

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6126858号
(P6126858)

(45) 発行日 平成29年5月10日 (2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日 (2017.4.14)

(51) Int. Cl.	F I	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94	2 2 2
BO1J 23/46 (2006.01)	BO1D 53/94	Z A B
BO1J 23/648 (2006.01)	BO1D 53/94	2 2 3
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1J 23/46	A
BO1J 29/14 (2006.01)	BO1J 23/648	A

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-26934 (P2013-26934)
 (22) 出願日 平成25年2月14日 (2013.2.14)
 (65) 公開番号 特開2014-155888 (P2014-155888A)
 (43) 公開日 平成26年8月28日 (2014.8.28)
 審査請求日 平成27年4月6日 (2015.4.6)

(73) 特許権者 000005522
 日立建機株式会社
 東京都台東区東上野二丁目16番1号
 (74) 代理人 110000442
 特許業務法人 武和国際特許事務所
 (72) 発明者 金枝 雅人
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内
 (72) 発明者 山口 祥司
 茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場内
 (72) 発明者 宝 河
 茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

CO及びHCの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出する内燃機関の排ガス流路にゼオライト成分を含有するNOx浄化触媒を設置すると共に、前記排ガスの流れ方向に関して前記NOx浄化触媒の前段に前記排ガス中のCO及びHCを酸化浄化するCO、HC浄化触媒を設置し、前記排ガスの流れ方向に関して前記NOx浄化触媒の後段にIr含有触媒を設置し、前記NOx浄化触媒を通過した排ガスの温度を、前記Ir含有触媒のNOx-CO反応活性を高めることができる温度まで低減させる手段を備えることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項2】

請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NOx浄化触媒の設置位置と前記CO、HC浄化触媒の設置位置との間で、前記排ガス中に尿素水溶液又はNH₃を添加することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項3】

請求項1及び請求項2のいずれか1項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NOx浄化触媒が、ゼオライト担体と、当該ゼオライト担体上に触媒活性成分として担持されたV、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zrから選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前

記 I r 含有触媒は、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質担体は、A l , C e , S i , T i , Z r から選択される少なくとも 1 種を含み、前記触媒活性成分は、I r と、N b , P t , P d , R h , A u から選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記 N O x 浄化触媒の後段に設置する前記 I r 含有触媒として、異なる活性成分又は異なる担体を有する 2 種以上の触媒を、前記排ガス流路に沿って設置することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記 C O , H C 浄化触媒が、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質担体は、A l , C e , S i , T i , Z r から選ばれた少なくとも 1 種を含み、前記触媒活性成分は、P t , P d , R h , A u , I r , R u , O s から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 7】

請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記 N O x 浄化触媒に流入する排ガスの H C 濃度を低下することにより、前記 N O x 浄化触媒の N O x 浄化性能を回復させる手段を備えることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記 N O x 浄化触媒へ流入させる排ガスの温度を、3 5 0 以上 5 5 0 以下にすることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか 1 項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記 N O x 浄化触媒に流入する排ガスは、常に C O 及び H C の酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンなどの希薄燃焼域で運転される内燃機関に適用可能な排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンなど、酸素過多の状態では燃料を燃焼させる内燃機関からは、一酸化炭素 (C O) 及び窒素酸化物 (N O x) を多く含む排ガスが排出される。また、これらの内燃機関の排ガス中には、燃料の未燃分である炭化水素 (H C) が含まれる。さらに、これらの内燃機関の排ガス中には、N O x 浄化用に排ガス中に添加される尿素水溶液が熱分解及び加水分解されることにより生成されるアンモニア (N H ₃) も含まれる。従って、これらの内燃機関に適用可能な排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒には、酸素過多の雰囲気中で C O , N O x , H C 及び N H ₃ を高度に酸化浄化できるものが要求される。

【0003】

従来、C O 及び H C を酸化浄化する技術としては、白金 (P t) やパラジウム (P d) などの貴金属触媒を用いるものが知られており、ディーゼルエンジン等の排ガス浄化に適用されている (例えば、非特許文献 1 の第 3 5 1 頁 ~ 第 3 7 3 頁参照。) 。しかし、貴金属触媒では N O x を浄化することができない。

【0004】

一方、N O x の浄化技術としては、従来、尿素水溶液又は N H ₃ を排ガス流路内に吹き

10

20

30

40

50

込み、 NO_x 浄化触媒にて NO_x と NH_3 を反応させることで NO_x を浄化する技術が知られている。 NO_x 浄化触媒としては、チタニア (TiO_2)、バナジア (V_2O_5) 等のベースメタル酸化物をハニカム成形したものや、コーゼライト等のセラミックハニカムモノリスにバナジウム系触媒やゼオライト系触媒を担持して、耐熱性を高めたものが用いられている。また、添加された NH_3 成分の大気中への拡散を防止する為、 NO_x 浄化触媒の後段に NH_3 酸化触媒を設置する技術も従来知られている(例えば、非特許文献 2 の第 133 頁～第 138 頁参照。)。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

10

【非特許文献 1】村上雄一監修、触媒劣化メカニズムと防止対策、技術情報協会、1995 年、第 351 頁～第 373 頁

【非特許文献 2】エヌ・ティー・エス発行、クリーンディーゼル開発の要素技術動向、2008 年、第 133 頁～第 138 頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述したように、内燃機関の排ガス中には、燃料の未燃分である HC が含まれるので、排ガス流路内に設置された NO_x 浄化触媒は、HC に晒される。本願の発明者等は、HC の流入が NO_x 浄化触媒の活性に与える影響について研究した結果、 NO_x 浄化触媒にゼオライト成分が含有されていると、 NO_x 浄化触媒の NO_x 浄化性能が低下すると共に、HC が部分酸化して CO が発生するという知見を得た。非特許文献 1, 2 に記載の排ガス浄化装置は、HC が流入した場合の影響について何も考慮されておらず、このままでは排ガス中の CO, NO_x , HC 及び NH_3 を高度に酸化浄化することができない。

