0.01 mol および蒸留水を適量秤量し混合溶液 M とした。次に、炭酸ナトリウムを 3.4 g および蒸留水を適量秤量し混合溶液 N とした。混合溶液 M および混合溶液 N を上記と同様に逆共沈法にて調製し、触媒 O とした。触媒 O を 9 g、硝酸銀を 1.57 g および蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒 P とした。この触媒 P 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 5 とした。

【 0 0 3 4 】

30

< 比較例 6 >

市販の特級試薬である硝酸ランタンを 0.02 mol および蒸留水を適量秤量し混合溶液 O とした。次に、炭酸ナトリウムを 2.1 g および蒸留水を適量秤量し混合溶液 P とした。混合溶液 O および混合溶液 P を上記と同様に逆共沈法にて調製し、触媒 Q とした。触媒 Q を 9 g、硝酸銀を 1.57 g および蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒 R とした。この触媒 R 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μm 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 6 とした。

【 0 0 3 5 】

40

< 比較例 7 >

市販の特級試薬である硝酸マンガン を 0.02 mol および蒸留水を適量秤量し混合溶液 Q とした。次に、炭酸ナトリウムを 2.1 g および蒸留水を適量秤量し混合溶液 R とした。混合溶液 Q および混合溶液 R を上記と同様に逆共沈法にて調製し、触媒 S とした。触媒 S を 9 g、硝酸銀を 1.57 g および蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調

50

製し、触媒Tとした。この触媒T 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例7とした。

【0036】

<比較例8>

上記触媒Qを1 gおよび触媒Sを1 gを乳鉢乳棒にて粉碎混合し、800、10 Hrで焼成し触媒Uとした。触媒Uを9 g、硝酸銀を1.57 gおよび蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒Vとした。この触媒V 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例8とした。

【0037】

<比較例9>

上記触媒Aを9 g、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液を19.9 gおよび蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒Wとした。この触媒W 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例9とした。

【0038】

<比較例10>

上記触媒Aを9 g、硝酸パラジウムを2.5 gおよび蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒Xとした。この触媒X 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例10とした。

【0039】

<比較例11>

市販の特級試薬である硝酸銀、硝酸ランタン、硝酸マンガンをそれぞれ0.04 mol、0.01 mol、0.05 molおよび蒸留水を適量秤量し混合溶液Sとした。混合溶液Sを250、300回転で混合しながら蒸発乾固し、その後200で2時間乾燥した後、350で3時間仮焼し、その後、粒径が2 μm以下となるように整粒し、800で10時間焼成を行ったものを触媒Yとした。この触媒Y 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例11とした。

【0040】

<比較例12>

上記触媒Aを9 g、上記触媒Nを1 g秤量し、乳鉢乳棒にて物理混合した。これを800で10時間焼成し固相反応させたものを触媒Zとした。この触媒Z 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例12とした。

【0041】

<比較例13>

上記触媒C 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例13とした。

【0042】

<比較例14>

上記触媒E 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例14とした。

【0043】

<比較例15>

上記触媒G 9.5 mgを0.5 mgのPMと乳鉢および乳棒にて粒径2 μm以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例15とした。

【0044】

<比較例16>

10

20

30

40

50

上記触媒 I 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μ m 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 16 とした。

【0045】

<比較例 17>

市販の特級試薬である硝酸セリウムを 0.02 mol および蒸留水を適量秤量し混合溶液 T とした。次に、炭酸ナトリウム 3.2 g および蒸留水を適量秤量し混合溶液 U とする。混合溶液 T および溶液 U を上記と同様に逆共沈法にて調製し、触媒 AA とした。触媒 AA を 9.0 g、硝酸銀を 1.57 g および蒸留水を適量秤量し、上記と同様に含浸法にて調製し、触媒 AB とした。この触媒 AB 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μ m 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 17 とした。

10

【0046】

<比較例 18>

上記触媒 AB を 800 で 6 時間大気中でエージングをしたものを触媒 AC とした。この触媒 AC 9.5 mg を 0.5 mg の PM と混合乳鉢および乳棒にて粒径 2 μ m 以下に粉碎し、タイトコンタクト化したものを比較例 18 とした。

【0047】

<比較例 19>

上記触媒 AB を 850 \times 6 Hr で大気中でエージングをしたものを触媒 AD とした。この触媒 AD 9.5 mg を 0.5 mg の PM と乳鉢および乳棒にて粒径 2 μ m 以下に粉碎混合し、タイトコンタクト化したものを比較例 19 とした。

