

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4507901号
(P4507901)

(45) 発行日 平成22年7月21日(2010.7.21)

(24) 登録日 平成22年5月14日(2010.5.14)

(51) Int.Cl.	F I	
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36	103B
BO1D 53/56 (2006.01)	BO1D 53/36	103C
BO1D 53/74 (2006.01)	BO1D 53/36	101B
BO1J 27/24 (2006.01)	BO1D 53/34	129E
BO1J 27/28 (2006.01)	BO1J 27/24	A
請求項の数 12 (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-30130 (P2005-30130)	(73) 特許権者	000000170
(22) 出願日	平成17年2月7日(2005.2.7)		いすゞ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2006-212591 (P2006-212591A)		東京都品川区南大井6丁目26番1号
(43) 公開日	平成18年8月17日(2006.8.17)	(74) 代理人	100066865
審査請求日	平成19年8月23日(2007.8.23)		弁理士 小川 信一
		(74) 代理人	100066854
			弁理士 野口 賢照
		(74) 代理人	100066885
			弁理士 斎下 和彦
		(72) 発明者	大角 和生
			神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社いすゞ中央研究所内
		審査官	磯部 香
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化システム及びその排気ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと尿素加水分解触媒と選択還元型NOx触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素面を形成したことを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項2】

前記尿素加水分解触媒に水分吸着物質を備えたことを特徴とする請求項1に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項3】

前記排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒に流入する排気ガス温度が100～150の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素を供給する制御を行うNOx浄化制御手段を備えたことを特徴とする請求項1又は2に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項4】

前記尿素加水分解触媒の触媒構造体を窒化ケイ素で形成したことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項5】

前記尿素加水分解触媒の触媒構造体に窒化ケイ素をコーティングして形成したことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項6】

排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと選択還元型NOx触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型NOx触媒の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素面を形成したことを特徴とする排気ガス浄化システム。

【請求項7】

前記選択還元型NOx触媒に水分吸着物質を備えたことを特徴とする請求項6に記載の排気ガス浄化システム。

【請求項8】

前記排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型NOx触媒に流入する排気ガス温度が100～150の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素的供給する制御を行うNOx浄化制御手段を備えたことを特徴とする請求項6又は7に記載の排気ガス浄化システム。

10

【請求項9】

排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと、排気ガスとの接触面に窒化ケイ素を設けた尿素加水分解触媒と、選択還元型NOx触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒に流入する排気ガス温度が100～150の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素的供給する制御を行うように構成したことを特徴とする排気ガス浄化方法。

【請求項10】

排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと、排気ガスとの接触面に窒化ケイ素を設けた選択還元型NOx触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型NOx触媒に流入する排気ガス温度が100～150の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素的供給する制御を行うように構成したことを特徴とする排気ガス浄化方法。

20

【請求項11】

前記窒化ケイ素を設けた部分に流入する排気ガスの温度を300以上にすると共に、該排気ガスの空燃比をリッチ状態にすることにより、前記窒化ケイ素の再生を行うことを特徴とする請求項9又は10に記載の排気ガス浄化方法。

【請求項12】

更に、排気通路にDPF装置を備えた排気ガス浄化システムにおいて、前記窒化ケイ素の再生を、前記DPF装置の再生時に行うことを特徴とする請求項11に記載の排気ガス浄化方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関の排気ガス中の窒素酸化物を浄化するために、選択還元型NOx触媒を備えた排気ガス浄化システム及びその排気ガス浄化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン及びリーンバーンガソリンエンジン等の内燃機関に使用される排気ガス浄化装置に関して、種々の研究及び開発が進められており、排気ガス中の窒素酸化物(NOx)を浄化するために、選択還元型NOx触媒(SCR(Selective Catalytic Reduction)触媒)等が提案されている。

40

【0003】

この選択還元型NOx触媒は、コージェライトや酸化アルミニウムや酸化チタン等で形成されるハニカム構造の担持体(触媒構造体)に、チタニアバナジウム、ゼオライト、酸化クロム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化タングステン等を担持して形成される。

【0004】

この選択還元型NOx触媒を備えた排気ガス浄化システムでは、酸素過剰の雰囲気中、排気管内に液体アンモニアやアンモニア水や尿素水等の還元剤を噴射して、アンモニア(

50

NH₃)を供給し、排気ガス中のNO_xに対してアンモニアと選択的に反応させることにより、NO_xを還元している(例えば、特許文献1~3参照。)

【0005】

そして、液体アンモニアやアンモニア水は毒性が強く注意深い取り扱いが必要であるので、比較的取り扱いが容易な尿素水が用いられており、この尿素を加水分解や熱分解してアンモニアを生成させ、この生成したアンモニアでNO_xを還元している。

