

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-346902

(P2004-346902A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int.Cl.⁷

F 0 1 N 3/02

B 0 1 D 46/42

B 0 1 D 53/86

B 0 1 D 53/94

B 0 1 J 23/42

F I

F 0 1 N 3/02

F 0 1 N 3/02

B 0 1 D 46/42

B 0 1 J 23/42

B 0 1 J 35/04

3 2 1 A

3 0 1 Z

B

A

3 0 1 E

テーマコード (参考)

3 G 0 9 0

3 G 0 9 1

4 D 0 4 8

4 D 0 5 8

4 G 0 6 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-147596 (P2003-147596)

(22) 出願日

平成15年5月26日 (2003.5.26)

(71) 出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(74) 代理人 100076587

弁理士 川北 武長

(72) 発明者 藤澤 雅敏

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日

立株式会社呉研究所内

(72) 発明者 加藤 泰良

広島県呉市宝町3番36号 バブコック日

立株式会社呉研究所内

Fターム(参考) 3G090 AA01 AA03 BA01

3G091 AA18 AB02 AB06 AB13 BA00

BA07 BA39 GB01W GB04W GB05W

GB06W GB07W

最終頁に続く

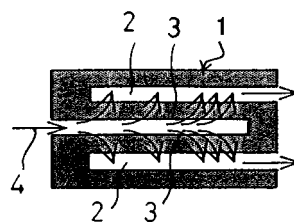
(54) 【発明の名称】 酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタおよび排ガス処理方法

(57) 【要約】

【課題】コンパクトで効率よくディーゼル排ガス中の粒子状物質を酸化、処理することができる、耐久性に優れた酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタを提供すること。

【解決手段】ガス流路2の入口開孔端から流入した排ガスを酸化触媒を担持した隔壁3の細孔を経て隣接するガス流路2に導入し、出口開孔端から流出させる酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタにおいて、隔壁3のガス入口側の圧力損失をガス出口側よりも大きくしたこと。

【選択図】図1



1…ディーゼルパティキュレートフィルタ

2…ガス流路

3…隔壁

4…排ガス流

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガス流路の入口開孔端から流入した排ガスを酸化触媒を担持した隔壁の細孔を経て隣接するガス流路に導入し、該隣接ガス流路の出口開孔端から流出させる酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタにおいて、前記隔壁のガス入口側の圧力損失をガス出口側よりも大きくしたことを特徴とする酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項 2】

前記ディーゼルパティキュレートフィルタのガス入口側の触媒成分担持量をガス出口側よりも多くするか、またはガス入口側のみに触媒成分を担持させ、隔壁におけるガス入口側の細孔をガス出口側よりも数多く閉塞させたことを特徴とする請求項 1 に記載の酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタ。 10

【請求項 3】

前記触媒成分は、チタニア、アルミナ、セリアおよびシリカから選ばれた少なくとも 1 つの酸化物を有する第 1 成分と、Pt、Pd、Ir および Rh から選ばれた少なくとも 1 つの貴金属成分を有する第 2 成分を含むことを特徴とする請求項 2 に記載の酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れかに記載の酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法であって、前記ディーゼルパティキュレートフィルタのガス入口側への触媒成分の担持回数をガス出口側への担持回数よりも多くすることを特徴とする酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。 20

【請求項 5】

酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタの上流側から下流側に被処理ガスを通してディーゼル機関からの排ガスを浄化する方法において、前記フィルタは、ガス入口側への触媒担持量をガス出口側への触媒担持量よりも多くしたものであり、ガス入口側で排ガス中の NO を酸化して NO₂ を生成させ、ガス出口側で前記生成した NO₂ により排ガス中の粒子状物質を酸化することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

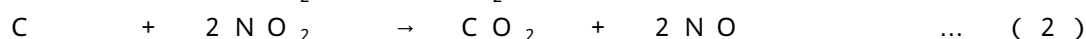
本発明は、酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタおよび排ガス処理方法に係り、特に、黒煙の元となる粒子状物質（以下、PM ともいう）をコンパクトな装置で効率よく酸化、処理することができる酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタおよびこれを用いた排ガス処理方法に関する。 30

【0002】

【従来の技術】

ディーゼル排ガスの浄化方法については多くの研究がなされており、さまざまな技術が開発されている。特に、排ガスに含まれる粒子状物質（PM）を効率よく除去するためには、ディーゼルパティキュレートフィルタ（以下、DPF ともいう）を用いる技術が優れており、従来技術として次のようなものが知られている。すなわち、特開平 01 - 3187 15 号公報には、まず酸化触媒により排ガス中の NO を NO₂ に酸化し、生成した NO₂ を用いて後流に設置したディーゼルパティキュレートフィルタで捕獲した PM を酸化除去する技術が開示されている。この反応を纏めると下記（1）式、（2）式で示される。 40

