

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4357742号
(P4357742)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

F O 1 N 3/08 (2006.01)

F O 1 N 3/08 B

B O 1 D 53/94 (2006.01)

B O 1 D 53/36 I O 1 A

F O 1 N 3/20 (2006.01)

F O 1 N 3/20 B

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-545633 (P2000-545633)
 (86) (22) 出願日 平成11年4月20日 (1999.4.20)
 (65) 公表番号 特表2002-513110 (P2002-513110A)
 (43) 公表日 平成14年5月8日 (2002.5.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1999/001205
 (87) 国際公開番号 WO1999/055446
 (87) 国際公開日 平成11年11月4日 (1999.11.4)
 審査請求日 平成18年4月13日 (2006.4.13)
 (31) 優先権主張番号 9808876.8
 (32) 優先日 平成10年4月28日 (1998.4.28)
 (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、ハットン、ガーデン
 、40-42
 (74) 代理人 100064285
 弁理士 佐藤 一雄
 (74) 代理人 100067079
 弁理士 小野寺 捷洋
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100109841
 弁理士 堅田 健史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NH₃の適切な添加により排ガス中の窒素酸化物含有量を低減させる方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リーンバーンエンジン排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の含有量を低減させる装置であって、

(a) 排ガスが排気装置の中を流れることができる該排気装置と、

(b) 前記排気装置中に配置された、選択的接触還元触媒と、

該選択的接触還元触媒が、エンジンサイクル中に、アンモニアによりNO_xを窒素に還元する触媒作用をし、かつ、アンモニアを吸着および脱着するものであり、

(c) アンモニア源と、

(d) 前記アンモニア源から前記触媒にアンモニアを供給する手段と、そして

(e) 使用中に、エンジンサイクル中に、アンモニアの供給を調整するスイッチ手段を備えてなり、

該スイッチ手段が、前記触媒の温度が第1の予め設定された温度より上昇し、アンモニアが前記触媒に吸着される時に、アンモニアの供給をONとし、及び、前記触媒の温度が第2の予め設定された温度より低下した時に、アンモニアの供給をOFFとするものであり、

第1の予め設定された温度が第2の予め設定された温度と異なるものであり、

それによって、前記触媒が第1の予め設定された温度より低下した時に、吸着されたアンモニアがNO_xと反応することが可能となるものであり、

第1の予め設定された温度が250 以上400 以下の範囲内であり、

10

20

第 2 の予め設定された温度が 2 0 0 以上 2 5 0 未満の範囲内にあり、
前記触媒がゼオライトを含んでなる、装置。

【請求項 2】

前記ゼオライトが Z S M 5 である、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 3】

前記ゼオライトが金属被覆されていないものである、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 4】

前記ゼオライトが金属を含んでなる、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 5】

前記金属が、C u (銅)、F e (鉄)、C e (セリウム) 及び P t (白金) からなる群
から選択されてなる、請求項 4 に記載の装置。 10

【請求項 6】

前記触媒が C u / Z S M 5 である、請求項 1 に記載の装置。

【請求項 7】

リーンバーンエンジン排ガス中の窒素酸化物 (N O x) の含有量を低減させる方法であ
って、

選択的接触還元 (S C R) 触媒に排ガスを通させ、

該 S C R 触媒が、エンジンサイクル中に、アンモニアにより N O x を窒素に還元する触
媒作用をし、かつ、アンモニアを吸着および脱着するものであり、

前記 S C R 触媒の温度が第 1 の予め設定された温度より上昇した時に、エンジンサイク
ル中に、前記 S C R 触媒にアンモニアを吸着し、 20

前記 S C R 触媒の温度が第 2 の予め設定された温度より低下した時に、前記 S C R 触媒
にアンモニア供給を休止することを含んでなり、

第 1 の予め設定された温度が第 2 の予め設定された温度と異なるものであり、それによ
って、前記 S C R 触媒が第 1 の予め設定された温度より低下した時に、吸着されたアンモ
ニアが N O x と反応することが可能となるものであり、

第 1 の予め設定された温度が 2 5 0 以上 4 0 0 以下の範囲内であり、

第 2 の予め設定された温度が 2 0 0 以上 2 5 0 未満の範囲内にあり、

前記触媒がゼオライトを含んでなる、方法。

【発明の詳細な説明】 30

【0001】

本発明は、リーンバーンエンジンの排ガスによる大気汚染の防止に関する。特に、本発明
はその様なガス中の窒素酸化物 (N O x) の含有量を低減させる装置および方法に関する
。

【0002】

リーンバーンエンジン (空気 - 燃料比が 1 4 . 7 を超え、一般的に 1 9 ~ 5 0 の範囲内であ
る) は、化学量論的に運転されるエンジンより燃料の経済性が高く、炭化水素排出が少
なく、その数が増加している。ディーゼルエンジンからの排ガスは現在、法律により規制
されており、炭化水素や C O の排出に対する規制に適合するのはそれ程困難ではないが、
N O x 排出に対する規制に適合するのは困難である。ディーゼルエンジンのようなリー
ンバーンエンジンから出る排ガスはエンジンサイクル全体を通して酸素含有量が高いので、
化学量論的に運転されるエンジンの場合より、N O x を窒素に還元するのがより困難であ
る。この困難さは、ガス温度が低いためにさらに増幅される。酸化性条件下で N O x を還
元するための様々な方法が考案されている。一つの方法は、炭化水素による選択的接触還
元 (S C R) であるが、必要な転化率を達成するだけの十分な活性および耐久性を有する
触媒は見付かっていない。別の方法では、排ガスがリーンである時 (すなわち化学量論的
に過剰の酸素が存在する時) に吸着材により N O x を吸着し、排ガスがリッチである時に
吸着された N O x を放出、還元し、排ガスを周期的にリッチにする。リーン運転の際に N
O を N O 2 に酸化するが、この N O 2 は、吸着材表面と容易に反応し、硝酸塩を形成す
る。しかし、この方法は、低温では N O 2 形成の能力が制限されること、および吸着材 50

