

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-159859
(P2002-159859A)

(43) 公開日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 27/185		B 0 1 J 27/185	A 3 G 0 9 0
B 0 1 D 53/94		32/00	3 G 0 9 1
B 0 1 J 32/00		35/04	3 0 1 E 4 D 0 4 8
35/04	3 0 1		3 0 1 P 4 G 0 6 9
			3 3 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-356347(P2000-356347)

(22) 出願日 平成12年11月22日(2000. 11. 22)

(71) 出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72) 発明者 田岡 紀之

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデ

ン 株式会社大垣北工場内

(72) 発明者 吉田 豊

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデ

ン 株式会社大垣北工場内

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

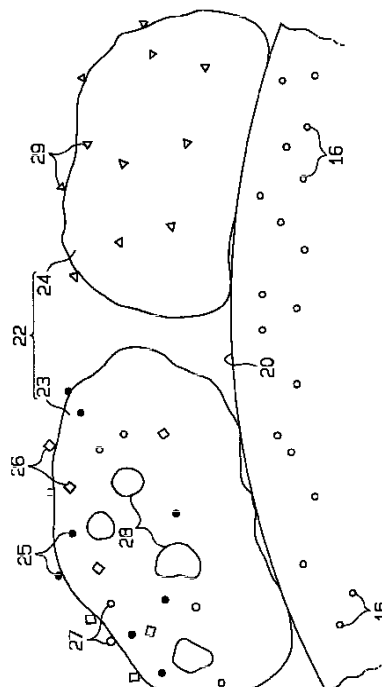
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する製造容易な排気ガス浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒は、セラミック担体を構成するセラミック顆子自体にガス浄化用触媒としての機能をもたせたもので、セラミック担体はリン酸ジルコニウムからなるセラミック粒子20から構成されている。その陽イオンのうちの少なくとも一部がアルカリ金属又はアルカリ土類金属系の触媒16が含まれる。また、セラミック粒子20には、触媒コート層22が担持されている。これはセラミック酸化物でアルミナ粒子23と、ジルコニア粒子24とからなる。また他の金属系触媒が組合わせて用いられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒において、

リン酸ジルコニウムからなるセラミック担体を構成するセラミック粒子の陽イオンのうちの少なくとも一部を、アルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換したことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒において、

リン酸ジルコニウムからなるセラミック担体を構成するセラミック粒子に、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒を含ませたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 前記セラミック担体は、三次元網目状構造を有するNZPからなることを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記セラミック粒子には、貴金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなる触媒コート層が担持されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記セラミック粒子には、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなる触媒コート層が担持されていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 前記触媒コート層を構成するアルカリ金属及びアルカリ土類金属の触媒は、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項5に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 前記セラミック粒子に含まれる触媒及び前記触媒コート層を構成する触媒は、同じ材料であることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 前記触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されていることを特徴とする請求項4～8のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項10】 前記助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物を含むことを特徴とする請求項9に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項11】 前記セラミック担体は、セル壁により

区画されている複数の貫通孔を有するハニカム構造であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項12】 前記セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様交互に目封じされていることを特徴とする請求項11に記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項13】 排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒において、

リン酸ジルコニウムからなるハニカム構造のセラミック担体を構成し、かつアルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換したセラミック粒子と、

アルカリ金属系の触媒、アルカリ土類金属系の触媒、貴金属系の触媒及び希土類金属系の助触媒を担持するアルミナ粒子を含み、前記セラミック粒子に担持される触媒コート層とを備えたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の排気ガス浄化用触媒として、例えば、ディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する触媒担持フィルタ100が知られている。図4に示すように、触媒担持フィルタ100は、ディーゼルエンジンの排気側に接続され、排気ガス通路となる各セル101がハニカム状に形成され、かつそれらのセル101が交互に目封じされている。そして、この触媒担持フィルタ100は、内部に堆積したパーティキュレート（PM：黒煙粒状物質）を捕集するとともに、PM、HC及びCOの酸化、NOxの還元を行うことによって排気ガスを浄化している。

【0003】このような触媒担持フィルタ100の形成材料としては、耐熱性及び熱伝導性に優れた多孔質炭化珪素焼結体がある。そして、図5に示すように、セラミック担体102を構成する炭化珪素粒子105の表面には、アルミナコート層（触媒コート層）103が形成されている。このアルミナコート層103は、アルミナ粉末を含むスラリーがセラミック担体102に含浸された後、乾燥、焼成することによって形成される。更にそのアルミナコート層には、Pt、Pd、Rh等の貴金属等からなる触媒104が担持されている。この触媒104は、アルミナコートされたセラミック担体102に硝酸パラジウム水溶液等が含浸された後、乾燥、焼成することによってアルミナコート層103に担持される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来の排気ガス浄化用触媒においては、セラミック担体102に触