【0006】

しかしながら、この尿素水を使用する場合においては、次のような問題がある。排気管内に尿素が供給された後、選択還元型NO_x触媒に到達するまでの間に、尿素からアンモニアになる量が少なく、即ち、アンモニア生成率が低いため、NO_xの浄化率が低くなってしまう。これを避けようとする、尿素供給位置から選択還元型NO_x触媒までの距離を大きくすると排気ガス浄化装置の排気管への配置が難しくなり、排気ガス温度も低下するという問題が生じる。

【0007】

特に、排気ガスが、所定の温度(150 ~ 170 程度)以下ではアンモニア生成率が低いため、尿素水を供給しても、選択還元型NO_x触媒のNO_x浄化率が低くなってしまうだけでなく、未反応の尿素が大気中に放出されてしまう。そのため、従来技術においては、この排気ガス温度が低い領域におけるNO_xの浄化を諦めて、尿素の供給を停止して、未反応の尿素が大気中に放出されるのを防止している。

【0008】

また、低温におけるアンモニア生成率を向上するために、アルミナ、チタニア、シリカ、ジルコニア、ゼオライト等の加水分解触媒を、選択還元型NO_x触媒の上流側に設置したり、加水分解触媒とヒーター加熱との組み合わせ等の対策が講じられている(例えば、特許文献4参照。)

【0009】

更に、選択還元型NO_x触媒の表面にアンモニアを吸着させる方法も試みられているが、アンモニアの吸着量が限られるため、効果を持続できないという問題がある。

【0010】

一方、本発明者は、担持体を形成する材料として用いている窒化ケイ素が、100 ~ 150 の低温時においても、尿素の加水分解反応の促進に大きな効果をあげることができるとの知見を本発明者らの実験から得た。また、この窒化ケイ素に酸化チタン等の水分吸着物質を加えると更に加水分解を促進することができるのと知見を同じく本発明者らの実験から得た。

【特許文献1】特開2003-232215号公報

【特許文献2】特開2003-293739号公報

【特許文献3】特開2004-162544号公報

【特許文献4】特開2004-60494号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記の知見を得て、上記の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、選択還元NO_x触媒を備えた排気ガス浄化システムにおいて、排気ガスの100 ~ 150 の排気ガス低温時においても、NO_x浄化率を向上することができる排気ガス浄化システム及びその排気ガス浄化方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の目的を達成するための排気ガス浄化システムは、排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと尿素加水分解触媒と選択還元型NO_x触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素面を形成して構成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

この構成によれば、窒化ケイ素面を、低温における反応促進効果が大きい尿素加水分解触媒の排気ガスとの接触面に形成することにより、従来の加水分解触媒では尿素加水分解反応率が低かった 100 ~ 150 の範囲においても、尿素を加水分解してアンモニアを生成することができるようになり、選択還元型 NOx 触媒における NOx 浄化率を向上することができる。つまり、尿素の加水分解反応 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) を促進することができる。

【 0 0 1 4 】

そして、上記の排気ガスシステムにおいて、前記尿素加水分解触媒に水分吸着物質を備えて構成する。この構成により、尿素の分解を促進する水分を尿素加水分解触媒に吸着して、尿素と水分との接触確率を高めることができるので、尿素加水分解反応の促進に加え、更に、水分の吸着により、 $(6\text{H}_2\text{O} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3)$ 等の反応が促進されるので、アンモニア (NH_3) の発生率が高くなる。特に、100 ~ 200 ではこの後者の反応が進み易くなる。

10

【 0 0 1 5 】

また、上記の排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒に流入する排気ガス温度が 100 ~ 150 の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素の供給を停止することなく、尿素を供給する制御を行う NOx 浄化制御手段を備えて構成する。

【 0 0 1 6 】

なお、排気ガスの温度が 150 以上の場合には、従来の選択還元型 NOx 触媒を備えた排気ガス浄化システムと同様に、尿素供給ノズルからの尿素を供給する制御を行う。言い換えれば、本発明では、尿素供給ノズルから尿素を供給する排気ガスの温度範囲の下限温度を 100 まで下げた制御を行う。そして、この尿素の供給範囲を 100 まで低下させても、窒化ケイ素の尿素加水分解反応により、アンモニア生成率及び NOx 浄化率が向上しているため、NOx を浄化できるとともに、供給した尿素が未反応のまま排出されるのを防止できる。

20

【 0 0 1 7 】

また、上記の排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒に水分吸着物質を備えて構成する。この水分吸着物質として酸化チタン (TiO_2) を用いる。

