

(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2010-249142

(P2010-249142A)

(43) 公開日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 3/08 ZABB	3G091
FO1N 3/24 (2006.01)	FO1N 3/08 A	3G301
FO1N 3/28 (2006.01)	FO1N 3/24 E	4D048
FO1N 3/36 (2006.01)	FO1N 3/28 301E	4G169
FO2D 41/04 (2006.01)	FO1N 3/36 J	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-106230 (P2010-106230)  
 (22) 出願日 平成22年5月6日(2010.5.6)  
 (62) 分割の表示 特願2000-575607 (P2000-575607) の分割  
 原出願日 平成11年10月4日(1999.10.4)  
 (31) 優先権主張番号 9822083.3  
 (32) 優先日 平成10年10月12日(1998.10.12)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)  
 (31) 優先権主張番号 9917042.5  
 (32) 優先日 平成11年7月21日(1999.7.21)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 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 PUBLIC LIMITED COMPANY  
 イギリス国ロンドン、ハットン、ガーデン、40-42  
 (74) 代理人 100117787  
 弁理士 勝沼 宏仁  
 (74) 代理人 100091487  
 弁理士 中村 行孝  
 (74) 代理人 100107342  
 弁理士 横田 修孝  
 (74) 代理人 100111730  
 弁理士 伊藤 武泰

最終頁に続く

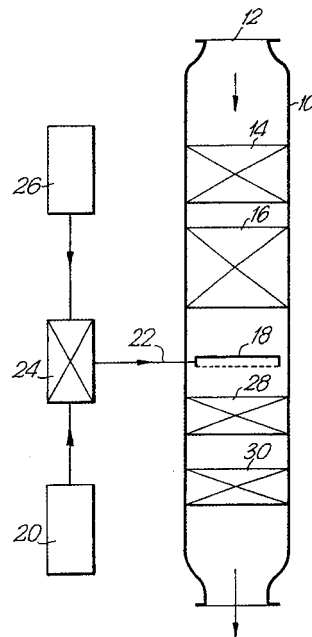
(54) 【発明の名称】 燃焼排気ガスを処理する方法および装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ディゼルエンジンの排気ガス用のエミッションコントロール。

【解決手段】 ディゼルエンジン排気からのエミッションコントロール用のシステムおよび方法であって、NOをNOxに変換する触媒14と、煤を収集し、かつ、NO<sub>2</sub>と燃焼するまでそれを維持するフィルター16と、そしてNOx吸蔵剤28とを含んでなるものであり、ここで、前記吸蔵剤の上流で、NOx吸蔵剤を還元剤または他の反応物質とを注入して(インジェクター18)、NOx吸蔵剤を再生する手段を用いてなり、そして、少なくともも再生の間に、吸蔵剤から離脱した排気ガスをスリーウェイ触媒30に通過させる、ものである。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

COと、HCと、NOと、O<sub>2</sub>と、煤と、および非反応ガスとを含有する燃焼排気ガスを処理する方法であって、

- i . NOをNO<sub>2</sub>に酸化することを触媒し、
- ii . iの生産物からフィルター上に煤を収集し、
- iii . NO<sub>2</sub>との反応により、そしてあるいはiでの反応後に残余したO<sub>2</sub>との反応により、収集した煤を燃焼させ、
- iv . 再生可能なNO<sub>x</sub>吸蔵剤の作用により、iiiの生産物からNO<sub>x</sub>を除去し、
- v . 前記吸蔵剤を

(a) 前記吸蔵剤の上流で、しかし前記酸化触媒の下流で、還元剤を注入して正味の酸化剤の濃度を減少することにより、および/または

(b) 前記吸蔵剤の上流でNO<sub>x</sub>の特別な反応物質を注入してなることにより、断続的に再生し、そして、

vi . 少なくとも前記再生の間に、前記吸蔵剤に残留する前記ガスを、HCとCOをO<sub>2</sub>とによりH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>とにする反応を効果的に促進させ、かつ、NO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に効果的に処理する触媒システムに曝すことを含んでなる、方法。

## 【請求項 2】

前記NO<sub>x</sub>吸蔵剤が、

- (a) アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、および遷移金属の化合物と、ここで、前記化合物が、吸蔵条件下で、十分な安定度の硝酸および/または亜硝酸を形成することが可能なものであり、かつ、再生条件下で、窒素酸化物および/または窒素を放出することが可能なものであり、および/または
- (b) ゼオライト、炭素、および高い表面積を有する酸化物のような、吸蔵性材料とを含んでなる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記吸蔵剤において、工程viの触媒システムが前記吸蔵剤と連携されてなるものである、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

工程viでの前記触媒システムが、前記吸蔵剤の後に分離床を包含してなるものである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記吸蔵剤と連携したまたはその後にある前記触媒がバナジウム/チタニウム/および/または一種以上の白金金属を含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法システム。

