

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4938021号

(P4938021)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F I

F O 1 N 3/36 (2006.01)

F O 1 N 3/36 B

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 1 O 1 A

B O 1 D 53/36 1 O 1 B

F O 1 N 3/36 C

請求項の数 15 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2008-540702 (P2008-540702)  
 (86) (22) 出願日 平成18年11月9日 (2006.11.9)  
 (65) 公表番号 特表2009-516125 (P2009-516125A)  
 (43) 公表日 平成21年4月16日 (2009.4.16)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2006/050376  
 (87) 国際公開番号 W02007/054740  
 (87) 国際公開日 平成19年5月18日 (2007.5.18)  
 審査請求日 平成21年11月9日 (2009.11.9)  
 (31) 優先権主張番号 0523135.2  
 (32) 優先日 平成17年11月14日 (2005.11.14)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 590004718  
 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミ  
 テッド、カンパニー  
 JOHNSON MATTHEY PUB  
 LIC LIMITED COMPANY  
 イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリ  
 ート、25、フィフス、フロア  
 (74) 代理人 100075812  
 弁理士 吉武 賢次  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100094640  
 弁理士 紺野 昭男  
 (74) 代理人 100107342  
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>HC-SCR触媒上でのコーキングの低減

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リーンバーン内燃機関の排ガス流中で、Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>炭化水素選択的接触還元 (HC-SCR) 触媒上でのコーキングを低減させる方法であって、

前記排ガス流が炭化水素およびNO<sub>x</sub>を含んでなり、

前記排ガス流温度が300 以下である場合に、前記排ガス流の炭化水素とNO<sub>x</sub>とのモル比(HC : NO<sub>x</sub>)を2.0以下に制御し、

前記排ガス流温度が300 ~ 425 である場合に、前記排ガス流の炭化水素とNO<sub>x</sub>とのモル比(HC : NO<sub>x</sub>)を2.0 ~ 4.5に制御し、

前記排ガス流温度が425 以上である場合に、前記排ガス流の炭化水素とNO<sub>x</sub>とのモル比(HC : NO<sub>x</sub>)を4.5以上に制御することを含んでなる、方法。

【請求項 2】

前記炭化水素が、0 ~ 10 %の芳香族化学種を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記排ガス流温度が300 以下である場合に、前記炭化水素とNO<sub>x</sub>とのモル比(HC : NO<sub>x</sub>)を0.5 ~ 2.0に制御し、

前記排ガス流温度が425 以上である場合に、前記炭化水素とNO<sub>x</sub>とのモル比(HC : NO<sub>x</sub>)を4.5 ~ 7.0に制御する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記炭化水素が、10 ~ 40 %の芳香族化学種を含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

10

20

## 【請求項 5】

前記排ガス流温度が 300 以下である場合に、前記炭化水素と NO<sub>x</sub> とのモル比 (HC : NO<sub>x</sub>) を 1.0 ~ 2.0 に制御し、

前記排ガス流温度が 425 以上である場合に、前記炭化水素と NO<sub>x</sub> とのモル比 (HC : NO<sub>x</sub>) を 4.5 ~ 5.0 に制御する、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記排ガス流中に存在する NO<sub>x</sub> の量を監視し、前記存在する NO<sub>x</sub> の量に応答して、前記排ガス流中に存在する炭化水素の量を変える工程を含んでなる、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記排ガス流中に存在する NO<sub>x</sub> の量をエンジン性能に基づいて予想し、前記存在する NO<sub>x</sub> の量に応答して、前記排ガス流中に存在する炭化水素の量を変える工程を含んでなる、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

前記排ガス流中に存在する炭化水素の量を監視し、前記存在する炭化水素の量に応答して、前記排ガス流中に存在する NO<sub>x</sub> の量を変える工程を含んでなる、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記排ガス流中に存在する炭化水素の量をエンジン性能に基づいて予想し、前記存在する炭化水素の量に応答して、前記排ガス流中に存在する NO<sub>x</sub> の量を変える工程を含んでなる、請求項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記炭化水素を、前記 HC - SCR 触媒の上流にある前記エンジン排ガス流中に注入する、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

