

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年2月18日(18.02.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/018807 A1

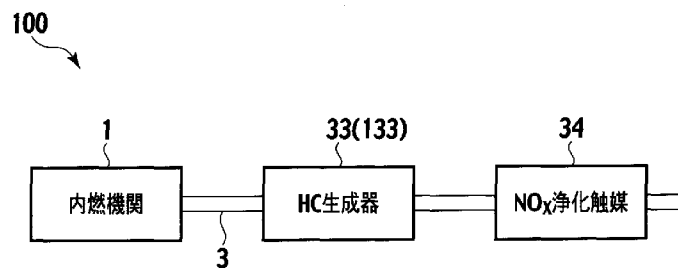
PCT

- (51) 国際特許分類:
F01N 3/08 (2006.01) *B01J 29/74* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064114
- (22) 国際出願日: 2009年8月10日(10.08.2009)
- (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 2008-206848 2008年8月11日(11.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小野寺 仁 (ONODERA, Hitoshi). 福原 正之 (FUKUHARA, Masayuki). 赤間 弘 (AKAMA, Hiroshi).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFICATION SYSTEM AND EXHAUST GAS PURIFYING METHOD USING SAME

(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

[図1]



1 INTERNAL COMBUSTION ENGINE
33 (133) HC GENERATOR
34 NOx PURIFICATION CATALYST

(57) Abstract: An exhaust gas purification system (100) which comprises a NOx purification catalyst (34) for purifying nitrogen oxides, which is arranged in an exhaust gas channel (3), and a HC generator (33, 133) for generating at least one of acetylene, C₂₋₅ hydrocarbons other than acetylene, and aromatic hydrocarbons from hydrocarbons in an exhaust gas, said HC generator (33, 133) being arranged in the exhaust gas channel (3) in the upstream of the NOx purification catalyst (34). An exhaust gas purifying method using the exhaust gas purification system, wherein the oxygen concentration in the exhaust gas supplied to an HC generation catalyst (33A, 133A) in the system (100) is set at 0.8-1.5 vol% when the air/fuel ratio is theoretical or rich.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/018807 A1



排ガス浄化システム（１００）は、排ガス流路（３）に配置した窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒（３４）と、前記 NO_x 浄化触媒（３４）の上流側の前記排ガス流路（３）に配置し、排ガス中の炭化水素から、アセチレン、アセチレン以外の炭素数が２～５の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成する HC 生成器（３３，１３３）と、を備える。さらに、前記排ガス浄化システムを用いた排ガス浄化方法は、前記システム（１００）において、空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、前記 HC 生成触媒（３３Ａ，１３３Ａ）に供給する排ガス中の酸素濃度を０．８～１．５ｖｏｌ％にする。

明 細 書

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

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。

背景技術

[0002] 近年、地球環境に対する配慮から、二酸化炭素（ CO_2 ）排出量の低減が叫ばれており、自動車の内燃機関の燃費向上を目的に希薄燃焼化が図られている。希薄燃焼するエンジンとしては、ガソリンのリーンバーンエンジン、直噴エンジン及びディーゼルエンジンなどがある。しかし、このようなエンジンからの排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 ）を効率よく還元浄化することができない。そのため、従来より、このような排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。

[0003] 上記排ガスを浄化する有効な方法の一つは、 NO_x トラップ触媒を使用することである。この NO_x トラップ触媒は、空燃比がリーンの時には排ガス中の NO_x を酸化してトラップし、空燃比が理論空燃比又はリッチの時にはトラップした NO_x を放出して窒素（ N_2 ）に還元する。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。しかし、余剰の還元剤、特に余剰の炭化水素が、 NO_x 還元に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。

[0004] 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いる。そして、従来、水蒸気改質により水素を生成する触媒が

提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第 3 7 4 1 3 0 3 号公報

発明の概要

[0006] 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、即ち高温条件の供給が必要になる。そのため、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水素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、未反応の炭化水素の排出量が増加して環境悪化の要因になるため、当該炭化水素を除去するための触媒を追加する必要があった。

[0007] 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、十分な水素や一酸化炭素等を含む還元ガスが触媒に供給されているとは言い難い。また、供給された還元ガスが、窒素酸化物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。

[0008] 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る。そして、その目的は、排ガス中の未燃の炭化水素から水素等の還元ガスを生成し、この還元ガスを有効に利用して、窒素酸化物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。

[0009] 本発明の第一の態様に係る排ガス浄化システムは、排ガス流路に配置した窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒と、上記 NO_x 浄化触媒の上流側の上記排ガス流路に配置し、排ガス中の炭化水素から、アセチレン、アセチレン以外の炭素数が 2 ～ 5 の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成する HC 生成器と、を備えたことを特徴とする。

[0010] 本発明の第二の態様に係る排ガス浄化方法は、排ガス流路に配置した窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒と、上記 NO_x 浄化触媒の上流側の上記排

ガス流路に配置し、排ガス中の炭化水素からアセチレン、アセチレン以外の炭素数が2～5の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成するHC生成触媒と、を備えた排ガス浄化システムを準備する工程と、空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、上記HC生成触媒に供給する排ガス中の酸素濃度を0.8～1.5vol%にする工程と、を有することを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] 図1は、本発明の実施形態に係る排ガス浄化システムを示す概略図である。

[図2] 図2は、第一実施形態に係る排ガス浄化システムに用いるHC生成触媒の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

[図3] 図3は、HC生成触媒における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] 図4は、本発明の実施形態に係る排ガス浄化システムに用いるNO_x浄化触媒の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

[図5] 図5は、本発明の実施形態に係る排ガス浄化システムの構成の一例を示す概略図である。

[図6] 図6は、本発明の実施形態に係る排ガス浄化システムの構成の他の例を示す概略図である。

[図7] 図7は、HC生成触媒からNO_x浄化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] 図8は、HC生成触媒におけるアセチレン生成倍率に対する水素生成濃度を示すグラフである。

[図9] 図9は、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中における、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] 図10は、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中の炭素数が2～5の炭化水素量／炭化水素全量に対するNO_x転化率を示すグ

ラフである。

[図11]図 1 1 は、H C 生成触媒から N O x 浄化触媒に供給される排ガス中における、アセチレン以外の炭素数が 2 ～ 5 の炭化水素量／炭素数が 2 ～ 5 の炭化水素全量に対する N O x 転化率を示すグラフである。

[図12]図 1 2 は、H C 生成触媒から N O x 浄化触媒に供給される排ガス中における、炭素数が 2 ～ 5 のオレフィン系炭化水素量／炭素数が 2 ～ 5 の炭化水素全量に対する N O x 転化率を示すグラフである。

[図13]図 1 3 は、H C 生成触媒から N O x 浄化触媒に供給される排ガス中における、炭素数が 2 ～ 5 のオレフィン系炭化水素量／炭素数が 2 ～ 5 の炭化水素全量に対する N O x 浄化触媒出口における水素残存率を示すグラフである。

[図14]図 1 4 は、第二実施形態に係る排ガス浄化システムに用いる H C 生成器の一例を示す概略図である。

[図15]図 1 5 は、第三実施形態に係る排ガス浄化システムに用いる H C 生成触媒の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。

[図16]図 1 6 は、H C 生成触媒から N O x 浄化触媒に供給される排ガス中における、芳香族炭化水素量／非メタン炭化水素全量に対する N O x 転化率示すグラフである。

[図17]図 1 7 は、H C 生成触媒から N O x 浄化触媒に供給される排ガス中における、芳香族炭化水素の濃度（p p m）に対する水素量（％）を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法について、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「％」は、特記しない限り質量百分率を表すものとする。

[0013] [第一実施形態]

（排ガス浄化システム）

図 1 は、本発明の第一実施形態に係る排ガス浄化システムを概念的に示す

説明図である。図 1 に示すように、本実施形態の排ガス浄化システム 100 は、リーンバーンエンジン、直噴エンジン及びディーゼルエンジン等の内燃機関 1 から排出される排ガスの流路 3 に、 NO_x 浄化触媒 34 及び HC 生成器 33 を配置したものである。上記 NO_x 浄化触媒 34 は、排ガス中の窒素酸化物を浄化する機能を有する。そして、上記 HC 生成器 33 は、 NO_x 浄化触媒 34 の上流側に設けられ、内燃機関 1 から排出された排ガス中の炭化水素からアセチレン (C_2H_2) 及び／又はアセチレン以外の炭素数 2～5 ($\text{C}_{2\sim5}$) の炭化水素を生成する機能を有する。

[0014] 上記 HC 生成器 33 としては、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 2～5 の炭化水素を生成する HC 生成触媒 33A を使用することができる。HC 生成触媒 33A は、内燃機関 1 から排出される排ガス中の炭化水素を、炭素数が 2～5 の低級炭化水素に変換する HC 変換触媒と、酸素の吸蔵放出性能の高い OSC 材と、を含有するものが好ましい。HC 変換触媒としては、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) 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) 及びプラセオジウム (Pr) の酸化物等が挙げられる。このような酸化物としては、二酸化セリウム (CeO_2) や酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11}) 等が挙げられる。

[0015] 図 2 は、排ガス浄化システムに用いる HC 生成触媒 33A の一例を示す斜視図及び部分拡大図である。HC 生成触媒 33A 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 33a に、HC 変換触媒層 33b 及び 33c を担持させたものである。上記 HC 変換触媒層 33c は、内燃機関 1 から排出される排ガス中の炭化水素を酸化的脱水素反応又はクラッキング等によって、低級炭化水素に変換する HC 変換触媒を含有する。さらに、上記 HC 変換触媒層 33b は、上記 HC 変換触媒及び OSC 材の両方を含有している。

[0016] HC 生成触媒 33A 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。つまり、図2では触媒層が二層構造となっているが、触媒層はHC変換触媒及びOSC材の少なくとも一方を含有する単層であっても良く、さらに三層以上であっても良い。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、高比表面積基材上に、HC変換触媒であるPt、Rh及びPd等の貴金属や、OSC材であるCe及びPrの酸化物等を分散させたものを用いることができる。高比表面積基材としては、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)及びチタニア(TiO_2)等の粉末を用いることができる。

[0017] また、触媒層の形成方法としては、まず、Pt、Rh又はPd等の貴金属元素を含むスラリー、Ce又はPrの遷移金属元素を含む酸化物等を含むスラリー、上記貴金属元素及び遷移金属元素の両者を含むスラリーの少なくとも一つを調製する。次に、これらのスラリーを、モノリス担体上に付着させ、その後乾燥及び焼成することにより、触媒層を形成することができる。

[0018] また、HC生成触媒33Aとして、HC変換触媒及び／又はOSC材を粒状化又はペレット化しても良い。そして、粒状化又はペレット化したHC変換触媒及びOSC材を各々別個に、又は、混合して容器に充填し、排ガス流路3に配置しても良い。

[0019] HC生成触媒33A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ど、断続的又は連続的にHC変換触媒の含有量を増大させたものが好ましい。つまり、図2に示すように、ハニカム担体33aから排ガス流路33dに向かうにつれ、HC変換触媒の含有量を増大させたものが好ましい。HC生成触媒33Aにおいて、表面33eに近いほどHC変換触媒の含有量を増大させる方法としては、貴金属の含有量が異なるスラリーを複数塗り重ねて、表面33eに近いほど貴金属量の含有量が多くなるように、複数の触媒層を形成する方法が挙げられる。