## 【請求項 6】

還元剤または反応物質が工程iiiの後に導入されてなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記還元剤が炭化水素、水素、または脱水素可能な有機化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

注入された還元剤を含有する前記排気ガスの空気/燃料重量比が、10 ~ 等価である、請求項 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

前記NO<sub>x</sub>の特別な反応物質が、アンモニアもしくはヒドラジンであり、かつ、それをそのままおよび/または分解可能性前駆体化合物として、その場で(in situ)注入されてなる、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

アンモニアが尿素または尿素水溶液として注入される、請求項 9 に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 1 1】

前記還元剤が、

(a) エンジンから発生するものとしての、または先行工程の排気ガス処理により生じるものとしての、リーン排気ガス、または

(b) 等価以前に、還元剤が添加されたか、または添加されてなるガスに、または、

(c) 例えば、前記  $\text{NO}_x$  の特別な反応物質が空気の添加を伴って注入されてなる時、リーンとされたガス、または

(d) リッチまたは等価のガスかまたは、還元剤が導入されて組成物において、例えばガス温度を増加させるか、または正味のリーンガスを放出する反応を付与する中でのガス、の中に注入されてなる請求項 9 または 10 に記載の方法。

10

## 【請求項 1 2】

還元剤がフィルターの上流で注入されてなる、9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 1 3】

前記フィルターが非触媒化されたものである、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 1 4】

前記還元剤が酸化触媒の上流で注入されてなる、請求項 1 2 に記載の方法。

## 【請求項 1 5】

前記排気ガスが 50 ppmw / w 未満の硫黄を含有する燃料の燃焼生成物である、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の方法。

20

## 【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の方法に対応した完全体を有する、排気ガス燃焼処理システム。

## 【請求項 1 7】

少なくとも  $\text{NO}$  を  $\text{NO}_2$  に酸化することを効果的に促進させる触媒と、

煤を効果的に収集し、かつ、それを前記排気ガス中の  $\text{NO}_2$  と燃焼反応させるために保持するフィルターと、

固体吸蔵剤で充填されてなる  $\text{NO}_x$  吸蔵剤と、

前記吸蔵剤の再生を断続的に導入するための手段と、

ここで、前記手段が、前記吸蔵剤の上流で、しかし前記酸化触媒の下流で、還元剤を効果的に導入してなるものであり、および / または前記吸蔵剤の上流で  $\text{NO}_x$  の特別な反応物質を導入してなるものであり、そして、

30

前記吸蔵剤と一緒におよび / またはその下流で連携されてなるものであり、 $\text{HC}$  と  $\text{CO}$  を  $\text{O}_2$  とにより  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  とする反応を効果的に促進し、かつ、 $\text{NO}_x$  を  $\text{N}_2$  に処理することを効果的に促進させる触媒システムとを、組合せおよびその順序で含んでなる、請求項 1 6 に記載のシステム。

## 【請求項 1 8】

排気出口に接続されてなる、請求項 1 6 または 1 7 に記載のシステムを有する、ディーゼルエンジン。

## 【請求項 1 9】

ターボチャージャー直噴型のものである、請求項 1 8 に記載のエンジン。

40

## 【請求項 2 0】

好ましい条件内で操作を効果的に維持する、センサーと、インジェクターと、コンピューターと、およびアクチュエーターとを包含する、請求項 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の、(好適なものとしての)方法、システム、エンジン。

## 【請求項 2 1】

明細書の詳細な説明によって実質的に記載されたおよび例示された、方法、システム、またはエンジン。

## 【請求項 2 2】

ヨーロッパ ステージ第 IV エミッション法律に従って操作される、請求項 1 ~ 2 1 の

50

いずれか一項に記載の方法、システム、またはエンジン。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、エミッションコントロール、特にディゼルエンジンの排気ガス用のエミッションコントロールに関する。

【0002】

EP-A-0341832号公報、対応US4902487号公報は、NO含有ディゼル排気ガスから煤を除去する方法および処理システムを開示しており、この方法および処理は、酸化触媒上にフィルターされなかったガスを通過させてNOをNO<sub>2</sub>に転換させてなり、煤をフィルター上に収集し、NO<sub>2</sub>を含有する最終ガスを用いて収集した煤を燃焼し、その様な燃焼を可能とするために、NO<sub>2</sub>に転換されるNOの量が十分となるように、400未満の温度で続行されるものである。

10

【0003】

EP-A-0758713号公報は、燃焼出口ガスからNO<sub>x</sub>を下記の手段に従って除去する煤燃焼工程による方法が開示されており、その手段は、固体吸蔵剤および断続的なエンジン燃料注入口調整器によってこの吸蔵剤を再生することによりまたは、酸化触媒の上流で排気ガス中に還元剤を注入する、というものである。

