

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3781401号  
(P3781401)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>FO1N 3/08 (2006.01)</b>	FO1N 3/08	H
<b>BO1D 53/86 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	ZAB
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	IO2G
<b>BO1J 21/04 (2006.01)</b>	BO1J 21/04	A
<b>BO1J 23/44 (2006.01)</b>	BO1J 23/44	A
請求項の数 4 (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願平11-16483	(73) 特許権者	000005463
(22) 出願日	平成11年1月26日(1999.1.26)		日野自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2000-213335(P2000-213335A)		東京都日野市日野台3丁目1番地1
(43) 公開日	平成12年8月2日(2000.8.2)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成15年2月20日(2003.2.20)		弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100071124
			弁理士 今井 庄亮
		(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠武
		(74) 代理人	100075236
			弁理士 栗田 忠彦
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100083747
			弁理士 狩野 剛志
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化触媒用還元剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排ガス中のNOx低減方法であって、  
 尿素のアルコール溶液からなり、該アルコールがメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールに代表される炭素数が7までのアルコールまたはそれらの混合物である還元剤を排ガス中に導入し、

該排ガスを、最初に尿素によるNOx還元用触媒、次いでアルコールによるNOx還元用触媒と連続的に接触させることからなる、前記方法。

【請求項2】

アルコールによるNOx還元用触媒が - アルミナ、または銀を担持したアルミナからなる、請求項1記載のNOx低減方法。

【請求項3】

アルコールによるNOx還元用触媒との接触後に、排ガスをさらにアンモニア及びアルコールを酸化させるための触媒と接触させることを特徴とする、請求項1または2に記載のNOx低減方法。

【請求項4】

アンモニア及びアルコールを酸化させるための触媒がPt、Pd、Ag、Cu、Fe及びそれらの酸化物の少なくとも一つを担持したアルミナからなる、請求項3記載のNOx低減方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【産業上の利用分野】

本発明は、内燃機関の排ガス中の $\text{NO}_x$ を触媒により選択還元する際に処理前の排ガス中に導入される還元剤及びその還元剤を用いて排ガス中の $\text{NO}_x$ を低減する方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

内燃機関、例えばディーゼルエンジンにおいて燃焼温度が高い場合に $\text{NO}_x$ が発生し易いことは良く知られており、そのような場合排ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ を選択的に還元する触媒を用いて排ガスを浄化することが行なわれている。排ガス中にはそのような還元処理のために還元剤として有効に作用する物質の量が希少であるので、 $\text{NO}_x$ 還元の促進のために処理前の排ガス中に必要に応じて外部から何らかの還元剤を導入することが行なわれる。この目的のための還元剤としては炭化水素類（例えば軽油）が一般的であるが、尿素が $\text{NO}_x$ 還元剤として注目されてきている。従来排ガス中に尿素を均一に分布させるために尿素を水溶液の形で排気管中の $\text{NO}_x$ 還元触媒の上流側のところで噴射して使用してきた。

10

## 【 0 0 0 3 】

しかしながら、尿素を溶解するための水自体は排ガス中の $\text{NO}_x$ 還元条件下で還元剤として作用しうるものではなくそのまま大気中へ放出されるから、 $\text{NO}_x$ 還元処理反応への実体的あるいは直接的寄与はなく車載重量を徒らに大きくしている。

## 【 0 0 0 4 】

さらには水の凍結点は0 であり、冬期あるいは寒冷地において尿素水溶液を $\text{NO}_x$ 還元剤で使用するとすれば、凍結する問題があり、その凍結防止のための加温、保温装置手段を設けると、コスト増加、スペース及び重量の増加という好ましくない問題を引き起こす。

20

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、上記のような従来の $\text{NO}_x$ 還元用尿素還元剤の使用に伴う諸問題に鑑み、それらを解決、解消すべく研究検討を重ね、さらにはより効率的な $\text{NO}_x$ 低減方法を創出すべく研究を実施して本発明の還元剤及び $\text{NO}_x$ 低減方法を案出した。本発明はアルコール類が比重が小さく（軽量性）、尿素の溶剤として十分な溶解性を示し、かつ排ガス中の $\text{NO}_x$ 用還元剤として機能しうるという知見に基いており、また尿素のアルコール溶液からなる $\text{NO}_x$ 用還元剤を低温から高温までの広い温度範囲にわたって効率的に機能させるための触媒の組み合わせの発見にも基いている。