の再生により、高温では硫黄被毒により制約される。ほとんどの吸着材は特定の温度寛容度内で作用し、硫酸塩形成により失活する。本発明の方法は、 NH_3 による NO_x の SCR である。この方法は、 $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ 型触媒を使用する固定型ディーゼルエンジンに应用されている。

【0003】

しかし、 NH_3 SCR 技術をリーンバーン自動車から出る NO_x 排ガスの抑制に応用するには、様々な理由から、特に低温における好適な NH_3 供給方法が必要になる。エンジンから放出される NO_x は、温度と共に変化するので、供給される NH_3 の量は温度の関数として十分に制御し、反応に適切な化学量論を維持する必要がある、 NH_3 供給が不十分な場合には NO_x 還元が不十分になり、過剰な場合には NH_3 が触媒をすり抜ける。十分に高い温度では、触媒はその過剰の NH_3 を N_2 に選択的に酸化できるが、低温では、未反応 NH_3 がそのまま放出される。化学量論的に適切な NH_3 が供給されても、低温では触媒がすべての NH_3 を NO_x と反応させるだけの十分な活性を有することができない。例えば、図 1 は、非金属被覆ゼオライト上での NH_3 と NO_x の反応と温度の関係を、入り口濃度 200 ppm で 1:1 の化学量論で示す。300 未満の温度では、還元はあまり進行しないことが分かる。さらに、低温で過剰の NH_3 が存在すると、 NH_4NO_3 および $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ の形成につながるがあると報告されている。また、過剰の気相 NH_3 が存在すると、ある種の触媒上での低温における NH_3 SCR 反応が抑制されることがあるという証拠もある。尿素は通常、 NH_3 を自動車上に貯蔵するための好ましい形態である。しかし、尿素は 150 を超える温度でのみ容易に NH_3 に加水分解され、低温では NH_3 の好適な供給源にはなり得ない。しかし、排ガス温度は、エンジンサイクルを通して変動し、平均的なライトデューティーディーゼル車では、エンジンサイクルの大部分が低温である。このため、低温における NO_x 制御が問題である。

【0004】

この問題を軽減する方法が提案されている。例えば、米国特許第 US - A - 5,785,937 号明細書、日本国特許第 JP - A - 07136465 号明細書および米国特許第 US - A - 4,963,332 号明細書はすべて、触媒上で NO_x を窒素に転化する還元剤としてアンモニアの使用を提案している。ヨーロッパ特許第 EP - A - 0773354 号明細書も NO_x を窒素に転化するのにアンモニアの使用を提案している。しかし、アンモニアは、エンジンのリッチバーン段階の際に三元触媒の上でその場で合成され、アンモニアの供給は、温度の関数としてではなく、燃料と空気の比に関する燃料の化学量論の関数として引き起こされる。

【0005】

本発明は、 NO_x 含有量を下げるための改良された装置および方法を提供する。本発明は、リーンバーンエンジン排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の含有量を低減させる装置であって、

(a) 排気装置中を通して排ガスを流すことができる、該排気装置と、
(b) 排ガスの流路中に配置され、かつ、アンモニアにより NO_x を窒素へ還元する触媒作用を行うことが可能であり (i)、エンジンサイクル中にアンモニアを吸着および脱着する (ii)、選択的接触還元触媒と、
(c) アンモニア供給源から触媒へアンモニアを供給する手段と、そして
(d) アンモニア供給が、そのスイッチが入った時には触媒がアンモニアを吸着することができ (i)、アンモニア供給が、そのスイッチが切られた時は吸着されたアンモニアが NO_x と反応する用にされてなるように、エンジンサイクルの間に、アンモニアを間欠的に供給するスイッチ手段とを含んでなり、
該触媒がゼオライトを含んでなり、該スイッチ手段が、触媒の予め設定された温度レベルで ON および OFF されることを特徴とする装置を提供する。

【0006】

また本発明は、リーンバーンエンジン排ガス中の窒素酸化物 (NO_x) の含有量を低減さ

10

20

30

40

50

せる方法であって、アンモニアによる NO_x の窒素への還元に触媒作用し、エンジンサイクル中にアンモニアを吸着および脱着する選択的接触還元触媒の上に排ガスを通過させ、エンジンサイクル中にアンモニアが触媒に間欠的に供給され、アンモニアが供給される間は触媒がアンモニアを吸着し、アンモニアが供給されない時は、吸着されたアンモニアが NO_x と反応する方法を提供する。

【0007】

我々は、アンモニアをSCR上に吸着させ、その後、アンモニアが供給されない時に、その吸着させたアンモニアを NO_x 還元を使用できることを発見した。アンモニアを間欠的に供給しながら NO_x 還元を達成できることは有利である。特に、触媒の温度が低く、供給が上記の問題を有する時は、アンモニア供給を停止することができ、それでも NO_x 還元が行なわれる。貯蔵されたアンモニアは、同じ触媒上で、気相 NH_3 が存在しなくても NO_x に対する還元剤として使用することができる。

10

【0008】

触媒がアンモニアを吸着し、次いで排ガスが触媒上を通過し、 NO_x 還元が起こる様に、アンモニアは排ガスが無い時に供給することができる。しかし、排ガスは触媒上を連続的に通過するのが好ましい。