エンジン燃料を、前記エンジンの燃焼シリンダー中で、または前記排ガス流中で分解することにより、前記炭化水素化学種を製造する、請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記排ガス流が水素も含んでなる、請求項 1 ~ 11 の何れか一項に記載の方法。

## 【請求項 13】

前記水素が、1000 ppm 未満、所望により 600 ppm 以下で存在する、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

リーンバーンエンジン用の排気機構であって、

前記機構が Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HC - SCR 触媒と、及び

使用中に、前記排ガス流温度が 300 以下である場合に、前記排ガス流の炭化水素と NO<sub>x</sub> とのモル比 (HC : NO<sub>x</sub>) を 2.0 以下に制御し、

前記排ガス流温度が 300 ~ 425 である場合に、前記排ガス流の炭化水素と NO<sub>x</sub> とのモル比 (HC : NO<sub>x</sub>) を 2.0 ~ 4.5 に制御し、

前記排ガス流温度が 425 以上である場合に、前記排ガス流の炭化水素と NO<sub>x</sub> とのモル比 (HC : NO<sub>x</sub>) を 4.5 以上に制御するための手段を備えてなる、排気機構。

## 【請求項 15】

使用中に、前記炭化水素の供給を制御するための手段を備えてなる、請求項 14 に記載の排気機構。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の分野】

## 【0001】

本発明は、リーンバーンエンジン排ガス流における Ag / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 炭化水素選択的接触還元 (HC-SCR) 触媒のコーキングを低減する方法に関する。

10

20

30

40

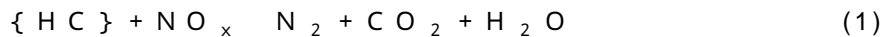
50

## 【 0 0 0 2 】

HC-SCRは、文献中で、非選択的接触還元(NSCR)触媒、リーン $\text{NO}_x$ 触媒(LNC)、リーン $\text{NO}_x$ 還元触媒、「脱 $\text{NO}_x$ 触媒」および $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とも呼ばれることがある。

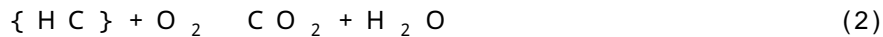
## 【 0 0 0 3 】

炭化水素選択的接触還元では、炭化水素(HC)が、酸素( $\text{O}_2$ )ではなく、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )と反応し、式(1)に従って窒素( $\text{N}_2$ )、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )および水( $\text{H}_2\text{O}$ )を形成する。



## 【 0 0 0 4 】

酸素との非選択的競合反応は、式(2)により与えられる。



## 【 0 0 0 5 】

所望の反応(1)を選択的に促進するために使用される最も効果的なHC-SCRは、Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Cu交換されたZSM-5およびAg /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。Ag /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、高温で、広い温度範囲にわたって機能し、最近では、車両試験で有望視されている(ここにその全文を参考として含めるKlingstedt et al., Topics in Catalysis, 30/31, 2004, 27およびLindfors et al., Topics in Catalysis, 28, 2004, 185)。

## 【 0 0 0 6 】

これらの触媒は全て、長鎖アルカンおよびディーゼル燃料を包含する炭化水素による $\text{NO}_x$ の選択的還元に対する高い活性を示すが、どの型の触媒にも、使用にある種の制限があるのが難点である。Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、窒素への $\text{NO}_x$ 転化率および選択性が低く、 $\text{N}_2\text{O}$ (転化率>60%)が基本的な生成物である。さらに、Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のHC-SCR活性範囲(window)は、低温(約150~250 )に限られている。一般的に、Cu / ZSM-5触媒は、銅の焼結およびゼオライトの脱アルミニウム化のために熱的失活を受けることがある。Ag /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、水熱エージングには耐性があるが、コーキングまたは硫酸化により引き起こされる化学的失活を起こすことがある。我々は、Pt /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の比較的乏しい性能およびCu / ZSM-5およびAg /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  HC-SCR触媒のエージング後の比較的乏しい活性は、これまで、広範囲に使用されるためには不十分であると理解している(ここに参考として含めるKonig et al., Topics in Catalysis, 28, 2004, 99)。

