

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5157739号
(P5157739)

(45) 発行日 平成25年3月6日 (2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日 (2012.12.21)

(51) Int. Cl.

F I

FO1N 3/08 (2006.01)

BO1J 23/63 (2006.01)

BO1D 53/94 (2006.01)

BO1J 29/74 (2006.01)

FO1N 3/10 (2006.01)

FO1N 3/08 B

BO1J 23/56 3O1A

BO1D 53/36 1O2B

BO1D 53/36 1O2H

BO1J 29/74 ZABA

請求項の数 15 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-206848 (P2008-206848)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成20年8月11日 (2008.8.11)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2010-43569 (P2010-43569A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成22年2月25日 (2010.2.25)	(74) 代理人	100102141
審査請求日	平成23年7月7日 (2011.7.7)		弁理士 的場 基憲
		(72) 発明者	小野寺 仁
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	福原 正之
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	赤間 弘
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化システム及びこれを用いた排ガス浄化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガス流路にNO_xを浄化する第1の触媒を配置した排ガス浄化システムにおいて、
上記第1の触媒の上流側に、排ガス中の炭化水素からアセチレン及び/又はアセチレン以外の炭素数が2～5の炭化水素を生成する第2の触媒を配置し、
空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5vol%となるようにして、上記第2の触媒がアセチレン及び/又は上記炭化水素を生成するようにすることを特徴とする排ガス浄化システム。

【請求項 2】

排ガス中の炭化水素全量に対して、上記第2の触媒から第1の触媒に供給されるアセチレン量が0.03以上であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化システム。

【請求項 3】

排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して、上記第2の触媒から第1の触媒に供給されるアセチレン量が0.17以上であることを特徴とする請求項2に記載の排ガス浄化システム。

【請求項 4】

排ガス中の炭化水素全量に対して、上記第2の触媒から第1の触媒に供給される炭素数が2～5の炭化水素量が0.1以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の排ガス浄化システム。

【請求項 5】

上記第２の触媒から第１の触媒に供給される排ガス中の炭素数が２～５の炭化水素全量に対して、アセチレン以外の炭素数が２～５の炭化水素量が０．０５以上であることを特徴とする請求項１～４のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

【請求項６】

上記アセチレン以外の炭素数が２～５の炭化水素が、オレフィン系炭化水素を含むことを特徴とする請求項１～５のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

【請求項７】

上記第２の触媒から第１の触媒に供給される排ガス中の炭素数が２～５の炭化水素全量に対して、炭素数が２～５のオレフィン系炭化水素量が０．６以上であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

10

【請求項８】

上記第２の触媒から第１の触媒に供給される排ガス中の炭素数が２～５の炭化水素全量に対して、炭素数が２～５のオレフィン系炭化水素量が０．８以上であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

【請求項９】

上記第２の触媒は、白金、ロジウム及びパラジウムから成る群より選ばれた少なくとも１種のものを含むＨＣ変換触媒と、酸素を吸蔵する能力を有するＯＳＣ材とを有するものであることを特徴とする請求項１～８のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

【請求項１０】

上記第２の触媒において、排ガスと接触する表面に近いほど、上記ＨＣ変換触媒の含有量を増大させたことを特徴とする請求項９に記載の排ガス浄化システム。

20

【請求項１１】

上記ＨＣ変換触媒量が２．８～１２．０ｇ／Ｌであることを特徴とする請求項９又は１０に記載の排ガス浄化システム。

【請求項１２】

排ガス中に燃料を供給する手段を備えたことを特徴とする請求項１～１１のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

【請求項１３】

上記第１の触媒は、ＮＯ_xトラップ材と浄化触媒とを有するものであることを特徴とする請求項１～１２のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

30

【請求項１４】

上記第１の触媒は、更にＨＣトラップ材を有するものであることを特徴とする請求項１３に記載の排ガス浄化システム。

【請求項１５】

空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、上記第２の触媒を２００以上にすることを特徴とする請求項１～１４のいずれか１つの項に記載の排ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、内燃機関からの排ガスを有効に浄化できる排ガス浄化システム及びこれを用いた排ガス浄化方法に関する。

40

【背景技術】

【０００２】

近年、地球環境に対する配慮から、二酸化炭素（ＣＯ₂）排出量の低減が叫ばれており、自動車の内燃機関の燃費効用を目的に希薄燃焼化（リーン・バーン化）が図られている。

ガソリンのリーン・バーンエンジン、直噴エンジン、更にはディーゼルエンジンからの排気ガスには、酸素が多く含まれており、従来の三元触媒では、窒素酸化物（ＮＯ_x）を還元浄化することができない。特に、ディーゼルエンジンからの排気ガスを効率良く浄化するための種々の技術開発が進められている。

50

【 0 0 0 3 】

一つ有効な方法は、 NO_x トラップ触媒の使用であり、この NO_x トラップ触媒は、空燃比がリーンの際には、排ガス中の NO_x へと酸化してトラップし、空燃比が理論空燃比（ストイキオメトリ、以下「ストイキ」と略称する）又はリッチの際には、トラップした NO_x を放出して、 N_2 に還元する。

【 0 0 0 4 】

このとき、排ガス中の還元剤（水素（ H_2 ）、一酸化炭素（ CO ）、炭化水素（ HC ））を増加させることにより、 NO_x を還元しているが、余剰の還元剤、特に余剰の HC が、 NO_x 還元には使われずに放出され、これが酸素と反応して、 CO_2 の排出量を増加させる要因となる場合がある。

また、上記のような排ガス中の還元剤を増加すべく、排ガスの空燃比を急激に理論空燃比又はリッチにすることは、運転性や燃費の悪化を起こすために好ましくない。

【 0 0 0 5 】

そこで、 NO_x 還元に対して、より有効な還元剤、特に水素を使用する試みがなされており、従来、水蒸気改質により H_2 を生成する触媒が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特許第3741303号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、水蒸気改質反応は吸熱反応であり、十分な反応速度を得るために熱量の供給が必要で、即ち高温条件の供給が必要になるので、例えば、運転負荷が低い場合のように、実際の運転モードの条件下では、 NO_x 浄化効果が得られるような十分な H_2 が供給されていると言い難い。

また、 NO_x 転化率（還元率）を高めるために、空燃比をリッチにすると、未反応の HC 排出量が増加して排気悪化の要因になるため、該 HC を除去するための触媒を追加する必要があった。

【 0 0 0 7 】

このように従来の方法では、 NO_x の浄化効率を向上させるために、 NO_x 触媒に、十分な H_2 や CO 等を含む還元ガスが供給されていると言い難く、供給された還元ガスが、 NO_x の浄化効率を向上させるように有効に利用されているとは言えない状態であった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、排ガス中の未燃 HC から H_2 等の還元ガスを生成し、この還元ガスを有効に利用して、 NO_x の浄化効率を向上させる排ガス浄化システム及びこれを用いた排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】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、 NO_x を浄化する第1の触媒の上流側に、排ガス中の炭化水素からアセチレン等の炭素数が2～5の炭化水素を生成する第2の触媒を配置することなどによって、上記目的を達成し得ることを見出した。

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、排ガス流路の NO_x を浄化する第1の触媒の上流側に、排ガス中の炭化水素からアセチレン及び／又はアセチレン以外の炭素数が2～5の炭化水素を生成する第2の触媒を配置した排ガス浄化システムである。