20

【0007】

本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであり、その目的は、酸素過剰の排ガス中に含まれる CO, NO_x , HC 及び NH_3 を高度に浄化することができる内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

30

上記の目的を達成する為に本発明は、内燃機関の排ガス浄化装置に関して、CO 及び HC の酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出する内燃機関の排ガス流路にゼオライト成分を含有する NO_x 浄化触媒を設置すると共に、前記排ガスの流れ方向に関して前記 NO_x 浄化触媒の前段に前記排ガス中の CO 及び HC を酸化浄化する CO, HC 浄化触媒を設置し、前記排ガスの流れ方向に関して前記 NO_x 浄化触媒の後段に Ir 含有触媒を設置し、前記 NO_x 浄化触媒を通過した排ガスの温度を、前記 Ir 含有触媒の NO_x - CO 反応活性を高めることができる温度まで低減させる手段を備えるという構成にした。

【発明の効果】

【0011】

40

本発明によれば、ディーゼルエンジンなどの希薄な燃料を燃焼室内に噴射することにより運転される内燃機関から排出される排ガスに含まれる CO, HC, NO_x , NH_3 を効率よく浄化することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図 1】ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒の NO_x 浄化率を示す図である。

【図 2】ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒の HC 転化率を示す図である。

【図 3】Ir 含有触媒の NO_x 浄化率を示す図である。

【図 4】Ir 含有触媒の CO 浄化率を示す図である。

【図 5】Ir 含有触媒の NH_3 浄化率を示す図である。

50

【図6】エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第1例を示す図である。

【図7】エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第2例を示す図である。

【図8】エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第3例を示す図である。

【図9】エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第4例を示す図である。

【図10】ゼオライト含有NO_x浄化触媒の再生処理前後におけるNO_x浄化率の変化を示す図である。

【図11】排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の再生処理手段を備えたエンジンの構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

10

以下、本発明に係る内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒の実施形態について、図を用いて詳細に説明する。

【0014】

一般に、乗用車や建設機械等に搭載されるディーゼルエンジンに代表される内燃機関から排出される排ガスは、化学量論量よりも過剰な酸素を含む酸素過剰雰囲気であることが多い。また、これら内燃機関から排出される排ガスには、CO、HC、NO_xが含まれており、場合によってはNH₃成分も含まれる。本発明において、化学量論量とは、排ガス中に含まれるO₂及びCO、HCが互いに過不足無く反応する場合の、O₂、CO、HCの量を意味する。以下、化学量論量の意味について、より詳細に説明する。

【0015】

20

排ガス中にO₂、CO、HCが含有されている場合、排ガス流路内では、これら3種のガスの間で、下記の反応式(1)、(2)で表される化学反応が生じる。

【0016】



例えば、排ガス中にCO及びC₃H₆がそれぞれ300ppmずつ存在する場合、反応式(1)、(2)で表される化学反応が進行する為には、それぞれ150ppm、1350ppmの酸素(O₂)を必要とする。酸素過剰雰囲気とは、CO、HCが全て酸化されうる酸素量を超えるO₂が存在することを意味する。即ち、上例のように排ガス中にCO及びC₃H₆がそれぞれ300ppm存在する場合、O₂が1500ppm(=150ppm + 1350ppm)よりも多い場合を意味する。

30

【0017】

本発明は、この化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出するディーゼルエンジン等の排ガスの浄化に特に好適な排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒に関する。

【0018】

即ち、本願の発明者等は、鋭意検討した結果、排ガス流路内に、ゼオライト成分を含むNO_x浄化触媒を設置し、かつ、排ガスの流れ方向に関してその後段にIrを含有する触媒(Ir含有触媒)を設置することで、排ガス中のCO、HC、NO_x、NH₃を効果的に浄化できることを明らかにした。

40

【0019】

ゼオライト成分を含むNO_x浄化触媒を排ガス流路に設置し、該NO_x浄化触媒に流入する排ガス中にNH₃成分を添加すると、下記の反応式(3)によりNOとNH₃が反応し、NO_xが浄化される。

【0020】



乗用車や建設機械に搭載されるディーゼルエンジンの排ガス温度は、400以上になり得る為、NO_x浄化触媒には耐熱性能が要求される。NO_x浄化触媒としてゼオライト成分を含有させることでNO_x浄化触媒の耐熱性能が向上し、更にはNO_xを浄化できる温度域を高めることができるので、好適である。

50

【 0 0 2 1 】

しかし、NO_x浄化触媒にゼオライト成分が含有されていると、HCがNO_x浄化触媒に流入した際に、NO_x浄化性能が低下すると共に、HCが部分酸化してCOが発生する不具合が生じることが判明した。また、排ガス流路に添加したNH₃成分もNO_x浄化触媒上で消費されにくくなる。即ち、NO_x、CO、NH₃がNO_x浄化触媒後段から排出される可能性がある。

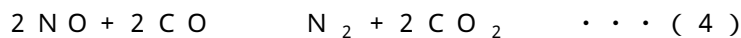
【 0 0 2 2 】

即ち、NO_x浄化触媒にHCが流入すると、HCによりNO_x浄化触媒が被毒され、NO_xの還元剤であるNH₃がNO_x浄化触媒に吸着し難くなる為、NO_xの浄化反応が低下し、NH₃が放出すると考えられる。また、付着したHCがゼオライト上で部分酸化を受け、CO₂のみならずCOが発生すると考えられる。この現象は、ゼオライト成分を含有した場合に特に顕著に生じており、ゼオライト成分を含有しないNO_x浄化触媒では、顕著には生じない。

【 0 0 2 3 】

本願の発明者等は、排ガスの流れ方向に関してNO_x浄化触媒の後段にIr含有触媒を設置することで、上記不具合を解消できることを見出した。Ir含有触媒を用いると、化学量論量よりも過剰な酸素を含む雰囲気中でも、下記の反応式(4)で表される化学反応によりNO_xとCOが反応し、NO_xとCOを高度に浄化することができる。

