

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4087914号
(P4087914)

(45) 発行日 平成20年5月21日(2008.5.21)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36	101A
BO1D 53/56 (2006.01)	BO1D 53/34	129E
BO1D 53/74 (2006.01)	FO1N 3/08	H
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 9/00	Z
FO1N 9/00 (2006.01)	GO1N 27/46	331
請求項の数 12 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平8-196319
 (22) 出願日 平成8年7月25日(1996.7.25)
 (65) 公開番号 特開平10-33948
 (43) 公開日 平成10年2月10日(1998.2.10)
 審査請求日 平成14年1月29日(2002.1.29)

(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 100077665
 弁理士 千葉 剛宏
 (74) 代理人 100077805
 弁理士 佐藤 辰彦
 (72) 発明者 加藤 伸秀
 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
 (72) 発明者 倉知 寛
 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 後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱硝システム及び脱硝方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出されるNOxをNH₃と反応させて、N₂とH₂Oにする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、

前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路にNH₃及び(又は)尿素を注入するNH₃及び(又は)尿素注入装置と、

前記脱硝装置の後段に取り付けられ、NOxとNH₃に感応するセンサと、

前記センサからの、前記脱硝装置から排出されるNH₃がNH₃過多の際のNH₃の増減に従った信号と、前記脱硝装置から排出されるNOxがNOx余剰の際のNOxの増減に従った信号とに基づいて、前記NH₃及び(又は)尿素注入装置によるNH₃及び(又は)尿素の注入の増減の制御を行う補正制御装置とを有し、

前記センサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、

前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、

前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、

前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電

流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とする脱硝システム。

【請求項 2】

所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、

前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び（又は）尿素を注入する NH_3 及び（又は）尿素注入装置と、

前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置と前記脱硝装置の間に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応するセンサと、

10

前記センサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置からの NH_3 及び（又は）尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置による NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行う補正制御装置とを有し、

前記センサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第 1 室及び第 2 室と、

前記第 1 室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第 1 室における酸素分圧を所定の値に制御する第 1 の酸素ポンプと、

前記第 1 室から前記拡散律速部を介して前記第 2 室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第 2 の酸素ポンプとを具備し、

20

前記第 2 の酸素ポンプのポンピング処理によって該第 2 の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とする脱硝システム。

【請求項 3】

請求項 2 記載の脱硝システムにおいて、

前記センサに脱硝触媒が付与されていることを特徴とする脱硝システム。

【請求項 4】

所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、

30

前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び（又は）尿素を注入する NH_3 及び（又は）尿素注入装置と、

前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置と前記脱硝装置の間に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応する第 1 のセンサと、

前記脱硝装置の後段に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応する第 2 のセンサと、

前記第 1 のセンサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置からの NH_3 及び（又は）尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置による NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行い、前記第 2 のセンサからの、前記脱硝装置から排出される NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝装置から排出される NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置による NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を補正する補正制御装置とを有し、

40

前記第 1 のセンサ及び前記第 2 のセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第 1 室及び第 2 室と、

前記第 1 室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第 1 室における酸素分圧を所定の値に制御する第 1 の酸素ポンプと、

50

前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、

前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とする脱硝システム。

【請求項5】

請求項4記載の脱硝システムにおいて、

少なくとも前記第1のセンサに脱硝触媒が付与されていることを特徴とする脱硝システム。

10

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の脱硝システムにおいて、

前記所定ガス成分は、前記外部空間から前記センサ内に導入された NO_x と、前記外部空間から前記センサ内に導入された NH_3 が前記センサ内の酸素との反応によって生成された NO_x であることを特徴とする脱硝システム。

【請求項7】

所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、

前記脱硝処理の前に NH_3 及び(又は)尿素を注入し、

前記脱硝処理後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応するセンサにて測定し、

20

前記センサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、

前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、

前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、

前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、

前記センサからの、前記脱硝処理後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝処理後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素の注入の増減の制御を行うことを特徴とする脱硝方法。

30

【請求項8】

所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、

前記脱硝処理の前に NH_3 及び(又は)尿素を注入し、

前記 NH_3 及び(又は)尿素注入後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応するセンサにて測定し、

前記センサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、

40

前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、

前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、

前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、

前記センサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と注入された前記 NH_3 及び(又は)尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び

50

(又は)尿素の注入の増減の制御を行うことを特徴とする脱硝方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の脱硝方法において、

前記センサに脱硝触媒が付与されていることを特徴とする脱硝方法。

【請求項 10】

所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、

前記脱硝処理の前に NH_3 及び (又は) 尿素を注入し、

前記 NH_3 及び (又は) 尿素注入後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応する第 1 のセンサにて測定し、

前記脱硝処理後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応する第 2 のセンサにて測定し、

前記第 1 のセンサ及び前記第 2 のセンサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第 1 室及び第 2 室と、

前記第 1 室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第 1 室における酸素分圧を所定の値に制御する第 1 の酸素ポンプと、

前記第 1 室から前記拡散律速部を介して前記第 2 室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第 2 の酸素ポンプとを具備し、

前記第 2 の酸素ポンプのポンピング処理によって該第 2 の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、

前記第 1 のセンサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と注入された前記 NH_3 及び (又は) 尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び (又は) 尿素の注入の増減の制御を行い、

前記第 2 のセンサからの、前記脱硝処理後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝処理後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び (又は) 尿素注入装置による NH_3 及び (又は) 尿素の注入の増減の制御を補正することを特徴とする脱硝方法。

【請求項 11】

請求項 10 記載の脱硝方法において、

少なくとも前記第 1 のセンサに脱硝触媒が付与されていることを特徴とする脱硝方法。

【請求項 12】

請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の脱硝方法において、

前記所定ガス成分は、前記外部空間から前記センサ内に導入された NO_x と、前記外部空間から前記センサ内に導入された NH_3 が前記センサ内の酸素との反応によって生成された NO_x であることを特徴とする脱硝方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関等の燃焼装置から排出されるガス中の NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝システム及び脱硝方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、図 21 に示すように、内燃機関等の燃焼装置 200 から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置 202 を有する脱硝システムがある。この脱硝システムは、燃焼装置 200 の負荷 204 あるいは出力から予め設定した NH_3 を燃焼装置 200 から脱硝装置 202 へのガス経路 206 に注入する NH_3 注入量制御装置 208 と、脱硝装置 202 の後方にサンプリングライン L を通して設置された NO_x 分析計 210 を有する。そして、上記 NO_x 分析計 210 において、上記脱硝装置 202 から排出されるガス中の NO_x 濃度と所定の濃度との偏差を求め、その偏差値に基づいて NH_3

10

20

30

40

50

注入量を補正制御するという方法が知られている（特開昭64-83816号公報参照）。

【0003】

この方法は、従来から知られている方法、即ち、1 脱硝装置202の前方で、燃烧装置200から排出された NO_x 濃度をサンプリングし、その NO_x 濃度に基づいて NH_3 を脱硝装置202の前方より注入する方法や、2 脱硝装置202の後方で NO_x 濃度を測定し、 NH_3 量を制御する方法に比べると、脱硝装置202の後方への取り付けと補正制御の効果により、高精度の計測器を必要とせず、脱硝装置202からの NH_3 の排出も最小限に抑えることができる、という効果を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、図21に示す脱硝システムにおいては、未だ次に示すような問題を有している。

【0005】

即ち、一般に、 NO_x 分析計210で排出 NO_x 濃度を測定しているものの、 NH_3 は測定しておらず、過剰に NH_3 が注入されていても、まったく気づくことなく大気中に放出されてしまうことである。

【0006】

従って、この脱硝システムでは、 NO_x 濃度が所定値（例えば、大気汚染条例に基づく基準値の80%）より下回れば、 NH_3 の増量を行わないことが前提となる。 NO_x 濃度をより小さくなるように NH_3 増量補正を行うと、 NH_3 の注入量が増加し、大気中に放出される NH_3 が増えることになる。

【0007】

従って、上記従来の脱硝システムにおいては、大気中に放出される NO_x 量、 NH_3 量が必ずしも最小に抑え込めていないおそれがある。

【0008】

また、脱硝システムの使用過程において、脱硝装置202（触媒）の浄化効率が低下し、 NO_x 排出量が所定値を超えた場合においては、 NH_3 注入量が既に十分であるにも拘わらず、 NH_3 が増量され、大気中に排出される NH_3 が増加するという問題も抱えている。

【0009】

この問題を解決するには、脱硝装置202の後方に NH_3 分析計を追加し、 NH_3 をもモニタしながら、 NH_3 濃度が低いレベルを保ち、かつ、 NO_x 排出量が低くなるように補正制御を行えばよいが、 NH_3 分析計がさらにもう1台必要となり、構造が大型化すると同時に制御回路も複雑になるという問題がある。

【0010】

仮に、2台の分析計を付けて補正制御しても、 NH_3 分析計の応答速度と NO_x 分析計の応答速度に差があり、精度よく制御することは難しいという難点もある。

【0011】

また、通常用いられる NO_x 分析計は、CLD、NDIR分析装置であり、極めて高価な上に、応答速度が遅く、精度よく NH_3 注入量の補正制御を行うことができないという問題がある。

【0012】

一方、他の従来例としては、ディーゼルエンジンの排気系に NO_x 触媒と酸化触媒を取り付け、 NO_x 触媒の前方より尿素を注入するシステムが示されている。なお、尿素は、触媒中で NH_3 を発生する。

【0013】

このシステムでは、尿素の注入量が、マイクロプロセッサに記憶された NO_x のマッピング情報（エンジンの運転条件と NO_x 濃度の関係性を求めたもの）と触媒温度により制御されているが、マッピング情報より求めた NO_x 濃度あるいは NO_x 量が実際の排出量が

10

20

30

40

50

ら外れて、効率よく脱硝することができなかつたり、尿素あるいはその分解物である NH_3 が排出されたりするおそれがある。

【0014】

また、特開平4-358716号公報や特開平7-127503号公報には、 NH_3 の代わりにHCを注入し、 NO_x 触媒下流に NO_x センサを取り付け、 NO_x センサの信号によりHC注入量を制御するシステムが示されている。

【0015】

しかし、これらのシステムでは、還元剤としてHCを用いているため、 NO_x 還元効率が悪く、効率の良い触媒温度帯を選定しても、触媒効率は、せいぜい40%~60%程度であり、注入HCの半分近くが排出されてしまい、しかも、その触媒温度帯も400 ± 50程度の非常に狭い範囲であるため、自動車のような排気ガス温度が大きく変化する用途では、HC排出規制値を超える頻度が高くなる可能性があり、この場合は、新たに触媒の冷却装置や加熱装置が必要となるおそれがある。

【0016】

また、特開平5-113116号公報には、上記システムにおいて、運転条件により予め決めておいた基本HC注入量を NO_x センサの信号に基づいて、補正(補正制御)するものが示されているが、これも上記と同様の問題を有する。

【0017】

本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、 NH_3 及び(又は)尿素を還元剤とする場合において、簡素な構成で、 NH_3 及び(又は)尿素注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる脱硝システム及び脱硝方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