20

【0048】

以上の実施例 1 ~ 7 および比較例 1 ~ 19 の試料の成分、担体の種類、担体に担持されている金属の種類、および担体の結晶構造を表 1 に示す。また、以上の試料に対して PM の燃焼試験を実施し、PM の発熱特性 (DTA) を調査した。燃焼試験では、セイコーインスツルメンツ社製、EXSTER 6000TG/DTA を使用し、10 mg の試料を試験装置に装填し、乾燥空気を空間速度 (SV) が 6000 h^{-1} となる流量で供給し、かつ乾燥空気の温度を 20 /min で昇温させた。各試料の発熱特性を図 1 ~ 図 8 に示すとともに、PM の燃焼における発熱量がピークになる際の温度を表 1 に併記する。

【0049】

【表 1】

	貴金属状態	担体	エンジン	構造	PM燃焼ピーク温度 (°C)
実施例 1	Ag担持	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	419
実施例 2	Ag担持	複合酸化物	—	ルチル型	399
実施例 3	Ag担持	複合酸化物	—	テラフオライト型	400
実施例 4	Ag担持	複合酸化物	—	スピネル型	394
実施例 6	Ag担持	複合酸化物	800°C	ペロブスカイト型	417
実施例 7	Ag担持	複合酸化物	850°C	ペロブスカイト型	417
比較例 1	—	—	—	—	668
比較例 2	Pt担持	酸化物	—	—	247/561
比較例 3	—	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	454
比較例 4	酸化銀	—	—	—	244
比較例 5	Ag担持	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	521
比較例 6	Ag担持	酸化物	—	—	468
比較例 7	Ag担持	酸化物	—	—	435
比較例 8	Ag担持	物理混合酸化物	—	—	445
比較例 9	Pt担持	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	441
比較例 10	Pd担持	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	442
比較例 11	Ag固溶	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	430
比較例 12	Ag ₂ O固相反応	複合酸化物	—	ペロブスカイト型	449
比較例 13	—	複合酸化物	—	ルチル型	530
比較例 14	—	複合酸化物	—	テラフオライト型	501
比較例 15	—	複合酸化物	—	スピネル型	440
比較例 16	—	複合酸化物	—	—	454
比較例 17	Ag担持	酸化物	—	—	388
比較例 18	Ag担持	酸化物	800°C	—	436
比較例 19	Ag担持	酸化物	850°C	—	445

10

20

30

40

【 0 0 5 0 】

図 1 に PM のみからなる試料 (比較例 1) 、 0 . 7 6 w t % P t / A l ₂ O ₃ + P M (5 w t %) からなる試料 (比較例 2) 、 およびペロブスカイト型複合酸化物の L a M n O ₃ + P M (5 w t %) (比較例 3) の燃焼特性を示す。PMのみからなる試料の燃焼ピーク温度は 6 6 8 である。これに対し、0.76wt%Pt/Al₂O₃+PM(5wt%) (比較例 2) のような貴金属系材料では、最初のピークは 2 4 7 、 2 回目のピークは 5 6 1 とピークが二つに分かれる。それぞれの燃焼ピークは発生ガス分析から最初のピークが有機成分、2 回目のピークが s o o t に由来することが判っている。このことから、貴金属系材料は、有機成分の燃焼には効果があるが、s o o t に関してはそれほど低温で燃焼できないことが判る。これらのメカニズムに関しては、H C ガスと同様に活性種

50

表面での酸化反応であるため s o o t より熱的に不安定な有機成分は早期に活性種への解離吸着が起りやすいことが推定される。また、これら P t や P d 等の貴金属系触媒の場合、性能は貴金属量の影響をほとんど受けない。

【 0 0 5 1 】

一方、 $\text{LaMnO}_3 + \text{PM} (5 \text{ wt} \%)$ (比較例 3) のような遷移金属系複合酸化物では、貴金属系材料のように燃焼ピークの分離をほとんど起こさない。このような複合酸化物においては有機成分は早期燃焼せず、s o o t とともに燃焼する。また、複合酸化物の場合は貴金属系材料とは異なり、s o o t の燃焼は比較的低温で可能である。このため遷移金属系複合酸化物は s o o t 燃焼に対して効果的といえる。これらのメカニズムに関しては、複合酸化物の価数変化に伴う酸素放出能に依存していると考えられるため、酸素放出しない低温側での有機成分の燃焼はなく、燃焼が s o o t と同時に起こる。つまり酸素放出能が高いほど低温で P M を燃焼することが可能となる。