【 0 0 2 4 】



更に、Ir含有触媒は、NH₃の酸化能力を有している。従って、NO_x浄化触媒の後段にIr含有触媒を設置することで、前段のNO_x浄化触媒より流出したNO_x、CO、NH₃を浄化することができる。このゼオライト含有NO_x浄化触媒とIr含有触媒の組合せによれば、例えばNO、NO₂、N₂O、N₂O₃等、全ての窒素酸化物を低減対象とすることができる。また、このゼオライト含有NO_x浄化触媒とIr含有触媒の組合せによれば、例えばCH₄、C₃H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈等、全ての炭化水素を低減対象とすることができる。排ガス流路に添加されるNO_x還元用のNH₃成分としては、NH₃ガス以外に、尿素、シアヌル酸、メラミン、ピウレット等を用いることができる。

【 0 0 2 5 】

排ガスの流れ方向に関してNO_x浄化触媒の前段には、CO、HC酸化触媒を設置しても良い。HCを酸化浄化することでNO_x浄化触媒に流入するHC量を低減させれば、ゼオライトを含有したNO_x浄化触媒上でのNO_xとNH₃の浄化が進む為、後段のIr含有触媒上でのNO-CO反応、更にはNH₃の酸化反応が進み、系外へのHC、CO、NO_x、NH₃の放出が高度に抑制できる。例えばディーゼルエンジン排ガス中にはSO_xやすす等の触媒被毒成分が存在しており、HC酸化触媒が被毒を受けることでHC酸化性能が低下することも考えられるが、Ir含有触媒をゼオライト含有触媒の後段に設置しておけば、その場合でも系外へのHC、CO、NO_x、NH₃の放出を高度に抑制できる。

【 0 0 2 6 】

本発明に適用するゼオライト含有NO_x浄化触媒は、NO_xが浄化できるゼオライト含有触媒であれば、触媒活性成分については特に拘らない。しかしNO_x浄化触媒として、ゼオライト担体上にバナジウム(V)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、Ce、Zrから選ばれた少なくとも1種の触媒活性成分を担持したものを使用すると、排ガス中のNO_xが効果的に浄化される。更には、NH₃成分を排ガス流路内に吹き込むことで、NO_xが高度に浄化される。このゼオライト含有NO_x浄化触媒は、耐熱性能も高く、350以上の温度領域においてもNO_xを効果的に浄化できる。触媒活性成分として使用するV、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zrは、二元素以上を組み合わせても良い。二元素以上の触媒活性成分を組合せることで相互作用が生じ、高い性能を有する為と考えられる。

【 0 0 2 7 】

担体成分として使用するゼオライトは、比表面積が高いので、触媒活性成分の分散度を向上させてNO_x浄化性能を高める効果がある。また、活性成分をイオン状態のまま担持できることで活性が向上すると考えられる。ゼオライトについては特に限定されないが、SiO₂とAl₂O₃のモル比が5以上であるハイシリカゼオライトを使用すると耐熱性能が高まる。用いるゼオライト種としては、ゼオライト、Y型ゼオライト、ZSM-5、モルデナイト、フェリエライト等が挙げられる。

【0028】

触媒活性成分であるV, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce, Zrの合計担持量は、好ましくはゼオライト担体に対して元素換算で0.1wt%以上30wt%以下であり、より好ましくは1.0wt%以上10wt%以下である。V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ce, Zrの合計量が0.1wt%以下であると担持効果が不十分となり、30wt%を超えると活性成分自体の比表面積が低下して触媒コストが高くなるからである。

10

【0029】

一方、Ir含有触媒については、Irを含有する触媒であれば良く、他の構成については特に拘りが無い。好ましい実施形態としては、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含む無機化合物からなる多孔質担体上に、触媒活性成分としてIrと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auから選ばれた少なくとも1種とを担持したものを挙げることができる。このIr含有触媒をNO_x浄化触媒の後段に設置することにより、NO_x, CO, NH₃を高度に浄化できる。

【0030】

20

Irは、化学量論量よりも過剰な酸素を含む酸素過剰雰囲気中でもNO_xとCOを反応させ、NO_x, COを同時に浄化できる性能を有する。また、IrはNH₃の酸化能を有しており、NH₃も浄化できる。更に、Irは反応ガス中にSO_xが含有されている場合、NO_xとCOの反応を促進する。S分が反応ガス中に存在すると、Irの電子状態が変化する為と考えられる。

【0031】

触媒活性成分として、Irと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auから選ばれた少なくとも1種とを組合せると、その組合せによって触媒の活性及び活性化温度が変化する。よって、適用する排ガスの性状によって最適な成分の組み合わせを選択することができる。また、担体としてAl, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含むことで、触媒の活性及び活性化温度を異ならせることができる。特に、Si酸化物を担体として用いた場合には、Ir含有触媒の活性を向上することができる。

30

【0032】

触媒活性成分のIrと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auの合計担持量は、好ましくは、多孔質担体2mol部に対して、元素換算で0.00005mol部~10mol部であり、より好ましくは、0.0003mol部~0.3mol部である。Irと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auの合計担持量が0.00005mol部未満であると担持効果が不十分となり、10mol部を越えると活性成分自体の比表面積が低下して、触媒コストが高くなるからである。ここで、「mol部」とは、各成分のmol数換算での含有比率を意味する。例えば、A成分2mol部に対してB成分の担持量が1mol部とは、A成分の絶対量の多少に関わらず、mol数換算でA成分が2に対し、B成分が1の割合で担持されていることを意味する。

40

【0033】

上述のように、Ir含有触媒は、Irと組み合わせる他の活性成分もしくは用いる担体を変更することで、触媒が活性化する温度領域を変えることができる。Irと他元素とが合金化するか、もしくはIrの電子状態が変化する為と考えられる。従って、これら2種以上の触媒を排ガス流路に沿って設置することでNO_xとCOを浄化できる温度領域を拡大することができ、排ガス温度が変動してもNO_xとCOを高度に浄化することができる。