【0003】



また、特開昭 60 - 235620 号公報には、DPF に酸化触媒を担持し、コンパクトな 1 つの装置で上記（1）式および（2）式の反応を同時に行う技術が開示されており、特開 2002 - 339728 号公報には、DPF の前端面に上記（1）式に有効な触媒 50

を担持させ、後段に炭素分酸化触媒を担持する技術が開示されている。

【特許文献1】特開2002-339728号公報

【特許文献2】特開平01-318715号公報

【特許文献3】特開昭60-235620号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術は、装置のコンパクト化と耐久性の両方を満足することはできなかった。すなわち、酸化触媒とディーゼルパティキュレートフィルタを併用する技術では装置のコンパクト化が図れず、一方、コンパクトな酸化触媒担持DPFを用いた技術では、前流部において上記(1)式に示すNOの酸化反応が十分に進行しないために、PMの酸化速度が遅くなり、酸化されないままのPMがフィルタ部の入口側から徐々に堆積し、PMが堆積した部分では、排ガスと触媒との接触が妨害されてNOの酸化が阻害され、結果としてPMの堆積が後流部へと進行し、耐久性の点で問題があった。

10

【0005】

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決し、コンパクトな装置で効率よくディーゼル排ガス中のPMを酸化、処理することができるとともに、優れた耐久性を有する酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタおよびこれを用いた排ガス浄化方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

20

上記課題を解決するため、本発明者は、DPFへの酸化触媒の担持方法とDPF内部のガスの流れおよびPMの除去効率との関係等について鋭意研究した結果、DPFのガス流れに対して上流側(以下、ガス入口側ともいう)と下流側(以下、ガス出口側ともいう)の触媒担持量を変えることにより、具体的には、DPFの上流側への触媒担持量を下流側への触媒担持量よりも多くして隔壁における上流側の圧力損失を下流側の圧力損失よりも大きくすることにより、フィルタ内部のガスの流れがコントロールされ、NOのNO₂への酸化およびNO₂によるPMの酸化が促進されることを見出し、本発明に到達したものである。

【0007】

すなわち、本願で特許請求する発明は、以下のとおりである。

30

(1) ガス流路の入口開孔端から流入した排ガスを酸化触媒を担持した隔壁の細孔を経て隣接するガス流路に導入し、該隣接ガス流路の出口開孔端から流出させる酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタにおいて、前記隔壁のガス入口側の圧力損失をガス出口側よりも大きくしたことを特徴とする酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタ。

【0008】

(2) 前記ディーゼルパティキュレートフィルタのガス入口側の触媒成分担持量をガス出口側よりも多くするか、またはガス入口側のみに触媒成分を担持させ、隔壁におけるガス入口側の細孔をガス出口側よりも数多く閉塞させたことを特徴とする上記(1)に記載の酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタ。

40

(3) 前記触媒成分は、チタニア、アルミナ、セリアおよびシリカから選ばれた少なくとも1つの酸化物を有する第1成分と、Pt、Pd、IrおよびRhから選ばれた少なくとも1つの貴金属成分を有する第2成分を含むことを特徴とする上記(2)に記載の酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタ。

【0009】

(4) 上記(1)~(3)の何れかに記載の酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法であって、前記ディーゼルパティキュレートフィルタのガス入口側への触媒成分の担持回数をガス出口側への担持回数よりも多くすることを特徴とする酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタの製造方法。

(5) 酸化触媒担持ディーゼルパティキュレートフィルタの上流側から下流側に被処理ガ

50

スを通してディーゼル機関からの排ガスを浄化する方法において、前記フィルタは、ガス入口側への触媒担持量をガス出口側への触媒担持量よりも多くしたものであり、ガス入口側で排ガス中の NO を酸化して NO_2 を生成させ、ガス出口側で前記生成した NO_2 により排ガス中の粒子状物質を酸化することを特徴とする排ガス浄化方法。

