

(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2007-285295

(P2007-285295A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/02 (2006.01)	FO1N 3/02 301E	3G090
FO1N 3/28 (2006.01)	FO1N 3/28 301E	3G091
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36 B	4D019
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 104A	4D048
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1D 53/36 102B	4D058

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-35417 (P2007-35417)
 (22) 出願日 平成19年2月15日 (2007. 2. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-84228 (P2006-84228)
 (32) 優先日 平成18年3月24日 (2006. 3. 24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 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 100088616
 弁理士 渡邊 一平
 (72) 発明者 官入 由紀夫
 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 高橋 章
 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
 Fターム(参考) 3G090 AA01 EA02
 3G091 AB04 BA01 BA14 CA17 GA06
 GB06W GB07W GB10W HA09 HA12
 HA16

最終頁に続く

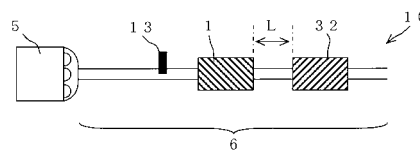
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化システム

(57) 【要約】

【課題】 ディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含まれるNO_xの浄化効率に優れ、圧力損失が小さく、限られた空間であっても搭載可能な排気ガス浄化システムを提供する。

【解決手段】 二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を持った多孔質の隔壁、及びセルを目封止するようにいずれかの端面又はセルの内部に配置された目封止部を有するハニカムフィルタ1と、ハニカムフィルタ1と略同一形状のハニカム触媒担体、並びに隔壁の表面及び/又は細孔の表面に担持されたNO_x選択還元用SCR触媒又はNO_x吸蔵触媒を有するNO_x浄化用触媒体12と、を備え、ディーゼルエンジン5から排出される排気ガスが流通する排気ガス流路6に、ハニカムフィルタ1及びNO_x浄化用触媒体12が、この順で配設された排気ガス浄化システム10である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を持った多孔質の隔壁、及び前記セルを目封止するようにいずれかの前記端面又は前記セルの内部に配置された目封止部を有するハニカムフィルタと、

前記ハニカムフィルタと略同一形状のハニカム触媒担体、並びに前記隔壁の表面及び/又は前記細孔の表面に担持された NO_x 浄化用触媒を有する NO_x 浄化用触媒体と、を備え、

ディーゼルエンジンから排出される排気ガスが流通する排気ガス流路に、前記ハニカムフィルタ及び前記 NO_x 浄化用触媒体が、この順で配設された排気ガス浄化システム。

10

【請求項 2】

前記 NO_x 浄化用触媒が、

バナジウム、チタニア、酸化タンゲステン、銀、及びアルミナからなる群より選択される少なくとも一種を含有する NO_x 選択還元用SCR触媒、又は

アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有する NO_x 吸蔵触媒である請求項 1 に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 3】

前記ハニカムフィルタの下流側に位置する前記端面と、前記 NO_x 浄化用触媒体の上流側に位置する前記端面の間の前記排気ガス流路の長さが、1 m 以下である請求項 1 又は 2 に記載の排気ガス浄化システム。

20

【請求項 4】

前記ハニカムフィルタの少なくとも一部に、

白金及び/又はパラジウムと、セリアと、を含有する酸化触媒が担持された請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 5】

前記 NO_x 浄化用触媒体の少なくとも一部に、

白金及び/又はパラジウムと、セリアと、を含有する酸化触媒が担持された請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 6】

前記ハニカムフィルタと前記 NO_x 浄化用触媒体の間に、

白金及び/又はパラジウムと、セリアと、を含有する酸化触媒が担持された酸化触媒体が更に配設された請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

30

【請求項 7】

前記ハニカム触媒担体の、セルの密度が $12.4 \sim 93.0$ 個/cm²、及び前記隔壁の厚さが $0.1 \sim 0.508$ mm であるととともに、

前記 NO_x 浄化用触媒が担持された状態における前記 NO_x 浄化用触媒体の、前記隔壁の平均細孔径が $20 \sim 65$ μm 、気孔率が $40 \sim 70$ %、及び細孔径分布の常用対数標準偏差が $0.1 \sim 0.6$ である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 8】

前記 NO_x 浄化用触媒が、前記 NO_x 選択還元用SCR触媒である場合に、

前記 NO_x 浄化用触媒体よりも上流の前記排気ガス流路内に、尿素水溶液又はアンモニア水溶液を噴射して供給可能な第一の供給部を更に備えた請求項 2 ~ 7 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

40

【請求項 9】

前記 NO_x 浄化用触媒が、前記 NO_x 選択還元用SCR触媒である場合に、

前記ハニカムフィルタよりも上流の前記排気ガス流路内に、尿素水溶液又はアンモニア水溶液を噴射して供給可能な第二の供給部を更に備えた請求項 2 ~ 8 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 10】

50

前記ハニカムフィルタ及び/又は前記ハニカム触媒担体が、炭化珪素、コーゼライト、アルミナタタネート、サイアロン、ムライト、窒化珪素、リン酸ジルコニウム、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びシリカからなる群より選択される少なくとも一種のセラミックスからなるものである請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項 1 1】

前記ハニカムフィルタが、前記酸化触媒が担持されたものである場合に、

前記酸化触媒が担持された状態における前記ハニカムフィルタの前記隔壁の平均細孔径が、

前記 NO_x 浄化用触媒が担持された状態における前記 NO_x 浄化用触媒体の前記隔壁の平均細孔径の、10%以上70%未満である請求項 4 ~ 10 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。 10

