

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4773501号
(P4773501)

(45) 発行日 平成23年9月14日 (2011. 9. 14)

(24) 登録日 平成23年7月1日 (2011. 7. 1)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 D 53/94 (2006. 01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 B
B O 1 J 23/44 (2006. 01)	B O 1 D 53/36 1 O 2 A
F O 1 N 3/02 (2006. 01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 A
F O 1 N 3/10 (2006. 01)	B O 1 D 53/36 1 O 4 Z
F O 1 N 3/08 (2006. 01)	B O 1 J 23/44 Z A B A
請求項の数 7 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2008-299088 (P2008-299088)	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成20年11月25日 (2008. 11. 25)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公開番号	特開2009-279577 (P2009-279577A)		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公開日	平成21年12月3日 (2009. 12. 3)		シャフト
審査請求日	平成20年11月25日 (2008. 11. 25)		Umicore AG & Co. KG
(31) 優先権主張番号	08009493.1		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(32) 優先日	平成20年5月23日 (2008. 5. 23)		ッハー ショセー 4
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガスを浄化するための装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガスの流れ方向に、酸化触媒、触媒活性被覆を有するディーゼル粒子フィルター、外部の還元剤源から還元剤を導入する装置、および S C R 触媒を有し、酸化触媒、およびディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆が、パラジウムおよび白金を含有する、ディーゼル排ガスの浄化装置において、パラジウムの全量対白金の全量の比率が、8 : 1 ~ 1 : 15 であり、その際同時に、酸化触媒中の白金／パラジウムの比率が、6 以下であり、他方、ディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆中の白金／パラジウムの比率が、10 以上であることを特徴とする、ディーゼル排ガスの浄化装置。

【請求項 2】

酸化触媒が、セラミック製または金属製の貫流型ハニカム成形体上の、白金およびパラジウム含有触媒活性被覆からなり、ディーゼル粒子フィルターが、白金およびパラジウム含有触媒活性被覆と、フィルター体からなり、かつ貫流型ハニカム成形体対フィルター体の体積比が、1 : 1.5 ~ 1 : 5 であることを特徴とする、請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】

フィルター体が、セラミック材料または炭化ケイ素からなるウォールフロー型フィルター支持体の群から選択されていることを特徴とする、請求項 2 記載の装置。

【請求項 4】

白金が、酸化アルミニウム、酸化ランタンで安定化された酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化セリウム、セリウムとジルコニウムとの混

10

20

合酸化物、希土類金属のセスキ酸化物、ゼオライト、およびこれらの混合物からなる群から選択される、1もしくは複数の酸化物担体材料上に施与されていることを特徴とする、請求項3記載の装置。

【請求項5】

パラジウムが、酸化アルミニウム、酸化ランタンで安定化された酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化セリウム、セリウムとジルコニウムとの混合酸化物、希土類金属のセスキ酸化物、ゼオライト、およびこれらの混合物からなる群から選択される、1もしくは複数の酸化物担体材料上に施与されていることを特徴とする、請求項3記載の装置。

【請求項6】

白金およびパラジウムが、酸化アルミニウム、酸化ランタンで安定化された酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化セリウム、セリウムとジルコニウムとの混合酸化物、希土類金属のセスキ酸化物、ゼオライト、およびこれらの混合物からなる群から選択される、1もしくは複数の酸化物担体材料上に施与されていることを特徴とする、請求項3記載の装置。

【請求項7】

ディーゼル排ガスの浄化法において、浄化すべきディーゼル排ガスが、請求項1から6までのいずれか1項記載の装置を通過して案内されることを特徴とする、ディーゼル排ガスの浄化法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、排ガスの流れの方向に、酸化触媒、触媒活性被覆を有するディーゼル粒子フィルター、および、外部の還元剤源からの還元剤導入装置、その後方に接続されたSCR触媒を有する、ディーゼル排ガスを浄化するための特別な装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンからの粗排ガスは、一酸化炭素CO、炭化水素HC、および窒素酸化物NO_xとならんで、最大15体積%の比較的高い酸素含有率を有する。さらに、主としてすす残留物および場合により有機凝集物からなり、かつシリンダー中での部分的に不完全な燃料の燃焼により生じる粒子状物質の放出が含まれている。

【0003】

ディーゼル車両に関して将来的に欧州、北アメリカおよび日本において適用される法律による排ガス限界値の維持は、同時に、排ガスからの粒子および窒素酸化物の除去を必要とする。有害ガスである一酸化炭素および炭化水素は、適切な酸化触媒を用いた酸化によってリーン排ガスから容易に無害化することができる。粒子放出を排除するために適切なユニットは、付加的な触媒活性被覆を有するか、または該被覆を有していないディーゼル粒子フィルターである。窒素酸化物から窒素への還元（排ガスの「脱窒素」）は、高い酸素含有率に基づいて、これよりも困難である。1つの公知法は、適切な触媒、略してSCR触媒を用いた窒素酸化物の選択接触還元（Selective Catalytic Reduction: SCR）である。この方法は目下、ディーゼルエンジンからの排ガスを脱窒素するために有利であるとみなされている。排ガス中に含有されている窒素酸化物の低減は、SCR法では、外部の供給源から排ガス経路に供給される還元剤を用いて行われる。還元剤として有利には、アンモニアまたはアンモニアを放出する化合物、たとえば尿素またはカルバミン酸アンモニウムが使用される。場合により前駆化合物から現場で形成されるアンモニアは、SCR触媒によって排ガスからの窒素酸化物と反応し、均等化反応(Komproportionierungsreaktion)により窒素と水とを形成する。