第1の本発明に係る脱硝システムは、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び(又は)尿素を注入する NH_3 及び(又は)尿素注入装置と、前記脱硝装置の後段に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応するセンサと、前記センサからの、前記脱硝装置から排出される NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝装置から排出される NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素注入装置による NH_3 及び(又は)尿素的注入の増減の制御を行う補正制御装置とを有し、前記センサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とする。尚、 NH_3 及び(又は)尿素は、 NH_3 のみ、あるいは尿素のみ、あるいは NH_3 及び尿素を示す。

【0019】

即ち、この発明は、センサが NH_3 にも感応する性質を利用したものであり、脱硝装置の後段にセンサを取り付け、該センサの信号に基づいて、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量を補正制御するものである。

【0020】

具体的に説明すると、 NH_3 及び(又は)尿素注入装置からガス経路に注入される NH_3 及び(又は)尿素的注入量を増加させると、燃焼装置から排出された NO_x が還元され、これにより、前記センサの信号レベルが小さくなる。更に注入を増加すると、今度はNH

10

20

30

40

50

が排出され、これにより、前記センサは NH_3 に感応し、信号レベルが増加に転じる。

【0021】

センサの信号レベルが増加に転じたとき、 NH_3 及び(又は)尿素注入装置からの NH_3 及び(又は)尿素的注入量が減少に転じる。 NH_3 及び(又は)尿素的注入量が減少するに従ってセンサの信号レベルが増大から減少に転じる。このとき、 NH_3 及び(又は)尿素注入装置からの NH_3 及び(又は)尿素的注入量が増加に転じる。

【0022】

つまり、本発明に係る脱硝システムにおいては、上記一連の動作を繰り返すことによって、 NO_x と NH_3 の合計値が最小になる点(最適点)を中心に、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量の増減が繰り返されることになる。これは、簡素な構成で、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量を精度よく補正制御できることにつながり、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。

【0023】

次に、第2の本発明に係る脱硝システムは、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び(又は)尿素的を注入する NH_3 及び(又は)尿素的注入装置と、前記 NH_3 及び(又は)尿素的注入装置と前記脱硝装置の間に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応するセンサと、前記センサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と前記 NH_3 及び(又は)尿素的注入装置からの NH_3 及び(又は)尿素的との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素的注入装置による NH_3 及び(又は)尿素的の注入の増減の制御を行う補正制御装置とを有し、前記センサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とする。

【0024】

この第2の本発明においては、上述した第1の本発明と同様に、センサが NH_3 にも感応する性質を利用したものであり、この場合、脱硝装置の前段にセンサを取り付け、該センサの信号に基づいて、 NH_3 及び(又は)尿素的の注入量を補正制御するものである。

【0025】

この第2の本発明に係る脱硝システムの動作は、上述した第1の本発明とほぼ同じであり、 NO_x と NH_3 の合計値が最小になる点(最適点)を中心に、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量の増減が繰り返されることになる。従って、この発明においても、簡素な構成で、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。特に、この第2の本発明においては、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量の増減速度を速めることができることから、 NH_3 及び(又は)尿素的の注入量に関する増減の繰り返し周期を短くすることができ、応答速度を速めることができる。

【0026】

なお、この第2の本発明に係る脱硝システムにおいては、センサとして、酸素ポンプを利用し、脱硝触媒が付与されたセンサを用いることができる。

【0027】

次に、第3の本発明に係る脱硝システムは、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、前記脱硝装置の前段に設置され

10

20

30

40

50

、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び(又は)尿素を注入する NH_3 及び(又は)尿素注入装置と、前記 NH_3 及び(又は)尿素注入装置と前記脱硝装置の間に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応する第1のセンサと、前記脱硝装置の後段に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応する第2のセンサと、前記第1のセンサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と前記 NH_3 及び(又は)尿素注入装置からの NH_3 及び(又は)尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素注入装置による NH_3 及び(又は)尿素的注入の増減の制御を行い、前記第2のセンサからの、前記脱硝装置から排出される NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝装置から排出される NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素注入装置による NH_3 及び(又は)尿素的注入の増減の制御を補正する補正制御装置とを有し、前記第1のセンサ及び前記第2のセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定することを特徴とする。

10

20

【0028】

この第3の本発明においては、上述した第1及び第2の本発明と同様に、センサが NH_3 にも感応する性質を利用したものであり、この場合、脱硝装置の前段に第1のセンサを取り付け、脱硝装置の後段に第2のセンサを取り付け、第1のセンサの信号に基づいて、 NH_3 及び(又は)尿素的注入量を制御し、第2のセンサの信号に基づいて、上記制御を補正するものである。

【0029】

前記補正としては、例えば前記第1のセンサの信号に基づく NH_3 及び(又は)尿素的増減制御の増量速度と減量速度の比率の補正などが挙げられる。

【0030】

この第3の本発明に係る脱硝システムにおいては、第1及び第2の本発明を組み合わせたシステムとなり、 NO_x 及び NH_3 の双方の大気への流出を最も抑えることができる。この場合、少なくとも前記第1のセンサとして、酸素ポンプを利用し、脱硝触媒が付与されたセンサを用いることができる。

30

【0031】

なお、これらの発明において、前記所定ガス成分は、前記外部空間から前記センサ内に導入された NO_x と、前記外部空間から前記センサ内に導入された NH_3 が前記センサ内の酸素との反応によって生成された NO_x である。

【0032】

次に、第4の本発明に係る脱硝方法は、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、前記脱硝処理の前に NH_3 及び(又は)尿素を注入し、前記脱硝処理後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応するセンサにて測定し、前記センサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分

40

50

を測定するセンサを使用し、前記センサからの、前記脱硝処理後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝処理後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行うことを特徴とする。

【0033】

即ち、この発明は、センサが NH_3 にも感応する性質を利用したものであり、脱硝処理後のガスをセンサにて測定し、該センサの信号に基づいて、 NH_3 及び（又は）尿素の注入量を補正制御するものである。

【0034】

具体的に説明すると、燃焼装置から排出されるガスへの NH_3 及び（又は）尿素の注入量を増加させると、燃焼装置から排出された NO_x が還元され、これにより、前記センサの信号レベルが小さくなる。更に注入を増加すると、今度は NH_3 が排出され、これにより、前記センサは NH_3 に感応し、信号レベルが増加に転じる。

【0035】

センサの信号レベルが増加に転じたとき、前記 NH_3 及び（又は）尿素の注入量が減少に転じる。 NH_3 及び（又は）尿素注入量が減少するに従ってセンサの信号レベルが増大から減少に転じる。このとき、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入量が増加に転じる。

【0036】

つまり、この第4の本発明に係る脱硝方法においては、上記一連の動作を繰り返すことによって、 NO_x と NH_3 の合計値が最小になる点（最適点）を中心に、 NH_3 及び（又は）尿素注入量の増減が繰り返されることになる。これは、簡素な処理方法で、 NH_3 及び（又は）尿素注入量を精度よく補正制御できることにつながり、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。

【0037】

次に、第5の本発明に係る脱硝方法は、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、前記脱硝処理の前に NH_3 及び（又は）尿素を注入し、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応するセンサにて測定し、前記センサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、前記センサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と注入された前記 NH_3 及び（又は）尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行うことを特徴とする。

【0038】

この第5の本発明においては、上述した第4の本発明と同様に、センサが NH_3 にも感応する性質を利用したものであり、この場合、脱硝処理前のガスをセンサにて測定し、該センサの信号に基づいて、 NH_3 及び（又は）尿素の注入量を補正制御するものである。

【0039】

この第5の本発明に係る脱硝方法においても、上述した第4の本発明と同様に、 NO_x と NH_3 の合計値が最小になる点（最適点）を中心に、 NH_3 及び（又は）尿素注入量の増減が繰り返されることになる。従って、この第5の本発明においても、簡素な処理方法で、 NH_3 及び（又は）尿素注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。特に、この第5の本発明においては、 NH_3 及び（又

10

20

30

40

50

は) 尿素注入量の増減速度を速めることができることから、 NH_3 及び(又は)尿素の注入量に関する増減の繰り返し周期を短くすることができ、応答速度を速めることができる。

【0040】

なお、第5の本発明に係る脱硝方法においては、センサとして、酸素ポンプを利用し、脱硝触媒が付与されたセンサを用いることができる。

【0041】

次に、第6の本発明に係る脱硝方法は、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、前記脱硝処理の前に NH_3 及び(又は)尿素を注入し、前記 NH_3 及び(又は)尿素注入後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応する第1のセンサにて測定し、前記脱硝処理後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応する第2のセンサにて測定し、前記第1のセンサ及び前記第2のセンサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、前記第1のセンサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と注入された前記 NH_3 及び(又は)尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素の注入の増減の制御を行い、前記第2のセンサからの、前記脱硝処理後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝処理後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び(又は)尿素注入装置による NH_3 及び(又は)尿素の注入の増減の制御を補正することを特徴とする。

【0042】

この第6の本発明においては、上述した第4及び第5の本発明と同様に、センサが NH_3 にも感応する性質を利用したものであり、この場合、脱硝処理前のガスを第1のセンサにて測定し、脱硝処理後のガスを第2のセンサで測定する。そして、前記第1のセンサの信号に基づいて、 NH_3 及び(又は)尿素の注入量を制御し、第2のセンサの信号に基づいて、上記制御を補正するものである。

【0043】

前記補正としては、例えば前記第1のセンサの信号に基づく NH_3 及び(又は)尿素の増減制御の増量速度と減量速度の比率の補正などが挙げられる。

【0044】

この第6の本発明に係る脱硝方法においては、第4及び第5の本発明を組み合わせさせた脱硝方法となり、 NO_x 及び NH_3 の双方の大気への流出を最も抑えることができる。この場合、少なくとも前記第1のセンサとして、酸素ポンプを利用し、脱硝触媒が付与されたセンサを用いることができる。

【0045】

なお、これらの発明において、前記所定ガス成分は、前記外部空間から前記センサ内に導入された NO_x と、前記外部空間から前記センサ内に導入された NH_3 が前記センサ内の酸素との反応によって生成された NO_x である。

【0046】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る脱硝システム及び脱硝方法を、所定の燃焼制御に基づいて発電器等の負荷にエネルギーを付与する内燃機関等の燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝システムに適用した3つの実施の形態例(以下、単に第

10

20

30

40

50

1、第2及び第3の実施の形態に係る脱硝システムと記す)を図1～図21を参照しながら説明する。

【0047】

第1～第3の実施の形態に係る脱硝システムの構成について説明する前に、まず、これら実施の形態に係る脱硝システムで使用されるNO_xセンサについて、図1～図3を参照しながら説明する。

【0048】

本実施の形態に係る脱硝システムにて使用されるNO_xセンサは、図1に示すような酸素ポンプを用いたポンピングタイプのNO_xセンサや、図2に示すような酸素ポンプとNO_x感応半導体を組み合わせたもの(参考例に係るNO_xセンサ)が用いられる。