[0020] HC生成触媒33Aに担持させるHC変換触媒の量、具体的にはPt、Rh又はPd等の貴金属量は2.8～12.0g/Lであることが好ましい。HC変換触媒量が2.8～12.0g/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炭化水素を効率的にC₂～5の低級炭化水素に分解すると共に、水素（H₂）及び一酸化炭素（CO）を含む還元ガスを生成することができる。

[0021] HC変換触媒は、HC生成触媒33Aに供給される排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5vol%程度の少量の酸素（O₂）を活用して、排ガス中の炭化水素からC₂～5の低級炭化水素と共に、水素や一酸化炭素を生成できるものが好ましい。また、HC変換触媒は、200℃以上で活性化するのが好ましい。

[0022] 図3は、HC生成触媒33Aの酸化的脱水素反応によって、排ガス中に含まれる炭化水素（例えば、デカン（C₁₀H₂₂））からアセチレン及び／又はC₂～5の低級炭化水素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、HC生成触媒33Aに含まれるOSC材33f（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し、三酸化二セリウム（Ce₂O₃）に酸化される。空燃比がストイキ又はリッチの時に、排ガス中の炭化水素、例えばC₁₀H₂₂が、OSC材（Ce₂O₃）33fから酸素（酸素イオン；O*）を奪う。そして、HC変換触媒33gの作用による酸化的脱水素反応により、C₁₀H₂₂からC₂H₂やC₂～5の低級炭化水素（例えばエチレンC₂H₄等）を生成し、これらの低級炭化水素と共に、H₂やCOを含む還元ガスを生成する。その後、HC生成触媒33A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NO_x浄化触媒34に供給される。なお、本発明の技術的範囲が上記メカニズムによって効果が発現する実施態様に限定されるわけではない。

[0023] HC生成触媒33Aで生成されるC₂H₂以外のC₂～5の低級炭化水素としては、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。そして、HC生成触媒33Aで生成されるアセチレンや、C₂H₂以外のC₂～5

の低級炭化水素のうち、多重結合、特に二重結合を有するC₂～5のオレフィン系炭化水素の量が多いほうが好ましい。二重結合を有するC₂～5のオレフィン系炭化水素の生成量が多い程、これらの炭化水素と共に生成する水素や一酸化炭素の量が多くなり、NO_x浄化触媒34に必要十分な量の還元剤を供給することができる。

[0024] さらに、HC生成触媒33Aで生成されるアセチレン(C₂H₂)量は、NO_x浄化触媒34に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、体積比で0.03以上(C₂H₂量/HC全量 $\geq$ 0.03)であることが好ましい。HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給されるC₂H₂量が、排ガス中のHC全量に対して0.03以上であると、窒素酸化物の還元の有効な必要十分量の還元ガスをNO_x浄化触媒34に供給することができる。そのため、窒素酸化物を窒素に還元するNO_x転化率を向上させることができる。

[0025] また、HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給されるアセチレン量は、NO_x浄化触媒34に供給される排ガス中の非メタン炭化水素(NMHC)全量に対して、体積比で0.17以上(C₂H₂量/NMHC全量 $\geq$ 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C₂H₂量が0.17以上であると、光化学スモッグの原因となりやすいNMHC量を低減しつつ、NO_xの浄化に必要な十分量の還元剤(H₂、CO等)を含む還元ガスをNO_x浄化触媒34に供給することができる。

[0026] HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給されるC₂～5の炭化水素量は、NO_x浄化触媒34に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、体積比で0.1以上(C₂～5のHC量/HC全量 $\geq$ 0.1)であることが好ましい。HC生成触媒33Aにおける酸化的脱水素反応により、C₂～5の低級炭化水素の生成量が多いほど水素の生成量も多くなる。そのため、多量に水素を含む還元ガスをNO_x浄化触媒34に供給して、NO_xの浄化効率を向上させることができる。

[0027] HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給されるC₂H₂以外のC

2～5の炭化水素量は、NO_x浄化触媒34に供給される排ガス中のC₂～5の炭化水素全量に対して、体積比で0.05以上（C₂H₂以外のC₂～5のHC量／C₂～5のHC全量 $\geq$ 0.05）であることが好ましい。HC生成触媒33AにおけるC₂H₂以外のC₂～5の低級炭化水素の生成量が多いほど、NO_x浄化触媒34におけるNO_xの浄化効率が高くなる傾向にある。つまり、HC生成触媒33Aで生成されたC₂H₂以外のC₂～5の低級炭化水素は、NO_x浄化触媒34において部分酸化反応や酸化的脱水素反応により分解され、更に多くの水素や一酸化炭素が生成する。そして、これらが還元剤として有効に利用されるため、窒素酸化物の浄化効率を向上させることができる。また、C₂～5の低級炭化水素は、炭素数が5を超える炭化水素よりも反応性が高いことから、NO_x浄化触媒34において、C₂～5の低級炭化水素自体が還元剤としても作用し、窒素酸化物の浄化効率を向上させることができる。

[0028] C₂H₂以外のC₂～5の低級炭化水素のうち、多重結合、特に、二重結合を有するオレフィン系炭化水素の量が多い程、生成される水素や一酸化炭素の量が多くなり、窒素酸化物の浄化効率を向上させることができる。HC生成触媒で生成されるC₂～5のオレフィン系炭化水素の量は、NO_x浄化触媒に供給される排ガス中のC₂～5の炭化水素全量に対して、好ましくは体積比で0.6以上（C₂～5のオレフィン系HC量／C₂～5のHC全量 $\geq$ 0.6）、より好ましくは体積比で0.8以上（C₂～5のオレフィン系HC量／C₂～5のHC全量 $\geq$ 0.8）である。

[0029] 本発明者らが検討したところ、HC生成触媒で生成されるC₂～5の低級オレフィン系炭化水素の増加量と、窒素酸化物を窒素に還元するNO_x転化率とは相関関係があることが分かった。この理由は次のように推測される。上述のようにHC生成触媒でオレフィン系炭化水素と共に生成される還元剤（H₂, CO）の量が増大し、NO_x浄化触媒における窒素酸化物の浄化効率を向上させる。これだけではなく、NO_x浄化触媒34において、部分酸化反応や酸化的脱水素反応により、HC生成触媒で生成されたC₂～5のオレ

フィン系炭化水素から、更に多くの水素や一酸化炭素が生成される。そのため、これらの水素や一酸化炭素が還元剤として有効に利用されるため、 NO_x 浄化効率を向上させる。

[0030] なお、 NO_x 浄化触媒 34 に供給される排ガス中のアセチレン量、炭化水素全量、非メタン炭化水素量、 $\text{C}_2 \sim 5$ の炭化水素量、 C_2H_2 以外の $\text{C}_2 \sim 5$ の炭化水素量及び $\text{C}_2 \sim 5$ のオレフィン系炭化水素量は、上記排ガスをガスクロマトグラフ質量分析計により分析することにより求めることができる。つまり、熱伝導度検出器 (TCD) 及び／又は水素炎イオン化検出器 (FID) を接続したガスクロマトグラフ質量分析計により求めることができる。具体的には、熱伝導度検出器及び／又は水素炎イオン化検出器で検出したピークのうち、上記炭化水素のピークを質量分析計で探し出し、さらに上記各炭化水素のピーク面積を比較することで、上記炭化水素の相対体積比を求めることができる。

[0031] 図 4 は、排ガス浄化システムに用いる NO_x 浄化触媒 34 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 NO_x 浄化触媒 34 は、ハニカム担体 34a 上に、 NO_x トラップ材と浄化触媒とを含む NO_x トラップ触媒層 34b が形成されたものを用いている。本例の NO_x 浄化触媒 34 としては、 NO_x トラップ触媒層 34b とハニカム担体 34a との間に、更に HC トラップ材層としてゼオライト層 34c を設けたものを用いても良い。

[0032] NO_x 浄化触媒 34 に用いる NO_x トラップ材は、内燃機関の空燃比の変動に伴って窒素酸化物の吸蔵・脱離ができれば、特に限定されるものではない。 NO_x トラップ材としては、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。

[0033] NO_x 浄化触媒 34 に用いる浄化触媒は、排ガス中の酸素濃度が 0.8 ~ 1.5 vol % 程度の少量の酸素を活用して、 $\text{C}_2 \sim 5$ の低級炭化水素と共

に、水素や一酸化炭素の生成を促進する触媒であることが好ましい。この場合、 NO_x 浄化触媒 34 に供給される炭化水素を、選択的に部分酸化又は酸化的脱水素することによって、上記低級炭化水素を生成することが好ましい。水素や一酸化炭素、低級炭化水素は、放出された窒素酸化物の還元剤となる。このような浄化触媒としては、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。

[0034] また、HC トラップ材層に用いる HC トラップ材としては、炭化水素を吸蔵・脱離できるものであれば特に限定されるものではない。HC トラップ材としては、シリカ／アルミナ比が 20 以上 60 未満の MF I ゼオライト及び β 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。

[0035] なお、窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒 34 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 3 に配置しても良い。また、HC トラップ材と浄化触媒とを組み合わせ一層としても良く、HC トラップ材と NO_x トラップ材と浄化触媒の 3 つを組み合わせ一層としても良い。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。

[0036] 次に、本実施形態の排ガス浄化システムについて、さらに詳細に説明する。図 5 は、本実施形態に係る、過給機付きディーゼルエンジンの排ガス浄化システムを示す概略構成図である。図 5 に示すように、排ガス浄化システム 100 のエンジン本体 1 は、コモンレール式の燃料噴射装置を備えている。

そして、このコモンレール式の燃料噴射装置は、コモンレール（蓄圧室）１０及び各気筒毎に設けられた燃料噴射弁１１を備えている。コモンレール式の燃料噴射装置には、コモンレール燃料噴射系から燃料が供給される。

[0037] コモンレール燃料噴射系は、燃料タンク５０から燃料を供給する燃料供給通路１２と、燃料供給通路１２に設けたサプライポンプ１３と、エンジン本体１から燃料タンク５０へ戻るリターン燃料（スピル燃料）のための燃料戻り通路１４と、を備えている。燃料タンク５０から燃料供給通路１２を通じてエンジン本体１に供給される燃料は、サプライポンプ１３で加圧された後、一旦コモンレール１０に蓄えられる。その後、コモンレール１０内の高圧燃料が各気筒の燃料噴射弁１１に分配されて、燃料噴射弁１１からエンジン本体１に供給される。燃料噴射弁１１は、エンジン本体１の燃焼室に燃料を直接噴射するものであり、パイロット噴射、メイン噴射、エンジン本体１のシリンダ内で燃料を燃やさないような条件で燃料を噴射するポスト噴射等が可変制御される。また、コモンレール１０内の燃料圧力を変更することにより、燃料噴射弁１１からの燃料噴射圧力が可変制御される。