【請求項 1 2】

前記ハニカム触媒担体には、前記隔壁が配置されることによって、二つの前記端面間を連通するとともに前記目封止部が配置されない複数の貫通セルが更に形成されており、

前記目封止部が配置された目封止セルと前記貫通セルの合計に対する、前記貫通セルの個数割合が、10%以上である請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、自動車用ディーゼルエンジンから排出される排ガスに含まれる窒素酸化物 (NO_x)、及び微粒子 (PM) 等の被浄化成分の浄化に好適に用いられる排気ガス浄化システムに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、自動車等のディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含まれる NO_x を浄化するために、ハニカム構造の触媒体 (ハニカム触媒体) が用いられている。このハニカム触媒体は、図 8 に示すように、セル 3 を形成する隔壁 4 の表面に触媒層 1 5 が担持された構造を有するものである。また、図 9 に示すように、このハニカム触媒体 6 0 (ハニカム構造体 1 1) を用いて排ガスを浄化するに際しては、一の端面 2 a 側からハニカム触媒体 6 0 のセル 3 に排ガスを流入させ、隔壁 4 表面の触媒層 (図示せず) に排ガスを接触させ、次いで、他の端面 2 b の側から外部へと流出させることにより行われる (例えば、特許文献 1 参照)。 30

【0003】

このようなハニカム触媒体を用いて排ガスを浄化する場合には、排ガスから隔壁表面の触媒層に向けての、排ガスに含まれる被浄化成分の伝達を可能な限り促進させ、浄化効率を向上させる必要がある。排ガスの浄化効率を向上させるためには、セルの水力直径を小さくすること、及び隔壁の表面積を大きくすること等が必要である。具体的には、単位面積当りのセル数 (セル密度) を増加させる方法等が採用される。 40

【0004】

ここで、排ガスから隔壁表面の触媒層に向けての被浄化成分の伝達率は、セルの水力直径の二乗に反比例して増加することが知られている。このため、セル密度を増加させるほど、被浄化成分の伝達率は向上する。しかしながら、圧力損失も、セルの水力直径の二乗に反比例して増加する傾向にある。従って、被浄化成分の伝達率の向上に伴って、圧力損失が増加してしまうという問題がある。

【0005】

なお、隔壁表面の触媒層の厚みは、通常、約数十 μm 程度である。ここで、触媒層内において被浄化成分が拡散する速度が不十分である場合には、ハニカム触媒体の浄化効率が低下する傾向にある。この傾向は、特に低温条件下で顕著である。このため、排ガスの浄 50

化効率を高めるためには、触媒層の表面積を増加させることだけでなく、触媒層の厚みを低減させて、触媒層内における被浄化成分の拡散速度を向上させる必要がある。従って、セル密度を増加させると触媒層の表面積が増加するという利点がある一方で、やはり圧力損失が増加してしまうという問題がある。

【0006】

排ガスの浄化効率を高めつつ、圧力損失を低減させるためには、八ニカム触媒体の流入径を大きくするとともに、流通させる排ガスの流速を下げる必要がある。しかし、八ニカム触媒体を大型化等した場合には、例えば車載用の八ニカム触媒体等については搭載スペースが限定されるため、搭載が困難になる場合もある。

【特許文献1】特開2003-33664号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その課題とするところは、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含まれる NO_x の浄化効率に優れ、圧力損失が小さく、限られた空間であっても搭載可能な排気ガス浄化システムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、八ニカムフィルタと、この八ニカムフィルタと略同一の形状を有する、その所定箇所に NO_x 浄化用触媒を担持した NO_x 浄化用触媒体とを、排気ガス流路にこの順序で配設することによって、上記課題を達成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0009】

即ち、本発明によれば、以下に示す排気ガス浄化システムが提供される。

【0010】

[1]二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を持った多孔質の隔壁、及び前記セルを目封止するようにいずれかの前記端面又は前記セルの内部に配置された目封止部を有する八ニカムフィルタと、前記八ニカムフィルタと略同一形状の八ニカム触媒担体、並びに前記隔壁の表面及び/又は前記細孔の表面に担持された NO_x 浄化用触媒を有する NO_x 浄化用触媒体と、を備え、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスが流通する排気ガス流路に、前記八ニカムフィルタ及び前記 NO_x 浄化用触媒体が、この順で配設された排気ガス浄化システム。

30

【0011】

[2]前記 NO_x 浄化用触媒が、バナジウム、チタニア、酸化タングステン、銀、及びアルミナからなる群より選択される少なくとも一種を含有する NO_x 選択還元用SCR触媒、又はアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有する NO_x 吸蔵触媒である前記[1]に記載の排気ガス浄化システム。

【0012】

[3]前記八ニカムフィルタの下流側に位置する前記端面と、前記 NO_x 浄化用触媒体の上流側に位置する前記端面の間の前記排気ガス流路の長さが、1m以下である前記[1]又は[2]に記載の排気ガス浄化システム。

40

【0013】

[4]前記八ニカムフィルタの少なくとも一部に、白金及び/又はパラジウムと、セリアと、を含有する酸化触媒が担持された前記[1]～[3]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

【0014】

[5]前記 NO_x 浄化用触媒体の少なくとも一部に、白金及び/又はパラジウムと、セリアと、を含有する酸化触媒が担持された前記[1]～[4]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

50

【0015】

[6] 前記ハニカムフィルタと前記 NO_x 浄化用触媒体の間に、白金及び/又はパラジウムと、セリアと、を含有する酸化触媒が担持された酸化触媒体が更に配設された前記[1]~[5]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

【0016】

[7] 前記ハニカム触媒担体の、セルの密度が $12.4 \sim 93.0$ 個/ cm^2 、及び前記隔壁の厚さが $0.1 \sim 0.508$ mmであるとともに、前記 NO_x 浄化用触媒が担持された状態における前記 NO_x 浄化用触媒体の、前記隔壁の平均細孔径が $20 \sim 65 \mu\text{m}$ 、気孔率が $40 \sim 70\%$ 、及び細孔径分布の常用対数標準偏差が $0.1 \sim 0.6$ である前記[1]~[6]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

10

【0017】

[8] 前記 NO_x 浄化用触媒が、前記 NO_x 選択還元用SCR触媒である場合に、前記 NO_x 浄化用触媒体よりも上流の前記排気ガス流路内に、尿素水溶液又はアンモニア水溶液を噴射して供給可能な第一の供給部を更に備えた前記[2]~[7]のいずれか一項に記載の排気ガス浄化システム。

【0018】

[9] 前記 NO_x 浄化用触媒が、前記 NO_x 選択還元用SCR触媒である場合に、前記ハニカムフィルタよりも上流の前記排気ガス流路内に、尿素水溶液又はアンモニア水溶液を噴射して供給可能な第二の供給部を更に備えた前記[2]~[8]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