【0010】

次に、本発明の原理を図面を用いて詳細に説明する。

図1は、本発明の酸化触媒担持DPFにおける排ガスの流れを模式的に示す説明図、図2は、従来技術における排ガスの流れを示す説明図である。

DPFは、隔壁を介して複数平行に設けられたガス流路の隣接する入口端および出口端をそれぞれ交互に閉塞させ、ガス流路の入口開孔端から流入した排ガスを前記隔壁の細孔を経て隣接するガス流路に導入し、該隣接ガス流路の出口開孔端から流出させ、排ガスがセルの隔壁3を通り抜ける際、該隔壁3に設けられた細孔よりも大きいPMを分離、除去することを目的とするものであり、経時的に圧力損失は高くなる。このため、できるだけ気孔率の大きなものを用いて圧力損失の増加割合を小さくするように設計されている。

10

【0011】

しかしながら、図2に示した従来技術では、排ガス流4が隔壁3をほぼ均一に通って抜けているので、ガス入口側で、排ガスとDPFに担持された触媒との接触時間を十分に確保することができず上記(1)式に示した NO の NO_2 への酸化が不十分となる。従って、結果として(2)式に示した NO_2 によるPMの酸化量が少なくなる。このため、DPF入口部におけるPMの浄化は、 NO_2 による酸化よりも触媒との接触酸化の占める割合が多くなり、PMとの接触酸化速度の非常に速い触媒の開発が重要となるが、PMの燃焼工程においては上記(2)式に示す反応が非常に速いことからこの反応速度と同等の反応速度が得られるような触媒の開発は非常に困難であり、ガス入口部に未処理のPMが堆積し易いという問題がある。

20

【0012】

これに対して、本発明は、DPFの隔壁3におけるガス入口側の圧力損失をガス出口側よりも大きくし、これによって図1に示したように、 NO_2 濃度の低いDPF入口部における隔壁3を通り抜けるガス量を少なくするかまたは無くし、 NO の酸化による NO_2 濃度が高くなったガス出口側で隔壁3を通り抜けるガス流4を多くしたものである。これによって本発明は、DPFの入口部における排ガスと触媒との接触時間が確保され、 NO の NO_2 への酸化が促進される一方、排ガス中のPMは、隔壁を通り抜けるガス量が多くなるガス出口側で主として捕集され、ガス入口側で生成した NO_2 によって効率よく燃焼、除去される。

30

【0013】

本発明においては、DPFのガス入口部で NO の NO_2 への酸化と、一部のPMの触媒との接触反応による酸化が行われ、ガス出口部では反応速度の速い NO_2 によるPMの酸化が効率よく行われる。従って、酸化触媒層とDPFの2つ設備を必要とすることなく、コンパクトな装置でディーゼル排ガスを効率よく浄化することができ、かつ前記PMの燃焼によってフィルタが再生されるので、優れた耐久性を有する。

【0014】

本発明において、ガス流路隔壁のガス入口側の圧力損失をガス出口側の圧力損失よりも大きくする方法としては、例えばガス入口側の触媒成分担持量をガス出口側よりも多くするか、またはガス入口側のみに触媒成分を担持させ、前記隔壁におけるガス入口側の細孔をガス出口側の細孔に比べて数多く閉塞させる方法が採用される。

40

【0015】

本発明において、酸化触媒担持DPFは、ガス入口側の触媒成分担持回数をガス出口側の触媒成分担持回数よりも多くすることによって調製される。例えば、DPFのガス入口側の3分の2に触媒成分を担持し、次いでガス入口側の3分の1だけに触媒成分を担持するなどの方法が好適に採用される。触媒成分の担持方法としては、例えば触媒成分を含むゾル、水溶液またはスラリーを調製し、これにDPFの一部または全部を浸漬、含浸する方法

50

が挙げられる。このとき、後述する第1触媒成分と第2触媒成分を順次含浸、担持させることもできるが、両成分を同時に担持させてもよい。またDPFの上流側のみに第1成分を担持させ、その後、第2成分をDPF全体に担持させるようにしてもよい。

【0016】

本発明の酸化触媒担持DPFを用いた排ガス処理方法においては、DPFのガス入口側で主として排ガス中のNOを酸化してNO₂を生成させ、ガス出口側で、主として前記生成したNO₂によってガス流路隔壁に捕集されたPMの酸化が行われる。

【0017】

本発明において、DPFに担持する触媒成分としては、例えば、チタニア、アルミナ、セリアおよびシリカから選ばれた少なくとも1つの酸化物を有する第1成分と、Pt（白金）10、Pd（パラジウム）、Ir（イリジウム）およびRh（ロジウム）から選ばれた少なくとも1つの貴金属成分を有する第2成分を含むものが好適に適用される。