## 【 0 0 0 7 】

約400 °Cより上では、存在する炭素が全て燃焼して $\text{CO}_2$ を形成し、それによって、触媒の表面が、その上における反応に利用できるようになるので、コーキングは、高温におけるどのHC-SCR触媒の活性にも、重大なファクターではない。特定のHC-SCR触媒の絶対活性と、コーキングが起こることがある活性の低下とを区別することが重要である。特定HC-SCR触媒の絶対活性は、コーキング低減が同時に起きても、必ずしも増加する訳ではない。

## 【 0 0 0 8 】

それに関わらず、コーキングは、Ag /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒のHC-SCR活性に低い温度で重大な影響を及ぼすので、我々は、コークス堆積を引き起こす炭化水素化学種が触媒に到達するのを制限し、コーキング失活を最少に抑える手段を考案した。該手段は、Ag /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の改良を含み、W02005/016496号明細書(ここに参考として含める)に開示されている。具体的には、我々は、既知のHC-SCR触媒を部分的酸化触媒(POC)と組み合わせることにより、低温コークス形成の抑制または回避が可能であることを開示した。W02005/016496号明細書の発明では、POCが、リーンバーン内燃機関の排ガス中にある炭化水素の、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、水素ガス( $\text{H}_2$ )および部分的に酸素化された炭化水素化学種への部分的酸化を促進することにより、コーキングを阻止し易くする。従って、排ガス中に存在する重質炭化水素化学種は、より小さな、より反応性の高い化学種に部分的に酸化されてから、下流のHC-SCR触媒と接触する。

## 【 0 0 0 9 】

ここで我々は、排ガスの炭化水素とモル $\text{NO}_x$ 比( $\text{C1}$ としての $\text{HC}:\text{NO}_x$ )を最適化し、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  HC-SCR触媒に対する高い転化率を広い温度範囲にわたって達成することにより、触媒形成を変える必要なしに、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  HC-SCR触媒上におけるコーキングを低減する新規な方法を見出した。

#### 【0010】

第一の態様により、本発明は、リーンバーン内燃機関の、炭化水素および $\text{NO}_x$ を含んでなる排ガス流中における、 $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 炭化水素選択的接触還元(HC-SCR)触媒上でのコーキングを低減させる方法であって、排ガス流の炭化水素とモル $\text{NO}_x$ 比を、排ガス流温度が300以下である場合には2.0以下に、排ガス流温度が300~425である場合には2.0~4.5に、排ガス流温度が425以上である場合には4.5以上に制御することを含んでなる、方法を提供する。本発明に関連する排ガス流の温度は、排ガス流の、HC-SCR触媒に影響を及ぼす時の温度である。

10

#### 【0011】

研究の途中で、我々は、炭化水素を使用する $\text{NO}_x$ の $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒による選択的接触還元は、使用する炭化水素によって異なることを見出した(図1参照)。短鎖アルカン、例えばオクタンおよびデカン、は、 $\text{NO}_x$ 転化率が低いのに対し、長鎖アルカンは良好な初期活性を示すが、これは、上に説明したように、コーキングのために時間と共に低下する。

#### 【0012】

この、 $\text{NO}_x$ の選択的接触還元で使用する炭化水素と $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の活性との間のつながりにより、我々は、 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 比を温度に応答して変えることに加え、使用する炭化水素に応じて $\text{HC}:\text{NO}_x$ 比をどのように変えたら良いかを研究するようになった。その結果、我々は、使用している炭化水素の芳香族化合物含有量に応じて $\text{HC}:\text{NO}_x$ 比を変えることにより、良好な高温活性を維持し、コーキングによる低温失活を最少に抑えられることを見出した。従って、一実施態様では、炭化水素は芳香族化学種含有量が比較的低い、例えば0~10%の芳香族化合物を含んでなる。この方法を芳香族化学種含有量が比較的低い炭化水素に応用する場合、 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 比を、排ガス流温度が300以下である場合には0.5~2.0に、排ガス流温度が425以上である場合には4.5~7.0に制御する。別の実施態様では、炭化水素は芳香族化学種含有量が比較的高い、例えば10~40%の芳香族化合物を含んでなる。この方法を芳香族化学種含有量が比較的高い炭化水素に応用する場合、 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 比を、排ガス流温度が300以下である場合には1.0~2.0に、排ガス流温度が425以上である場合には4.5~5.0に制御する。