空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5vol%
%となるようにして、上記第2の触媒がアセチレン及び／又は上記炭化水素を生成するよ
うにする。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、上述の如き排ガス浄化システムを用いる排ガス浄化方法である。

この排ガス浄化方法においては、空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、上記第 2 の触媒を 2 0 0 以上にする。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、 NO_x を浄化する第 1 の触媒の上流側に、排ガス中の HC から C_2H_2 及び / 又は C_2H_2 以外の $\text{C}_2 \sim 5$ の HC を生成する第 2 の触媒を配置したことにより、この第 2 の触媒で、酸化的脱水素反応により排ガス中の未燃 HC から C_2H_2 及び / 又は C_2H_2 以外の $\text{C}_2 \sim 5$ の HC と共に、 H_2 や CO 等を生成し、還元剤となる H_2 等を多く含む還元ガスを上記第 1 の触媒に十分に供給することによって、 NO_x の浄化効率を向上させることができる。

10

【 発 明 を 実 施 す る た め の 最 良 の 形 態 】

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の排ガス浄化システムについて、図面に基づき詳細に説明する。なお、本明細書において、濃度、含有量及び配合量などのついでに「 % 」は、特記しない限り質量百分率を表すものとする。

【 0 0 1 4 】

図 1 は、本発明の排ガス浄化システムの一例を概念的に示す説明図である。

図 1 に示すように、本例の排ガス浄化システム 1 は、例えば、ディーゼルエンジン等の内燃機関 5 から排出される排ガスの流路 2 に、排ガス中の NO_x を浄化する第 1 の触媒 3 と、この第 1 の触媒 3 の上流側に、排ガス中の HC から C_2H_2 及び / 又は C_2H_2 以外の炭素数 $\text{C}_2 \sim 5$ の HC を生成する第 2 の触媒 4 を配置したものである。

20

【 0 0 1 5 】

第 2 の触媒 4 は、排ガス中の HC を $\text{C}_2 \sim 5$ の低級 HC に変換する HC 変換触媒と、酸素の吸蔵放出性能 (Oxygen Storage Capacity ; 以下「OSC」と略記する) の高い OSC 材とを有するものであることが好ましい。

HC 変換触媒としては、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) 又はパラジウム (Pd)、及びこれらの任意の混合物が挙げられる。

また、OSC 材としては、遷移金属、具体的にはセリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr) の酸化物等が挙げられる。

30

【 0 0 1 6 】

図 2 は、排ガス浄化システムに用いる第 2 の触媒 4 の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

第 2 の触媒 4 は、例えばコーディエライト製のハニカム状のモノリス型担体 4a に、排ガス中の炭化水素 (HC) を酸化的脱水素反応又はクラッキング等によって、低級 HC に変換する HC 変換触媒を含む HC 変換触媒層 4c と、OSC 材を含む HC 変換触媒層 4b を担持させたものである。

【 0 0 1 7 】

第 2 の触媒 4 は、ハニカム担体上に、HC 変換触媒のみを含む層、OSC 材のみを含む層、HC 変換触媒及び OSC 材の両方を含む層のうち、これらの中から適宜選択した複数の層を積層して形成することができる。

40

なお、ハニカム担体上に、HC 変換触媒や OSC 材を担持させる際には、アルミナ (Al_2O_3) 等の高比表面積基材上に、HC 変換触媒である Pt、Rh 又は Pd 等の貴金属や、OSC 材である Ce、Pr の酸化物等を分散させたものを用いることができる。

また、HC 変換触媒及び / 又は OSC 材を粒状化又はペレット化して、HC 変換触媒、OSC 材を各々別個に、又は、HC 変換触媒と OSC 材とを合わせて容器に充填して排ガス流路に配置してもよい。

【 0 0 1 8 】

第 2 の触媒 4 において、HC 変換触媒は、排ガスと接触する割合の大きい表面に近いほ

50

ど、断続的又は連続的にH C変換触媒の含有量を増大させたものであることが好ましい。

第2の触媒4において、表面に近いほどH C変換触媒の含有量を増大させる方法としては、例えば表面に近いほど貴金属の含有量が大きくなるスラリを複数層塗り重ねて、表面に近いほど貴金属量の含有量が大きくなる触媒層を形成する方法が挙げられる。

【0019】

第2の触媒4に担持させるH C変換触媒量、具体的にはPt、Rh又はPd等の貴金属量は2.8～12.0 g/Lであることが好ましい。

第2の触媒4に担持させるH C変換触媒量が2.8～12.0 g/Lであると、酸化的脱水素反応により、排ガス中に含まれるH Cを効率的にC₂～5の低級H Cに分解すると共に、H₂、COを含む還元ガスを生成することができる。

H C変換触媒は、排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5 vol %程度の場合に、少量のO₂を活用して、排ガス中のH CからC₂～5の低級H Cと共に、H₂やCOを生成できるものである。

また、H C変換触媒は、200 以上で活性化するものであることが好ましい。

【0020】

図3は、第2の触媒4の酸化的脱水素反応によって、排ガス中に含まれるH C（例えばデカンC₁₀H₂₂）からC₂H₂及び/又はC₂～5の低級H Cが生成されるメカニズムを示す説明図である。

図3に示すように、第2の触媒4に含まれるOSC材4d（例えばCeO₂）は、空燃比がリーンであるときに、排ガス中の酸素を吸蔵する（CeO₂ → Ce₂O₃）。空燃比がストイキ又はリッチの時に、排ガス中のH C、例えばC₁₀H₂₂が、OSC材4dから酸素（酸素イオン；O^{*}）を奪い、H C変換触媒4eの作用による酸化的脱水素反応により、C₂H₂や、C₂～5の低級H C（例えばエチレンC₂H₄等）を生成し、これらの低級H Cと共に、H₂やCOを含む還元ガスを生成する。

そして、第2の触媒で生成されたH₂やCOを含む還元ガスが、下流側に配置された第1の触媒3に供給される。

【0021】

第2の触媒4で生成されるC₂H₂以外のC₂～5の低級H Cとしては、パラフィン系炭化水素（例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン等）、オレフィン系炭化水素（例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン等）、アセチレン系炭化水素（例えばプロピン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペンチン等）が挙げられる。

第2の触媒4で生成されるC₂H₂や、C₂H₂以外のC₂～5の低級H Cのうち、多重結合、特に、二重結合を有するC₂～5のオレフィン系H Cの量が多い程、これらのH Cと共に生成されるH₂やCOの量が多くなり、第1の触媒3に必要十分量の還元剤を供給することができる。

【0022】

第2の触媒4で生成されるC₂H₂量は、排ガス中のH C全量に対して0.03以上（C₂H₂量/H C全量 0.03）であることが好ましい。

第2の触媒4から第1の触媒3に供給されるC₂H₂量が、排ガス中のH C全量に対して、0.03以上であると、NO_xの還元の有効な必要十分量の還元ガスを、第1の触媒3に供給することができ、NO_xをN₂に還元するNO_x転化率を向上させることができる。

【0023】

また、第2の触媒4から第1の触媒3に供給されるC₂H₂量は、排ガス中の非メタン炭化水素（Non-Methane Hydro Carbon；以下「NMHC」と略記する）全量に対して、0.17以上（C₂H₂量/NMHC全量 0.17）であることが好ましい。