【0009】

本発明は、必要な触媒の吸着および脱着特徴を利用する。

吸着が低い温度で行なわれる場合に大量の NH_3 が吸着され、その後の反応に使用することができ、より高い温度では、触媒の NH_3 吸着は少なくなる。好ましくは、 NH_3 は、大量に吸着される温度で吸着させ、その温度は、最大脱着の温度より低いのが好ましい。しかし、温度は、大量のアンモニウム塩の形成が起こる温度より高いのが好ましい。図2は、100で予備吸着させたゼオライトZSM5（非金属被覆）からの NH_3 の脱着プロファイルを示す。約400よりも、約300で NH_3 はより多く保持され、吸着されること、および最大脱着温度は約370であることが分かる。 NH_3 の脱着が吸熱反応であることを考えると、 NH_3 が約300で吸着され、次いで加熱された場合、 NH_3 はこのグラフに従って脱着されるので、その後の反応に使用できる量が少なくなるが、 NH_3 が同じ温度300で吸着され、冷却された場合、 NH_3 は脱着されないで、その後の反応に使用できる。ZSM5ゼオライト触媒上に250で貯蔵された NH_3 は、ライトディーゼルの排気条件を模擬する排気条件下で、150までの低い温度における NO_x 還元にも効果的に使用できる。図3は、4.5% CO_2 、1.2% O_2 、4.5% H_2O 、200ppm CO 、100ppm C_3H_6 、20ppm SO_2 および200ppm NH_3 を含み、残りが N_2 であるガス混合物からの250におけるZSM5触媒（非金属被覆）の NH_3 吸収を示し、図4は、その NH_3 と NO_x の150におけるその後の反応を示す。ある時間内に、吸着された NH_3 によって大量の NO_x が還元されること、および貯蔵された NH_3 が消費されるにつれて、還元反応が時間と共に下降することが分かる。しかし、温度がエンジンサイクル中で上昇すると、 NH_3 が再び供給され、そのために吸着された NH_3 が補給される。従って、低温における NH_3 供給の問題は、その供給を停止し、吸着された NH_3 を使用することにより解決できる。一定重量の触媒上に吸着される NH_3 の量は、ガス混合物中の NH_3 の分圧を増加することにより、増加することができる。例えば、表1は、様々な NH_3 濃度を有する模擬ガス混合物から250でゼオライトにより吸着される NH_3 の量を示す。

20

30

40

【0010】

表1
 NH_3 吸着と NH_3 濃度の関係

NH_3 濃度 (ppm)	吸着された NH_3 の量 (ミリモル/g)
200	0.63
500	1.22
1000	1.48

本装置でエンジンサイクル中にアンモニアを間欠的に供給する手段は、SCR触媒上で起こる NO_x 転化のレベルに応じてアンモニア供給を開始および停止するスイッチでよい。しかし、アンモニアを間欠的に供給する手段は、触媒の温度がエンジンサイクル中である設定レベル(i)を超えた時にアンモニアを供給する手段をONにし、触媒の温度がある設定レベル(ii)より下に低下した時にアンモニアを供給する手段をOFFにするスイッチを含んでなるのが好ましい。設定レベル(i)は、好ましくは250~400、特に250~350にある。設定レベル(ii)は、好ましくは200~250にある。

【0011】

アンモニアは、例えば1分間に1~30回供給することができる。

【0012】

アンモニアの供給源およびその供給源からアンモニアを触媒に供給する手段は従来のものでよい。固体または水溶液の形態にあるアンモニア化合物が好ましい。化合物は好ましくは尿素またはカルバミン酸アンモニウムである。アンモニアをその供給源から触媒に供給する手段はパイプでよく、その中を通してアンモニアを触媒の上流で排ガス中に注入する。そこで、本発明は、 NH_3 を注入する手段および触媒を備えた排ガス機構中で、酸化条件下における NO_x の還元を促進する方法であって、エンジンサイクルの、 NH_3 前駆物質の加水分解およびアンモニアの注入に十分な程度に排ガスが加熱される部分で触媒がアンモニアを吸着し、吸着されたアンモニアを、エンジンサイクルの排ガスが低温にある部分で NO_x の還元剤として使用し、排ガス中に NH_3 を連続的に注入する必要がある方法を提供する。

【0013】

本発明は、高い排ガス温度および低い排ガス温度を示し、低い排ガス温度が、 NH_3 前駆物質の効果的な加水分解および NH_3 の注入には不十分である(一般的に200未満の温度)、一般的にリーン条件下で作動するエンジン用の排ガス機構であって、 NH_3 SCR触媒が、エンジンサイクルの排ガス温度が高い部分で触媒がアンモニアを吸着し、吸着された NH_3 が、排ガス温度が低い部分で NO_x の還元剤として使用される様に配置され、構築されている排ガス機構を提供する。

【0014】

触媒は、本触媒の必要な特徴を備えていれば、どのような触媒でもよい。同じ材料が還元を選択的に触媒作用すると共に、アンモニアを吸着および脱着することができ、これが好ましい。しかし、触媒中の異なった材料が2種類の機能を果たす、すなわち一つの材料が触媒作用し、別の材料が吸着および脱着することができる。異なった材料を使用する場合、これらの材料は物理的に分離されているか、好ましくは互いに混合されていることができる。1種類のゼオライトが両方の機能を果たすことができるか、または一つの機能を果たすゼオライトを、ゼオライトであっても、なくてもよい、他の機能を果たす別の材料と共に使用することもできる。触媒は、好ましくはゼオライトを含んでなる。ゼオライトは金属被覆しても、金属被覆しなくてもよく、様々なシリカ-アルミナ比を有することができる。その例は、金属被覆または非金属被覆ZSM5、モルデナイト、ゼオライトおよびゼオライトである。ZSM5またはイオン交換した、または金属含浸したZSM5、例えばCu/ZSM5、が好ましい。ゼオライトは金属、特にCu、Ce、FeまたはPt、を含むのが好ましく、金属は低温SCR活性を改良することができる。ゼオライトは、例えば1~10重量%の金属を含むことができる。触媒は、例えば細孔径または表面酸性

10

20

30

40

50

箇所に関して、 NH_3 の捕獲および放出するのに好適な構造を有しているべきである。

【0015】

触媒は担体、特にフロー - スルー型のハニカムモノリス、上に担持するのが好ましい。モノリスは金属またはセラミックでよい。担体は従来品でよい。

【0016】

窒素酸化物 (NO) は、通常、エンジン排気流中に最も豊富に存在するが、低温では、ゼオライト触媒上に吸着された NH_3 は、 NO よりも NO_2 と反応し易い。従って、 SCR 触媒の上流で、特に低温で、 NO を NO_2 に酸化するのが望ましいことが多い。

