

(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2019-35340  
(P2019-35340A)

(43) 公開日 平成31年3月7日(2019.3.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>FO1N 3/24 (2006.01)</b>	FO1N 3/24 ZABC	3G091
<b>FO1N 3/08 (2006.01)</b>	FO1N 3/08 B	4D148
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	FO1N 3/24 E	
	BO1D 53/94 222	
	BO1D 53/94 241	
審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全9頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-155461 (P2017-155461)  
(22) 出願日 平成29年8月10日 (2017.8.10)

(71) 出願人 000000170  
いすゞ自動車株式会社  
東京都品川区南大井6丁目26番1号  
(74) 代理人 100105050  
弁理士 鷲田 公一  
(72) 発明者 大堀 鉄平  
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  
(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  
Fターム(参考) 3G091 AA02 AA05 AA18 AB02 AB05  
AB13 BA01 BA14 BA20 CA17  
CA18 GB06W GB07W GB09W

最終頁に続く

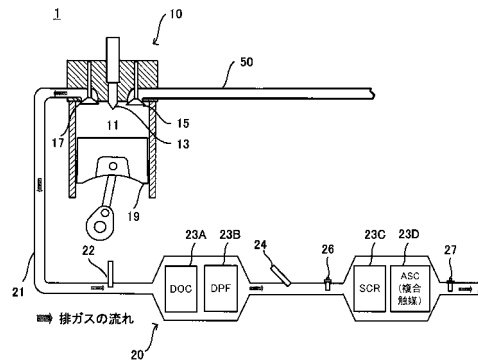
(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化システム

(57) 【要約】

【課題】 NO<sub>x</sub> 浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制との両立を図ることが可能な排気ガス浄化システムを提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化システムは、内燃機関から排出される排気ガスが通過する排気管と、排気管内に設けられ、SCR触媒およびPGM触媒の少なくとも一方と、銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有する複合触媒装置とを備える。複合触媒は、PGM触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化され、排気管のうち、排気ガスの通過方向における複合触媒装置の上流側に設けられた選択還元型触媒装置を備える。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

内燃機関から排出される排気ガスが通過する排気管と、  
前記排気管内に設けられ、SCR触媒およびPGM触媒の少なくとも一方と、銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有する複合触媒装置と、  
を備える排気ガス浄化システム。

**【請求項 2】**

前記複合触媒は、前記PGM触媒と前記銅酸化物触媒とが混合または複層化され、  
前記排気管のうち、前記排気ガスの通過方向における前記複合触媒装置の上流側に設けられた選択還元型触媒装置を備える、  
請求項 1 に記載の排気ガス浄化システム。

10

**【請求項 3】**

前記PGM触媒の少なくとも一部に代えて金属酸化物触媒が使用される、  
請求項 2 に記載の排気ガス浄化システム。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本開示は、排気ガス浄化システムに関する。

**【背景技術】****【0002】**

トラックやバス等の車両に搭載されるディーゼルエンジンの排気ガス中のNO<sub>x</sub>を浄化するための排気ガス浄化システムとして、尿素水等を還元剤として用いてNO<sub>x</sub>を窒素と水に還元する選択触媒還元(SCR: Selective Catalytic Reduction)システムが開発されている(例えば、特許文献1を参照)。

20

**【0003】**

選択触媒還元システムは、尿素水タンクに貯留された尿素水を選択還元型触媒装置(SCR)上流の排気管に供給し、排気ガスの熱で尿素を加水分解してアンモニアを生成し、このアンモニアによって選択還元型触媒装置内の触媒でNO<sub>x</sub>を還元するものである。尿素水は、例えば排気通路に設けられた尿素水インジェクタによって適量が噴射される。

**【先行技術文献】**

30

**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2000-303826号公報

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

ところで、選択還元型触媒装置にCuゼオライト触媒のような触媒を担持させて、NO<sub>x</sub>を分解除去しようとする場合、尿素水供給装置からの尿素水の噴射量を多くして、選択還元型触媒装置に吸着するアンモニアの量を多くすることが望ましい。ただし、アンモニアが触媒の吸着容量を超えて供給されると、NO<sub>x</sub>との反応により消費されることのなかった一部のアンモニアが大気へ放出されるアンモニアスリップが発生する懸念がある。このNO<sub>x</sub>浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制は概してトレードオフの関係にあり、自動車業界では、その両立が技術的課題となっている。