【0004】

現在、成立されようとしている法的な基準値を満たすためには、種々の排ガス浄化ユニットを組み合わせることは必要不可欠である。ディーゼルエンジンの排ガスを浄化するた

10

20

30

40

50

めの1つの装置は、少なくとも1の酸化活性触媒と、脱窒素のために還元剤（たとえばアンモニアまたは尿素溶液）用に前方接続された導入装置および外部の還元剤源（たとえば尿素溶液を含有する供給タンクまたはアンモニア貯蔵部）を備えたSCR触媒を有してはならない。エンジンの燃焼を最適化することによって、酸化触媒上で酸素により直接酸化することによって粒子放出を排除することできる程度に、該粒子放出を低く維持することがうまくいかない場合には、さらに粒子フィルターの使用が必要である。

【0005】

相応する排ガス浄化システムはすでに記載されており、そのいくつかは目下、実地で試験中である。

【0006】

たとえば欧州特許第1054722号は、 NO_x および粒子を含有するディーゼル排ガスを処理するためのシステムを記載しており、ここでは酸化触媒が、粒子フィルターの前方に接続されている。粒子フィルターに対して出口側には、還元剤源および還元剤のための供給装置、ならびにSCR触媒が配置されている。ここに記載されている方法では、排ガス中の NO_2 割合、ひいては NO_2/NO_x 比が、酸化触媒によるNOの、少なくとも部分的な酸化によって高まり、その際、 NO/NO_2 比は、有利には「SCR触媒のために最適化された既定のレベルに調整」される。

【0007】

SCR触媒にとって最適な、この NO/NO_2 比は、現在知られている全てのSCR触媒に関して、1である。排ガス中に含有されている NO_x が、NOと NO_2 のみからなっている場合には、この最適な NO_2/NO_x 比は、0.3～0.7、有利には0.4～0.6、および特に有利には0.5である。この比率が欧州特許第1054722号によるシステム中でSCR触媒の前方で達成されるか否かは、排ガス温度、ひいてはエンジンの運転状態、酸化触媒の活性、および酸化触媒の後方に接続されているディーゼル粒子フィルターの構成およびすす負荷に依存する。

【0008】

従来のディーゼルエンジンの未処理の排ガスは、 NO_x 中にごくわずかな割合の NO_2 を含有しているのみである。窒素酸化物の主要な割合は、一酸化窒素NOである。この粗排ガスを酸化触媒に導通する場合、NOは少なくとも部分的に NO_2 へと酸化される。 NO_2 の形成速度がどの程度の高さであるかは、酸化触媒の活性と、排ガス温度とに依存する。出口側に配置されているディーゼル粒子フィルター上に、著量のすすが堆積すると、酸化触媒の後に存在する NO_x 中の NO_2 の割合は、十分な排ガス温度で再び低減する。しかし、すすが NO_2 により酸化される際に、 NO_2 から主としてNOが生じるので、このことによって排ガスの脱窒素は行われない。これは、後方に接続されているSCR触媒上で行われなくてはならず、そのためには、酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターの全体にわたって NO_2/NO_x 比を最適値に調整しなくてはならない。しかし、欧州特許第1054722号は、SCR触媒前の排ガス中で、この NO_2/NO_x 比をどのようにして、酸化触媒およびフィルター全体にわたって達成することができるかについての技術的な教示は示していない。

【0009】

本発明の1つの重要な課題は、排ガス浄化システムにおけるSCR触媒前方の排ガス中で、欧州特許第1054722に記載されている、できる限り最適な NO_2/NO_x 比を調整するための技術的な教示を提供することである。

【0010】

欧州特許第1054722において議論されていないもう1つの、ただし実地で生じる問題は、このシステムにおいて行われる「受動的な」粒子フィルターの再生、つまり酸化触媒上で生じた NO_2 による酸化によって「現場で」行われるすすの燃焼は、通常単独では、すすによる粒子フィルターの劣化およびこのことによって条件付けられる、認容することができない値への排ガスの背圧の上昇を防止するために十分ではないことである。たとえば粒子フィルター上での排ガスの背圧が、臨界的な閾値を超える場合に、付加的な、

10

20

30

40

50

「活性」ディーゼル粒子フィルター再生を実施することを可能にするような適用上の補助手段が必要である。

【0011】

この補助手段には、排気プランジャーのストローク中の、酸化触媒前の排ガス経路への、または燃焼室中のシリンダーへの燃料の付加的な噴射が属する。この装置を用いて時々、排ガスに到達する未燃焼燃料は、酸化触媒上で燃焼して熱を発生し、酸化触媒は「熱触媒」として使用されて、後方接続されているディーゼル粒子フィルターを、酸素含有雰囲気中でのすす着火温度を明らかに上回る温度へと、つまり500～650℃の範囲に存在する温度へと加熱する。こうして達成される温度上昇によって、すす粒子は排ガス中に含有されている酸素により「完全燃焼」される。

