

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年12月21日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/145178 A1

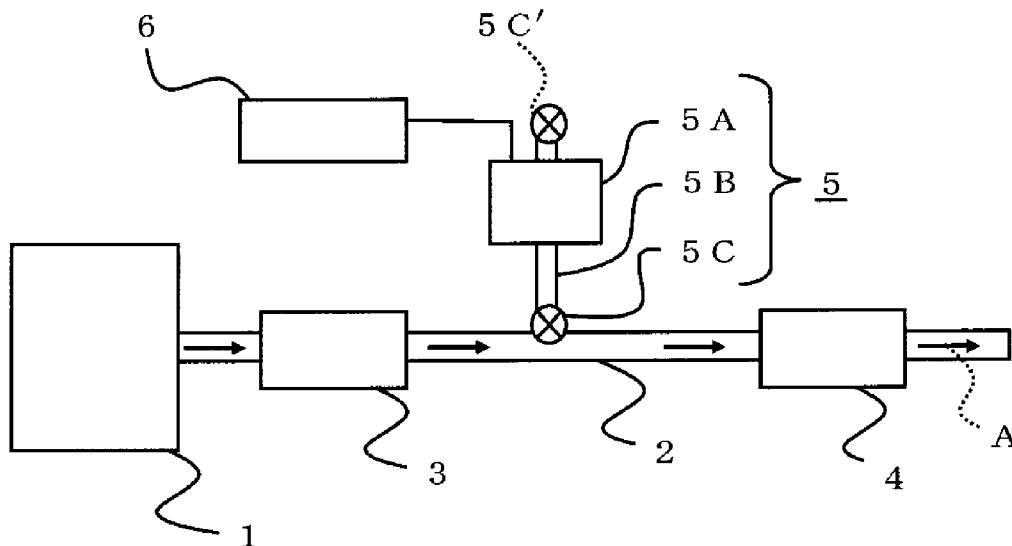
- (51) 国際特許分類:  
F01N 3/20 (2006.01) F01N 3/22 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/24 (2006.01)  
B01J 23/89 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061751
- (22) 国際出願日: 2007年6月11日 (11.06.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-166491 2006年6月15日 (15.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木正 (SUZUKI,

- Tadashi) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1-1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 高橋直樹 (TAKAHASHI, Naoki) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4-1-1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 蜂須賀一郎 (HACHISUKA, Ichiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 長濱 範明 (NAGAHAMA, Noriaki); 〒1040028 東京都中央区八重洲2-10-10 ムラキビル8階 長濱国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING APPARATUS AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 排ガス浄化装置及びそれを用いた排ガス浄化方法



(57) Abstract: Disclosed is an exhaust gas purifying apparatus comprising an exhaust gas pipe (2) connected to an internal combustion engine (1), an upstream catalyst (3) arranged on the upstream side of the exhaust gas passage in the exhaust gas pipe (2), a downstream catalyst (4) arranged on the downstream side of the exhaust gas passage in the exhaust gas pipe (2) and loaded with nickel and/or iron, and an oxidizing gas supply means (5) connected between the upstream catalyst (3) and the downstream catalyst (4) in the exhaust gas pipe (2) for supplying an oxidizing gas into the exhaust gas pipe (2).

(57) 要約: 内燃機関(1)に接続された排ガス管(2)と、排ガス管(2)内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒(3)と、排ガス管(2)内の排ガス通路の下流側に配置され且つニッケル及び/又は鉄が担持された下流触媒(4)と、排ガス管(2)の上流触媒(3)と下流触媒(4)との間に接続されており、排ガス管(2)内に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段(5)と、を備える排ガス浄化装置。

WO 2007/145178 A1



SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可  
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,  
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,  
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,  
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 排ガス浄化装置及びそれを用いた排ガス浄化方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、排ガス浄化装置並びにそれを用いた排ガス浄化方法に関する。

## 背景技術

[0002] ガソリンエンジンからの排ガスを浄化する触媒としては、いわゆるNO<sub>x</sub>吸蔵触媒や三元触媒等が実用化されている。このうちNO<sub>x</sub>吸蔵触媒は、一般に、内燃機関からの排ガスの空燃比がリーン状態にあるときにはその排気ガス中のNO<sub>x</sub>を吸蔵し、内燃機関からの排ガスの空燃比が理論空燃比(ストイキ)状態又はリッチ状態にあるときにはその吸蔵したNO<sub>x</sub>を放出し還元する機能を有している。また、このような触媒には、NO<sub>x</sub>以外にも排ガス中に含まれる硫黄(S)成分を硫酸塩として吸蔵してしまうという性質がある。このような硫黄成分は、NO<sub>x</sub>に比べて安定性が高く単に排ガスの空燃比をリッチ状態にしただけでは触媒から放出されないため、触媒を使用すると次第に蓄積されるものである。そして、蓄積された硫黄成分の量が増大すると、触媒が吸蔵し得るNO<sub>x</sub>の量が低下する。そのため、このような触媒においては、硫黄成分の蓄積に起因してNO<sub>x</sub>吸蔵能力が低下する(このような現象は「硫黄被毒(S被毒)」と称されている)という問題があった。

[0003] 一方、このような硫黄被毒された触媒は、触媒の温度を高めるとともにリッチ雰囲気下におくことで硫黄成分を硫酸化物(SO<sub>x</sub>)として離脱させることができ、これによって触媒のNO<sub>x</sub>の吸蔵能力を回復させることが可能となる。しかしながら、SO<sub>x</sub>は触媒が脱離温度域にあるときに空燃比がリッチ状態になるほど多く排出されるものであるとともに、触媒への硫黄成分の付着量に比例して多く排出されるものであるため、触媒を再生させる際には多量のSO<sub>x</sub>が排出される。そして、空燃比がリッチ状態にある場合には、排出されたSO<sub>x</sub>と排ガス中の水素とが反応して多量の硫化水素(H<sub>2</sub>S)が生成されるため、強い臭気(H<sub>2</sub>S臭)を発生させ、大気中に放出されると異臭を放つ。そのため、このようなH<sub>2</sub>Sの発生を抑えながら排ガスを浄化するために、種々の排ガス浄化装置が研究されてきた。

- [0004] 例えば、特開2000-161107号公報(文献1)においては、内燃機関に接続された排ガス管と、内燃機関に近接した排ガス管の上流側に配置された小型の三元触媒と、排ガス管の下流側に配置されたNO<sub>x</sub>吸蔵触媒と、硫黄成分の蓄積量に基づいて硫黄成分の放出度合を制御する特定の制御手段とを備える排ガス浄化装置が記載されており、更に、このような装置を用い、所定の条件下、排ガスの空燃比をストイキ寄りにすることで下流側の触媒から放出されるSO<sub>x</sub>の量を抑制してH<sub>2</sub>Sの発生を抑制する方法が記載されている。
- [0005] また、特開2000-274232号公報(文献2)においては、内燃機関に接続された排ガス管と、排ガス管の上流側に配置された小型の三元触媒と、排ガス管の下流側に配置されたNO<sub>x</sub>吸蔵触媒と、下流側の触媒の硫黄被毒を検知する硫黄被毒検知手段と、硫黄被毒検知手段にてNO<sub>x</sub>吸蔵触媒の硫黄被毒が検知されたときに排ガスの空燃比を変動させて吸蔵されている硫黄成分を脱離させる空燃比変動手段とを備える排ガス浄化装置が記載されており、前記空燃比変動手段によりNO<sub>x</sub>吸蔵触媒の硫黄被毒が検出されたときに排ガスの空燃比を基準のリッチ空燃比を中心に變動させて、徐々にSO<sub>x</sub>を放出させ、これによってH<sub>2</sub>Sが一時的且つ多量に発生することを抑制する方法が記載されている。
- [0006] さらに、特開2004-108176号公報(文献3)においては、内燃機関に接続された排ガス管と、排ガス管の上流側に配置された上流側触媒(スタートキャタリスト)と、排ガス管の下流側に配置された下流側触媒(NO<sub>x</sub>吸蔵触媒)と、下流側触媒の硫黄被毒再生時に排気空燃比を燃料リッチに制御する空燃比燃料リッチ化手段と、前記燃料リッチな排気空燃比にリーンスパイクを実施するリーンスパイク実施手段と、前記硫黄成分付着量に基づいて前記リーンスパイクの諸元を設定するリーンスパイク制御手段とを備えた排ガス浄化装置が記載されており、前記制御手段により適性なタイミングでリーンスパイクを実施することにより、徐々にSO<sub>x</sub>を放出させ、H<sub>2</sub>Sの排出量を低減させる方法が記載されている。
- [0007] また、特開2001-82137号公報(文献4)においては、内燃機関に接続された排ガス管と、内燃機関に近接した排ガス通路の上流側に配置された小型の三元触媒と、排ガス管の下流側に配置されたNO<sub>x</sub>吸蔵触媒とその下流域に配置されたH<sub>2</sub>S放