[0038] コモンレール１０内の燃料圧力を制御するために、サプライポンプ１３からの吐出燃料の一部が、一方向弁を具備したオーバーフロー通路（図示略）を介して、燃料供給通路１２に戻される。詳細には、オーバーフロー通路の流路面積を変える圧力制御弁（図示略）が設けられている。そして、この圧力制御弁がエンジンコントロールユニット（ＥＣＵ）４０からのデューティ信号に応じて、オーバーフロー通路の流路面積を変化させる。これにより、サプライポンプ１３からコモンレール１０への実質的な燃料吐出量が調整され、コモンレール１０内の燃料圧力が制御される。

[0039] 吸気通路２は、上流位置にエアクリーナ２１を備え、エアクリーナ２１の下流側に吸入空気量検出器であるエアフローメータ２２を備えている。吸気通路２のエアフローメータ２２の下流側には、過給機３０のコンプレッサ３１を備えている。そして、このコンプレッサ３１の下流側には、吸気コレクタ２３を備えている。また、吸気通路２のコンプレッサ３１と吸気コレクタ

23との間には、例えばステッピングモータ式のアクチュエータによって開閉駆動される吸気絞り弁24を備えている。吸気絞り弁24は、その開度に応じてエンジン本体1に吸入される空気量を調整する。

[0040] 排気出口通路3aは、過給機30の排気タービン32を備えている。過給機30は、エンジン本体1からの排気により回転して、吸気通路2に配置されている過給機30のコンプレッサ31を駆動する。また、排気出口通路3aは、エンジン本体1と排気タービン32との間から分岐して吸気通路2に接続するEGR通路4を備えている。このEGR通路4は、EGR弁5を備えている。EGR弁5は、例えばステッピングモータ式のアクチュエータによって開閉駆動され、その開度の連続的な制御が可能なものである。EGR弁5の開度に応じて吸気側に還流する排気の量、即ち、エンジン本体1に吸入されるEGR量を調整する。

[0041] 排ガス流路3の排気タービン32の下流側には、上記HC生成触媒33Aを備えている。排ガス流路3のHC生成触媒33Aの下流側には、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を吸蔵及び脱離する NO_x 浄化触媒34を備える。この触媒34の下流側には、排ガス中のパティキュレートマター(PM)を捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ(DPF)35を備えている。

[0042] 排ガス流路3のHC生成触媒33A及び NO_x 浄化触媒34のそれぞれの入口部には、排ガス中の空燃比(空気過剰率)を検出する検出器である空燃比センサ36, 37を設けられている。空燃比センサ36, 37は、例えば酸素イオン伝導性固体電解質を備えており、これを用いて排ガス中の酸素濃度を検出し、この酸素濃度から排ガス中の空燃比(空気過剰率)を求める。なお、排気の空気過剰率(λ)とは、排ガス中の空燃比を理論空燃比(14.7)で割った値をいい、空燃比の数値が大きくなる程リーンとなり、空気過剰率が小さくなる程リッチとなる。

[0043] 上述のように、排ガス浄化システム100には、空燃比センサ36, 37及び吸入空気量を検出するエアフローメータ22が設けられている。さらに

、排ガス浄化システム１００には、各種状態を検出するセンサとして、エンジン回転速度を検出する回転速度センサ（図示略）、アクセル開度を検出するアクセル開度センサ（図示略）、エンジンの冷却水温を検出する水温センサ１５等が設けられている。また、排ガス浄化システム１００には、コモンレール１０の状態を検出するためのセンサとして、コモンレール１０内の燃料圧力及び温度を検出するための圧力センサ１６及び温度センサ１７が設けられている。更に、ＤＰＦ３５は、入口側と出口側の各々に温度センサ３９ａ及び３９ｂと、ＤＰＦ３５の入口側と出口側の差圧を測定する差圧センサ３９ｃを備えている。

[0044] また、図示を省略したが、ＨＣ生成触媒３３ＡとＮＯ_x浄化触媒３４との間には、排ガス中の炭化水素量、アセチレン量、炭素数が２～５の炭化水素量、Ｃ₂～５のオレフィン系炭化水素量を測定するセンサ等を備えていても良い。また、ＮＯ_x浄化触媒３４の下流側には、ＮＯ_x浄化触媒３４から排出される排ガス中の水素量を測定するセンサを備えていても良い。

[0045] エンジンコントロールユニット（ＥＣＵ）４０には、各種センサからの信号が入力される。例えば、吸入空気量を検出するエアフローメータ信号、水温センサ信号、クランク角度検出用クランク角センサの信号、気筒判別用クランク角センサの信号、コモンレールの燃料圧力を検出する圧力センサの信号、燃料温度を検出する温度センサの信号、負荷に相当するアクセルペダルの踏み込み量を検出するアクセル開度センサの信号、空燃比センサの信号等の各種信号がそれぞれ入力される。ＥＣＵ４０は、入力された各種センサからの検出信号に基づいて、燃料噴射圧力を決定し、燃料噴射量、噴射時期を設定して、燃料噴射弁１１の駆動を制御する。

[0046] 燃料噴射弁１１は、ＥＣＵ４０からのＯＮ－ＯＦＦ信号によって開閉駆動される電子式の燃料噴射弁１１であって、ＯＮ信号によって燃料を燃料噴射室に噴射し、ＯＦＦ信号によって噴射を停止する。燃料噴射弁１１に印加されるＯＮ信号の期間が長いほど、燃料噴射量が多くなる。また、コモンレール１０の燃料圧力が高いほど、燃料噴射量が多くなる。燃料噴射時期は、Ｅ

ＣＵ４０に入力されたクランク角度検出用クランク角センサの信号、気筒判別用クランク角センサの信号等によって適宜決定される。そして、ＥＣＵ４０の制御により、パイロット噴射、メイン噴射及びポスト噴射等の任意の噴射タイミングで、燃料噴射弁１１から燃料の噴射が実行される。

[0047] 上記排ガス浄化システムにおいて、ＨＣ生成触媒で、排ガス中から効率よく NO_x の還元剤となる水素及び一酸化炭素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装置（燃料ガス供給装置）を設けることが好ましい。ＨＣ生成触媒３３Ａに供給する燃料ガス供給装置としては、ＥＣＵ４０等によって制御される燃料噴射弁１１が挙げられる。具体的には、ＥＣＵ４０は、例えばリッチスパイク制御の実施時において、燃料ガス供給装置である燃料噴射弁１１から噴射される燃料噴射量を増量する。さらに、燃料をエンジン本体１のピストン上死点付近で燃料を噴射するメイン噴射の後、ポスト噴射を実施する制御を行う。ポスト噴射とは、エンジン本体１のシリンダ内で燃料を燃やさないようなクランク角度で燃料を噴射することをいう。このように、燃料噴射弁１１から噴射される燃料の燃料噴射量、噴射時期を制御して、燃料噴射量を増量と、ポスト噴射を実施することにより、燃料ガスがＨＣ生成触媒３３Ａに供給される。

[0048] 上記排ガス浄化システムにおいて、リッチスパイク制御の実施は、エンジン本体１からの排ガスの空気過剰率 λ を１．０以下に減じることにより行う。具体的には、排ガスの空気過剰率 λ が１．０以下になるまでリッチ化するには、ＥＣＵ４０の制御により、吸気絞り弁２４およびＥＧＲ弁５の開度を減じる制御を実施する。また、パイロット噴射、メイン噴射及びポスト噴射の噴射タイミングで、燃料噴射弁１１から燃料の噴射が実行されることにより、排気のリッチ化を実施する。空気過剰率 λ が大きいリーン燃料運転状態において NO_x 浄化触媒３４に吸蔵していた窒素酸化物は、リッチスパイク制御が実施されると NO_x 浄化触媒３４から脱離する。

[0049] そして、上記リッチスパイク制御の実施時に、具体的には、空気過剰率 λ が１．０以下、好ましくは λ が０．７５～０．８３の時に、酸素濃度制御装

置により排ガス中の酸素濃度を0.8～1.5 vol %に制御する。この際、排ガス中の酸素濃度を1.1～1.4 vol %に制御することが好ましく、1.1～1.2 vol %に制御することが更に好ましい。リッチスパイク制御の実施時に、HC生成触媒33Aに導入される排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5 vol %と少量であれば、上述のように、図3に示す反応が起こりやすくなる。即ち、HC生成触媒33Aにおいて、排ガス中の未燃の炭化水素がHC生成触媒33AのOSC材から酸素を奪って、HC変換触媒の作用により脱水素反応し易くなる。そして、アセチレン(C_2H_2)及び／又はアセチレン以外の炭素数2～5の炭化水素の生成と共に、水素が生成され易くなる。そのため、リッチスパイク制御の実施時に、排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5 vol %であれば、HC生成触媒33Aで窒素酸化物を還元するのに必要十分な量の水素を生成することができる。さらに、この水素を多量に含む還元ガスをNO_x浄化触媒34に供給することができる。

[0050] 上記酸素濃度制御装置としては、ECU40によって開度が制御される吸気絞り弁24及びEGR弁5が挙げられる。吸気絞り弁24及びEGR弁5の開度を制御することによって、エンジン本体1に吸入される空気量が調整され、HC生成触媒33Aに供給される排ガスの酸素濃度を制御することができる。酸素濃度制御装置を作動させる装置としては、特に特許第3918402号に開示されている予測制御に基づく装置が有効である。

[0051] また、HC生成触媒33Aの近くには、HC生成触媒33Aの温度を200℃以上に制御する温度制御装置が設けられていることが好ましい。温度制御装置としては、特に限定されるものではないが、例えばHC生成触媒33Aの近傍に配置された温度センサやヒータ38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、例えばリッチスパイク制御の実施時に、HC生成触媒33Aが200℃以上となるように制御する。HC生成触媒33A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、HC生成触媒33Aから脱離し易くなる。NO_x浄化触媒34

で窒素酸化物を還元する際（リッチスパイク制御の実施時）に、HC生成触媒33Aで酸素が脱離され易くなれば、HC生成触媒33Aで脱水素反応が促進され、水素が生成されやすくなる。

[0052] 図6は、本実施形態に係る、過給機付きディーゼルエンジンの排ガス浄化システムの他の例を示す概略構成図である。なお、図6において、図5と同様の部材には、同一の符号を付して説明を省略する。図6に示すように、本例の排ガス浄化システム110は、HC生成触媒33Aの上流側の排ガス流路3に、燃料タンク50から直接燃料を供給する燃料供給系を備えている。燃料供給系は、HC生成触媒33Aの上流側（HC生成触媒33Aの入口側）の排ガス流路3に、燃料タンク50から直接燃料を供給する第2の燃料供給通路6と、第2のサプライポンプ61と、インジェクタ62とを備えている。この燃料供給系は、HC生成触媒33Aに燃料ガスを供給する燃料ガス供給装置である。

[0053] 具体的には、ECU40等の制御によって、例えばリッチスパイク制御の実施時において、第2のサプライポンプ61を通じて、インジェクタ62からHC生成触媒33Aの上流側の排ガス流路3に燃料を直接噴射する。第2のサプライポンプ61は、インジェクタ62から排ガス流路3に噴射する実質的な燃料吐出量を調整する。このように、HC生成触媒33Aの上流側の排ガス流路3にインジェクタ62から直接燃料を噴射することにより、燃料ガスをHC生成触媒33Aに供給することができる。