10

【0012】

酸化触媒を「熱触媒」として、「活性」なディーゼル粒子フィルターの再生において運転することができるためには、該触媒は、変換特性および老化安定性に関するいくつかの要求を満足しなくてはならない。該触媒は短時間、多量の未燃焼炭化水素を酸化によって変換することができなくてはならず、その際に、酸化反応が「消費し切って(absaeufen)」しまい、停止することがあってはならない。その際、未燃焼炭化水素の変換率はできる限り完全でなくてはならない。というのも、酸化触媒からの未燃焼炭化水素のリークは、遅くとも、はるか後方の出口側に配置されているSCR触媒において、触媒の被毒につながり得るからである。排ガス装置の末端における未燃焼炭化水素のリークはさらに、法定の限界値を維持できないことにつながりうる。燃料が完全に酸化触媒上で燃焼されうるほど、活性な再生のための戦略はより柔軟に構成される。さらに、酸化触媒がすでに低い排ガス温度(180～250℃)で「点火」されることは、重要な要求である。

20

【0013】

つまり、熱触媒としても理想的に適切な酸化触媒は総じて、すでにできる限り低い排ガス温度で極めて高いHC変換率を示し、その際、HC変換率は、「点火温度(Light Off Temperatur)」に達した後からできる限り飛躍的に最大値まで上昇すべきである。さらに、該触媒は、炭化水素の燃焼中に生じる発熱反応によって、その活性が著しく損なわれることがないよう、老化安定性でなくてはならない。これらの性能要求を以下ではまとめて「ヒートアップパフォーマンス」と呼ぶ。

【0014】

30

本発明のもう1つの課題は、欧州特許第1054722号に記載されている基本構造を有し、酸化触媒が「活性」な粒子フィルター再生の際にできる限り良好な「ヒートアップパフォーマンス」を示す排ガス浄化システムを提供することである。

【特許文献1】欧州特許第1054722号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

上記のとおり、本願発明の課題は、排ガス浄化システムにおけるSCR触媒前方の排ガス中で、欧州特許第1054722に記載されている、できる限り最適なNO₂/NO_x比を調整するための技術的な教示を提供すること、ならびに欧州特許第1054722号に記載されている基本構造を有し、酸化触媒が「活性」な粒子フィルター再生の際にできる限り良好な「ヒートアップパフォーマンス」を示す排ガス浄化システムを提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記の両課題は、本願発明により、排ガスの流れ方向に、酸化触媒、触媒活性被覆を有するディーゼル粒子フィルター、外部の還元剤源から還元剤を導入する装置、およびSCR触媒を有し、酸化触媒、およびディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆が、パラジウムおよび白金を含有する、ディーゼル排ガスの浄化装置によって解決される。この装置は、パラジウムの全量対白金の全量の比率が、8:1～1:15であり、その際、酸化触媒

50

中の白金：パラジウムの比率が、6：1を超えず、他方、ディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆中の白金：パラジウムの比率が、10：1を下回らないことを特徴とする。

【0017】

本発明による装置は一方では、SCR触媒の前方で、ディーゼル車両にとって典型的な、顕著な窒素酸化物含有率が、浄化すべき排ガス中に存在する運転状態の大多数において、可能な限り最適な NO_2/NO_x 比が存在することを保証する。他方、酸化触媒が、重要な運転点において、「活性」な、ディーゼル粒子フィルター再生を可能にするために十分に良好な「ヒートアップパフォーマンス」を有することも保証される。

【0018】

本発明は、以下の認識に基づいている：

高い白金含有率を有する酸化触媒が、ディーゼル排ガス中で、NOから NO_2 への酸化において高い変換率を生じることが公知である。さらに、多量のパラジウムを含有する酸化触媒が、ディーゼル排ガス中の多量の未燃焼炭化水素をすでに低い温度で完全に反応させることができることも公知である。高い白金含有率を有する触媒は残念ながら、高い炭化水素含有率が存在する場合に消失する傾向があり、他方、パラジウムは十分なNO酸化活性を有していない。ここに、一方では触媒の要求されるNO変換性能と、他方ではその「ヒートアップパフォーマンス」との間の目標の対立が存在する。この対立は、すでにコストの理由から、両方の貴金属のパラジウムと白金とを単に酸化触媒中に「添加」することによって解決することはできない。

【0019】

ところで発明者らは、排ガス流をディーゼル粒子フィルターに導通する際に、 NO_2 形成に対する実質的な貢献が行われる場合に有利であることを確認した。このことは、従来、補足的な「活性」ディーゼル粒子フィルター再生の数をできる限り少なく維持するためには、酸化触媒上での高い NO_2 形成率によってのみ、「受動的な」粒子フィルターの再生を十分に達成することができるであろうことが仮定されていたために、それだけ一層意外である。しかし発明者らの研究によれば、「活性」な粒子フィルターの再生における高いコストは、貴金属の白金およびパラジウムを適切に、酸化触媒および粒子フィルター上に分散させることによって、回避することができ、かつそれにもかかわらず、酸化触媒の良好な「ヒートアップパフォーマンス」を、SCR触媒前方の排ガス中での最適な NO_2/NO_x 比を同時に調整しながら保証することができることを示唆している。

【0020】

意外にも、本発明による装置における貴金属の全量は、粒子フィルター後に達成可能な NO_2/NO_x 比に著しい影響を与えることはないことが判明した。これに対して NO_2 結合特性に関して、白金：パラジウムの比率、および排ガス浄化ユニットである酸化触媒および粒子フィルターにわたる貴金属の白金およびパラジウムの分布は重要である。

