

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-151706

| | | | |
|-------------------------|-------|-----------|-----------------------|
| ⑤ Int. Cl. ⁴ | 識別記号 | 庁内整理番号 | ⑬ 公開 平成1年(1989)6月14日 |
| F 01 N 3/02 | 3 0 1 | E-7910-3G | |
| B 01 D 39/14 | | B-6703-4D | |
| 46/00 | 3 0 2 | 6703-4D | |
| 53/36 | 1 0 2 | C-8516-4D | |
| B 01 J 29/06 | | A-6750-4G | |
| F 01 N 3/24 | | E-7910-3G | 審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁) |

⑭ 発明の名称 可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するための触媒及びフィルター

⑮ 特 願 昭62-310607

⑯ 出 願 昭62(1987)12月8日

⑰ 発 明 者 村 木 秀 昭 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑱ 発 明 者 近 藤 四 郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑲ 発 明 者 松 本 伸 一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社社内

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉑ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰

明 細 書

1. 発明の名称

可燃性微粒子と窒素酸化物を除去するための触媒及びフィルター

2. 特許請求の範囲

(1) 可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去するための触媒であって、担体に対して銅とゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去するための触媒。

(2) 銅は、ゼオライトにイオン交換担持されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の触媒。

(3) 銅のイオン交換率は50～100%であることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の触媒。

(4) 排気ガスの流入側から流出側に向かって濾過壁により区切られた多数の通路を有すると共に、該通路はその流出側を閉塞した送込通路とその流

入側を閉塞した排出通路とからなり、送込通路は少なくとも1つの排出通路と上記濾過壁を共有し、かつ該濾過壁は送込通路から排出通路に排気ガスが通過するとき排気ガス中の可燃性微粒子を捕足する通孔を有してなり、また該濾過壁には銅とゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去するためのフィルター。

(5) 銅は、ゼオライトにイオン交換担持されていることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載のフィルター。

(6) 銅のイオン交換率は50～100%であることを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載のフィルター。

(7) 濾過壁の通孔は、5～50μmであることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記載のフィルター。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は内燃機関、特に自動車の排気ガス中に

含まれるカーボン等の可燃性微粒子並びに窒素酸化物を同時に除去するための触媒及び該触媒を用いたフィルターに関する。

〔従来技術〕

ディーゼルエンジンの排気ガス中に含まれるカーボン等の可燃性微粒子を除去するために、排気系にフィルターを用いることは公知である。しかし、このフィルターには、長時間の使用により可燃性微粒子が堆積し目詰まりを起こし、圧力損失を生ずる。

そこで、従来はこの欠点を解消するものとして、フィルターの微粒子補足部位にニクロム線ヒータ或いは発熱金属層を組み合わせる通電加熱するように構成したフィルターが提案されている(特開昭58-74121)。また、上記補足部位に燃料を噴射して燃料の燃焼熱により可燃性微粒子を加熱したり、高圧電極を設けて火花放電により加熱する提案もなされている。これらは、上記加熱により可燃性微粒子を焼却し、目詰まりを防ぐものである。また、バナジウム酸銀触媒を担持したフ

ィルター(特開昭58-84042)、更には酸化リチウム、塩化銅、アルカリ金属を有する五酸化バナジウム、リチウム、ナトリウム、カリウムまたはセリウムのバナジン酸塩、またはカリウムまたは銀の過レンニウム酸塩から選んだ1種または2種以上を担持したフィルター(特開昭59-49825)が提案されている。

一方、上記排気ガス中には上記可燃性微粒子の外に窒素酸化物(NO_x)も含有されており、該窒素酸化物を除去するための努力もなされている。

〔解決すべき問題点〕

しかしながら、これら従来技術はいずれも、可燃性微粒子又は窒素酸化物をそれぞれ単独に除去することについては、その効果を発揮するが、可燃性微粒子と窒素酸化物の両者を同時に除去することができない。

また、可燃性微粒子除去用のフィルターと、窒素酸化物除去用の触媒コンバーターとを用い、これらに排気ガスを順次送入して可燃性微粒子と窒素酸化物とをそれぞれ除去することも提案されて

いる(特公昭62-41054)。

しかし、かかる手段は、フィルターと触媒コンバーターの2つの装置を必要とし、コンパクト化、軽量化を進めている自動車技術にとっては好ましくないことではない。

本発明は、かかる問題に鑑みてなされたもので、排気ガス中の可燃性微粒子及び窒素酸化物を同時に除去することができる触媒及びフィルターを提供しようとするものである。

〔問題点の解決手段〕

本願の第1発明は、可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去するための触媒であって、担体に対して銅とゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去するための触媒にある。