40

**【0006】**

本開示の目的は、NO<sub>x</sub>浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制との両立を図ることが可能な排気ガス浄化システムを提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0007】**

本開示の態様に係る排気ガス浄化システムは、  
内燃機関から排出される排気ガスが通過する排気管と、

50

前記排気管内に設けられ、SCR触媒およびPGM触媒の少なくとも一方と、銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有する複合触媒装置と、  
を備える。

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、NO<sub>x</sub>浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制との両立を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本実施の形態における車両の構成を示す図である。

10

【図2】本実施の形態における複合触媒の構成例を示す図である。

【図3】本実施の形態における車両の構成の変形例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本実施の形態における車両1の構成を示す図である。図1に示すように、トラックやバス等の車両1には、内燃機関10と、排気系20とが搭載されている。

【0011】

まず、内燃機関10の構成について説明する。内燃機関10は、例えばディーゼルエンジンである。内燃機関10の燃焼室11において、燃料噴射インジェクタ13は、燃焼室11内に燃料を噴射する。なお、燃料噴射インジェクタ13は、燃焼室11の吸気ポートに燃料を噴射しても良い。燃料の噴射は、ECM(図示せず)により制御される。また、燃焼室11内の燃料は、ピストン19の動作により圧縮されて燃焼する。

20

【0012】

吸気バルブ15および排気バルブ17は、開閉可能に構成される。吸気バルブ15が開くことで、吸気用配管50からの新気が燃焼室11に吸入される。また、排気バルブ17が開くことで、燃焼室11で燃料が燃焼して生じた排気ガスが排気系20(具体的には、排気管21)に送り出される。

【0013】

次に、排気系20の構成について説明する。排気系20は、例えば車両1の下部に設けられ、主に金属製の排気管21を有する。この排気管21は、内燃機関10において燃料の燃焼により生じた排気ガスを大気中(車外)に導く。

30

【0014】

また、排気管21の途中には、排気ガスを浄化(無害化)するために、様々な後処理装置が設けられている。本実施の形態では、後処理装置として、DOC(酸化触媒)23Aと、DPF(フィルタ)23Bと、SCR23C(本発明の「選択還元型触媒装置」に相当)と、ASC23D(本発明の「複合触媒装置」に相当)とが設けられている。

【0015】

DOC23Aは、金属製の担持体に、ロジウム、パラジウム、白金、酸化アルミニウム、酸化セリウム、ゼオライト等を担持して形成される。DOC23Aは、排気ガスに含まれる炭化水素(HC)および一酸化炭素(CO)を分解除去する。また、DOC23Aは、排気ガスに含まれるNO<sub>x</sub>の大半を占める一酸化窒素(NO)を酸化して二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)を生成する機能も有している。この機能を利用することで、SCR23CのNO<sub>x</sub>浄化効率を向上することが可能になる。

40

【0016】

排気管21において、DOC23Aの上流側(具体的には、排気ガスの流れ方向における上流側)には、一時的に排気ガス中に未燃燃料を供給して、未燃燃料の炭化水素(HC)をDOC23Aで酸化させ、その酸化反応熱を利用して排気ガスを昇温する燃料供給部22(燃料供給インジェクタ)が配置されている。なお、燃料供給部22は必ずしも配置されていなくても良い。

50

## 【 0 0 1 7 】

D P F 2 3 B は、多孔質セラミック製のハニカムのチャンネル（セル）の入口と出口を交互に目封じしたモノリスハニカム型のウオールフローフィルタから形成される。D P F 2 3 B は、排気ガスに含まれる粒子状物質（P M）を捕集除去する。

## 【 0 0 1 8 】

排気管 2 1 において、D P F 2 3 B よりも下流側（具体的には、排気ガスの流れ方向における下流側）であって、S C R 2 3 C よりも上流側には、還元剤（尿素水）を噴射するためのインジェクタ 2 4 が設けられている。

## 【 0 0 1 9 】

排気管 2 1 において、S C R 2 3 C の入口近傍には温度センサ 2 6 が設けられている。温度センサ 2 6 は、インジェクタ 2 4 における還元剤の噴射制御等に用いられ、排気ガスの温度を検出し、当該温度を示す信号を D C U（図示せず）に出力する。