【0021】

この点とは違って、酸化触媒の「ヒートアップパフォーマンス」は、酸化触媒中の白金：パラジウム比が、6：1の値を越えない限り、酸化触媒の貴金属含有率の上昇と共に改善されることが判明した。酸化触媒中の白金：パラジウム比は、有利には0.5：1～3：1、特に有利には1：1～2.5：1である。同時に後方接続されたSCR触媒に関してディーゼル粒子フィルター後に可能な限り最適な NO_2/NO_x 比を達成するために、ディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆中の白金：パラジウム比は10：1を下回らないことが必要である。ディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆中の白金対パラジウムの比率は、有利な実施態様では12：1～14：1である。

【0022】

これらの周辺条件が維持される限り、装置中のパラジウムの全量対白金の全量の比率は、極めて広い範囲で変化することができ、つまりこの比は、8：1～1：15、有利には2：1～1：10、および特に有利には1：1～1：7であり、これにより、実地で目下適用され、試験されているディーゼル車両、および多くの将来的なディーゼル車両のためにコストが最適化された排ガスシステムを提供することができる。

【0023】

一般に、酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターは、2つの別個の部材の形で存在している。これらは、たとえばディーゼル乗用車の排ガス装置中でわずかな設置空間を有するのみである場合、場合によりケーシング中に収納されていてもよい。同様に、2つの異なったケーシング中で、異なった位置において（エンジン付近および／または車両の底部において）位置決めすることも可能である。

【0024】

通常、酸化触媒は、セラミック製または金属製の貫流型ハニカム成形体上の白金およびパラジウムを含有する触媒活性被覆からなる。有利には、1立方センチメートルあたり15～150セルのセル密度を有する、特に有利には1立方センチメートルあたり60～100セルのセル密度を有するセラミック製の貫流型ハニカム成形体を使用する。有利な担体の流路壁厚は、0.05～0.25ミリメートル、特に有利には0.07～0.17ミリメートルである。

10

【0025】

ディーゼル粒子フィルターは、白金およびパラジウムを含有する触媒活性被覆と、フィルター体とからなる。フィルター体として、金属製およびセラミック製のフィルター体、たとえば金属製の織布状およびニット状の成形体が適切である。有利には、セラミック材料または炭化ケイ素からなるウォールフロー型フィルター支持体を使用する。特に有利には、白金およびパラジウムを含有する触媒活性被覆が、セラミック材料または炭化ケイ素からなるこのようなウォールフロー型フィルター支持体の壁に導入されている。

20

【0026】

本発明による装置では、セラミック製または金属製の貫流型ハニカム成形体上の白金およびパラジウムを含有する触媒活性被覆からなる酸化触媒と、白金およびパラジウムを含有する触媒活性被覆とフィルター体とからなるディーゼル粒子フィルターは、貫流型ハニカム成形体対フィルター体の体積比が、1:1.5～1:5であるように適切に選択される。有利には貫流型ハニカム成形体対フィルター体の体積比は、1:2～1:4である。

【0027】

本発明による装置の酸化触媒中にも、ディーゼル粒子フィルター中にも、触媒活性被覆中の白金およびパラジウムが含有されている。貴金属の白金およびパラジウムは、有利には1もしくは複数の酸化物担体材料上に存在している。これらは別々に、場合により異なった担体材料上に施与されているか、または一緒に1もしくは複数の担体材料上に存在していてもよい。その際、担体材料は、酸化アルミニウム、酸化ランタン安定化された酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化セリウム、セリウムとジルコニウムとの混合酸化物、希土類金属のセスキ酸化物、ゼオライト、およびこれらの混合物からなる群から選択されている。有利には酸化アルミニウム、酸化ランタンで安定化された酸化アルミニウム、アルミノケイ酸塩、二酸化チタンおよびゼオライトを担体材料として使用する。

30

【0028】

酸化触媒の有利な実施態様では、白金および／またはパラジウムが、担体材料としての酸化アルミニウムおよび／またはアルミノケイ酸塩上に施与されて存在している。ディーゼル粒子フィルターの有利な実施態様では、白金および／またはパラジウムは、ランタン安定化された酸化アルミニウム上に施与されて存在している。酸化触媒の触媒活性被覆はさらに、有利にはゼオライトを含有している。ゼオライトが、ディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆中に存在しているべきであるか否かは、実質的に本発明による装置の適用分野に依存する。装置を乗用車におけるディーゼル排ガス浄化のために使用すべき場合には、触媒活性被覆中にゼオライトを含有するディーゼル粒子フィルターが有利である。しかし、輸送用車両の適用では、ディーゼル粒子フィルターの触媒活性被覆における有効なゼオライト割合は、しばしば、背圧特性に関して不所望の欠点につながるため、この場合にはゼオライト不含のディーゼル粒子フィルターがしばしば適切である。

40

【0029】

50

前記の有利な担体材料上への貴金属の施与は、通常の、当業者に公知の注入法、「初期湿潤(incipient wetness)」と呼ばれる作業法である沈殿法、およびその他の、文献から公知の技術により行う。従来技術に記載されているどの方法がそのつど有利であるかは、特にその方法により達成可能な貴金属粒径および目的とする適用に依存する。

【0030】

たとえば白金が富化された、5～10ナノメートルの平均粒径を有する貴金属粒子を用いると、NO酸化において特に高い収率を達成することができることが観察された。担体材料上でこのような大きさの白金富化された貴金属粒子を発生させるために、たとえば担体材料上で緩和に吸収するのみの貴金属前駆化合物を使用した、従来の沈殿注入法を選択することができる。このようにして製造した被覆懸濁液をウォールフロー型フィルター支持体の壁へ導入する場合、著しく高いNO酸化性能を有する触媒活性ディーゼル粒子フィルターが、新鮮に製造された状態で生じる。このような部材は、本発明による排ガス浄化装置中で、白金：パラジウム比が、6：1を超えない酸化触媒と組み合わせて、特にフィルターの運転温度が極めて低い(NEDC中の平均温度が<250℃)適用におけるディーゼル排ガスの浄化のために適切である。