【0004】

本発明によれば、COと、HCと、NOと、O<sub>2</sub>と、煤と、および非反応ガスとを含有する燃焼排気ガスを処理する方法が提供されるものであり、その方法は、

20

i. NOをNO<sub>2</sub>に酸化することを触媒し、

ii. iの生産物からフィルター上に煤を収集し、

iii. NO<sub>2</sub>との反応により、そしてあるいはiでの反応で残余したO<sub>2</sub>との反応により

、収集した煤を燃焼させ、

iv. 再生可能なNO<sub>x</sub>吸蔵剤の作用により、iiiの生産物からNO<sub>x</sub>を除去し、

v. 前記吸蔵剤を

(a) 前記吸蔵剤の上流で、しかし前記酸化触媒の下流で、還元剤を注入して正味の酸化剤の濃度を減少することにより、および/または

(b) 前記吸蔵剤の上流でNO<sub>x</sub>の特別な反応物質を注入してなることにより、断続的に再生し、そして、

30

vi. 少なくとも前記再生の間に、前記吸蔵剤に残留する前記ガスを、HCとCOをO<sub>2</sub>とによりH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>とにする反応を効果的に促進させ、かつ、NO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に効果的に処理する触媒システムに曝すことを含んでなる、各工程を含んでなるものである。

【0005】

本発明は、特に、組合せおよび順序で、下記の方法工程に対応する、触媒と吸蔵剤とを含んでなる、排気ガス処理システムを提供するものであり、この方法工程は、

少なくともNOをNO<sub>2</sub>に酸化することを効果的に促進させる触媒と、

煤を効果的に収集し、かつ、それを前記排気ガス中のNO<sub>2</sub>と燃焼反応させるために保持するフィルターと、

40

固体吸蔵剤で充填されてなるNO<sub>x</sub>吸蔵剤と、

前記吸蔵剤の再生を断続的に導入するための手段と、

ここで、前記手段が、前記吸蔵剤の上流で、しかし前記酸化触媒の下流で、還元剤を効果的に導入してなるものであり、および/または前記吸蔵剤の上流でNO<sub>x</sub>の特別な反応物質を導入してなるものであり、そして、

前記吸蔵剤と一緒におよび/またはその下流で連携されてなるものであり、

HCとCOをO<sub>2</sub>と反応させてH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>とする反応を促進し、かつ、NO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に処理することを促進させる効果的な触媒システムとを含んでなるものである。

【0006】

さらに、このシステムは、ルーチン特性、例えば、次の下流での化学的工程で、要求さ

50

れるレベルに排気ガスの温度を調製する手段を、包含してなるものである。

【0007】

このシステムは、エンジンデザインおよびアンダーフロアまたは他の空間の検討により、単一ハウジング（「管」）内で、あるいは分離ハウジング内で構造されてもよい。

【0008】

触媒および吸蔵剤は、好適にはセラミックまたは金属のハニカムに支持されてなるものであり、ここで、このセラミックは一種以上の、アルミナ、シリカ、チタニア、コージエライト、セリア、ジルコニア、シリコンカーバイド、またはその他のもの、一般的には酸化された物質を含んでなる。ハニカムは、後に詳細に述べる通りに、ウオッシュコートと、その上に一以上の層として、触媒活性および/または吸蔵性材料とを担持してなる。ハニカムは、典型的には少なくとも50、例えば、50 - 400セル/平方インチ、あるいはそれ以上、例えば800まで、金属の構造的な構成によれば1200までのセルを有する。

10

【0009】

酸化触媒にあつては、活性物質は、一般的には白金金属（「PGM」）、特に、白金および/またはパラジウム、必要に応じて、他のPGM、例えば、ロジウム、そして他の触媒成分または促進成分を含んでなる。酸化触媒の正確な組成および構造は、本発明の操作性に重要ではないし、ゆえに、要求される条件に従って改変されてもよいものである。定温度の着火性（引火性）調製物が好ましい。慣用的な製造技術が用いられてもよい。触媒は、勿論、必要な転換を達成するように、サイズ化されたり、構成化されるべきであり、そして、そのデザインはそのハニカムの中に煤をトラップすることを最小限にしなければならない。

20

【0010】

フィルターは、過剰なバックプレッシャーを引き起こすことなく、煤をトラップすることが可能ないずれのものであつてもよい。一般的には、セラミックの、焼結金属の、または織あるいは不織の、ワイヤーフィルターが使用可能であり、そして、ウォールフローハニカム構造は特に安定性を有するものである。フィルターの構造物質は、好ましくは多孔性のセラミック酸化物、シリコンカーバイド、または焼結性金属である。例えば、アルミナのような被覆、かつ、例えば、一種以上のPGMまたはLa/Cs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が存在してもよい。一般的に、煤は炭素および/またはヘビー炭化水素物であり、そしてこれらは酸化炭素およびH<sub>2</sub>Oに転換される。この原理のある種の態様は、ジョンソンマッセイ社の連続再生トラップ技術において、市販的に使用可能とされており、そして、この内容はEP-A-0341832号公報およびUS4902487号公報に記載されており、これらの公報は参考文献として本明細書中に包含するものである。