[0054] 上述のように、本実施形態の排ガス浄化システムは、炭素数の大きい炭化水素を多量に含有する軽油を燃料として用いるディーゼルエンジンの排ガス浄化システムとして好適に用いることができる。その他にも、排ガス浄化システムは、ガソリンを燃料として用いるリーンバーンエンジン及び直噴エンジンの排ガス浄化システムとして好適に用いることができる。

[0055] （排ガス浄化方法）

次に、本実施形態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。本実施形態の排ガス浄化システムにおいて、空燃比がリ

一の時に、HC生成触媒33Aでは酸素をOSC材を含むHC変換触媒層33bに吸蔵させ、NO_x浄化触媒34では窒素酸化物(NO_x)をNO_xトラップ材に吸蔵させる。なお、NO_x浄化触媒34がHCトラップ材層34cを有するものである場合は、排ガス温度が低いときに、HC生成触媒33Aから供給されたC₂～5の低級炭化水素がHCトラップ材層34cに吸蔵される。

[0056] 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、HC生成触媒33Aでは、排ガス中の未燃の炭化水素がOSC材に吸蔵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の低級炭化水素と共に水素(H₂)や一酸化炭素(CO)を含む還元ガスが生成されて、NO_x浄化触媒34に供給される。NO_x浄化触媒34では、空燃比がストイキ又はリッチの時に、NO_xトラップ材からの窒素酸化物(NO_x)が放出される。このときHC生成触媒33Aから還元ガスが供給されることによって、効率良くNO_xが還元される。

[0057] そして、上述のように空燃比がストイキ又はリッチの時、具体的には、空気過剰率λが1.0以下、好ましくはλが0.75～0.83の時に、酸素濃度制御装置により排ガス中の酸素濃度を0.8～1.5vol%に制御する。この際、排ガス中の酸素濃度を1.1～1.4vol%に制御することが好ましく、1.1～1.2vol%に制御することが更に好ましい。空燃比がストイキ又はリッチの時に、HC生成触媒33Aに導入される排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5vol%と少量であれば、排ガス中の未燃の炭化水素がOSC材に吸蔵されていた酸素を奪って、酸化的脱水素反応により、C₂～5の低級炭化水素と共に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上記範囲内であれば、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水素等を含む還元ガスを、HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給し易い。

[0058] また、上述のように、HC生成触媒33AのOSC材に吸蔵されていた酸

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。NO_x浄化触媒34でNO_xを還元する際に、HC生成触媒33Aで炭化水素の酸化的脱水素反応又はクラッキングが促進されれば、NO_x浄化触媒34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。そのため、NO_x浄化触媒34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、HC生成触媒33Aを200℃以上にすることが好ましい。

[0059] NO_x浄化触媒34としてHCトラップ材層34cを有するものを用いた場合は、空燃比がリーンの時に、HC生成触媒33Aから供給されたC2～5の低級炭化水素を、HCトラップ材層34cに吸蔵しておくことができる。つまり、空燃比がリーンの時はNO_x浄化触媒34自体の温度が低下するため、上記低級炭化水素を、HCトラップ材層34cに吸蔵し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はNO_x浄化触媒34自体の温度が上昇するため、NO_x浄化触媒34のHCトラップ材層34cに吸蔵されていたC2～5の低級炭化水素を放出させることができる。さらに、上述のように、空燃比がストイキ又はリッチの時には、酸素濃度制御装置により、排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5vol%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34cから放出された上記低級炭化水素は、NO_x浄化触媒34における部分的酸化反応又は酸化的脱水素反応により、H₂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。

[0060] このように、本実施形態では、NO_x浄化触媒34の上流側に、排ガス中の未燃の炭化水素からアセチレン及びC2～5の低級炭化水素を生成するHC生成触媒33Aを配置するだけでなく、NO_x浄化触媒34にHCトラップ材層を配置する。これにより、HC生成触媒33Aから供給されたC2～5の低級炭化水素を有効に利用して、H₂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。

[0061] 以下、本実施形態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。

[0062] (実施例 1)

<HC変換触媒スラリーAの製造>

γ -アルミナ粉末をロジウム濃度6%の硝酸ロジウム ($Rh(NO_3)_3$) 水溶液に含浸し、120°Cで一昼夜乾燥して水分を飛ばし、450°Cで1時間焼成した。これにより、ロジウム担持量が1%のHC変換触媒粉末aを得た。次に、この触媒粉末a 207 gと、 γ -アルミナ603 gと、アルミナゾル90 gと、水900 gとを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.8 μm になるまで混合し、粉碎した。これにより、HC変換触媒スラリーAを得た。

[0063] <OSC材を含むHC変換触媒スラリー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、パラジウム濃度が6%の硝酸パラジウム ($Pd(NO_3)_2$) 水溶液に含浸し、120°Cで一昼夜乾燥して水分を飛ばし、600°Cで焼成した。これにより、パラジウム担持量が4%のOSC材を含むHC変換触媒粉末bを得た。次に、この触媒粉末b 578 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232 gと、アルミナゾル90 gと、水900 gとを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.8 μm になるまで混合し、粉碎した。これにより、OSC材を含むHC変換触媒スラリーBを得た。

[0064] <HC生成触媒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 (0.92 L、400 cps) にHC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いた。次に、スラリーが付着したモノリス担体を130°Cで乾燥した後、450°Cで1時間焼成した。これにより、ハニカム担体上に、コート量100 g/LのHC変換触媒層Aを形成した。

[0065] 次に、HC変換触媒層Aの上に、OSC材を含むHC変換触媒スラリーBをコーティングし、HC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いた。次に、スラリーが付着したモノリス担体を130

℃で乾燥した後、450℃で1時間焼成した。これにより、HC変換触媒層Aの上に、コート量100 g/LのOSC材を含むHC変換触媒層Bを形成した。その結果、ハニカム担体上に、HC変換触媒層Aと、OSC材を含むHC変換触媒層Bとを有するHC生成触媒1を得た。なお、HC生成触媒1に担持させたHC変換触媒層Aにおけるロジウム担持量は0.23 g/Lであり、OSC材を含むHC変換触媒層Bにおけるパラジウム担持量は2.57 g/Lである。

[0066] (実施例2)

<HC変換触媒スラリーCの製造>

γ-アルミナ粉末をロジウム濃度6%の硝酸ロジウム($Rh(NO_3)_3$)水溶液に含浸し、120℃で一昼夜乾燥して水分を飛ばし、450℃で1時間焼成した。これにより、ロジウム担持量が4%のHC変換触媒粉末cを得た。次に、この触媒粉末c 207 gと、γ-アルミナ603 gと、アルミナゾル90 gと、水900 gとを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.8 μmになるまで混合し、粉碎した。これにより、HC変換触媒スラリーCを得た。

[0067] <OSC材を含むHC変換触媒スラリーD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、パラジウム濃度が6%の硝酸パラジウム($Pd(NO_3)_2$)水溶液に含浸し、120℃で一昼夜乾燥して水分を飛ばし、600℃で焼成した。これにより、パラジウム担持量が16%のOSC材を含むHC変換触媒粉末dを得た。次に、この触媒粉末d 578 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232 gと、アルミナゾル90 gと、水900 gとを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.8 μmになるまで混合し、粉碎した。これにより、OSC材を含むHC変換触媒スラリーDを得た。

[0068] <HC生成触媒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(0.92 L、400 cpsi)にHC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

りを圧縮空気流により取り除いた。次に、スラリが付着したモノリス担体を 130°C で乾燥した後、 450°C で1時間焼成した。これにより、ハニカム担体上に、コート量 100 g/L のHC変換触媒層Cを形成した。

[0069] 次に、HC変換触媒層Cの上に、OSC材を含むHC変換触媒スラリDをコーティングし、HC変換触媒スラリCと同様に、圧縮空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いた。次に、スラリが付着したモノリス担体を 130°C で乾燥した後、 450°C で1時間焼成した。これにより、HC変換触媒層Cの上に、コート量 100 g/L のOSC材を含むHC変換触媒層Dを形成した。その結果、ハニカム担体上に、HC変換触媒層Cと、OSC材を含むHC変換触媒層Dとを有するHC生成触媒2を得た。なお、HC生成触媒2に担持させたHC変換触媒層Cにおけるロジウム担持量は 0.95 g/L であり、OSC材を含むHC変換触媒層Dにおけるパラジウム担持量は 10.3 g/L である。

[0070] (NO_x浄化触媒の製造)

まず、酢酸セリウム ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$) 水溶液と酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) の混合水溶液中にアルミナを投入して、約1時間室温で攪拌した。次に、この混合物を 120°C で一昼夜乾燥し、水分を除去した後に、大気中において 600°C 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 ($\text{pH}=10.5$) に含浸し、 120°C で一昼夜乾燥し、水分を除去した後、 450°C で1時間焼成した。これにより、白金担持量が1%、バリウム担持量が酸化バリウム (BaO) として8%、セリウム担持量が酸化セリウム (CeO_2) として20%である触媒粉末eを得た。

[0071] 次に、酢酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$) 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。次に、この混合物を 120°C で一昼夜乾燥し、水分を除去した後、大気中において 900°C 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 ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$) 水溶液に含浸し、 120°C で一昼夜乾燥し、水分を除去した後、 450°C

で1時間焼成した。これにより、ロジウム担持量が2%、ジルコニウム担持量が3%である触媒粉末fを得た。

[0072] また、酢酸セリウム ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$) 水溶液と酢酸バリウム ($\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) 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 ($\text{pH}=10.5$) に含浸させて、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、白金担持量が3.5%、バリウム担持量が酸化バリウム (BaO) として8%、セリウム担持量が酸化セリウム (CeO_2) として20%である触媒粉末gを得た。

[0073] 上記触媒粉末e 555gと、アルミナ25gと、 β ゼオライト230gと、アルミナゾル90gと、水900gとを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.2 μm になるまで混合し、粉砕した。これにより、触媒スラリーEを得た。さらに、上記触媒粉末f 317gと、触媒粉末g 454gと、アルミナ38gと、アルミナゾル90gと、水900gとを磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.0 μm になるまで混合し、粉砕した。これにより、触媒スラリーFを得た。

[0074] また、シリカ／アルミナ比が約25であるプロトン型 β ゼオライト720gと、シリカゾル180gと、水900gとをアルミナ製磁性ボールミルに投入し、平均粒径が3.8 μm になるまで混合し、粉砕した。これにより、ゼオライトスラリーHを得た。

[0075] 次に、コーディエライト製の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ーH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いた。次に、スラリーが付着したモノリス担体を130℃で乾燥した後、450℃で1時間焼成した。これにより、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: HCトラップ材) を形成した。

[0076] 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、ゼオライトスラリHと同様に圧縮空気流にてセル内の余剰スラリを取り除いた。次に、スラリが付着したモノリス担体を130℃で乾燥した後、450℃で1時間焼成した。これにより、ゼオライト層上に、コート量220 g/Lの触媒層（第2層：HCトラップ材及びNO_xトラップ触媒の共存層）を形成した。