10

【 0 0 5 2 】

ところで、現状の内燃機関から排出される排気ガス温度は 2 0 0 ~ 4 5 0 と低いことから、有機成分は貴金属系材料を用いることで排ガス温度域内の燃焼は十分に可能であるが、s o o t の燃焼は上記触媒材料などによりいくらか低温で燃焼可能であり、効率を多少高めることはできるが、やはり再生処理等を行わずして排ガス温度域で連続燃焼することは難しい。

【 0 0 5 3 】

この点、本発明は、酸素放出能を有する複合酸化物に A g を担持することにより、複合酸化物の酸素放出能を向上させることができ、P M 燃焼特性を向上させることに成功したものである。図 2 に 1 0 w t % A g / $\text{LaMnO}_3 + \text{PM} (5 \text{ wt} \%)$ (実施例 1) の燃焼特性を示す。図 2 から判るように、実施例 1 では、比較例 3 と比べ P M 燃焼特性が低温化していることがわかる。表 1 に示すように、P M 燃焼ピーク温度は、4 5 4 から 4 1 7 へと大幅に低温化している。これは、酸素放出能を持つ複合酸化物に A g を担持したことによる効果と考えられる。

20

【 0 0 5 4 】

表 1 に示す比較例 4 の P M 燃焼ピーク値から判るように、 Ag_2O は、P M に対して非常に高活性である。 Ag_2O は還元剤としての P M と接触することで酸化反応を起こすと考えられる。しかしながら、 Ag_2O は揮発する特性を有しているため耐熱性の観点では単独で用いることができない。

30

【 0 0 5 5 】

本発明のように複合酸化物に A g を担持することにより、A g は A g もしくは Ag_2O として存在すると考えられる。反応により還元された A g は複合酸化物に担持されていることにより効果的に作用する。つまり、還元された A g の揮発を抑制しつつ、A g は再び活性化するために複合酸化物の価数を変化させ、強制的に酸素を取り込もうとする。これらを繰り返すことにより、触媒全休の酸素放出能を高め、その結果、P M 燃焼温度を低温化することができると推察される。言い換えれば、酸素放出能を有する複合酸化物に、P M に対して活性の高い A g を担持することにより、複合酸化物の酸素放出能をより低温で引き出すことが可能となったといえる。

40

【 0 0 5 6 】

A g 担持複合酸化物のメカニズムによれば、酸素過剰雰囲気 (リーン状態) においては酸素を吸収保持し、酸素濃度が低下すると (リッチ状態)、酸素を放出する性質をもつ。排気ガス中に過剰酸素が含まれているときには排気ガス中の含炭素浮遊微粒子を捕集し、排気ガス中の酸素濃度が低下、あるいは触媒上に含炭素浮遊微粒子が堆積して周囲の酸素濃度が低下すると、活性酸素を放出して触媒上の含炭素浮遊微粒子を燃焼させることが可能である。

【 0 0 5 7 】

ここで、酸素放出能がない複合酸化物 (比較例 5)、酸素放出能を有する単独酸化物お

50

よびその物理混合酸化物（比較例 6～8）についてそれぞれ Ag を担持した場合の性能を図 3 により比較する。比較例 5 は PM 燃焼ピーク値が 521 と性能は悪く、この性能は Ag のみによると考えられる。比較例 6, 7 もそれぞれ PM 燃焼ピーク値が 468、435 と実施例 1 と比べて性能が劣るが、これは担体である単独酸化物の酸素放出能が低いためと考えられ、さらにこれらを物理混合した比較例 8 は PM 燃焼ピーク値が 445 であり、それほど燃焼温度を低温化することができていない。

【0058】

ディーゼル排気ガス温度域での soot の燃焼を考えた場合、酸素放出能を持たない複合酸化物、酸素放出能の低い単独酸化物および単独酸化物の物理的な組み合わせでは期待する性能を得ることができない。よって酸素放出能を有する複合酸化物を用いることが重要と考えられる。

10

【0059】

ここで、酸素放出能を有する酸化物の定義について具体的に説明する。まず、He 雰囲気での酸素の昇温脱離試験（TPD）と水素による酸素の昇温還元試験（TPR）において、脱離開始温度あるいは脱離がピークに達する温度を脱離し易さとし、ピーク面積を放出量とする。これら脱離し易さおよび放出量を放出能とし、特に、複合酸化物などのような酸化物が雰囲気の変化によって価数変化を引き起こし、酸化物中の酸素が吸放出されるものを酸素放出能を有する酸素放出能を有する複合酸化物と定義する。