出抑制剤としてニッケル、鉄、パラジウム、マンガン、亜鉛、コバルト又は銅等が担持された三元触媒とを備える排ガス浄化触媒装置と、ほぼ理論空燃比を基準に排気空燃比をリッチ側とリーン側とに変動させる空燃比変動手段と、上記内燃機関の運転状態に基づいて推定される上記 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒装置からの硫化水素の放出速度に基づいて上記空燃比変動手段を作動させる制御手段とを備える排ガス浄化装置が開示されている。さらに、特開2001-70754号公報(文献5)においては、内燃機関に接続された排ガス管と、内燃機関に近接した排ガス通路の上流側に配置された小型の三元触媒と、排ガス管の下流側に配置された $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とその下流域に配置された $\text{H}_2\text{S}$ 放出抑制剤としてニッケル酸化物が担持された三元触媒とを備える排ガス浄化触媒装置とを備える希薄燃焼内燃機関の排ガス浄化装置が開示されている。そして、このような文献4～5に記載の排ガス浄化装置においては、所定の条件下、排ガスの空燃比をリッチ側とリーン側とに変動させることで放出される $\text{SO}_x$ の量を抑制して $\text{H}_2\text{S}$ の発生を抑制するとともに、下流側の $\text{H}_2\text{S}$ 放出抑制剤が担持された触媒で $\text{H}_2\text{S}$ を吸蔵させて $\text{H}_2\text{S}$ の排出を抑制することが記載されている。

[0008] しかしながら、文献1～5に記載の排ガス浄化装置においては、下流側の触媒に流入する排ガスを迅速にリーン状態とすることができないものであるため、内燃機関の急激な運転状態の変化に対応できず、一時的に高濃度の $\text{H}_2\text{S}$ が排出されてしまう場合があった。また、文献1～5に記載の排ガス浄化装置に用いられている上流側の触媒は、内燃機関の始動時に排ガスを浄化するものであるため、基本的に小型で高温にさらされやすく、排ガスの雰囲気を変動させた場合に、高温リーン雰囲気で貴金属が粒成長し、触媒機能が劣化していた。そのため、文献1～5に記載の排ガス浄化装置においては、始動時に上流側の触媒が十分に機能せず、排ガスを十分に浄化できない場合があった。また、下流側の触媒に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒や一般にいわゆる三元触媒を用いた場合においても、下流側の触媒に蓄積された硫黄成分が、高負荷運転後に停止した時などに一時的に高濃度の $\text{H}_2\text{S}$ として脱離し、排気臭を発生する場合もあった。

### 発明の開示

[0009] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、内燃機関の

運転状態の変化に対応して下流触媒に流入する排ガスの空燃比を迅速にストイキ又はリーン状態とすることができ、 $H_2S$ の発生を確実に抑制でき、更に上流触媒の硫黄被毒と高温リーン状態での熱劣化を十分に防止して始動時における上流触媒の機能低下を防止することが可能な排ガス浄化装置並びにそれを用いた排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、内燃機関に接続された排ガス管と、前記排ガス管内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒と、前記排ガス管内の排ガス通路の下流側に配置され且つニッケル及び／又は鉄が担持された下流触媒と、前記排ガス管の前記上流触媒と前記下流触媒との間に接続されており、前記排ガス管内に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段とを備える排ガス浄化装置により、内燃機関の運転状態の変化に対応して下流触媒に流入する排ガスの空燃比を迅速にリーン状態とすることができ、 $H_2S$ の発生を確実に抑制でき、更に上流触媒の硫黄被毒と高温リーン状態での熱劣化を十分に防止して始動時における上流触媒の機能低下を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の排ガス浄化装置は、内燃機関に接続された排ガス管と、前記排ガス管内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒と、前記排ガス管内の排ガス通路の下流側に配置され且つニッケル及び／又は鉄が担持された下流触媒と、前記排ガス管の前記上流触媒と前記下流触媒との間に接続されており、前記排ガス管内に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、を備えるものである。

[0012] 上記本発明の排ガス浄化装置としては、前記下流触媒の床温が $400\sim 750^{\circ}C$ であり且つ前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であると判断された場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御する制御手段を更に備えることが好ましい。

[0013] 上記本発明の排ガス浄化装置としては、前記内燃機関が自動車のエンジンであり、

前記制御手段が、前記下流触媒の床温が400～750℃であり、前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であり且つ自動車の速度が毎時10Km以下又は前記エンジンの回転数が1000rpm以下の場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御するものであることが好ましい。

[0014] また、本発明の排ガス浄化方法は、内燃機関に接続された排ガス管と、前記排ガス管内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒と、前記排ガス管内の排ガス通路の下流側に配置され且つニッケル及び／又は鉄が担持された下流触媒と、前記排ガス管の前記上流触媒と前記下流触媒との間に接続されており、前記排ガス管内に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、を備える排ガス浄化装置を用い、前記内燃機関から排出される排ガスを浄化する方法である。

[0015] 上記本発明の排ガス浄化方法としては、前記下流触媒の床温が400～750℃であり且つ前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であると判断された場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御することが好ましい。

[0016] 上記本発明の排ガス浄化方法としては、前記内燃機関が自動車のエンジンであり、前記下流触媒の床温が400～750℃であり、前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であり且つ自動車の速度が毎時10Km以下又は前記エンジンの回転数が1000rpm以下の場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御することが好ましい。

[0017] なお、本発明の排ガス浄化装置並びに排ガス浄化方法によって上記目的が達成される理由は必ずしも定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。すなわち、先ず、本発明においては、上流触媒と下流触媒との間に酸化性ガス供給手段が接続されており、これによって上流触媒と下流触媒の間に酸化性ガスが添加できるため

、上流側の空燃比をリッチ状態に保ちながら下流側の空燃比を迅速にストイキ又はリーン状態とすることができる。このように迅速に下流側の排ガスの空燃比をストイキ又はリーン状態とすることができるため、例えば、内燃機関の急激な運転状態の変化によって、 $H_2S$ の発生を抑制する必要が生じた場合に、一時的に酸化性ガスを供給して $H_2S$ の発生を確実に抑制することが可能となる。そのため、本発明においては、上流触媒の硫黄被毒を十分に抑制しながら、高温リーン雰囲気での熱劣化を防止して、確実に $H_2S$ の発生を抑制できる。更に、本発明においては、酸化性ガス供給手段を用いているため、上流触媒の酸素貯蔵能に影響されることなく、十分に $H_2S$ の発生を抑制することが可能である。

[0018] また、本発明において用いられる下流触媒は、ニッケル(Ni)及び/又は鉄(Fe)が担持された触媒であるため、空燃比がストイキ状態である場合においても硫黄成分を $SO_2$ として十分に脱離させることができる(図2参照)。また、空燃比がストイキ又はリーン状態にある場合には、脱離した $SO_2$ と排ガス中の水素との反応が抑制されるため、脱離した $SO_2$ に起因した $H_2S$ の発生も抑制される。そのため、下流触媒に流入する排ガスの空燃比をストイキあるいはリーン状態にした場合に、硫黄成分を $SO_2$ として十分に脱離させつつ $H_2S$ の発生を十分に抑制することができる。そして、本発明においては、前記酸化性ガス供給手段と前記下流触媒とを組み合わせることで、急激な運転状態の変化に対応して $H_2S$ の発生をより確実に抑制することを可能とする。

[0019] ここで、従来の排ガス浄化装置において内燃機関が自動車のエンジンである場合について検討すると、 $500^{\circ}C$ 以下の低温に晒されていることが多い下流触媒は、一般に低温状態において排ガス中の硫黄成分を触媒中に溜め込み、高温リッチ状態において硫黄成分を脱離するため、 $H_2S$ (排気臭)を発生しやすい。特に、低速市街地走行後に登坂又は高速走行した場合のように急激に運転状態が変化する場合においては、下流触媒に流入する排ガスの空燃比は急激に高温リッチ状態になるため、排気臭を発生しやすい。また、短時間の登坂又は高速走行後に停止した場合においても、下流触媒に流入する排ガスの空燃比は高温リッチ状態となり、排ガスの流量が少なくなり、更に排ガスが拡散しにくい状態となるため、高濃度の $H_2S$ が1箇所に

停滞しやすく排気臭が顕著になりやすい。そして、このように急激な運転状態の変化がある場合においては、従来の排ガス浄化装置は、 $H_2S$ の発生を抑制できなかった。しかしながら、本発明においては、急激な運転状態の変化によって $H_2S$ の発生を抑制することが必要となる場合においても、上流触媒と下流触媒の間において酸化性ガスを添加することで効率よく且つ迅速に下流側の空燃比をストイキあるいはリーン状態とすることができ、下流触媒から $H_2S$ が発生することを確実に抑制することが可能である。