10

【0031】

高温の適用のため、または著量の粒子を含有するディーゼル排ガスの浄化のために、頻繁に「活性」なディーゼル粒子フィルターを再生する必要がある場合、これに対して、排ガス浄化装置、ひいては排ガス浄化ユニットが、高い熱老化安定性を有していることは極めて重要である。このような適用のために有利な貴金属含有成分は、たとえば大部分酸化物の担体材料の細孔を、貴金属前駆化合物の適切な水溶液で充填し、ただし、その流動性が維持されるように濡らすことによって製造することができる。次いで、細孔中の貴金属を、その後の迅速なか焼工程において熱により固定する。このようなプロセスから生じる貴金属含有粉末成分を、被覆懸濁液へと加工し、かつ貫流型ハニカム成形体および／またはフィルター体上に施与もしくは導入することができる。

20

【0032】

触媒活性被覆の、貫流型ハニカム成形体およびフィルター体上への施与またはウォールフロー型フィルター支持体への壁への導入は、通常の浸漬被覆法もしくはポンプ式および吸引式の被覆法によって行い、その後、これらの排ガス浄化ユニットのために従来技術から周知の熱による後処理(か焼および場合によりフォーミングガスまたは水素を用いた還元)を行う。

30

【0033】

本発明による装置では、従来公知の全てのSCR触媒を使用することができる。特に酸化バナジウムベースのSCR触媒、および鉄および／または銅により交換されたゼオライト化合物、たとえば従来技術から公知であり、市販されているものが好適である。さらに、たとえば酸化セリウムまたはセリウムと遷移金属との混合酸化物および／または酸化タングステンを含有する、遷移金属酸化物ベースのSCR触媒技術が適切である。

【0034】

該装置は、ディーゼル排ガスを浄化するために適切であり、かつ有利には自動車中で使用される。浄化すべきディーゼル排ガスを本発明による装置中に導入する際に、この課題のために典型的な条件下で、ディーゼル排ガス中に含有されている全ての放出が防止される。

40

【0035】

以下に本発明によるいくつかの実施例および図面を詳細に記載する。

【実施例】

【0036】

模範排ガス中での試験：

模範排ガス中での試験のために、種々の酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターを製造した。貴金属量および貴金属の比率は、酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターを含有する全ての装置に関して、同一の貴金属コストが生じるように選択した。

50

【0037】

本発明による酸化触媒および比較触媒を製造するために、均質なケイ素とアルミニウムとの混合酸化物（混合酸化物の全質量に対して SiO_2 5質量%、BET表面積： $150\text{ m}^2/\text{g}$ ）を、テトラアミン白金酢酸塩とテトラアミンパラジウム硝酸塩の水溶液で、細孔が充填されるように被覆し、その際、粉末の流動性は維持された。その際、溶液の貴金属含有率および貴金属比は、製造すべき触媒中で達成すべき目的量および比率に相応して（以下の表を参照のこと）選択した。貴金属を固定するために、湿った粉末を 300°C で4時間か焼した。こうして得られた触媒活性粉末を、水中に懸濁させ、粉碎し、かつ慣用の浸漬被覆法で、直径118ミリメートル、長さ61ミリメートルを有する円筒形の貫流型ハニカム成形体上に施与した。貫流型ハニカム成形体は、1立方センチメートルあたり62セルと、0.17ミリメートルのセル壁厚を有していた。得られる触媒は、 300°C で4時間、か焼し、かつ引き続き、 500°C で2時間、フォーミングガスにより処理した。このようにして製造した酸化触媒は、以下の表にまとめられている：

【表1】

触媒番号	全貴金属含有量 [g/L]	貴金属の比率 Pt : Pd
VDOC_A	2.108	20 : 1
VDOC_B	0.773	20 : 1
DOC_1	2.277	6 : 1
DOC_2	2.229	6 : 1
DOC_3	0.834	6 : 1
DOC_4	2.103	2 : 1
DOC_5	2.848	1 : 1

注釈：

- グラムで記載されている全貴金属含有量は、触媒の体積に対するものである。
- 「DOC」の記号を有する触媒番号は、本発明による触媒である。「VDOC」の記号を有する触媒番号は、比較触媒である。

【0038】

該システムのために必要とされる触媒被覆されたディーゼル粒子フィルターを製造するために、酸化ランタン安定化された酸化アルミニウム（混合酸化物の全質量に対して、 La_2O_3 4質量%、BET表面積： $180\text{ m}^2/\text{g}$ ）を、テトラアミン白金酢酸塩およびテトラアミンパラジウム硝酸塩の水溶液で、その細孔が充填されるように被覆し、その際、粉末の流動性は維持された。その際、溶液の貴金属含有量および貴金属比は、製造すべき被覆粒子フィルター中で達成すべき目標量および比率（以下の表を参照のこと）に相応して選択した。貴金属を固定するために、湿った粉末を 300°C で4時間、か焼した。こうして得られた触媒活性粉末を水中に懸濁させ、粉碎し、かつ慣用の浸漬被覆法で、直径144ミリメートル、長さ152.4ミリメートルを有する円筒形のセラミック製ウォールフロー型フィルター支持体（DURATRAP CO 200/12）の壁中に導入した。その際、施与すべき被覆量は、支持体体積に対して、1リットルあたり15グラムに選択した。ウォールフロー型フィルター支持体は、1立方センチメートルあたり、交互に閉鎖されている31のセルを有しており、かつ0.3ミリメートルのセル壁厚を有していた。得られる触媒活性ディーゼル粒子フィルターを、 300°C で4時間か焼し、かつ引き続き 500°C で2時間、フォーミングガスで処理した。以下の表から、どのディーゼル粒子フィルターがこのように製造されたかを読み取ることができる：