[0077] 更に、この触媒層の上に、触媒スラリFをコーティングし、触媒スラリEと同様に圧縮空気流にてセル内の余剰スラリを取り除いた。次に、スラリが付着したモノリス担体を130℃で乾燥した後、450℃で1時間焼成した。これにより、触媒層（第2層）上に、コート量100 g/Lの触媒層（第3層：NO_xトラップ触媒層）を形成した。

[0078] <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2500 cc直噴ディーゼルエンジンの排ガス流路3の上流側にHC生成触媒33A（実施例1のHC生成触媒1又は実施例2のHC生成触媒2）を装着し、排ガス浄化システムを形成した。さらに、このHC生成触媒33Aの下流側にNO_x浄化触媒34を装着した。また、比較例1として、HC生成触媒33Aを装着せず、NO_x浄化触媒34のみを排ガス流路3に装着し、排ガス浄化システムを形成した。

[0079] 次に、上記実施例1、2及び比較例1の排ガス浄化システムを、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た。そして、このリッチ区間におけるHC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34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。なお、このガスクロマトグラフ質量分析計には、検出器としてTCDとFIDの両方を用いた。また、リッチ区間におけるNO_x浄化触媒34のNO_x転化率を、化学発光法NO_x分析計を用いて、触媒34前後のNO_x濃度を測定して求めた。その結果を図7に示す。

[0080] また、HC生成触媒におけるアセチレン生成倍率に対する水素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。その結果を図8に示す。さらに、HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給される排ガス中の非メタン炭化水素全量に対するアセチレン量を上述の方法と同様にして求めた。その結果を図9に示す。

[0081] 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、HC生成触媒33Aの入口温度は220℃に設定した。

[0082] 図7に示すように、NO_x浄化触媒におけるNO_xの転化率（還元率）は、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給されるアセチレン量の割合が高いほど、NO_x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炭化水素全量に対して、HC生成触媒33Aから供給されるアセチレン量が0.025以上（ C_2H_2 量／HC全量 ≥ 0.025 ）であると90%以上の高いNO_x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、HC生成触媒で酸化的脱水素反応とこれに伴う縮合によって、排ガス中の炭化水素からアセチレンと水素等が生成され、窒素酸化物を還元するために必要十分な量の還元剤がNO_x浄化触媒34に供給されるためである。そして、図8に示すように、HC生成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、アセチレンの生成倍率が高くなると、これに伴い水素の生成濃度が高くなり、必要十分な量の還元剤がNO_x浄化触媒に供給されることが確認できた。

[0083] また、図9に示すように、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給されるアセチレン量が、排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して0.17以上（ C_2H_2 量／NMHC全量 ≥ 0.17 ）であると、90%以上ないし95%以上の高いNO_x転化率が得られた。

[0084] <性能試験II>

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HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給される排ガス中の炭化水素全量に対するC₂～5の炭化水素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NO_x浄化触媒34のNO_x転化率を、化学発光法NO_x分析計を用いて、触媒34前後のNO_x濃度を測定して求めた。その結果を図10に示す。

- [0085] 図10に示すように、NO_x浄化触媒におけるNO_x転化率は、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給されるC₂～5の炭化水素量の割合が高いほど、NO_x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炭化水素全量に対して、HC生成触媒から供給されるC₂～5の炭化水素量が0.1以上（C₂～5のHC量／HC全量 $\geq$ 0.1）、より好ましくは0.12以上であると90%以上の高いNO_x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、HC生成触媒で酸化的脱水素反応とこれに伴う縮合によって、排ガス中の未燃の炭化水素からC₂～5の低級炭化水素と共に水素が生成され、還元剤となる水素がNO_x浄化触媒に十分に供給されるためである。また、C₂～5の低級炭化水素は、C₅を超える炭化水素よりも反応性が高いことから、NO_x浄化触媒において還元剤としても作用し、NO_x浄化効率を向上させていると考えられる。

[0086] <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HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給される排ガス中のC₂～5の炭化水素全量に対する、アセチレン以外のC₂～5の炭化水素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NO_x浄化触媒34のNO_x転化率を、化学発光法NO_x分析計を用いて、触媒34前後のNO_x濃度を測定して求めた。その結果を図11に示す。

- [0087] 図11に示すように、NO_x浄化触媒におけるNO_x転化率は、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給されるアセチレン以外のC₂～5の炭化水素量の割合が高いほど、NO_x転化率が高いことが確認できた。特に、排ガス

中のC₂～5の炭化水素全量に対して、HC生成触媒から供給されるアセチレン以外のC₂～5の炭化水素量が0.05以上（C₂H₂以外のC₂～5のHC量／C₂～5のHC全量 $\geq$ 0.05）、より好ましくは0.1以上であると、90%以上の高いNO_x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、排ガス中の炭化水素からC₂～5の低級炭化水素と水素が生成され、水素と共に、アセチレン以外のC₂～5の低級炭化水素もNO_x浄化触媒において還元剤として作用するためと考えられる。

[0088] <性能試験 I V>

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HC生成触媒33AからNO_x浄化触媒34に供給される排ガス中のC₂～5の炭化水素全量に対する、C₂～5のオレフィン系炭化水素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NO_x浄化触媒34のNO_x転化率を、化学発光法NO_x分析計を用いて、触媒34前後のNO_x濃度を測定して求めた。その結果を図12に示す。また、リッチ区間において、NO_x浄化触媒34の出口における排ガス中の水素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。その結果を図13に示す。

[0089] 図12に示すように、NO_x浄化触媒におけるNO_x転化率は、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給されるC₂～5のオレフィン系炭化水素量と、窒素酸化物を窒素に還元するNO_x転化率とは相関関係があることが分かった。HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中のC₂～5の炭化水素全量に対して、C₂～5のオレフィン系炭化水素量が0.6以上（C₂～5のオレフィン系炭化水素量／C₂～5のHC全量 $\geq$ 0.6）であると、90%以上の高いNO_x転化率が得られた。更にC₂～4のオレフィン系炭化水素量が0.8以上（C₂～5のオレフィン系炭化水素量／C₂～5のHC全量 $\geq$ 0.8）であると、99%近くの非常に高いNO_x転化率が得られた。

[0090] また、図13に示すように、HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給され

るC₂～5のオレフィン系炭化水素量が大きい程、NO_x浄化触媒の出口における排ガス中の水素の残存率は増大している。この結果から、HC生成触媒で生成されるC₂～5のオレフィン系炭化水素量が大きくなると、この低級オレフィン系炭化水素と共に生成される還元剤(H₂)の量が増大することが分かった。さらに、NO_x浄化触媒において、C₂～5のオレフィン系炭化水素の酸化的脱水素反応が促進され、生成された水素等が還元剤として有効に利用されるため、高いNO_x転化率を得られることが分かった。

[0091] [第二実施形態]

以下、本実施形態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。本実施形態の排ガス浄化システムは、図1に示すように、第一実施形態と同様に、内燃機関1の排ガス流路3の下流側にNO_x浄化触媒34を配置し、上流側にHC生成器33を配置している。上記NO_x浄化触媒34は、第一実施形態と同様に、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を吸蔵及び脱離して浄化する機能を有する。そして、本実施形態のシステムに用いるHC生成器33は、第一実施形態と同様に、内燃機関1から排出された排ガス中の炭化水素からアセチレン(C₂H₂)及び／又はアセチレン以外の炭素数2～5(C₂～5)の炭化水素を生成する機能を有する。ここで、第一実施形態では、HC生成器33としてHC変換触媒を含有するHC生成触媒33Aを用いたが、本実施形態では、以下に説明するHC生成器33Bを用いている。

[0092] 図14に示すように、HC生成器33Bは、反応容器70に、内燃機関1から排出された排ガスの少なくとも一部を供給する供給管71と、前記反応容器70に燃料ガスを供給する燃料噴射装置72と、前記排ガスと燃料ガスの混合物に放電して火花点火させる電極を有するスパークプラグ73と、を備える。さらに、前記HC生成器33Bは、生成したアセチレン及び／又はアセチレン以外の炭素数2～5の炭化水素の流れを整流するための整流器74と、生成したアセチレン等をNO_x浄化触媒34に供給する排出管75と、を備える。ここで、上記HC生成器33Bは、図6に示す排ガス浄化シス

テムにおけるHC生成触媒33Aと置換することができる。そのため、燃料噴射装置72としては、図6に示す第2の燃料供給通路6、第2のサプライポンプ61及びインジェクタ62を使用することができる。

[0093] そして、アセチレン及び／又はアセチレン以外の炭素数2～5の炭化水素は、HC生成器33Bを用いて次の方法により生成される。まず、上記反応容器70に、供給管71を通じて内燃機関1から排出された排ガスが供給され、さらに燃料噴射装置72を通じて燃料ガスが供給される。このとき、排ガス及び燃料ガスの混合ガスにおいて空気過剰率(λ)を0.9以下とし、さらに混合ガス中の酸素濃度を0.8～1.5vol%にするように、排ガスと燃料ガスを調整する。上記酸素濃度は、第一実施形態で説明したように、吸気絞り弁24及びEGR弁5の開度を制御することにより上記範囲内に調整することができる。また、空気過剰率(λ)は、燃料噴射装置72からの燃料の噴射量を制御することにより上記範囲内に調整することができる。

[0094] そして、反応容器70内で排ガスと燃料ガスを混合した後、スパークプラグ73によって火花点火され、燃料ガスが燃焼する。これにより、アセチレン及び／又はアセチレン以外の炭素数2～5の炭化水素が生成し、その後、整流器74により整流され、排出管75を通じてアセチレン等がNO_x浄化触媒34に供給される。

[0095] このように、本実施形態の排ガス浄化システムではHC生成触媒33Aの代わりにHC生成器33Bを用いた。そのため、NO_x浄化触媒34に対して、必要な時に必要な量のアセチレン及び／又はアセチレン以外の炭素数2～5の炭化水素を供給することができる。つまり、NO_x浄化触媒34は、一定量のNO_xを吸蔵することができるため、NO_x吸蔵量が飽和状態となった時にHC生成器33Bを用いてアセチレン等を供給しつつ、内燃機関により空燃比をストイキ又はリッチにすることにより、NO_xトラップ材からの窒素酸化物(NO_x)が放出され、そして還元ガスによって、効率良くNO_xを還元することができる。

[0096] なお、図14に示すHC生成器33Bは、供給管71を通じて、内燃機関

1から排出された排ガスの少なくとも一部を反応容器70に供給する。しかし、反応容器70には排ガスの代わりに外部から供給管71を通じて空気を供給しても良い。ただ、上記排ガスには未燃の炭化水素が残留しているが、空気には炭化水素が残留していない。そのため、上記混合ガスにおける空気過剰率(λ)を0.9以下にするために、若干多めの燃料ガスを供給する必要がある。