10

## 【 0 0 2 0 】

S C R 2 3 C は、例えば円柱形状を有し、セラミックで作製されたハニカム担体を有する。ハニカム壁面には、例えばゼオライトやバナジウム等の触媒が担持またはコーティングされる。

## 【 0 0 2 1 】

上記のような S C R 2 3 C は、排気管 2 1 において、D P F 2 3 B の下流側に配置される。また、排気管 2 1 において D P F 2 3 B と S C R 2 3 C との間には、還元剤としての尿素水が、インジェクタ 2 4 により噴射され、D P F 2 3 B を通過した排気ガスに供給される。その結果、尿素水がアンモニアに加水分解される。アンモニアを含む排気ガスが S C R 2 3 C を通過中、触媒の作用により窒素酸化物（いわゆる N O x）が窒素や水等の無害な物質に分解する還元反応が生じる。これにより、排気ガス中の窒素酸化物が浄化される。

20

## 【 0 0 2 2 】

ここで、加水分解は、排気管 2 1 を通過する排気ガスの温度が所定温度（例えば、2 0 0）以上で起こる。したがって、本実施の形態では、インジェクタ 2 4 は、S C R 2 3 C に流入する排気ガスの温度が 2 0 0 以上の場合に、還元剤を排気管 2 1 内の排気ガスに供給する。還元剤の噴射は D S U により制御される。なお、所定温度（2 0 0）は、排気系 2 0 の設計開発段階での実験・シミュレーション等により、アンモニアと N O x との反応温度等を考慮しつつ適宜適切に定められる。

30

## 【 0 0 2 3 】

A S C 2 3 D（アンモニアスリップ触媒）は、排気管 2 1 において S C R 2 3 C の直ぐ下流に配置される。A S C 2 3 D は、主として、S C R 2 3 C において還元反応に使用されずにスリップしてきたアンモニアが大気中に放出されないように、スリップしてきたアンモニアを無害な窒素に酸化分解する。S C R 2 3 C と A S C 2 3 D との容積比は、2 : 1 ~ 1 0 : 1 程度である。

## 【 0 0 2 4 】

A S C 2 3 D に求められる特性は、高いアンモニア酸化活性を有することと、高い窒素選択性を有することである。アンモニア酸化活性とは、アンモニアを酸化分解する性質のことであり、低温でアンモニアを酸化分解できる触媒を「高いアンモニア酸化活性を有する」と言う。また、窒素選択性とは、アンモニアが酸化分解された際に生成する含窒素化合物（代表的には、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub>）のうちの N<sub>2</sub>（窒素）の割合の高さを表す性質のことであり、生成物に窒素が多いものを「高い窒素選択性を有する」と言い、逆に、N<sub>2</sub>O、NO、NO<sub>2</sub> などの割合の高いものを「低い窒素選択性を有する」と言う。

40

## 【 0 0 2 5 】

しかしながら、アンモニア酸化活性と、窒素選択性とはトレードオフの関係がある。すなわち、高いアンモニア酸化活性を有する触媒は窒素選択性が低く、逆に、高い窒素選択性を有する触媒はアンモニア酸化活性が低いといった特徴を有している。上記のトレードオフの関係を改良すべく、従来、種々の提案がなされている。特に、P t や P d といっ

50

た PGM 触媒（貴金属触媒）層の上に SCR 触媒をコーティングした複層コート触媒はそれまでの触媒に対してトレードオフの改良に有効であり、実用化されている。しかし、それでも十分とは言えず、さらなるトレードオフの改良が望まれている。

#### 【0026】

そこで、本実施の形態では、ASC23D は、PGM 触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有する。従来、ASC（アンモニアスリップ触媒）に用いられる酸化触媒として、銅酸化物触媒の研究はなされている。しかし、銅酸化物触媒は、高い窒素選択性を有するものの、アンモニア酸化活性が低いという欠点を有しており、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化システムにおけるアンモニア酸化触媒としては利用されてこなかった。ところが、本発明者は、銅酸化物触媒を PGM 触媒と混合または複層化することによって、アンモニア酸化活性および窒素選択性に関する互いの欠点を補完しあい、従来では成しえなかった理想的な ASC（アンモニアスリップ触媒）を作成できることを見出した。以下、PGM 触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒について詳しく説明する。