20

30

#### 【0013】

本明細書中に定義する「芳香族化合物」には、下記の化学種、すなわちトルエン、エチルベンゼン、キシレン、極性芳香族化合物(polaromatics)、1-メチルナフタレン、n-ペンチルベンゼン、ビフェニル、1-ブチルナフタレン、n-ノニルベンゼン、2-オクチルナフタレンおよびn-テトラデシルベンゼンが挙げられるが、これらに限定するものではない。

#### 【0014】

$\text{HC}:\text{NO}_x$ 比の制御は、存在する $\text{NO}_x$ の量に応答して、存在する炭化水素の量を変えるか、または存在する炭化水素の量に応答して、存在する $\text{NO}_x$ の量を変えることにより、達成できる。これは、排ガス流中に存在する $\text{NO}_x$ または炭化水素のレベルを監視するか、または排ガス流中に存在する $\text{NO}_x$ または炭化水素のレベルを予想することにより、達成できる。そのようなレベルは、特定のエンジン条件の際に存在することが既知である $\text{NO}_x$ または炭化水素レベルを基準にすることにより、予想できる。

40

#### 【0015】

本発明で使用する炭化水素は、HC-SCR触媒の上流にあるエンジン排ガス流中に注入するか、またはエンジン燃料を分解することにより、製造することができる。エンジン燃料は、エンジンのシリンダー中で、または排ガス流中で分解することができる。エンジン燃料を分解する方法のさらなる詳細に関しては、特許出願第PCT/GB2006/002595号明細書(ここに参考として含める)参照。

50

## 【 0 0 1 6 】

排ガス循環装置または燃料燃焼技術、例えばエンジン速度 / 負荷マップの関連する部分におけるHCCI、を使用し、HC-SCR触媒への $\text{NO}_x$ 供給を変化させることができる。

## 【 0 0 1 7 】

好適なエンジン燃料には、芳香族炭化水素化学種含有量が比較的高い燃料、例えばディーゼル(US06、2007実施用のUltra Low Sulphur Diesel-ULSD)およびガソリン、および芳香族炭化水素化学種含有量が比較的低い燃料、例えばFT-GTL(Fischer-Tropschガス～液)およびバイオディーゼルが挙げられる。

## 【 0 0 1 8 】

$\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$  触媒の特徴の一つは、そのHC-SCR活性を強化する水素の能力である。文献(ここにその全文を参考として含める、Satokawa, Chem. Lett., 2000, 294およびSatokawa et al., Appl. Cat. B, 42, 2003, 179およびShibata et al., Phys. Chem., 5, 2003, 2154)中では、水素の役割は、アルミナ上に存在する $\text{Ag}_2\text{O}$ クラスターを活性化すること、または炭化水素化学種を変化させ(例えば酸素化により)、 $\text{NO}_x$ 還元に対する活性がより高い化学種を発生することである。本発明の一実施態様では、排ガス流が水素も含んでなる。我々は、水素が、比較的低いレベル、例えば1000 ppm未満、所望により600 ppm以下、で、HC-SCR活性に対する有利な効果を有することができることを見出した。例えばHC-SCRの上流にある排ガス中に注入した炭化水素燃料を燃焼させることにより、あるいはエンジンの校正により、排ガス中の水素含有を増加することは可能であるが、そのような水素増加は、一般的に炭化水素の増加も伴う。特別な実施態様では、リホーミング触媒(改質触媒)を炭化水素と接触させることにより、排ガスの炭化水素含有量を同時に増加させることなく、比較的低いレベルの水素を排ガス中に導入することができる。

## 【 0 0 1 9 】

第二の態様により、本発明は、リーンバーンエンジン用の排気機構であって、該機構が $\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$  HC-SCR触媒、および使用中に、排ガスの $\text{HC} : \text{NO}_x$ 比を、排ガス流温度が300 以下である場合には2.0以下に、排ガス流温度が300 ~ 425 である場合には2.0 ~ 4.5に、排ガス流温度が425 以上である場合には4.5以上に制御するための手段を備えてなる、排気機構を提供する。