[0020] さらに、触媒はその床温が $400^{\circ}C$ 未満では酸化性ガスの導入や空燃比の状態によらず、硫黄成分を吸着しやすい傾向にあり、他方、 $750^{\circ}C$ を超えると硫黄成分の脱離がほぼ完了する傾向にあるため、その床温が $400\sim 750^{\circ}C$ の温度範囲を外れた温度範囲にある場合には酸化性ガスを導入してもその効果は特に向上しない傾向にある。そのため、下流触媒の床温が $400\sim 750^{\circ}C$ であり且つ前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態にあると判断された場合に、酸化性ガスを導入することで、より効率的に $H_2S$ の発生を抑制できる傾向にある。

[0021] 更に、内燃機関が自動車のエンジンである場合において、例えば自動車の速度が高速運転後に急激に毎時 $10Km$ 以下となった場合やエンジンの回転数が高回転数にある状態から急激に $1000rpm$ 以下となった場合には、排ガスが高温リッチ状態で低流量となるため、特に高濃度の $H_2S$ が発生し易くなる傾向にある。そのため、本発明においては、前記下流触媒の床温が $400\sim 750^{\circ}C$ であり、前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であり且つ自動車の速度が毎時 $10Km$ 以下又は前記エンジンの回転数が $1000rpm$ 以下の場合に、上流触媒と下流触媒の間において酸化性ガスを供給することで効率よく下流側の空燃比をストイキ又はリーン状態にして $H_2S$ の発生を十分に抑制することができる。

[0022] 本発明によれば、内燃機関の運転状態の変化に対応して下流触媒に流入する排ガスの空燃比を迅速にストイキ又はリーン状態とすることができ、 $H_2S$ の発生を確実に抑制でき、更に上流触媒の硫黄被毒と高温リーン状態での熱劣化を十分に防止して始動時における上流触媒の機能低下を防止することが可能な排ガス浄化装置並びにそれを用いた排ガス浄化方法を提供することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、内燃機関に接続された本発明の排ガス浄化装置の好適な一実施形態の模式図である。

[図2]図2は、製造例1～2及び比較製造例1で製造した触媒から脱離する硫黄成分の脱離量と時間との関係を示すグラフである。なお、硫黄成分が $\text{SO}_2$ の場合のグラフを(a)に示し、硫黄成分が $\text{H}_2\text{S}$ の場合のグラフを(b)に示す。

[図3]図3は、Pt/CZ+Fe触媒(製造例2)から脱離する硫黄成分の量と温度との関係を示すグラフである。

[図4]図4は、Pt/CZ触媒(比較製造例1)から脱離する硫黄成分の量と温度との関係を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例1で測定された排ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{SO}_2$ の濃度と、下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例2で測定された排ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{SO}_2$ の濃度と、下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、比較例1で測定された排ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{SO}_2$ の濃度と、下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフである。

[図8]図8は、比較例2で測定された排ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{SO}_2$ の濃度と、下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、比較例3で測定された排ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{SO}_2$ の濃度と、下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフである。

[図10]図10は、比較例4で測定された排ガス中に含まれる $\text{H}_2\text{S}$ と $\text{SO}_2$ の濃度と、下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明及び図面中、同一又は相当する要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

[0025] 図1に、内燃機関に接続された本発明の排ガス浄化装置の好適な一実施形態の模式図を示す。このような排ガス浄化装置は、基本的には、内燃機関1に接続された

排ガス管2と、排ガス管2内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒3と、排ガス管2内の排ガス通路の下流側に配置された下流触媒4と、上流触媒3と下流触媒4との間に接続された酸化性ガス供給手段5とを備えるものである。そして、本実施形態の排ガス浄化装置においては、酸化性ガス供給手段5に電氣的に接続されている制御手段6と、下流触媒の床温を測定することが可能な温度センサー(図示せず)とを更に備えている。なお、図1中の矢印Aは、排ガスが流れる方向を示す。

[0026] このような内燃機関1としては特に制限されず、公知の内燃機関を適宜用いることができ、例えば、自動車のエンジン(ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等)であってもよい。なお、このような内燃機関1を用いる場合において、車速やエンジンの回転数等を検出するための手段は特に制限されず、通常の検出手段を用いることができる。

[0027] また、本発明にかかる上流触媒3は内燃機関1に近い位置に配置されていることから内燃機関の始動時等に短時間で活性化温度まで昇温され、内燃機関の始動直後の排気浄化を行うことができるものである。そのため、上流触媒3は小型の触媒であってもよい。このような上流触媒3としては特に制限されず、三元触媒又は $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であってもよく、三元触媒を用いることが好ましい。

[0028] 本発明にかかる下流触媒4は、いわゆるアンダーフロア触媒として機能させることが可能なものである。このような下流触媒4は、流入する排ガスの空燃比がリーン状態のときに排ガス中の $\text{NO}_x$ を吸蔵し、流入する排ガスの空燃比がストイキまたはリッチ状態となったときに、吸蔵している $\text{NO}_x$ を排気中の還元成分(HC、CO)と反応させて還元浄化するものや、一般の三元触媒、HCや $\text{NO}_x$ 吸着材及びその組み合わせである。

[0029] また、本発明にかかる下流触媒4はニッケル及び/又は鉄が担持された触媒である。このように、下流触媒4はニッケル及び/又は鉄が担持されているため、空燃比がストイキ又はリーン状態にある場合に、硫黄成分を $\text{SO}_x$ として脱離させることができる(図2参照)。そのため、本発明においては、下流触媒に流入する排ガスの空燃比がストイキ又はリーン状態にある場合に、硫黄成分を十分に脱離させつつ $\text{H}_2\text{S}$ の発生を抑制することが可能となる。

[0030] このような下流触媒4としてはニッケル及び/又は鉄が担持されたものであればよく

、特に制限されず、例えば、三元触媒又は $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒にニッケル及び／又は鉄を担持せしめたものであってもよい。そして、このような下流触媒4としては、三元触媒にニッケル及び／又は鉄を担持せしめた触媒が好ましい。

[0031] また、下流触媒4に担持させるニッケル及び／又は鉄の担持量は特に制限されないが、触媒1リットル当たり0.02～0.5モル程度の範囲であることが好ましく、0.03～0.2モル程度の範囲であることがより好ましい。このようなニッケル及び／又は鉄の量が前記下限未満では、空燃比がストイキ又はリーン状態にある場合に、硫黄成分を十分に脱離させることが困難となる傾向にあり、他方、前記上限を超えると担体や貴金属と反応したり、担体や貴金属の表面を被毒して触媒の耐熱性を低下させたりして触媒の活性低下を引き起こす傾向にある。なお、触媒にニッケル及び／又は鉄を担持させる方法は特に制限されず、公知の方法を適宜採用することができ、例えば、硝酸塩水溶液により吸水担持する方法を採用できる。

[0032] さらに、本発明においては、触媒として上流触媒3及び下流触媒4を備えていればよいが、下流触媒4の後ろ(下流側)に更に触媒を配置させてもよい。下流触媒4の後ろに更に触媒を配置することで、より効率よく排ガスを浄化できる傾向にある。また、このような下流触媒4の後ろに設置する触媒としては、特に制限されないが三元触媒やHC、 $\text{NO}_x$ 吸着材が好ましい。

[0033] また、本発明にかかる上流触媒3及び下流触媒4等に用いることが可能な前記三元触媒としては特に制限されないが、例えば、アルミナ系の担体と、貴金属と、卑金属酸化物とからなる触媒を挙げることができる。また、前記 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒としては、例えば、チタニア、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリアージルコニア、ジルコニアーチタニア等の公知の担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類等の公知の $\text{NO}_x$ 吸蔵材と、白金、ロジウム等の貴金属とを担持させた $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒が挙げられる。

[0034] さらに、本発明にかかる上流触媒3及び下流触媒4の形態としては特に制限されず、それぞれ、ハニカム形状のモノリス触媒、ペレット形状のペレット触媒等の形態とすることができる。ここで用いられる基材も特に制限されず、パーティキュレートフィルタ基材(DPF基材)、モノリス状基材、ペレット状基材、プレート状基材等が好適に採用することができる。また、このような基材としては、その材質も特に制限されず、例えば、

コーディエライト、炭化ケイ素、ムライト等のセラミックスからなる基材や、クロム及びアルミニウムを含むステンレススチール等の金属からなる基材を好適に用いることができる。

[0035] また、本発明にかかる酸化性ガス供給手段5としては特に制限されず、上流触媒3と下流触媒4との間に酸化性ガスを供給できるものであればよい。本実施形態においては、酸化性ガス供給手段5として、酸化性ガス供給用ポンプ5Aと、酸化性ガス供給用管5Bと、吸気弁5Cとからなるものを用いている。このような酸化性ガス供給手段5の設計は特に制限されず、内燃機関の種類、用いる触媒の種類、目的とする酸化性ガスの供給量等に応じて適宜変更することができる。また、このような酸化性ガス供給手段5においては、後述するような制御手段等により、吸気弁5Cを開閉させて下流側の空燃比を調節することができる。なお、ここにいう酸化性ガスとは、酸素の含有量が1容量%以上のガスであればよく、例えば、空気であってもよい。また、吸気弁5Cの取り付け位置は特に制限されず、図1中に示す5C'の位置であってもよい。