【0034】

50

ゼオライト含有NO_x浄化触媒の前段に設置するCO, HC浄化触媒としては、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含む無機化合物からなる多孔質担体上に、触媒活性成分としてPt, Pd, Rh, Au, Ir, ルテニウム(Ru), オスミウム(Os)から選ばれた少なくとも1種を担持したものをを用いることができる。このCO, HC浄化触媒をゼオライト含有NO_x浄化触媒の前段に設置することにより、CO, HC浄化性能を高めることができる。即ち、CO, HC浄化触媒を設置することにより、後段のNO_x浄化触媒に流入するHC量を低減できるので、全体として高いNO_x浄化性能を発揮することができる。

【0035】

CO, HC浄化触媒の多孔質担体として、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含む無機化合物からなるものをを用いるのは、比表面積が高い酸化物を用いることで、Pt, Pd, Rh, Au, Ir, Ru, Osを高分散化し、CO, HC浄化性能を高めるためである。特に、多孔質担体としてAlを含む酸化物を使用すると、高いHC浄化性能が安定して得られる。多孔質担体の比表面積は、30~800m²/gの範囲が好ましく、特に50~400m²/gの範囲が好ましい。多孔質担体の比表面積が30m²/g未満であると所要のHC浄化性能が得られず、800m²/gを超えると、触媒コストが高くなるためである。

10

【0036】

触媒活性成分としてPt, Pd, Rh, Au, Ir, Ru, Osから選ばれた2種以上を含有させると、熱劣化後のCO, HC浄化性能が高まる。活性成分同士が合金化することで貴金属の凝集が抑制される為と考えられる。特に、PtとPd又はPtとRhを組み合わせると耐熱性能が高まる。

20

【0037】

触媒活性成分であるPt, Pd, Rh, Au, Ir, Ru, Osの合計担持量は、好ましくは、多孔質担体2mol部に対して元素換算で0.00005mol部~10mol部であり、より好ましくは、0.0003mol部~0.3mol部である。Pt, Pd, Rh, Au, Irの合計担持量が0.00005mol部未満であると、担持効果が不十分となり、10mol部を超えると、活性成分自体の比表面積が低下すると共に、触媒コストが高くなるからである。

【0038】

Ir含有触媒によるNO_xとCOの反応は、凡そ350以下の温度範囲で最適に行われる。一方、ゼオライト含有NO_x浄化触媒を通過した排ガスの温度は、350以上になることがある。その場合、ゼオライト含有NO_x浄化触媒を通過した排ガスの温度を低減させる手段を設けることで、Ir含有触媒上でのNO_x-CO反応活性を高めることができる。排ガス温度を低減させる手段としては、例えば、排ガス流路へ水分を添加する冷却器を設ける等の方策が考えられる。排ガス流路へ水分を添加した場合、Ir含有触媒へ流入する水分も増加するが、触媒活性への影響は小さい。

30

【0039】

ゼオライト含有NO_x浄化触媒にHCが継続して流入すると、ゼオライト含有NO_x浄化触媒にHCが付着し、NO_x浄化性能が低下することがある。その場合には、NO_x浄化触媒に炭化水素を実質的に含有しないガスを流入させることにより付着したHCを脱離させ、ゼオライト含有NO_x浄化触媒のNO_x浄化性能を回復できる。なお、NO_x浄化触媒へ炭化水素を実質的に含有しないガスを流入させてHCを脱離させると、HCの部分酸化が生じ、COが発生してしまう場合がある。しかし、その場合でも後段に設置したIr含有触媒においてCOを浄化できる為、系外へのCO, NO_xの放出は抑制できる。

40

【0040】

ここで、「実質的に含有しない」とは、反応ガス中に含有されているHC量が、NO_x浄化触媒からHCを脱離させることができる程度に少ない量であることを意味しており、具体的には、炭素元素換算で100ppm以下の含有量である。更に、HCを実質的に含有しないガスの温度を高めることで、NO_x浄化性能の回復が促進される。ガス温度は、

50

350 以上550 以下が望ましく、更には400 以上500 以下が好適である。350 以下ではHCの脱離反応が進まず、550 以上では触媒の性能が熱負荷により低下するからである。

【0041】

HCを実質的に含有しないガスを排ガス流通路内に流入させる手法については、例えばエンジンの運転をコントローラで制御するによりエンジン内の燃焼を促進させ、排ガス中のHC量を低減するという手法をとることができる(図11参照)。この場合、排ガス中のNOx量が増加する可能性があるが、ゼオライト含有NOx浄化触媒及びIr含有触媒により、排ガス中のNOxを高度に浄化できるので、大気中に放出されるNOx量が増加することはない。

10

【0042】

更に、ゼオライト含有NOx浄化触媒に排ガス中のS分が蓄積することで、ゼオライト含有NOx浄化触媒のNOx浄化性能が低下することも考えられる。しかし、この場合にも、ゼオライト含有NOx浄化触媒に流入する排ガスの温度を350 以上550 以下とし、かつゼオライト含有NOx浄化触媒にHCを実質的に含有しないガスを流入させることで、NOx浄化触媒からS分を脱離でき、結果としてNOx浄化性能を回復できる可能性がある。S分をCO, HC浄化触媒から脱離させる際に、排ガス中にHCよりもCOが多く存在すると、S分脱離が促進されることがある。

【0043】

ゼオライト含有NOx浄化触媒、Ir含有触媒、CO, HC浄化触媒に使用する多孔質担体又は触媒活性成分は、基材上に担持させてもよい。基材としては、従来から使用されてきたコーゼライト、Si-Al-Oからなるセラミックス或いはステンレススチールなどの耐熱性金属基板などが適している。基材を用いる場合には、CO, HC浄化性能を向上させる上で、多孔質担体の担持量は、基材1リットルに対して10g以上300g以下であることが好ましい。10g以下であると貴金属の分散が低下して、触媒活性が低下する。一方、300g以上であると、基材がハニカム形状の場合にガス流路への目詰まりが発生し易くなる等の不具合が生じるようになる。