【0060】

図 13 に、 La_2O_3 、 MnO_2 、 LaMnO_3 、および LaAlO_3 の酸素放出能を O_2 -TPD で測定した結果を示す。図 13 において横軸は温度、縦軸は酸素離脱量であり、He 雰囲気中での熱的な酸素の離脱し易さを示している。 La_2O_3 は 360 付近で酸素を放出するが、ピーク面積は小さく、酸素放出量は少ない。一方、 MnO_2 は 400 付近から酸素放出を開始し、そのまま高温になるに従って放出量が多くなる。また、これらの複合酸化物であるペロブスカイト構造の LaMnO_3 では、酸素放出開始温度がさらに低下し、250 付近からとなる。これらに対して LaAlO_3 では、全温度域において酸素放出能を持たないことが判る。

20

【0061】

このように、各酸化物、複合酸化物は酸素放出能を持つものと持たないものがあり、また、それぞれの酸素放出能は異なる。ここで、 MnO_2 は 600 付近から酸素放出能が大幅に向上しているのに対して、 La_2O_3 は 600 以上で酸素放出能を持たない。これから比較例 6, 7 の結果を考慮すると、PM 燃焼特性に 600 以上の酸素放出能が寄与していないことが推測される。これは、触媒における酸素の放出量よりは、低温での酸素の離脱し易さ、つまり、酸素脱離エネルギーが PM 燃焼において重要なファクターとなっているからと推測される。以上から、He 雰囲気での昇温脱離試験（TPD）において、600 以下で酸素脱離開始するものを酸素放出能を有する、と定義することができる。

30

【0062】

次に、酸素放出能を有する複合酸化物に Ag 以外の貴金属を担持した場合（特許文献 4）について検討する。図 4 は LaMnO_3 に Pt および Pd を担持した場合（比較例 9, 10）の燃焼特性を示すものである。図 4 から、特許文献 4 に記載のものでは、実施例 1 と比べ性能が劣ることが判る。

40

【0063】

PM 活性において、貴金属元素では Ag は特異的に性能が高いと言える。複合酸化物との相互作用を考えた場合、比較例 3 からの性能向上効果という観点では、より複合酸化物の価数変化を引き出すことが可能なのは Ag であると考えられるが、メカニズムに関しての詳細は不明である。

【0064】

次に、複合酸化物への Ag の添加方法を変えた場合について述べる。比較例 11 は複合酸化物に Ag を固溶した場合（特許文献 1）であり、比較例 12 は複合酸化物に Ag を固

50

相反応させた場合（特許文献3）である。その結果を図5に示す。図5から、比較例11および12は、実施例1と比べて性能が悪いことがわかる。まず、比較例11に関しては、同じAg量（10wt%）であっても、 LaMnO_3 の結晶構造にAgが固溶しているために活性種が埋没し、還元剤となるPMと接触することができず上記したようなAgの価数変化を引き出すことができない。このため、実施例1のようにAgを担持した場合と比べ性能が劣ると考えられる。比較例12に関しては、耐熱性がないため活性種が揮発してしまい、 LaMnO_3 のみの性能となっていると考えられる。よって実施例1のように、 LaMnO_3 の最表面に活性種を露出しつつ、複合酸化物との相互作用により酸素放出能を低温化する必要があり、さらにAgの凝集および揮発を抑制するため、複合酸化物へのAgの添加は、担持でなくてはならないと考えられる。

10

【0065】

次に、ペロブスカイト構造のほかにも酸素放出能を持つ複合酸化物でのAg担持効果を確認した。比較例13はルチル型複合酸化物、比較例14はデラフォサイト型複合酸化物、比較例15はスピネル型複合酸化物、比較例16は単純な元素を混合しただけの複合酸化物である。これらにAgを1wt%担持したものが実施例2～5となるが、その結果を図6および表1に示す。図6及び表1から、どの複合酸化物でもAgを担持したことによりPM燃焼ピーク温度が低温化していることが判る。よって、酸素放出能をもつあらゆる結晶構造、あらゆる元素で構成された複合酸化物にAgを担持することによりPM燃焼特性を向上させることができると言える。

【0066】

20

次に、Ag担持複合酸化物における耐熱性の観点でエージング処理（大気中）を行った結果について図7および図8を参照して説明する。図7において、比較例17および19は、 CeO_2 にAgを担持した場合のエージング処理前（特許文献2）と850のエージング処理後の結果を示すものである。 CeO_2 は酸素放出能では非常に優れた酸化物であることが広く知られているため、酸素放出能の高い CeO_2 へのAg担持も効果があると考えられる。比較例17では、エージング前はPM燃焼ピーク温度が388と良好な性能を示している。しかし、比較例17にエージングを施した比較例19では、PM燃焼ピーク温度が445と大幅に劣化している。これはベース酸化物である CeO_2 の熱的構造破壊およびAg凝集および揮発によるものと推測される。これに対し、図8に実施例1と実施例7を対比して示すように、10wt%Ag/ LaMnO_3 のエージング前後でのPM燃焼特性は変化しないことがわかる。これは複合酸化物の構造形成温度が600～1000の高温であるためにエージング温度域で構造破壊が起きない上、複合酸化物とAgの相互作用によりAgの凝集および揮発が起りにくいことと推察される。