【0018】

【発明の実施の形態】

次に、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

実施例1

アルミナゾル（日産化学社製、アルミナゾル520）とセリウムゾル（多木化学社製、ニードラルU-15）を重量比2：1で混合した含浸液を調製し、これにディーゼルパティキュレートフィルタ（日立金属社製、多孔質コーゼライト、300 c p s i、8セル×66 mm、以下HK-DPFという）のガス流れ方向で上流側となる半分を浸漬した20。このときの浸漬は、毛細現象により前記ゾルが下流側に移行しないように、予めDPFの吸水量の半分の水を下流側から吸い切った状態で行った。その後、遠心分離により液切りを行い、150で2時間乾燥後、500で2時間焼成した。

【0019】

次いで、得られたアルミナ、セリウム含浸DPFのガス流れ方向の上流側からジニトロジアンミン白金硝酸液を吸い切り含浸により担持し、150で2時間乾燥後、550で2時間焼成し、酸化触媒担持DPF-1（担持量： $Al_2O_3 \cdot CeO_2 = 22 g/L$ 、 $Pt = 1.6 g/L$ ）を得た。得られた酸化触媒担持DPF-1を用い、下記表1に示した条件でディーゼルエンジンからの排ガス処理試験を行い、差圧の変動を測定した。また、このとき同様に調製したサンプルをガス流れ方向で半分に切断し、2液混合の接着剤により栓を設けてDPF化し、 $SV = 80000 h^{-1}$ にて差圧を測定したところ、上流側30で35 mm H₂O、下流側で33 mm H₂Oであった。

【0020】

【表1】

排ガス仕様	O_2	約10%
	H_2O	約6%
	CO	300ppm
	CO_2	6%
	C_3H_6	80ppm
	PM	20~30mg/m ³
	NO	約260ppm
空間速度		40000 h ⁻¹
反応温度		330℃

10

【0021】

比較例 1

20

触媒を担持していないHK-DPFを用い、上記実施例1と同様の試験を行い同様に差圧の変動を測定した。また、このとき同様のサンプルをガス流れ方向で半分に切断し、2液混合接着剤により栓を設けてDPF化して差圧を測定したところ、上流側で33mmH₂O、下流側で33mmH₂Oであった。

【0022】

実施例 2

チタニアゾル（石原産業社製、CS-N）に、HK-DPFを浸漬し、遠心分離により液切りを行い、150 で2時間乾燥した後、吸水量の半分の水を下流側から吸い切った状態でガス流れ方向で上流側となる半分のみを再度前記チタニアゾルに浸漬し、遠心分離により液切りを行い、150 で2時間乾燥後、500 で2時間焼成した。次いで、得られたチタニアゾル含浸DPFにジニトロジアンミン白金硝酸液を含浸担持させ、150 で2時間乾燥し、550 で2時間焼成して酸化触媒担持DPF-2（担持量：TiO₂ = 61g/L, Pt = 1.6g/L）を得た。得られた酸化触媒担持DPF-2を用い、実施例1と同様の試験を行い、同様に差圧の変動を測定した。また、このとき同様に調製したサンプルをガス流れ方向で半分に切断し、2液混合の接着剤により栓を設けてDPF化し、差圧を測定したところ、上流側で38mmH₂O、下流側で34mmH₂Oであった。

30

【0023】

比較例 2

チタニアゾル（石原産業社製、CS-N）に、HK-DPFを浸漬し、遠心分離により液切りを行った後、150 で2時間乾燥し、500 で2時間焼成した。次いでジニトロジアンミン白金硝酸液を含浸担持し、遠心分離後、150 で2時間乾燥し、550 で2時間焼成して酸化触媒担持DPF-3（担持量：TiO₂ = 38g/L, Pt = 1.6g/L）を得た。得られた酸化触媒担持DPF-3を用い、実施例1と同様の試験を行い、同様に差圧の変動を測定した。また、このとき同様に調製したサンプルをガス流れ方向で半分に切断し、2液混合接着剤により栓を設けてDPF化し、差圧を測定したところ、上流側で34mmH₂O、下流側で34mmH₂Oであった。

40

【0024】

実施例1、2および比較例1、2における初期差圧を表2に、差圧の変化を図3に示した。

50

【表 2】

	上流側差圧 (mmH ₂ O)	下流側差圧 (mmH ₂ O)
実施例 1	3 5	3 3
実施例 2	3 8	3 4
比較例 1	3 3	3 3
比較例 2	3 4	3 4