【 0 0 1 8 】

また、上記の排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒の触媒構造体を窒化ケイ素で形成する。又は、前記尿素加水分解触媒の触媒構造体に窒化ケイ素をコーティングして形成する。これらの構造により、容易に尿素加水分解触媒の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素を設けることができる。

30

【 0 0 1 9 】

あるいは、上記の目的を達成するための排気ガス浄化システムは、排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと選択還元型 NOx 触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型 NOx 触媒の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素面を形成して構成される。

【 0 0 2 0 】

この構成によれば、窒化ケイ素で尿素の加水分解反応 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$) を促進して、尿素からアンモニアへの反応を促進でき、この反応で発生するアンモニアを、選択還元型 NOx 触媒に供給できるので、選択還元型 NOx 触媒における NOx 浄化率、特に低温における NOx 浄化率を向上することができる。

40

【 0 0 2 1 】

上記の排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型 NOx 触媒に水分吸着物質を備えて構成する。この水分吸着物質として酸化チタン (TiO_2) を用いる。

【 0 0 2 2 】

この構成により、尿素の分解を促進する水分を選択還元型 NOx 触媒に吸着して、尿素と水分との接触確率を高めることができるので、尿素加水分解反応の促進に加え、更に、

50

水分の吸着により、 $(6\text{H}_2\text{O} + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3)$ 等の反応が促進されるので、アンモニア(NH_3)の発生率が高くなる。特に、 $100 \sim 200$ ではこの後者の反応が進み易くなる。

【0023】

また、上記の排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型 NO_x 触媒に流入する排気ガス温度が $100 \sim 150$ の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素を供給する制御を行う NO_x 浄化制御手段を備えて構成する。

【0024】

なお、排気ガスの温度が 150 以上の場合には、従来の選択還元型 NO_x 触媒を備えた排気ガス浄化システムと同様に、尿素供給ノズルからの尿素を供給する制御を行う。言い換えれば、本発明では、尿素供給ノズルから尿素を供給する排気ガスの温度範囲の下限温度を 100 まで下げた制御を行う。そして、この尿素的供給範囲を 100 まで低下させても、窒化ケイ素の尿素加水分解反応により、アンモニア生成率及び NO_x 浄化率が向上しているため、 NO_x を浄化できるとともに、供給した尿素が未反応のまま排出されるのを防止できる。

【0025】

また、上記の目的を達成するための排気ガス浄化方法は、排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと、排気ガスとの接触面に窒化ケイ素を設けた尿素加水分解触媒と、選択還元型 NO_x 触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記尿素加水分解触媒に流入する排気ガス温度が $100 \sim 150$ の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素を供給する制御を行うことを特徴とする。

【0026】

あるいは、上記の目的を達成するための排気ガス浄化方法は、排気ガス通路に、上流側から順に尿素供給ノズルと、排気ガスとの接触面に窒化ケイ素を設けた選択還元型 NO_x 触媒を配設した排気ガス浄化システムにおいて、前記選択還元型 NO_x 触媒に流入する排気ガス温度が $100 \sim 150$ の範囲においても、前記尿素供給ノズルからの尿素的供給を停止することなく、尿素を供給する制御を行うことを特徴とする。

【0027】

上記の排気ガス浄化方法において、排気ガスの空燃比をリッチ状態にすることにより、前記窒化ケイ素の再生を行う。更に、排気通路にDPF装置を備えた排気ガス浄化システムにおいて、前記窒化ケイ素の再生を、前記DPF装置の再生時に行う。

【0028】

この構成により、アンモニア発生反応と並行して行われる、 $(3\text{O}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2)$ や $(6\text{CO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 3\text{SiO}_2 + 6\text{CO} + 2\text{N}_2)$ 等の反応によって生じた二酸化ケイ素(SiO_2)を、 $(3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2)$ の反応で窒化ケイ素(Si_3N_4)に戻すことができる。

【0029】

また、上記の排気ガス浄化方法において、窒化ケイ素を設けた部分に流入する排気ガスの温度を 300 以上にすると共に、排気ガスの空燃比をリッチ状態にすることにより、窒化ケイ素の再生を行う。なお、ここでいう排気ガスの空燃比状態とは、必ずしもシリンダ内における空燃比の状態を意味するものではなく、排気ガス浄化装置に流入する排気ガス中に供給した空気量と燃料量(気筒(シリンダ)内で燃焼した分も含めて)との比のことをいう。