10

【0049】

図1に示すNO_xセンサは、ZrO₂等の酸素イオン伝導性固体電解質を用いたセラミックよりなる例えば6枚の固体電解質層10a～10fが積層されて構成され、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層10a及び10bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペース層10c及び10eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層10d及び10fとされている。

【0050】

具体的には、第2の基板層10b上に第1のスペース層10cが積層され、この第1のスペース層10c上に第1の固体電解質層10d、第2のスペース層10e及び第2の固体電解質層10fが順次積層されている。また、第1及び第2の基板層10a及び10b間には、酸素イオンの伝導性を高めるためのヒータ12が絶縁膜14を介して埋め込まれ、第2の基板層10bと第1の固体電解質層10dとの間には、基準ガス、例えば大気が導入される空間(基準ガス導入空間)16が、第1の固体電解質層10dの下面、第2の基板層10bの上面及び第1のスペース層10cの側面によって区画、形成されている。上記第1の固体電解質層10dの下面のうち、上記基準ガス導入空間16を形づくる下面には、被測定ガスの酸素分圧を測定するための基準電極18が形成されている。

20

【0051】

更に、このNO_xセンサは、第1及び第2の固体電解質層10d及び10f間に第2のスペース層10eが挟設されると共に、第1及び第2の拡散律速部20及び22が挟設されている。

30

【0052】

そして、第2の固体電解質層10fの下面、第1及び第2の拡散律速部20及び22の側面並びに第1の固体電解質層10dの上面にて被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室24が区画、形成され、第2の固体電解質層10fの下面、第2の拡散律速部22の側面及び第2のスペース層10eの側面並びに第1の固体電解質層10dの上面にてNO_xを測定するための第2室26が区画、形成される。上記第1室24及び第2室26は、上記第2の拡散律速部22を介して連通されている。

【0053】

また、上記第2の固体電解質層10fの下面のうち、上記第1室24を形づくる下面には、後述する第1の酸素ポンプ28を構成するための一方の電極(内側ポンプ電極)30aが形成され、上記第2の固体電解質層10fの上面には、酸素ポンプ28を構成するための他方の電極(外側ポンプ電極)30bが形成され、第1の固体電解質層10dの上面には、測定電極32が形成されている。

40

【0054】

また、上記第1の固体電解質層10dの上面のうち、上記第2室26を形づくる上面には、後述する第2の酸素ポンプ34を構成するための一方の電極(上側ポンプ電極)36aが形成され、上記第1の固体電解質層10dの下面のうち、基準ガス導入空間16を形づくる下面であって、かつ上記基準電極18とは別の箇所に第2の酸素ポンプ34を構成するための他方の電極(下側ポンプ電極)36bが形成されている。

【0055】

50

ここで、上記第1及び第2の拡散律速部20及び22は、第1室24及び第2室26に導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、例えば、被測定ガスを導入することができる多孔質材料又は所定の断面積を有した小孔からなる通路として形成することができる。

【0056】

このNOxセンサにおいては、第1室24における内側ポンプ電極30a及び外側ポンプ電極30b間に、電位差計38によって検出された電位差に基づいて設定されたポンプ電圧Vpが可変電源40により印加されるようになっており、上記酸素ポンプ28は、上記ポンプ電圧Vpの印加によって、第1室24に対して酸素の汲み出し又は汲み入れを行い、これによって、上記第1室24内の酸素分圧が所定値に設定されるようになっている。即ち、このNOxセンサは、第1室24、酸素ポンプ28、基準電極18、測定電極32及び基準ガス導入空間16にて構成される酸素濃度制御器42を具備した構成となっており、実質的な窒素酸化物の測定は、第2室26において行われることになる。

10

【0057】

このNOxセンサの測定原理を簡単に説明すると、酸素濃度制御器42における酸素ポンプ28によって第1室24内の酸素濃度が、NOxが分解されない程度に、例えば 10^{-7} atmになるように、ポンプ電圧Vpが印加される。 10^{-7} atmでNOxが分解されないようにするには、内側ポンプ電極30a及び測定電極32に、NOx還元性の低い材料、例えばAuとPtの合金を用いることで達成される。

【0058】

第1室24における酸素濃度の検出は、酸素ポンプ28における測定電極32と基準電極18間の両端電圧を基準としており、この両端電圧が基準電圧に近づくように、即ち、第1室24の酸素濃度がほぼ0となるように上記ポンプ電圧Vpが制御されて酸素ポンプ28に印加されることになる。

20

【0059】

これによって、第1室24には一酸化窒素(NO)が残り、第1室24に残ったNOは第2の拡散律速部22を通過して次の第2室26に流れ込む。この第2室26では、導入されたNOをNとOに分解し、そのうち、酸素Oの濃度を計測して、間接的にNOの濃度を求めるようにしている。NOの分解を起こさせるには、上側ポンプ電極36aに例えばRh、Pt等のNOx還元性を有する材料を用いることにより達成される。

30

【0060】

この酸素Oの測定は、上側ポンプ電極36aと下側ポンプ電極36bとの間に流れる電流を計測することにより行われる。具体的には、下側ポンプ電極36bと上側ポンプ電極36a間にポンプ電源44を第2室26から酸素Oを汲み出す方向に接続する。このとき、第2室26に酸素がなければ、上記両電極36a及び36b間での酸素の移動(酸素の汲み出し)は行われなため、該両電極36a及び36b間に電流は流れず、第2室26に酸素があれば、酸素の汲み出し動作によって上記両電極36a及び36b間に電流が流れることになる。従って、ポンプ電源44に直列に電流計46を挿入接続してその電流値を計測することにより、第2室26の酸素濃度を測定することができる。そして、この電流値は、汲み出される酸素の量に比例することから、この電流値からNOの量を定めることが可能となり、これは、同時にNO₂を測定し得ることと同じである。

40

【0061】

次に、図2に示す参考例に係るNOxセンサは、図1に示すNOxセンサとほぼ同様の構成を有するが、第2の拡散律速部22、第2室26が存在しない点で異なる。従って、図1と対応するものについては同符号を記し、その重複説明を省略すると共に、第1の拡散律速部20に対応する部分を「拡散律速部」とし、第1室24に対応する部分を「測定室」とする。

【0062】

そして、この図2に示す参考例に係るNOxセンサは、第1の固体電解質層10dの上面のうち、上記測定室24を形づくる上面で、かつその奥行き側に、測定電極32とNO

50

×感応半導体50が互いに並行して形成されている。特に、NO×感応半導体50の両端には、該半導体50の抵抗を測定するための一对の電極52a及び52bが形成されている。このNO×感応半導体50は、各種の特定のガス成分を含有する雰囲気やガス流中にさらされると、その電気抵抗値が変化するという現象が起こることが知られている。

【0063】

従って、上記一对の電極52a及び52bに所定のセンス電流を流すことにより、測定室24中の雰囲気に含まれる特定のガス成分の濃度に応じた電圧信号を両端電極52a及び52bから取り出すことができる。

【0064】

図3の特性図は、図1に示すNO×センサのNO(NO×の主成分)とNH₃に対する感度を示すものである。NH₃に対して、NOとほぼ同等の感度を示している。

10

【0065】

これは、第1室24内で次の反応が起こり、NH₃と等量のNOが発生しているためである。但し、NH₃はNOよりも拡散係数が小さいため、NOと比較すると第1室24内に入りやすく、NOよりもやや感度が下がっている。なお、図2に示すNO×センサについては図示しないが、図1のNO×センサとほぼ同じような特性を示す。

【0066】



第1～第3の実施の形態に係る脱硝システムでは、上記NO×センサのNH₃の感度特性を利用する。この場合、単に、NH₃や尿素を還元剤とするシステムの触媒下流にNO×センサを取り付け、特開昭64-83816号や特開平5-113116号のような補正制御を行っても、NH₃が多量に注入された場合、触媒から排出されたNH₃に基づいて信号を発するため、NO×が排出されていると判断し、更にNH₃注入が増量されることになることから、工夫が必要である。

20

【0067】

そこで、第1の実施の形態に係る脱硝システムは、図4に示すように、燃焼制御装置60による所定の燃焼制御に基づいて発電器等の負荷62にエネルギーを付与する内燃機関等の燃焼装置64から配管66を通じて排出されるNO×をNH₃と反応させて、N₂とH₂Oにする脱硝装置68を有する脱硝システムにおいて、上記脱硝装置68の後段にNO×センサ70が取り付けられて構成され、該NO×センサ70からの検出信号Siに基づいてNH₃注入量制御装置72にてNH₃の注入量を補正制御するものである。この補正制御は、内燃機関等の燃焼装置64の運転条件から予め定めた基本注入量に対してNH₃注入を増減することにより行う。

30

【0068】

NO×センサ70として、図1に示すZrO₂のポンピングタイプのNO×センサを用いた場合は、第1室24内で上記のようにNH₃と酸素が反応してNOが発生し、第2室26でN₂とO₂に分解され、発生O₂を測定するため、当該NO×センサ70はNH₃にも感応する。

【0069】

また、図2に示すNO×センサのNO×感応半導体50は、酸素依存性をもつため、酸素ポンプ28と該NO×感応半導体50を組み合わせ、具体的には、酸素ポンプ28で一定の酸素濃度に制御した空間(測定室24)内にNO×感応半導体50を配置することにより構成される。この場合も酸素濃度制御空間(測定室24)内でNH₃は酸素と反応し、NOを発生するため、結果として、NH₃に感応することになる。

40

【0070】

一方、NH₃注入量制御装置72は、図5に示すように、その内部にNO×センサ70から出力される検出信号Siをデジタルの検出データDiに変換するA/D変換器80と、外部に設置されたNH₃ポンプから出力されるNH₃ガスの配管への注入量を調整する注入量調節部82と、上記A/D変換器80から出力される検出データDiの値(便宜上、データ値Diと記す場合もある)が減少から増加に転じた時点で、上記注入量調節部82

50

に対してNH₃ ガスの注入量を増減するための制御信号Scを出力する制御部86とを有して構成されている。制御信号Scは、例えば電磁弁よりなる注入量調節部82の開閉時間を制御する信号として該注入量調節部82に出力される。

【0071】

上記制御部86は、例えばマイクロコンピュータにて構成され、プログラムROM内に登録されているシーケンス制御プログラムを動作RAMにストアして起動することにより、図6～図9で示す制御を行うようになっている。

【0072】

具体的にその制御動作を図6の原理図及び図7のタイミングチャートに基づいて説明すると、まず、燃烧装置64から排出されるガス中のNO_xがNH₃注入量制御装置72から注入されるNH₃ガスによって還元されている段階においては、脱硝装置68から排出されるガス中に混入されているNO_x成分が徐々に少なくなることから、NO_xセンサ70から出力される検出信号Siのデータ値Diは徐々に低下することとなる。そして、上記データ値Diが減少から増加に転じた時点(B点)で、制御部86からNH₃ガスの減量を示す制御信号Scが出力され、これによって、注入量調節部82はNH₃ガスの上記配管66への注入量を徐々に減じるように調節する。この段階から、NO_xセンサ70はNH₃に感応し、NH₃成分の増減に従った信号波形を出力する。