20

【0044】

ゼオライト含有NOx浄化触媒、Ir含有触媒、CO, HC浄化触媒の調製方法としては、例えば、含浸法、混練法、共沈法、ゾルゲル法、イオン交換法、蒸着法等の物理的調製方法や、化学反応を利用した調製方法等などを用いることができる。なかでも、化学反応を利用した調製方法を用いることで、触媒活性成分の原料と多孔質担体との接触が強固になり、触媒活性成分のシンタリング(結晶成長)等を防止できる。

30

【0045】

ゼオライト含有NOx浄化触媒、Ir含有触媒、CO, HC浄化触媒の出発原料としては、硝酸化合物、塩化物、酢酸化合物、錯体化合物、水酸化物、炭酸化合物、有機化合物などの種々の化合物、金属、金属酸化物を用いることができる。例えば、触媒活性成分として2種以上の元素を組み合わせる場合には、活性成分が同一の溶液中に存在するような含浸液を用いて共含浸法にて調製することで触媒成分を均一に担持することができる。

【0046】

ゼオライト含有NOx浄化触媒、Ir含有触媒、CO, HC浄化触媒の形状は、用途に応じて適宜調整できる。例えば、コーゼライト、Si-Al-O、SiC、ステンレス等の各種基体材料からなるハニカム構造体に、本発明の浄化触媒をコーティングして得られるハニカム形状をはじめ、ペレット状、板状、粒状、粉末状などが挙げられる。ハニカム形状の場合、その基材はコーゼライト又はSi-Al-Oからなる構造体を用いることが好適であるが、触媒温度が高まる恐れがある場合には、触媒活性成分と反応しにくい基材(例えばFeを主成分とするメタルハニカム等の基材)を用いることが好ましい。また、多孔質担体と触媒活性成分のみでハニカムを形成してもよい。更には、フィルタ機能を有する基材を使用すれば、排ガス中のすす等を浄化できるようになる。

40

【0047】

50

本発明に係る排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒は、CO及びHCの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスの浄化に対して特に有効であり、常に排ガス中の酸素が化学量論量よりも過剰である場合に、特に好適である。

【0048】

以下、本発明に係る排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒のより具体的な実施例について説明する。

【0049】

<ゼオライト含有NO_x浄化触媒の調製>

Y型ゼオライト(東ソー株式会社製)粉末に硝酸Fe溶液を含浸し、大気下にて150 × 10時間で乾燥して得られたサンプルを、電気炉を用いて大気下にて600 × 1時間の焼成を行うことで、ゼオライトに対し金属元素換算で2wt%のFeが担持されたFe/ゼオライト粉末を得た。得られたFe/ゼオライト粉末及びアルミナゾルを水に添加して調製したスラリーをコージェライト製ハニカム(300セル/in²)にコーティングした後、150の熱風を15分間流通させることで乾燥した。更に、得られたサンプルを電気炉を用いて大気下にて600 × 1時間の焼成を行うことで、見掛けの容積1リットル当たり250gのFe/ゼオライトをコーティングしたハニカム触媒を得た。この触媒を実施例触媒1とする。

【0050】

<基準ガスによるゼオライト含有NO_x浄化触媒の性能評価>

実施例触媒1につき、次の条件で性能評価を行った。容量6cm³のハニカム触媒を石英ガラス製反応管中に固定し、この反応管を電気炉中に設置した。反応管に導入する反応ガスは、酸素過剰雰囲気中の排ガスを模擬した組成であり、NO_x:150ppm、NH₃:180ppm、CO₂:6%、O₂:10%、H₂O:6%、N₂:残差とした。このガスを基準ガスとする。実施例触媒1のNO_x浄化性能を、次式に示すNO_x浄化率により見積もった。なお、体積空間速度は45,000/Hとした。反応ガスを流通させながら、ガス温度を200から500にまで加熱制御し、NO_x浄化性能を測定した。

【0051】

NO_x浄化率(%)=((触媒に流入したNO_x濃度)-(触媒から流出したNO_x濃度)) ÷ (触媒に流入したNO濃度) × 100

<C₃H₆の影響を加味したゼオライト含有NO_x浄化触媒の性能評価>

反応ガス中に300ppmもしくは3333ppmのC₃H₆を添加したこと以外は、基準ガスを用いた場合と同様の方法で、ゼオライト含有NO_x浄化触媒のNO_x浄化性能を測定した。更に、C₃H₆が触媒上でCO、CO₂に転化する割合を次式に示すHC転化率により見積もった。

【0052】

HC CO₂転化率

$$= \left(\left(\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3 \right) - \left(\text{触媒から流出したCO}_2\text{濃度} \right) \right) \div \left(\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3 \right) \times 100$$

HC CO転化率

$$= \left(\left(\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3 \right) - \left(\text{触媒から流出したCO濃度} \right) \right) \div \left(\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3 \right) \times 100$$

<ゼオライト含有NO_x浄化触媒のNO_x浄化率>

図1に、基準ガス、基準ガスに300ppmのC₃H₆を添加したガス、及び基準ガスに3333ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合における、実施例触媒1のNO_x浄化率を示す。300ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合は、基準ガスを使用した場合と比較して、250以下及び400以上の温度域でのNO_x浄化率が低下した。また、3333ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合には、NO_x浄化率がさらに大きく低下した。400での活性に着目すると、基準ガスと比較した場合、NO_x浄化率は93%から25%へ大きく低下した。本結果から、排ガス中のHC濃度が増えるとNO_x浄化率が低下するのは明らかである。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

<ゼオライト含有NO_x浄化触媒のHC転化率>

図2に、基準ガス、基準ガスに300ppmのC₃H₆を添加したガス、及び基準ガスに3333ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合における、実施例触媒1のHC転化率を示す。この図から明らかなように、ガス中のC₃H₆濃度に関わらずCOが発生していることが分かる。特に、3333ppmのC₃H₆を添加したガスの場合、400でのHC-CO転化率は13%であり、約1300ppmのCOが発生することが分かる。

