

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5468732号
(P5468732)

(45) 発行日 平成26年4月9日 (2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年2月7日 (2014.2.7)

(51) Int.Cl.

F I

CO1C 1/08 (2006.01)

CO1C 1/08 ZAB

BO1D 53/94 (2006.01)

BO1D 53/36 IO1A

FO1N 3/08 (2006.01)

FO1N 3/08 B

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2007-250313 (P2007-250313)	(73) 特許権者	304027349
(22) 出願日	平成19年9月27日 (2007.9.27)		国立大学法人豊橋技術科学大学
(65) 公開番号	特開2009-78951 (P2009-78951A)		愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
(43) 公開日	平成21年4月16日 (2009.4.16)	(73) 特許権者	000005463
審査請求日	平成22年8月27日 (2010.8.27)		日野自動車株式会社
前置審査			東京都日野市日野台3丁目1番地1
		(72) 発明者	水野 彰
			愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
			大学法人豊橋技術科学大学内
		(72) 発明者	高島 和則
			愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
			大学法人豊橋技術科学大学内
		(72) 発明者	飯塚 喜啓
			愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立
			大学法人豊橋技術科学大学内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 尿素改質装置及びそれを備えた排ガス浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極と、
前記一対の電極間に設けられたペレット状の誘電体と、
尿素を含むエマルジョンを前記誘電体に供給可能に構成されたエマルジョン供給手段と、
前記一対の電極に接続され前記一対の電極間にパルス放電を発生させて前記誘電体に達する前記尿素をアンモニアに転化可能に構成された電源手段と、
前記誘電体にキャリアガスを供給して前記尿素から転化したアンモニアを抽出可能に構成されたキャリアガス供給手段と
を備えた尿素改質装置であって、
前記パルス放電の電圧及びパルス周波数がそれぞれ15kV及び1.7kHz～5kHzに設定されたことを特徴とする尿素改質装置。

【請求項2】

エマルジョンが、10～90質量%の尿素と、90～0質量%の水と、残部が油からなる請求項1記載の尿素改質装置。

【請求項3】

エマルジョン供給手段が、ポンプと、ノズルとからなる請求項1又は2記載の尿素改質装置。

【請求項4】

請求項 1 ないし 3 いずれか 1 項に記載の尿素改質装置と、
エンジンの排気経路に設けられ前記尿素改質装置によって生成したアンモニアを還元剤として窒素酸化物 (NO_x) を還元する還元触媒と
を備えた排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニアSCR法に用いられるものであって、可動または定置のディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンなどの排ガス中に含まれる NO_x を還元して窒素にするための還元剤であるアンモニアを生成しうる尿素改質装置及びそれを用いた排ガス浄化装置に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

排気ガスの規制強化動向を鑑み、燃焼排ガスに含まれる NO_x （例えば NO や NO_2 ）を窒素分子に還元する技術が研究されている。公知の貴金属触媒による NO_x 処理方法は、排ガス中に高濃度の酸素が含まれるディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンに適用することが不可能であり、該方法に代わる NO_x 処理技術としてアンモニアと触媒をもって NO_x を窒素に還元するアンモニアSCR法が広く定置エンジンの脱硝法に採用されている。しかし上述のアンモニアSCR法は毒性のあるアンモニアを使用する必要があるために、可動エンジンにおいては尿素の状態では貯蔵し該尿素を熱分解してアンモニアを生成して、そのアンモニアで NO_x を還元する排ガス浄化方法（例えば、非特許文献 1 参照。）が取られている。このアンモニアSCRシステムによる排ガス浄化において、尿素を熱分解してアンモニア生成するためには、排ガス温度が520～570K程度である必要がある。

20

【非特許文献 1】窒素酸化物防止技術 稲葉英也 化学工業社（1973）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、エンジン起動時には排ガス温度が低く400Kあるいはそれ以下になる。また、技術発展に伴うエンジンの熱効率の改善によって、排ガス温度が前記と同じように400Kあるいはそれ以下になることが考えられる。そのような排ガス温度が比較的低い場合、上述した従来の尿素SCR法では、熱量の不足により尿素を分解してアンモニアを生成する反応が十分な速度で行われず、SCR法に必要な還元剤（アンモニア）が供給されない。そのため低い排ガス温度（コールドエミッション）に対応した、尿素を改質してアンモニアを生成する方法が望まれている。