20

【0019】

[10] 前記ハニカムフィルタ及び/又は前記ハニカム触媒担体が、炭化珪素、コーゼライト、アルミナタイトネート、サイアロン、ムライト、窒化珪素、リン酸ジルコニウム、ジルコニア、チタニア、アルミナ、及びシリカからなる群より選択される少なくとも一種のセラミックスからなるものである前記[1]~[9]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

【0020】

[11] 前記ハニカムフィルタが、前記酸化触媒が担持されたものである場合に、前記酸化触媒が担持された状態における前記ハニカムフィルタの前記隔壁の平均細孔径が、前記 NO_x 浄化用触媒が担持された状態における前記 NO_x 浄化用触媒体の前記隔壁の平均細孔径の、 10% 以上 70% 未満である前記[4]~[10]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

30

【0021】

[12] 前記ハニカム触媒担体には、前記隔壁が配置されることによって、二つの前記端面間を連通するとともに前記目封止部が配置されない複数の貫通セルが更に形成されており、前記目封止部が配置された目封止セルと前記貫通セルの合計に対する、前記貫通セルの個数割合が、 10% 以上である前記[1]~[11]のいずれかに記載の排気ガス浄化システム。

【発明の効果】

【0022】

本発明の排気ガス浄化システムは、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含まれる NO_x の浄化効率に優れ、圧力損失が小さく、限られた空間であっても搭載可能であるという効果を奏するものである。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の実施の最良の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、以下の実施の形態に対し適宜変更、改良等が加えられたものも本発明の範囲に入ることが理解されるべきである。

【0024】

50

図1は、本発明の排気ガス浄化システムの一実施形態を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態の排気ガス浄化システム10は、八ニカムフィルタ1、及びNO_x浄化用触媒体32を備えている。

【0025】

図1に示す八ニカムフィルタ1としては、例えば従来公知のディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)を使用することができる。DPFは、一般的に、二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁と、これらのセルを目封止するよういづれかの端面又はセルの内部に配置された目封止部と、を備えたものである。

【0026】

本実施形態の排気ガス浄化システムを構成する八ニカムフィルタは、そのサイズ、隔壁の気孔率や細孔径、目封止部の配置パターン等については特に限定されず、一般的なDPFとして用いることのできる八ニカムフィルタであればよい。従って、八ニカムフィルタのセル密度は、通常、7.8~62個/cm²(50~400cps)、好ましくは15.5~47個/cm²(100~300cps)である。なお、「cps」は「cells per square inch」の略であり、1平方インチ当りのセル数を表す単位である。10cpsは、約1.55個/cm²である。

【0027】

また、八ニカムフィルタの隔壁の厚さは、通常、0.254~0.508mm(10~20mil)、好ましくは0.305~0.432mm(12~17mil)である。なお、1milは、1000分の1インチであり、約0.025mmである。

【0028】

八ニカムフィルタの隔壁の平均細孔径は、通常、10~80μm、好ましくは25~68μmである。なお、本明細書にいう「平均細孔径」は、水銀ポロシメータによって測定される物性値である。

【0029】

また、八ニカムフィルタの隔壁の気孔率は、通常、30~70%、好ましくは45~65%である。なお、なお、本明細書にいう「気孔率」は、画像解析によって測定される物性値である。具体的には、隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「t」とした場合に、縦×横=t×tの視野について少なくとも5視野観察する。観察したそれぞれの視野内で、空隙面積比率を求め、これを3/2乗して得た値の、全ての視野について平均した値を「気孔率」とした。

【0030】

図1に示すNO_x浄化用触媒体32は、前述の八ニカムフィルタ1と略同一形状の八ニカム触媒担体と、この八ニカム触媒担体の隔壁の表面及び/又は細孔の表面に担持されたNO_x浄化用触媒と、を備えたものである。ここで、本明細書にいう「八ニカムフィルタと略同一形状」とは、二つの端面間を連通する複数のセルが形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁と、セルを目封止するよういづれかの端面又はセルの内部に配置された目封止部と、を備えていることをいう。従って、全体及び各構成部分のサイズ、隔壁の気孔率や細孔径、目封止部の配置パターン等については、必ずしも同一ではない。

【0031】

図7は、NO_x浄化用触媒体の一例を模式的に示す断面図である。本実施形態の排気ガス浄化システムに採用されるNO_x浄化用触媒体32は、八ニカム触媒担体55、及びNO_x浄化用触媒21を有するものである。

【0032】

八ニカム触媒担体55は、二つの端面間を連通する複数のセル13が形成されるように配置された、多数の細孔を有する多孔質の隔壁14と、セル13を目封止するよういづれかの端面に配置された目封止部17と、を備えたものである。なお、目封止部17は、必ずしもセル13の端面に配置されるものではなく、セル13の内部に配置されていても

10

20

30

40

50

よい。

【0033】

八二カム触媒担体55のセル13の密度(セル密度)は、 $12.4 \sim 93.0$ 個/cm²($80 \sim 600$ cps)であることが好ましく、 $15.5 \sim 46.5$ 個/cm²($100 \sim 300$ cps)であることが更に好ましく、 $15.5 \sim 31.0$ 個/cm²($100 \sim 200$ cps)であることが特に好ましい。セル密度が 12.4 個/cm²未満であると、排気ガスとの接触効率が不足する傾向にある。一方、セル密度が 93.0 個/cm²超であると、圧力損失が増大する傾向にある。

【0034】

隔壁14の厚さは、 $0.1 \sim 0.508$ mm($4 \sim 20$ mil)であることが好ましく、 $0.254 \sim 0.457$ mm($10 \sim 18$ mil)であることが更に好ましく、 $0.305 \sim 0.457$ mm($12 \sim 18$ mil)であることが特に好ましい。隔壁14の厚さが 0.1 mm未満であると、強度が不足して耐熱衝撃性が低下する場合がある。一方、隔壁14の厚さが 0.508 mm超であると、圧力損失が増大する傾向にある。