【表 2】

触媒番号	全貴金属含有量 [g/L]	貴金属の比率 Pt : Pd
VDPF_A	0.176	4 : 1
DPF_1	0.706	12 : 1
DPF_2	0.177	12 : 1
DPF_3	0.353	12 : 1
DPF_4	0.265	14 : 1

10

注釈：

- グラムで記載されている全貴金属含有量は、触媒の体積に対するものである。
- 「D P C」の記号を有する触媒番号は、本発明によるディーゼル粒子フィルターである。「V D P C」の記号を有する触媒番号は、比較部材である。

【0039】

こうして得られた酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターを、特性決定の前に人工的な老化工程に供した。このために、部材を炉中、750℃で、16時間、窒素中の水蒸気10体積%および酸素10体積%からなる雰囲気暴露した。

20

【0040】

模範排ガス中でのその後の試験のために、こうして処理した酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターから、直径25.4ミリメートルを有するコアをくり抜いて取り出した。こうして得られた試験体を、以下の表に記載されているシステムの組成で試験した：

【表 3】

システム 番号	酸化触媒 (入口側)	ディーゼル 粒子フィルター (出口側)	全貴金属 含有量 [g/L]	全貴金属 比率 Pt : Pd	体積比 DOC : DPF
VSYS_1	VDOC_A	VDPF_A	0.729	12.5 : 1	1 : 2.5
VSYS_2	DOC_1	VDPF_A	0.777	5.6 : 1	1 : 2.5
VSYS_3	VDOC_B	DPF_1	0.725	13.7 : 1	1 : 2.5
SYS_1	DOC_2	DPF_2	0.764	6.6 : 1	1 : 2.5
SYS_2	DOC_3	DPF_1	0.743	9.2 : 1	1 : 2.5
SYS_3	DOC_4	DPF_3	0.853	2.9 : 1	1 : 2.5
SYS_4	DOC_5	DPF_4	1.003	1.4 : 1	1 : 2.5

30

40

注釈：

- グラムで記載されている全貴金属含有量は、排ガス浄化ユニットの全体積に対するものである。
- 「S Y S」の記号を有するシステム番号は、本発明によるシステム構成である。「V S Y S」の記号を有するシステム番号は、比較システムである。

【0041】

酸化触媒およびディーゼル粒子フィルターを、実験室用模範ガス装置の反応器に設置し、その際、酸化触媒を流れの入口側に、ディーゼル粒子フィルターを出口側に配置した。まず、ディーゼル粒子フィルター後方で達成可能な平均NO₂/NO_x比を測定した。この

50

ために、以下の試験条件を調整した：

【表 4】

模範ガス組成	
CO [Vppm]:	350
HC (プロペン:プロパン= 2 : 1); [Vppm C ₁]:	270
NO [Vppm]:	270
H ₂ [Vppm]:	120
CO ₂ [体積%]:	10.7
H ₂ O [体積%]:	10
O ₂ [体積%]:	6

10

【 0 0 4 2 】

【表 5】

一般的な反応条件	
全システムにわたる空間速度GHSV[h ⁻¹]	38,700
試験した温度範囲[°C]:	100 ~ 450°C
評価された温度範囲[°C]:	200 ~ 400°C
加熱速度[°/min]:	14
測定開始前のコンディショニング:	測定ガス中35°C/分での 500°Cまでの加熱および 100°Cへの冷却
排ガス分析	
ディーゼル粒子フィルター後のNO _x 、NOのオンライン測定:	CLD / Ecophysys
ディーゼル粒子フィルター後のHCのオンライン測定:	Thermo-FID / Emerson Analytical

20

30

【 0 0 4 3 】

酸化触媒へ導入される前（供給値）と、ディーゼル粒子フィルターから出た後（測定値）のガス中の窒素酸化物含有量およびNO含有量もしくはNO₂含有量の測定から、まず、全システム（酸化触媒およびディーゼル粒子フィルター）にわたるNO変換率を、温度の関数として測定した。図1は、典型的な結果を例示的に示している。200~400°Cの温度でのディーゼル粒子フィルター後に調整される平均NO₂/NO_x比を決定するために、200°C~400°CのNO変換率曲線の積分によって、ガス中の平均的なNO₂割合を決定し、かつこれと、同じ温度範囲での曲線の上の面積とからの合計に対して（100%まで）関係づけた。図2は、こうして得られた、平均して200~400°Cの温度範囲において試験されたシステムにわたって達成されたNO₂/NO_x比を示している。