30

【0011】

NO<sub>x</sub>吸蔵剤は（または「NO<sub>x</sub>トラップ」とも言うこととする）、下記に詳細に説明するが、一ユニットまたは連続的な分離ユニットとして提供されてもよい。それは、慣用的なハニカム基材上に活性層として形成されたものであつてもよいしまたは、単一ハニカムまたはあるいは多層ハニカム上に連続的な積層を形成されてもよい。

【0012】

吸蔵剤は

(a) アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、および遷移金属の化合物であつて、これらの化合物が、吸蔵条件下で、十分な安定度の硝酸および/または亜硝酸を形成することが可能なものであり、かつ、再生条件下で、窒素酸化物および/または窒素を放出することが可能なものであり、および/または

(b) ゼオライト、炭素、および高い表面積を有する酸化物のような、吸蔵性材料と、から洗濯されてもよい。

40

【0013】

化合物(a)は、複合酸化物、例えば、Ba-Cu-OまたはMnO<sub>2</sub>-BaCuO<sub>2</sub>等のアルカリ金属と銅との複合酸化物、あるいは添加されたCe酸化物、Y-Ba-Cu

50

- O および Y - S r - C o - O として、存在してもよい。(酸化物が簡単に言及されているが、しかし、実践的には、水酸化物、カーボネート、そして硝酸の存在では、温度とガス組成に依存するものである)。化合物が用いられる場合であっても、例えば貴金属等の一以上の触媒剤としてもまた存在してもよいが、これらは、窒素酸化物の交換としての反応、および還元剤および/または NO<sub>x</sub> の特別な反応物質の作用としての反応を、促進させるものである。

#### 【0014】

工程 vi での触媒システムは有効温度で活性化されるものであり、かつ、再生期間中にリーンガスに曝すことによって不利な影響を与えてはならないものである。それは、吸蔵剤と連携されてなることも可能であり、代替的におよび追加的に、分離床にあってもよい。それは、典型的には、上記に記載したように、八ニカム構造上に高い表面積を有するウォッシュコートに、一種以上の PGM、特に、Pt、Rh、Pd およびこれらの組合せを含んでなるものであってよい。好適な触媒は、「3ウェイ」または「SCR」型である。多くの他のものが文献に記載されており、そして当業者が使用可能である。

10

#### 【0015】

触媒システムが前記吸蔵剤と連携するものである場合、それは、吸蔵剤が「触媒化された」ものであり、触媒性材料は、例えば、NO<sub>x</sub> 吸蔵剤と、共 - 沈殿または共 - 浸漬または共 - 堆積させたもの、または吸蔵剤の層あるいは吸蔵剤粒子の間の上にはまたは中に、1 以上の交互に挟んだ層としての存在あるいは微細粒子 (例えば、10 - 500 μm) としての存在、が挙げられる。

20

#### 【0016】

NO<sub>x</sub> 吸蔵剤の再生：

1. 還元剤として、炭化水素、例えば、特に簡便であるガソリンまたはディーゼル燃料、例えばライトサイクルオイル、ケロセン、または C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> のパラフィン等の他のもの、を導入してもよい。

2. 還元剤として、水素 (好適には、乗り物内で、その場で (in situ) 発生するもの) または、容易に脱水素可能な還元剤、例えば、低級アルコール、特にメタノールあるいはエタノールを導入してもよい。還元剤が特別なものとして導入される場合、それは、酸化触媒の下流で、酸化触媒の上流に同一または異なる還元剤の導入であり、あるいはエンジンマネジメント、例えばガス温度を増加させる反応を付与するものであり、それは場外されないが、しかし、連続的に NO<sub>x</sub> の吸蔵に十分なリーンガスを与えるようにコントロールされる。断続的に還元剤が、酸化触媒の下流に導入され、その後、NO<sub>x</sub> 脱着濃度に対する酸化剤成分を減少させる。

30

3. 好ましい技術は、NO<sub>x</sub> の特別な反応物質、特に、窒素水素化物、例えばアンモニアまたはヒドラジン、を注入することを含んでなる。この方法は、そのままあるいは例えば水溶液として、または前駆体化合物、例えば尿素あるいは尿素水溶液として注入されることができ、排気処理条件中に還元剤として生産することができる。本明細書にあっては、その化合物は、注入の後の工程で「アンモニア」と呼ばれる。そのような還元剤または化合物の注入、或いはキャリアーガスの使用は一般に行われている。

40

#### 【0017】

NO<sub>x</sub> の特別な反応物質を使用する再生にあっては、還元剤を使用する場合よりも、酸化剤濃度は、あったとしても一層少ないように減少させるべきである。実際、還元剤はリーン条件下、例えば、