10

【0035】

NO_x浄化用触媒21(図7参照)は、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスに含有される窒素酸化物(NO_x)を浄化することが可能な触媒である。このNO_x浄化用触媒21としては、バナジウム、チタニア、酸化タングステン、銀、及びアルミナからなる群より選択される少なくとも一種を含有するNO_x選択還元用SCR触媒(以下、単に「SCR触媒」ともいう)や、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属を含有するNO_x吸蔵触媒等を好適例として挙げるができる。なお、前記アルカリ金属としては、K、Na、Liを挙げるができる。また、前記アルカリ土類金属としては、Caを挙げるができる。ここで、K、Na、Li、及びCaの合計量を、八二カム触媒担体の体積1リットル当り、5g以上とすることが好ましい。

20

【0036】

NO_x浄化用触媒体の隔壁の平均細孔径(NO_x浄化用触媒が担持された状態)は、 $20 \sim 70$ μmであることが好ましく、 $30 \sim 70$ μmであることが更に好ましく、 $40 \sim 65$ μmであることが特に好ましい。平均細孔径が 20 μm未満であると、圧力損失が上昇する傾向にある。一方、平均細孔径が 65 μm超であると、排ガスと触媒層との接触面積を十分に確保し難くなる傾向にある。

30

【0037】

NO_x浄化用触媒体の隔壁の気孔率(NO_x浄化用触媒が担持された状態)は、 $40 \sim 70$ %であることが好ましく、 $45 \sim 65$ %であることが更に好ましい。気孔率が 40 %未満であると、隔壁通過流速が増大化し、浄化性能が悪化する傾向にある。一方、気孔率が 70 %超であると、強度が不十分となる傾向にある。

【0038】

また、NO_x浄化用触媒体の隔壁の、細孔径分布の常用対数標準偏差(NO_x浄化用触媒が担持された状態)が $0.1 \sim 0.6$ である場合には、産業用の触媒体を構成する担体のなかでも、特に、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス浄化用(車載用)の触媒体を構成するための担体として好適である。なお、細孔径分布の常用対数標準偏差は、 $0.2 \sim 0.4$ であることが更に好ましく、 $0.3 \sim 0.4$ であることが特に好ましい。

40

【0039】

NO_x浄化用触媒体32の一の端面側からセル13に流入した排気ガスは、隔壁14や細孔の表面に担持されたNO_x浄化用触媒21に接触しつつ、隔壁14を通過して隣接するセル13へと移動し、他の端面側から外部へと流出する。従って、このNO_x浄化用触媒体32は、図9に示すような従来の八二カム触媒体60に比してより浄化効率に優れ、限られた空間であっても搭載可能な、コンパクトな触媒体である。また、このNO_x浄化用触媒体32は、圧力損失が小さく、また長期間使用した場合であっても圧力損失が上昇し難いものである。

50

【0040】

図1に示すように、本実施形態の排気ガス浄化システム10は、ディーゼルエンジン5から排出される排気ガスが流通する排気ガス流路6に、ハニカムフィルタ1とNO_x浄化用触媒体32が、この順で配設されたものである。ディーゼルエンジン5から排出される排気ガスには、通常、カーボン微粒子等の微粒子(パーティキュレート)、及びNO_xが含まれている。排気ガス流路6に流入した排気ガスは、ハニカムフィルタ1を通過する。通過の際、排気ガスに含まれていた微粒子のほとんどはハニカムフィルタ1の隔壁に捕捉される。微粒子のほとんどが除去された排気ガスは、次に、NO_x浄化用触媒体32を通過する。通過の際、排気ガスに含まれていたNO_xは浄化されるため、NO_x浄化用触媒体32からは、微粒子とNO_xが除去された浄化済みガスが排出される。

10

【0041】

本実施形態の排気ガス浄化システム10では、排気ガス流路6中、NO_x浄化用触媒体32の前にハニカムフィルタ1が配設されている。このため、ハニカムフィルタ1によって微粒子が除去された排気ガスがNO_x浄化用触媒体32することになる。従って、NO_x浄化用触媒体32の隔壁の細孔が微粒子によって閉塞され難いために圧力損失が小さく、また長期間使用した場合であっても圧力損失が上昇し難いものである。

【0042】

ハニカムフィルタ1の下流側に位置する端面と、NO_x浄化用触媒体32の上流側に位置する端面の間の排気ガス流路6の長さ(端面間長さL)は、1m以下であることが好ましく、0.5m以下であることが更に好ましく、0.3m以下であることが特に好ましい。端面間長さLを1m以下とすると、ディーゼルエンジン5から排出された高温の排気ガスが、ある程度高温の状態ではハニカムフィルタ1から流出してNO_x浄化用触媒体32に流入することとなるため、NO_x浄化用触媒体32に担持されたNO_x浄化用触媒の活性が向上し、浄化効率が向上する。端面間長さLの下限値については特に限定されないが、短すぎる場合には、逆にNO_x浄化用触媒の活性が低下し易くなる場合があるため、0.01m以上であればよい。なお、NO_x浄化用触媒体32に流入する段階における排気ガスの温度は、80~600であることが好ましい。

20

【0043】

NO_x浄化用触媒体32の少なくとも一部、例えば隔壁や細孔の表面には、白金及び/又はパラジウムと、セリアとを含有する酸化触媒が担持されていることが、より優れた浄化効率が発揮されるために好ましい。また、上述の酸化触媒は、ハニカムフィルタ1の少なくとも一部に担持されていることも、より優れた浄化効率が発揮されるために好ましい。なお、白金とパラジウムの合計量は、担体(ハニカム触媒担体、ハニカムフィルタ)の体積1リットル当たり、0.17~7.07gとすることが好ましい。

30

【0044】

本実施形態の排気ガス浄化システム10は、NO_x浄化用触媒がSCR触媒である場合に、NO_x浄化用触媒体32よりも上流(より好ましくはハニカムフィルタ1の上流)の排気ガス流路6内に、尿素水溶液又はアンモニア水溶液を噴射して供給可能な供給部(尿素供給部13)を更に備えていることが好ましい。このような尿素供給部13等を配設することにより、SCR触媒の触媒能を向上させることができ、浄化効率をより向上させることが可能となる。なお、尿素供給部13等の配設位置は、図1に示すようなハニカムフィルタ1の上流以外にも、図2に示すようにハニカムフィルタ1とNO_x浄化用触媒体32の間であってもよい。