[0097] なお、第一実施形態と同様に、HC生成器33Bで生成されるアセチレン量は、 NO_x 浄化触媒34に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、体積比で0.03以上であることが好ましい。また、HC生成器33Bから NO_x 浄化触媒34に供給されるアセチレン量は、 NO_x 浄化触媒34に供給される排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して、体積比で0.17以上であることが好ましい。さらに、HC生成器33Bから NO_x 浄化触媒34に供給される $\text{C}_2 \sim 5$ の炭化水素量は、 NO_x 浄化触媒34に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、体積比で0.1以上($\text{C}_2 \sim 5$ のHC量/HC全量 ≥ 0.1)であることが好ましい。また、HC生成器33Bから NO_x 浄化触媒34に供給される C_2H_2 以外の $\text{C}_2 \sim 5$ の炭化水素量は、 NO_x 浄化触媒34に供給される排ガス中の $\text{C}_2 \sim 5$ の炭化水素全量に対して、体積比で0.05以上であることが好ましい。そして、HC生成触媒で生成される $\text{C}_2 \sim 5$ のオレフィン系炭化水素の量は、 NO_x 浄化触媒に供給される排ガス中の $\text{C}_2 \sim 5$ の炭化水素全量に対して、好ましくは体積比で0.6以上、より好ましくは体積比で0.8以上である。

[0098] HC生成器33Bで生成される C_2H_2 以外の $\text{C}_2 \sim 5$ の低級炭化水素としては、第一実施形態と同様に、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。そして、第一実施形態と同様に、HC生成器33Bで生成されるアセチレンや、 C_2H_2 以外の $\text{C}_2 \sim 5$ の低級炭化水素のうち、多重結

合、特に二重結合を有するC₂～5のオレフィン系炭化水素の量が多いほうが好ましい。

[0099] [第三実施形態]

以下、本実施形態の排ガス浄化システム及び排ガス浄化方法について、図面に基づき詳細に説明する。

[0100] 本実施形態の排ガス浄化システムは、図1に示すように、第一実施形態と同様に、内燃機関1の排ガス流路3の下流側にNO_x浄化触媒34を配置し、上流側にHC生成器133を配置している。上記NO_x浄化触媒34は、第一実施形態と同様に、排ガス中の窒素酸化物（NO_x）を吸蔵及び脱離して浄化する機能を有する。そして、本実施形態のシステムに用いるHC生成器133は、排ガス中の炭化水素から芳香族炭化水素を生成する機能を有する。

[0101] まず、排ガス流路3の上流側に配置されたHC生成器133について説明する。上記HC生成器133としては、排ガス中の炭化水素から芳香族炭化水素を生成するHC生成触媒133Aを使用することができる。図15は、本実施形態の排ガス浄化システムに用いるHC生成触媒133Aの一例を示す斜視図及び部分拡大図である。HC生成触媒133Aは、例えばコーディエライト製等のハニカム状のモノリス型担体133aに、HC変換触媒を含む触媒層133cと、HC変換触媒とOSC材の両方を含む触媒層133bを担持させたものである。

[0102] そして、HC生成触媒133Aは、排ガス中の炭素数が6以上（C₆以上）のパラフィン系炭化水素及び炭素数が6以上のオレフィン系炭化水素を芳香族炭化水素に変換するHC変換触媒と、酸素の吸蔵放出性能の高いOSC材と、を含有するものが好ましい。HC変換触媒としては、白金（Pt）、ロジウム（Rh）及びパラジウム（Pd）から成る群より選ばれた少なくとも一種の貴金属元素を含むものが好ましい。また、OSC材としては、遷移金属元素、具体的にはセリウム（Ce）及びプラセオジム（Pr）から成る群より選ばれた少なくとも一種の遷移金属元素を含む酸化物等が挙げられる。

。このような酸化物としては、二酸化セリウム (CeO_2) や酸化プラセオジウム (Pr_6O_{11}) 等が挙げられる。

[0103] HC生成触媒133Aに担持させるHC変換触媒量、具体的にはPt、Rh又はPd等の貴金属量は2.8～12.0g/Lであることが好ましい。HC生成触媒133Aに担持させる貴金属元素の担持量が2.8～12.0g/Lであると、脱水素反応により、排ガス中に含まれるC6以上のパラフィン系炭化水素及び／又はC6以上のオレフィン系炭化水素を効率的に芳香族炭化水素に変換することができる。さらに上記炭化水素の脱水素反応によって水素を多量に含む還元ガスを生成することができる。

[0104] HC変換触媒は、HC生成触媒133Aに供給される排ガス中の酸素濃度が0.8～1.5vol%と少量の酸素を活用して、排ガス中の未燃の炭化水素を芳香族炭化水素に変換すると共に、脱水素反応により水素を生成することができるものが好ましい。また、HC変換触媒は、200℃以上で活性化するのが好ましい。

[0105] HC生成触媒133A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ど、断続的又は連続的にHC変換触媒を構成する貴金属元素の含有量を増大させたものが好ましい。つまり、図15に示すように、ハニカム担体133aから排ガス流路133dに向かうにつれ、HC変換触媒の含有量を増大させたものが好ましい。HC生成触媒133Aにおいて、表面133eに近いほどHC変換触媒の含有量を増大させる方法としては、貴金属の含有量が異なるスラリを複数塗り重ねて、表面133eに近いほど貴金属量の含有量が多くなるように、複数の触媒層を形成する方法が挙げられる。

[0106] また、HC生成触媒133Aは、同一の触媒層内に、HC変換触媒を構成する貴金属元素及びOSC材を構成する遷移金属元素の両方を含むことが好ましい。HC生成触媒133Aにおいて、同一の触媒層内に上記貴金属元素と遷移金属元素の両方が含まれていると、例えばリッチスパイク制御の実施時に、C6以上のパラフィン系炭化水素等の未燃の炭化水素がOSC材に吸

蔵されている酸素を奪う。そして、HC変換触媒の作用により、未燃の炭化水素から芳香族炭化水素に変換され易くなり、同時に水素も生成され易くなる。即ち、同一の触媒層内にHC変換触媒及びOSC材の両方が含まれていると、芳香族炭化水素及び水素を生成する脱水素反応が起こり易くなるため、好ましい。

[0107] なお、HC生成触媒133Aは、ハニカム担体上に、HC変換触媒及びOSC材の両方を含む触媒層のみならず、HC変換触媒のみを含む触媒層、OSC材のみを含む触媒層を適宜選択して形成することができる。つまり、図15では触媒層が二層構造となっているが、触媒層はHC変換触媒及びOSC材の少なくとも一方を含有する単層であっても良く、さらに三層以上であっても良い。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、高比表面積基材上に、HC変換触媒であるPt、Rh及びPd等の貴金属や、OSC材であるCe及びPrの酸化物等を分散させたものを用いることができる。高比表面積基材としては、アルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)及びチタニア(TiO_2)等の粉末を用いることができる。

[0108] また、触媒層の形成方法としては、まず、Pt、Rh又はPd等の貴金属元素を含むスラリー、Ce又はPrの遷移金属元素を含む酸化物等を含むスラリー、上記貴金属元素及び遷移金属元素の両者を含むスラリーの少なくとも一つを調製する。次に、これらのスラリーを、モノリス担体上に付着させ、その後乾燥及び焼成することにより、触媒層を形成することができる。

[0109] その他、HC生成触媒133Aとして、HC変換触媒及び／又はOSC材を粒状化又はペレット化しても良い。そして、粒状化又はペレット化したHC変換触媒及びOSC材を各々別個に、又は、混合して容器に充填し、排ガス流路3に配置しても良い。

[0110] また、HC生成触媒133Aで生成される芳香族炭化水素の量は、 NO_x 浄化触媒34に供給される排ガス中の非メタン炭化水素(NMHC)全量に対して、体積比で0.02以上(芳香族HC量/NMHC全量 $\geq$ 0.02)であることが好ましい。HC生成触媒133Aから NO_x 浄化触媒34に供

給される排ガス中の芳香族炭化水素量が、排ガス中のNMHC全量に対して0.02以上であると、芳香族炭化水素の生成と共に、窒素酸化物の還元には有効な必要十分量の水素を生成することができる。そして、HC生成触媒133Aは、窒素酸化物の還元には有効な必要十分量の水素を含む還元ガスをNOx浄化触媒34に供給することができる。そのため、窒素酸化物を窒素に還元するNOx転化率を向上させることができる。また、排ガス中のNMHC全量に対して、NOx浄化触媒34に供給される芳香族炭化水素量が0.02以上であると、光化学スモッグの原因となりやすいNMHC量を低減して、NOxの浄化に必要な十分量の還元剤(H₂)を含む還元ガスを生成することができる。なお、NOx浄化触媒34に供給される排ガス中の芳香族炭化水素量及び非メタン炭化水素量は、上述のように上記排ガスをガスクロマトグラフ質量分析計により分析することにより求めることができる。

[0111] 本実施形態の排ガス浄化システムにおいて、HC生成触媒133Aの下流側に配置されたNOx浄化触媒としては、第一実施形態で詳述したNOx浄化触媒34を使用することができる。また、排ガス浄化システムとしては、第一実施形態で詳述した、図5及び図6のシステムを使用することができる。ただ、本実施形態の排ガス浄化システムは、リッチスパイク制御の実施時において、C6以上のパラフィン系炭化水素及び／又はC6以上のオレフィン系炭化水素を多量に含有するガスをHC生成触媒133Aに供給することが好ましい。つまり、上記燃料ガス供給装置を用いて、C6以上のパラフィン系炭化水素及び又はC6以上のオレフィン系炭化水素を含むガスを、HC生成触媒133Aに供給することが好ましい。

[0112] 例えばリッチスパイク制御の実施時において、燃料ガス供給装置により、C6以上のパラフィン系炭化水素及び／又はC6以上のオレフィン系炭化水素を含むガスがHC生成触媒133Aに供給されると、HC生成触媒133Aで、C6以上のHCから芳香族炭化水素が生成される。さらに、この生成に伴う脱水素反応によって、還元剤である水素が生成される。このように、リッチスパイク制御の実施時において、HC生成触媒133Aで、還元剤と

なる水素を多く含む還元ガスが生成されると、この還元ガスが NO_x 浄化触媒 34 に供給されるため、触媒から脱離した窒素酸化物の NO_x 転化率（還元率）を高めることができる。

[0113] 上述のように上記排ガス浄化システムは、 C_6 以上のパラフィン系炭化水素及び／又は C_6 以上のオレフィン系炭化水素を多量に含有するガスを HC 生成触媒 133A に供給することが好ましい。そのため、上記排ガス浄化システムは、炭素数の大きい炭化水素を多量に含有する軽油を燃料として用いるディーゼルエンジンの排ガス浄化システムとして好適に用いることができる。

[0114] 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。

[0115] 実施例 3 では、上記実施例 1 の HC 生成触媒 1 と NO_x 浄化触媒を使用した。さらに実施例 4 では、上記実施例 2 の HC 生成触媒 2 と NO_x 浄化触媒を使用した。さらに、図 6 に示すように、日産自動車株式会社製直列 4 気筒 2500 cc 直噴ディーゼルエンジン 1 の排ガス流路 3 の上流側に HC 生成触媒 133A（実施例 3 の HC 生成触媒 1 又は実施例 4 の HC 生成触媒 2）を装着し、排ガス浄化システムを形成した。さらに、この HC 生成触媒 133A の下流側に NO_x 浄化触媒 34 を装着した。また、比較例 2 として、 HC 生成触媒 133A を装着せず、 NO_x 浄化触媒 34 のみを排ガス流路 3 に装着し、排ガス浄化システムを形成した。