【0073】

図6及び図7のB点は、NH₃ガスのNO_xとの等量点を示すが、脱硝装置68における触媒の効率分だけ僅かにNO_x及びNH₃が触媒から排出されることになる。このB点からNH₃を減らしても、注入口90とNO_xセンサ70との設置距離の関係から検出信号Si上、NH₃過多を示すことになり、系において、余剰NH₃が排出されたこととして認識されることになる。

【0074】

つまり、上記制御部86からの減量を示す制御信号Scの出力時点から、NH₃ガスの配管66への注入量が減じることになるが、その減じられたNH₃ガスが注入口90から脱硝装置68を通過して、NO_xセンサ70に到達するまでに時間がかかるため、検出信号Si(Di)の波形は、一時的にNH₃ガスの加え過ぎとして現れ、NO_xセンサ70の検出信号Si(Di)は、ピーク値を迎えることとなる(C点)。そして、減少開始されたNH₃ガスがNO_xセンサ70に到達すると、上記検出信号Siのデータ値Diは再び減少に転じる。

【0075】

この場合、NH₃ガスの配管66への注入量は減少し続けているから、再度、上記検出信号Siのデータ値Diは徐々に低下することとなる。該データ値Diが再び減少から増加に転じた時点(B点)で、制御部86は、注入量調節部82に対してNH₃ガスの増量を示す制御信号Scを出力する。これによって、注入量調節部82は、NH₃ガスの上記配管66への注入量を徐々に増量するように調節する。この段階から、NO_xセンサ70はNO_xに感応し、NO_xの増減に従った信号波形を出力する。

【0076】

NH₃ガスの注入量を増加に転じても、上記のように、注入口90からNO_xセンサ70までのガスの到達時間の関係で、しばらくはNH₃ガスの注入量が少ない状態(即ち、NO_xが多い状態)が続き、検出信号Siのデータ値Diが増大する。そして、NO_xセンサ70の検出信号Siはピーク値を迎え(A点)、増加開始されたNH₃ガスがNO_xセンサ70に到達すると、上記検出信号Siのデータ値Diは再び当量点(B点)に向かって減少に転じる。

【0077】

このように、上記第1の実施の形態に係る脱硝システムにおいては、上記一連の制御動作を繰り返すことによって、NO_xとNH₃の合計値が最小になる点(最適点=基準値+増減の平均値)を中心に、NH₃注入量の増減が繰り返されることになる。

【0078】

10

20

30

40

50

従って、図 8 に示すように、燃焼装置 64 から排出されるガス中の NO_x 成分が例えばステップ状に急激に増加した場合、その増加時点において、 NO_x センサ 70 から出力される検出信号 S_i のデータ値 D_i が大幅に増加し、これによって、制御部 86 から注入量調節部 82 に対する NH_3 の増量を示す制御信号 S_c の出力期間が、区間 A に示すように、増加前の出力期間（区間 B）よりも長くなり、結果的に NH_3 の注入量が増加することになる。

【0079】

上記燃焼装置 64 から排出されるガス中の NO_x 成分が減少した場合は、上記とは逆の動作が行われ、今度は、 NH_3 の注入量が減少する。

【0080】

上記動作は、 NO_x 濃度の増減に合わせて NH_3 の注入量の基準値が上方又は下方にレベルシフトされることと等価であり、 NO_x 濃度の増減に追従して常時最適点で制御することが可能となる。

【0081】

このことから、上記第 1 の実施の形態に係る脱硝システムにおいては、簡素な構成で、 NH_3 注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。

【0082】

上記制御部 86 による注入量調節部 82 への制御形態は、図 7 に示すように、徐々に増量及び徐々に減量というように三角波に沿った制御動作としているが、その他、図 9 に示すように、増減量のジャンプを行うようにしてもよい。

【0083】

具体的に説明すると、 NO_x センサ 70 から出力される検出信号 S_i のデータ値 D_i が減少から増加に転じた時点（B 点）で、制御部 86 から例えば増量を示す制御信号 S_c を出力するが、このとき、注入量調節部 82 において、上記制御部 86 からの上記制御信号 S_c の入力に基づいて NH_3 ガスのある注入量まで急激（ステップ状）に増量させた後、注入量を直線状に増加させるリニア特性に切り替えるようにし、更に次の B 点の到来によって制御部 86 から出力される減量を示す制御信号 S_c の入力に基づいて、 NH_3 ガスのある注入量まで急激（ステップ状）に減量させた後、注入量を直線状に減少させるリニア特性に切り替えるようにする。

【0084】

この制御動作を採用すれば、増量と減量の切り替え周期が図 7 の場合よりも短くなり、等量点 B からの総ずれ量（斜線で示す）も小さくなるため、より安定した制御を行うことが可能となる。

【0085】

この場合、急激に増量又は減量させる量（ジャンプ量）は、ジャンプ終了点が等量点 B に近くなるように設定することが好ましい。 NH_3 の注入口から NO_x センサの取付位置までの離間距離に基づく NH_3 ガスの到達時間（ NH_3 系の遅れ時間）と増量 / 減量速度に見合ったジャンプ量を設定すれば、等量点 B 近くに設置することができる。

【0086】

また、増減量速度を抑え、ジャンプ量を適宜選択することにより、 NH_3 濃度の振れピーク値を最小に抑え、総ずれ量（ずれ量の積分値）を抑えることができる。

【0087】

このように、上記第 1 の実施の形態に係る脱硝システムでは、 $\text{NO}_x + \text{NH}_3$ が最小になるように NH_3 注入量を補正制御することが可能となる。

【0088】

次に、第 2 の実施の形態に係る脱硝システムについて図 10 を参照しながら説明する。なお、図 4 と対応するものについては同符号を記し、その重複説明を省略する。

【0089】

この第 2 の実施の形態に係る脱硝システムは、図 10 に示すように、上記第 1 の実施の形

10

20

30

40

50

態に係る脱硝システムとほぼ同じ構成を有するが、 NH_3 注入量制御装置 72 から供給される NH_3 ガスの注入口 90 と脱硝装置 68 の間に NO_x センサ 70 が取り付けられる点で異なる。

【0090】

そして、この第2の実施の形態に係る脱硝システムにおいては、 NO_x センサ 70 から出力される検出信号 S_i に基づいて、 NH_3 ガスの注入量が制御される。この場合、上記第1の実施の形態に係る脱硝システムと同様に、 NO_x センサとしては、図1に示す ZrO_2 による酸素ポンプを用いたポンピングタイプや、図2に示す酸素ポンプと半導体を組み合わせたもの（参考例）が用いられる。

【0091】

この第2の実施の形態に係る脱硝システムでは、図1に示す ZrO_2 のポンピングタイプの第1の拡散律速部 20、第1室 24 内あるいは第1の拡散律速部 20 の入口、又はこれら2つ以上の箇所、 $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応を引き起こす触媒 54 が設置される。

【0092】

図11に、第1の拡散律速部 20 の入口に上記触媒 54 を設置した例を示し、図12に、第1の拡散律速部 20 に上記触媒 54 を設置した例を示す。また、図13に、第1室 24 内に上記触媒 54 を設置した例を示す。また、上記触媒 54 としては、多孔質アルミナに Pt が担持されたものが用いられる。この場合、Pt のほかに Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 等が使用される。

【0093】

酸素ポンプと半導体を組み合わせたものでは、拡散通路、空間内あるいは拡散通路の入口、又はこれら2つ以上の箇所に、上記と同様に $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応を引き起こす触媒が設置される。

【0094】

触媒で $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応が起こり、反応の余剰の NO_x が NO_x センサにおいて検出されて検出信号 S_i として出力される。 NH_3 過多の場合は、第1室 24 又は空間で余剰 NH_3 が $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ となり、余剰 NH_3 に対応した NO が発生し、 NO_x センサ 70 は余剰 NH_3 に対応した検出信号 S_i を発生する。

【0095】

制御の方法は、上記第1の実施の形態に係る脱硝システムと同様であり、上記の NO_x センサ 70 の特性から、 NH_3 の注入量が等量点 B 近傍で制御されることになる。

【0096】

上記第1の実施の形態に係る脱硝システムと比べると、 NH_3 増減量速度を速め、増減量周期を速めることができる。

【0097】

そして、 NO_x センサ 70 の検出信号 S_i のピーク値を小さく、かつ等量点 B からのずれの総和を小さく、更に増量と減量の切り替え周期が短くなるように増減量速度、増量ジャンプ、減量ジャンプを設定することにより、触媒下流（脱硝装置の後段）への NO_x 、 NH_3 の流出を小さく抑えることができ、好ましい。

【0098】

即ち、多少の NO_x 、 NH_3 の過多が周期的に発生していても、脱硝装置 68 内で平均化が起こり、 NH_3 と NO_x の平均値が等量であれば、触媒下流へのそれらのガスの流出を小さく抑えられる。この場合、 NH_3 増減量の周期が速いほど、 NH_3 、 NO_x 過多のピークが小さくなるように制御するのが効果的である。

【0099】

このように、 NO_x センサ 70 に脱硝触媒を設け、 NH_3 注入口 90 と脱硝装置 68 の間に上記 NO_x センサ 70 を取り付け、 NH_3 注入の補正制御を行うことにより、第1の実施の形態に係る脱硝システムと比べて NH_3 、 NO_x の流出を抑えることができる。

【0100】

10

20

30

40

50

もちろん、NH₃ 注入口 90 から NO_x センサ 70 までの距離も短くなり、制御速度も速めることができるため、制御精度も高まる。

【0101】

次に、第3の実施の形態に係る脱硝システムについて図14を参照しながら説明する。なお、図4と対応するものについては同符号を記し、その重複説明を省略する。

【0102】

この第3の実施の形態に係る脱硝システムは、図14に示すように、上記第1の実施の形態に係る脱硝システムとほぼ同じ構成を有するが、NH₃ 注入量制御装置 72 から供給される NH₃ ガスの注入口 90 と脱硝装置 68 の間に第1の NO_x センサ 70 A が取り付けられ、脱硝装置 68 の後段に第2の NO_x センサ 70 B が取り付けられる点で異なる。即ち、第1及び第2の実施の形態に係る脱硝システムを組み合わせた構成となっている。

10

【0103】

そして、この第3の実施の形態に係る脱硝システムにおいては、第1の NO_x センサ 70 A から出力される検出信号 S_{i1} に基づいて、NH₃ ガスの注入量が制御され、第2の NO_x センサ 70 B から出力される検出信号 S_{i2} に基づいて、上記制御に対する補正が行われる。

【0104】

この場合、上記第1の実施の形態に係る脱硝システムと同様に、NO_x センサ 70 A 及び 70 B としては、図1に示す ZrO₂ による酸素ポンプを用いたポンピングタイプや、図2に示す酸素ポンプと半導体を組み合わせたものが用いられる。