[0036] また、酸化性ガス供給手段5は、上流触媒3と下流触媒4との間に接続されている。そのため、内燃機関の運転状況等に対応して、酸化性ガスを一時的に供給して下流触媒4に流入する排ガスの空燃比を迅速にストイキ又はリーン状態とすることができる。例えば、内燃機関が自動車のエンジンであって低速市街地走行後に登坂又は高速走行した場合のように急激に運転状態が変化した場合においても、迅速且つ効率的に下流側の空燃比をストイキ又はリーン状態とすることができる。そのため、 $H_2S$ の発生を抑制する必要がある場合に、下流側の空燃比を迅速にストイキ又はリーン状態として確実に $H_2S$ の発生を抑制できる。

[0037] また、酸化性ガス供給用ポンプ5Aとしては、内燃機関の排気量等により適宜選択されるものではあるが、酸化性ガスの供給量を1~500L/min(より好ましくは10~100L/min)程度とすることが可能な小型のポンプを好適に用いることができる。また、ターボチャージやスパーチャージが備えられたエンジンの場合には、それを流用してもよい。本発明においては、酸化性ガス供給手段5が上流触媒3と下流触媒4との間に接続されており、下流側に流入する排ガスに酸化性ガスを添加できるため、小型のポンプや配管であっても迅速に下流側の空燃比をリーン又はストイキ状態とする

ことができ、上流触媒の酸素貯蔵能に影響されず、低コストで酸化性ガスを供給する効果を達成できる。例えば、内燃機関が自動車用の2.4Lのガソリンエンジンの場合においては、エンジンの回転数が1000rpmのときの排ガスの流量は1200L/min程度であるが、還元ガス成分が1体積%過剰な雰囲気であれば、下流触媒をストイキにするために必要な酸化性ガスの供給量は前記排ガス流量の1/40で良く、約30L/minの能力を持った小型のポンプで十分にH<sub>2</sub>S低減効果を発揮させることができることとなる。なお、この場合においては、エンジン回転数が低速のため必要供給圧力も低く抑えることができる。更に、吸気弁5Cの材料や形状等は特に制限されず、例えば、バイメタル製の吸気弁等を適宜用いることができる。

- [0038] また、図示を省略した温度センサーとしては、下流触媒の床温を検知することが可能なものであれば特に制限されず、公知の温度センサーを適宜用いることができる。このような温度センサーとしては、例えば、下流触媒の入り口、中央又は出口に直接装着して直接的に検知するセンサーや、内燃機関1のエンジン回転数、アクセル開度、スロットル開度、トルク、吸気流量、燃料噴射量等から間接的にその温度を検知するセンサー等を適宜用いることができる。なお、このような温度センサーは後述する制御手段6と電氣的に接続して検知された温度のデータを制御手段6に入力する。
- [0039] また、制御手段6としては特に制限されず、例えば、エンジンコントロールユニット(ECU)が挙げられる。このようなECUは、マイクロプロセッサ及びその動作に必要なROM、RAM等の周辺装置を組み合わせたコンピュータとして構成されたものである。
- [0040] このような制御手段6は、酸化性ガス供給手段5と電氣的に接続されており、これにより酸化性ガスの供給量を制御することができる。このような制御手段6としては、前記下流触媒の床温が400~750°C(より好ましくは450~700°C)であり且つ前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であると判断された場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御できる制御手段が好ましい。
- [0041] このような下流触媒4の床温の条件が400°C未満では、酸化性ガスの導入や空燃比の状態によらず、下流触媒4が硫黄成分を吸着しやすい状態にあるため、酸化性ガスを供給しても十分な効果が得られない。他方、前記床温の条件が750°Cを超え

ると、下流触媒4から硫黄成分の脱離がほぼ完了するため、酸化性ガスを供給する効果が得られない。

[0042] また、このような制御手段6においては、上述のように、前記下流触媒4の床温の条件に加えて下流触媒4に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であるか否かを判断する。ここにいう「リッチ状態」とは、空気に対する燃料の比が過剰であることをいう。また、このような排ガスの空燃比を判断する方法としては、例えば、排ガス中の酸素濃度を測定できる空燃比センサー等を用いて測定し、このデータに基づいて判断する方法を採用してもよく、また、エンジン回転数、アクセル開度、スロットル開度、トルク、吸気流量、燃料噴射量等のデータと排ガスの空燃比との関係のマップを予め作成しておき、そのマップに基づいて、エンジン回転数等が特定の値となった場合に空燃比がリッチ状態となったものと判定する方法を採用してもよい。

[0043] また、このような制御手段6を用いた制御の際には、例えば、内燃機関1が自動車のエンジンである場合においては、前記制御手段が、前記下流触媒の床温が400～750℃であり、前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であり且つ自動車の速度が毎時10Km以下(より好ましくは毎時5Km)又は前記エンジンの回転数が1000rpm以下の場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御することが好ましい。このようにして高温で且つ排気流量が少ない低速(毎時10Km以下)又は低回転数(1000rpm)である場合に酸化性ガスを導入することによって、排気性能に悪影響を与えずに $\text{H}_2\text{S}$ 臭の抑制が可能となり、しかも上流触媒3のみで十分な排ガス浄化性能(例えば $\text{NO}_x$ 浄化性能)を発揮させることも可能となる。

### 実施例

[0044] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0045] (製造例1:Pt/CZ+Ni触媒)

セリア-ジルコニア固溶体を含む担体(CZ担体)を用い、CZ担体に白金とニッケルを担持した触媒(Pt/CZ+Ni触媒)を製造した。すなわち、まず、CZ担体としては、安定化剤として $\text{La}_2\text{O}_3$ と $\text{Pr}_2\text{O}_3$ とをそれぞれ3及び7質量%含むセリアとジルコニアと

を主成分とする固溶体(セリアの含有量:60質量%、ジルコニアの含有量:40質量%)であって、比表面積が約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の担体を用いた。そして、このCZ担体とアルミナゾルとを混合して触媒スラリーを調製し、コージェライトからなるハニカム基材に前記触媒スラリーをコーティングして担持させた後、 $500^\circ\text{C}$ の温度条件で焼成し、担体コート基材を得た。その後、担体コート基材に白金を吸着担持させて $500^\circ\text{C}$ の温度条件で焼成し、これにニッケルの硝酸塩水溶液を吸水担持せしめて、Pt/CZ+Ni触媒を得た。なお、得られた触媒中の白金、CZ担体、アルミナゾル及びニッケルの担持量は、それぞれ、白金が触媒1L当たり0.03gであり、CZ担体が触媒1L当たり150gであり、アルミナゾルが触媒1L当たり20gであり、ニッケルが触媒1L当たり0.05molであった。

[0046] (製造例2:Pt/CZ+Fe触媒)

ニッケルの硝酸塩水溶液の代わりに鉄(Fe)の硝酸塩水溶液を用いてFeを担持せしめた以外は製造例1と同様にしてCZ担体に白金と鉄を担持した触媒(Pt/CZ+Fe触媒)を得た。なお、得られた触媒中の白金、CZ担体、アルミナゾル及び鉄の担持量は、それぞれ、白金が触媒1L当たり0.03gであり、CZ担体が触媒1L当たり150gであり、アルミナゾルが触媒1L当たり20gであり、鉄が触媒1L当たり0.05molであった。

[0047] (比較製造例1:Pt/CZ触媒)

ニッケルの硝酸塩水溶液を吸水担持しなかった以外は製造例1と同様にしてCZ担体に白金を担持した下流触媒の比較のための触媒(Pt/CZ触媒)を得た。なお、得られた触媒中の白金、CZ担体及びアルミナゾルの担持量は、それぞれ、白金が触媒1L当たり0.03gであり、CZ担体が触媒1L当たり150gであり、アルミナゾルが触媒1L当たり20gであった。

[0048] (試験例1)

製造例1~2及び比較製造例1で製造した触媒の硫黄成分の脱離特性を確認した。すなわち、まず、各触媒を、それぞれ市販の2.4Lガソリン自動車の下流触媒の位置に取り付け、下流触媒が最高 $800^\circ\text{C}$ になる条件でリーン/リッチ変動前処理を行い、アメリカのモード試験条件(LA#4)で約20分1回走行し、硫黄被毒させた。そし