## 【 0 0 2 0 】

実際には、 $\text{HC} : \text{NO}_x$ は、排ガス中の $\text{HC}$ 濃度を調節することにより、排ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を調節することにより、または両方により、制御することができる。一実施態様では、排気機構は、使用中に、炭化水素の供給を制御するための手段を備えてなる。そのような手段は、HC-SCR触媒の上流にある排ガス中に炭化水素を注入するための、または一個以上のエンジンシリンダー中に燃料を注入するタイミングを調節するための手段を備えてなることができる。別の実施態様では、排気機構が、使用中に、 $\text{NO}_x$ の供給を制御するための手段を備えてなり、 $\text{NO}_x$ 制御手段が、排ガス循環装置または燃料燃焼技術、例えばエンジン速度 / 負荷マップの関連する部分におけるHCCI、を備えてなることができる。これら2種類の実施態様のいずれにおいても、制御手段は、予めプログラム化された電子制御装置を包含することができる。

## 【 0 0 2 1 】

別の実施態様では、排気機構は、排ガス流中に存在する水素の量を増加させる手段を備えてなる。そのような手段は、白金族金属またはニッケルを基材とする燃料リホーマ(ここに参考として含める、Trimm et al., Catalysis Reviews - Science and Engineering, 43, 2001, 31-84参照)を包含することができる。

## 【 0 0 2 2 】

上に詳細に説明した方法におけるように、炭化水素化学種は、HC-SCR触媒の上流にあるエンジン排ガス流中に注入するか、またはエンジン燃料を分解し、それによって、短鎖炭化水素を製造することができる。炭化水素化学種を、エンジン燃料の分解により製造する場合、この分解は、エンジンの燃焼シリンダー中または排ガス流中で行うことができる。従って、排気機構は、排ガス流中に炭化水素化学種を注入するための手段、またはエンジ

ンの燃焼シリンダーまたは排ガス流の中でエンジン燃料を分解する手段を備えてなることができる。

【 0 0 2 3 】

別の態様で、本発明は、本発明の排気機構を包含するリーンバーン内燃機関、およびそのようなリーンバーンエンジンを包含する車両または固定動力源を提供する。

【 0 0 2 4 】

本発明をより深く理解できるようにするために、添付の図面を参照しながら、下記の例を例示のためにのみ記載する。

【 0 0 2 5 】

#### 例1

##### 触媒形成

2重量%  $\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を、湿式含浸により調製した。硝酸銀を、アルミナ担体の細孔容積に従う適量の水に溶解させた。次いで硝酸塩溶液を、混合しながら単体に加えた。一晚乾燥させた後、試料を500 で2時間焼した。

【 0 0 2 6 】

#### 例2

##### 試験条件

ディーゼル型燃料(US06またはGTL)を、気体状混合物( $\text{NO}$  500 ppm、炭化水素( $\text{C}_1$ 当量) 2250 ppm、 $\text{CO}$  240 ppm、 $\text{O}_2$  12%、 $\text{H}_2\text{O}$  5%、 $\text{CO}_2$  4.6%、残部 $\text{N}_2$ を、総流量3 L/分)で、触媒0.6 g上に流すことにより、触媒のHC-SCR活性を測定した。 $\text{NO}_x$  転化率は、典型的には、10分後に、200 から出発する一定触媒入口温度で、50 間隔で500 に増加させることにより、測定した。

【 0 0 2 7 】

#### 例3

##### 使用する炭化水素の、2重量% $\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$ の反応性に対する影響

図1は、n-オクタン、n-デカン、n-ドデカン、GTLおよびUS06の、炭化水素と $\text{NO}_x$  の比4.5に対する、250 における定常状態 $\text{NO}_x$  濃度と時間の関係を示す。オクタンおよびデカンは $\text{NO}_x$  転化率が低いのに対し、ドデカンは良好な初期活性を示すが、そのGTLおよびUS06に対する高い反応性は、コークス堆積も促進し、従って、反応性が急速に低下する。

【 0 0 2 8 】

#### 例4

##### $\text{HC} : \text{NO}_x$ の、2重量% $\text{Ag} / \text{Al}_2\text{O}_3$ の反応性に対する影響

例1の2重量%に対する定常状態 $\text{NO}_x$  転化活性を、炭化水素化学種の供給源としてGTLおよびUS06を使用し、炭化水素と $\text{NO}_x$  の比2.5および4.5に対して測定した。