30

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、排ガス中の $\text{NO}_x$ を触媒により選択還元処理する際に処理前の排ガス中に導入される還元剤であって、尿素のアルコール溶液からなることを特徴とする上記還元剤を提供する。

## 【 0 0 0 7 】

さらに本発明は上記本発明の還元剤を導入した排ガスを最初に尿素による $\text{NO}_x$ 還元用触媒、次いでアルコールによる $\text{NO}_x$ 還元用触媒と連続的に接触させることからなる排ガス中の $\text{NO}_x$ 低減方法をも提供する。この本発明方法における第2番目の触媒、すなわちアルコールによる $\text{NO}_x$ 還元用触媒から流出する排ガス流中には尿素由来のアンモニアあるいはその誘導体や残留アルコール等が微量存在することもありうるので、そのような第2番目の触媒から流出する排ガス流を、アンモニア及びアルコールを酸化させるための酸化触媒と接触させることも本発明の範囲内である。

40

## 【 0 0 0 8 】

本発明の還元剤（組成物）を調製するために用いられるアルコール（例えば $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ アルコール、好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ アルコール）は低比重であり、また低い凍結点（融点）を有する。本発明のために好ましいアルコールの例であるメタノール、エタノール及びイソブ

50

ロピルアルコールは、概略の比重が 0.80 ; 0.79 及び 0.786 g / ml ( 20 ) であり、水よりも約 20 % またはそれ以上軽い。

【 0 0 0 9 】

これら 3 種のアルコールの融点はそれぞれ - 9 4 ; - 1 1 4 ; 及び - 9 0 であり、使用中に凍結することはない。これらのアルコールは一般に尿素に対して良溶媒であり、尿素を高濃度で溶解させることができる。さらにアルコールは尿素と比較して相対的に低い温度域で NOx 還元剤として作用するので、本発明の尿素のアルコール溶液からなる還元剤は、尿素単独水溶液からなる還元剤と対比してほぼ 200 からほぼ 450 の広温度範囲で高い NOx 還元作用を果す（実施例参照）。

【 0 0 1 0 】

そのような高効率の NOx 還元を達成するには、本発明の還元剤をなす成分である尿素及びアルコールのそれぞれの還元作用を誘起するために別々の触媒組成（構成）を採用すること、ならびにそれらの触媒の排気管系での配置順序を選定することが重要である。かくして本発明では、多様な実験の結果、相対的に高温で NOx 還元活性を発現する尿素による NOx 還元用触媒を排気管内で上流側に配置し、そして相対的に低温で NOx 還元活性を発現するアルコールによる NOx 還元用触媒をその下流側に配置する分離直列配置方式を選択する。

【 0 0 1 1 】

本発明における尿素による NOx 還元用触媒は銅イオンでイオン交換されたゼオライトが好ましく、最も好ましくは銅イオン交換 ZSM-5 であり、実装触媒は、銅イオン交換ゼオライト触媒粉末をバインダー含有スラリーとし、このスラリーで耐火性（例：コーゼライト製）ハニカムモノリスをディップコートし、乾燥、焼成することによる公知方法で作成される。

【 0 0 1 2 】

本発明におけるアルコールによる NOx 還元用触媒は、 - アルミナ、または銀を担持したアルミナからなるのが好ましい。この触媒も実装されるときには上記と同様に耐火性ハニカムモノリスにディップコートされた形で使用される。

【 0 0 1 3 】

上記の尿素による NOx 還元用触媒及びアルコールによる NOx 還元用触媒を経て流出する NOx 低減処理の済んだ排ガス中には尿素由来のアンモニアや余剰のアルコール等の場合により微量含むことがあるので、そのアルコールによる NOx 還元用触媒の下流側の排気管内にそのようなアンモニア及びアルコールを酸化処理して浄化するための酸化触媒（例えば Pt、Pd、Ag、Cu、Fe 及びそれらの酸化物のうちの少なくとも一つを担持したアルミナ）を配置して、排ガスをさらに処理するのが好ましい。この酸化触媒も前のようなハニカムにディップコートされた形で排気管内に実装される。

【 0 0 1 4 】

本発明の実施態様例を図 1 の概念図を参照して説明する。エンジン 1 からの排気ガスはマニホールドを経て排気管 A に入る。排気管 A の途中には直径を拡大した膨張部分 B が設けられ、ここに上流側から順次に尿素による NOx 還元用触媒被覆ハニカム 6、アルコールによる NOx 還元用触媒被覆ハニカム 7 及び（任意に、そして好ましくは）アンモニア及びアルコール酸化用触媒 8 が直列に収容されている。この触媒収容膨張部分 B の下流側にはマフラ 9 が続き、排ガスはこれを経て最終的に放出される。