10

#### 【0027】

銅酸化物触媒は、 $A_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、ゼオライトのような比表面積の大きい担体に銅酸化物を担持した触媒である。銅酸化物触媒は、好ましくは 1 ~ 10 w % の CuO が含まれる触媒を 10 ~ 300 g / L となるようにコーゼライトや SiC 製のハニカム構造の担体に担持したものである。なお、Cu 以外では、Mn、V、Co、Fe、Ni などの金属酸化物についても高いアンモニア酸化活性を示すため、ASC の酸化触媒の候補になり得るが、何れも窒素選択性が銅の酸化物に対して低い欠点を有する。本実施の形態において、銅酸化物を対象として理想的な ASC を使用するのには、銅酸化物の持つ、際立って優れた窒素選択性に由来するものである。一方で、Mn、V、Co、Fe、Ni などの金属酸化物を使用した金属酸化物触媒は、貴金属触媒と類似の特性ということができ、銅酸化物と混合または複層化することでお互いの欠点を補完しあうことで優れた ASC を作成できる。特に Mn、Co 等の金属酸化物を使用した金属酸化物触媒を、貴金属触媒の少なくとも一部に代替して使用することができる。

20

#### 【0028】

PGM 触媒は、アンモニア酸化活性が高い白金族（8 ~ 10 族元素）および 11 族元素に含まれる元素のうち、単一金属または複数の元素の合金から成る合金の微粒子を比表面積の大きい担体に担持した触媒である。PGM 触媒は、好ましくは白金を 50 w % 以上含み、平均粒子径が 100 nm 以下となる合金微粒子を  $Al_2O_3$  に担持した触媒を PGM 担持量で 0.01 ~ 1.0 g / L となるように担持した触媒であることが好ましい。

30

#### 【0029】

図 2 の符号 23D1、23D2 に示すように、複合触媒が、PGM 触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化された触媒である場合の効果について説明する。PGM 触媒は一般的に、高いアンモニア酸化活性を有する一方で、窒素選択性が低いという課題がある。この PGM 触媒の特性は、高い窒素選択性を有するがアンモニア酸化活性が低いという銅酸化物触媒と対比的である。つまり、PGM 触媒と銅酸化物触媒とを混合することでそれぞれの長所となる特性を併せ持つ触媒となる。すなわち、PGM 触媒を単独で使用する場合に比べて、高いアンモニア酸化活性を維持する一方、銅酸化物触媒の特性により窒素選択性を高くすることができる。

40

#### 【0030】

また、図 2 の符号 23D2 に示すように、PGM 触媒の上に銅酸化物触媒をコーティングすることによって、窒素選択性を改善することができる。これは、低温環境では、ASC23D に到達したアンモニアが酸化力の弱い上層（銅酸化物触媒）を通過して下層の PGM 触媒で酸化分解されるため、PGM 触媒を単独で使用した場合とほぼ同等の高いアンモニア酸化活性を示すが、高温環境ではアンモニアが下層の PGM 触媒に到達する前に、上層の高い窒素選択性を示す銅酸化物触媒で酸化されるためである。

#### 【0031】

50

排気管 2 1 において、A S C 2 3 D の下流側には濃度センサ 2 7 が設けられている。この濃度センサ 2 7 は、A S C 2 3 D を通過した排気ガスに含まれる N O x の濃度を検出し、当該濃度を示す信号を D C U に出力する。

【 0 0 3 2 】

以上の各後処理装置で排気ガスを処理して生成される水、窒素、二酸化炭素は、マフラー（図示せず）等を介して、大気中に排出される。

【 0 0 3 3 】

以上詳しく説明したように、本実施の形態では、排気ガス浄化システムは、内燃機関 1 0 から排出される排気ガスが通過する排気管 2 1 と、排気管 2 1 内に設けられ、P G M 触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有する A S C 2 3 D（複合触媒装置）と、排気管 2 1 のうち、排気ガスの通過方向における A S C 2 3 D の上流側に設けられた S C R 2 3 C（選択還元型触媒装置）とを備える。

10

【 0 0 3 4 】

このように構成した本実施の形態によれば、高いアンモニア酸化活性を有し、かつ、高い窒素選択性を有するアンモニアスリップ触媒が S C R 2 3 C の下流に配置される。その結果、N O x 浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制との両立を図ることが可能な排気ガス浄化システムを構築することができる。