30

【0004】

本発明の目的は、低温排ガス中であっても効率よくアンモニアを連続的に生成し得る尿素改質装置を提供することにある。

【0005】

本発明の別の目的は、低温排ガス中であっても効率よく NO_x を窒素分子に還元し得る排ガス浄化装置を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

請求項 1 に係る発明は、一対の電極と、一対の電極間に設けられたペレット状の誘電体と、尿素を含むエマルジョンを誘電体に供給可能に構成されたエマルジョン供給手段と、一対の電極に接続され一対の電極間にパルス放電を発生させて誘電体に達する尿素をアンモニアに転化可能に構成された電源手段と、誘電体にキャリアガスを供給して尿素から転化したアンモニアを抽出可能に構成されたキャリアガス供給手段とを備えた尿素改質装置であって、パルス放電の電圧及びパルス周波数がそれぞれ15 kV及び1.7 kHz～5 kHzに設定されたことを特徴とする。

【0007】

50

ここで、一対の電極としては、放電電極とその外周に同軸円筒状に誘電体を介して設けられた接地電極であることが好ましく、これを用いたものとしては放電空間内に充填したペレット状の誘電体と粉末状の尿素からなる充填層型放電反応器が考えられる（図1）。この充填型放電反応器にパルス高電圧を放電電極に印加することで放電プラズマを発生させて、放電プラズマ域にある尿素のアンモニアへの分解を行う。このとき、尿素を連続的に反応器に供給するため、油中に尿素粉末、あるいは高濃度尿素水溶液を液滴として分散させたエマルジョンを用いる。またもう一つの方法として、尿素水溶液を反応器内に噴霧して連続供給を行う。これにより液体用のポンプを用いることで反応装置内に連続供給できる。

【0008】

10

そして、上述した尿素改質装置と、エンジンの排気経路に設けられ尿素改質装置によって生成したアンモニアを還元剤として窒素酸化物（ NO_x ）を還元する還元触媒とを備えることにより排ガス浄化装置が得られる。

【発明の効果】

【0009】

従来の熱励起による尿素の分解では、483K以下において亜硝酸アンモニウムが生成する。そのため、アンモニアの生成速度が遅くなってしまう。本発明では、放電プラズマによって尿素が分解されてアンモニアが生成する反応を誘起している。そのため、比較的排ガス温度が低い状態、例えば400K以下においても、放電プラズマに暴露した時の方が、プラズマに暴露しない時に比べ高濃度のアンモニアを生成することができる。つまり、放電プラズマによって尿素からアンモニアを生成することで、従来の尿素SCR法では困難であった低温排ガス中の NO_x を効率よく還元処理することができるようになった。

20

【0010】

尿素粉末を放電装置に連続供給するためには、放電装置に流入するガスの上流側で、ガス中に粉末を吹き込むことなどの方法が必要であるが、尿素は潮解性があり、粉末が固化するなどノズルが閉塞する問題があった。本発明では、油中に尿素粉末あるいは高濃度尿素水溶液の液滴を分散させた流動性のあるエマルジョンを用いるため、ノズルのつまりがなく、連続供給が可能となる。また尿素水溶液を放電装置内に噴霧することでも連続供給ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0011】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