【0017】

本エンジンはディーゼルまたはガソリンエンジンでよい。ディーゼルエンジンはライトデューティーでもヘビーデューティーディーゼルエンジンでもよい。エンジンは、好ましくは自動車のエンジンである。

【0018】

以下に添付の図面 (グラフ) を参照しながら、下記の例により本発明を説明する。

例 1

非金属被覆 ZSM5 上に予備吸着させた NH_3 と NO の反応

この例は、室温から 400 までのライト - オフ試験の際の、 NO_x 、 CO 、 CO_2 および O_2 を含む簡単なガス混合物における、非金属被覆ゼオライト上での NO_x 転化に対する、250 における NH_3 予備吸着の影響を示す。 NO (200 ppm)、 CO (200 ppm)、 O_2 (12%)、 CO_2 (14%) を含み、残りが N_2 であるガス流を、流量毎分 2 リットルで、先ず非金属被覆ゼオライト (0.4 g) 上に、毎分 50 の加熱速度で室温から 400 で通過させ、 NO_x を出口で測定した。続く実験では、触媒温度を最初に 250 に上げ、200 ppm の NH_3 をガス流に加え、ゼオライトをその流に 5 分間露出し、次いで NH_3 のスイッチを切り、触媒を室温に冷却し、この急速なライト - オフを繰り返した。図 5 は、これらの実験における出口 NO_x 濃度を示す。 NH_3 を触媒上に予備吸着させなかった場合、 NO_x の一部が低温でゼオライト上に吸着され、続いて 150 ~ 350 で放出されること、および NH_3 を触媒上に予備吸着させた場合、ゼオライトは低温で大量の NO_x を吸着しないことが分かる。さらに、 NO_x と予備吸着された NH_3 の反応のために、150 ~ 450 で出口 NO_x 濃度の低下が起こることが分かる。吸着された NH_3 を NO_x と反応させるこの効果は、図 6 に示す様に、その後のサイクル全体にわたって、各サイクル間で 250 で NH_3 を注入することにより繰り返すことができる。

【0019】

我々は、他の気体状成分、例えば炭化水素、 H_2O および SO_2 、が存在しても、 NH_3 の吸着がゼオライト上で容易に起こり、 NO_x の還元を使用できることも示した。例えば、図 7 は、上記の試験と類似の試験で、200 ppm の C_3H_6 をガス混合物に添加する効果を示し、図 8 は、 H_2O (10%) および SO_2 (20 ppm) をさらに添加する効果を示す。どちらの場合も、 NO_x は吸着された NH_3 により還元されることが分かる。

【0020】

例 2

非金属被覆 ZSM5 上に予備吸着させた NH_3 と NO_2 の反応

NO の代わりに NO_2 が存在すると、 NH_3 による NO_x の選択的接触還元は低温でもより急速に進行する。この例は、ゼオライト触媒上に予備吸着させた NH_3 を使用し、100 までの低温でも NO_2 を還元できることを示す。これは、上記の例 1 と類似の急速ライト - オフ試験により立証した。最初の実験では、 NO_x (200 ppm)、 CO (200 ppm)、 O_2 (12%)、 CO_2 (14%) を含み、残りが N_2 である簡単なガス混合物を、流量毎分 2 リットルで、非金属被覆ゼオライト (0.4 g) 上に、毎分 50 の加熱速度で室温から 400 で通過させた。続く実験では、触媒温度を最初に 250 に上げ、200 ppm の NH_3 をガス流に加え、ゼオライトをその流に 5 分間露出し、次いで NH_3 のスイッチを切り、触媒を室温に冷却し、この急速なライト - オフを繰り返す

た。図9は、これらの実験における出口 NO_x 濃度を示す。 NH_3 を触媒上に予備吸着させなかった場合、 NO_2 の一部が低温でゼオライト上に吸着され、100～300で放出されるが、 NH_3 を触媒上に予備吸着させた場合、400までの全温度領域で大量の NO_x が還元されることが分かる。

【0021】

我々は、炭化水素、 H_2O および SO_2 、が存在しても、吸着された NH_3 が NO_2 と容易に反応することを立証した。図10は、吸着された NH_3 の反応に対する C_3H_6 添加の効果を示し、図11は、 H_2O および SO_2 を添加する効果を示す。

【0022】

例3

サイクル試験における非金属被覆ZSM5上に予備吸着させた NH_3 と NO_2 の反応

ほとんどの場合、排ガス温度はエンジンサイクルの間に変動し、その時間の大部分で温度は低い。我々は、サイクル中のある設定温度より上の温度で NH_3 を注入することにより、吸着された NH_3 がその後、低温および高温の両方で NO_x 還元を利用できることを示した。この実験では、 CO_2 (14%)、 O_2 (12%)、 H_2O (10%)、 CO (200 ppm)、 C_3H_6 (200 ppm)、 SO_2 (20 ppm)および NO_2 (200 ppm)を含む排ガスを150～350で循環させ、サイクルの冷却部分の際に250で約5分間休止させた。温度が350である時に NH_3 注入のスイッチを入れ、温度が250に下がった時にスイッチを切った。図12は、 NH_3 注入しない場合の出口 NO_x 濃度および温度と時間の関係を示し、図13は、間欠的な NH_3 注入によるサイ