【 0 0 5 4 】

以上の検討結果より、排ガス中にC₃H₆が存在した場合、実施例触媒1からはNO_xとCOが排出されてしまうことは明らかである。

10

【 0 0 5 5 】

<Ir含有触媒の調製>

市販のSiO₂粉末(富士シリシア化学株式会社製のCARiActG-3)に硝酸Ir溶液を含浸した後、120で乾燥し、続いて600×1時間で焼成した。Irの添加量は、SiO₂に対し金属元素換算で0.05wt%とした。このIr含有触媒を、実施例触媒2とする。また、実施例触媒2の製造に使用するSiO₂粉末を、予め800×1時間で大気中にて電気炉処理し、それ以外は実施例触媒2と同じ方法でIr含有触媒を作製した。このIr含有触媒を、実施例触媒3とする。更に、実施例触媒2,3にそれぞれNb₂O₅ゾル水溶液を含浸した後、120で乾燥し、続いて600×1時間で焼成した。Nb添加量はIr添加量と同じモル数とした。このIr含有触媒を、それぞれ実施例触媒4,5とする。下記の表1にIr含有触媒の組成一覧を示す。

20

【表1】

実施例触媒2	Ir/SiO ₂
実施例触媒3	Ir/SiO ₂ (800°C焼成)
実施例触媒4	Nb/Ir/SiO ₂
実施例触媒5	Nb/Ir/SiO ₂ (800°C焼成)

30

【 0 0 5 6 】

<Ir含有触媒の性能評価>

実施例触媒2~5につき、次の条件でNO_x,COの浄化に関する性能評価を行った。容量0.9cm³の粒状触媒(直径0.75mm~1.5mm)を石英ガラス製反応管中に固定した。この反応管を電気炉中に導入し、反応管に導入されるガス温度が200~350となるように加熱制御した。反応管に導入する反応ガスは、酸素過剰雰囲気下の排ガスを模擬したモデルガスであり、その組成は、NO_x:150ppm、CO:1500ppm、O₂:3%、SO₂:3ppm、N₂:残差とした。体積空間速度(F/V)は、200,000/Hとした。

40

【 0 0 5 7 】

実施例触媒2~5の浄化性能を、下記の計算式によりNO_x,CO浄化率を求めることで判定した。

【 0 0 5 8 】

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率 (\%)} = \frac{((\text{触媒に流入したNO}_x \text{ 量}) - (\text{触媒から流出したNO}_x \text{ 量}))}{(\text{触媒に流入したNO}_x \text{ 量})} \times 100$$

$$\text{CO 浄化率 (\%)} = \frac{((\text{触媒に流入したCO 量}) - (\text{触媒から流出したCO 量}))}{(\text{触媒に流入したCO 量})} \times 100$$

図3に、実施例触媒2~5のNO_x浄化率を示す。この図から明らかなように、各触媒

50

ともに凡そ40%前後のNOx浄化率が得られ、酸素共存下でもNOxとCOが反応し、NOxが浄化されることが分かった。最高活性を示す温度域は、実施例触媒2, 4では300、実施例触媒3では280 ~ 300、実施例触媒5では260 ~ 270であり、SiO₂への熱処理の有無や、Nb添加の有無により異なることが分かる。

【0059】

図4に、実施例触媒2~5のCO浄化率を示す。この図から明らかなように、各触媒ともに、NOx浄化率が40%前後に到達する温度域にてCO浄化率は60%を超え、NOxのみでなくCOも浄化されていることが明らかである。

【0060】

以上の評価結果から、Ir含有触媒は、酸素過剰雰囲気中で、NOxとCOを同時に浄化できることが明らかである。また、IrとNbを含有する触媒を用いることで、NOxとCOの浄化率をより高めることが可能であることも明らかである。

10

【0061】

< Ir含有触媒のNH₃酸化率評価 >

Ir含有触媒につき、NH₃の酸化率を評価した。反応ガスとしては、上述の基準ガスからNOxを除外したものをを用い、他の試験条件は、ゼオライト含有NOx浄化触媒の性能評価と同じにした。Ir含有触媒のNH₃酸化率は次式により見積もった。

【0062】

NH₃浄化率(%)

$$= \left(\text{触媒に流入したNH}_3 \text{濃度} \right) - \left(\text{触媒から流出したNH}_3 \text{濃度} \right) \div \left(\text{触媒に流入したNH}_3 \text{濃度} \right) \times 100$$

20

図5に、実施例触媒2, 3のNH₃浄化率を示す。両触媒ともに300以上ではNH₃浄化率が60%を超え、高い性能を示すことが分かる。

【0063】

以下、本発明に係る排ガス浄化装置の構成を、比較例と対比して説明する。

【0064】

< 排ガス浄化装置の第1比較例 >

排ガス浄化装置の第1比較例は、図6に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から実施例触媒1と実施例触媒2をこの順に設置すると共に、実施例触媒1の上流側にNH₃ガスを添加することを特徴とする。上述のように、実施例触媒1は、排ガス中にC₃H₆が存在した場合、NOxとCOが排出されてしまい、更に排ガス中にNH₃ガスが添加された場合には、未反応のNH₃ガスが排出される虞があるが、実施例触媒2は、NOx及びCOを浄化できるのみならずNH₃も浄化できるので、全体としてNOx, CO, NH₃に対して高い浄化性能を発揮できる。

30

【0065】

< 排ガス浄化装置の第2比較例 >

排ガス浄化装置の第2比較例は、図7に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から実施例触媒1、実施例触媒2及び実施例触媒5をこの順に設置すると共に、実施例触媒1の上流側にNH₃ガスの添加することを特徴とする。図3の実験データから明らかなように、実施例触媒2, 5が40%前後のNOx浄化率を示すのは、それぞれ300付近、260付近である。従って、実施例触媒1の後段に実施例触媒2と実施例触媒5を配置することにより、高いNOx浄化率を示す温度域を拡大でき、排ガス温度が変化しても有効にNOx及びCOを浄化することができる。