【 0 0 1 5 】

本発明による尿素 - アルコール還元剤はタンク 3 内に貯蔵され、そのタンクからパイプがポンプ 3 及び電磁弁 4 を経て触媒収容膨張部分 B の上流側のところの排気管壁を貫通し、排気管内中央部まで延在し、その先端部に触媒収容膨張部分 B に向けた還元剤噴射ノズル 5 が設けられている。

【 0 0 1 6 】

エンジン 1 には回転数センサ 10 及び負荷センサ 11 が、マニホールドから還元剤噴射ノズル 5 に至るまでの排気管中に NOx センサ 12a が、還元剤噴射ノズル 5 よりも下流で

10

20

30

40

50

、尿素 -  $\text{NO}_x$  還元用触媒被覆ハニカム 6 の入口付近に排気温センサ 13 が、そしてアンモニア - アルコール酸化用触媒 8 とマフラ 9 との間に  $\text{NO}_x$  センサ 12b が、それぞれ付設され、それらのセンサの検出データ信号は電子制御装置 (ECU) C へ入力され、所定のマップ上で還元剤導入の必要性が認識されると、ECU からポンプ 3 及び電磁弁 4 (開) の作動信号が出され、尿素 - アルコール還元剤がノズル 5 から排ガス流内へ噴射され、還元剤担持排ガスは  $\text{NO}_x$  還元用触媒列で効率よく処理される。ECU のマップ上で還元剤導入の必要性が認識されないときには ECU から作動停止信号がポンプ 3 及び電磁弁 4 (閉) に送られ、還元剤の噴射は行なわれない。

【0017】

【実施例】

図 1 に概略示した装置を用いて、本発明による還元剤 (メチルアルコール中に 60 重量 % の尿素を溶解した溶液) 及び従来の尿素水溶液 (尿素濃度 60 重量 %) の排ガス  $\text{NO}_x$  低減性能の比較試験を行なった。ただしアンモニア・アルコール酸化触媒被覆ハニカム 8 は使用しなかった。

【0018】

(a) 尿素による  $\text{NO}_x$  還元用触媒の調製

硝酸銅 (3.6 g) を水 (100 ml) に溶解した溶液に ZSM-5 ゼオライト ( $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30; 20 \text{ g}$ ) を浸漬し、約 60 分に維持しながら 2 日間にわたって攪拌を続け、ZSM-5 ゼオライトのイオン交換基を銅イオンで置換させた。この混合液を濾過し、脱イオン水で十分に洗浄し、固液分離して得られたゼオライトケーキを乾燥し (約 100  $^\circ\text{C}$   $\times$  2 時間)、しかる後、大気中 500  $^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成し、粉碎して 150 ~ 100 メッシュの粉体とした。この銅イオン交換 ZSM-5 粉末 70 重量部、バインダーとしてのアルミナゾル 20 重量部及び水 100 重量部を高速ミキサーで攪拌し、均質スラリーとした。コージェライト製円筒ハニカム (セル数 400 cpi) を上記スラリーに浸漬し、引き上げ、余剰付着スラリーを空気ジェットで吹き払い、乾燥し、ハニカム上に層厚 50 ~ 100 ミクロンの触媒被覆を生成させた。このハニカムを図 1 における 6 として装填した。

【0019】

(b) アルコールによる  $\text{NO}_x$  還元用触媒の調製

- アルミナ粉末 70 重量部、バインダーとしてのアルミナゾル 20 重量部及び水 100 重量部を用いて上記 (a) の操作 (ディップコート法) と同様にして触媒被覆ハニカムを作り、これを図 1 における 7 として装填した。

【0020】

ディーゼルエンジンを 1 ~ 13 モードで運転し、種々の排気温度における  $\text{NO}_x$  低減率を上記 2 種の還元剤について繰り返し測定し、表 1 の平均値を得た。

表 1

温度 $^\circ\text{C}$	本発明還元剤 $\text{NO}_x$ 低減率%	従来還元剤 $\text{NO}_x$ 低減率%
200	5	3
250	19	8
300	47	29
350	81	60
400	87	74
450	91	87
500	98	97