媒としての機能を発揮させるには、炭化珪素粒子105に貴金属系の触媒104を担持させなければならない。そのため、触媒104を担持させるのに手間がかかり、製造効率が低下するとともにコストも高くなる。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、セラミック担体に触媒をわざわざ担持させなくても、担体自身にNO_x吸蔵成分を持たせることによって担持した場合よりも、多くのNO_xを吸蔵できることにある。すなわち、セラミック担体を構成するセラミック粒子自体に排気ガス浄化用触媒としての機能を持たせることができる排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、請求項1に記載の発明では、排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒において、リン酸ジルコニウムからなるセラミック担体を構成するセラミック粒子の陽イオンのうちの少なくとも一部を、アルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換したことを要旨とする。

【0007】請求項2に記載の発明では、排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒において、リン酸ジルコニウムからなるセラミック担体を構成するセラミック粒子に、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒を含ませたことを要旨とする。

【0008】請求項3に記載の発明では、請求項1又は2に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記セラミック担体は、三次元網目状構造を有するNZPからなることを要旨とする。

【0009】請求項4に記載の発明では、請求項1～3のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記セラミック粒子には、貴金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなる触媒コート層が担持されていることを要旨とする。

【0010】請求項5に記載の発明では、請求項1～4のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記セラミック粒子には、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなる触媒コート層が担持されていることを要旨とする。

【0011】請求項6に記載の発明では、請求項5に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記触媒コート層を構成するアルカリ金属及びアルカリ土類金属の触媒は、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1つを含むことを要旨とする。

【0012】請求項7に記載の発明では、請求項4～6のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれ

る少なくとも1つを含むことを要旨とする。

【0013】請求項8に記載の発明では、請求項5～7のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記セラミック粒子に含まれる触媒及び前記触媒コート層を構成する触媒は、同じ材料であることを要旨とする。

【0014】請求項9に記載の発明では、請求項4～8のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されていることを要旨とする。

【0015】請求項10に記載の発明では、請求項9に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも1つの単体又は化合物を含むことを要旨とする。

【0016】請求項11に記載の発明では、請求項1～10のいずれか1項に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記セラミック担体は、セル壁により区画されている複数の貫通孔を有するハニカム構造であることを要旨とする。

【0017】請求項12に記載の発明では、請求項11に記載の排気ガス浄化用触媒において、前記セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様交互に目封止されていることを要旨とする。

【0018】請求項13に記載の発明では、排気ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物黒煙粒状物質を除去する排気ガス浄化用触媒において、リン酸ジルコニウムからなるハニカム構造のセラミック担体を構成し、かつアルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換したセラミック粒子と、アルカリ金属系の触媒、アルカリ土類金属系の触媒、貴金属系の触媒及び希土類金属系の助触媒を担持するアルミナ粒子を含み、前記セラミック粒子に担持される触媒コート層とを備えたことを要旨とする。

【0019】以下、本発明の「作用」について説明する。請求項1に記載の発明によると、リン酸ジルコニウムからなるセラミック担体を構成するセラミック粒子の陽イオンのうちの少なくとも一部が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換されている。そのため、セラミック担体に触媒をわざわざ担持させなくても、セラミック担体を構成するセラミック粒子自体に排気ガス浄化用触媒としての機能を持たせることができる。

【0020】請求項2に記載の発明によると、リン酸ジルコニウムからなるセラミック担体を構成するセラミック粒子には、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒が含まれている。そのため、セラミック担体に触媒をわざわざ担持させなくても、セラミック担体を構成するセラミック粒子自体に排気ガス浄化用触媒としての機能を持たせることができる。

【0021】請求項3に記載の発明によると、セラミック担体は、三次元網目状構造を有するNZPからなるか

め、耐熱性及び耐熱衝撃性に優れる。それとともに、比表面積が大きいため、排気ガスが触媒としての機能を果たすアルカリ金属又はアルカリ土類金属に接触する面積が大きくなるため、排気ガスの浄化を促進することができる。

【0022】請求項4に記載の発明によると、セラミック粒子には、貴金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなる触媒コート層が担持されている。そのため、排気ガス浄化性能を向上することができる。