20

【0105】

上記補正の方法は、以下の方法による。例えば、NH₃ 過多の場合、即ち、図15Aに示すように、NH₃ の振れ幅 W が等量点 B より NH₃ 過多にずれている場合は、図15Bに示すように、NH₃ 過多における信号波形のピーク値が NH₃ 過少における信号波形のピーク値よりも大きくなることから、これら信号波形のピーク値が揃うように NH₃ 注入量制御の増量速度と減量速度の比率を補正し、また、増量時のジャンプ量と減量時のジャンプ量の比率を補正する。更に、ピーク値が最小となるように増量速度、減量速度、ジャンプ量を補正する。

【0106】

この場合、上記信号波形の積分値が最小となるように上記ファクターを補正することが好ましい。

30

【0107】

一方、NH₃ 過少の場合、即ち、図16Aに示すように、NH₃ の振れ幅 W が等量点 B より NH₃ 過少にずれている場合は、図16Bに示すように、NH₃ 過少における信号波形のピーク値が NH₃ 過多における信号波形のピーク値よりも大きくなることから、これら信号波形のピーク値が揃うように NH₃ 注入量制御の増量速度と減量速度の比率を補正し、増量時のジャンプ量と減量時のジャンプ量の比率を補正する。更に、ピーク値が最小となるように増量速度、減量速度、ジャンプ量を補正する。

【0108】

この場合も、上記信号波形の積分値が最小となるように上記ファクターを補正することが好ましい。

40

【0109】

ここで、NH₃ の増量速度及び減量速度（以下、単に増・減量速度と記す）を補正する場合について図17～図20を参照しながら具体的に説明する。

【0110】

上記 NH₃ の増・減量速度の補正処理は、例えば、図5に示す制御部 86 において、そのプログラム ROM 内に登録されている増・減量速度補正手段（増・減量速度補正プログラム）を動作 RAM にストアされて起動されることにより行われる。

【0111】

上記増・減量速度補正手段は、図17に示すように、A/D変換器 80 から順次送られて

50

くる検出データ D_i を読み込む検出データ読み込み手段 100 を有する。

【0112】

この検出データ読み込み手段 100 は、初期段階においてのみ、A/D変換器 80 からシリアルに送られてくる 2 つの検出データ D_i 及び D_{i+1} を読み込んで、それぞれ前回の検出データ D_o 及び今回の検出データ D_n として第 1 及び第 2 のレジスタ R1 及び R2 に格納し、それ以外の段階では、A/D変換器 80 から送られてくる検出データ D_i を今回の検出データ D_n として第 2 のレジスタ R2 に格納するという処理を行う。

【0113】

上記増・減量速度補正手段は、上記検出データ読み込み手段 100 のほか、第 2 のレジスタ R2 の値（今回の検出データ D_n ）を前回の検出データ D_o として第 1 のレジスタ R1 に格納する検出データ更新手段 102 と、前回の検出データ値 D_o と今回の検出データ値 D_n の大小を判別するデータ値判別手段 104 と、該データ値判別手段 104 での判別結果に基づいて検出データ D_i が増加に向かっているか減少に向かっているかを示すデータ値の推移を設定し、その属性値をレジスタ n に格納する推移設定手段 106 と、レジスタ n の値（推移属性値）に基づいてデータ値が現在どのような推移状態にあるかを判別する推移判別手段 108 と、上記データ値判別手段 104 での判別結果に基づいて第 2 のレジスタ R2 の値（今回の検出データ値 D_n ）を 1 回目の最大値として設定し、その値をレジスタ S_{n1} に格納する第 1 の最大値設定手段 110 と、上記データ値判別手段 104 での判別結果に基づいて第 2 のレジスタ R2 の値（今回の検出データ値 D_n ）を 2 回目の最大値として設定し、その値をレジスタ S_{n2} に格納する第 2 の最大値設定手段 112 と、レジスタ S_{n1} の値（1 回目の最大値）とレジスタ S_{n2} の値（2 回目の最大値）との偏差を演算し、その演算値を今回の偏差値としてレジスタ S_{nd} に格納する最大値偏差演算手段 114 と、レジスタ S_D の値（前回の偏差値）に基づいて、現在、初期段階にあるか否かを判別する初期段階判別手段 116 と、レジスタ S_{nd} の値（今回の偏差値）とレジスタ S_{th} の値（しきい値）に基づいて、今回補正が必要か否かの判別を行う補正要否判別手段 118 と、レジスタ S_{nd} の値（今回の偏差値）とレジスタ S_D の値（前回の偏差値）に基づいて、増量補正とすべきか減量補正とすべきかという補正の方向を判別する補正方向判別手段 120 と、該補正方向判別手段 120 での判別結果に基づいて補正方向の属性値を正又は負（増量方向又は減量方向）に設定する補正方向設定手段 122 と、レジスタ K に格納されている補正量を今回の補正属性値に基づいて更新設定し、再びレジスタ K に格納する補正量設定手段 124 と、予め設定された基本速度値（第 3 のレジスタ R3 の値）に上記補正量設定手段 124 にて更新設定された補正量（レジスタ K の値）を付加して今回の速度データ S_c を設定する速度データ設定手段 126 と、該速度データ設定手段 126 にて設定された速度データ S_c を注入量調節部 82（図 5 参照）に出力する速度データ出力手段 128 と、今回の偏差値を前回の偏差値として更新する最大値偏差更新手段 130 とを有して構成されている。

【0114】

次に、上記増量・減量速度補正手段での処理動作を図 18 及び図 19 のフローチャート並びに図 20 のタイミングチャートを参照しながら説明する。

【0115】

この増・減量速度補正手段は、図 18 に示すように、まず、処理開始時点 t_0 （図 20 参照）において、検出データ読み込み手段 100 を通じて、A/D変換器 80 から送られてくる検出データ D_i を読み込み、その読み込んだ検出データ D_i を前回の検出データ D_o として第 1 のレジスタ R1 に格納する（ステップ S1）。

【0116】

次に、ステップ S2 において、同じく検出データ読み込み手段 100 を通じて、A/D変換器 80 から次に送られてくる検出データ D_{i+1} を読み込み、その読み込んだ検出データ D_{i+1} を今回の検出データ D_n として第 2 のレジスタ R2 に格納する。

【0117】

次に、ステップ S3 において、推移判別手段 108 を通じて、検出データ値 D_i の現在の

10

20

30

40

50

推移状態を判別する。この判別は、レジスタ n の値に基づいて行われる。

【0118】

レジスタ n の値が「0」であって、現在、1回目の減少過程であると判別された場合は、次のステップ S_4 に進み、データ値判別手段 104 を通じて、前回の検出データ値 D_o と今回の検出データ値 D_n の大小が判別される。具体的には、第2のレジスタ R_2 の値と第1のレジスタ R_1 の値との差分をとり、該差分値が「0」より大きいかどうかで行われる。

【0119】

上記差分値が「0」以下である場合は、再びステップ S_2 に戻る。該ステップ S_2 における2回目以降の検出データ読み込み手段 100 での処理は、まず、検出データ更新手段 102 を通じて第2のレジスタ R_2 の値（今回の検出データ D_n ）を前回の検出データ D_o として第1のレジスタ R_1 に格納するという処理が行われ、次いで、A/D変換器 80 から送られてくる検出データ D_i を読み込んで今回の検出データ D_n として第2のレジスタ R_2 に格納するという処理が行われる。上記検出データ更新手段 102 での第2のレジスタ R_2 から第1のレジスタ R_1 への値の移動動作を、以下の説明では、便宜的に「検出データの更新処理」として記す。

10

【0120】

ステップ S_2 ステップ S_3 ステップ S_4 ステップ S_2 の一連の処理動作は、第2のレジスタ R_2 の値（今回の検出データ D_n ）が第1のレジスタ R_1 の値（前回の検出データ D_o ）よりも大きくなる時点 t_1 まで行われる。

20

【0121】

そして、時点 t_1 となった段階で、ステップ S_4 での差分値が「0」より大きくなることから、次のステップ S_5 に進み、推移設定手段 106 を通じて、レジスタ n に1回目の増加過程を示す推移属性値「1」を格納する。その後、再びステップ S_2 に戻り、検出データ更新手段 102 を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段 100 を通じて、次の検出データ D_i を読み込み、ステップ S_3 を経てステップ S_6 に進む。

【0122】

このステップ S_6 においては、データ値判別手段 104 を通じて、前回の検出データ値 D_o と今回の検出データ値 D_n の大小が判別される。具体的には、上記ステップ S_4 での判別処理と同様に、第2のレジスタ R_2 の値と第1のレジスタ R_1 の値との差分をとり、該差分値が「0」より大きいかどうかで行われる。

30

【0123】

上記差分値が「0」より大きい場合は、ステップ S_7 に進み、第1の最大値設定手段 110 を通じて、第2のレジスタ R_2 の値（今回の検出データ値 D_n ）を1回目の最大値としてレジスタ S_{n1} に格納する。その後、再びステップ S_2 に戻って、検出データ更新手段 102 を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段 100 を通じて、次の検出データ D_i を読み込む。

【0124】

上記ステップ S_2 ステップ S_3 ステップ S_6 ステップ S_7 ステップ S_2 の一連の動作は、第2のレジスタ R_2 の値（今回の検出データ値 D_n ）が第1のレジスタ R_1 の値（前回の検出データ値 D_o ）以下となる時点 t_2 まで行われ、レジスタ S_{n1} の値は、ステップ S_2 において読み込まれた検出データ値 D_i （ $= D_n$ ）に順次書き換えられる。

40

【0125】

そして、時点 t_2 となった段階で、ステップ S_6 での差分値が「0」以下となることから、次のステップ S_8 に進み、推移設定手段 106 を通じて、レジスタ n に2回目の減少過程を示す推移属性値「2」を格納する。その後、再びステップ S_2 に戻り、検出データ更新手段 102 を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段 100 を通じて、次の検出データ D_i を読み込み、ステップ S_3 を経てステップ S_9 に進む。

【0126】

このステップ S_9 においては、データ値判別手段 104 を通じて、前回の検出データ値 D

50

oと今回の検出データ値 D_n の大小が判別される。具体的には、上記ステップS4やステップS6での判別処理と同様に、第2のレジスタR2の値と第1のレジスタR1の値との差分をとり、該差分値が「0」より大きいかどうかで行われる。

【0127】

上記差分値が「0」以下である場合は、再びステップS2に戻り、検出データ更新手段102を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段100を通じて、次の検出データ D_i を読み込む。

【0128】

ステップS2 ステップS3 ステップS9 ステップS2の一連の処理動作は、第2のレジスタR2の値(今回の検出データ値 D_n)が第1のレジスタR1の値(前回の検出データ値 D_o)よりも大きくなる時点 t_3 まで行われる。

10

【0129】

そして、時点 t_3 となった段階で、ステップS9での差分値が「0」より大きくなることから、次のステップS10に進み、推移設定手段106を通じて、レジスタ n に2回目の増加過程を示す推移属性値「3」を格納する。その後、再びステップS2に戻り、検出データ更新手段102を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段100を通じて、次の検出データ D_i を読み込み、ステップS3を経てステップS11に進む。