10

【0025】

実施例 1 と比較例 1 から、触媒を担持していない比較例 1 は経過時間とともに差圧が大きく上昇しているが、触媒を担持させた実施例 1 では途中からほとんど上昇していないことが分かる。また実施例 1 および 2 と比較例 2 との比較より、ガス入口側の触媒担持量をガス出口側よりも多くして隔壁におけるガス入口側の差圧をガス出口側の差圧よりも大きくした実施例 1 および 2 における経時的な差圧の上昇は比較例 2 のそれよりも小さいことが分かる。この結果、本発明を採用することにより、D P F 内部でのガス流れを制御し、ガスの流れ方向に対して上流側で主に N O の酸化を行い、P M の酸化分解は主に下流側で行うことで効率よくディーゼル排ガスを浄化できることが分かる。

20

【0026】

【発明の効果】

本願の請求項 1 に記載の発明によれば、ガス入口側において、排ガスの隔壁通過を抑制し、排ガスと酸化触媒との接触を促進して主として N O の N O₂ への酸化を行い、ガス出口側では、排ガスの隔壁通過を促し、主として前記隔壁に捕捉された P M を、ガス入口側で生成した N O₂ によって燃焼、酸化させることができるので、ディーゼル排ガスを効率よく浄化することができる。また、前記隔壁に捕捉された P M の燃焼によって D P F が連続的に再生されるので、コンパクトで耐久性に優れた排ガス浄化装置を構成することができる。

30

本願の請求項 2 に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、D P F の上流側と下流側の差圧差を任意に選択、調整して D P F 内の排ガス流をより細かく制御することができる。

【0027】

本願の請求項 3 に記載の発明によれば、上記発明の効果に加え、特定の貴金属を含む酸化触媒により、効率よく排ガス中の N O および P M を酸化、燃焼させ、ディーゼル排ガスを効率よく浄化することができる。

本願の請求項 4 に記載の発明によれば、隔壁におけるガス入口側の圧力損失がガス出口側の圧力損失よりも大きい酸化触媒担持 D P F を容易に製造することができる。

40

本願の請求項 5 に記載の発明によれば、ガス入口側で主としてディーゼル排ガス中の N O を N O₂ に酸化し、ガス出口側で主として P M を前記 N O₂ によって酸化、燃焼させることにより、全体としてディーゼル排ガスを効率よく処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明である酸化触媒担持 D P F の原理を示す説明図。

【図 2】従来技術を示す説明図。

【図 3】実施例および比較例における差圧の経時変化を示す説明図。

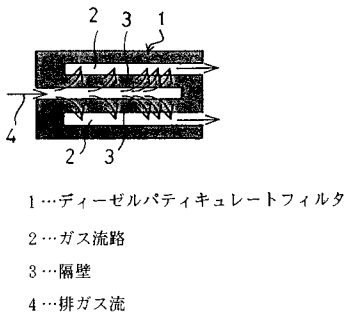
【符号の説明】

1 ... ディーゼルパティキュレートフィルタ (D P F)、2 ... ガス流路、3 ... 隔壁、4 ... 排

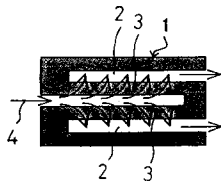
50

ガス流。

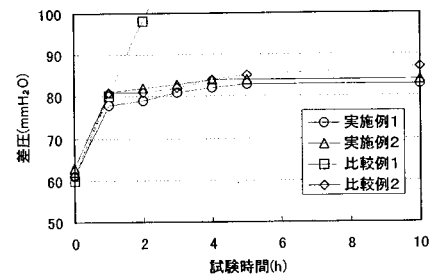
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/63	B 0 1 J 35/04	3 0 1 L
B 0 1 J 35/04	B 0 1 J 37/02	3 0 1 D
B 0 1 J 37/02	F 0 1 N 3/10	A
F 0 1 N 3/10	F 0 1 N 3/24	Z A B E
F 0 1 N 3/24	F 0 1 N 3/28	3 0 1 Q
F 0 1 N 3/28	B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
	B 0 1 D 53/36	C
	B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
	B 0 1 D 53/36	1 0 4 B
	B 0 1 D 53/36	1 0 1 Z

F ターム(参考) 4D048 AA06 AA14 AB01 AB05 AB06 BA03X BA06Y BA07X BA10X BA19X
 BA30X BA31Y BA33Y BA41X BB02 BB14 BB15 BB16 CC32 CC34
 CC41 CC49 CC58 CD05
 4D058 JA32 JB06 MA44 SA08
 4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA04A BA04B BB04A BB04B BC43A
 BC43B BC71A BC72A BC74A BC75A BC75B CA03 CA07 CA13 CA18
 DA06 EA19 EA27 EC29 FA03 FB19 FB30