(a) エンジンから発生するものとしての、または先行工程の排気ガス処理により生じるものとしての、リーン排気ガス、

(b) 等価以前に、還元剤が添加されたか、または添加されてなるガス、

(c) 例えば、還元剤が空気の添加を伴って注入されてなる時、リーンとされたガス。NO<sub>x</sub> の特別な反応物質を使用する再生はまた効果的である。

(d) リッチまたは等価のガス、および還元剤が導入されて、組成物において、例えばガス温度を増加させるか、または正味のリーンガスを放出する反応を付与する中でのガス、

50

で使用される。

【0018】

反応物質の注入力所は、最も簡単には、フィルターの下流であってよく、このときに、温度は典型的には、150 - 300 の範囲である。しかしながら、注入は非常に速く行うことができ、フィルターの上流で、しかし酸化触媒の下流である場合、温度は典型的には、フィルター入り口で、煤の燃焼に要求されうる、250 - 350 の範囲である。さらに、反応物質は酸化触媒の上流に注入されてよい。そのような非常に速い注入では、供給反応物質は「スパイク」濃度で、NO<sub>x</sub>と反応し、吸蔵剤の再生を短期間に展開させることができるからであり、それは排気ガスの流れ中での実質的に過剰なNO<sub>x</sub>であり、その結果、NO<sub>x</sub>の反応により多大なロスを被る必要がない。極端な場合、全てのNO<sub>x</sub>流を反応させて、N<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>Oを得られるかもしれないし、このことは、フィルター上での煤の燃焼を止めてしまうかもしれない。しかしながら、アンモニア注入スパイクの短期化のためには、煤の蓄積は少なくするであろうし、障害が生じる前に燃焼が再度生じるはずである。温度は、酸化触媒の上で、アンモニアをNO<sub>x</sub>に酸化することが実質的に起こりうるのに十分なほどの高さとするべきではない。不必要なアンモニアの副反応を制限するために、それは前駆化合物として導入されてよいし、それによってアンモニアの利用性を遅延化してもよい。そのような制限は、酸化触媒および/またはフィルターの好適な調製によって付与されてもよい。特に、フィルターは非触媒型であってもよいし、計画的に導入された触媒材料、例えばPGMが存在しないものであってもよい。フィルターの偶然的な触媒活性のいずれかのものは、例えば、その構造材料、または例えば炭素のような積層蓄積物により、上記副反応を連続的に促進しないものとして存在する。

10

20

【0019】

反応物質の供給割合は反応されるNO<sub>x</sub>の量に対して可能な限り化学量論的に近似したものとされるべきである。特に、注入がフィルターの上流でなされる場合には、割合は最終出口のNO<sub>x</sub>とアンモニアの測定値に対応してコントロールされるべきである。反応物質が使用される工程では、非特別の還元剤の導入により、豊富なガスであってもよい。

【0020】

酸化触媒とフィルターとの間で、または（好ましくは）フィルターと吸蔵剤との間で、還元剤の注入による正味の酸化剤レベルの減少は、煤燃焼の妨害を最小にし、好適には、空気/燃料重量比が10~等価の範囲に対応したガス組成物を生じさせる。

30

【0021】

通常、再生段階は、操作条件に基づいて、少ない時間で、例えば、0.1%、5%の、エンジン走行時間で、行うことが可能である。

【0022】

本発明は、そのようなエンジン操作システムおよび方法とを組み合わせたエンジンをも提供することができる。この組合せは、煤フィルターの上方の一以上の点で、確立している手段、例えば、電気ヒーター、EGR、またはNO<sub>x</sub>放出サイクルを包含するものであってもよい。

【0023】

方法、エンジン、特にNO<sub>x</sub>吸蔵剤を再生する手段、のコントロールは下記の具体例を包含するものである。

40

1. 吸蔵剤および/または最終出口ガスからNO<sub>x</sub>またはアンモニアの漏れの最終検出に対する応答、
2. 計画的なまたは負荷に鋭敏なエンジン管理変動のデータ入力に基づく予想に対する応答、
3. 例えば、不完全なウォームアップまたは天候不順のような非固定条件に対する、ガス組成物の変動に対する許可。

従って、組合せは、少なくとも、燃料組成物、エンジン入り口での空気/燃料比、排気ガス組成物および重要な段階での温度、特にフィルター上の圧力低下、のいずれか一つのセンサーを包含してもよい。それはまた、センサーからのデータを効果的に評価し、エン

50

ジンオペレーター、コンピューター手段、に知らせる表示手段と、そして、例えば、スター時、可変負荷、および変動機会を考慮して、所望の操作条件にエンジンを効果的に調整するコントロール抑制連結具と、を包含してもよい。