【0030】

上記の排気ガス浄化方法において、更に、排気通路にDPF装置を備えた排気ガス浄化システムにおいて、前記窒化ケイ素の再生を、前記DPF装置の再生時に行う。この構成によれば、DPFの再生時に、DPFに捕集されたPMを燃焼除去するために、排気ガス温度を上昇すると、DPFに捕集されたPMが燃焼し、DPFの下流側の排気ガスの空燃比が酸素が少ないリッチ状態(還元雰囲気)になるので、これを利用して二酸化ケイ素を

10

20

30

40

50

窒化ケイ素に戻す。そのため、D P Fを備えた排気ガス浄化システムでは、この窒化ケイ素の復元のための排気ガスの高温化とリッチ空燃比化を行う必要がなくなる。

【発明の効果】

【0031】

本発明に係る排気ガス浄化システム及びその排気ガス浄化方法によれば、尿素の加水分解用に、窒化ケイ素を用いることで、排気ガスが100 ~ 150 の低温の場合においても、尿素からアンモニアへの加水分解反応を促進させることができるので、アンモニア生成率を高めることができ、選択還元型NO_x触媒のNO_x浄化率を向上できる。また、酸化チタン等の水分吸着材を窒化ケイ素と組み合わせることにより、よりアンモニア生成率を向上できる。

10

【0032】

従って、排気ガスが100 ~ 150 の低温の場合においても、排気ガス通路に尿素を供給して、NO_xを浄化することができるので、排気ガス低温時の排気ガス浄化システムのNO_xの浄化性能を向上できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0033】

以下、本発明に係る実施の形態の排気ガス浄化システム及びその排気ガス浄化方法について、図面を参照しながら説明する。

【0034】

なお、ここでいう排気ガスの空燃比状態とは、必ずしも気筒（シリンダ）内における空燃比の状態を意味するものではなく、排気ガス浄化装置等に流入する排気ガス中に供給した空気量と燃料量（シリンダ内で燃焼した分も含めて）との比のことをいう。

20

【0035】

図1に、本発明の第1の実施の形態の排気ガス浄化システム1の構成を示す。この排気ガス浄化システム1は、エンジン（内燃機関）2の排気通路3に排気ガス浄化装置10を配置して構成される。この排気ガス浄化装置10は、D P F（ディーゼルパーティキュレートフィルタ）11、尿素水供給装置12、尿素加水分解触媒13、選択還元型NO_x触媒（S C R触媒）14及び酸化触媒（D O C）15を備えて構成される。

【0036】

D P F 11は、多孔質のセラミックのハニカムのチャンネルの入口と出口を交互に目封じしたモノリスハニカム型ウォールスルータイプのフィルタ等で形成され、排気ガス中のP M（粒子状物質）を捕集・除去する。このD P F 11はP Mの燃焼除去を促進するために酸化触媒やP M酸化触媒を担持した触媒層を排気ガス通路に塗布する場合もある。

30

【0037】

尿素水供給装置12は、尿素水噴射ノズル12aと尿素水貯蔵タンク12bと両者を連結する配管12cと尿素水供給用のポンプ12d等から構成される。この尿素水供給装置12は、エンジン2の制御と共に排気ガス浄化装置10の制御を行う制御装置30によって制御され、NO_x還元用の尿素水が尿素水噴射ノズル12aから排気通路3内に供給される。

【0038】

尿素加水分解触媒13は、本発明では、窒化ケイ素（S i₃ N₄）製のハニカムの壁面に酸化チタン（T i O₂）を担持して形成される。あるいは、酸化アルミニウム、酸化チタン製のハニカム等の担持体に、窒化ケイ素のコーティング層を塗布し、このコーティング層に酸化チタンを担持して形成する。これらの構成により、尿素加水分解触媒13の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素と酸化チタンを設ける。この尿素加水分解触媒13は、尿素水供給装置12から供給された尿素水の加水分解を促進し、尿素をアンモニアに変換する。また、この加水分解により発熱するので、排気ガスを昇温でき、下流側の選択還元型NO_x触媒14をより活性化することができる。

40

【0039】

選択還元型NO_x触媒14は、コージェライト、酸化アルミニウム、酸化チタン等から

50

なる八ニカム構造の担持体に、チタニアーバナジウム、ゼオライト、酸化クロム、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化タングステン等を担持して形成される。この選択還元型NO_x触媒14は、このアンモニアと排気ガス中のNO_xを反応させて、NO_xを窒素(N₂)に還元して浄化する。

【0040】

酸化触媒15は、コーゼライト、炭化ケイ素、又はステンレス等の構造材で形成された、多数の多角形セルを有するモノリス触媒で形成される。このセルの内壁には表面積を稼いでいる触媒コート層があり、その大きい表面に、白金やロジウムやパラジウム等の触媒金属を担持して構成される。