光学活性の低いメタンを除いた排ガス中のNMHC全量に対して、第2の触媒4から第1の触媒3に供給されるC₂H₂量が0.17以上であると、光化学スモッグの原因となりにやすいNMHC量を低減して、NO_xの浄化に必要な十分量の還元剤（H₂、CO等）

10

20

30

40

50

を含む還元ガスを第 1 の触媒 3 に供給することができる。

【 0 0 2 4 】

第 2 の触媒 4 から第 1 の触媒 3 に供給される $C_2 \sim 5$ の HC 量は、排ガス中の HC 全量に対して 0.1 以上 ($C_2 \sim 5$ の HC 量 / HC 全量 0.1) であることが好ましい。

第 2 の触媒 4 における酸化的脱水素反応により、 $C_2 \sim 5$ の低級 HC の生成量が多いほど、 H_2 の生成量も多くなり、多量に H_2 を含む還元ガスを第 1 の触媒 3 に供給して、 NO_x の浄化効率を向上させることができる。

【 0 0 2 5 】

第 2 の触媒 4 から供給される $C_2 H_2$ 以外の $C_2 \sim 5$ の HC 量は、排ガス中の $C_2 \sim 5$ の HC 全量に対して、0.05 以上 ($C_2 H_2$ 以外の $C_2 \sim 5$ の HC 量 / $C_2 \sim 5$ の HC 全量 0.05) であることが好ましい。

第 2 の触媒 4 における $C_2 H_2$ 以外の $C_2 \sim 5$ の低級 HC の生成量が多いほど、第 1 の触媒 3 における NO_x の浄化効率は高くなる傾向にある。第 2 の触媒 4 で生成された $C_2 H_2$ 以外の $C_2 \sim 5$ の低級 HC は、第 1 の触媒 3 において部分酸化反応や酸化的脱水素反応が促進されて、更に多くの H_2 や CO が生成されて還元剤として有効に利用されるため、 NO_x の浄化効率を向上させることができる。また、 $C_2 \sim 5$ の低級 HC は、 C_5 を超える HC よりも反応性が高いことから、第 1 の触媒 3 において、 $C_2 \sim 5$ の低級 HC が還元剤としても作用し、 NO_x の浄化効率を向上させる。

【 0 0 2 6 】

$C_2 H_2$ 以外の $C_2 \sim 5$ の低級 HC のうち、多重結合、特に、二重結合を有するオレフィン系 HC の量が多い程、生成される H_2 や CO の量が多くなり、 NO_x の浄化効率を向上させることができる。

第 2 の触媒で生成される $C_2 \sim 5$ のオレフィン系 HC の量は、第 2 の触媒から第 1 の触媒に供給される排ガス中の $C_2 \sim 5$ の HC 全量に対して、好ましくは 0.6 以上 ($C_2 \sim 5$ のオレフィン系 HC 量 / $C_2 \sim 5$ の HC 全量 0.6)、より好ましくは 0.8 以上 ($C_2 \sim 5$ のオレフィン系 HC 量 / $C_2 \sim 5$ の HC 全量 0.8) である。

【 0 0 2 7 】

本発明者らが検討したところ、第 2 の触媒で生成される $C_2 \sim 5$ の低級オレフィン系 HC の増加量と、 NO_x を N_2 に還元する NO_x 転化率とは相関関係があることが分かった。

これは第 2 の触媒でオレフィン系 HC と共に生成される還元剤 (H_2 , CO) の量が増大し、第 1 の触媒における NO_x の浄化効率を向上させるだけでなく、第 2 の触媒で生成された $C_2 \sim 5$ のオレフィン系 HC が、第 1 の触媒 3 において部分酸化反応や酸化的脱水素反応が促進されて、更に多くの H_2 や CO が生成されて還元剤として有効に利用されるため、 NO_x の浄化効率を向上させると推測される。

【 0 0 2 8 】

図 4 は、排ガス浄化システムに用いる第 1 の触媒 3 の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

図 4 に示すように、本例の第 1 の触媒 3 は、ハニカム担体 3 a 上に、 NO_x トラップ材と浄化触媒を含む NO_x トラップ触媒層 3 b が形成されたものを用いている。本例の第 1 の触媒 3 としては、 NO_x トラップ触媒層 3 b とハニカム担体 3 a との間に、更に HC トラップ材層としてゼオライト層 3 c を設けたものを用いてもよい。

【 0 0 2 9 】

第 1 の触媒 3 に用いる NO_x トラップ材は、内燃機関の空燃比の変動に従って、 NO_x の吸収・脱離ができれば、特に限定されるものではないが、アルカリ金属やアルカリ土類金属、更には希土類元素の酸化物、例えばバリウム (Ba)、マグネシウム (Mg)、ナトリウム (Na)、セリウム (Ce) 及びサマリウム (Sm) などの酸化物を好適に用いることができる。

【 0 0 3 0 】

第 1 の触媒 3 に用いる浄化触媒は、排ガス中の酸素濃度が 0.8 ~ 1.5 vol % とい

10

20

30

40

50

う少量の O_2 を活用して、HCを選択的に部分酸化又は酸化的脱水素することによって、C2～5の低級HCと共に、放出された NO_x の還元剤となる H_2 やCOの生成を促進する触媒であることが好ましい。

浄化触媒としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)又は亜鉛(Zn)、及びこれらの任意の混合物を挙げることができる。

【0031】

また、HCトラップ材としては、HCの吸収・脱離できるものであれば特に限定されるものではないが、シリカ/アルミナ比が20以上60未満のMFIゼオライト及びゼオライトの少なくとも一方を好適に用いることができる。

10

【0032】

なお、 NO_x を浄化する第1の触媒3としては、本例に限らず、HCトラップ材と、 NO_x トラップ材と、浄化触媒とを別個独立に排ガス流路に配置してもよい。また、HCトラップ材と浄化触媒とを組み合わせてもよく、HCトラップ材と、 NO_x トラップ材と、浄化触媒の3つの機能を組み合わせ一層としてもよい。

しかし、 NO_x トラップ材のトラップ機能を十分に発揮させるためには、 NO_x トラップ材と、HCトラップ材とを分けて設置することが好ましく、HCトラップ材を排ガス流路の上流側に、 NO_x トラップ材を下流側に配置することが好ましい。

NO_x トラップ材とHCトラップ材をハニカム担体上に積層する場合には、HCトラップ材を表層側に、 NO_x トラップ材をハニカム担体に近い内層側に配置することが好ましい。浄化触媒は、排ガスと最も接触し易い、上流側又は表層側に配置することが好ましい。

20

【0033】

図5は、本発明の排ガス浄化システムの一例を示すシステム構成図である。

図5に示すように、本例の排ガス浄化システムは、エンジンシステム10の排気系である排ガス流路2に、 NO_x を浄化する第1の触媒3を装着し、この第1の触媒3の上流側に第2の触媒4を装着している。また、第1の触媒3の下流側には、DPF6(ディーゼルパーティキュレートフィルタ)を装着している。

第2の触媒4の入口側には、排ガス中の空気過剰率を測定する第1のセンサ7を備え、第1の触媒3の出口側には、第1の触媒3及び第2の触媒4を通過した排ガス中の空気過剰率を測定する第2のセンサ8を備えている。