【0024】

好ましくは、エンジンは、ディゼルエンジン、けれども他のエンジンであり、それは、直噴ガソリンエンジン、を包含し、また本発明において効果的なものである。エンジンは、乗り物の動力源であってよく、または固定動力源または予備動力源であってよい。それは、「ヘビーデューティー」乗り物、即ち、少なくとも3500kg用であってよく、または「ライトデューティー」乗り物、例えば、特に、乗用車またはライトバン、「都市循環」として運転されるようなもの、を包含するものである。

10

【0025】

好ましくは、エンジンは低硫黄燃料、即ち、成分Sの重量により硫黄が50ppm未満である燃料、を供給される。高濃度の硫黄燃料で運転する場合、SOx吸蔵剤をNOx吸蔵剤の上流でいくつかの工程で用いてもよい。

【0026】

本発明は、好ましい実施態様の一つの説明と、本明細書に添付した図面の言及とにより、完全に理解されるであろう。図面は概要的に単一の図式で、触媒と吸蔵剤とのシステムが好適に本発明を実行していることを示している。

【0027】

システムは、単一の「管」10で構成されてなり、この管は12でディゼルエンジン（図面に示していない）からの排気と結合してなり、このディゼルエンジンは50ppm未満硫黄含有のディゼル燃料が供給されている。管10の入り口端では、触媒14が存在し、この触媒は400セル/in<sup>2</sup>のセラミックハニカムモノリス上に支持された低着火温度の酸化触媒である。触媒14はエンジンおよび乗り物に対するCOとHCとの関連で排気規制に適合させて設計することが可能であり、そして、少なくとも70%のNOがNO<sub>2</sub>へ転換されるものである。

20

【0028】

触媒14を離れたガスは、フィルターはセラミックウォールフロー型の煤フィルター16の中を通過し、50nm超過の粒子を収集する。ガス中のNO<sub>2</sub>と硫黄酸化物は、蓄積または封鎖されることなく、約250の温度で煤を酸化する。

30

【0029】

フィルター16を離れたガスは、噴霧スプレーインjekター18上を通過し、インjekター18は、ライン22に結合したタンク20から供給される、再生流体、例えば液体還元剤、またはNOxの特別の反応物質、例えば、気体状のアンモニアまたはアンモニア前駆体を、受け取ることができる。インjekター18はエンジン管理システム26のコントロール下で、ポンプ24により供給される。ポンプ24はパルスモードで作動し、離脱させるNOxに対して化学量論的に等価な割合でNOxの特別の反応物質を供給する。

【0030】

18からのガス、あるいは持ち込まれた再生液体は、その後NOx吸蔵剤28に入る。通常のリーン運転エンジンで、かつ18で注入がない間は、吸蔵剤28は実質的にNOx流量をすべて除去している。しかしながら、注入された再生剤を含有するガスがそこに到達した場合、NOxは放出され、かつ、吸蔵剤28が触媒化されるか否かに大きく依存して、N<sub>2</sub>に転換する。ガスは、再生剤、NOx、およびO<sub>2</sub>を未だに含有している場合、3-ウェイ触媒30中を通過し、ここでは、これらの反応物質が実質的に化学的平衡状態とされて、非汚染物質のガスとされる。そのような反応が実質的に吸蔵剤28上で行われる場合、28から離脱されるガスは大気中に排出されない。NOxの特別の試薬が還元剤として使用された場合、触媒30はSCR触媒であるべきである。吸蔵剤28と触媒30は単層ハニカム上に隣接してまたは一緒に混合されてもよい。

40

【0031】

50



本発明の方法およびシステムは、ヨーロッパ ステージ第IVエミッション法律に適合させることが可能であり、そして、排気規制は標準設定された範囲内で満足させることが可能である。

【実施例】

【0032】

例 1

ディーゼル燃料を用いるNOxトラップの再生

NOxトラップは、ウォールの厚さが6 / 1000インチ、計測値5.66 × 6インチ、を有する400 cps iモノリスに、バリウム(13.2%)、白金(1.7%)、ロジウム(0.17%)とを含有させ、残部のアルミナ、セリア、およびジルコニアとを合計添加量3.5 g / in<sup>3</sup>で被覆したものであった。このNOxトラップを、1.9リッター普通吸気直噴ディーゼルエンジン(Swedish MK-1 燃料)から生じ、CRT-処理されたガス流でNOx(260 ppm)を含有するものに曝した。触媒の入り口温度が310、貯蔵NOxで飽和された時から初めて30秒間、曝した。NOxトラップの前面で、1 g / sの割合、3秒間、排気ガス流の中にMK-1ディーゼル燃料を導入したとき、NOxトラップは再生され、そのようにして、NOxを再び貯蔵することができた。初期の運転条件は回復され、それによって同量のNOxが貯蔵された。そしてこの方法は、トラップのNOx収容能力を悪化させることなく、何度も繰り返し行うことができた。