40

【0066】

< 排ガス浄化装置の第3比較例 >

排ガス浄化装置の第3比較例は、図8に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から実施例触媒1と実施例触媒2をこの順に設置し、実施例触媒1の上流側にNH₃ガスを添加すると共に、実施例触媒1と実施例触媒2の間に、排ガス流路内に水を噴霧する冷却装置を設置したことを特徴とする。図2の実験データから明らかなように、実施例触媒1にてHCからCOが発生するのは凡そ350以上である。一方、

50

図3の実験データから明らかなように、実施例触媒2にて NO_x と CO の浄化が進むのは300以下である。従って、冷却水供給装置から冷却水を噴霧して実施例触媒1の後段で排ガス温度を低下させることにより、実施例触媒2上での NO_x 、 CO 浄化反応を促進させることができる。なお、実施例触媒1と実施例触媒2の設置間隔が十分に大きい場合には、この間に排ガス温度が低下し、両触媒にとって最適な温度域になるので、冷却水供給装置を省略することができる。

【0067】

<排ガス浄化装置の実施例>

排ガス浄化装置の実施例は、図9に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から HC 、 CO 酸化触媒と、実施例触媒1と、実施例触媒2をこの順に設置すると共に、 HC 、 CO 酸化触媒と実施例触媒1の間に NH_3 ガスを添加することを特徴とする。本構成の排ガス浄化装置は、 HC 、 CO 酸化触媒を実施例触媒1の前段に設置するので、実施例触媒1に流入する HC 、 CO を低減することができ、実施例触媒1上での NO_x 浄化反応を促進することができて、系外へ放出される NO_x が低減できる。更には、 HC 、 CO 酸化触媒が排ガス中の SO_x 等により被毒を受けて HC 、 CO 酸化性能が低下しても、実施例触媒上2で NO_x と CO を浄化できる。

【0068】

< HC 、 CO 酸化触媒の調製>

ベーマイト粉末を大気下にて電気炉中で600×5時間の焼成を行うことにより得た Al_2O_3 粉末にアルミナゾルと水を添加して調製したスラリーを、コーゼライト製ハニカム(300セル/ inc^2)にコーティングした後、150の熱風を15分間流通させることで乾燥した。更に、得られたサンプルを電気炉にて600×1時間の焼成を行うことでハニカムの見掛けの容積1リットル当たり200gの Al_2O_3 粉末をコーティングした。得られたアルミナコートハニカムに対し、ジニトロジアンミンPt硝酸溶液と硝酸Pd溶液の混合溶液を含浸し、150の熱風を15分間流通させて乾燥後、電気炉にて600×1時間の焼成を行った。本手法により、元素換算でPtとPdがハニカム1リットル当たりそれぞれ1.5g、0.5g含有するPtPd/ Al_2O_3 ハニカム触媒粉末を得た。

【0069】

<ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒の再生処理：その1>

実施例触媒1に対し、基準ガスを用いて NO_x 浄化活性を評価した後、触媒入口温度を400に維持したまま、3333ppmの C_3H_6 を添加したガスを30分間流通させて、触媒を C_3H_6 に被毒させた。その後、触媒入口温度を200まで低下させ、基準ガスにて再度 NO_x 浄化活性を評価した。更に、基準ガスを流通させたまま触媒入口温度を450で60分間維持させて触媒再生処理を行った。その後、触媒入口温度を200まで低下させて、基準ガスにて再度 NO_x 浄化活性を評価した。その試験結果を、図10に示す。

【0070】

図10から明らかなように、実施例触媒1は、 C_3H_6 被毒後、新品と比較して全温度域で凡そ20ポイント活性が低下するが、再生処理を施すことにより、新品並みの活性を回復する。従って、実施例触媒1に HC が流入して NO_x 浄化活性が低下しても、 HC 濃度を低減させたガスを流通させることで、ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒の活性を回復できることが分かる。

【0071】

<ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒の再生処理：その2>

図11に、本発明に係る排ガス浄化装置の構成を示す。本例の排ガス浄化装置は、ディーゼルエンジン1の排ガスを浄化するものであり、エンジン1の駆動制御を行うコントローラ9を備えている。ディーゼルエンジン1は、燃焼室(シリンダ)1a内の空気をピストン1bで圧縮して高温にし、その圧縮空気に燃料噴射装置2から燃料を供給して自然着火させることで動力を得ている。また、ディーゼルエンジン1は、吸気管4と燃焼室1a

の間に吸気バルブ 1 c を備えており、燃焼室 1 a と排気管 3 の間に排気バルブ 1 d を備えている。なお、図 1 1 においては吸排気バルブ 1 c , 1 d を 1 個ずつ示したが、バルブの数はこれに限定されるものではなく、必要に応じて複数個の吸気バルブ 1 c 及び排気バルブ 1 d を備えることができる。排気管 3 の出口側には浄化触媒 5 , 6 , 7 が設置されており、ディーゼルエンジン 1 から排出された排ガスは浄化触媒 5 , 6 , 7 へ供給され、浄化触媒 5 , 6 , 7 で浄化された後に、外部に放出される。浄化触媒 5 としては CO , HC 酸化触媒、浄化触媒 6 としてはゼオライト含有 NOx 浄化触媒、浄化触媒 7 としては Ir 含有触媒が設置される。なお、図中の符号 1 1 は NH₃ タンク、符号 8 は CO , HC 酸化触媒 5 とゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 との間に NH₃ を噴射する NH₃ 噴射ノズル、符号 1 0 は HC , CO , NOx センサを示している。

10

【 0 0 7 2 】

コントローラ 9 は、センサ 1 0 の出力信号に基づいて HC , CO , NOx 浄化性能の低下の程度を判断すると共に、HC , CO , NOx 浄化性能が所定の値よりも低下したと判断した場合には、エンジン 1 内の燃焼を促進させて浄化触媒 5 , 6 に流入する排ガスの温度を高めると共に、浄化触媒 5 , 6 に流入する排ガス中の HC 濃度を低減させる。