30

更に、DPF6は、入口側と出口側の各々に温度センサ9a, 9bと、DPF6の入口側と出口側の差圧を測定する差圧センサ9cを備えている。

また、図示を省略したが、第2の触媒4と第1の触媒3との間には、排ガス中のHC量、 C_2H_2 量、C2～5のHC量、C2～5のオレフィン系HC量を測定するセンサ等を備えていてもよい。また、第1の触媒3の下流側には、第1の触媒3から排出される排ガス中の H_2 を測定するセンサを備えていてもよい。

【0034】

エンジンシステム10の吸気系には、エアマスフローメーター11と、吸入空気可変バルブ(電気制御される吸気スロットルバルブ)装置12を装着している。また、エンジンシステム10は、エンジン本体5から排出された排ガスを吸気系に戻すEGR通路13に、EGR(排気ガス循環)バルブ装置14を装着し、EGR通路よりも下流側の排ガス流路に過給機15を装着している。

40

【0035】

吸入空気可変バルブ装置12、EGRバルブ装置14、過給機15等は、排ガス中の酸素濃度を制御する O_2 制御手段である。これらの O_2 制御手段やエンジン本体5の燃料噴射弁5aは、図示を省略したECU(エンジンコントロールユニット)によって、センサ7, 8や温度センサ9a, 9b等の測定値に基づいて作動が制御されている。

O_2 制御手段としては、排ガス中の酸素濃度、具体的には第2の触媒の入口における排ガス中の酸素濃度を制御する機能を有するものであれば、吸入可変バルブ装置12やEGR

50

Rバルブ装置14等に限定されるものではない。O₂制御手段等を作動させる手段としては、特に特許第3918402号に開示されている予測制御に基づく手段が有効である。

【0036】

本発明の排ガス浄化システムにおいて、第2の触媒で、排ガス中から効率よくNO_xの還元剤となるH₂、CO等を含む還元ガスを生成するために、排ガス中に燃料を供給する手段を設けることが好ましい。

排ガス中に燃料を供給する手段としては、エンジン本体5に燃料を噴射する燃料噴射弁5a(図5参照)や、排ガス流路2に直接燃料を噴射するインジェクタ16(図6参照)が挙げられる。インジェクタ16を設ける場合は、燃料中のHCを効率良く酸化的脱水素反応又はクラッキングするために、インジェクタ16を第2の触媒4の上流側に配置する

10

【0037】

燃料噴射弁5aを用いる場合は、ECU等によって燃料噴射弁5aの噴射時期を制御して、ポスト噴射を行うことにより、噴射された燃料がエンジン出力に変換されずに、未燃HCが排ガス流路に流れ、第2の触媒4上で、酸化的脱水素反応やクラッキングによって、C₂~5の低級HCと共に、H₂やCOを含む還元ガスが生成される。

ポスト噴射とは、エンジン本体5の主燃焼後の膨張工程や排気工程で追加的に燃料を噴射することをいう。

【0038】

次に、本発明の排ガス浄化システムを用いて、排ガスを浄化する方法について説明する

20

本例の排ガス浄化システムにおいて、空燃比がリーンの時に、第2の触媒4では、酸素をOSC材を含むHC変換触媒層4bに吸収させ、第1の触媒3では、NO_xをNO_xトラップ材に吸収させる。なお、第1の触媒3がHCトラップ材層3cを有するものである場合は、排ガス温度が低いときに、第2の触媒4から供給されたC₂~5の低級HCがHCトラップ材層3cに吸収される。

【0039】

一方、本例の排ガス浄化システムにおいて、空燃比がストイキ又はリッチの時に、第2の触媒4では、排ガス中の未燃HCがOSC材に吸収された酸素を奪って、HC変換触媒の酸化的脱水素反応により、C₂~5の低級HCと共にH₂やCOを含む還元ガスが生成されて、第1の触媒3に供給される。第1の触媒3では、空燃比がストイキ又はリッチの時に、NO_xトラップ材からのNO_xが放出される。このとき第2の触媒4から還元ガスが供給されることによって、効率よくNO_xが還元される。

30

【0040】

空燃比がストイキ又はリッチの時、具体的には、排ガス中の空気過剰率が1以下、好ましくは0.75~0.83の時に、O₂制御手段で、排ガス中の酸素濃度を好ましくは0.8~1.5vol%、より好ましくは1.1~1.4vol%、更に好ましくは1.1~1.2vol%に制御することが好ましい。

空燃比がストイキ又はリッチの時に、排ガス中の酸素が、酸素濃度0.8~1.5vol%と少量であれば、排ガス中の未燃HCがOSC材に吸収されていた酸素を奪って、酸化的脱水素反応により、C₂~5の低級HCと共にH₂等の還元ガスが生成され易い。そのため、空燃比がストイキ又はリッチの時に、排ガス中の酸素濃度が0.8~1.5vol%であれば、NO_xトラップ材から放出されたNO_xを還元するのに必要十分な量のH₂等を含む還元ガスを、第2の触媒4から第1の触媒3に供給し易い。

40

【0041】

また、第2の触媒4のOSC材に吸収されていた酸素は、脱離温度、典型的には200~250又はそれ以上に加熱されることにより、OSC材から脱離し易くなる。第1の触媒3でNO_xを還元する際に、第2の触媒4でHCの酸化的脱水素反応又はクラッキングが促進されれば、第1の触媒3に供給されるH₂等の還元剤の量が増量され、NO_xの浄化効率を向上させることができる。

50

そのため、第1の触媒3で NO_x が還元される、空燃比がストイキ又はリッチの時に、第2の触媒4を200 以上にすることが好ましい。

【0042】

第2の触媒4を200 以上の温度にする手段としては、特に限定されるものではないが、例えば、第2の触媒4の近傍に設けた温度センサや各種ヒータ等が挙げられる。これらの温度センサ、各種ヒータ等、及び必要に応じてCPU等を有する装置を利用して、空燃比がストイキ又はリッチの時に、第2の触媒4の温度を200 以上にすることができる。

【0043】

第1の触媒3として、HCトラップ材層3cを有するものを用いた場合は、空燃比がリーンの時に、第2の触媒4から供給された $\text{C}_2 \sim 5$ の低級HCを、第1の触媒3のHCトラップ材層3cに吸収させておくことができる。

そして、空燃比がストイキ又はリッチの時に、第1の触媒3のHCトラップ材層3cに吸収されていた $\text{C}_2 \sim 5$ の低級HCを放出させる。

空燃比がストイキ又はリッチの時には、 O_2 制御手段により、排ガス中の酸素濃度が0.8 ~ 1.5 vol %に制御されている。この酸素濃度が制御された雰囲気下、HCトラップ材層3cから放出された $\text{C}_2 \sim 5$ の低級HCは、第1の触媒3における部分的酸化反応又は酸化的脱水素反応により、有効に利用されて H_2 等の還元剤を生成し、 NO_x の浄化効率を向上させることができる。

【0044】

HCトラップ材層3cに吸収されていたHCは、典型的にはHCの脱離温度、典型的には200 ~ 250 又はそれ以上に加熱されることによって、HCトラップ材から脱離する。第1の触媒3を200 以上に加熱する手段としては、第2の触媒4に用いた加熱手段と同様に、温度センサや各種ヒータ等を用いることができる。

【0045】

このように、第1の触媒3の上流側に、排ガス中の未燃HCから C_2H_2 、 $\text{C}_2 \sim 5$ の低級HCを生成する第2の触媒4を配置するだけでなく、第1の触媒3にHCトラップ材層を配置することによって、第2の触媒4から供給された $\text{C}_2 \sim 5$ の低級HCを有効に利用して、 H_2 等の還元剤を生成し、 NO_x の浄化効率を向上させることができる。