【0012】

本発明はディーゼルエンジンまたはリーンバーンエンジンの排気マニホールド内にて、エンジン後部からSCR用触媒前部の間に尿素改質装置を設置し、尿素の改質によって生成したアンモニアをSCR触媒に供給することで NO_x の除去を行う排ガス浄化装置である。尿素改質装置の構成は、図1に示すように、一対の電極1、3と、一対の電極1、3の間に設けられたペレット状の誘電体7と、尿素を含むエマルジョンを誘電体に供給可能に構成されたエマルジョン供給手段と、一対の電極1、3に接続され一対の電極1、3の間にパルス放電を発生させて誘電体に達する尿素をアンモニアに転化可能に構成された電源手段9と、誘電体7にキャリアガスを供給して尿素から転化したアンモニアを抽出可能に構成されたキャリアガス供給手段5とを備える。この尿素改質装置では低排ガス温度で尿素をアンモニアに改質するため、ペレット状の誘電体7を多数充填して形成された充填層型反応器を用いる。即ち、一対の電極1、3は、放電電極1とその外周に同軸円筒状に誘電体7を介して設けられた接地電極3を備える。そして、放電空間内にペレット状の誘電体7からなる充填層が形成される。

40

【0013】

この尿素改質装置では、その充填型放電反応器に水蒸気を含むキャリアガス（例えば空気又は排ガス）をガス導入管5を介して供給しつつパルス高電圧を放電電極に印加することで放電プラズマを発生させて、放電プラズマ域にある尿素8のアンモニアへの分解を行

50

う。このとき、ペレット状の誘電体7を多数充填して形成した充填層を電極1, 3で挟み、パルス高電圧を印加することで放電プラズマに暴露している。この放電プラズマ領域内で電子やイオンの励起により、尿素の加水分解反応が促進し、アンモニアが生成される。そして、充填層型の反応器を用いているので、充填層部分のみが放電プラズマに暴露するため、放電によるエネルギーが効率よく尿素に与えられ、アンモニアを有効に生成することができる。

【0014】

エマルジョン供給手段は、ポンプとノズルからなり、そして、このエマルジョン供給手段は、プラズマ装置内に、油中に尿素粉末あるいは高濃度尿素水溶液の液滴を分散させた流動性のあるエマルジョンを噴霧などで供給するように構成される。あるいは尿素水溶液を噴霧により供給する。このように、油中に尿素粉末あるいは高濃度尿素水溶液の液滴を分散させた流動性のあるエマルジョンを用いるため、ノズルのつまりがなく、連続供給が可能となる。また尿素水溶液を放電装置内に噴霧することでも連続供給ができる。これによりアンモニアを連続的に生成し、排ガス浄化装置において低温排ガス中であっても効率よく NO_x を窒素分子に還元させることができる。

【実施例】

【0015】

図1に示す充填層放電型プラズマ装置、あるいは図1の装置において充填物を取り除いた形状の誘電体バリア放電型のプラズマ反応装置を用いることで大気圧放電プラズマを発生させた。図1の充填層放電型プラズマ反応装置は、長さ50mm内径19mmのホウケイ酸ガラス管（符号2）内部の中心に長さ25mm外形11mmのステンレスロッド（符号3）を同軸円筒状に配置し、ホウケイ酸ガラス管外周をステンレスシート（符号1）で覆う形状とした。このホウケイ酸ガラス管とステンレスロッドの間に直径2.5~4mmの誘電体ペレット（符号7）と粉末状の尿素（符号8）を充填し、セラミックス（符号4）で両端を挟み込み固定することで充填層とした。内部のステンレスロッドは高電圧電極であり、そこに正極性パルス高電圧を印加し、外部のステンレスシートを接地電極とした。15kVp-p, 5kHz, 立ち上がり0.25 μ s程度のパルス電圧を印加して放電プラズマを発生させた。

【0016】

一方、1gの尿素を1gのイオン交換水に溶かした後、界面活性剤としてトリトンXを10 μ L加え、これをドデカン3mLに加え、攪拌して、エマルジョンを作成した。このエマルジョンを充填層型プラズマ反応装置に毎分100 μ Lで供給した。あわせて、プラズマ反応装置には窒素ガスを毎分2Lの流量で供給した。反応装置の温度は60度Cとし、アンモニアを発生させた。

【0017】

また、正極性パルス高電圧を（10kVp-p, 5kHz）, （15kVp-p, 0.7kHz）及び（12.5kVp-p, 3.3kHz）に変更したことを除いて他の条件を変更せずに再びアンモニアを発生させた。これらの条件により発生したアンモニアの濃度と時間との関係を図2に示す。