[0116] 次に、上記実施例 3、4 及び比較例 2 の排ガス浄化システムを、リーン（ $A/F=30$ ）で 40 秒間運転した後、リッチ（ $A/F=11.7$ ）で 2 秒間運転するリッチスパイク制御を実施する操作を繰り返した。そして、このリッチスパイク制御の実施時に、燃料ガス供給装置（インジェクタ 62）から HC 生成触媒 133A の入口側の排ガス流路 3 に直接燃料を噴射して、 C_6 以上のパラフィン系炭化水素及び／又は C_6 以上のオレフィン系炭化水素を含むガスを HC 生成触媒 133A に供給した。なお、リッチスパイク制御の実施時の排ガスの空気過剰率 λ は 1.0 以下に制御し、排気の酸素濃度は

特許第 3 9 1 8 4 0 2 号に開示された方法に従い 0.8 ~ 1.2 vol % に制御した。また、使用燃料は、市販の J I S 2 号軽油であり、H C 生成触媒 1 3 3 A の入口温度は 2 2 0 °C に設定した。

[0117] そして、上記リッチスパイク制御の実施時に、H C 生成触媒 1 3 3 A から N O x 浄化触媒 3 4 に供給される排ガス中の N M H C 全量に対する芳香族炭化水素量をガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。また、上記リッチスパイク制御の実施時に、N O x 浄化触媒 3 4 の N O x 転化率を、化学発光法 N O x 分析計を用いて、触媒 3 4 前後の N O x 濃度を測定して求めた。その結果を図 1 6 に示す。

[0118] さらに、上記リッチスパイク制御の実施時に、H C 生成触媒 1 3 3 A から N O x 浄化触媒 3 4 に供給される排ガス中の芳香族炭化水素の濃度 (ppm) と、同じ排ガス中の排ガス全量に対する水素量 (%) と、をガスクロマトグラフ質量分析計で測定した。その結果を図 1 7 に示す。なお、排ガス中の芳香族炭化水素の濃度 (ppm) は排ガス中における芳香族炭化水素の体積比を示し、排ガス全量に対する水素量 (%) も排ガス中における水素の体積比を示す。

[0119] 図 1 6 に示すように、N O x 浄化触媒における N O x の転化率は、H C 生成触媒から N O x 浄化触媒に供給される排ガス中の芳香族炭化水素量の割合が高いほど、N O x 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 N M H C 全量に対して、芳香族炭化水素量が 2.0 % 以上 (芳香族 H C 量 / H C 全量 $\geq$ 0.02) であると 90 % 以上の高い N O x 転化率が得られた。なお、H C 生成触媒を装着していない排ガス浄化システム (比較例 2) では、N O x の転化率は 80 % 未満であった。この結果から、リッチスパイク制御の実施時に、C 6 以上のパラフィン系炭化水素及び／又は C 6 以上のオレフィン系炭化水素を含むガスが H C 生成触媒 1 3 3 A に供給されることによって、H C 生成触媒 1 3 3 A で芳香族炭化水素の生成と共に、脱水素反応によって水素が生成される。そして、生成した水素により N O x の転化率が向上されたと推測できる。このことは、図 1 7 に示す結果からも確認する

ことができる。即ち、図 17 に示すように、HC 生成触媒 133A で芳香族炭化水素が生成されると、芳香族炭化水素の生成量の増大と共に、水素の生成量も増大した。

[0120] 特願 2008-206848 号（出願日：2008 年 8 月 11 日）の全内容は、ここに引用される。

[0121] 以上、実施の形態及び実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明は、排気中の NO_x を吸蔵及び脱離する NO_x 浄化触媒の上流側に、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 HC 生成器を配置する。これにより、この HC 生成器において、酸化的脱水素反応により排ガス中の未燃の炭化水素から、アセチレン及び／又はアセチレン以外の炭素数が 2～5 の炭化水素と共に、水素や一酸化炭素等を生成する。そして、還元剤となる水素等を多く含む還元ガスを上記 NO_x 浄化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。

[0123] さらに本発明は、上記 NO_x 浄化触媒の上流側に、排気中の炭化水素から芳香族炭化水素を生成する HC 生成器を配置する。そして、上記 HC 生成器に、炭素数が 6 以上のオレフィン系炭化水素及び／又は炭素数が 6 以上のパラフィン系炭化水素を含有したガスを供給する。これにより、この HC 生成器において、脱水素反応により芳香族炭化水素と共に、水素を生成する。そして、還元剤となる水素等を多く含む還元ガスを上記 NO_x 浄化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。

符号の説明

[0124] 1 内燃機関
 3 排ガス流路
 33 HC 生成器

3 4 N O x 浄化触媒

1 0 0 排ガス浄化システム

請求の範囲

- [請求項1] 排ガス流路に配置した窒素酸化物を浄化する NO_x 浄化触媒と、
前記 NO_x 浄化触媒の上流側の前記排ガス流路に配置し、排ガス中の炭化水素から、アセチレン、アセチレン以外の炭素数が2～5の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成するHC生成器と、
を備えたことを特徴とする排ガス浄化システム。
- [請求項2] 前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒から NO_x 浄化触媒に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、アセチレン量が体積比で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] 前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒から NO_x 浄化触媒に供給される排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して、アセチレン量が体積比で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] 前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒から NO_x 浄化触媒に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、炭素数が2～5の炭化水素量が体積比で0.1以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項5] 前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒から NO_x 浄化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の炭化水素量が体積比で0.05以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項6] 前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乃至5のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

- [請求項7] 前記H C生成器はH C生成触媒であり、
前記H C生成触媒からNO_x浄化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乃至6のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項8] 前記H C生成器はH C生成触媒であり、
前記H C生成触媒からNO_x浄化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7に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項9] 前記H C生成器はH C生成触媒であり、
前記H C生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して、芳香族炭化水素の量が2.0質量%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10] 前記H C生成器はH C生成触媒であり、
前記H C生成触媒は、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一種を含むH C変換触媒と、酸素を吸蔵する能力を有するOSC材と、を含有することを特徴とする請求項1乃至9のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項11] 前記H C生成器はH C生成触媒であり、
前記H C生成触媒において、排ガスと接触する表面に近いほど、前記H C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10に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項12] 前記H C変換触媒の含有量が2.8～12.0g/Lであることを特徴とする請求項10又は11に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項13] 排ガス中に燃料を供給する装置をさらに備えたことを特徴とする請求項1乃至12のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。
- [請求項14] 排ガス流路に配置した窒素酸化物を浄化するNO_x浄化触媒と、前

記NO_x浄化触媒の上流側の前記排ガス流路に配置し、排ガス中の炭化水素からアセチレン、アセチレン以外の炭素数が2～5の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成するHC生成触媒と、を備えた排ガス浄化システムを準備する工程と、

空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、前記HC生成触媒に供給する排ガス中の酸素濃度を0.8～1.5vol%にする工程と、
を有することを特徴とする排ガス浄化方法。

[請求項15] 前記空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、前記HC生成触媒を200℃以上にすることを特徴とする請求項14に記載の排ガス浄化方法。

補正された請求の範囲
[2009年11月27日(27.11.2009)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後)

内燃機関の排ガス流路に配置した窒素酸化物を浄化するNO_x浄化触媒と、
前記NO_x浄化触媒の上流側の前記排ガス流路に配置し、排ガス中の炭化水素から、アセチレン、アセチレン以外の炭素数が2～5の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成するHC生成器と、
を備え、
前記内燃機関は、空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、前記HC生成器に供給する排ガス中の酸素濃度を0.8～1.5vol%にすることを特徴とする排ガス浄化システム。

[請求項2]

前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、アセチレン量が体積比で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]

前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して、アセチレン量が体積比で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]

前記HC生成器はHC生成触媒であり、
前記HC生成触媒からNO_x浄化触媒に供給される排ガス中の炭化水素全量に対して、炭素数が2～5の炭化水素量が体積比で0.1以上であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

[請求項5]

前記HC生成器はHC生成触媒であり、

前記H C生成触媒からN O x 浄化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の炭化水素量が体積比で0.05以上であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

〔請求項6〕

前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乃至5のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

〔請求項7〕

前記H C生成器はH C生成触媒であり、

前記H C生成触媒からN O x 浄化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乃至6のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

〔請求項8〕

前記H C生成器はH C生成触媒であり、

前記H C生成触媒からN O x 浄化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7に記載の排ガス浄化システム。

〔請求項9〕

前記H C生成器はH C生成触媒であり、

前記H C生成触媒からN O x 浄化触媒に供給される排ガス中の非メタン炭化水素全量に対して、芳香族炭化水素の量が2.0質量%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10〕

前記H C生成器はH C生成触媒であり、

前記H C生成触媒は、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一種を含むH C変換触媒と、酸素を吸蔵する能力を有するOSC材と、を

含有することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

[請求項 1 1]

前記 H C 生成器は H C 生成触媒であり、

前記 H C 生成触媒において、排ガスと接触する表面に近いほど、前記 H C 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 1 0 に記載の排ガス浄化システム。

[請求項 1 2]

前記 H C 変換触媒の含有量が 2. 8 ~ 12. 0 g / L であることを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の排ガス浄化システム。

[請求項 1 3]

排ガス中に燃料を供給する装置をさらに備えたことを特徴とする請求項 1 乃至 1 2 のいずれか一項に記載の排ガス浄化システム。

[請求項 1 4]

排ガス流路に配置した窒素酸化物を浄化する N O x 浄化触媒と、前記 N O x 浄化触媒の上流側の前記排ガス流路に配置し、排ガス中の炭化水素からアセチレン、アセチレン以外の炭素数が 2 ~ 5 の炭化水素及び芳香族炭化水素の少なくとも一つを生成する H C 生成触媒と、を備えた排ガス浄化システムを準備する工程と、

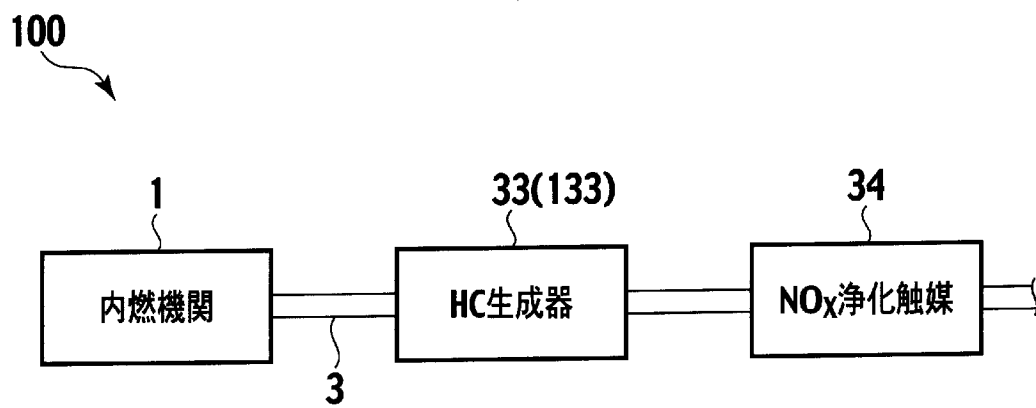
空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、前記 H C 生成触媒に供給する排ガス中の酸素濃度を 0. 8 ~ 1. 5 v o l % にする工程と、