40

【 0 0 4 4 】

ディーゼル粒子フィルターに対して出口側に、外部の還元剤源からの還元剤のための導入装置および窒素酸化物を除去するためのSCR触媒触媒が配置されている請求項1に記載の装置では、後方に接続されたSCR触媒の一貫して十分な脱窒素効果を保証するために、0.3~0.7のNO₂/NO_x比が達成されなくてはならない。0.5のNO₂/NO_x比が最適である。図2は、比較システムにおける0.3の最小比は、VSY S_3のシステムによって達成されるに過ぎないことを示している。これに対して、試験した本発明によるシステムは全て、最小のNO₂/NO_x比を達成した。最も良好な結果は、SY S

50

— 2 のシステムによって達成されている。この場合、全 P d : P t 比は、1 : 9. 2 である。酸化触媒における P t : P d 比は、6 : 1 である。ディーゼル粒子フィルターの被覆の触媒活性被覆の P t : P d 比は、1 2 : 1 である。

【0045】

さらに、これらのシステムによっていわゆる「ヒートアップ試験」を実施した。このような「ヒートアップ試験」では、酸化触媒とディーゼル粒子フィルターとからなるシステムが、排ガス中で突発的に現れる、長鎖の炭化水素化合物の極めて高い濃度をどの程度良好に変換することができるかが試験される。このために、他の点では定常運転状態における定義された時点で、n-ドデカンを経路の酸化触媒の前に供給し、かつ、ディーゼル粒子フィルター後方でリークする炭化水素の量を把握する。〔供給濃度－最終リーク値〕と供給濃度とからの商から、さらに、長鎖の炭化水素に関する定常変換率が得られ、ここから、この困難な条件下で H C 酸化反応がどの程度の強度で進行するかを導き出すことができる。反応が停止した時に（酸化触媒の「消失」）、この変換率の最終値は、1 0 % を下回る。

【0046】

以下の表は、「ヒートアップ試験」において調整される試験条件をまとめている：

【表 6】

模範ガス組成	
CO [Vppm]:	350
HC (n-ドデカン); [Vppm C ₁]:	8000
NO [Vppm]:	500
H ₂ [Vppm]:	120
CO ₂ [体積%]:	10.7
H ₂ O [体積%]:	10
O ₂ [体積%]:	6
一般的な反応条件	
全システムにわたる空間速度 GHSV [h ⁻¹]	38,700
温度 [°C]:	250°C
測定開始前のコンディショニング:	窒素中 600°C / 30 分での前処理
排ガス分析	
ディーゼル粒子フィルター後の NO _x 、NO のオンライン測定:	CLD / Ecophysys
ディーゼル粒子フィルター後の HC のオンライン測定:	Thermo-FID /
	Emerson Analytical

【0047】

図 3 は、このような測定の典型的な結果の例を示している。

【0048】

図 4 は、試験したシステムから得られる結果を示しており、この場合、H C リークの最終値が、[V p p m] で記載されている。ディーゼル粒子フィルター後方で最も良好な平均 NO₂ / NO_x 比を有する（図 2 を参照のこと）比較システム V S Y S __ 3 もまた、2 3 5 0 V p p m の最も高い H C リークを示し、ひいては最も劣った「ヒートアップパフォーマンス」を示すことが明らかである。残念ながら、同じことが本発明による S Y S __ 2 に関しても該当する傾向がある。しかし、貴金属の比率（→ S Y S __ 1）を維持しつつ、前方に接続されている酸化触媒上への粒子フィルターによる貴金属の、コストの面から等価

の分布は、このような本発明によるシステムにおいて、HCリークを1000Vppmよりはるかに低い値（ここでは190Vppm）へと低下させることができ、その際、このことによってその後NO₂/NO_x比は、0.3の臨界値を下回ることがない。本発明によるシステムであるSYS__3およびSYS__4を用いても、優れた「ヒートアップパフォーマンス」が、良好なNO₂/NO_x比を維持しつつ達成される。

【0049】

図5は、得られた全ての模範ガスの結果をまとめている。「ヒートアップ試験」において全システムにわたって達成されたHC変換率[%]、および200～400℃の温度範囲に相応する記載に関する平均NO₂/NO_x比が、NO_x中のNO₂割合のパーセンテージで記載されている。詳細に観察してみると、「ヒートアップパフォーマンス」と、十分なNO変換との間の目標の対立は、規定された試験の周辺条件下で、本発明によるシステムであるSYS__3およびSYS__4を用いて最も良好に解決することができることが明らかである。

10

【0050】

要約すると、請求項1に記載のシステムを用いて、冒頭に記載した全ての課題を満足のように解決することができることが確認できる。酸化触媒、ディーゼル粒子フィルターおよび全システムにおける記載の白金：パラジウム比を維持する場合には、全ての関連する運転点において、ディーゼル粒子フィルターの後ろおよびSCR触媒の前で、少なくとも0.3の平均NO₂/NO_x比が保証され、かつ同時に、流れの入口側に配置されている酸化触媒の十分に良好な「ヒートアップパフォーマンス」が、「活性」な粒子フィルター再生の間に保証される。

20

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】200～400℃の温度範囲に関する平均的なNO₂/NO_x比を測定する際の典型的な測定結果としての、触媒前方での温度の関数としての模範ガス中のNO変換率を示す。平均NO₂/NO_x比は、ここから200～400℃の範囲で曲線の下面積（積分）を算出し、その面積と、曲線の上の相応する整数値の合計（100%まで）を割り算することによって得られる。

【図2】本発明によるシステムであるSYS__1、SYS__2、SYS__3およびSYS__4と、比較システムであるVSYS__1、VSYS__2およびVSYS__3におけるディーゼル粒子フィルター後方の模範排ガスにおける200～400℃の平均NO₂/NO_x比を示す。