【0041】

この酸化触媒15は、NO_xに対して過剰に供給され、NO_xと反応せずに選択還元型NO_x触媒14を通過したアンモニアや尿素を酸化して、これらの成分が大気中に放出されるのを防止する。

【0042】

そして、図1に示すように、この尿素加水分解触媒13の上流側に、上流側排気温度センサ21を設け、また、選択還元型NO_x触媒14の上流側に上流側NO_x濃度センサ22を設け、選択還元型NO_x触媒14の下流側に、下流側NO_x濃度センサ23を設ける。更に、DPF11の再生制御のために、DPF11の目詰まり状態を監視する差圧センサ24を設ける。また、排気ガスの空燃比制御のために、必要に応じて、排気ガス浄化装置10の上流側に上流側センサ25、下流側に下流側排気温度センサ26、下流側O₂センサ27等が設けられる。

【0043】

そして、図1に示すように、エンジン2の運転の全般的な制御を行う制御装置(ECU:エンジンコントロールユニット)30が設けられる。この制御装置30は、DPF11の再生制御を行うDPF再生制御手段30aや選択還元型NO_x触媒14のNO_x浄化能力の制御を行うNO_x浄化制御手段30bを備えて構成される。この制御装置30に各センサ21~27等からの検出値が入力され、この制御装置30からエンジン2のEGR弁や燃料噴射用のコモンレール電子制御燃料噴射装置の燃料噴射弁や吸気絞り弁(吸気スロットル弁)等や尿素供給装置12の尿素噴射ノズル12a、ポンプ12dを制御する信号が出力される。

【0044】

そして、本発明においては、NO_x浄化制御手段30bが、尿素加水分解触媒13に流入する排気ガス温度が100~150の範囲においても、尿素供給ノズル12aからの尿素的供給を停止することなく、尿素を供給する制御を行うように構成する。

【0045】

この制御により、窒化ケイ素を含む尿素加水分解触媒13で、図3の上の方の図に示すような反応が発生する。つまり、窒化ケイ素(Si₃N₄)が尿素((NH₂)₂CO)及び水(H₂O)を吸着するので、尿素と水の接触の確率が増加し、尿素的加水分解反応((NH₂)₂CO + H₂O → 2NH₃ + CO₂)が促進される。また、水分吸着により、(6H₂O + Si₃N₄ → 3SiO₂ + 4NH₃)等の反応が発生し、アンモニア(NH₃)の発生を補助する。

【0046】

また、これらの反応と並行して、(3O₂ + Si₃N₄ → 3SiO₂ + 2N₂)や(6CO₂ + Si₃N₄ → 3SiO₂ + 6CO + 2N₂)等の反応が生じるが、低温の100~200の範囲では、(6H₂O + Si₃N₄ → 3SiO₂ + 4NH₃)の反応が進みやすい。そして、窒化ケイ素の表面に酸化チタン(TiO₂)等の水分吸着物質を配置することで、尿素的加水分解反応を更に促進することができる。

【0047】

一方、窒化ケイ素の表面はこれらの反応で酸化されて、図3の下の方の図に示すように、二酸化ケイ素(SiO₂)になる。そのため、NO_x浄化制御手段30bは、窒化ケイ

10

20

30

40

50

素に再生するために、排気ガス温度を300以上とすると共に、尿素加水分解触媒13に流入する排気ガスの空燃比状態をリッチ状態（例えば、空気過剰率換算で $R = 1.1 \sim 0.8$ ）の酸素が少ない還元雰囲気にして、 $(3SiO_2 + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 3O_2)$ の反応で元の窒化ケイ素に戻す。

【0048】

この排気ガスの空燃比をリッチ状態にする制御では、EGR弁を制御してEGR量を増加させたり、吸気絞り弁を制御して新規の吸気量を減少させたりすると共に、シリンダ内噴射におけるポストインジェクション等により、排気ガスを昇温させたり、排気ガス中の空燃比を低下させる。これらの制御により、排気ガスの状態を所定の目標空燃比状態になると共に、所定の温度範囲（300～500）にして、NOx浄化能力を回復し、NOx触媒の再生を行う。

10

【0049】

一方、DPF再生制御手段30aは、DPF11の再生制御で、DPF11のPMの蓄積量が増加して目詰まり状態が悪化したことを差圧センサ24で検出した時に、EGR弁を制御してEGR量を増加させたり、吸気絞り弁を制御して新規の吸気量を減少させたりして、排気ガスの空燃比を低下させたり、シリンダ内噴射におけるポストインジェクション等により、排気ガス中へ燃料を添加する。そして、この燃料をDPFに担持した酸化触媒で酸化して、この酸化反応による熱を利用して排気ガスの温度及びDPF11を昇温して、又、排気ガス中のNOの酸化反応で生じるNO₂を利用して、DPF11に捕集されたPMを酸化して除去する。