て、硫黄被毒後の各触媒を取り出し、直径30mm、長さ50mmの大きさに切り出した後、触媒床温が650°Cの一定の温度条件で、 $C_3H_6$  (0.1容量%)、 $SO_2$  (0.03容量%)、 $H_2O$  (3容量%) 及び  $N_2$  (balance) からなるリッチガス(2分間)と、 $O_2$  (1容量%)、 $SO_2$  (0.03容量%)、 $H_2O$  (3容量%) 及び  $N_2$  (balance) からなるリーンガス(1分間)とを3分周期で20L/分の流量となるようにして交互に導入するリーン/リッチ変動雰囲気下に置き、各触媒から脱離する硫黄成分を測定した。このような測定の結果、得られた硫黄成分の脱離量と時間との関係を示すグラフを図2に示す。

[0049] 図2に示す結果からも明らかなように、Pt/CZ触媒にNi又はFeを添加した触媒(製造例1~2)においては、CZ担体のOSCにより空燃比がストイキに保持される状態で $SO_2$ として硫黄成分を脱離でき、更にその硫黄成分の脱離が促進されることが確認された。一方、Ni又はFeが添加されていないPt/CZ触媒(比較製造例1)では空燃比がストイキ状態の場合には硫黄が脱離せず、リッチ状態の場合に硫黄成分を $H_2S$ として脱離することが確認された。

[0050] (試験例2)

製造例2及び比較製造例1で得られた触媒を用い、各触媒を硫黄被毒させた後、リッチ雰囲気中で硫黄成分を昇温脱離させた。すなわち、先ず、表1に示すタイムテーブルで、入りガス温度を780°Cまで昇温させた後、流量を40L/minとしてリッチモデル排ガス雰囲気にて前処理(表1に示す行程No. 0~24の処理)を施した後、入りガス温度が430°Cの条件において4サイクルのリーン、ストイキ、リッチモデル排ガス雰囲気にする硫黄被毒試験(表1に示す行程NO. 25~50)を行った。その後、 $H_2$  (0.1容量%)、 $CO$  (0.3容量%)、 $H_2O$  (9.95容量%)、 $CO_2$  (10容量%) 及び  $N_2$  (balance) からなるリッチガスの流量が25L/minとなる雰囲気下において、30°C/minの昇温速度で430~780°Cまで昇温させて硫黄成分の脱離量を測定した。このような測定の結果、得られたPt/CZ+Fe触媒(製造例2)から脱離する硫黄成分の量と温度との関係を示すグラフを図3に示し、Pt/CZ触媒(比較製造例1)から脱離する硫黄成分の量と温度との関係を示すグラフを図4に示す。

[0051] [表1]

行程No	経過時間 (sec)	時間 (sec)	入りガス温度 (°C)	総流量 (L/min)	CO <sub>2</sub> (vol%)	CO (vol%)	SO <sub>2</sub> (vol%)	H <sub>2</sub> (vol%)	O <sub>2</sub> (vol%)	H <sub>2</sub> O (vol%)
0	0	0	50	40	10	0	0	0	0	5
1	30	30	780	40	10	0	0	0	0	5
2	620	590	780	40	10	0	0	2	0	5
3	1220	600	780	40	10	0	0	2	0	5
4	1221	1	780	40	10	0	0	2	0	5
5	1235	14	780	40	10	0	0	2	0	5
6	1236	1	780	40	10	0	0	0	1	5
7	1250	14	780	40	10	0	0	0	1	5
8	1251	1	780	40	10	0	0	2	0	5
9	1265	14	780	40	10	0	0	2	0	5
10	1266	1	780	40	10	0	0	0	1	5
11	1280	14	780	40	10	0	0	0	1	5
12	1281	1	780	40	10	0	0	2	0	5
13	1295	14	780	40	10	0	0	2	0	5
14	1296	1	780	40	10	0	0	0	1	5
15	1310	14	780	40	10	0	0	0	1	5
16	1311	1	780	40	10	0	0	2	0	5
17	1325	14	780	40	10	0	0	2	0	5
18	1326	1	780	40	10	0	0	0	1	5
19	1340	14	780	40	10	0	0	0	1	5
20	1341	1	780	40	10	0	0	2	0	5
21	1355	14	780	40	10	0	0	2	0	5
22	1356	1	780	40	10	0	0	0	1	5
23	1370	14	780	40	10	0	0	0	1	5
24	1380	10	780	40	10	0	0	0	0	5
25	1410	30	430	40	10	0	0	0	0	5
26	1700	290	430	40	10	0	0	0	0	5
27	1710	10	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
28	1740	30	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
29	1750	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
30	1985	235	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
31	1995	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
32	2025	30	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
33	2035	10	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
34	2065	30	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
35	2075	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
36	2310	235	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
37	2320	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
38	2350	30	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
39	2360	10	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
40	2390	30	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
41	2400	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
42	2635	235	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
43	2645	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
44	2675	30	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
45	2685	10	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
46	2715	30	430	40	10	0	0.001	0	0.05	5
47	2725	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
48	2960	235	430	40	10	0	0.001	0.1	0.05	5
49	2970	10	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
50	3000	30	430	40	10	0	0.001	0.1	0	5
51	3010	10	430	25	10	0.3	0	0.1	0	9.95
52	3710	700	780	25	10	0.3	0	0.1	0	9.95
53	3740	30	780	25	10	0.3	0	0.1	0	9.95
54	3750	10	130	25	10	0.3	0	0.1	0	9.95
55	4050	300	130	25	10	0.3	0	0.1	0	9.95
56	4060	10	130	25	0	0	0	0	0	0
57	4080	20	130	25	0	0	0	0	0	0

[0052] 図3~4に示す結果からも明らかなように、鉄を担持したPt/CZ+Fe触媒(製造例2)においては、SO<sub>2</sub>で脱離する割合が高く、より低温で硫黄が脱離することが確認された。

[0053] このような試験例1~2の結果から、400°C~750°Cの温度範囲において、空燃比をストイキあるいはリーン状態とすることで、ニッケル又は鉄を担持したPt/CZ+Fe

又はNi触媒(製造例1~2)は、SO<sub>2</sub>として硫黄成分を十分に脱離することができ、H<sub>2</sub>Sの発生を抑制できることが確認された。また、表1に示す行程No. 50後に一旦室温まで冷却した後、30°C/minの昇温速度で1000°Cまで昇温する試験を行った場合においても400°C~750°Cの温度範囲から外れた温度領域においては硫黄成分の脱離がないため、ニッケル又は鉄を担持したPt/CZ+Fe又はNi触媒(製造例1~2)は、その床温が400°C~750°Cの温度範囲の場合に空燃比をストイキあるいはリーン状態に制御することで、より効率的にH<sub>2</sub>Sの発生を抑制できることが確認された。

[0054] (実施例1)

排ガス浄化装置を2.4Lのガソリンエンジンを搭載した自動車の排気系に取り付けてモデル試験を行い、排ガス中に含まれるH<sub>2</sub>SとSO<sub>2</sub>の濃度を測定した。すなわち、先ず、排ガス浄化装置としては、上流触媒3として市販の三元触媒(Pt-Rh/(アルミナ+CZ)触媒)を備え、下流触媒4として製造例2で得られたPt/CZ+Fe触媒を備え、酸化性ガス供給用ポンプ5Aとして30L/minのガス供給能力のある小型ポンプを備え、吸気弁5Cとしてバイメタル製の吸気弁を備え、制御手段6としてECUを備えた図1に示す構成の排ガス浄化装置を用いた。そして、前記排ガス浄化装置を2.4Lのガソリンエンジンの排気系に取付けた自動車を、シャダイ上でアメリカのモード試験条件(LA#4)で走行させた後、毎時90Kmまで急加速し、その後停止するモデル試験を行い、排ガス中に含まれるH<sub>2</sub>SとSO<sub>2</sub>の濃度を測定した。なお、このような測定に際しては、下流触媒の床温が400~750°Cであり且つ下流触媒4に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であると判断された場合に、酸化性ガス供給手段5により空気を導入して前記空燃比がストイキ状態となるように制御した。測定の結果得られた排ガス中に含まれるH<sub>2</sub>SとSO<sub>2</sub>の濃度と下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフを図5に示す。なお、図5~10に示すグラフの濃度のスケールは任意スケールであるが全て同じである。

[0055] (実施例2)

下流触媒4を製造例1で得られたPt/CZ+Ni触媒に変更した以外は実施例1と同様にしてモデル試験を行い、排ガス中に含まれるH<sub>2</sub>SとSO<sub>2</sub>の濃度を測定した。測定の結果得られた排ガス中に含まれるH<sub>2</sub>SとSO<sub>2</sub>の濃度と下流触媒4への入りガスの空

燃比の状態との関係を示すグラフを図6に示す。

[0056] (比較例1)

下流触媒4を比較製造例1で得られたPt/CZ触媒に変更した以外は実施例1と同様にしてモデル試験を行い、排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度を測定した。測定の結果得られた排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度と下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフを図7に示す。