【0023】

例4

Cu/ZSM5上に予備吸着させた NH_3 と NO の反応

この例は、室温から400までのライト-オフ試験の際の、 NO_x 、 CO 、 CO_2 および O_2 を含む簡単なガス混合物における、Cuを含浸させたZSM5 (5重量%の銅を含む)上での NO_x 転化に対する、250における NH_3 予備吸着の影響を示す。 NO (200 ppm)、 CO (200 ppm)、 O_2 (12%)、 CO_2 (14%)を含み、残りが N_2 であるガス流を、流量毎分2リットルで、先ずCu/ZSM5 (0.4 g)上に、毎分50の加熱速度で室温から400で通過させ、 NO_x を出口で測定した。続く実験では、触媒温度を最初に250に上げ、200 ppmの NH_3 をガス流に加え、Cu/ZSM5をその流に5分間露出し、次いで NH_3 のスイッチを切り、触媒を室温に冷却し、この急速なライト-オフを繰り返した。図14は、これらの実験における出口 NO_x 濃度を示す。 NH_3 を触媒上に予備吸着させなかった場合、 NO_x の一部が低温でゼオライト上に吸着され、続いて高温で放出されるが、 NH_3 を250で予備吸着させることにより、低温で吸着される NO_x の量が抑制され、125より高い温度で予備吸着された NH_3 により大量の NO_x 還元が行なわれることが分かる。同様に、他の気体状成分、例えば炭化水素、 H_2O および SO_2 、が存在しても、 NH_3 の吸着がCu/ZSM5上で容易に起こり、 NO_x の還元に使用できる。例えば、図15は、Cu/ZSM5上に250で NH_3 を予備吸着させることにより、 NO 、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 C_3H_6 、 SO_2 および O_2 を含むガス混合物から NO_x が還元されることを示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 NH_3 を連続的に供給し、ゼオライトZSM5により処理した後の、模擬排ガス中の NO_x および NH_3 濃度と温度の関係を示す図である。

【図2】 100で予備吸着させたZSM5からの NH_3 の温度プログラム化脱着(TPD)を示す図である(縦軸の単位でガス中のアンモニア濃度を温度に対して示す)。

【図3】 4.5% CO_2 、12% O_2 、4.5% H_2O 、200 ppm CO 、100 ppm C_3H_6 、20 ppm SO_2 および200 ppm NH_3 を含み、残りが N_2 である完全な模擬排ガス混合物を250でZSM5に通した後の NH_3 濃度と時間の関係を、従っ

10

20

30

40

50

て、ゼオライトによる NH_3 吸着を示す図である。

【図4】 図3に示す吸着から得られる、吸着された NH_3 を含むゼオライト上を通過させた後の、模擬排ガス中に残る NO_x 濃度と時間の関係を示す図である。

【図5】 200 ppm NO 、200 ppm CO 、12% O_2 および14% CO_2 を含み、残りが N_2 である模擬排ガスを、 NH_3 を予備吸着させた、およびさせなかったZSM5の上を通過させた後の、模擬排ガス中に残る NO_x 濃度と時間の関係を示す図である。

【図6】 NH_3 予備吸着に続いて模擬排ガスにさらす連続サイクルの、図5に示す効果に対応する効果を示す図である。

【図7】 炭化水素も含む模擬排ガスによる、図5に対応する図である。

【図8】 H_2O および SO_2 も含む模擬排ガスによる、図7に対応する図である。

【図9】 NO の代わりに NO_2 を含む模擬排ガスによる、図5に対応する図である。

【図10】 炭化水素も含む模擬排ガスによる、図9に対応する図である。

【図11】 H_2O および SO_2 も含む模擬排ガスによる、図10に対応する図である。

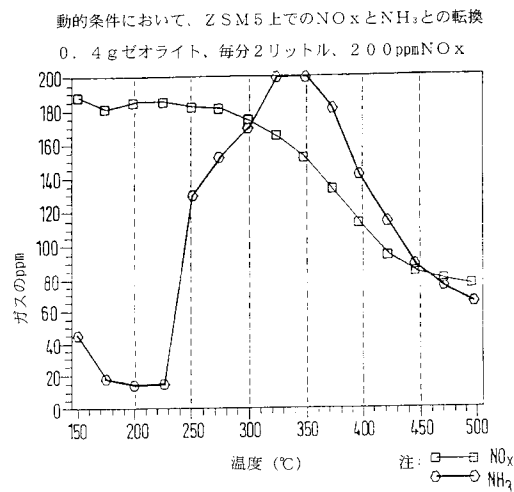
【図12】 エンジンサイクルの一部における NO_x 濃度および温度と時間の関係を示す図である。

【図13】 図12に対応するが、 NH_3 の間欠的供給の効果を示す図である。

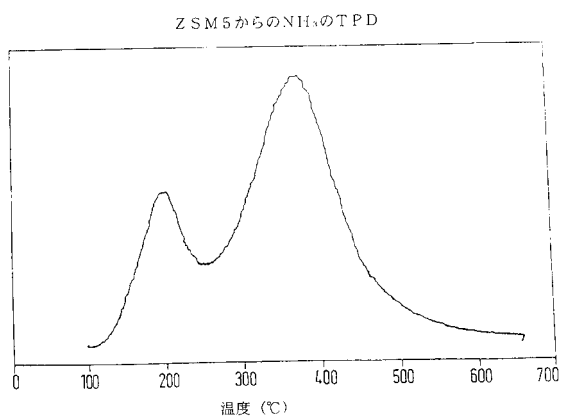
【図14】 NH_3 を予備吸着させた、およびさせなかったCu/ZSM5の上を通過させた後の、模擬排ガス中に残る NO_x 濃度と時間の関係を示す図である。

【図15】 図14に関して使用したが、炭化水素、 H_2O および SO_2 も含む模擬排ガスを、 NH_3 を予備吸着させたCu/ZSM5の上を通過させた後の、模擬排ガス中に残る NO_x 濃度と時間の関係を示す図である。