【 0 0 2 9 】

図2は、 $\text{NO}_x$  転化活性が、US06よりもGTLで、一般的により高く、 $\text{NO}_x$  転化率は、低温で低 $\text{HC} : \text{NO}_x$  比を使用した場合に、より効果的であることを示している。GTLとUS06との間の性能の差は、部分的に、表1に示すようにUS06よりもGTLのセタン価が高いためであろう。さらに、我々は、 $\text{NO}_x$  転化率の改良は、コーキングによる失活が400 未満の温度で起こり(両燃料の50%蒸留温度は約300 である。表1参照)、存在する炭化水素化学種が少ないので、コーキングが少ないと考えている。しかし、より高い温では、 $\text{HC} : \text{NO}_x$  が高い程、 $\text{NO}_x$  転化により効果的である。

【 0 0 3 0 】

燃料分析	方法	US06	GTL
セタン価	ASTM D613	53.9	79
15 における密度( $\text{kgm}^{-3}$ )	ASTM D4052	827.1	784.6
40 における粘度(cSt)	ASTM D445	2.467	3.497
50%蒸留( )	ASTM D86	264	295.2

10

20

30

40

50

90%蒸留( )	ASTM D86	329	342.1
LCV(MJ kg <sub>-1</sub> )		42.7	43.9
硫黄(mg kg <sub>-1</sub> )	ASTM D2622	46	0.05
芳香族化合物(重量%)		24.4	0.3
C(重量%)		86.5	8.5
H(重量%)		13.5	15
O(重量%)		-	-
H / C比(モル)		1.88	2.10

表1 ディーゼル燃料特性

【0031】

10

図3は、GTLおよびUS06に関する、300、炭化水素と $\text{NO}_x$ の比2.5および4.5における定常状態 $\text{NO}_x$ 濃度と時間の関係を示す。 $\text{HC}:\text{NO}_x$ 比を4.5から2.5に下げた時、初期 $\text{NO}_x$ 転化率は低いが、触媒失活の速度も低 $\text{HC}:\text{NO}_x$ では低いので、30分後には、 $\text{NO}_x$ 転化率は、 $\text{HC}:\text{NO}_x=2.5$ の試料で高くなった。

【0032】

図4は、US06およびGTL燃料における、最適化した炭化水素と $\text{NO}_x$ の比に関する $\text{NO}_x$ 転化活性を示す。(最適化したとは、本発明により、排ガス流の温度増加と共に、 $\text{HC}:\text{NO}_x$ を増加したことを意味する)。2種類の炭化水素供給源に対する様々な比も示す、右側の軸参照。これらの結果は、 $\text{HC}:\text{NO}_x$ の最適化により、温度範囲全体にわたって、HC-SCR活性が改良されることを示している。

20

【0033】

## 例5

2重量%  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の反応性に対する水素の影響

気体状混合物中に300 ppmまたは600 ppmの $\text{H}_2$ が存在する場合の、例1の2重量%  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に関する定常状態 $\text{NO}_x$ 転化活性を、炭化水素化学種の供給源としてUS06を使用し、最適化した炭化水素と $\text{NO}_x$ の比で測定した。

【0034】

図5は、 $\text{H}_2$ の添加によるHC-SCR触媒活性の著しい改良を示し、 $\text{H}_2$ の添加レベルが低くても、活性寛容度が低温に向かって広がっている。

【0035】

30

炭化水素化学種の供給源としてGTLを使用しても、類似の結果が得られている。

【0036】

## 例6

2重量%  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の反応性に対する $\text{NO}_x$ レベルの影響

200 ppmを含むガス混合物を使用し、存在するUS06の量を調節して最適化された炭化水素と $\text{NO}_x$ の比を維持し、例5の300 ppm  $\text{H}_2$ 試験を繰り返した。

【0037】

図6は、低レベルの $\text{NO}_x$ ならびに高レベルの $\text{NO}_x$ でも、HC-SCR触媒の効果が高いことを示している。

【図面の簡単な説明】

40

【0038】

【図1】図1は、様々な燃料に対して、250における $\text{NO}_x$ 転化率が時間と共にどのように変化するかを示す。

【図2】図2は、GTLおよびUS06燃料の両方に対して、炭化水素と $\text{NO}_x$ の比2.5および4.5で、定常状態 $\text{NO}_x$ 転化活性が温度と共にどのように変化するかを示す。