30

【0067】

図9は、Ag/ CeO_2 およびAg/ LaMnO_3 のエージング前、800および850のエージング処理後の燃焼特性（実施例1, 6, 7、比較例17, 18, 19）の比較を示す。図9において横軸は大気中でのエージング処理温度であり、各例のエージング前における処理温度は、試料を調整した際の焼成温度を用いた。図9から、エージング条件によってはAg/ CeO_2 は性能が劣化して実用排ガス温度域で十分にPMを燃焼できなくなることが判る。よって、耐熱性を有する複合酸化物へのAg担持でなければ期待する性能を発揮することができない。

40

【0068】

このように、本発明は、今後さらなる大排気量/高出力ENGを想定した場合の高耐熱条件においても、排気レイアウトに左右されることなく、自動車の床下はもちろんエンジン直下での使用にも耐えうるものである。

【0069】

<実施例8>

（触媒粉末の調整）

実施例1で用いた触媒Bの粉末を調整し、酸素放出能を有する複合酸化物にAgを担持した触媒を必要量調整した。この場合の最終焼成温度は700とした。

50

【 0 0 7 0 】

所定量の硝酸パラジウムと硝酸白金を含有する水溶液を調整した。この水溶液と アルミナとをナスフラスコに入れ、ロータリーエバポレータにて含浸担持を行った。得られた生成物を 200 で 1 時間乾燥した後、700 で 2 時間の焼成を行い、NO₂ 生成触媒粉末としての Pt / Al₂O₃ を調整した。

【 0 0 7 1 】

(D P F への担持)

上記 A g 担持複合酸化物粉末、水、S i O₂ ゾル、アルミナボールを容器に入れ、ボールミルにて湿式粉碎を一晩行い、触媒スラリーとした。この触媒スラリーに D P F を浸漬した後に引き上げ、エアブローで余剰スラリーを除去した。次いで、D P F を 200 で 2 時間乾燥し、D P F の重量を測定を行った。触媒が D P F に所定量担持されるまでこの操作を繰り返した後、700 で 2 時間の焼成を行った。こうして、D P F の表面の下層に A g 担持複合酸化物層を形成した。

10

【 0 0 7 2 】

上記 NO₂ 生成触媒粉末、水、S i O₂ ゾル、アルミナボール、および造孔剤として粒子径が 1 μ m のでんぷんを容器に入れ、ボールミルにて湿式粉碎を一晩行い、触媒スラリーとした。この触媒スラリーに D P F を浸漬した後に引き上げ、エアブローで余剰スラリーを除去した。次いで、D P F を 200 で 2 時間乾燥し、D P F の重量を測定を行った。触媒が D P F に所定量担持されるまでこの操作を繰り返した後、700 で 2 時間の焼成を行った。こうして、D P F の表面の上層に NO₂ 生成触媒層を形成した。

20

【 0 0 7 3 】

(酸化触媒のハニカム担持)

表 2 に示す酸化物触媒粉末、水、S i O₂ ゾル、アルミナボールを容器に入れ、ボールミルにて湿式粉碎を一晩行い、触媒スラリーとした。この触媒スラリーにコーゼライトハニカムを浸漬した後に引き上げ、エアブローで余剰スラリーを除去した。次いで、コーゼライトハニカムを 200 で 2 時間乾燥し、コーゼライトハニカムの重量を測定を行った。触媒がコーゼライトハニカムに所定量担持されるまでこの操作を繰り返した後、700 で 2 時間の焼成を行った。

【 0 0 7 4 】

【表 2】

30

	酸化触媒	下層	上層
実施例 8	PtAl ₂ O ₃	Ag / LaMnO ₃	PtPd / Al ₂ O ₃
比較例 20	PtAl ₂ O ₃	Ag / LaMnO ₃	なし
比較例 21	PtAl ₂ O ₃	PtPd / Al ₂ O ₃	なし
比較例 22	PtAl ₂ O ₃	Ag / LaMnO ₃	PtPd / Al ₂ O ₃ (造孔剤なし)
比較例 23	PtAl ₂ O ₃	なし	なし

【 0 0 7 5 】

(コンバータ作製)