【0130】

このステップS11においては、データ値判別手段104を通じて、前回の検出データ値 D_o と今回の検出データ値 D_n の大小が判別され、第2のレジスタR2の値と第1のレジスタR1の値との差分値が「0」より大きい場合は、ステップS12に進み、第2の最大値設定手段112を通じて、第2のレジスタR2の値(今回の検出データ値 D_n)を2回目の最大値としてレジスタ S_{n2} に格納する。その後、再びステップS2に戻って、検出データ更新手段102を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段100を通じて、次の検出データ D_i を読み込む。

20

【0131】

上記ステップS2 ステップS3 ステップS11 ステップS12 ステップS2の一連の動作は、第2のレジスタR2の値(今回の検出データ値 D_n)が第1のレジスタR1の値(前回の検出データ D_o)以下となる時点 t_4 まで行われ、レジスタ S_{n2} の値は、ステップS2において読み込まれた検出データ値 D_i (= D_n)に順次書き換えられる。

30

【0132】

そして、時点 t_4 となった段階で、ステップS11での差分値が「0」以下となることから、次のステップS13に進み、推移設定手段106を通じて、レジスタ n に1回目の減少過程を示す推移属性値「0」を格納する。

【0133】

次に、図19のステップS14に進み、最大値偏差演算手段114を通じて、レジスタ S_{n1} の値(1回目の最大値)とレジスタ S_{n2} の値(2回目の最大値)との偏差を演算し、該演算値の絶対値を今回の偏差値としてレジスタ S_{nd} に格納する。

【0134】

次に、ステップS15において、初期段階判別手段116を通じて、現在、初期段階(1回目の偏差値しか得られていない段階)であるか否かが判別される。この判別は、前回の偏差値が格納されるレジスタ S_D の値が初期値であるかどうかで行われる。この初期値としては、設定値としてはあり得ない値、例えば10進の「999」が選ばれる。

40

【0135】

レジスタ S_D の値が初期値である場合は、ステップS16に進んで、最大値偏差更新手段130を通じて、レジスタ S_{nd} の値(今回の偏差値)を前回の偏差値としてレジスタ S_D に格納する。その後、再びステップS2に戻り、検出データ更新手段102を通じて検出データの更新処理を行った後、検出データ読み込み手段100を通じて、次の検出データ D_i を読み込み、ステップS3を経てステップS4に進む。上記ステップS13での処理

50

においてレジスタ n に「0」が格納されていることから、ステップ S_3 からステップ S_4 に進むことになる。

【0136】

そして、上記ステップ S_2 ステップ S_3 ステップ S_4 ステップ S_2 の一連の動作が時点 t_5 まで行われて、レジスタ n に値「1」が格納され、その後、ステップ S_2 ステップ S_3 ステップ S_6 ステップ S_7 の一連の動作が時点 t_6 まで行われて、時点 t_6 での検出データが1回目の最大値としてレジスタ S_{n1} に格納されると同時にレジスタ n に値「2」が格納される。

【0137】

その後、上記ステップ S_2 ステップ S_3 ステップ S_9 ステップ S_2 の一連の動作が時点 t_7 まで行われて、レジスタ n に値「3」が格納され、その後、ステップ S_2 ステップ S_3 ステップ S_{11} ステップ S_{12} の一連の動作が時点 t_8 まで行われて、時点 t_8 での検出データが2回目の最大値としてレジスタ S_{n2} に格納されると同時にレジスタ n に値「0」が格納される。

【0138】

その後、図19のステップ S_{14} を経てステップ S_{15} に進むことになるが、ステップ S_{15} での判別処理においては、レジスタ S_D の値が初期値ではなく、前回の偏差値（時点 t_2 での1回目の最大値と時点 t_4 での2回目の最大値との差分の絶対値）が格納されていることから、次のステップ S_{17} に進み、補正要否判別手段118を通じて、補正が必要か否かの判別が行われる。この判別は、レジスタ S_{nd} の値（今回の偏差値）がレジスタ S_{th} の値（しきい値）よりも大きいかどうかで行われる。なお、上記しきい値は、予め仕様にて設定され、データROMにおける所定の記憶領域に登録される性質のものであり、この増・減量速度補正プログラムの起動時において、当該増・減量速度補正プログラムによって上記データROMから読み出されて上記レジスタ S_{th} に格納されるようになっている。

【0139】

そして、今回の偏差値がしきい値よりも大きく、補正が必要であると判別された場合は、次のステップ S_{18} に進み、補正方向判別手段120を通じて、今回の補正を増量補正とすべきか減量補正とすべきかが判別される。この判別は、レジスタ S_{nd} の値（今回の偏差値）とレジスタ S_D の値（前回の偏差値）に基づいて行われ、今回の偏差値が前回の偏差値以下であれば増量補正としてステップ S_{19} に進み、補正方向の属性値 A を $+A$ として定義する。この補正方向の属性値 A としては、種々の実数値を選ぶことができるが、この第3の実施の形態では「1」を採用している。一方、今回の偏差値が前回の偏差値よりも大きければ減量補正としてステップ S_{20} に進み、補正方向の属性値 A を $-A$ として定義する。

【0140】

次に、ステップ S_{21} において、補正量設定手段124を通じて、補正量を今回の補正方向の属性値 A に基づいて更新設定する。具体的には、レジスタ K の値（補正量）と今回の補正方向の属性値 A を加算し、再びレジスタ K に格納するという処理が行われる。なお、上記レジスタ K の値の初期値は「0」である。

【0141】

次に、ステップ S_{22} において、速度データ設定手段126を通じて、レジスタ K の値（補正量）に基づいて今回の速度データ S_c が作成される。具体的には、第3のレジスタの値（基本速度データ）とレジスタ K の値（補正量）を加算することにより今回の速度データ S_c を作成する。

【0142】

なお、上記基本速度データは、上記しきい値と同様に、予め仕様にて設定され、データROMにおける所定の記憶領域に登録される性質のものであり、この増・減量速度補正プログラムの起動時において、当該増・減量速度補正プログラムによって上記データROMから読み出されて上記第3のレジスタ R_3 に格納されるようになっている。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 3 】

次に、ステップ S 2 3 において、速度データ出力手段 1 2 8 を通じて、速度データ S c を注入量調節部 8 2 に出力する。注入量調節部 8 2 (図 5 参照) は、制御部 8 6 からの速度データ S c に基づいて電磁弁の開閉時間を調節する。

【 0 1 4 4 】

次に、ステップ S 2 4 において、最大値偏差更新手段 1 3 0 を通じて、レジスタ S n d の値 (今回の偏差値) を前回の偏差値としてレジスタ S D に格納する。その後、再びステップ S 2 に戻り、次の最大値偏差を検出するための処理動作が行われる。

【 0 1 4 5 】

この増・減量速度補正プログラムの終了は、例えば、電源 O F F などの外部からのプログラム終了割込みに基づいて、O S (オペレーティング・システム) の制御により行われる。

10

【 0 1 4 6 】

上記増・減量速度補正手段においては、上記第 3 の実施の形態に係る脱硝システムにおける特に NH_3 の増量速度及び減量速度を補正する場合についての処理動作を示したが、その他、ジャンプ量の補正も併せて行うことも可能である。

【 0 1 4 7 】

そして、上記第 3 の実施の形態に係る脱硝システムにおいては、第 1 及び第 2 の実施の形態に係る脱硝システムに比べて、 NH_3 、 NO_x の双方の流出を最も抑えることができるという効果を奏する。

20

【 0 1 4 8 】

上記第 1 ~ 第 3 の実施の形態に係る脱硝システムにおいて、 NH_3 ガスの注入量制御にあつては、 NO_x センサ 7 0 の検出信号 S i (NO_x 、 NH_3 の濃度情報) に流量情報を取り込むようにして、該検出信号 S i を NO_x 量、 NH_3 量に置き換えることが好ましい。

【 0 1 4 9 】

なお、この発明は上述の実施の形態に限らずこの発明の要旨を逸脱することなく種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【 0 1 5 0 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、第 1 の本発明に係る脱硝システムによれば、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び (又は) 尿素を注入する NH_3 及び (又は) 尿素注入装置と、前記脱硝装置の後段に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応するセンサと、前記センサからの、前記脱硝装置から排出される NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝装置から排出される NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び (又は) 尿素注入装置による NH_3 及び (又は) 尿素の注入の増減の制御を行う補正制御装置とを有し、前記センサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第 1 室及び第 2 室と、前記第 1 室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第 1 室における酸素分圧を所定の値に制御する第 1 の酸素ポンプと、前記第 1 室から前記拡散律速部を介して前記第 2 室に導入された被測定ガスに含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第 2 の酸素ポンプとを具備し、前記第 2 の酸素ポンプのポンピング処理によって該第 2 の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するようにしている。

30

40

【 0 1 5 1 】

このため、簡素な構成で、 NH_3 及び (又は) 尿素注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができるという効果が達成される。

【 0 1 5 2 】

50

次に、第2の本発明に係る脱硝システムによれば、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び（又は）尿素を注入する NH_3 及び（又は）尿素注入装置と、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置と前記脱硝装置の間に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応するセンサと、前記センサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置からの NH_3 及び（又は）尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置による NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行う補正制御装置とを有し、前記センサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するようにしている。

10

【0153】

このため、簡素な構成で、 NH_3 及び（又は）尿素注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。特に、この発明においては、 NH_3 及び（又は）尿素注入量の増減速度を速めることができることから、 NH_3 及び（又は）尿素の注入量に関する増減の繰り返し周期を短くすることができ、応答速度を速めることができるという効果が達成される。

20

【0154】

次に、第3の本発明に係る脱硝システムによれば、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置と、該燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝装置とを有する脱硝システムにおいて、前記脱硝装置の前段に設置され、前記燃焼装置から前記脱硝装置へのガス経路に NH_3 及び（又は）尿素を注入する NH_3 及び（又は）尿素注入装置と、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置と前記脱硝装置の間に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応する第1のセンサと、前記脱硝装置の後段に取り付けられ、 NO_x と NH_3 に感応する第2のセンサと、前記第1のセンサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置からの NH_3 及び（又は）尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置による NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行い、前記第2のセンサからの、前記脱硝装置から排出される NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝装置から排出される NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入装置による NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を補正する補正制御装置とを有し、前記第1のセンサ及び前記第2のセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するようにしている。

30

40

【0155】

このため、第1及び第2の本発明を組み合わせたシステムとなり、 NO_x 及び NH_3 の

50

双方の大気への流出を最も抑えることができるという効果が達成される。

【0156】

次に、第4の本発明に係る脱硝方法によれば、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、前記脱硝処理の前に NH_3 及び（又は）尿素を注入し、前記脱硝処理後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応するセンサにて測定し、前記センサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中 10
に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、前記センサからの、前記脱硝処理後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記脱硝処理後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行うようにしている。

【0157】

このため、簡素な処理方法で、 NH_3 及び（又は）尿素注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができるという効果が達成される。 20

【0158】

次に、第5の本発明に係る脱硝方法によれば、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、前記脱硝処理の前に NH_3 及び（又は）尿素を注入し、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応するセンサにて測定し、前記センサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入され 30
れた被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、前記センサからの、前記燃焼装置から排出された NO_x と注入された前記 NH_3 及び（又は）尿素との反応後の NH_3 が NH_3 過多の際の NH_3 の増減に従った信号と、前記反応後の NO_x が NO_x 余剰の際の NO_x の増減に従った信号とに基づいて、前記 NH_3 及び（又は）尿素の注入の増減の制御を行うようにしている。