40

【0045】

また、図2に示すように、本実施形態の排気ガス浄化システム15には、その排気ガス流路中に酸化触媒体18が配設されていることが、より優れた浄化効率が発揮されるために好ましい。この酸化触媒18としては、例えばハニカム状のフィルタ等に、前述の酸化触媒が担持されたもの等を好適に用いることができる。

【0046】

なお、酸化触媒体18は、図2に示すようなNO_x浄化用触媒体32の下流以外の箇所

50

にも配設することができる。例えば、図3に示す排気ガス浄化システム20のような八ニカムフィルタ31の上流、図4の排気ガス浄化システム25のような八ニカムフィルタ31と NO_x 浄化用触媒体12の間にも配設することができる。また、図4に示す排気ガス浄化システム25や、図5に示す排気ガス浄化システム30のように複数の酸化触媒体16, 18, 19を配設することも可能であり、更に優れた浄化効率が発揮され得る。

【0047】

本実施形態の排気ガス浄化システムにおいては、八ニカムフィルタが、酸化触媒が担持されたもの（例えば、図3中の八ニカムフィルタ31等）である場合に、酸化触媒が担持された状態における八ニカムフィルタの隔壁の平均細孔径が、 NO_x 浄化用触媒が担持された状態における NO_x 浄化用触媒体の隔壁の平均細孔径の、10%以上70%未満であることが好ましく、20~60%であることが更に好ましく、30~50%であることが特に好ましい。10%未満であると、フィルタ圧損が増加傾向にある。一方、70%以上であると、 NO_x 浄化用触媒体の目詰まりが増加する傾向にある。

10

【0048】

次に、 NO_x 浄化用触媒体の構成について説明する。図10は、本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の一例を模式的に示す部分断面図である。図10に示す NO_x 浄化用触媒体においては、多孔質の隔壁24が配置されることにより、セル23が形成されている。また、セル23を、その端面において目封止するように目封止部27が配設されることにより、目封止セル33aが形成されている。

【0049】

また、図11に示すように、セル23を、その内部において目封止するように目封止部27が配設されることで目封止セル33aが形成されていてもよい。ここで、 NO_x 浄化用触媒体を構成する八ニカム触媒担体には、隔壁24が配置されることによって、二つの端面間を連通するとともに目封止部27が配置されない複数の貫通セル33bが更に形成されていることが好ましい。このような貫通セル33bが形成されることによって、低圧損となるために好ましい。

20

【0050】

また、 NO_x 浄化用触媒体を構成する八ニカム触媒担体に複数の貫通セル33bが更に形成されている場合においては、目封止セル33aと貫通セル33bの合計に対する、貫通セル33bの個数割合が、10%以上であることが好ましく、20~60%であることが更に好ましく、40~50%であることが特に好ましい。目封止セル33aと貫通セル33bの合計に対する、貫通セル33bの個数割合が10%未満であると、圧損が増加する傾向にある。

30

【0051】

なお、図12に示すように、セルの排気ガスの流入端面側にのみ目封止部27を配置して目封止セル33aを形成するとともに、貫通セル33bを形成してもよい。また、図13に示すように、セルの排気ガスの流出端面側にのみ目封止部27を配置して目封止セル33aを形成するとともに、貫通セル33bを形成してもよい。更には、図14に示すように、目封止部27を、セルの流路方向に相互にずらした状態でセルの内部に配置することも可能である。

40

【0052】

また、図15及び図16に示すように、セルの内部に目封止部27を配設して目封止セル33aを形成するとともに、薄肉隔壁45で更に細かく仕切った貫通セル33cを形成した構造とすることも好ましい。なお、図15中の符号26は隔壁を示し、図16中の符号40は厚肉隔壁を示す。この場合、細かく仕切られた貫通セル33cを有することにより、浄化性能の低下をより効果的に防止することが可能となる。

【0053】

八ニカムフィルタ、及び八ニカム触媒担体を構成する材料としては、セラミックスを主成分とする材料、又は焼結金属等を好適例として挙げるができる。また、本実施形態の八ニカム構造体1が、セラミックスを主成分とする材料からなるものである場合に、こ

50

のセラミックスとしては、炭化珪素、コージェライト、アルミナタタネート、サイアロン、ムライト、窒化珪素、リン酸ジルコニウム、ジルコニア、チタニア、アルミナ、若しくはシリカ、又はこれらを組み合わせたものを好適例として挙げることができる。特に、炭化珪素、コージェライト、ムライト、窒化珪素、アルミナ等のセラミックスが、耐アルカリ特性上好適である。なかでも酸化物系のセラミックスは、コストの点でも好ましい。

【0054】

ハニカムフィルタ、及びハニカム触媒担体の、セルの連通方向に垂直な面で径方向に切断した断面の形状は、設置しようとする排気系の内形状に適した形状であることが好ましい。具体的には、円、楕円、長円、台形、三角形、四角形、六角形、又は左右非対称な異形形状を挙げることができる。なかでも、円、楕円、長円が好ましい。

10

【0055】

なお、ハニカムフィルタ、及びハニカム触媒担体は、例えば、従来公知のディーゼルパーティキュレートフィルタ(DPF)の製造方法に準じた製造方法に従って、材料の化学組成を適宜調整すること、造孔剤を用いて多孔質構造とする場合には、用いる造孔剤の種類、粒子径、添加量等を適宜調整すること等により製造することができる。

【0056】

NO_x浄化用触媒体は、ハニカム触媒担体に、従来公知の方法に準じた製造方法に従って、NO_x浄化用触媒を担持することにより製造することができる。具体的には、先ず、NO_x浄化用触媒を含有する触媒スラリーを調製する。次いで、この触媒スラリーを、吸引法等の方法により、ハニカム触媒担体の隔壁の細孔表面にコートする。その後、室温又は加熱条件下で乾燥することにより、NO_x浄化用触媒体を製造することができる。

20

【実施例】

【0057】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例、比較例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り質量基準である。また、各種物性値の測定方法、及び諸特性の評価方法を以下に示す。