【 0 0 3 5 】

なお、上記実施の形態では、A S C 2 3 D は、P G M 触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有する例について説明したが、本発明はこれに限定されない。例えば、A S C 2 3 D は、図 2 の符号 2 3 D 3 , 2 3 D 6 に示すように、S C R 触媒と銅酸化物触媒とが混合または複層化された複合触媒を有しても良い。S C R 触媒は、N O x をアンモニアと反応して分解する活性を有する触媒であり、自動車の排ガス処理をはじめとして工業的に広く活用されている。S C R 触媒は、ゼオライトに F e、C u などの遷移金属でイオン交換した材質や、M n、C r、V、C e などの金属酸化物を含む材質が知られている。S C R 触媒は、これら全般を利用することが可能であり、好ましくは遷移金属でイオン交換されたゼオライトを構成物とする触媒である。S C R 触媒は、さらに好ましくは C u イオン交換を施した C H A 型のゼオライトを構成物とする触媒である。

20

【 0 0 3 6 】

図 2 の符号 2 3 D 6 に示すように、複合触媒が、S C R 触媒と銅酸化物触媒とが混合された触媒である場合の効果について説明する。S C R 触媒は一般的にアンモニアを吸着する特性を有するため、排気ガス浄化システムが十分に暖機されていない場合は複合触媒に到達したアンモニアは S C R 触媒によって吸着されることでアンモニアスリップを防止することができるとともに、未浄化の N O x が複合触媒に到達した際には S C R 触媒に吸着したアンモニアと N O x が反応して分解するために、N O x の排出量を低減することができる。また、排気ガス浄化システムが十分に暖機された場合、S C R 触媒に吸着したアンモニアは、銅酸化物触媒により酸化分解されて無害化される。さらに、銅酸化物触媒でアンモニアが酸化分解される過程で副生成した N O x が S C R 触媒層に吸着したアンモニアと反応して分解する過程が起きることで、高い窒素選択性を発揮する。

30

【 0 0 3 7 】

さらに、図 2 の符号 2 3 D 7 に示すように、S C R 触媒と銅酸化物触媒とを混合したコート層の下層に銅酸化物触媒層を入れることでアンモニア酸化特性をより高めることもできる。図 2 の符号 2 3 D 9 に示すように、S C R 触媒と銅酸化物触媒とを混合したコート層の上層に S C R 触媒層を入れることで窒素選択性をより高めることもできる。

40

【 0 0 3 8 】

図 2 の符号 2 3 D 3 に示すように、複合触媒が、S C R 触媒と銅酸化物触媒とが複層化された触媒である場合の効果について説明する。この場合の効果は、S C R 触媒と銅酸化物触媒とが混合された場合と基本的に同一であるが、複合触媒 2 3 D 6 に対して複合触媒 2 3 D 3 は、一般的に窒素選択性を高めることができる。これは、下層の銅酸化物触媒で副生成した N O x が S C R 触媒層に吸着したアンモニアと反応して酸化分解する過程がよ

50

り起きやすいためである。以上のように、SCR触媒と銅酸化物触媒とが協調的に機能することで、優れた複合触媒を作成することができる。このような複合触媒23D3, 23D6, 23D7, 23D9は、図3に示すように、図1のSCR23CおよびASC23Dと同等の機能を有する構成(複合触媒23E)として使用することができる。すなわち、複合触媒23Eを使用することにより、NOx浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制との両立を図ることが可能な排気ガス浄化システムを構築することができる。

#### 【0039】

また、上記実施の形態において、図2の符号23D4, 23D5, 23D8, 23D10~23D15に示すように、ASC23Dが、PGM触媒、SCR触媒、銅酸化物触媒が混合または複層化された触媒であっても良い。例えば、ASC23D5は、SCR触媒、銅酸化物触媒、PGM触媒の3つの特性を理想的に補完し、最も優れた性能を発揮する構成である。すなわち、ASC23D5は、3層のコーティングが望ましいため、製造にコストがかかる場合がある。この製造コストと性能のバランスを考慮した構成が、ASC23D4, 23D5, 23D8, 23D10~23D15である。3つの触媒を混合したコート層、または2~3つの触媒を混合したコート層を複層化することで、製造コストを低く抑えつつ、優れたASC特性を発揮させることができる。

10

#### 【0040】

また、上記実施の形態は、何れも本発明を実施するにあたっての具体化の一例を示したものに過ぎず、これらによって本発明の技術的範囲が限定的に解釈されてはならないものである。すなわち、本発明はその要旨、またはその主要な特徴から逸脱することなく、様々な形で実施することができる。