【0018】

また、充填物の材質を変えて、15kVp-p, 5kHz, 立ち上がり0.25 μ s程度のパルス電圧を印加して放電プラズマを発生させたことを除き、先の条件と同一の条件及び手続きにおいてアンモニアを発生させた。このときのアンモニアの濃度と時間との関係を図3に示す。

【0019】

更に、毎分5Lの流量で反応装置に供給する窒素ガス中に、濃度30%の尿素水をミスト径1~10mmで噴霧することで、尿素を充填層型プラズマ反応装置に供給した。温度は120度Cとした。パルス電圧波高値10kV, 周波数5kHzとした。尿素水ミストがガス中で蒸発し、プラズマ部で尿素が分解されアンモニアが発生できることが確認できた。このときのアンモニアの濃度と時間との関係を図4に示す。

【産業上の利用可能性】

【0020】

この発明によりエンジン起動時のような低温排ガス条件でも、NOXを還元するためのアンモニアを尿素から生成することが可能である。これにより従来の技術では不可能であった低温での排ガス処理が期待される。また、電気エネルギーによる尿素の改質はオンデマンドのアンモニア供給の可能性を示唆している。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 充填層放電プラズマ反応器の構成を示した図である。

【図2】 尿素エマルジョンに対するプラズマ暴露の有無による生成アンモニア濃度である。

。

【図3】 充填物の材質と生成アンモニア濃度である。

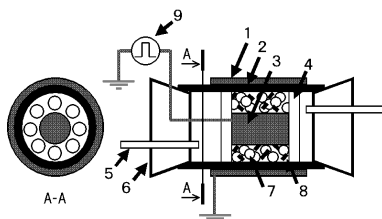
【図4】 尿素水噴霧による生成アンモニア濃度である。

【符号の説明】

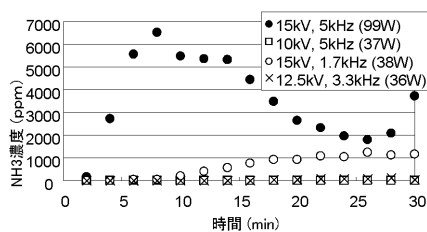
【0022】

- 1 ステンレスシート（接地電極）
- 2 ホウケイ酸ガラス管
- 3 ステンレスロッド（高電圧電極）
- 4 高電圧電極およびペレット支持のためのセラミックス
- 5 ポリテトラフルオロエチレン管
- 6 シリコン栓
- 7 γ -Al₂O₃ペレット
- 8 粉末状尿素
- 9 パルス電源

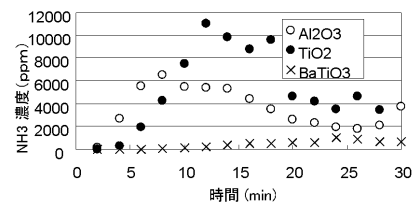
【図1】



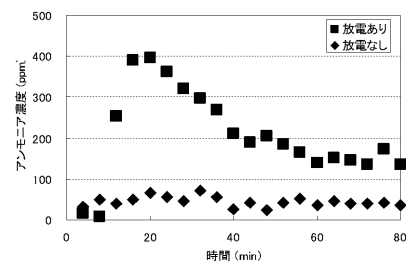
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 山内 浩揮
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内
- (72)発明者 グラシエラ プリエト
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内
- (72)発明者 細谷 満
東京都日野市日野台3-1-1 日野自動車株式会社内

審査官 大城 公孝

- (56)参考文献 特開2006-144631 (JP, A)
特表2001-503675 (JP, A)
米国特許第05535708 (US, A)
山内浩揮, 外, 低温での固体尿素からのアンモニア生成, 静電気学会講演論文集, 静電気学会,
2007年 9月10日, p.155-158, ISSN: 1342-1492

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01C 1/08
B01D 53/86-53/96
F01N 3/00- 3/38
WPI
JSTPlus (JDreamII)