20

【0050】

このDPF11の再生時には、DPF11に捕集されたPMを燃焼除去するために、排気ガス温度を上昇すると、DPF11に捕集されたPMが燃焼し、DPF11の下流側の排気ガスの空燃比が酸素が少ないリッチ状態（還元雰囲気）になるので、この時にも二酸化ケイ素を窒化ケイ素に戻す反応が生じる。従って、DPF11の再生時に、加水分解用の窒化ケイ素の還元も行うことができる。そのため、DPF11を備えた排気ガス浄化システム1では、この窒化ケイ素の還元のための排気ガスの高温化とリッチ空燃比化を行う必要がなくなる。なお、DPF11の再生で、尿素加水分解触媒13に流入する排気ガスの空燃比状態が十分なリッチ状態（例えば、空気過剰率換算で $R = 1.1 \sim 0.8$ ）に達していない場合には、ポスト噴射等を行って酸素が少ない還元雰囲気にして、二酸化ケイ素を窒化ケイ素に戻す。

30

【0051】

次に、本発明の第2の実施の形態の排気ガス浄化システム1Aについて説明する。

【0052】

図2に示すように、この排気ガス浄化システム1Aは、エンジン（内燃機関）2の排気通路3に排気ガス浄化装置10Aを配置して構成されるが、この排気ガス浄化装置10Aでは、尿素加水分解触媒13を設ける代わりに、選択還元型NOx触媒14の排気ガスとの接触面に窒化ケイ素を設ける。つまり、排気ガス通路2に、上流側から順にDPF11と尿素供給ノズル12aと選択還元型NOx触媒14Aと酸化触媒15を配設する。その他は、第1の実施の形態と同様に構成される。

40

【0053】

この構成において、選択還元型NOx触媒14Aの触媒構造体を窒化ケイ素で形成すると、この選択還元型NOx触媒14Aで、図4に示すような尿素の加水分解反応とNOxの還元反応が生じる。そして、窒化ケイ素を触媒の担持体となる基材とすることでアンモニアや水の吸着量が大きくなり、また、極わずかではあるが、窒化ケイ素の表面でのNOx分解反応が生じるので、更に、NOx浄化率向上に対する効果が大きくなる。

【0054】

従って、上記の構成の排気ガス浄化システム1及びその排気ガス浄化方法によれば、尿素の加水分解用に、窒化ケイ素を用いることで、排気ガスが100～150の低温の場合においても、尿素からアンモニアへの加水分解反応を促進させることができる。その

50

ため、アンモニア生成率を高めることができ、選択還元型NO_x触媒のNO_x浄化率を向上できる。また、酸化チタン等の水分吸着材を窒化ケイ素と組み合わせることにより、よりアンモニア生成率を向上できる。

【0055】

その結果、排気ガスが100～150の低温の場合においても、排気ガス通路に尿素を供給して、NO_xを浄化することができるようになるので、排気ガス低温時の排気ガス浄化システムのNO_xの浄化性能を向上できる。

【実施例1】

【0056】

実施例1aを、窒化ケイ素製のハニカムを用いた加水分解触媒で形成し、実施例1bを、窒化ケイ素製のハニカムの壁面に酸化チタンを担持した加水分解触媒で形成した。また、比較例1を、コーゼライトハニカムに酸化アルミニウムを担持した加水分解触媒で形成した。

【0057】

これらの実施例1a, 1bと比較例1の各加水分解触媒の前方で32.5%濃度の尿素水を噴射し、この尿素水を含むガスを100～250に加熱し、加水分解触媒の後方でアンモニア濃度を測定してアンモニア生成率を算出した。また、比較例2として、加水分解触媒を用いない場合のアンモニア生成率を測定した。これらの結果を図5に、実施例1a, 1bと比較例1, 2をそれぞれA1, A2とB1, B2で示す。図5に示すように、実施例1a(A1)と実施例1b(A2)は低温から高いアンモニア生成率を示した。

【0058】

更に、これらの加水分解触媒をそれぞれ用いて図1に示すような排気ガス浄化システムをそれぞれ構成して、選択還元型NO_x触媒のNO_x浄化率を測定した。その結果を、図6に示す。実施例1a(A1)と実施例1b(A2)は、比較例1(B1)と比較例2(B2)に比べて、低温から高いNO_x浄化性能を示し、特に実施例1b(A2)が最も高い性能を示した。