図 1 6 に本実施例で作製したコンバータ 2 0 を示す。このコンバータ 2 0 には、排ガスの流れの上流側から、上記のようにして酸化触媒を担持したコーゼライトハニカム 2 1 と、上記のようにして下層に A g 担持複合酸化物層、上層に NO₂ 生成触媒層を形成した D P F 2 2 が設けられている。この実施例では、コーゼライトハニカム 2 1 の容量は 1 L、D P F 2 2 の容量は 2 L とした。

40

【 0 0 7 6 】

< 比較例 2 0 >

D P F に NO₂ 生成触媒層を形成しなかった以外は実施例 8 と同じ条件で図 1 6 に示すコンバータ 2 0 を作製した。

50

【 0 0 7 7 】

< 比較例 2 1 >

D P F に A g 担持複合酸化物層を形成せずに D P F に直接 N O ₂ 生成触媒層を形成した以外は実施例 8 と同じ条件で図 1 6 に示すコンバータ 2 0 を作製した。

【 0 0 7 8 】

< 比較例 2 2 >

D P F に N O ₂ 生成触媒層を形成する際に造孔剤を用いなかった以外は実施例 8 と同じ条件で図 1 6 に示すコンバータ 2 0 を作製した。

【 0 0 7 9 】

< 比較例 2 3 >

D P F に触媒を担持させなかった以外は実施例 8 と同じ条件で図 1 6 に示すコンバータ 2 0 を作製した。

【 0 0 8 0 】

(評価方法)

上記のようにして作製したコンバータ 2 0 を用い、実用条件に近い評価が可能なエンジンベンチテストを実施した。図 1 7 は、テストレイアウトを示すもので、2 . 2 L のディーゼルエンジン 3 0 の直下の位置にコンバータ 2 0 を配置し、運転試験を行った。

【 0 0 8 1 】

(低温連続燃焼性能)

コージェライトハニカム 2 1 の直前の排ガス温度が 3 5 0 程度となる条件で 8 時間ディーゼルエンジン 3 0 の運転を続けた。運転終了後のコンバータ 2 0 の重量増加量を P M 堆積量とした。その結果を図 1 8 に示す。図 1 8 に示すとおり、実施例 8 では P M 堆積量が最も少なかったことから、運転中に排出される P M を最も良く燃焼除去したことが分かる。

【 0 0 8 2 】

(強制再生性能)

D P F 2 2 の直前の排ガス温度が 1 5 0 程度となる条件でディーゼルエンジン 3 0 の運転を続けて P M を堆積させた。次いで、D P F 2 2 の直前の排ガス温度が 6 0 0 程度となる条件でディーゼルエンジン 3 0 の運転を行い、コンバータ 2 0 の強制再生を行った。強制再生では、ポストインジェクションにより燃料添加を行い、酸化触媒を担持したコージェライトハニカム 2 1 での燃焼反応熱で D P F 2 2 を目的温度まで上昇させ、所定時間毎に停止して重量測定を行った。そして、P M の燃焼が終了するまでの時間を測定し、その結果を図 1 9 に示した。図 1 9 に示すとおり、6 0 0 における強制再生では、再生終了までに要する時間が実施例 8 で格段に短く、再生時の燃焼速度が最も速いことが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 3 】

本発明の排ガス浄化触媒および排ガス浄化装置は、排ガスに含まれる P M を低温で浄化することが可能であるとともに P M の燃焼速度が速く、今後さらなる大排気量 / 高出力 E N G を想定したディーゼルエンジンにも適用可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 4 】

【 図 1 】 本発明の実施例における供給空気温度と P M の発熱量との関係を示すグラフである。

【 図 2 】 本発明の実施例における供給空気温度と P M の発熱量との他の関係を示すグラフである。

【 図 3 】 本発明の実施例における供給空気温度と P M の発熱量との他の関係を示すグラフである。

【 図 4 】 本発明の実施例における供給空気温度と P M の発熱量との他の関係を示すグラフである。

10

20

30

40

50

【図5】本発明の実施例における供給空気温度とPMの発熱量との他の関係を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例における供給空気温度とPMの発熱量との他の関係を示すグラフである。