上記触媒成分としての銅(Cu)は、金属 Cu 又は酸化銅(CuO)の状態いづれでも良い。また、 Cu と共に用いるゼオライトは、沸石とも呼ばれ、化学組成は長石類または准長石類に類似し、一般式 $\text{W}_m \text{ZnO}_n \cdot s \text{H}_2\text{O}$ 〔ここに、 W は N

a 、 Ca 、 K 、 Ba 又は Sr 、 Z は $\text{Si} + \text{Al}$ ($\text{Si} : \text{Al} > 1$)、 s は一定しない〕で示される含水珪酸塩である。

しかして、該触媒は、ゼオライトと Cu とを混合すること或いはゼオライトに Cu をイオン交換担持すること等により調製する。このイオン交換担持は、実施例にも示すごとく、酢酸銅、硝酸銅等の銅水溶液中にゼオライト層を浸漬、乾燥することなどにより行う。これにより、ゼオライト中の Na 或いはアルカリなどの元素が Cu とイオン交換する。また、このときのイオン交換率は50ないし100%とすることが好ましい。50%未満では、本発明の効果が得られ難いからである。ここに、 Cu のイオン交換率は、 Cu を一価とした場合に Cu がゼオライト中の Na 或いはアルカリ等の元素と交換した量をいう。

次に、上記触媒成分を担持させる担体としては、コーディエライト、アルミナ、シリカ・アルミナ、スポジュメン等の多孔質焼結体等がある。また、担体の形状としては、粒状、ハニカム状体或いは

フォーム(多孔)型等任意であるが、排気との接触を向上させ、可燃性微粒子及び窒素酸化物の除去効果を向上させるためには、ハニカム状等の一体型担体とすることが好ましい。この一体型担体は、後述するフィルターと同様のものである。また、該担体は例えば一体型担体であるコーディエライト担体の表面に、更にアルミナ等の粉末を付着、焼成して、該アルミナ等の多孔質体を形成することにより構成することもできる。

更に、担体上に該触媒成分を担持する方法としては、例えばまず担体上にゼオライト粉末の多孔質体層をコーティングし、その後、これらを酢酸銅等の銅水溶液中に浸漬しCuをイオン交換担持することなどにより行う。しかして、担体に対する触媒成分の担持量としては、担体1ℓに対して1～50gとすることが好ましい。1g未満では、本発明の効果を発揮し、50gを超えてもそれに見合う効果を得難い。

なお、本発明にかかる触媒は200～800℃において用いることが好ましい。また、触媒層へ

壁を共有している。つまり、送入通路に入った排気ガスが必ず濾過壁を通過して排出通路に出る構造となっている。そして、この濾過壁には、排気ガスがこの濾過壁を通過する際に排気ガス中の可燃性微粒子を捕足するための通孔が設けられている。

しかして、上記送入通路と排出通路との形成は、実施例の第1～第3図に示すごとく、まず多数の通路を有する筒状体を作り、その通路の一方側を、例えばいわゆる市松模様となるように1個置きに閉塞する。次いで、他側において、上記閉塞をしなかった通路を閉塞する。これにより、一方側において閉塞しなかった通路が送入通路となり、他方側において閉塞しなかった通路が排出通路となる。

また、上記濾過壁は本発明のフィルターの骨格とも言うべきもので、コーディエライト、アルミナ、アルミナ・シリカ等のセラミックス粉末焼結体などにより構成する。しかして、かかる濾過壁は小さい通孔を有しており、前記のごとく可燃性微粒子を捕足する。上記通孔としては、5～50

導入する排気ガスの空間速度としては、CHSV1千～10万/時とすることが好ましい。

次に、本願の第2発明は、排気ガスの流入側から流出側に向かって濾過壁により区切られた多数の通路を有すると共に、該通路はその流出側を閉塞した送入通路とその流入側を閉塞した排出通路とからなり、送入通路は少なくとも1つの排出通路と上記濾過壁を共有し、かつ該濾過壁は送入通路から排出通路に排気ガスが通過するとき排気ガス中の可燃性微粒子を捕足する通孔を有してなり、また該濾過壁には銅とゼオライトとからなる触媒成分を担持してなることを特徴とする可燃性微粒子並びに窒素酸化物を除去するためのフィルターにある。

本第2発明にかかるフィルターにおいては、送入通路と排出通路とは排気ガスの流入側から流出側に向かって設けた多数の濾過壁によって区画されている。即ち、このフィルターはその軸方向に沿った多数の通路を有する筒状体である。そして、送入通路は少なくとも1つの排出通路と上記濾過