【実施例2】

【0059】

実施例2(C1)の選択還元型NO_x触媒を窒化ケイ素製ハニカムで形成し、この窒化ケイ素製ハニカムの壁面において下層に酸化アルミニウム、上層に白金とゼオライトを担持した。また、実施例3(D1)の選択還元型NO_x触媒を窒化ケイ素製ハニカムで形成し、この窒化ケイ素製ハニカムの壁面において下層に酸化アルミニウム、上層に酸化チタンと酸化バナジウム(TiO₂-V₂O₅)を担持した。更に、比較例3(D2)の選択還元型NO_x触媒をコーゼライトハニカムで形成し、この壁面において、下層に酸化アルミニウム、上層に白金とゼオライトを担持した。

【0060】

更に、これらの選択還元型NO_x触媒をそれぞれ用いて図2に示すような排気ガス浄化システムをそれぞれ構成して、選択還元型NO_x触媒のNO_x浄化率を測定した。その結果を図7に示す。実施例2(C1)が実施例3(D1)と比較例3(D2)に比べて最も高い浄化性能を示した。特に、低温でその効果が大きいことが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本発明に係る第1の実施の形態の排気ガス浄化システムの構成を示す図である。

【図2】本発明に係る第2の実施の形態の排気ガス浄化システムの構成を示す図である。

【図3】第1の実施の形態の加水分解触媒における窒化ケイ素と酸化チタンと尿素の反応の様子を模式的に示す図である。

【図4】第2の実施の形態の選択還元型NO_x触媒における窒化ケイ素と尿素の反応の様子を模式的に示す図である。

【図5】実施例1a, 1bと比較例1, 2の触媒入口の排気ガス温度とアンモニア生成率の関係を示す図である。

10

20

30

40

50

【図6】実施例1a, 1bと比較例1、2の触媒入口の排気ガス温度とNOx浄化率の関係を示す図である。

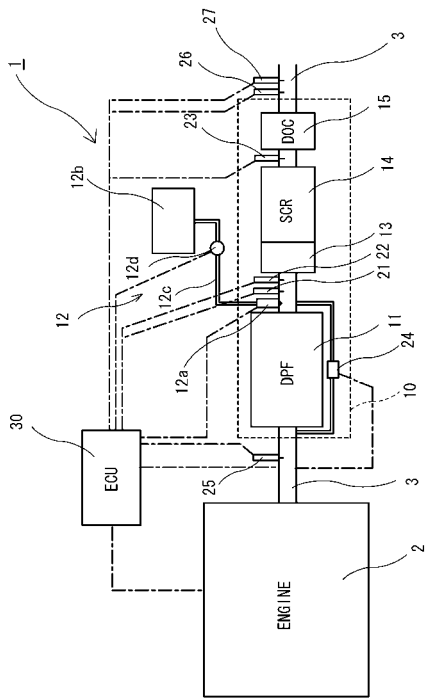
【図7】実施例2と実施例3と比較例3の触媒入口の排気ガス温度とNOx浄化率の関係を示す図である。

【符号の説明】

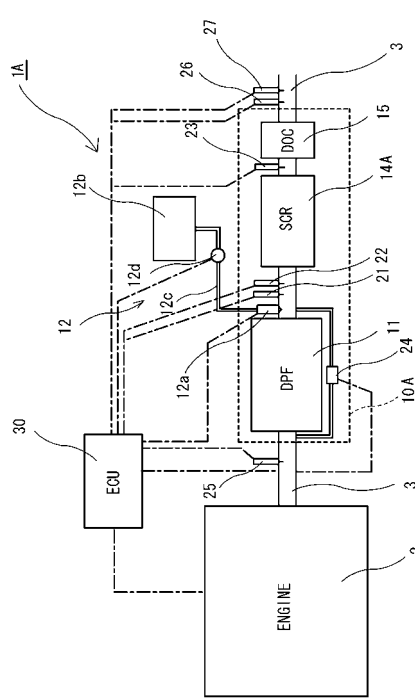
【0062】

- 1 排気ガス浄化システム
- 2 エンジン
- 3 排気通路
- 10 排気ガス浄化装置
- 11 DPF
- 12 尿素供給装置
- 13 尿素加水分解触媒
- 14 選択還元型NOx触媒
- 15 酸化触媒
- 30 制御装置
- 30a DPF再生制御手段
- 30b NOx浄化制御手段