【0058】

[平均細孔径]：水銀ポロシメータ(Micromeritics社製、商品名：Auto Pore III 型式9405)を用いて測定した細孔径の値から、平均細孔径を算出した。

30

【0059】

[気孔率]：画像解析によって測定した。具体的には、隔壁断面のSEM写真を、隔壁厚さを「t」とした場合に、縦×横=t×tの視野について少なくとも5視野観察する。観察したそれぞれの視野内で、空隙面積比率を求め、これを3/2乗して得た値の、全ての視野について平均した値を「気孔率」とした。

【0060】

[NO_x浄化率]：HC(プロピレン)、CO、NO、H₂O、O₂、及びN₂からなる燃焼ガスを、空間速度(SV)10000h⁻¹、温度200の条件で排気ガス浄化システム内に流入させた。流入前後における燃焼ガスのNO_x濃度から、NO_x浄化率(%)を算出した。

40

【0061】

[圧力損失]：室温条件下、0.5m³/minの流速でエアーを流通させ、NO_x浄化用触媒体の圧力損失を測定した。基準となる比較対照用のNO_x浄化用触媒体の圧力損失に対する相対値(圧力損失(相対値))を算出した。

【0062】

(実施例1)

外径：144mm、長さ：152mm、セル密度：46.5個/cm²、隔壁厚さ：0.305mm、隔壁の平均細孔径：25μm、及び気孔率：65%の、両端を交互に目封止したコージェライト製のハニカム触媒担体を用意した。このハニカム触媒担体の隔壁の細孔表面及び隔壁表面に、ハニカム触媒担体の体積当たり200g/Lとなるように銅置

50

換ゼオライトを担持することにより、 NO_x 浄化用触媒体 (1) を作製した (構造 : 図 10 参照) 。

【 0 0 6 3 】

外径 : 1 4 4 mm、長さ : 1 5 2 mm、セル密度 : 4 6 . 5 個 / cm^2 、隔壁厚さ : 0 . 3 0 5 mm、隔壁の平均細孔径 : 1 5 μm 、及び気孔率 : 6 0 % の、両端を交互に目封止したコーゼライト製のハニカム構造体を用意した。このハニカム構造体の隔壁の細孔表面及び隔壁表面に、ハニカム構造体の体積当たり 1 0 0 g / L (P t : 2 g / L) となるように、ガンマアルミナ及びセリアの解砕粒子に P t を担持した酸化触媒をコートすることにより、D P F (2) を作製した。

【 0 0 6 4 】

外径 : 1 4 4 mm、長さ : 8 0 mm、セル密度 : 4 6 . 5 個 / cm^2 、隔壁厚さ : 0 . 1 4 mm の、貫通セルを有するコーゼライト製のハニカム構造体を用意した。このハニカム構造体の隔壁表面に、ハニカム構造体の体積当たり、P t : 0 . 5 g / L、及び P d 3 g / L となるように、ガンマアルミナ及びセリアの解砕粒子に P t 及び P d を担持した酸化触媒をコートすることにより、酸化触媒体 (3) を作製した。

【 0 0 6 5 】

外径 : 1 4 4 mm、長さ : 8 0 mm、セル密度 : 6 2 個 / cm^2 、隔壁厚さ : 0 . 1 1 mm の、貫通セルを有するコーゼライト製のハニカム構造体を用意した。このハニカム構造体の隔壁表面に、ハニカム構造体の体積当たり、P t : 1 g / L、及び P d : 2 g / L となるように、ガンマアルミナ及びセリアの解砕粒子に P t 及び P d を担持した酸化触媒をコートすることにより、酸化触媒体 (4) を作製した。

【 0 0 6 6 】

排気量 2 L の乗用車用ディーゼルエンジンの排気系に、作製した NO_x 浄化用触媒体 (1)、D P F (2)、酸化触媒体 (3)、及び酸化触媒体 (4) を、(3) - (2) - (4) - (1) の順に配設して排気ガス流路を形成した。また、D P F (2) と酸化触媒体 (4) の間に、流路内に尿素水溶液を噴射供給する尿素供給装置を設置した。更に、酸化触媒体 (4) の直前に NO_x 濃度センサを設置し、排気ガス浄化システム (実施例 1) を製造した (レイアウト : 図 4 参照) 。 NO_x 浄化率 (%)、及び圧力損失 (相対値) の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

(比較例 1)

排気量 2 L の乗用車用ディーゼルエンジンの排気系に、前述の実施例 1 で作製した NO_x 浄化用触媒体 (1) 及び酸化触媒体 (4) を、(4) - (1) の順に配設して排気ガス流路を形成した。また、酸化触媒体 (4) の直前に、流路内に尿素水溶液を噴射供給する尿素供給装置と、 NO_x 濃度センサを設置し、排気ガス浄化システム (比較例 1) を製造した。 NO_x 浄化率 (%)、及び圧力損失 (相対値) の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

(実施例 2 ~ 1 7)

NO_x 浄化用触媒体及び D P F の構成、並びに各構成要素のレイアウトを表 1 に示すようにしたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして、排気ガス浄化システム (実施例 2 ~ 1 7) を製造した。 NO_x 浄化率 (%)、及び圧力損失 (相対値) の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 1】

	NO _x 浄化用触媒体		平均細孔径		DPF平均細孔径/NO _x 浄化用触媒体平均細孔径 (%)	V/F	NO _x 浄化率 (%)	圧力損失 (相対値)			
	セル密度 (個/cm ²)	隔壁厚さ (mm)	気孔率 (%)	σ ^{*1} (μm)					構造	DPF NO _x 浄化用触媒体 (μm)	
実施例1	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	図4	85	100
比較例1	46.5	0.305	65	0.4	図10	—	25	—	*2	20	100
実施例2	46.5	0.305	50	0.4	図10	15	25	60	図4	75	105
実施例3	46.5	0.305	45	0.4	図10	15	25	60	図4	65	112
実施例4	46.5	0.305	65	0.2	図10	15	25	60	図4	80	100
実施例5	46.5	0.305	65	0.4	図10	10	55	18.2	図4	72	95
実施例6	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	62	24.2	図4	70	95
実施例7	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	73	20.5	図4	58	95
実施例8	46.5	0.305	65	0.4	図10	25	85	29.4	図4	55	95
実施例9	46.5	0.305	65	0.4	図10	35	105	33.3	図4	50	95
実施例10	46.5	0.2	65	0.4	図10	15	25	60	図4	65	95
実施例11	46.5	0.4	65	0.4	図10	15	25	60	図4	80	110
実施例12	15	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	図4	50	85
実施例13	92	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	図4	70	120
実施例14	46.5	0.305	65	0.4	図13*3	15	25	60	図4	50	70
実施例15	46.5	0.305	65	0.4	図13*4	15	25	60	図4	55	40
実施例16	46.5	0.305	65	0.4	図13*5	15	25	60	図4	54	30
実施例17	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	図6	95	100