【図7】本発明の実施例における供給空気温度とPMの発熱量との他の関係を示すグラフである。

【図8】本発明の実施例における供給空気温度とPMの発熱量との他の関係を示すグラフである。

【図9】本発明の実施例における加熱温度（耐熱温度）とPM燃焼ピーク時の温度との関係を示すグラフである。

【図10】本発明の実施形態における触媒コンバータを示す正面図である。

【図11】本発明の実施形態における触媒コンバータを示す側断面図である。

【図12】本発明の実施形態における触媒コンバータを示す一部拡大側断面図である。

【図13】本発明における酸素放出能を説明するためのグラフである。

【図14】本発明の実施例におけるDPFの一部を示す断面図である。

【図15】排ガス中のPMの粒度分布を示すグラフである。

【図16】実施例で作製したコンバータを示す側面図である。

【図17】実施例におけるテストレイアウトを示す側面図である。

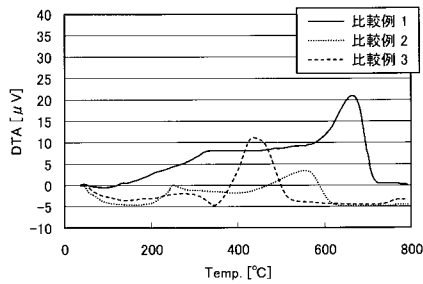
【図18】実施例における低温燃焼でのPMの堆積量を示すグラフである。

【図19】実施例における強制再生での再生時間を示すグラフである。

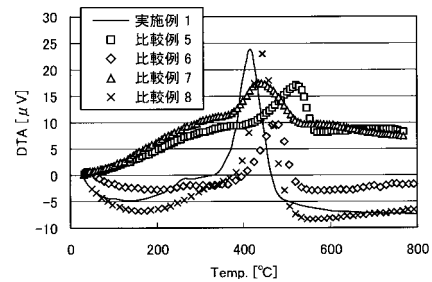
10

20

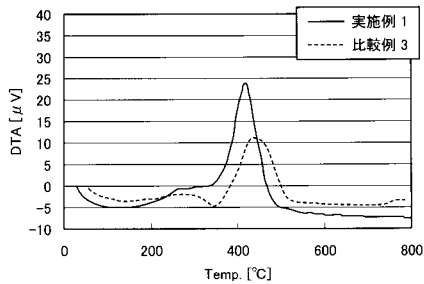
【図1】



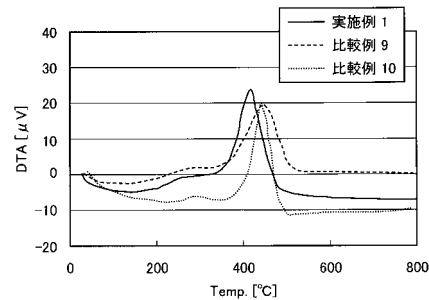
【図3】



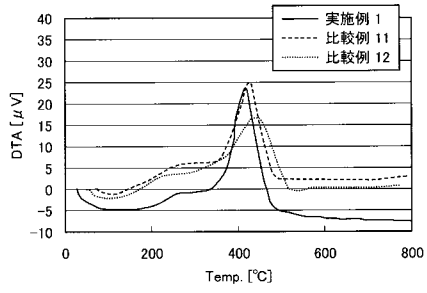
【図2】



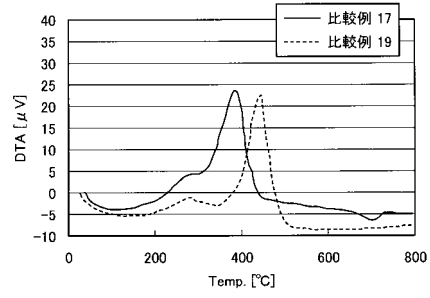
【図4】



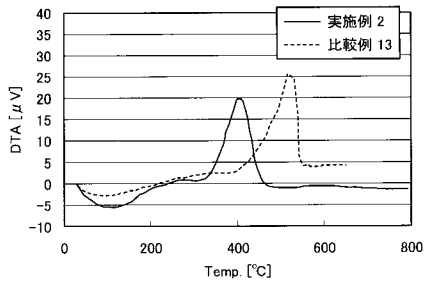
【図5】



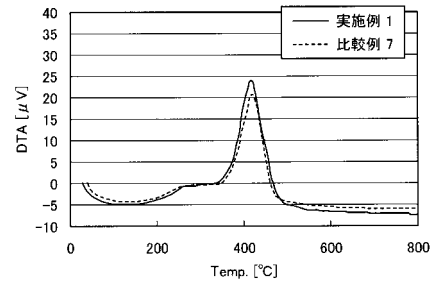
【図7】



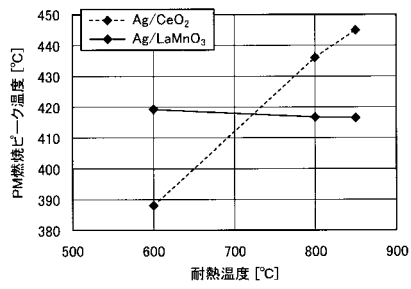
【図6】



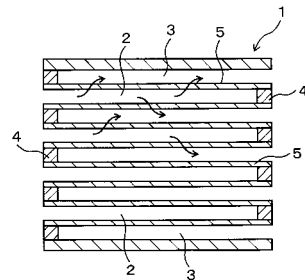
【図8】



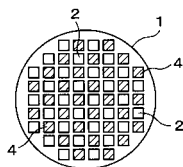
【図9】



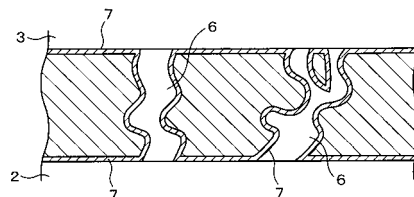
【図11】



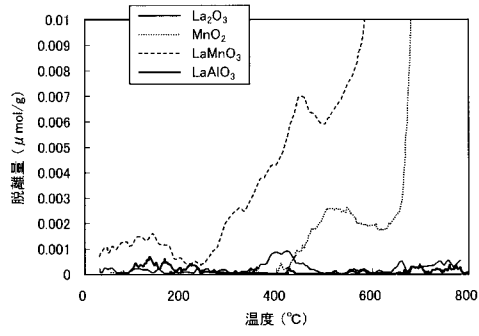
【図10】



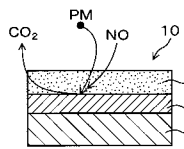
【図12】



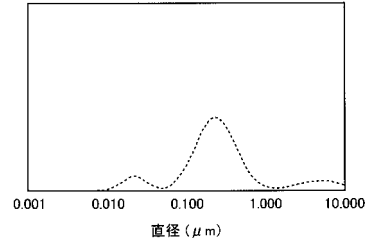
【 図 1 3 】



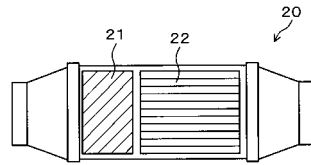
【 図 1 4 】



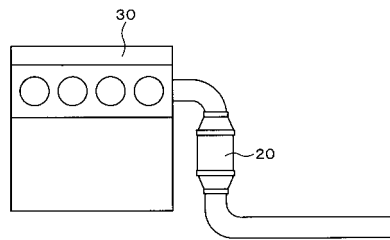
【 図 1 5 】



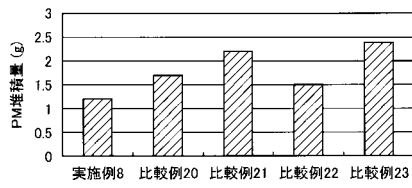
【 図 1 6 】



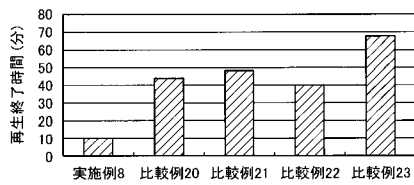