[0057] (比較例2)

酸化性ガス供給手段5により空気を導入せず、下流側の排ガスの空燃比の状態を制御しなかった以外は、比較例1と同様にしてモデル試験を行い、排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度を測定した。測定の結果得られた排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度と下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフを図8に示す。

[0058] (比較例3)

酸化性ガス供給手段5により空気を導入せず、下流側の排ガスの空燃比の状態を制御しなかった以外は実施例1と同様にしてモデル試験を行い、排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度を測定した。測定の結果得られた排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度と下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフを図9に示す。

[0059] (比較例4)

酸化性ガス供給手段5により空気を導入せず、下流側の排ガスの空燃比の状態を制御しなかった以外は実施例2と同様にしてモデル試験を行い、排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度を測定した。測定の結果得られた排ガス中に含まれる $H_2S$ と $SO_2$ の濃度と下流触媒4への入りガスの空燃比の状態との関係を示すグラフを図10に示す。

[0060] 図5～6に示す結果からも明らかなように、実施例1及び2で採用した排ガス浄化方法においては、入りガスの空燃比をストイキ状態に制御することで $SO_2$ の脱離が顕著となることが確認された。このことから、本発明の排ガス浄化方法を採用することで、急激な運転状態の変化に対応して $H_2S$ の発生を抑制できることが確認された。また、

実施例1及び2で採用した排ガス浄化方法においては、硫黄成分が $\text{SO}_2$ として十分に脱離されていることから、これによって触媒活性を再生することも可能となることが分かる。

[0061] これに対して、図7～10に示す結果からも明らかなように、比較例1～3で採用した排ガス浄化方法においては、 $\text{H}_2\text{S}$ が多量に脱離してしまうことが確認され、実際に排ガスから $\text{H}_2\text{S}$ 臭が確認された。また、比較例1～2で用いられた排ガス浄化装置においては、ストイキ状態にある場合に硫黄成分を脱離させることができないことが確認された。更に、比較例4で採用した排ガス浄化方法においては、 $\text{H}_2\text{S}$ の発生は少ないが、全体として硫黄成分の脱離量が少なく、硫黄成分が触媒に残ったままとなってしまうことが確認された。実際に、比較例4では硫黄成分が触媒に残存したままとなつて触媒活性が十分に発揮されない不具合が生じた。このような結果から、比較例4で用いられた排ガス浄化装置においては、ガス雰囲気酸化状態にある場合にはCZ担体が硫黄被毒され、リッチ状態ではニッケルが $\text{Ni}_3\text{S}_2$ を形成してしまい、硫黄を触媒に溜めたままになってしまうことが分かった。

[0062] (比較例5)

酸化性ガス供給手段5Cを上流触媒3の入りガス側に配置した構成の排ガス浄化装置を用いた以外は実施例1と同様にして試験を行った。このような試験の結果、上流触媒の入りガス(エンジン出ガス)をリッチ状態とした実施例1に比べて、急加速停止後の上流触媒の床温が $50^\circ\text{C}$ 以上上昇し、上流触媒の床温が試験中の最高温度に達した。そのため、上流触媒の熱劣化が加速され、上流触媒の効果である、エンジン始動時のW/U性能の低下に結びつくことが確認された。

[0063] (参考例1)

実施例1と同様に毎時90Kmまで急加速後停止するモデル試験走行時において、硫黄成分の脱離促進のため、急加速時を含めて上流触媒の入りガス(エンジン出ガス)をストイキに近い条件で走行できるように空燃比制御条件を調整し、走行を行った。このような走行の結果、加速動力性能が低下する不具合が生じる可能性があることが確認された。

[0064] (参考例2)

下流触媒の床温が780°Cとなるように実施例1と比べて急加速時の速度を更に上げた後、急停止するモデル走行試験を行った。なお、このようなモデル試験においては、30L/minの空気を上流触媒と下流触媒との間に流通させた。このような試験の結果、下流触媒が急激に酸化されるため、ガス供給手段5により空気を導入しなかった場合に比べ、下流触媒の床温の上昇が60°C以上となった。そして、このような床温の上昇は下流触媒の熱劣化が進行する要因となることがあり、触媒床温が750°Cを超える領域では、急激な酸化による触媒床温の温度上昇を伴う熱劣化に結びつく可能性があることが確認された。

#### 産業上の利用可能性

- [0065] 以上説明したように、本発明によれば、内燃機関の運転状態の変化に対応して下流触媒に流入する排ガスの空燃比を迅速にストイキ又はリーン状態とすることができ、 $H_2S$ の発生を確実に抑制でき、更に上流触媒の硫黄被毒を十分に防止して再始動時における上流触媒の機能低下を防止することが可能な排ガス浄化装置並びにそれを用いた排ガス浄化方法を提供することが可能となる。
- [0066] したがって、本発明の排ガス浄化装置並びにそれを用いた排ガス浄化方法は、自動車のガソリンエンジン等の内燃機関から排出される排ガスを浄化させる排ガス浄化システムとして特に有用である。

## 請求の範囲

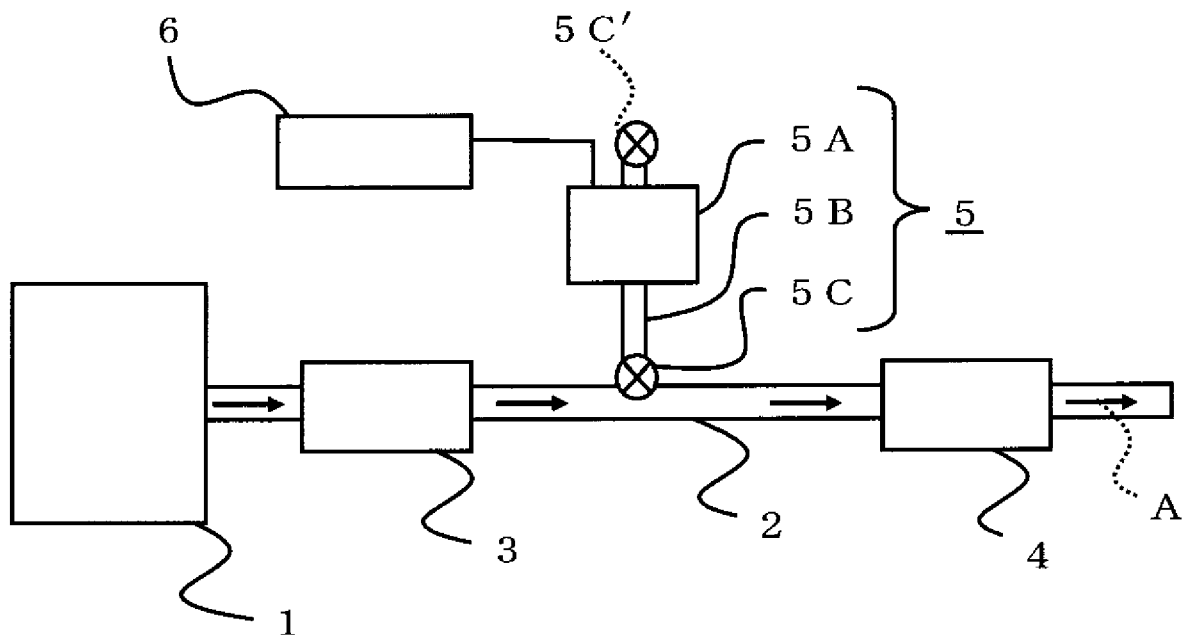
- [1] 内燃機関に接続された排ガス管と、  
前記排ガス管内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒と、  
前記排ガス管内の排ガス通路の下流側に配置され且つニッケル及び／又は鉄が担持された下流触媒と、  
前記排ガス管の前記上流触媒と前記下流触媒との間に接続されており、前記排ガス管内に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、  
を備える排ガス浄化装置。
- [2] 前記下流触媒の床温が400～750℃であり且つ前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であると判断された場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御する制御手段を更に備える請求項1に記載の排ガス浄化装置。
- [3] 前記内燃機関が自動車のエンジンであり、  
前記制御手段が、前記下流触媒の床温が400～750℃であり、前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であり且つ自動車の速度が毎時10Km以下又は前記エンジンの回転数が1000rpm以下の場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御するものである請求項2に記載の排ガス浄化装置。
- [4] 内燃機関に接続された排ガス管と、  
前記排ガス管内の排ガス通路の上流側に配置された上流触媒と、  
前記排ガス管内の排ガス通路の下流側に配置され且つニッケル及び／又は鉄が担持された下流触媒と、  
前記排ガス管の前記上流触媒と前記下流触媒との間に接続されており、前記排ガス管内に酸化性ガスを供給する酸化性ガス供給手段と、  
を備える排ガス浄化装置を用い、前記内燃機関から排出される排ガスを浄化する排ガス浄化方法。
- [5] 前記下流触媒の床温が400～750℃であり且つ前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であると判断された場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化