μmとすることが好ましい。5μm未満では、可燃性微粒子による目詰まりが大きくなり、また50μmを越えると可燃性微粒子を捕足し難く、また窒素酸化物の除去(浄化)効果も低下する。

次に、上記濾過壁にはCuとゼオライトとからなる触媒成分を担持する。その担持手段は、前記第1発明において上記触媒成分を担体に担持する場合と同様である。

また、上記触媒成分の構成は、第1発明と同様に、Cuをゼオライトにイオン交換担持すること等により行う。また、そのイオン交換率は、前記と同様50～100%とすることが好ましい。また、この触媒成分の担持は、上記濾過壁によって構成されるフィルター1ℓに対して1～50g/ℓとすることが好ましい。

なお、第1発明、第2発明において、可燃性微粒子の燃焼除去は、Cuとゼオライトとの存在により低温で行うことができるので、触媒層の周囲、フィルターの周囲などに特に燃焼加熱用の加熱器を設ける必要はない。しかし、必要に応じて、か

特開平1-151706(4)

かる加熱器を設けることもできる。

〔作用及び効果〕

本願第1発明においては、触媒成分として銅とゼオライトとを用いているので、排気ガス中の可燃性微粒子を低温において燃焼除去することができると共に、上記触媒成分により排気ガス中の窒素酸化物(NO_x)を高効率で除去することができる。

上記可燃性微粒子の除去は、排気ガスの熱と排気ガス中の酸素とによる自然発火により、燃焼することにより行う。そして、このときの燃焼温度は350℃程度の低温においても行うことができる。これは上記のごとく、Cuとゼオライトとを触媒成分としているためである。

上記 NO_x の除去は、主として排気ガス中の炭化水素と NO_x とを反応させて、 N_2 、 CO_2 、 H_2O 等の成分に分解することにより行われる。

したがって、本第1発明によれば、排気ガス中の可燃性微粒子及び窒素酸化物を同時に除去することができる。また、その除去は350℃程度と

微粒子は上記触媒成分によって、前記第1発明の場合と同様に低温で燃焼除去することができる。また、排気ガス中の窒素酸化物は、主として上記濾過壁の通路を通過する際に前記第1発明の場合と同様に上記触媒成分によって効率よく N_2 等に分解除去される。

したがって、本第2発明によれば、前記第1発明と同様に、排気ガス中の可燃性微粒子及び窒素酸化物を低温において同時に除去ことができ、またその装置もコンパクト、軽量となる。そして、第1発明と同様酸素過剰下において可燃性微粒子と窒素酸化物の同時除去を達成することができる。

上記第1、第2発明において、可燃性微粒子の低温除去が可能となった理由は明確ではないが、触媒成分としてのCuとゼオライトとが可燃性微粒子の発火点を下げる働きを行うためと考えられる。

〔実施例〕

第1実施例

コーディエライト製フィルター担体の濾過壁に、

いう低温において可能である。また、そのために、従来のごとく可燃性微粒子及び窒素酸化物をそれぞれ除去するための2個の除去装置を必要とせず、装置がコンパクト、軽量となる。

また、可燃性微粒子の除去は前記のごとく排気ガス中の酸素と反応(燃焼)させることにより行うものであるため、その反応雰囲気は酸素過剰下である。一方、窒素酸化物の除去は、周知のごとく還元反応であるため、かかる酸素過剰下では充分に行われないのが普通である。しかるに、本発明は酸素過剰下における可燃性微粒子と窒素酸化物の同時除去を達成するものであり、注目すべきものである。

また、本願第2発明においては、フィルター内部を送入通路と排出通路に区画して、送入通路に入った排気ガスを濾過壁を通じて排出通路に送出するようになすと共に、該濾過壁にCuとゼオライトとからなる触媒成分を担持している。そのため、排気ガスの可燃性微粒子を濾過壁によって確実に補足することができ、また、補足した可燃性

ゼオライト粉末を担持すると共にCuをイオン交換担持したフィルターを作製し、次いで該フィルターにディーゼルエンジンの排気ガスを送入して、可燃性微粒子及び窒素酸化物の除去テストを行った。また、比較フィルターについても同様のテストを行った。