【図3】図3は、GTLおよびUS06燃料の両方に対して、炭化水素と $\text{NO}_x$ の比2.5および4.5で、300における $\text{NO}_x$ 転化活性が時間と共にどのように変化するかを示す。

【図4】図4は、GTLおよびUS06燃料の両方に対して、最適化された炭化水素と $\text{NO}_x$ の比で、定常状態 $\text{NO}_x$ 転化活性が温度と共にどのように変化するかを示す。

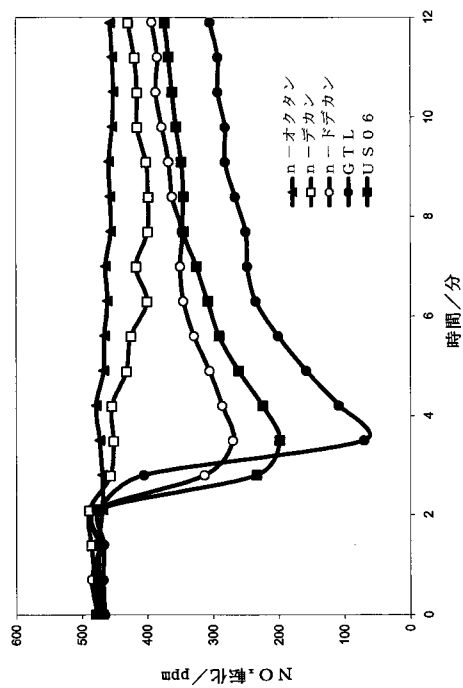
【図5】図5は、気体状混合物中に存在する $\text{H}_2$  300 ppmまたは600 ppmで、US06燃料(最

50

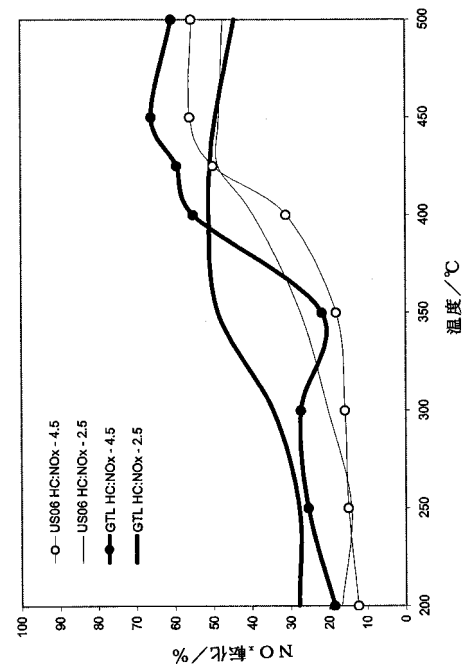
適化された炭化水素と $\text{NO}_x$ の比における)の定常状態 $\text{NO}_x$ 転化活性が温度と共にどのように変化するかを示す。

【図6】図6は、気体状混合物中に存在する $\text{H}_2$  300 ppm、低レベルの $\text{NO}_x$ で、US06燃料(最適化された炭化水素と $\text{NO}_x$ の比における)の定常状態 $\text{NO}_x$ 転化活性が温度と共にどのように変化するかを示す。