性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御する請求項4に記載の排ガス浄化方法。

[6] 前記内燃機関が自動車のエンジンであり、

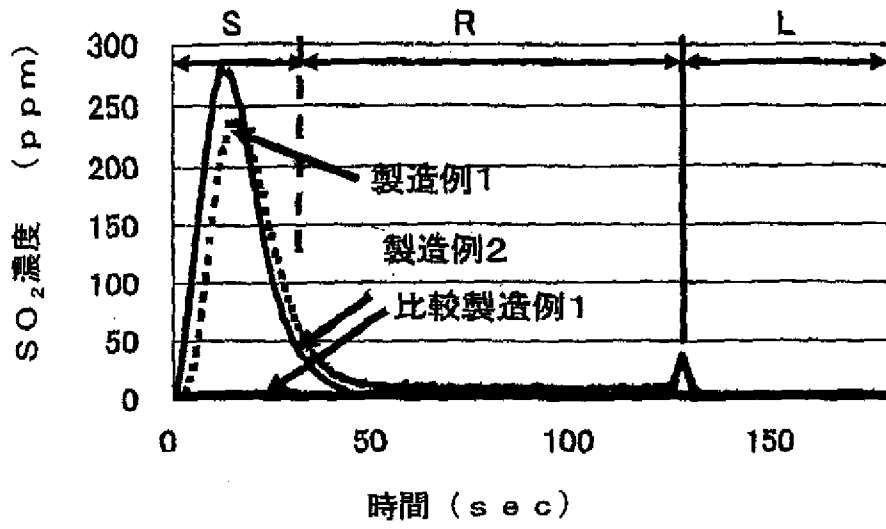
前記下流触媒の床温が400～750℃であり、前記下流触媒に流入する排ガスの空燃比がリッチ状態であり且つ自動車の速度が毎時10Km以下又は前記エンジンの回転数が1000rpm以下の場合に、前記酸化性ガス供給手段から酸化性ガスを一時的に供給して前記空燃比がリーン又はストイキ状態となるように制御する請求項4に記載の排ガス浄化方法。

[図1]

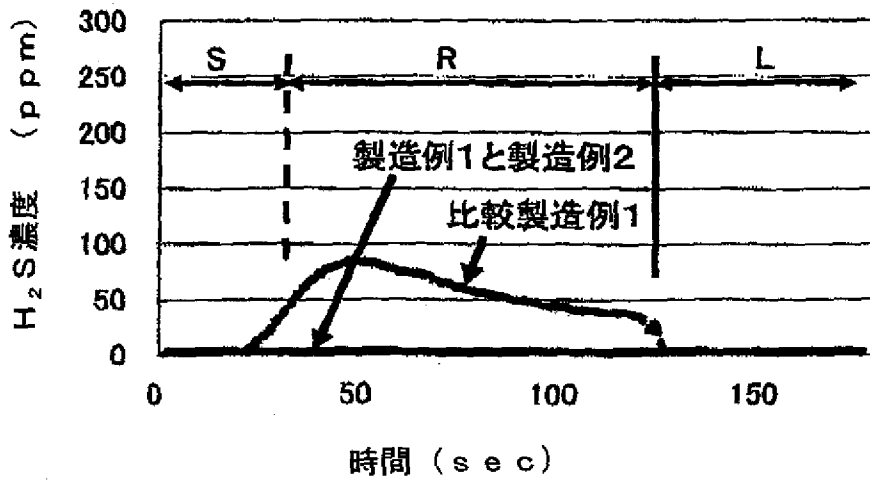


[図2]

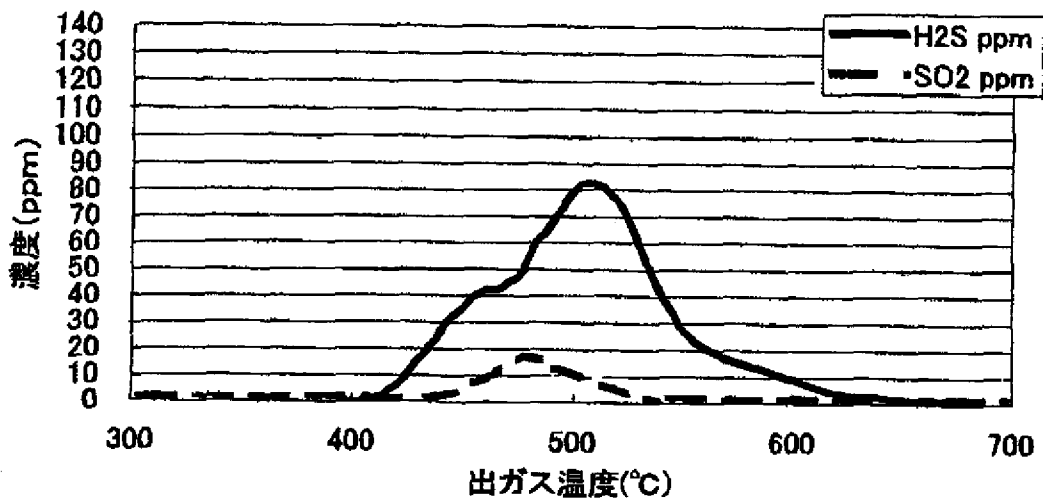
(a)



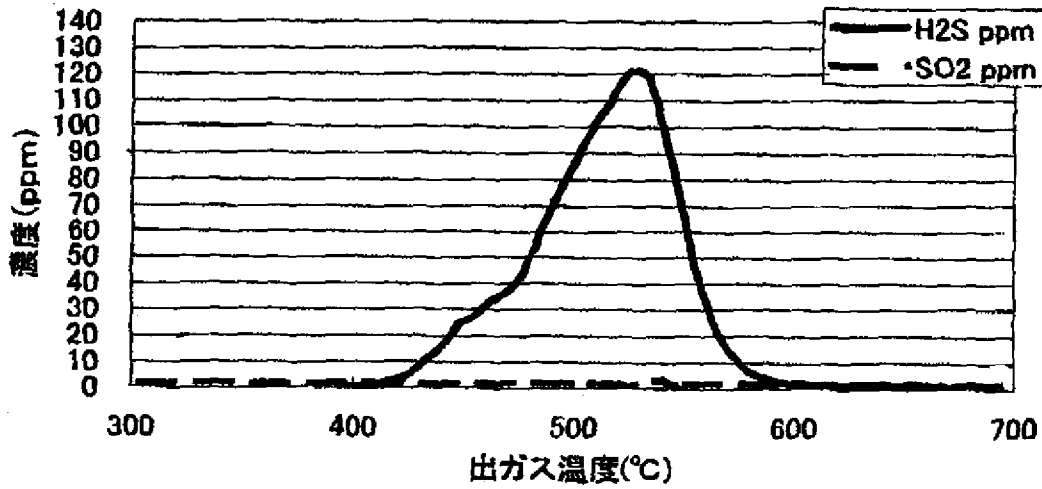
(b)



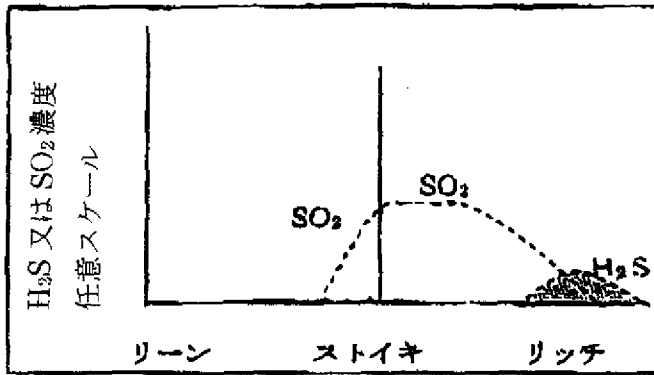
[図3]



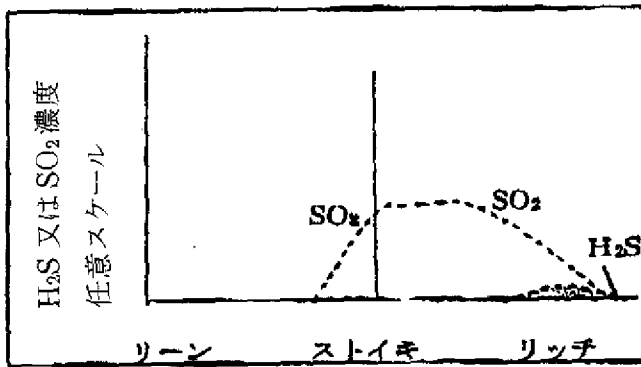
[図4]