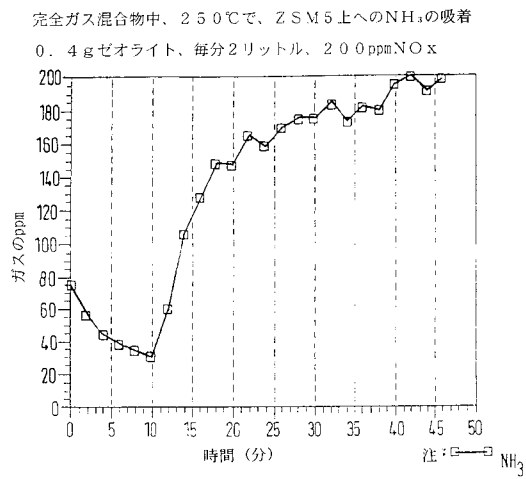
【図1】



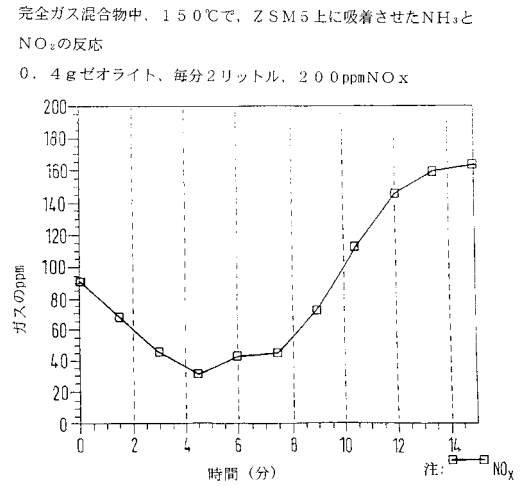
【図2】



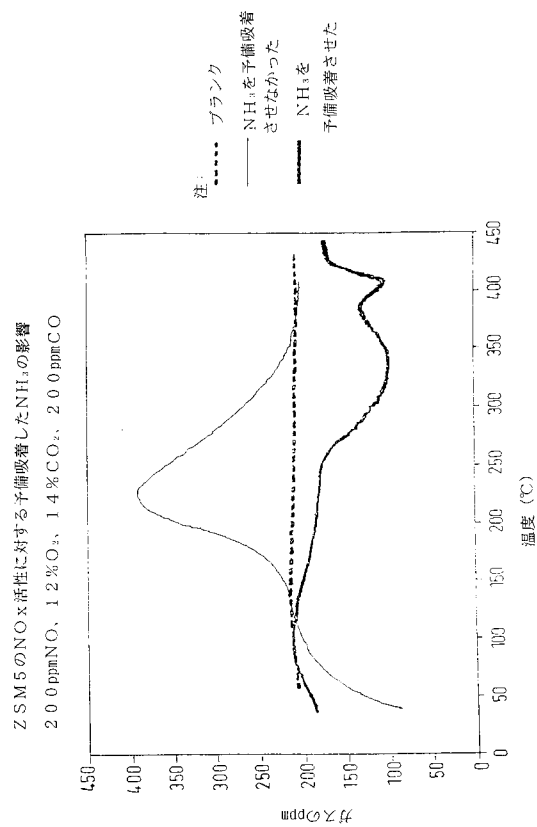
【図 3】



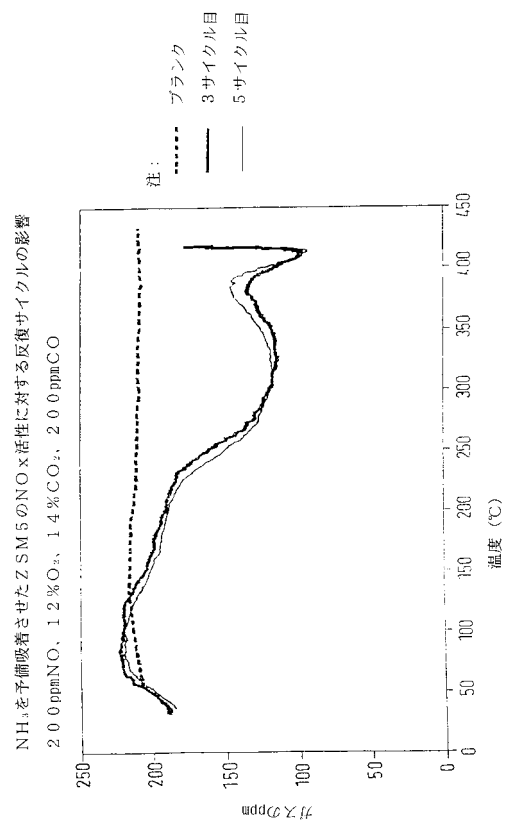
【図 4】



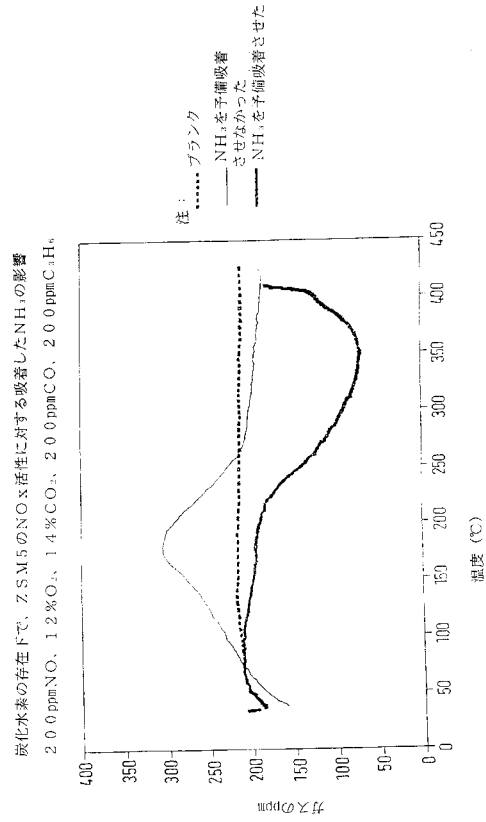
【図 5】



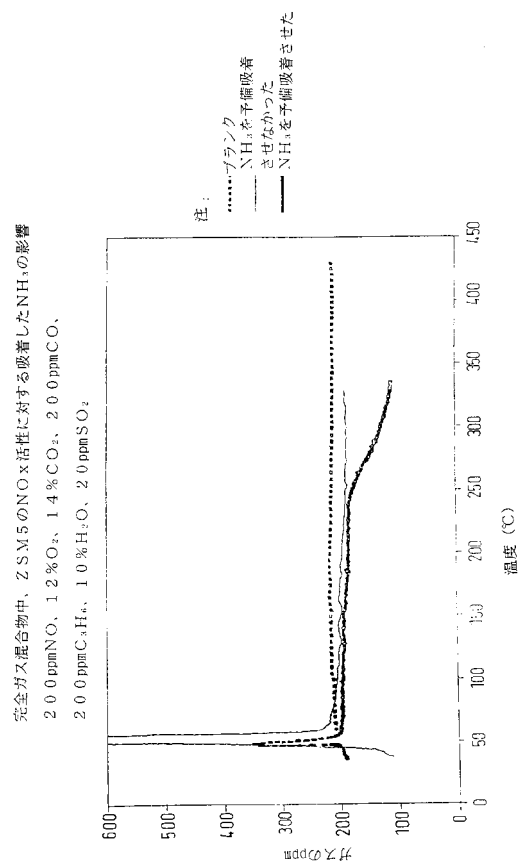
【図 6】