10

【0033】

20

例 2

燃料直噴 + EGRを用いるNOxトラップの再生

例1に記載のNOxトラップを、CRT-処理されたガス流でNOx(260 ppm)を含有するものに曝した。触媒の入り口温度が220、貯蔵NOxで飽和された時から初めて30秒間、曝した。エンジンは例1に記載されたものであり、EGRを用いてガス流中の酸素濃度を減少させた。NOxトラップの前面で、1 g / sの割合、1.5秒間、排気ガス流の中にMK-1ディーゼル燃料を導入したとき、NOxトラップは再生され、NOxを再び貯蔵することができた。初期の運転条件は回復され、それによって同量のNOxが貯蔵された。そしてこの方法は、トラップのNOx収容能力を悪化させることなく、何度も繰り返し行うことができた。

30

同様の良好な走行が、他の温度180 と330 との間で、異なる時間の燃料注入により行われた。

【0034】

例 3

アンモニアを用いるNOxトラップの再生

(a) 例1に記載したNOxトラップ、しかしまたパラジウム(1.7%)を包含したものに、NOx(100 ppm)、O<sub>2</sub>(9.55)、CO<sub>2</sub>(8.2%)、そしてH<sub>2</sub>O(9%)含有するガス流に曝した。触媒の入り口温度が200 ~ 300 であり、貯蔵NOxで飽和された時から初めて60秒間、曝した。アンモニア(500 ppm)を導入し、かつ、O<sub>2</sub>を遮断して、60秒間とした時、NOxトラップは再生され、そのようにして、NOxを再び貯蔵することができた。初期の運転条件は例1のように回復した。

40

上記例のいずれもが、NOxトラップの出口ガスが再生期間中、リッチであったし、そして、3-ウェイPt/Rh触媒での温度で、その触媒に存在するNOx、HC、およびCOが分解された。

【0035】

(b) 段落(a)に記載された運転を繰り返したがしかし、違った条件で行った。それは、O<sub>2</sub>供給をカットしてガス流量の温度レベルを維持し、かつ、アンモニアを温度が安定するのに十分な期間注入した。これもまた、NOxトラップを再生した。そのとき、O<sub>2</sub>供給を最初60秒間、アンモニア注入(NOx吸蔵)なしに再び行い、その後、60秒間、アンモニアを使用(再生)した。この交互交換は300秒間維持された。

50

連続300秒走行は、温度上昇において行った。出口のNOx含有量ppmv/vは以下の通りであった。

150 - 170	:	30 - 40
200	:	30
250	:	25
300	:	25から上昇し45
350	:	25から上昇し100

このことは、300 超過では、アンモニアのNOxに対する考慮すべき副反応が存在するが、しかしながら、150 - 300 ではNOxを吸蔵し、アンモニアによる再生が、たとえO<sub>2</sub>が存在していても効果的であったことを、証明している。

10

上記例のいずれもが、NOxトラップの出口ガスが再生期間中、リッチであったし、そして、3-ウェイPt/Rh触媒での温度で、その触媒に存在するNOx、HC、およびCOが分解された。

【0036】

(c)先に、フィルターの上流でアンモニアの注入を説明した通り、アンモニア前駆体尿素、構成14(酸化触媒)と構成16(非触媒化コージェライト煤フィルター)とからなるシステムの一部を構築し、14と16との間に32%w/w尿素水溶液の貯蔵器からの噴霧スプレーインジェクター供給を装備した。システムはエンジン出口と16出口にNOxとNOのセンサーを包含していた。

14の入り口は10リッターボルボディゼルエンジンの排気が供給されていた。NOx濃度は最初に尿素の注入なしで測定し、その後時々、受けるべきガス中のNOxとほとんど等価の尿素注入をおこない、その後尿素注入を止めた。運転は225 - 350の間で行った。290でのガス分析は、典型的には下記に従って、ppmv/vで測定した。

20

【0037】

	NOx	NO	NO <sub>2</sub>
エンジン外部	540	505	35
16外部(尿素無し)	525	200	325
16外部(尿素)	400	160	240
16外部(尿素停止)	520	350	170
	チェック	170	350

30

【0038】

このことは、尿素の注入はガスのNOx成分を約25%で単に除去することができ、フィルター16の下流で使用可能な尿素前駆体アンモニアの約75%を離脱する。システムでは、アンモニアがNOxの再生をし、アンモニアとNOxの比は16の入り口で「スパイク」であり、即ち、非常に化学的当量以上であり、完全に十分なアンモニアがNOx吸蔵剤に到達していることを証明している。このように、アンモニアのスパイクは、特に尿素として添加される場合は、酸化触媒14上の反応を逃れている。