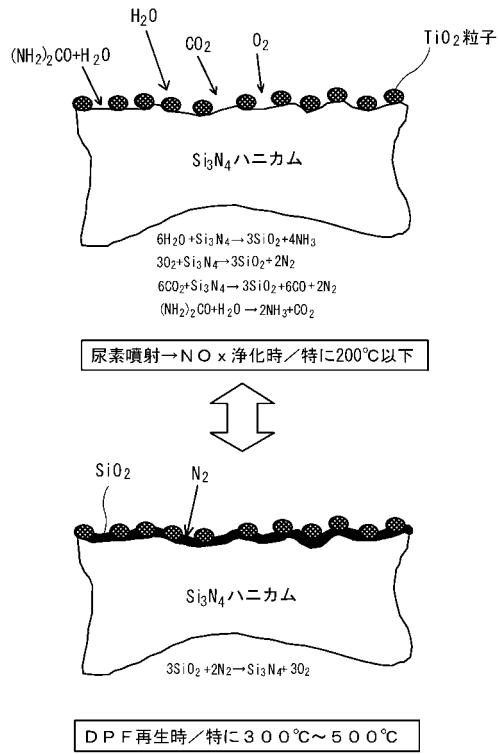
【図1】



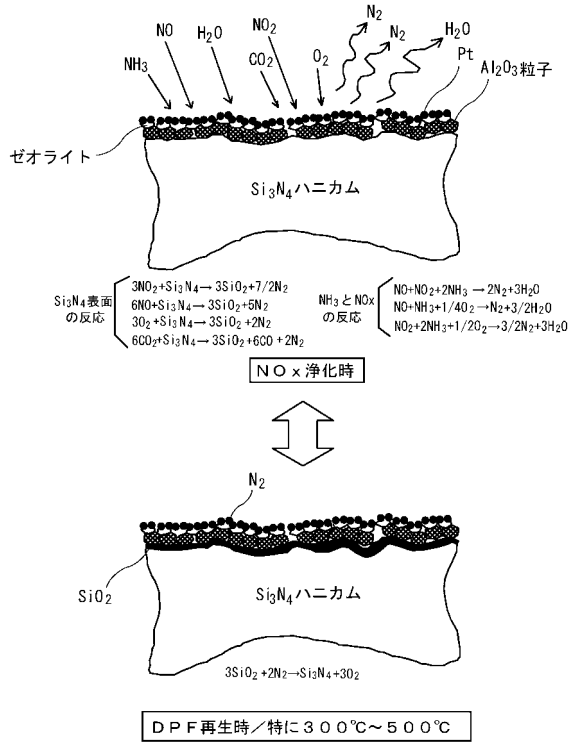
【図2】



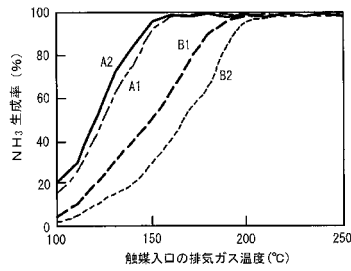
【図3】



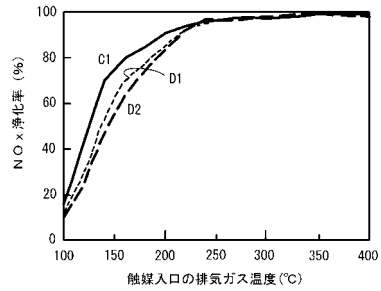
【図4】



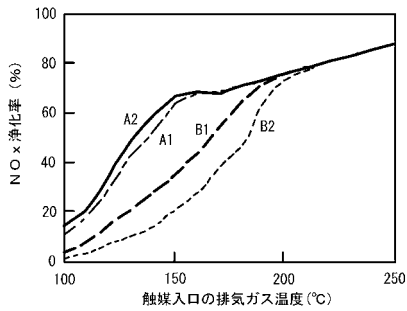
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>B 0 1 J</i>	<i>38/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>27/28</i>	<i>A</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>38/14</i>	
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/02</i>	<i>3 2 1 A</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/08</i>	<i>Z A B B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/20</i>	<i>B</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>E</i>

- (56)参考文献 国際公開第2004/047952(WO, A1)
 特開平11-125110(JP, A)
 特開平03-221147(JP, A)
 特開2004-316658(JP, A)
 特開2005-042687(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D *5 3 / 9 4*
B 0 1 D *5 3 / 5 6*
B 0 1 D *5 3 / 7 4*
B 0 1 J *2 7 / 2 4*
B 0 1 J *2 7 / 2 8*
B 0 1 J *3 8 / 1 4*
F 0 1 N *3 / 0 2*
F 0 1 N *3 / 0 8*
F 0 1 N *3 / 1 0*
F 0 1 N *3 / 2 0*
F 0 1 N *3 / 2 4*
 JSTPlus(JDreamII)
 JST7580(JDreamII)