【 0 0 7 3 】

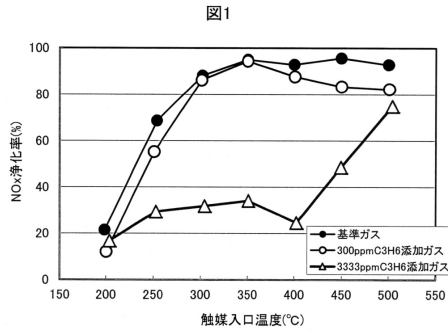
このように、図 1 1 に示す排ガス浄化装置は、排ガス流通路の上流側から CO , HC 酸化触媒 5、ゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 及び Ir 含有触媒 7 をこの順に設置したので、排ガス中の CO , HC , NOx , NH₃ を高度に除去できると共に、CO , HC 酸化触媒 5 及びゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 が HC 分や S 分に被毒した場合にも、コントローラ 9 がエンジン 1 の燃焼状態を制御することで、CO , HC 酸化触媒 5 及びゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 の HC , CO 浄化性能を回復させることができる。

20

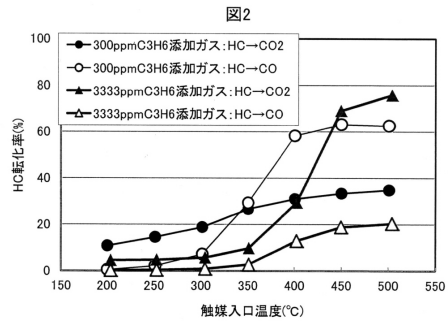
【 符号の説明 】**【 0 0 7 4 】**

1 ... エンジン、1 a ... 燃焼室、1 b ... ピストン、1 c ... 吸気バルブ、1 d ... 排気バルブ、2 ... 燃料噴射装置、3 ... 排気管、4 ... 吸気管、5 ... HC , CO 酸化触媒、6 ... ゼオライト含有 NOx 浄化触媒、7 ... Ir 含有触媒、8 ... NH₃ 注入口、9 ... コントローラ、1 0 ... HC , CO , NOx センサ、1 1 ... NH₃ タンク

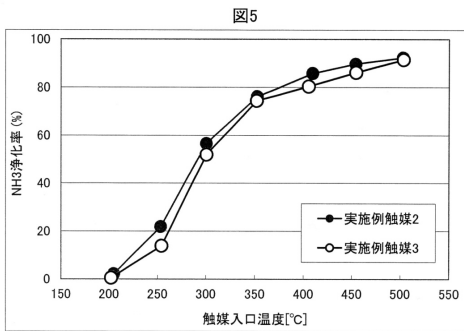
【 図 1 】



【 図 2 】



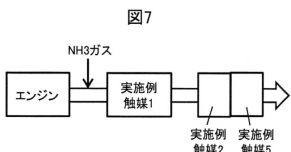
【 図 5 】



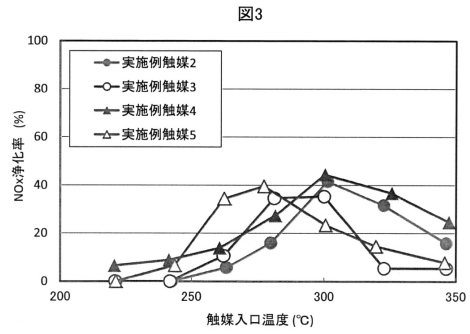
【 図 6 】



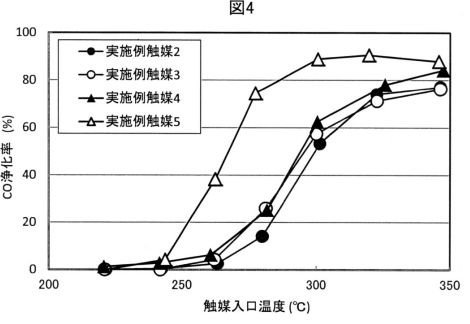
【 図 7 】



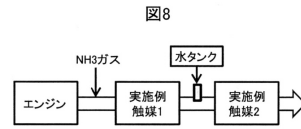
【 図 3 】



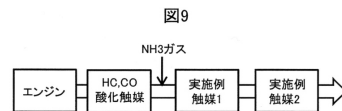
【 図 4 】



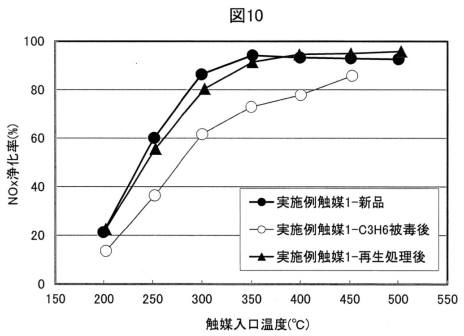
【 図 8 】



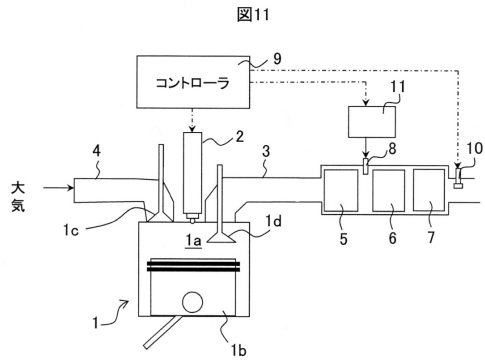
【 図 9 】



【 図 10 】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
F 0 1 N	3/08	(2006.01)	B 0 1 J	23/44	A
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	B 0 1 J	29/14	A
			F 0 1 N	3/08	B
			F 0 1 N	3/10	A

(72)発明者 南 亘
茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場内

(72)発明者 中山 晃
茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場内

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特表2011-525950(JP,A)
特開2012-052546(JP,A)
特開2001-336467(JP,A)
特開2001-073745(JP,A)
特開2002-285831(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 9 6
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
F 0 1 N 3 / 0 0