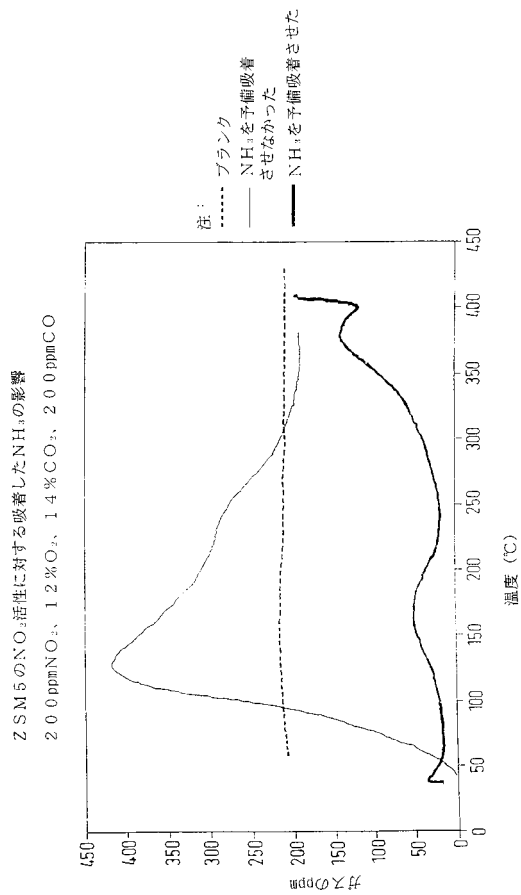
【図 7】



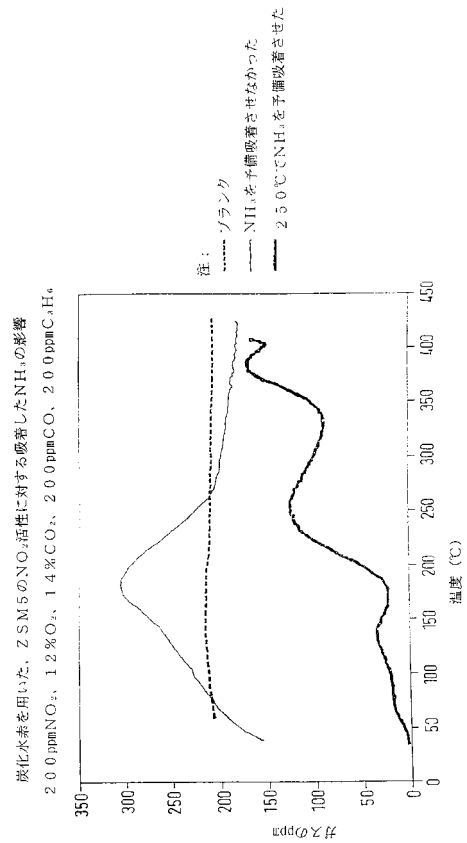
【図 8】



【図 9】

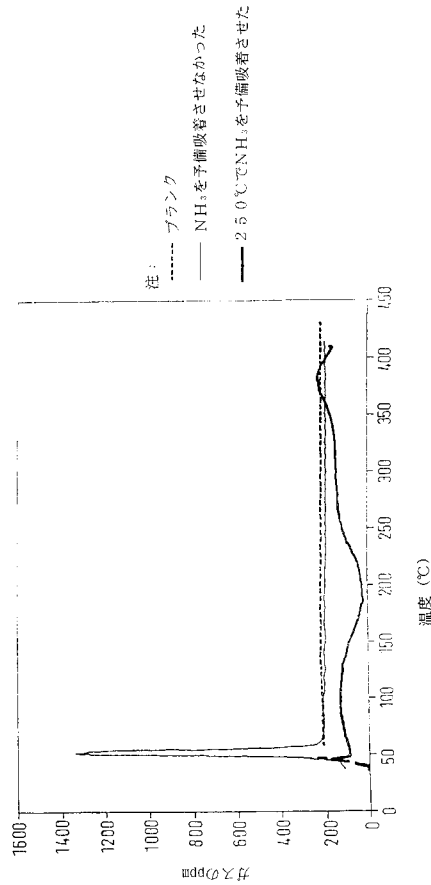


【図 10】



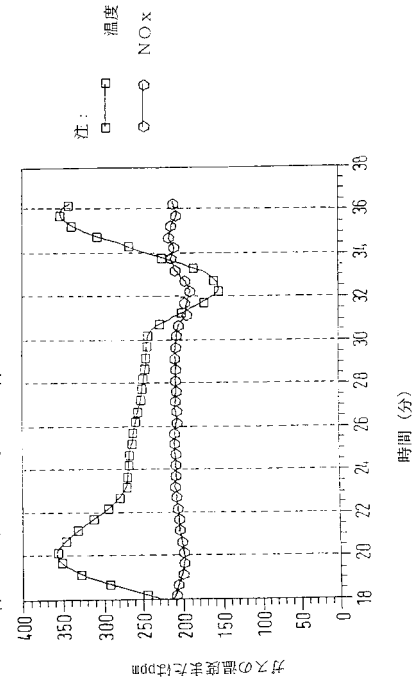
【図 1 1】

完全ガス混合物中、ZSM5のNO_x活性に対する吸着したNH₃の影響
 200 ppm NO₂, 12% O₂, 14% CO₂, 200 ppm CO,
 200 ppm C₃H₈, 10% H₂O, 20 ppm SO₂