即ち、まず第1図ないし第3図に示すごとく、上記フィルター1は軸方向に沿って多数の送入通路2と排出通路3とを交互に有するものである。該フィルター1は、軸方向に沿う多数の濾過壁10によって多数の通路を設け、その通路の排気ガス流入側Aにおいて、第1図に示すごとく、市松模様とその通路の入口を一個置きに壁31により閉塞する。また、フィルターの排気ガス流出側Bにおいて、上記流入側Aにおいて閉塞しなかった通路の出口を壁22により閉塞する。これにより、流出側Bを閉塞した通路が送入通路2を形成し、流入側Aを閉塞した通路が排出通路3を形成する。したがって、送入通路2は流入側Aに送入口21を有し、流出側Bには壁22を有する通路となる。

特開平1-151706(5)

一方、排出通路3は流入側Aには壁31を有し、流出側Bには排出口32を有する。そして、上記フィルター1はその濾過壁10に前記触媒成分を担持してなる。

しかして、流入側Aよりフィルター1に送られる排気ガス4は、送入口21よりフィルター1の送入通路2内に入り、濾過壁10を通過して排出通路3内に送出され、排出口32より浄化ガス41として排出される。排気ガス40の可燃性微粒子及び窒素酸化物は、上記濾過壁10を通過する際に前記のごとく除去される。

また、前記フィルター担体はコーディエライト粉末を成形、焼結することにより作製した一体型基材(担体)で、その軸方向に直角方向の断面における断面積1in²当り、約100の通路を有する。また、該フィルター担体の濾過壁の通孔は平均孔径30μmである。また、該フィルター担体は直径100mmで、その体積は1.3ℓである。

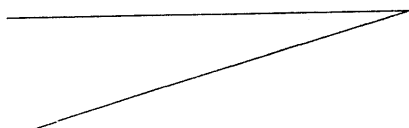
次に、上記フィルター担体上に触媒成分を担持する方法につき説明する。即ち、まず粒径20μ

また、比較のために上記触媒成分は担持しない比較フィルター(試料NoC1)を作製した。

次に、上記フィルターをディーゼルエンジンの排気ガス気流中に取り付け、可燃性微粒子と窒素酸化物(NO_x)の除去効果につき試験した。なお、可燃性微粒子の燃焼温度の低下効果は5時間後の圧力損失の増加率で評価した。すなわち、可燃性微粒子が低温度で燃焼しなければフィルターに堆積し、目詰まりを起こし、圧力損失が大きくなるため、この評価法を用いた。

上記ディーゼルエンジンとしては、4気筒の噴射型エンジン、行程室容積2200cc、回転数2500rpm、負荷5kgf・mのものを用いた。なお、試験時におけるフィルター内の温度は約450℃、また空間速度GHSVは3万/時であった。

測定の結果を第1表に示す。



mのゼオライト粉末100部とシリカゾル80部とを水及び硝酸と共にボールミリングし、ウォッシュコートスラリーを生成させた。次いで、この中に上記フィルター担体を漬浸した。続いて圧縮空気により過剰液を吹き去り、乾燥して遊離の水を除去し、その後500℃で1時間焼成し、フィルター担体上に厚み約50μmのゼオライト多孔質層をコーティングした。

次に、上記フィルター担体を0.02mol/ℓの酢酸銅水溶液に24時間漬浸し、乾燥後、500℃で1時間焼成して、ゼオライトに対してCuをイオン交換担持した。その際のCuのイオン交換率は89%であった。また、フィルター担体1ℓに対するCuの担持量は20g/ℓであった。

続いて、上記フィルター担体を第1～第3図に示したように、その通路の入口及び出口を壁22又は31により閉塞して、送入通路2、排出通路3が共に同数の前記フィルター1を作製した。この壁はアルミナ粉末焼結体を用いた。このフィルターを試料No1とする。

第1表

| 試料 No | 圧力損失 増加率(%) | NO _x 浄化率(%) | |
|----------|----------------|---------------------------|-----|
| 1 | 20 | 63 | 本発明 |
| C1 | 90 | 3 | 比較例 |

第1表より明らかなように、本発明にかかるフィルター(No1)は比較フィルター(NoC1)より、圧力損失増加率が極めて低く、低温度において可燃性微粒子を効果よく燃焼除去していることが分かる。また、NO_xに関しても本発明のフィルターは比較フィルターに比して極めて高い浄化率(除去率)を示していることが分かる。

上記のごとく本願第1、第2発明ともに、可燃性微粒子及びNO_xの除去に優れた効果を発揮することが分かる。

第2実施例

炭化硅素製のフィルター担体の濾過壁に、第1実施例と同様に触媒成分を担持して、フィルターを作製した。そして、第1実施例と同様のテストを行った。

Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.