【0023】請求項5に記載の発明によると、セラミック粒子には、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒を担持するセラミック酸化物の粒子からなる触媒コート層が担持されている。そのため、排気ガス浄化性能を向上することができる。

【0024】請求項6に記載の発明によると、触媒コート層を構成するアルカリ金属及びアルカリ土類金属の触媒は、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1つを含むため、触媒の耐久性を向上することができる。

【0025】請求項7に記載の発明によると、触媒コート層を構成するセラミック酸化物は、アルミナ、ジルコニア、チタニア及びシリカの中から選ばれる少なくとも1つを含んでいる。そのため、これらのセラミック酸化物は、高い比表面積を有していることから、触媒を担持するものとして適している。特に、チタニアを選択した場合には、触媒の活性を妨げる硫黄成分がセラミック担体から離脱するのを促進することが可能になる。例えば、排気ガス浄化用触媒をディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、燃料中に硫黄成分が多く含まれているため、チタニアをディーゼルエンジン用セラミック担体に使用することは有効であると言える。

【0026】請求項8に記載の発明によると、セラミック粒子に含まれる触媒及び前記触媒コート層を構成する触媒は、同じ材料である。そのため、異種の材料を組み合わせ用いた場合に比べて両者の親和性が高くなり、セラミック粒子に触媒コート層を強力に付着させることが可能になる。よって、例えば排気ガス浄化用触媒を洗浄した場合に、セラミック粒子から触媒コート層が離脱しにくくなる。

【0027】請求項9に記載の発明によると、触媒コート層のセラミック酸化物の粒子には、希土類金属系の助触媒が担持されている。そのため、前記触媒のみを単独で用いた場合に比べ、排気ガス中の酸素濃度調節作用により排気ガス中への酸素の供給を活発にすることができる。例えば、排気ガス浄化用触媒をディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、ディーゼルパティキュレートの燃焼除去効率が向上する。

【0028】請求項10に記載の発明によると、助触媒は、セリウム及びランタンの中から選ばれる少なくとも

1つの単体又は化合物を含む。そのため、触媒の耐久性を向上することができる。

【0029】請求項11に記載の発明によると、セラミック担体は、セル壁により区画されている複数の貫通孔を有するハニカム構造であるため、排気ガスを触媒に接触させることのできる面積が大きくなる。よって、排気ガスの浄化性能を向上することができる。

【0030】請求項12に記載の発明によると、セラミック担体は、その両端部が封止体によって市松模様状に交互に目封止されているため、セラミック担体の一端から侵入した排気ガスは、他端から抜け出るまでの間に、セル壁を必ず通過する。従って、排気ガスの浄化性能をいっそう向上することができる。

【0031】請求項13に記載の発明によると、リン酸ジルコニウムからなるセラミック粒子にはアルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒が含まれている。そのため、セラミック担体に触媒をわざわざ担持させなくても、セラミック担体を構成するセラミック粒子自体に排気ガス浄化用触媒としての機能を持たせることができる。しかも、セラミック粒子には、アルカリ金属系の触媒、アルカリ土類金属系の触媒及び貴金属系の触媒が担持されているため、排気ガスの浄化性能をいっそう向上することができる。更に、セラミック粒子には希土類金属系の助触媒が担持されているため、触媒のみを単独で用いた場合に比べ、排気ガス中の酸素濃度調節作用により排気ガス中への酸素の供給を活発にすることができる。例えば、排気ガス浄化用触媒をディーゼルエンジンの排気ガスを浄化するものに使用する場合には、ディーゼルパティキュレートの燃焼除去効率が向上する。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明をディーゼルエンジンの排気ガスを浄化する触媒担持フィルタに具体化した一実施形態を、図面に基づき詳細に説明する。

【0033】図1(a)、(b)、図2に示すように、排気ガス浄化用触媒としての触媒担持フィルタ10はセラミック担体15を備えており、セラミック担体15は図示しないディーゼルエンジンの排気ガス経路上に配置されている。セラミック担体15はハニカム構造を有している。つまり、セラミック担体15には多数の貫通孔としてのセル11がその軸線方向に沿って規則的に形成されている。セル11は、セル壁12によって互いに隔てられている。多数あるセル11のうち、約半数のものは上流側端面において開口し、残りのものは下流側端面において開口している。つまり、セラミック担体15の端面は、開放部と封止部とが交互に配置されることによって市松模様状を呈している。