* 1 : 細孔径分布の常用対数標準偏差

* 2 : 酸化触媒体 + SCR触媒

* 3 : 貫通セルの個数割合=20%

* 4 : 貫通セルの個数割合=50%

* 5 : 貫通セルの個数割合=65%

(考 察)

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 17 の排気ガス浄化システムは、比較例 1 の排気ガス浄化システムに比して、優れた NO_x 浄化率を示すことが明らかである。また、圧力損失についても、実施例 1 ~ 17 の排気ガス浄化システムは許容される範囲内であることが判明した。

【 0 0 7 1 】

(実 施 例 1 8 ~ 2 1)

前述の実施例 1 と同一の NO_x 浄化用触媒体を用意した。この NO_x 浄化用触媒体の隔壁の細孔表面及び隔壁表面に、ハニカム構造体の体積当たり 100 g / L (Pt : 2 g / L) となるように、ガンマアルミナ及びセリアの解砕粒子に Pt を担持した酸化触媒をコーティングすることにより、酸化触媒付きの NO_x 浄化用触媒体 (1 ') を作製した。また、酸化触媒をコーティングしないこと以外は、前述の実施例 1 と同一の DPF (2 ') を作製した。

10

【 0 0 7 2 】

排気量 2 L の乗用車用ディーゼルエンジンの排気系に、作製した NO_x 浄化用触媒体 (1 ')、DPF (2 ')、及び酸化触媒 (3) を、(2 ') - (1 ') - (3) の順に、DPF (2 ') 出口端面と NO_x 浄化用触媒体 (1 ') 入口端面の間の長さを、0 . 1 m、0 . 4 m、0 . 8 m、及び 1 . 5 m となるように配設して排気ガス流路を形成した。また、NO_x 浄化用触媒体 (1 ') の直前に、流路内に尿素水溶液を噴射供給する尿素供給装置を設置した。更に、酸化触媒 (3) の直前に NO_x 濃度センサを設置し、排気ガス浄化システム (実施例 1 8 ~ 2 1) を製造した (レイアウト : 図 6 参照)。NO_x 浄化率 (%)、及び圧力損失 (相対値) の測定結果を表 1 に示す。

20

【 0 0 7 3 】

【表 2】

	NO _x 浄化用触媒体				平均細孔径		DPP平均細孔径/ 化用触媒体平均細孔径 (%)	DPP出口端面とNO _x 浄化用触 媒体入口端面の間の長さ (m)	NO _x 浄化率 (%)	圧力損失 (相対値)	
	セル密度 (個/cm ²)	隔壁厚さ (mm)	気孔率 (%)	σ^{*1} (μ m)	構造	DPP NO _x 浄化用触媒体 (μ m)					
実施例18	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	0.1	90	100
実施例19	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	0.4	88	100
実施例20	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	0.8	85	100
実施例21	46.5	0.305	65	0.4	図10	15	25	60	1.5	65	100

* 1 : 細孔径分布の常用対数標準偏差

10

20

30

40

(考 察)

表 1 に示すように、実施例 18 ~ 21 の排気ガス浄化システムは、低圧力損失であるとともに、優れた NO_x 浄化率を示すことが明らかである。なお、DPF 出口端面と NO_x 浄化用触媒体入口端面の間の長さが長くなるに伴って、 NO_x 浄化率が低下することが判明した。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の排気ガス浄化システムは、 NO_x の浄化効率に優れ、圧力損失が小さく、限られた空間であっても搭載可能なシステムである。従って、本発明の排気ガス浄化システムは、例えば、自動車用、建設機械用、及び産業用定置エンジン、並びに燃焼機器等から排出される排ガスに含まれる NO_x の浄化に好適に用いられる。

10

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】本発明の排気ガス浄化システムの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明の排気ガス浄化システムの他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 3】本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 4】本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 5】本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。

20

【図 6】本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 7】本発明の排気ガス浄化システムの更に他の実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 8】従来のハニカム構造体及びハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す正面図である。

【図 9】従来のハニカム触媒体の一実施形態を模式的に示す部分拡大図である。

【図 10】本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の一例を模式的に示す部分断面図である。

30

【図 11】本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の他の例を模式的に示す部分断面図である。

【図 12】本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の更に他の例を模式的に示す部分断面図である。

【図 13】本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の更に他の例を模式的に示す部分断面図である。

【図 14】本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の更に他の例を模式的に示す部分断面図である。

【図 15】本発明の排気ガス浄化システムに用いられる NO_x 浄化用触媒体の更に他の例を模式的に示す部分断面図である。

40

【図 16】図 15 の NO_x 浄化用触媒体を、流路に直行して切断した状態を示す部分断面図である。

【符号の説明】

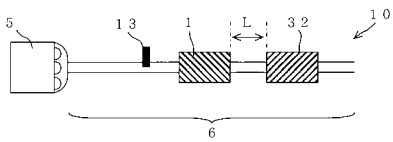
【0077】

1, 31 : ハニカムフィルタ、2a, 2b : 端面、3, 13, 23 : セル、4, 14, 24, 26 : 隔壁、5 : ディーゼルエンジン、6 : 排気ガス流路、10, 15, 20, 25, 30, 35 : 排気ガス浄化システム、11 : ハニカム構造体、12, 32 : NO_x 浄化用触媒体、13 : 尿素供給部、17, 27 : 目封止部、16, 18, 19 : 酸化触媒体、21 : NO_x 浄化用触媒、33a : 目封止セル、33b, 33c : 貫通セル、40 : 厚肉隔壁、45 : 薄肉隔壁、55 : ハニカム触媒担体、60 : ハニカム触媒体、L : 端面間長