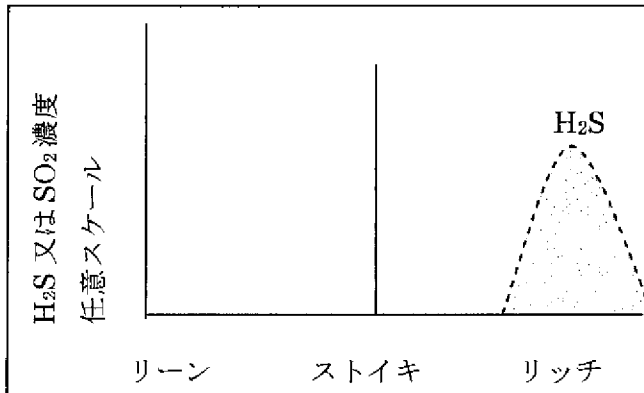
[図5]



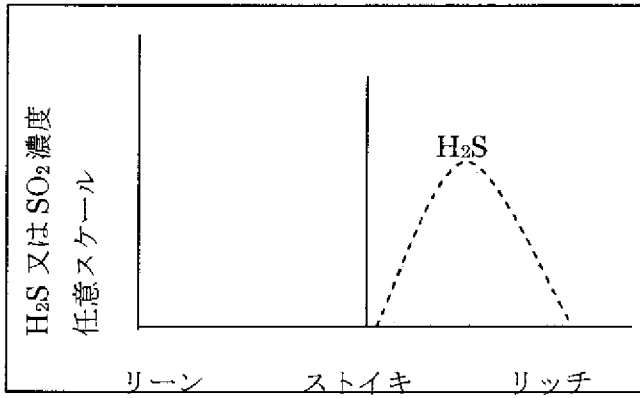
[図6]



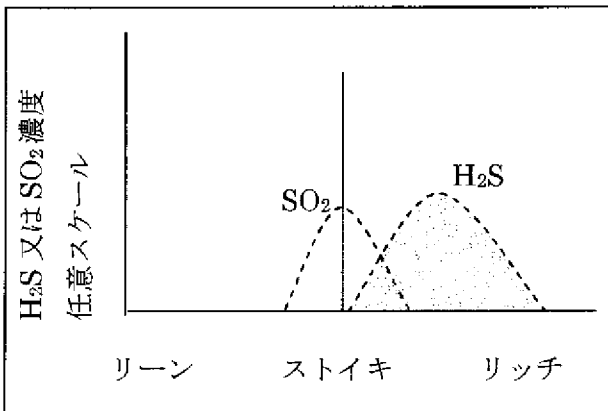
[図7]



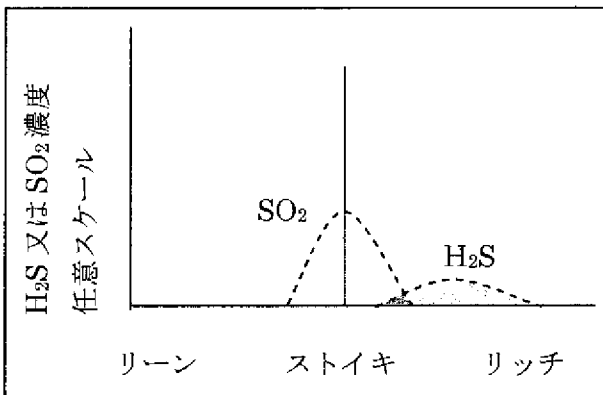
[図8]



[図9]



[図10]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/061751

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  <i>F01N3/20(2006.01) i, B01D53/94(2006.01) i, B01J23/89(2006.01) i, F01N3/22(2006.01) i, F01N3/24(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>F01N3/20, B01D53/94, B01J23/89, F01N3/22, F01N3/24</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007</i>  <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2002-309929 A (Suzuki Motor Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims 1, 11; Par. Nos. [0030] to [0033] (Family: none)</td> <td>1, 4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 11-350945 A (Degussa-Huls AG), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims 1, 9; Par. Nos. [0041] to [0043], [0095], [0098]; Fig. 20 &amp; US 6145303 A &amp; EP 0945608 A2</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2001-070754 A (Mitsubishi Motors Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claim 1; Par. No. [0002] (Family: none)</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2002-309929 A (Suzuki Motor Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims 1, 11; Par. Nos. [0030] to [0033] (Family: none)	1, 4	Y	JP 11-350945 A (Degussa-Huls AG), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims 1, 9; Par. Nos. [0041] to [0043], [0095], [0098]; Fig. 20 & US 6145303 A & EP 0945608 A2	1-6	Y	JP 2001-070754 A (Mitsubishi Motors Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claim 1; Par. No. [0002] (Family: none)	1-6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2002-309929 A (Suzuki Motor Corp.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims 1, 11; Par. Nos. [0030] to [0033] (Family: none)	1, 4												
Y	JP 11-350945 A (Degussa-Huls AG), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims 1, 9; Par. Nos. [0041] to [0043], [0095], [0098]; Fig. 20 & US 6145303 A & EP 0945608 A2	1-6												
Y	JP 2001-070754 A (Mitsubishi Motors Corp.), 21 March, 2001 (21.03.01), Claim 1; Par. No. [0002] (Family: none)	1-6												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search 26 July, 2007 (26.07.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 07 August, 2007 (07.08.07)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061751

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 006657/1986 (Laid-open No. 119415/1987) (Toyota Motor Corp.), 29 July, 1987 (29.07.87), Page 3, lines 9 to 16; Fig. 5 (Family: none)	2, 3, 5, 6
Y	JP 2005-299562 A (Toyota Motor Corp.), 27 October, 2005 (27.10.05), Par. No. [0004] (Family: none)	2, 3, 5, 6
Y	JP 5-044494 Y2 (Toyota Motor Corp.), 11 November, 1993 (11.11.93), Claims; column 2, lines 1 to 18; column 3, lines 34 to 36 (Family: none)	3, 6
A	JP 2005-351108 A (Toyota Motor Corp.), 22 December, 2005 (22.12.05), Claim 1; Par. Nos. [0012], [0013], [0044] (Family: none)	1-6
A	JP 2000-110552 A (Mitsubishi Motors Corp.), 18 April, 2000 (18.04.00), Claim 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2003-343245 A (Toyota Motor Corp.), 03 December, 2003 (03.12.03), Claim 1 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. F01N3/20(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, F01N3/22(2006.01)i, F01N3/24(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. F01N3/20, B01D53/94, B01J23/89, F01N3/22, F01N3/24		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2 0 0 2 - 3 0 9 9 2 9 A (スズキ株式会社) 2002. 10. 23, 【請求項1】【請求項11】, 段落【0030】 - 【0033】 (ファミリーなし)	1, 4
Y	J P 1 1 - 3 5 0 9 4 5 A (デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャフト) 1999. 12. 21, 【請求項1】【請求項9】, 段落【0041】 - 【0043】【0095】【0098】, 【図20】 & US 6 1 4 5 3 0 3 A & EP 0 9 4 5 6 0 8 A 2	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 26. 07. 2007	国際調査報告の発送日 07. 08. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 亀田 貴志 電話番号 03-3581-1101 内線 3395	3T 3820

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 1 - 0 7 0 7 5 4 A (三菱自動車工業株式会社) 2 0 0 1 . 0 3 . 2 1, 【請求項1】, 段落【0 0 0 2】(ファミリーなし)	1 - 6
Y	日本国実用新案登録出願6 1 - 0 0 6 6 5 7号(日本国実用新案登録出願公開6 2 - 1 1 9 4 1 5号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(トヨタ自動車株式会社) 1 9 8 7 . 0 7 . 2 9, 第3ページ第9 - 1 6行, 第5図(ファミリーなし)	2, 3, 5, 6
Y	J P 2 0 0 5 - 2 9 9 5 6 2 A (トヨタ自動車株式会社) 2 0 0 5 . 1 0 . 2 7, 段落【0 0 0 4】(ファミリーなし)	2, 3, 5, 6
Y	J P 5 - 0 4 4 4 9 4 Y 2 (トヨタ自動車株式会社) 1 9 9 3 . 1 1 . 1 1, 実用新案登録請求の範囲, 第2欄第1 - 1 8行, 第3欄第3 4 - 3 6行(ファミリーなし)	3, 6
A	J P 2 0 0 5 - 3 5 1 1 0 8 A (トヨタ自動車株式会社) 2 0 0 5 . 1 2 . 2 2, 【請求項1】, 段落【0 0 1 2】【0 0 1 3】【0 0 4 4】(ファミリーなし)	1 - 6
A	J P 2 0 0 0 - 1 1 0 5 5 2 A (三菱自動車工業株式会社) 2 0 0 0 . 0 4 . 1 8, 【請求項1】(ファミリーなし)	1 - 6
A	J P 2 0 0 3 - 3 4 3 2 4 5 A (トヨタ自動車株式会社) 2 0 0 3 . 1 2 . 0 3, 【請求項1】(ファミリーなし)	1 - 6