以上の測定結果からも明らかなように約 200 から約 450 またはそれ以上に及ぶ温度範囲にわたって本発明の尿素 - アルコール溶液還元剤は、従来の尿素水溶液還元剤を超える NOx 低減率を発揮し、例えば NOx が発生し易い約 300 を越える近傍の温度域では両者の NOx 低減率の差は約 20% 以上にもなるという結果が得られた。例えば 350 における本発明還元剤による NOx 低減率は 81%、従来の還元剤による NOx 低減率は 60% であるから、両者の差は 21% である。同一の NOx 低減率を達成するのであれば、従来の還元剤の使用量に対し、本発明の還元剤の使用量は約 80% 程度となる。

【図面の簡単な説明】

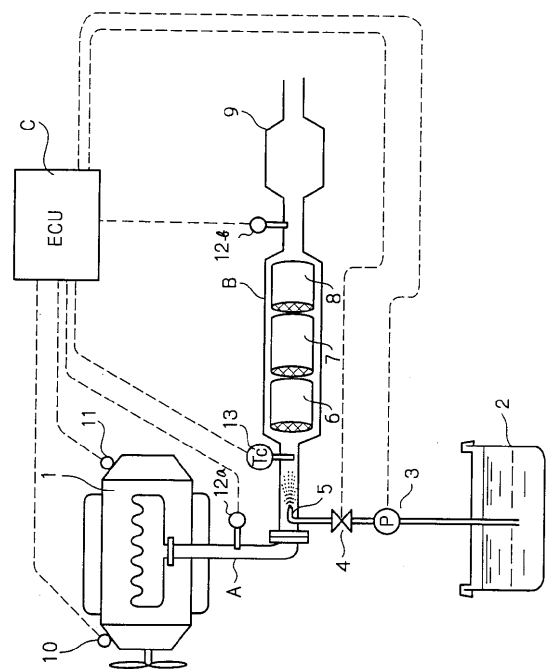
【図 1】本発明の一実施態様例の概念図。

【図 2】尿素有アルコール溶液からなる還元剤（本発明）と尿素水溶液からなる還元剤（ 10 従来技術）とを用いた場合の種々の温度における NOx 低減率の対比グラフ。

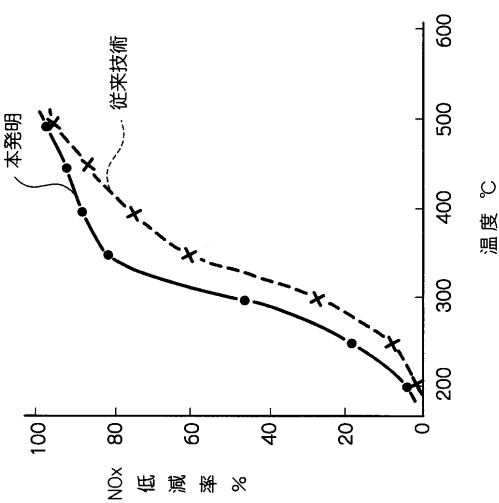
【符号の説明】

- 1 エンジン
- 2 尿素 - アルコール溶液還元剤タンク
- 3 ポンプ
- 4 電磁弁
- 5 噴射ノズル
- 6 尿素 NOx 還元用触媒被覆ハニカム
- 7 アルコール NOx 還元用触媒被覆ハニカム
- 8 アンモニア・アルコール酸化触媒被覆ハニカム
- 9 マフラ
- 10 回転数センサ
- 11 負荷センサ
- 12 a NOx センサ
- 12 b NOx センサ
- 13 排気温度センサ
- A 排気管
- B 触媒収容膨張部分
- C 電子制御装置（ECU）

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

**B 0 1 J 23/50 (2006.01)**

B 0 1 J 23/50 A

**B 0 1 J 29/46 (2006.01)**

B 0 1 J 29/46 A

**F 0 1 N 3/28 (2006.01)**

F 0 1 N 3/28 3 0 1 D

F 0 1 N 3/28 3 0 1 F

(72)発明者 茂木 浩伸

東京都日野市日野台 3 丁目 1 番地 1 日野自動車工業株式会社 日野工場内

審査官 亀田 貴志

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 5 5 5 5 4 ( J P , A )

特開平 0 8 - 0 8 4 9 1 2 ( J P , A )

特開平 0 9 - 1 1 7 6 3 8 ( J P , A )

特開平 0 7 - 3 2 3 2 1 6 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F01N 3/08 - 3/36

B01D 53/86 - 53/94

B01J 21/04 - 29/46