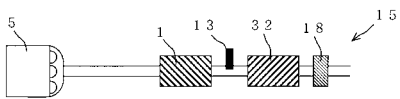
50

24

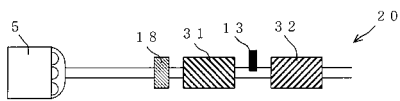
【図 1】



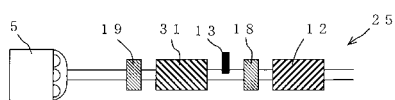
【図 2】



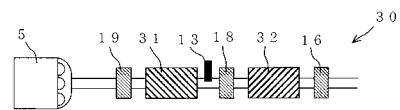
【図 3】



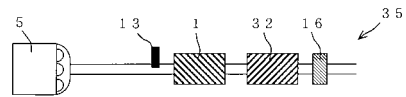
【図 4】



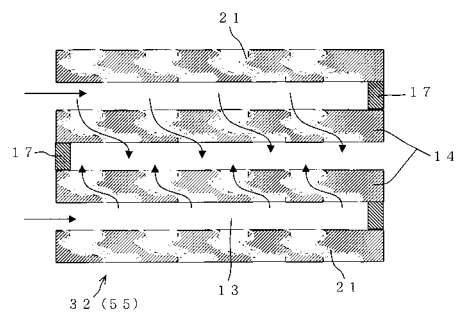
【図 5】



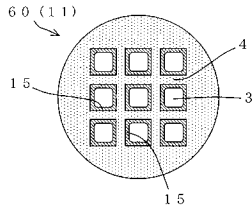
【図 6】



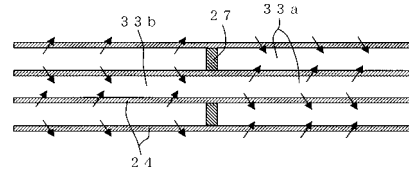
【図 7】



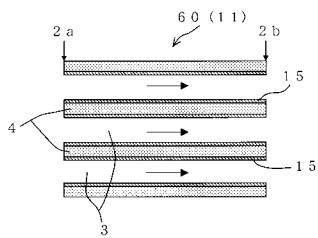
【 図 8 】



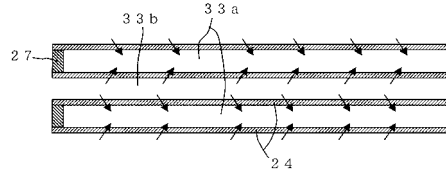
【 図 1 1 】



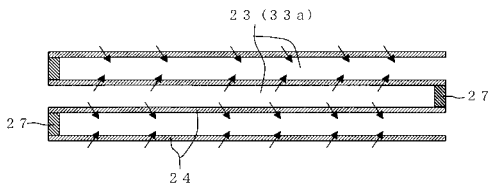
【 図 9 】



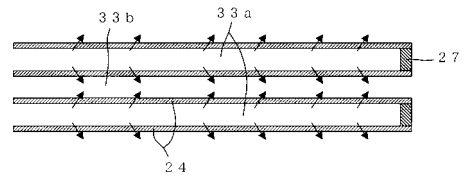
【 図 1 2 】



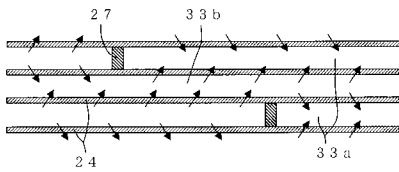
【 図 1 0 】



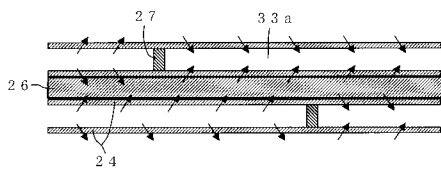
【 図 1 3 】



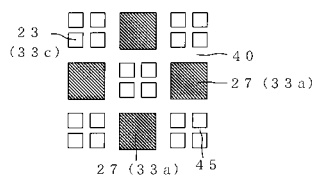
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/63 (2006.01)	B 0 1 D 53/36	1 0 1 A
B 0 1 J 35/04 (2006.01)	B 0 1 D 53/36	1 0 4 B
F 0 1 N 3/10 (2006.01)	B 0 1 J 29/76	A
B 0 1 D 39/20 (2006.01)	B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
B 0 1 D 46/00 (2006.01)	B 0 1 J 35/04	3 0 1 E
B 0 1 D 39/14 (2006.01)	B 0 1 J 35/04	3 0 1 B
F 0 1 N 3/08 (2006.01)	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P
	B 0 1 J 35/04	3 0 1 C
	F 0 1 N 3/02	3 0 1 C
	F 0 1 N 3/10	A
	B 0 1 D 39/20	D
	B 0 1 D 46/00	3 0 2
	B 0 1 D 39/14	B
	F 0 1 N 3/08	B

Fターム(参考) 4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BD01 CA01 CB04
 4D048 AA06 AA14 AB01 AB02 AC03 AC04 BA01Y BA02Y BA03X BA06Y
 BA07Y BA10X BA11X BA14Y BA15Y BA19X BA23Y BA27Y BA30X BA31X
 BA34Y BA35X BA41X BA44Y BA45Y BB02 BB14 BB17 CC32 CC44
 CC47 DA02 DA08 EA04
 4D058 JA32 JA38 JB06 MA44 SA08 TA06
 4G169 AA01 AA03 AA08 AA12 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BA07A
 BA07B BA13A BA13B BB04A BB11A BB14A BB15A BC01A BC08A BC32A
 BC43A BC43B BC54A BC60A BC72A BC72B BC75A BC75B BD05A CA03
 CA07 CA08 CA13 CA14 CA15 EA18 EA25 EA27 EB12X EB12Y
 EB16X EB16Y EC17X EC17Y EC21X EC21Y FA01 FA02 ZA01B