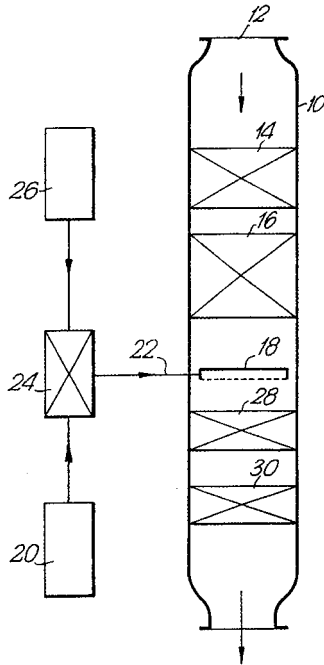
【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】図1は本発明による燃焼排気ガスを処理する方法を示す図である。

40

【図 1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成22年6月7日(2010.6.7)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

燃焼排気ガスを処理するシステムであって、  
 少なくともNOをNO<sub>2</sub>に酸化することを促進させる効果的な触媒と、  
 前記酸化触媒の下流にあるフィルタート、  
 前記フィルタ-の下流にあるNO<sub>x</sub>吸蔵剤と、  
 前記吸蔵剤の再生を断続的に行うための手段と、  
 炭化水素(HC)とCOをO<sub>2</sub>と反応させてH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>とする反応を効果的に促進  
 し、かつ、NO<sub>x</sub>をN<sub>2</sub>に効果的に処理する、触媒システムとを含んでなり、  
 前記フィルタ-が煤を効果的に収集し、かつ、それを前記排気ガス中のNO<sub>2</sub>と燃焼反  
 応させるために保持するものであり、  
 前記NO<sub>x</sub>吸蔵剤が固体吸蔵剤に充填されてなり、  
 前記手段が、前記吸蔵剤の上流でNO<sub>x</sub>の特別な反応物質を注入してなるものであり、  
 かつ、前記吸蔵剤と一緒におよび/またはその下流で連携されてなるものである、燃焼排  
 気ガスを処理するシステム。

## 【請求項 2】

COと、炭化水素(HC)と、NOと、O<sub>2</sub>と、煤と、および非反応ガスとを含有する  
 燃焼排気ガスを処理する方法であって、

- ( i )  $\text{NO}$ の $\text{NO}_2$ への酸化を触媒し、
- ( ii ) フィルター上に煤を収集し、
- ( iii )  $\text{NO}_2$ との反応により、そしてあるいはまた工程 ( i ) 後に残余した $\text{O}_2$ との反応により、収集した煤を燃焼させ、
- ( iv ) それを含有するガスと再生可能な $\text{NO}_x$ 吸蔵剤と接触させることにより、工程 ( ii ) の生産物から $\text{NO}_x$ を除去し、
- ( v ) 前記吸蔵剤の上流で $\text{NO}_x$ の特別な反応物質を注入してなることにより、断続的に前記吸蔵剤を再生し、そして、
- ( vi ) 少なくとも工程 ( v ) の間に、工程 ( v ) の生産物ガスを、 $\text{HC}$ と $\text{CO}$ を $\text{O}_2$ により $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ とする反応を効果的に促進させ、かつ、 $\text{NO}_x$ を $\text{N}_2$ に効果的に処理させる触媒システムと接触させることを含んでなる、方法。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</b>	F 0 1 N 3/24	R
<b>B 0 1 J 23/58 (2006.01)</b>	F 0 2 D 41/04	3 5 5
<b>B 0 1 J 23/96 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/36	1 0 2 B
<b>B 0 1 J 38/08 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/58	A
<b>B 0 1 J 38/18 (2006.01)</b>	B 0 1 J 23/96	A
	B 0 1 J 38/08	
	B 0 1 J 38/18	
	B 0 1 D 53/36	1 0 3 C

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 マーティン、ビンセント、トウィッグ

イギリス国ケンブリッジ、キャクストン、アーミン、ストリート、108

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA18 AA24 AB02 AB04 AB09 AB13 BA14 BA15 BA19  
CA16 CA17 CA18 CA19 CA21 CA23 GA04 GA06 GB01W GB01X  
GB01Y GB02W GB02Y GB03W GB03Y GB04W GB04Y GB06W GB07W GB09Y  
GB17X HA10 HA12 HA15 HA16 HA19 HA22 HA47  
3G301 HA02 HA04 JA24 JA25 JA26 JA27 MA01 NE15  
4D048 AA06 AA13 AA14 AA18 AB01 AB02 AB05 AC01 AC02 AC03  
AC10 BA03X BA05Y BA07Y BA08X BA11Y BA15X BA19X BA23Y BA30X  
BA31X BA33X BA41X BB02 BD03 CC32 CC47 CC61 DA01 DA02  
DA03 DA13 EA04  
4G169 AA03 AA08 AA10 BA01B BA04A BA05B BA07A BA08A BB04B BC13B  
BC43B BC54A BC71B BC72B BC75B CA02 CA03 CA07 CA08 CA09  
CA18 EA19 GA04 GA05