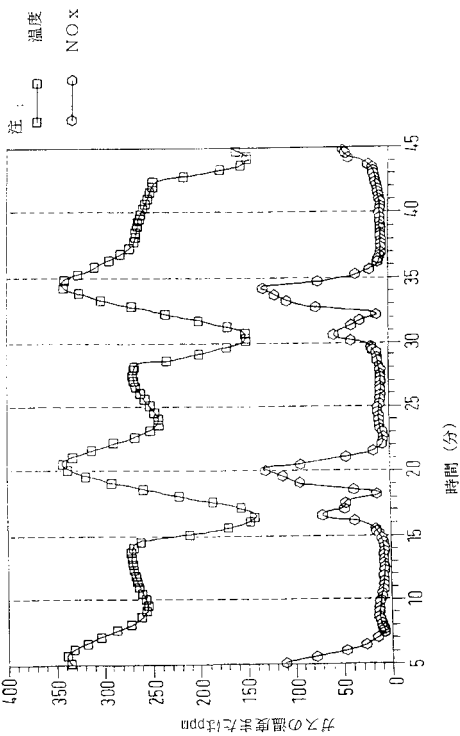
【図 1 2】

サイクル試験中に、NH₃を注入しない場合のZSM5のNO_x活性
 200 ppm NO₂, 12% O₂, 14% CO₂, 200 ppm CO,
 200 ppm C₃H₈, 10% H₂O, 20 ppm SO₂



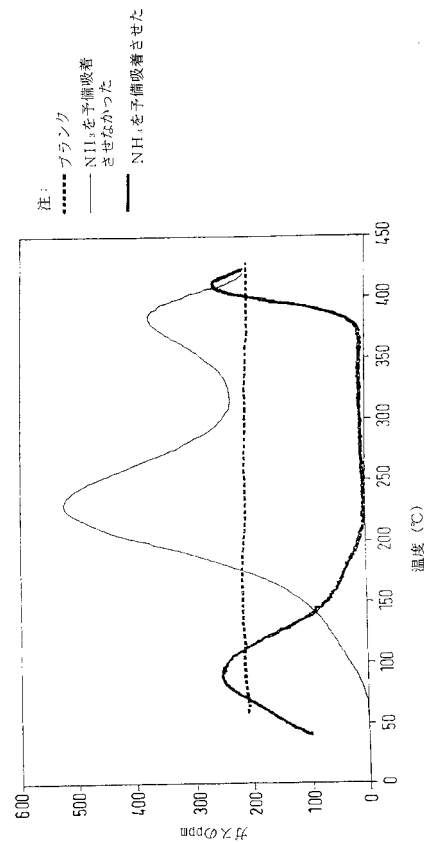
【図 1 3】

325°C〜250°Cで、NH₃を注入した場合のZSM5のサイクルNO_x活性
 200 ppm NO₂, 12% O₂, 14% CO₂, 200 ppm CO,
 200 ppm C₃H₈, 10% H₂O, 20 ppm SO₂



【図 1 4】

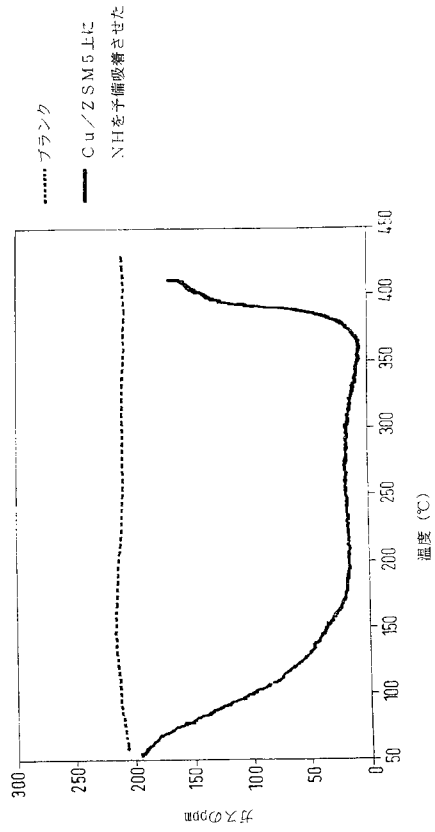
Cu/ZSM5のNO_x活性に対する吸着したNH₃の影響
 200 ppm NO, 12% O₂, 4% CO₂, 200 ppm CO



【図 15】

完全ガス混合物中で、Cu/ZSM5のNOx活性に対する吸着したNH₃の影響

200ppmNO、12%O₂、14%CO₂、200ppmCO
200ppmC₃H₈、10%H₂O、20ppmSO₂



フロントページの続き

- (72)発明者 ガイ、リチャード、チャンドラー
イギリス国ケンブリッジ、リトル、エバーズデン、ハールトン、ロード、30
- (72)発明者 ラジ、ラオ、ラジャラム
イギリス国スラウ、ブックランド、アベニュー、34
- (72)発明者 クラウス、フリードリッヒ、ゲールスマン
イギリス国ケンブリッジ、クロムウェル、ロード、39
- (72)発明者 バレリー、アン、セルフ
イギリス国バッキンガムシャー、ボーン、エンド、フランク、ルノン、クロウス、34

審査官 佐々木 芳枝

- (56)参考文献 特表平10-501460(JP,A)
特開平07-136465(JP,A)
特開平02-068119(JP,A)
特開平09-133032(JP,A)
米国特許第05369956(US,A)
特表平08-509795(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
F01N 3/00 - 3/38
B01D 53/94