【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
<i>B 0 1 D</i>	<i>39/20 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 J 35/04 3 0 1 P</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 D 39/14 B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/023 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 D 39/20 D</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035 (2006.01)</i>	<i>F 0 1 N 3/10 A</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28 (2006.01)</i>	<i>F 0 1 N 3/02 3 2 1 A</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>23/89 (2006.01)</i>	<i>F 0 1 N 3/28 3 0 1 S</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>23/847 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 J 23/89 A</i>
<i>B 0 1 J</i>	<i>23/80 (2006.01)</i>	<i>B 0 1 J 23/84 3 0 1 A</i>
		<i>B 0 1 J 23/80 A</i>

(72)発明者 古川 敦史
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開平10-151348(JP,A)
国際公開第2007/043442(WO,A1)
特開2006-291779(JP,A)
国際公開第2006/068022(WO,A1)
特開2001-263051(JP,A)
特開平08-173770(JP,A)
特開2003-170051(JP,A)
特開2003-334443(JP,A)
特開2006-021108(JP,A)
特開昭58-131123(JP,A)
特開平09-086928(JP,A)
特開2002-053374(JP,A)
特開2005-154161(JP,A)
国際公開第2009/128175(WO,A1)
国際公開第2002/026351(WO,A1)
国際公開第2005/049203(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
B 0 1 D 5 3 / 8 6 , 9 4
B 0 1 D 3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8 , 9 / 0 0
J S T P l u s (J D r e a m I I)
S c i e n c e D i r e c t
C A p l u s (S T N)