【0046】

本例の排ガス浄化システム及びこれを用いた排ガスの浄化方法は、 NO_x の浄化に必要な十分量の還元ガスを供給すると共に、供給された還元ガスを有効に利用して、 NO_x の浄化効率を向上させることができ、特にリーン・バーンで運転する内燃機関からの排ガスの浄化に好適である。

【実施例】

【0047】

以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0048】

(実施例1)

< HC変換触媒(A)の製造 >

- アルミナ粉末をロジウム(Rh)濃度6%の硝酸ロジウム($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$)水溶液に含浸し、120 で一昼夜乾燥して、水分を飛ばし、450 で1時間焼成して、Rh担持量が1%のHC変換触媒粉末aを得た。

この触媒粉末a: 207 gと、 - アルミナ: 603 gと、アルミナゾル: 90 gと、水: 900 gを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.8 μm になるまで湿式混合粉碎し、HC変換触媒スラリーAを得た。

【0049】

< OSC材を含むHC変換触媒(B)の製造 >

モル比で、セリウム: プラセオジウム = 0.7 : 0.3の複合酸化物粉末を、パラジウム

10

20

30

40

50

(P d) 濃度が 6 % の硝酸パラジウム (P d (N O ₃) ₃) 水溶液に含浸し、 1 2 0 で一昼夜乾燥して、水分を飛ばし、 6 0 0 で焼成して、 P d 担持量が 4 % の O S C 材を含む H C 変換触媒粉末 b を得た。

O S C 材を含む H C 変換触媒粉末 b : 5 7 8 g と、モル比でセリウム : プラセオジウム = 0 . 7 : 0 . 3 となる複合酸化物粉末 : 2 3 2 g と、アルミナゾル : 9 0 g と、水 : 9 0 0 g を磁性ボールミルに投入し、平均粒径が 3 . 8 μ m になるまで湿式混合粉碎し、O S C 材を含む H C 変換触媒スラリー B を得た。

【 0 0 5 0 】

< 第 2 の触媒 (1) の製造 >

コーディエライト製のハニカム状モノリス担体 (0 . 9 2 L 、 4 0 0 c p s i) 上に、H C 変換触媒スラリー A をコーティングし、セルに付着した余剰スラリーを圧縮空気流により取り除き、 1 3 0 で乾燥した後、 4 5 0 で 1 時間焼成することにより、ハニカム担体上に、コート量 1 0 0 g / L の H C 変換触媒層 A を形成した。

次に、H C 変換触媒層 A の上に、O S C 材を含む H C 変換触媒スラリー B をコーティングし、H C 変換触媒スラリー A と同様に、圧縮空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き、 1 3 0 で乾燥した後、 4 5 0 で 1 時間焼成することにより、H C 変換触媒層 A の上に、コート量 1 0 0 g / L の O S C 材を含む H C 変換触媒層 B を形成し、ハニカム担体上に、H C 変換触媒層 A と、O S C 材を含む H C 変換触媒層 B とを有する第 2 の触媒 (1) を製造した。

なお、第 2 の触媒 (1) に担持させた H C 変換触媒層 A における R h 担持量は、 0 . 2 3 g / L であり、O S C 材を含む H C 変換触媒層 B における P d 担持量は、 2 . 5 7 g / L である。

【 0 0 5 1 】

(実施例 2)

< H C 変換触媒 (C) の製造 >

- アルミナ粉末をロジウム (R h) 濃度 6 % の硝酸ロジウム (R h (N O ₃) ₃) 水溶液に含浸し、 1 2 0 で一昼夜乾燥して、水分を飛ばし、 4 5 0 で 1 時間焼成して、ロジウム担持量が 4 % の H C 変換触媒粉末 c を得た。

この H C 変換触媒粉末 c : 2 0 7 g 、 - アルミナ : 6 0 3 g と、アルミナゾル : 9 0 g と、水 : 9 0 0 g を磁性ボールミルに投入し、平均粒径が 3 . 8 μ m になるまで湿式混合粉碎し、H C 変換触媒スラリー C を得た。

【 0 0 5 2 】

< O S C 材を含む H C 変換触媒 (D) の製造 >

モル比で、セリウム : プラセオジウム = 0 . 7 : 0 . 3 となる複合酸化物粉末を、パラジウム (P d) 濃度が 6 % の硝酸パラジウム (P d (N O ₃) ₃) 水溶液に含浸し、 1 2 0 で一昼夜乾燥して、水分を飛ばし、 6 0 0 で焼成して、P d 担持量が 1 6 % の O S C 材を含む H C 変換触媒粉末 d を得た。

O S C 材を含む H C 変換触媒 d : 5 7 8 g と、モル比で、セリウム : プラセオジウム = 0 . 7 : 0 . 3 の複合酸化物粉末 : 2 3 2 g と、アルミナゾル : 9 0 g と、水 : 9 0 0 g を磁性ボールミルに投入し、平均粒径が 3 . 8 μ m になるまで湿式混合粉碎し、O S C 材を含む H C 変換触媒スラリー D を得た。

【 0 0 5 3 】

< 第 2 の触媒 (2) の製造 >

コーディエライト製のハニカム状モノリス担体 (0 . 9 2 L 、 4 0 0 c p s i) 上に、H C 変換触媒スラリー C をコーティングし、セルに付着した余剰スラリーを圧縮空気流により取り除き、 1 3 0 で乾燥した後、 4 5 0 で 1 時間焼成することにより、ハニカム担体上に、コート量 1 0 0 g / L の H C 変換触媒層 C を形成した。

次に、H C 変換触媒層 C の上に、O S C 材を含む H C 変換触媒スラリー D をコーティングし、H C 変換触媒スラリー C と同様に、圧縮空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除き、 1 3 0 で乾燥した後、 4 5 0 で 1 時間焼成することにより、H C 変換触媒層 C の上に

、コート量 100 g / L の O S C 材を含む H C 変換触媒層 D を形成し、ハニカム担体上に、H C 変換触媒層 C と、O S C 材を含む H C 変換触媒層 D とを有する第 2 の触媒 (2) を得た。

なお、第 2 の触媒 (2) に担持させた H C 変換触媒層 C における R h 担持量は、0.95 g / L であり、O S C 材を含む H C 変換触媒層 D における P d 担持量は、10.3 g / L である。

【 0 0 5 4 】

(第 1 の触媒の製造)

先ず、酢酸セリウム ($Ce(CH_3CO_2)_3$) 水溶液と酢酸バリウム ($Ba(CH_3CO_2)_2$) の混合水溶液中にアルミナを投入して、約 1 時間室温で攪拌し、120 で一昼夜乾燥し、水分を除去した後に、大気中において 600 で約 1 時間焼成し、焼成粉を得た。この焼成粉を、白金濃度 2 % のテトラアンミン白金水酸塩溶液 ($pH = 10.5$) に含浸させて、120 で 1 昼夜乾燥し、水分を除去した後、450 で 1 時間焼成することにより、P t 担持量が 1 %、B a 担持量が B a O として 8 %、C e 担持量が CeO_2 として 20 % になる触媒粉末 e を得た。