【0034】セル壁12の厚さは0.4mm前後に設定されている。セル11の密度は200～350個/平方インチである。多孔質セル壁12の気孔は、水銀圧入法によって測定された気孔径の平均値が5μm～250μ

mの範囲内にある。セル壁12がこの程度の気孔径を有すると微細なパーティキュレートの捕集にも好適である。即ち、セル壁12の平均気孔径を上記範囲内に設定することで、ディーゼルパーティキュレートを確実に捕集することができる。このセル壁12の気孔径の平均値が5 μ m未満だと、排気ガスがセル壁12を通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こしかねない。又、気孔径の平均値が250 μ mを超えると、微細なパーティキュレートを効率よく捕集することができなくなる。

【0035】又、セラミック担体15における多孔質セル壁12の気孔率は、40～60%に設定されている。この範囲以外にセラミック担体15の気孔率を50～60%の範囲内で設定してもよい。気孔率が40%未満だと、セル壁12を排気ガスが通過する際の圧力損失が極端に大きくなり、エンジンの停止を引き起こしかねない。又、気孔率が60%を超えると、微細なパーティキュレートを効率よく捕集することができなくなる。それとともに、気孔率が60%を超えると、機械的強度の低下によってセラミック担体15にクラックが生じやすくなる。つまり、セラミック担体15の気孔率と機械的強度とは反比例の関係にある。

【0036】以上のように、セラミック担体15の平均気孔径が5～250 μ m、気孔率が40～60%に設定されているため、圧力損失を低くすることができるとともに、機械的強度を向上することができる。それとともに、排気ガス中に含まれるパーティキュレートの捕集効率を高めることができる。

【0037】図3に示すように、セラミック担体15は、リン酸ジルコニウムからなるセラミック粒子20から構成されている。つまり、セラミック担体15は、リン酸ジルコニウム粒子からなる。セラミック担体15は、リン酸ジルコニウムに属するセラミック粉末に有機バインダ、潤滑剤、可塑剤及び水を配合して混練し、押出し成形した後に焼結したものである。本実施形態で使用されるセラミック担体15は、三次元網目状構造を有するリン酸ジルコニウム(略称NZP)である。

【0038】本実施形態については、セル壁12自体の気孔、即ち各セラミック粒子20間に生じた間隙を完全

に塞ぐようなことなく、気孔は気孔としてそのまま維持されることになるから、圧力損失が著しく小さい。しかも、この三次元網目状構造からなるリン酸ジルコニウムは、耐熱性、耐腐食性及び耐熱衝撃性にも優れている。加えて、リン酸ジルコニウムによって構成されるセラミック担体15は多孔質であるため、十分な比表面積を確保することができる。従って、排気ガスが触媒に接触する面積が大きくなるため、排気ガス中のCOやHCの酸化を促進することができる。

【0039】セラミック担体15を構成するセラミック粒子20は、その陽イオンのうちの少なくとも一部がアルカリ金属又はアルカリ土類金属で置換されている。別の言い方をすると、セラミック粒子20には、アルカリ金属系又はアルカリ土類金属系の触媒16が含まれている。従って、セラミック担体15を構成するセラミック粒子20自体に排気ガス浄化用触媒としての機能がある。

【0040】アルカリ金属系の触媒16としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)の中から選ばれる少なくとも1つがあげられる。例えば、リン酸ジルコニウムからなるセラミック粒子20のH原子がLiに置換されれば、その組成式は次のようになる。すなわち、置換前の組成式 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ が置換されて、置換後は $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ となる。同様に、Naに置換されれば、その組成式は $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ となり、Kに置換されれば $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ となる。

【0041】アルカリ土類金属系の触媒16としては、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)の中から選ばれる少なくとも1つがあげられる。例えば、リン酸ジルコニウムからなるセラミック粒子20のH原子がLiに置換されていれば、その組成式は $\text{Ba}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_2$ となる。同様に、Mg又はCaに置換されれば、 $\text{Mg}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_2$ となり、 $\text{Ca}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_2$ となる。参考までに以上のことを表1にまとめて示す。

【0042】

【表1】

置換前	置換後(アルカリ金属)	置換後(アルカリ土類金属)
$\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Ba}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_2$
	$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Mg}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_2$
	$\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Ca}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]_2$

なお、三次元網目状構造からなるリン酸ジルコニウム(NZP)以外に、表2に示す、AZP、ZSP、ZPP、CZPといった他のリン酸ジルコニウムに変更する

ことが可能である。

【0043】

【表2】

Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.