【0159】

このため、簡素な処理方法で、 NH_3 及び（又は）尿素注入量を精度よく補正制御でき、しかも、 NH_3 排出、 NO_x 排出を最小限に抑えることができる。特に、この発明においては、 NH_3 及び（又は）尿素注入量の増減速度を速めることができることから、 NH_3 及び（又は）尿素の注入量に関する増減の繰り返し周期を短くすることができ、応答速度を速めることができるという効果が達成される。 40

【0160】

次に、第6の本発明に係る脱硝方法によれば、所定の燃焼制御に基づいて負荷にエネルギーを付与する燃焼装置から排出される NO_x を NH_3 と反応させて、 N_2 と H_2O にする脱硝処理を施す脱硝方法において、前記脱硝処理の前に NH_3 及び（又は）尿素を注入し、前記 NH_3 及び（又は）尿素注入後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応する第1のセンサにて測定し、前記脱硝処理後のガスを、 NO_x と NH_3 に感応する第2のセンサにて測定し 50

、前記第1のセンサ及び前記第2のセンサとして、外部空間に接する固体電解質にて区画形成され、拡散律速部を介して接続された第1室及び第2室と、前記第1室に導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記第1室における酸素分圧を所定の値に制御する第1の酸素ポンプと、前記第1室から前記拡散律速部を介して前記第2室に導入された被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する第2の酸素ポンプとを具備し、前記第2の酸素ポンプのポンピング処理によって該第2の酸素ポンプに流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するセンサを使用し、前記第1のセンサからの、前記燃焼装置から排出されたNOxと注入された前記NH₃及び(又は)尿素との反応後のNH₃がNH₃過多の際のNH₃の増減に従った信号と、前記反応後のNOxがNOx余剰の際のNOxの増減に従った信号とに基づいて、前記NH₃及び(又は)尿素の注入の増減の制御を行い、前記第2のセンサからの、前記脱硝処理後のNH₃がNH₃過多の際のNH₃の増減に従った信号と、前記脱硝処理後のNOxがNOx余剰の際のNOxの増減に従った信号とに基づいて、前記NH₃及び(又は)尿素注入装置によるNH₃及び(又は)尿素の注入の増減の制御を補正するようにしている。

10

【0161】

このため、第4及び第5の本発明を組み合わせた脱硝方法となり、NOx及びNH₃の双方の大気への流出を最も抑えることができるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る脱硝システム及び脱硝方法を、所定の燃焼制御に基づいて発電器等の負荷にエネルギーを付与する内燃機関等の燃焼装置から排出されるNOxをNH₃と反応させて、N₂とH₂Oにする脱硝システムに適用した3つの実施の形態例(以下、単に第1、第2及び第3の実施の形態に係る脱硝システムと記す)において使用されるNOxセンサの一例を示す構成図である。

20

【図2】 参考例に係るNOxセンサを示す三面図であり、同図Aは平面図、同図Bは長手方向の断面図、同図Cは同図AにおけるA-A線上の断面図をそれぞれ示す。

【図3】 第1～第3の実施の形態に係る脱硝システムにて使用されるNOxセンサのNO(NOxの主成分)とNH₃に対する感度を示す特性図である。

【図4】 第1の実施の形態に係る脱硝システムを示す構成図である。

【図5】 第1の実施の形態に係る脱硝システムのNH₃注入量制御装置の構成を示すブロック図である。

30

【図6】 第1の実施の形態に係る脱硝システムにおけるNH₃注入量制御の原理を示す説明図である。

【図7】 第1の実施の形態に係る脱硝システムにおけるNH₃注入量制御の一例を示すタイミングチャートである。

【図8】 第1の実施の形態に係る脱硝システムにおけるNH₃注入量制御において、NOx濃度が急激に増加した場合の制御形態を示すタイミングチャートである。

【図9】 第1の実施の形態に係る脱硝システムにおけるNH₃注入量制御の他の例を示すタイミングチャートである。

【図10】 第2の実施の形態に係る脱硝システムを示す構成図である。

40

【図11】 第2の実施の形態に係る脱硝システムに使用されるNOxセンサの構成、特に第1の拡散律速部の入口に脱硝触媒を設置した構成を示す二面図であり、同図Aは平面図、同図Bは長手方向の断面図をそれぞれ示す。

【図12】 第2の実施の形態に係る脱硝システムに使用されるNOxセンサの構成、特に第1の拡散律速部に脱硝触媒を設置した構成を示す断面図である。

【図13】 第2の実施の形態に係る脱硝システムに使用されるNOxセンサの構成、特に第1室内に脱硝触媒を設置した構成を示す断面図である。

【図14】 第3の実施の形態に係る脱硝システムを示す構成図である。

【図15】 第3の実施の形態に係る脱硝システムにおいて、第2のNOxセンサからの検出信号に基づく補正の一例を示す説明図であり、NH₃の振れ幅が等量点よりNH₃過多

50

にずれている場合の補正の方法を示す。

【図16】 第3の実施の形態に係る脱硝システムにおいて、第2のNOxセンサからの検出信号に基づく補正の他の例を示す説明図であり、NH₃の振れ幅が等量点よりNH₃過少にずれている場合の補正の方法を示す。

【図17】 第3の実施の形態に係る脱硝システムにおいて、制御部に組み込まれる増・減量速度補正手段を示す機能ブロック図である。

【図18】 増・減量速度補正手段の処理動作を示すフローチャート(その1)である。

【図19】 増・減量速度補正手段の処理動作を示すフローチャート(その2)である。

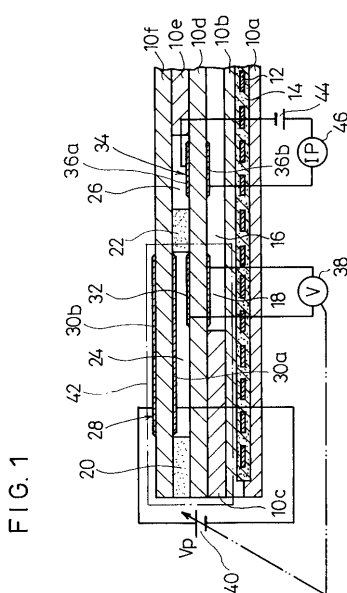
【図20】 検出データの変化に対応する推移属性値の変化を示すタイミングチャートである。

【図21】 従来例に係る脱硝システムを示す構成図である。

【符号の説明】

- 60 ... 燃焼制御装置
- 62 ... 発電器等の負荷
- 64 ... 燃焼装置
- 66 ... 配管
- 68 ... 脱硝装置
- 70 ... NOxセンサ
- 70A ... 第1のNOxセンサ
- 70B ... 第2のNOxセンサ
- 72 ... NH₃注入量制御装置

【図1】



【図2】

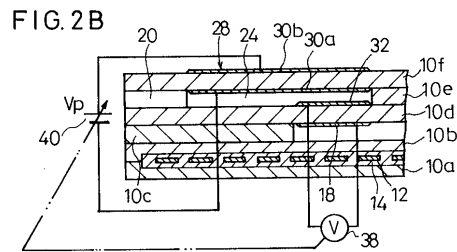
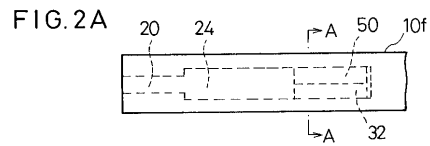
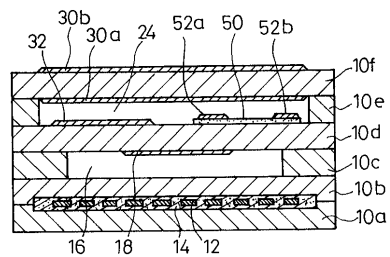
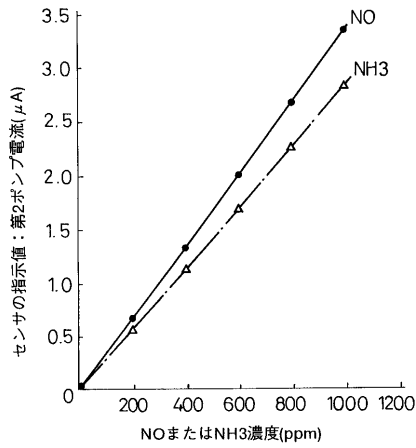