【 0 0 5 5 】

次に、酢酸ジルコニウム ($Zr(CH_3CO_2)_4$) 水溶液中にアルミナを投入して約 1 時間室温で攪拌した後、120 で一昼夜乾燥し、水分を除去した後、900 で 1 時間焼成し、焼成粉を得た。この焼成粉をロジウム濃度 6 % の硝酸ロジウム ($Rh(NO_3)_3$) 水溶液に含浸し、120 で一昼夜乾燥し、水分を除去した後、450 で 1 時間焼成することにより R h 担持量が 2 %、Z r 担持量が 3 % になる触媒粉末 f を得た。

【 0 0 5 6 】

また、酢酸セリウム ($Ce(CH_3CO_2)_3$) 水溶液と酢酸バリウム ($Ba(CH_3CO_2)_2$) の混合水溶液中にアルミナを投入して、約 1 時間室温で攪拌し、120 で一昼夜乾燥し、水分を除去した後に、大気中において 600 で約 1 時間焼成し、焼成粉を得た。この焼成粉を、白金の濃度 2 % のテトラアンミン白金水酸塩溶液 ($pH = 10.5$) に含浸させて、120 で 1 昼夜乾燥し、水分を除去した後、450 で 1 時間焼成することにより、P t 担持量が 3.5 %、B a 担持量が B a O として 8 %、C e 担持量が CeO_2 として 20 % になる触媒粉末 g を得た。

【 0 0 5 7 】

また、シリカ / アルミナ比が約 2.5 であるプロトン型 ゼオライト : 720 g、シリカゾルを : 180 g、水 : 900 g をアルミナの磁性ボールミルに投入し、平均粒径が 3.8 μm になるまで湿式混合粉碎することによりゼオライトスラリ H を得た。

【 0 0 5 8 】

上記触媒粉末 e : 555 g、アルミナ : 25 g、ゼオライト : 230 g、アルミナゾル : 90 g、水 : 900 g を磁性ボールミルに投入し、平均粒径が 3.2 μm になるまで湿式混合粉碎し、触媒スラリ E を得た。

上記触媒粉末 f : 317 g、触媒粉末 g : 454 g、アルミナ : 38 g、アルミナゾル : 90 g、水 : 900 g を磁性ボールミルに投入し、平均粒径が 3.0 μm になるまで湿式混合粉碎し、触媒スラリ F を得た。

【 0 0 5 9 】

コーディエライト製ハニカム状モノリス担体 (1.2 L、400 c p s i) にゼオライトスラリ H をコーティングし、セルに付着した余剰スラリを圧縮空気流により取り除き、130 で乾燥した後、450 で 1 時間焼成することにより、ハニカム担体上にコート量 80 g / L のゼオライト層 (第 1 層 : H C トラップ材) を形成した。

次に、このゼオライト層上に、触媒スラリ E をコーティングし、同様に圧縮空気流にてセル内の余剰スラリを取り除いて、130 で乾燥した後、450 で 1 時間焼成することにより、ゼオライト層上に、コート量 220 g / L の触媒層 (第 2 層 : H C トラップ材及び NO_x トラップ触媒の共存層) を形成した。

更に、この触媒層の上に、触媒スラリ F をコーティングし、同様に圧縮空気流にてセル

10

20

30

40

50

内の余剰スラリを取り除いて、130 で乾燥した後、450 で1時間焼成することにより、触媒層（第2層）上に、コート量100 g/Lの触媒層（第3層：NOxトラップ触媒層）を形成した。

【0060】

<排ガス浄化システムの構築及び性能試験Ⅰ>

図5に示すように、日産自動車株式会社製直列4気筒2500cc直噴ディーゼルエンジン5の排ガス流路2の上流側に第2の触媒4（実施例1（第2の触媒（1））又は実施例2（第2の触媒（2）））を装着し、この第2の触媒4の下流側に第1の触媒3を装着した。

また、比較例として、第2の触媒4を装着せず、第1の触媒3のみを排ガス流路2に装着した排ガス浄化システムを形成した。

そして、リーン（A/F=30）で40秒間運転した後、リッチ（A/F=11.7）で2秒間運転する操作を繰り返し、このリッチ区間における第2の触媒4から第1の触媒3に供給される排ガス中のHC全量に対するC₂H₂量をガスクロマトグラフ質量分析計により測定した。また、リッチ区間における第1の触媒3のNOx転化率を化学発光法NOx分析計を用いて触媒前後のNOx濃度を測定して求めた。結果を図7に示す。

また、第2の触媒におけるC₂H₂生成倍率に対するH₂生成濃度をガスクロマトグラフ質量分析計により求めた。結果を図8に示す。

また、第2の触媒4から第1の触媒3に供給される排ガス中のNMHC全量に対するC₂H₂量を上述の方法と同様にして求めた。結果を図9に示す。

なお、リッチスパイク時の排ガス中の酸素濃度は、特許第3918402号に開示された方法に従い、0.8～1.2vol%に制御した。

使用燃料は、市販のJIS2号軽油であり、第2の触媒4の入口温度は220 に設定した。

【0061】

図7に示すように、第1の触媒におけるNOxの転化率（還元率）は、第2の触媒から第1の触媒に供給されるC₂H₂量の割合が高いほど、NOx転化率が高いことが確認できた。特に、排ガス中に含まれるHC全量100%に対して、第2の触媒4から供給されるC₂H₂量が2.5%以上（C₂H₂量/HC全量 0.025）であると90%以上の高いNOx転化率が得られた。

これは空燃比をリーンからリッチに切り替えた時に、第2の触媒で酸化的脱水素反応とこれに伴う縮合によって、排ガス中のHCからC₂H₂とH₂等が生成され、NOxを還元するために必要十分な量の還元剤が第1の触媒4に十分に供給されるためである。

【0062】

即ち、図8に示すように、第2の触媒における酸化的脱水素反応とこれに伴う縮合によって、C₂H₂の生成倍率が高くなると、これに伴いH₂の生成濃度が高くなり、NOxを還元するために必要十分な量の還元剤が第1の触媒に供給されることが確認できた。

【0063】

また、図9に示すように、第2の触媒から第1の触媒に供給されるC₂H₂量が、排ガス中のNMHC全量に対して0.17以上（C₂H₂量/NMHC全 0.17）であると、90%以上ないし95%以上の高いNOx転化率が得られた。

【0064】

<性能試験Ⅱ>

上記排ガス浄化システムによって、性能試験Ⅱと同様にして、リッチ区間における第2の触媒4から第1の触媒3に供給される排ガス中のHC全量に対するC₂～5のHC量をガスクロマトグラフ質量分析計により測定した。また、リッチ区間における第1の触媒3のNOx転化率を化学発光法NOx分析計を用いて触媒前後のNOx濃度を測定して求めた。結果を図10に示す。

【0065】

図10に示すように、第1の触媒におけるNOxの転化率（還元率）は、第2の触媒が

ら第1の触媒に供給されるC2～5のHC量の割合が高いほど、NOx転化率が高いことが確認できた。特に、排ガス中に含まれるHC全量1に対して、第2の触媒から供給されるC2～5のHC量が0.1以上(C2～5のHC量/HC全量 0.1)、より好ましくは0.12以上であると90%以上の高いNOx転化率が得られた。