20

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0041】

本開示は、NOx浄化性能の向上とアンモニアスリップの抑制との両立を図ることが可能な排気ガス浄化システムとして有用である。

#### 【符号の説明】

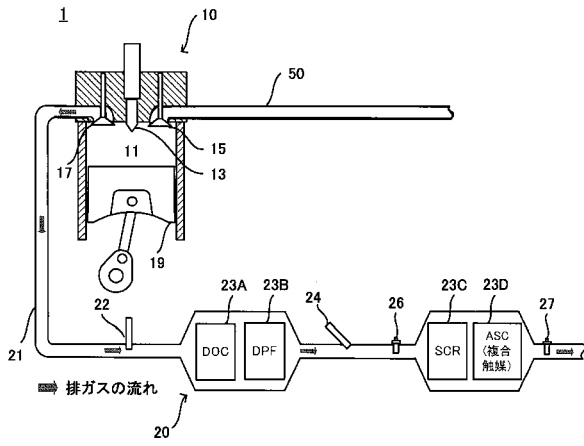
#### 【0042】

- 1 車両
- 10 内燃機関
- 11 燃焼室
- 13 燃料噴射インジェクタ
- 15 吸気バルブ
- 17 排気バルブ
- 19 ピストン
- 20 排気系
- 21 排気管
- 22 燃料供給部
- 23A DOC
- 23B DPF
- 23C SCR
- 23D ASC
- 23E 複合触媒
- 24 インジェクタ
- 26 温度センサ
- 27 濃度センサ

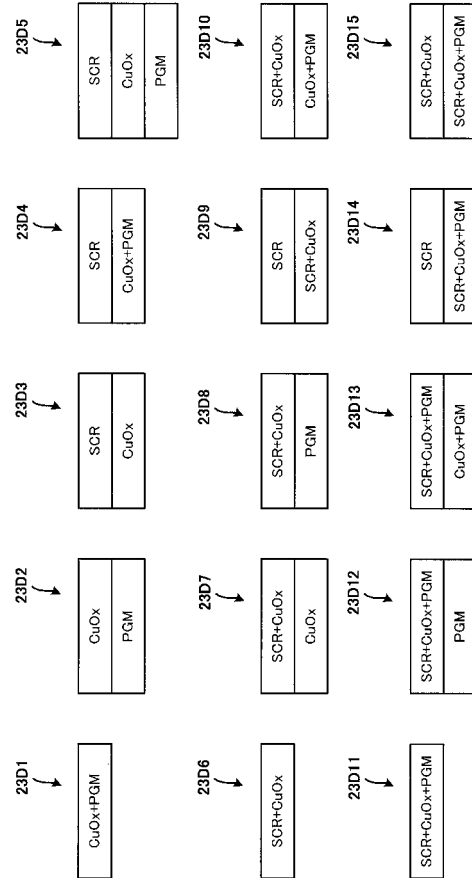
30

40

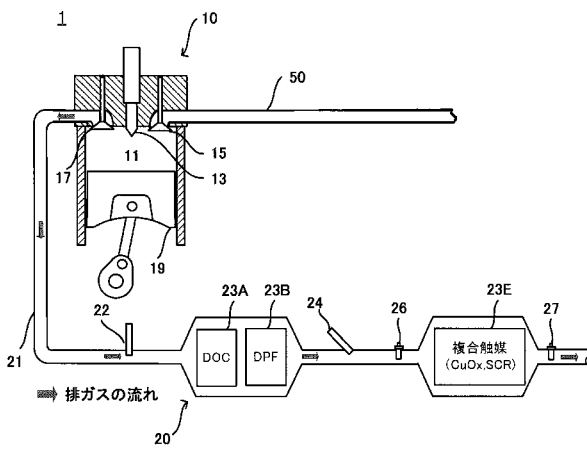
【図1】



【図2】



【図3】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	B 0 1 D 53/94	2 4 5
	B 0 1 D 53/94	2 8 0
	B 0 1 D 53/94	4 0 0

Fターム(参考) 4D148 AA06 AA13 AA14 AA18 AB02 AC03 AC09 BA03Y BA11Y BA19Y  
BA30Y BA31Y BA33Y BA35Y BA41Y BB02 BB14 BB15 CC32 CC61  
DA01 DA02