【図1】

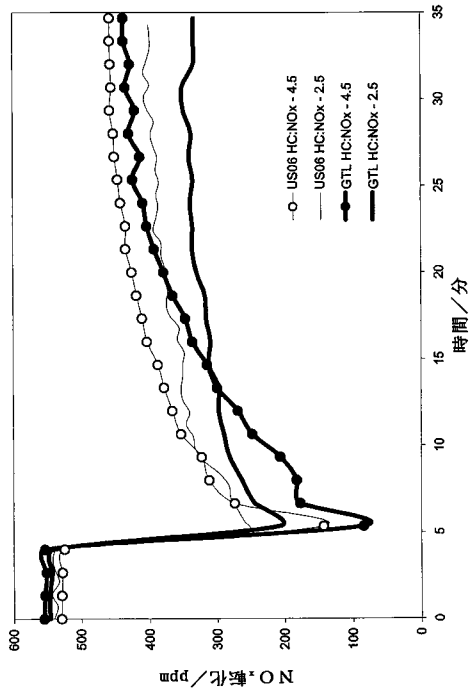


【図2】

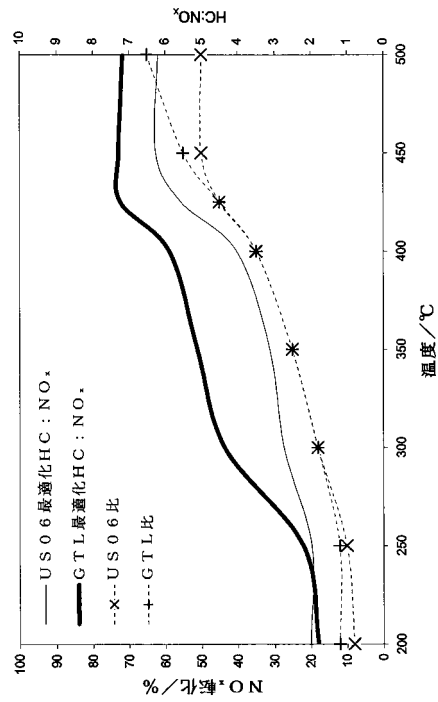




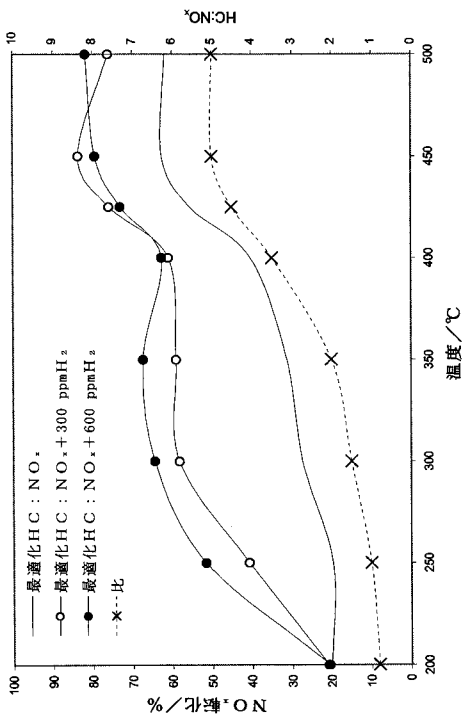
【図 3】



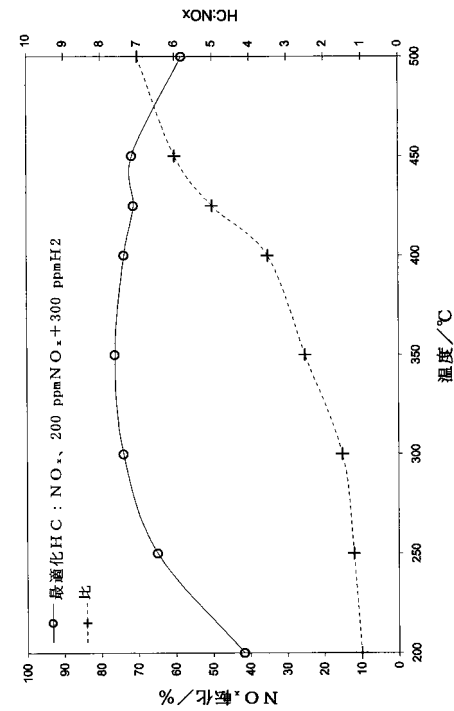
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 ラジ、ラオ、ラジャラム

イギリス国パークシャー、スロウ、ブッカランド、アベニュー、34

(72)発明者 アサナシオス、ツォラキス

イギリス国ウースターシャー、ブロムスグローブ、ウッドランド、グランジ、パビロン、ガーデンズ、29

(72)発明者 バレリー、マリー、ルネ、ウエル

イギリス国パークシャー、レディング、カレイ、ストリート、11

審査官 二之湯 正俊

(56)参考文献 特開2000-093803(JP,A)

特開2004-330191(JP,A)

特表2004-506505(JP,A)

米国特許第05534237(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F01N 3/00- 3/38

F01N 9/00

B01D 53/36