これは空燃比をリーンからリッチに切り替えた時に、第2の触媒で酸化的脱水素反応とこれに伴う縮合によって、排ガス中の未燃HCからC2～5の低級HCと共にH₂が生成され、還元剤となるH₂が第1の触媒に十分に供給されるためである。また、C2～5の低級HCは、C5を超えるHCよりも反応性が高いことから、第1の触媒において、還元剤としても作用し、NOxの浄化効率を向上させていると考えられる。

【0066】

<性能試験III>

上記排ガス浄化システムによって、性能試験Iと同様にして、リッチ区間における第2の触媒4から第1の触媒3に供給される排ガス中のC2～5のHC全量に対する、C₂H₂以外のC2～5のHC量をガスクロマトグラフ質量分析計により測定した。また、リッチ区間における第1の触媒3のNOx転化率を化学発光法NOx分析計を用いて触媒前後のNOx濃度を測定して求めた。結果を図11に示す。

【0067】

図11に示すように、第1の触媒におけるNOxの転化率(還元率)は、第2の触媒から第1の触媒に供給されるC₂H₂以外のC2～5のHC量の割合が高いほど、NOx転化率が高いことが確認できた。特に、排ガス中のC2～5のHC全量1に対して、第2の触媒から供給されるC₂H₂以外のC2～5のHC量が0.05以上(C₂H₂以外のC2～5のHC量/C2～5のHC全量 0.05)、より好ましくは0.1以上であると、90%以上の高いNOx転化率が得られた。

これは空燃比をリーンからリッチに切り替えた時に、排ガス中のHCからC2～5の低級HCとH₂が生成され、H₂と共に、C₂H₂以外のC2～5の低級HCも第1の触媒において還元剤として作用するためと考えられる。

【0068】

<性能試験IV>

上記排ガス浄化システムによって、性能試験Iと同様にして、リッチ区間における第2の触媒4から第1の触媒3に供給される排ガス中のC2～5のHC全量に対する、C2～5のオレフィン系HC量をガスクロマトグラフ質量分析計により測定した。また、リッチ区間における第1の触媒3のNOx転化率を化学発光法NOx分析計を用いて触媒前後のNOx濃度を測定して求めた。結果を図12に示す。また、リッチ区間において、第1の触媒3の出口における排ガス中のH₂の残存率をガスクロマトグラフ質量分析計により測定した。結果を図13に示す。

【0069】

図12に示すように、第1の触媒におけるNOxの転化率(還元率)は、第2の触媒から第1の触媒に供給されるC2～5のオレフィン系HC量と、NOxをN₂に還元するNOx転化率とは相関関係があることが分かった。第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中のC2～5のHC全量1に対して、C2～5のオレフィン系HC量が0.6以上(C2～5のオレフィン系HC量/C2～5のHC全量 0.6)であると、90%以上の高いNOx転化率が得られた。更にC2～4のオレフィン系HC量が0.8以上(C2～5のオレフィン系HC量/C2～5のHC全量 0.8)であると、99%近くの非常に高いNOx転化率が得られた。

【0070】

また、図13に示すように、第2の触媒から第1の触媒に供給されるC2～5のオレフィン系HC量が大きい程、第1の触媒の出口における排ガス中のH₂の残存率は増大している。この結果から、第2の触媒で生成されるC2～5のオレフィン系HC量が大きくなると、この低級オレフィン系HCと共に生成される還元剤(H₂)の量が増大するだけでなく、第1の触媒において、C2～5のオレフィン系HCの酸化的脱水素反応が促進さ

10

20

30

40

50

れ、生成された H_2 等が還元剤として有効に利用されるため、高い NO_x の転化率を得ることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明の排ガス浄化システムの一例を概念的に示す説明図である。

【図2】排ガス浄化システムに用いる第2の触媒の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

【図3】第2の触媒の酸化的脱水素反応のメカニズムを示す説明図である。

【図4】排ガス浄化システムに用いる第1の触媒の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

【図5】本発明の排ガス浄化システムの一例を示すシステム構成図である。

【図6】本発明の排ガス浄化システムの他の例を示すシステム構成図である。

【図7】第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中のアセチレン量/ HC 全量に対する NO_x 転化率を示すグラフである。

【図8】第2の触媒における C_2H_2 生成倍率と H_2 生成濃度の関係を示すグラフである。

【図9】第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中のアセチレン量/ $NMHC$ 全量に対する NO_x 転化率を示すグラフである。

【図10】第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中の $C_2 \sim 5$ の HC 量/ HC 全量に対する NO_x 転化率を示すグラフである。

【図11】第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中のアセチレン以外の $C_2 \sim 5$ の HC 量/ $C_2 \sim 5$ の HC 全量に対する NO_x 転化率を示すグラフである。

【図12】第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中の $C_2 \sim 5$ のオレフィン系 HC 量/ $C_2 \sim 5$ の HC 全量に対する NO_x 転化率を示すグラフである。

【図13】第2の触媒から第1の触媒に供給される排ガス中の $C_2 \sim 5$ のオレフィン系 HC 量/ $C_2 \sim 5$ の HC 全量に対する第1の触媒出口における H_2 残存率を示すグラフである。

【符号の説明】

【0072】

- 1 排ガス浄化システム
- 2 排ガス流路
- 3 第1の触媒
- 3 a ハニカム担体
- 3 b NO_x トラップ触媒層
- 3 c HC トラップ材
- 4 第2の触媒
- 4 a ハニカム担体
- 4 b OSC 材を含む HC 変換触媒層
- 4 c HC 変換触媒層
- 4 d OSC 材
- 4 e HC 変換触媒
- 5 エンジン本体（内燃機関）
- 5 a 燃料噴射弁
- 6 DPF
- 7, 8 センサ
- 9 a, 9 b 温度センサ
- 9 c 差圧センサ
- 10 エンジンシステム
- 11 エアマスフローメーター
- 12 吸入空気可変バルブ