FIG. 2C



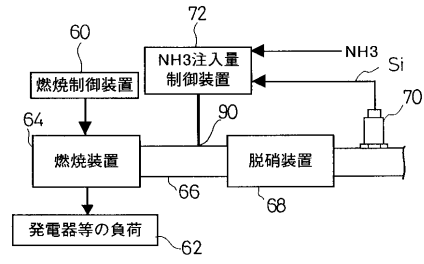
【 図 3 】

FIG. 3



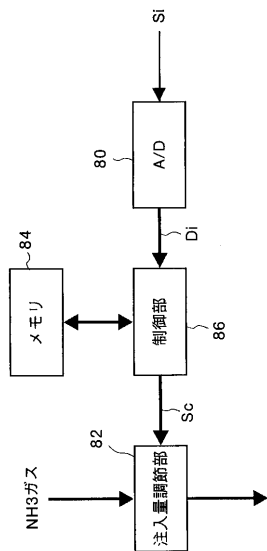
【 図 4 】

FIG. 4



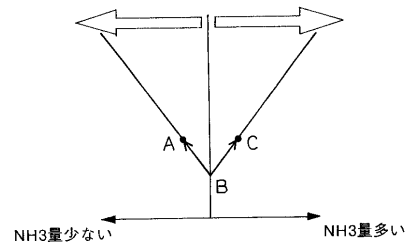
【 図 5 】

FIG. 5



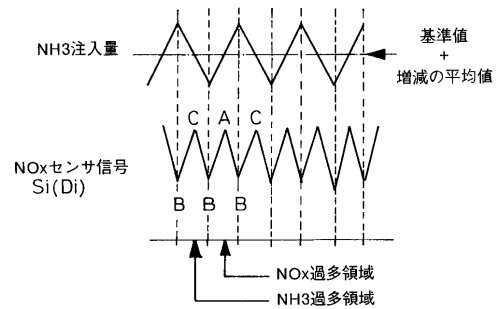
【 図 6 】

FIG. 6

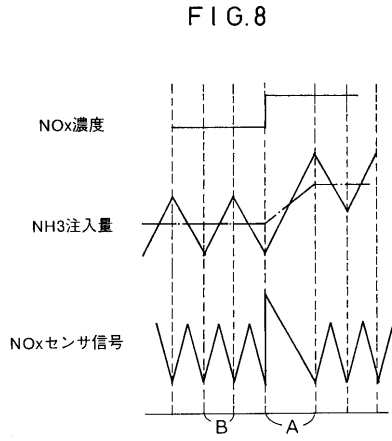


【 図 7 】

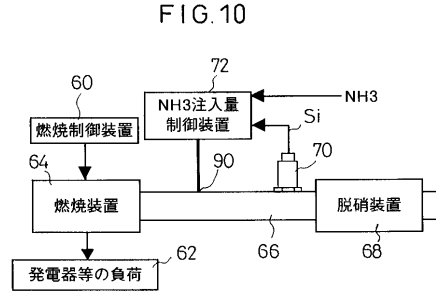
FIG. 7



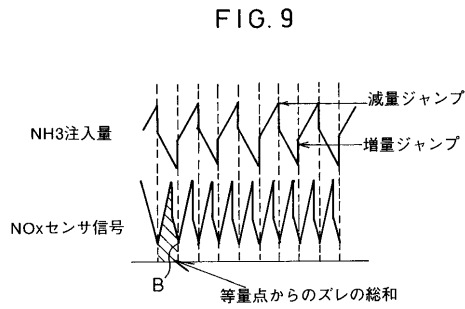
【 図 8 】



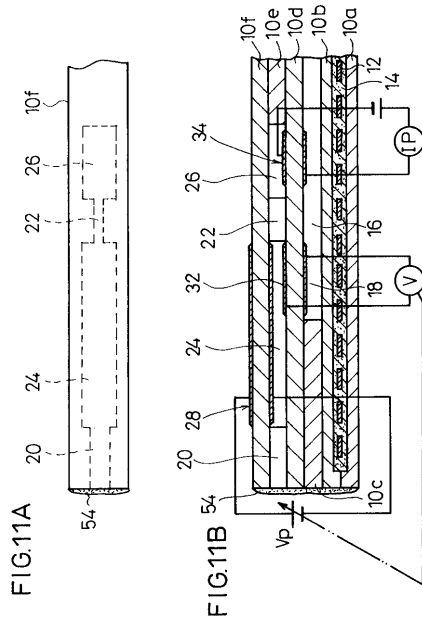
【 図 10 】



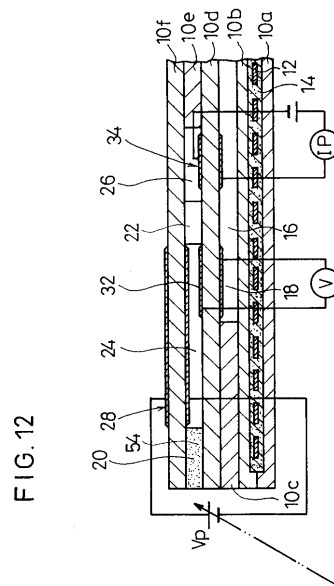
【 図 9 】



【 図 11 】



【 図 12 】



【図13】

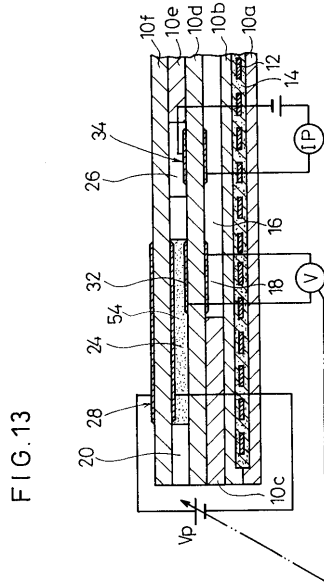


FIG. 13

【図14】

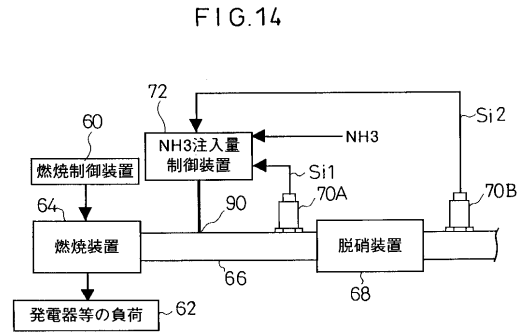


FIG. 14

【図15】

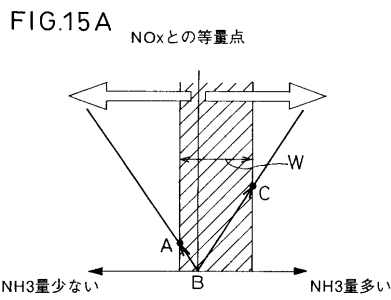


FIG. 15A

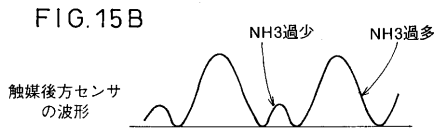


FIG. 15B

【図16】

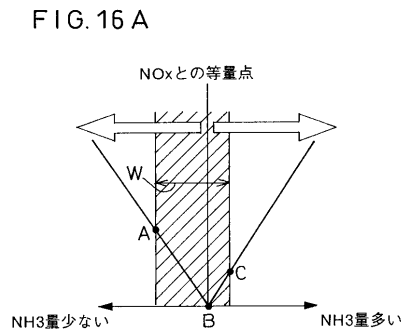


FIG. 16A

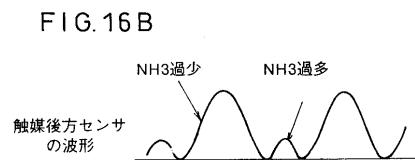
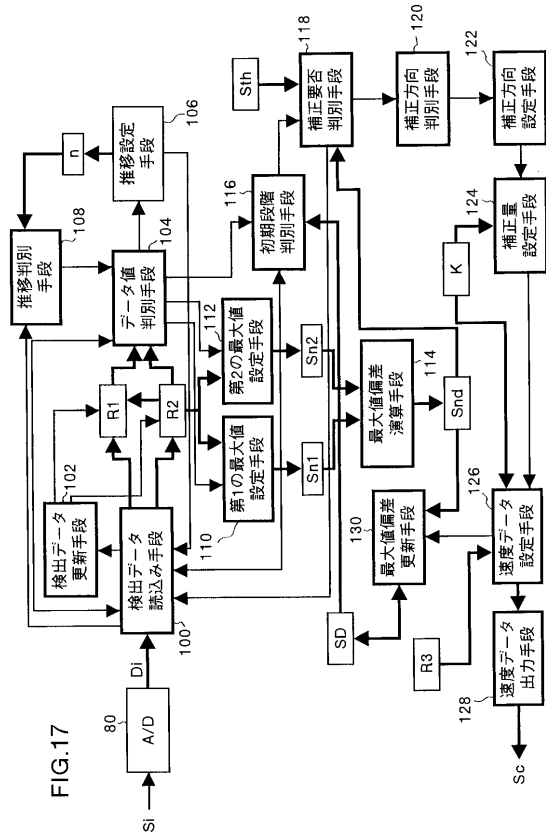
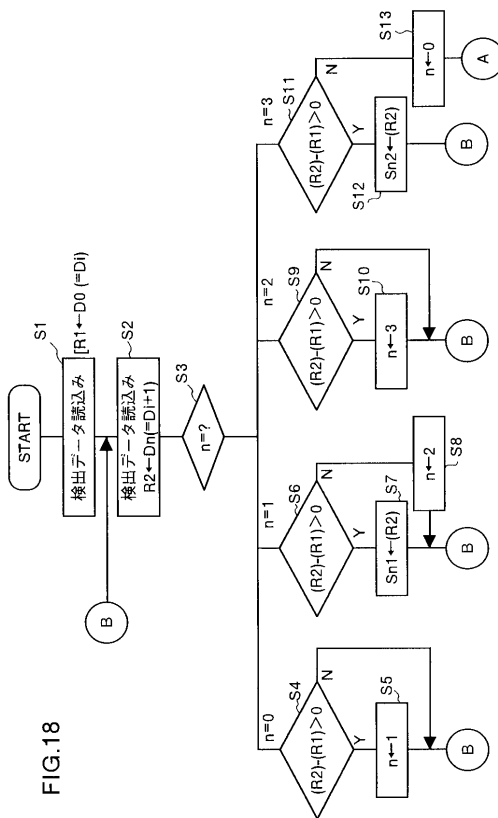


FIG. 16B

【図17】

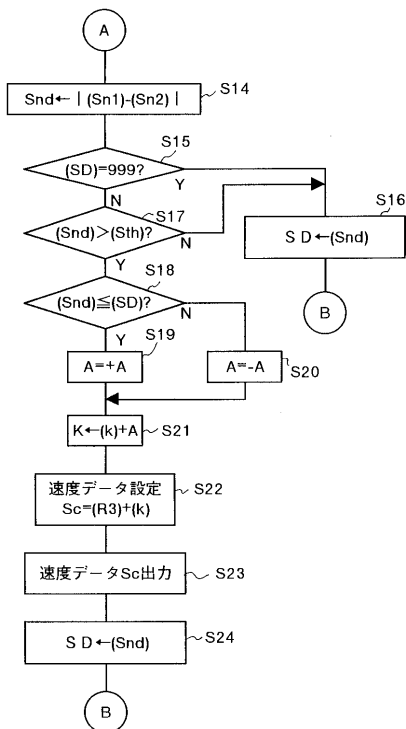


【図18】



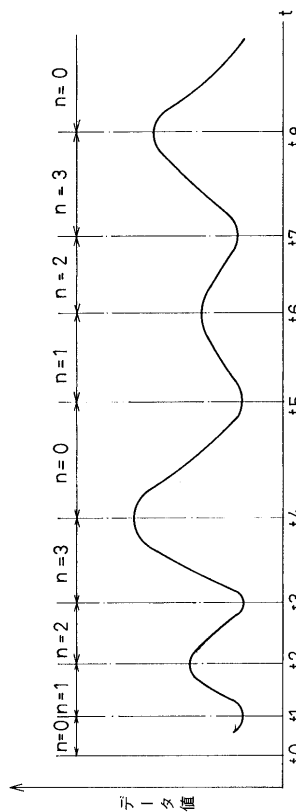
【図19】

FIG.19



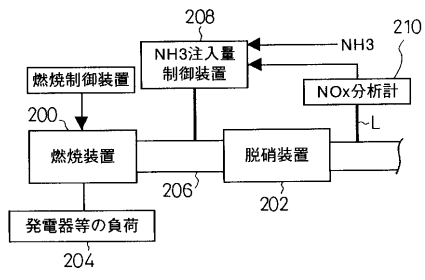
【図20】

FIG. 20



【図 21】

FIG. 21



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 1 N 27/416	(2006.01)		G 0 1 N 27/46		3 2 5 N
G 0 1 N 27/41	(2006.01)		G 0 1 N 27/46		3 2 7 E
G 0 1 N 27/419	(2006.01)		G 0 1 N 27/46		3 2 7 H

- (56)参考文献 特開平02-068119(JP,A)
特開平04-176325(JP,A)
特開平04-265124(JP,A)
特開平08-122287(JP,A)
特公平03-065214(JP,B2)
特開平04-359145(JP,A)
特開平09-033512(JP,A)
特公平05-045767(JP,B2)
特開平08-271476(JP,A)
特開平01-180220(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/00 - 53/96
F01N 3/00-3/02,3/04-3/38, 9/00
G01N 27/416