30

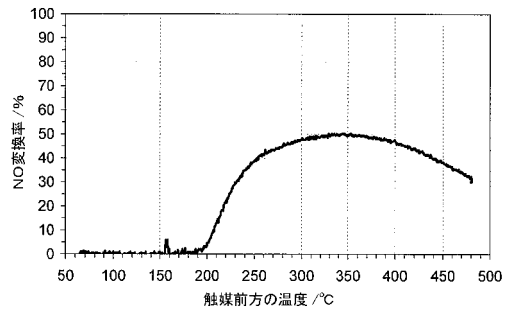
【図3】模範排ガス中での「ヒートアップ試験」における測定時間の関数としてのディーゼル粒子フィルター後方のHC濃度の推移を示す。n-ドデカンの供給を、t=900sで開始する。反応器中の温度＝一定＝250℃。t=1800sで試験終了。「ヒートアップパフォーマンス」の評価のために、変動後のHCリークの高さが記載される（示されている例では、t=1500～1750sの間）。

【図4】本発明によるシステムであるSYS__1、SYS__2、SYS__3およびSYS__4と、比較システムであるVSYS__1、VSYS__2およびVSYS__3におけるディーゼル粒子フィルター後方の「ヒートアップ試験」におけるHCリーク[Vppm]。

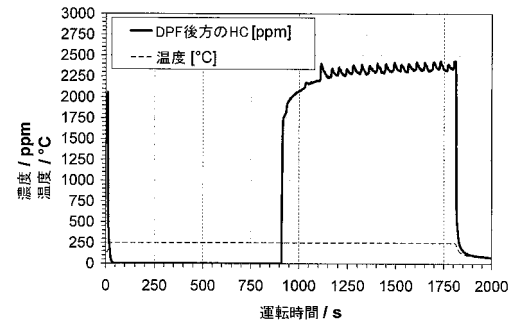
40

【図5】本発明によるシステムであるSYS__1、SYS__2、SYS__3およびSYS__4と、比較システムであるVSYS__1、VSYS__2およびVSYS__3における模範ガスの試験結果のまとめを示す。「ヒートアップ試験」において全システムにわたって達成されたHC変換率[%]および200～400℃の温度範囲に関する平均NO₂/NO_x比[NO_x中のNO₂%]。

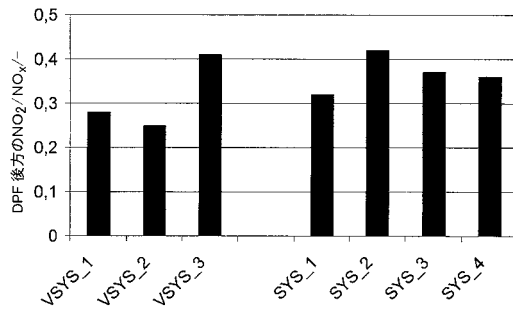
【図 1】



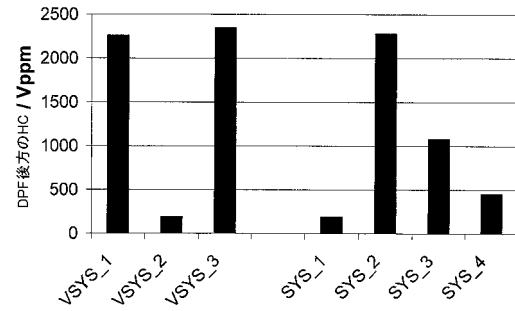
【図 3】



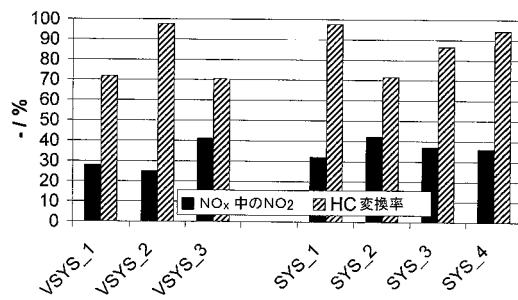
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

F 0 1 N 3/02 3 2 1 A

F 0 1 N 3/02 3 2 1 B

F 0 1 N 3/10 A

F 0 1 N 3/08 B

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ヴォルフガング シュナイダー

ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ アイヒェンヴェーク 1

(72)発明者 ロター ムスマン

ドイツ連邦共和国 オフェンバッハ ローベルト＝コッホ＝シュトラッセ 1 0

(72)発明者 ゲラルト イェスケ

ドイツ連邦共和国 ノイベルク ゲーテシュトラッセ 4 1

(72)発明者 ミヒャエル シファー

ドイツ連邦共和国 ランゲンゼルボールト ライプツィガー シュトラッセ 2 1アー

(72)発明者 マルクス プファイファー

ドイツ連邦共和国 ゴーリンゲン ヴィットクラウ シュトラッセ 1 5 4アー

審査官 磯部 香

(56)参考文献 特表2002-539348 (JP, A)

特開2005-256633 (JP, A)

特開2006-281127 (JP, A)

特開平09-053442 (JP, A)

特開2008-057337 (JP, A)

特開2002-129937 (JP, A)

特開2008-155204 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 9 4

B 0 1 J 2 3 / 4 4

F 0 1 N 3 / 0 2

F 0 1 N 3 / 0 8

F 0 1 N 3 / 1 0