10

20

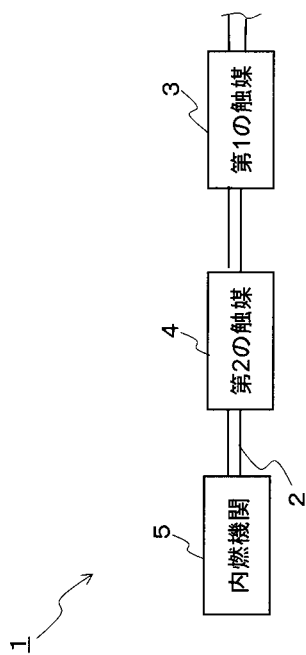
30

40

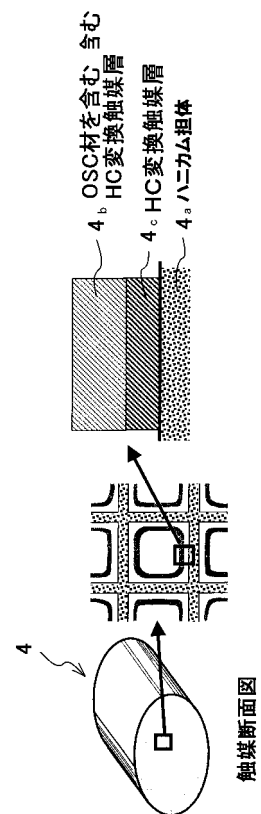
50

- 1 3 E G R 通路
- 1 4 E G R バルブ 装置
- 1 5 過 給 機
- 1 6 イ ン ジ ェ ク タ

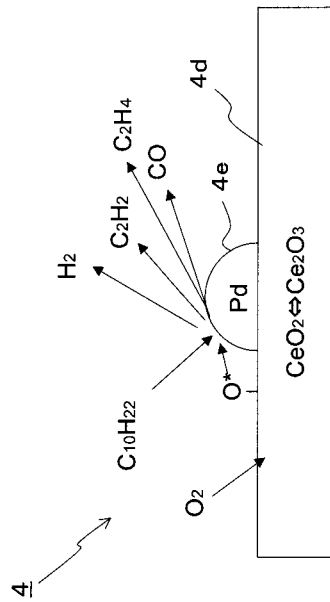
【 図 1 】



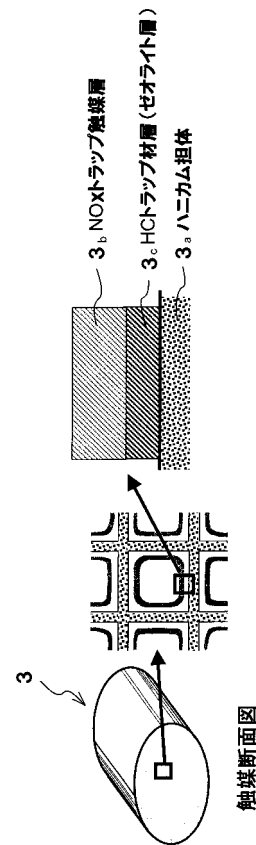
【 図 2 】



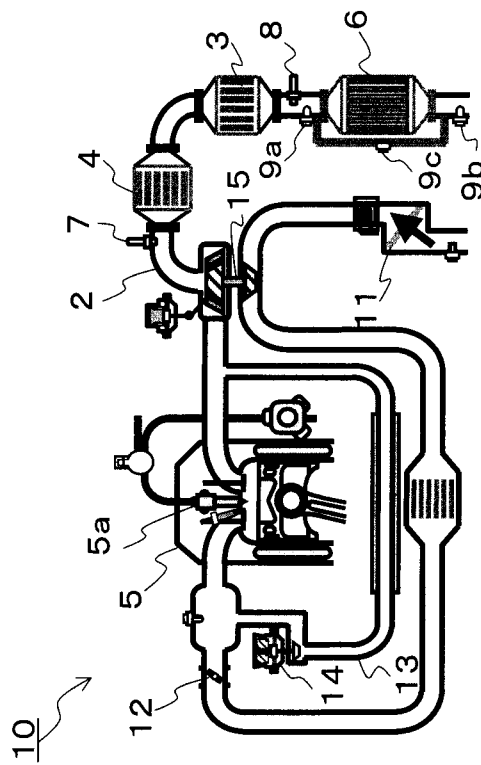
【図 3】



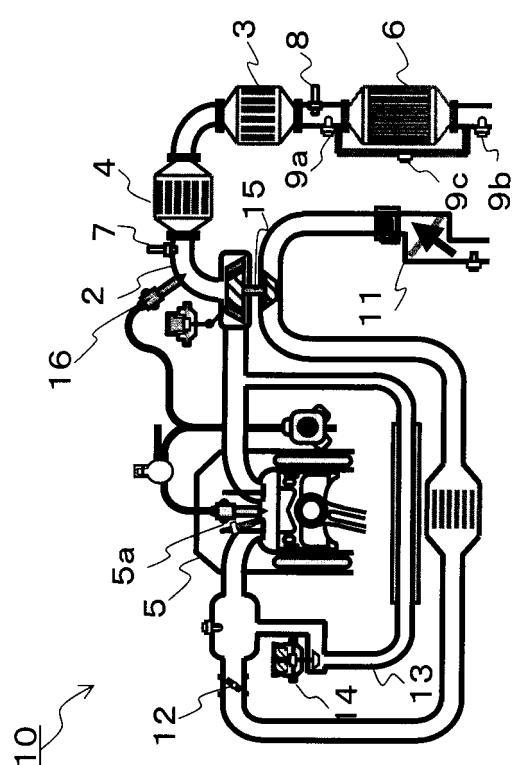
【図 4】



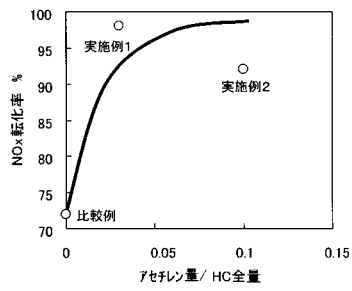
【図 5】



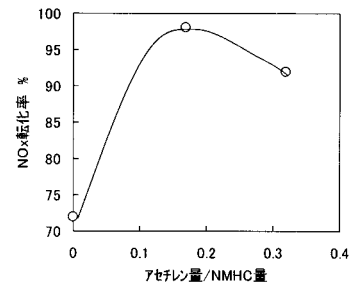
【図 6】



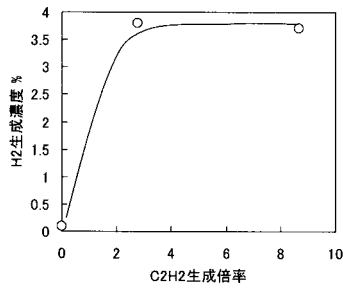
【図 7】



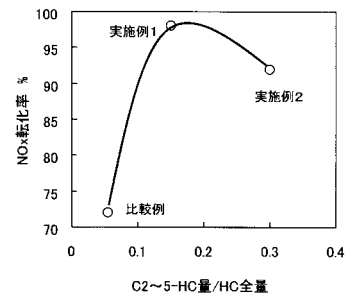
【図 9】



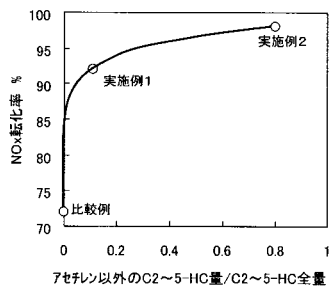
【図 8】



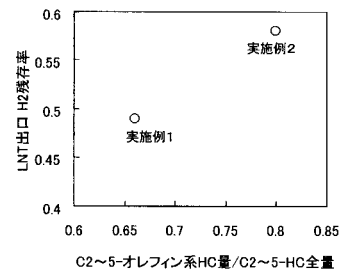
【図 10】



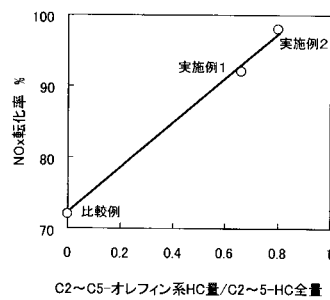
【図 11】



【図 13】



【図 12】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
F 0 1 N	3/28	(2006.01)	F 0 1 N	3/10 Z
			F 0 1 N	3/28 3 0 1 C
			F 0 1 N	3/28 3 0 1 G

審査官 菅野 裕之

(56)参考文献 特開平 0 4 - 0 8 3 5 1 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 3 2 6 1 3 7 (J P , A)
 特開平 0 6 - 1 9 0 2 4 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 2 6 6 6 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 F 0 1 N 3 / 0 8
 B 0 1 D 5 3 / 9 4
 B 0 1 J 2 3 / 6 3
 B 0 1 J 2 9 / 7 4
 F 0 1 N 3 / 1 0
 F 0 1 N 3 / 2 8