を有することを特徴とする排ガス浄化方法。

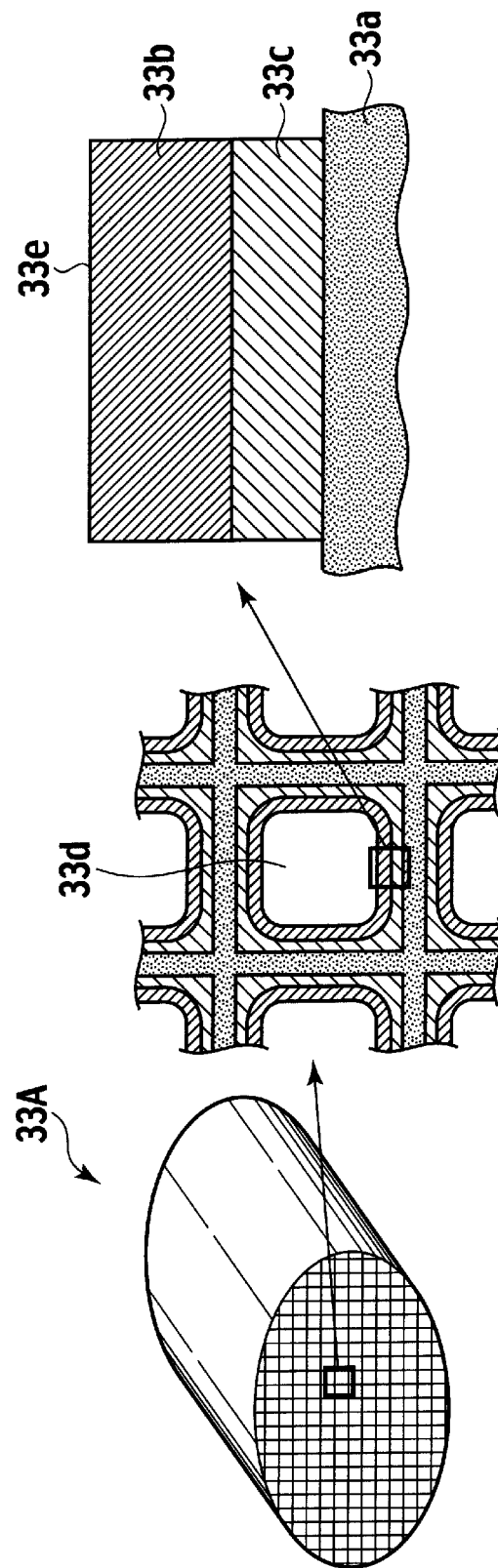
[請求項 1 5]

前記空燃比が理論空燃比又はリッチのときに、前記 H C 生成触媒を 200℃ 以上にすることを特徴とする請求項 1 4 に記載の排ガス浄化方法。

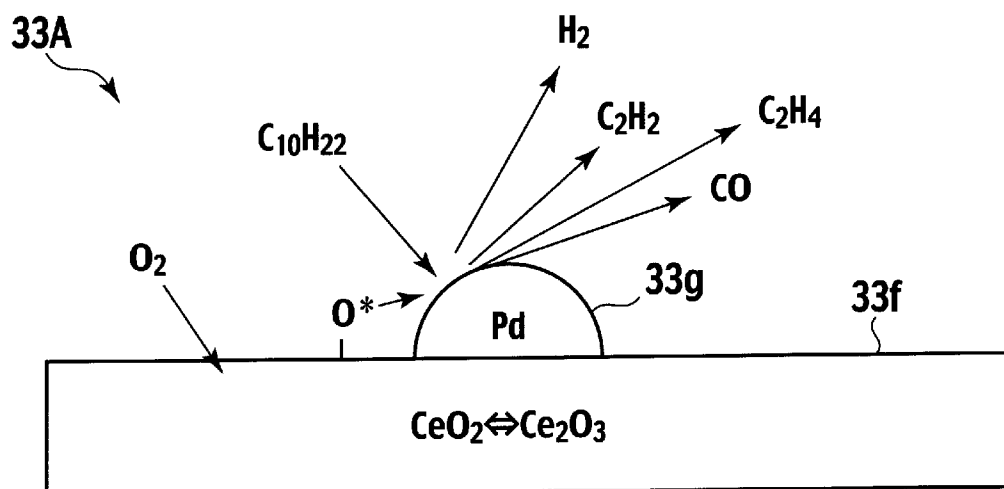
[図1]



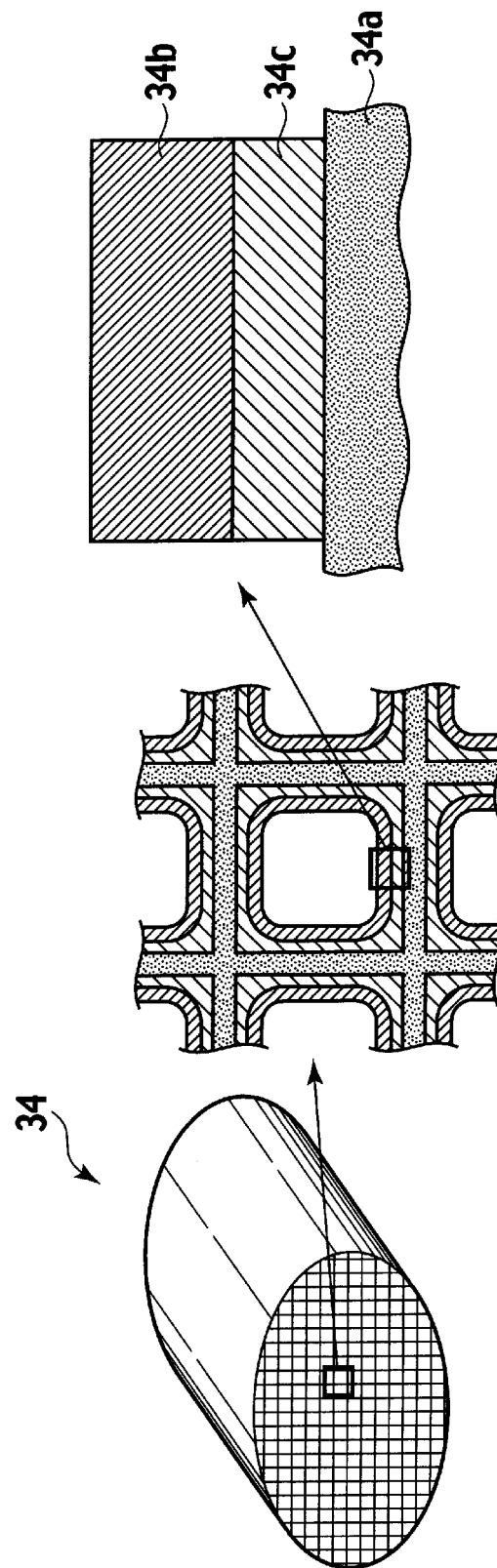
[図2]



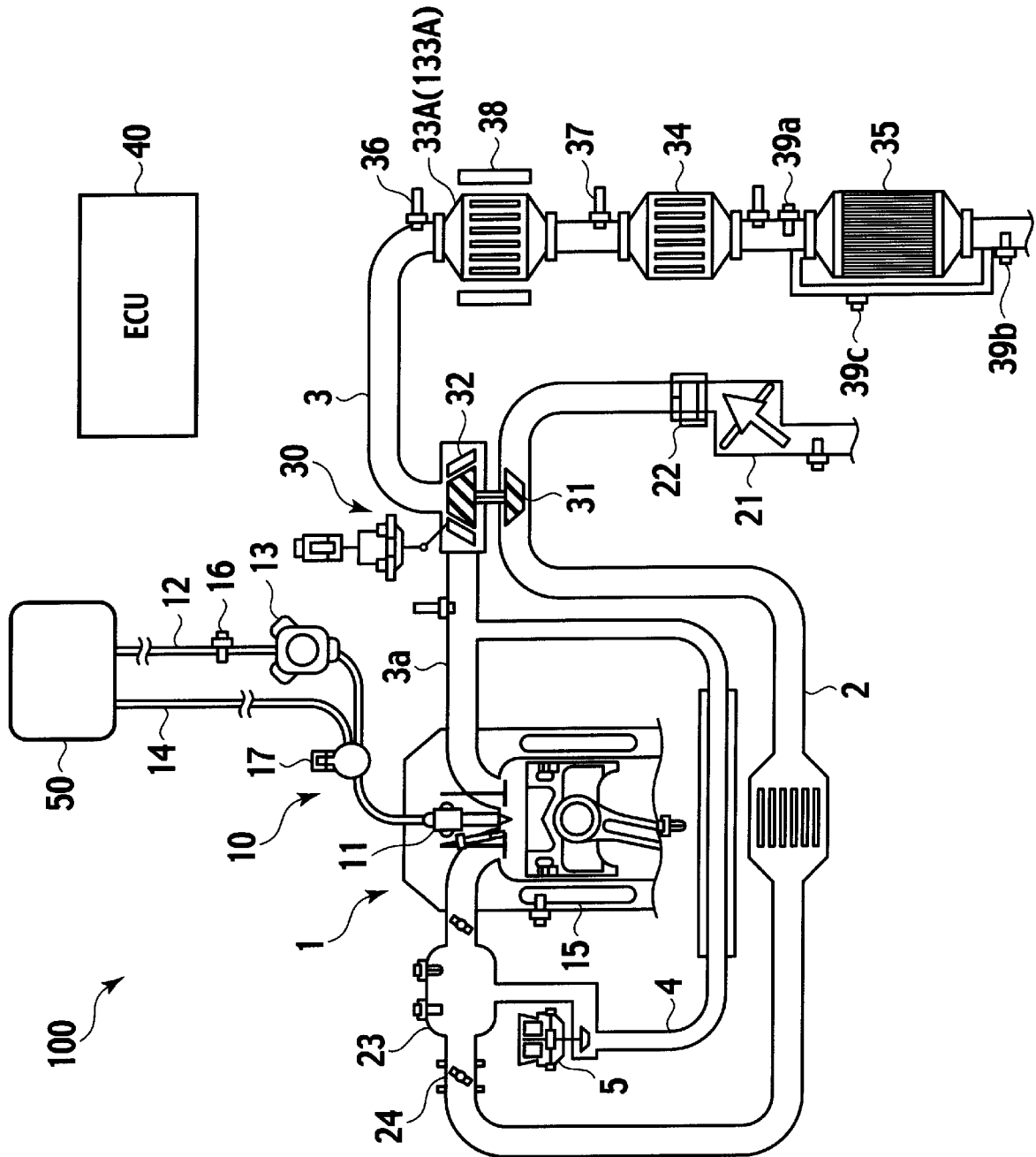
[図3]



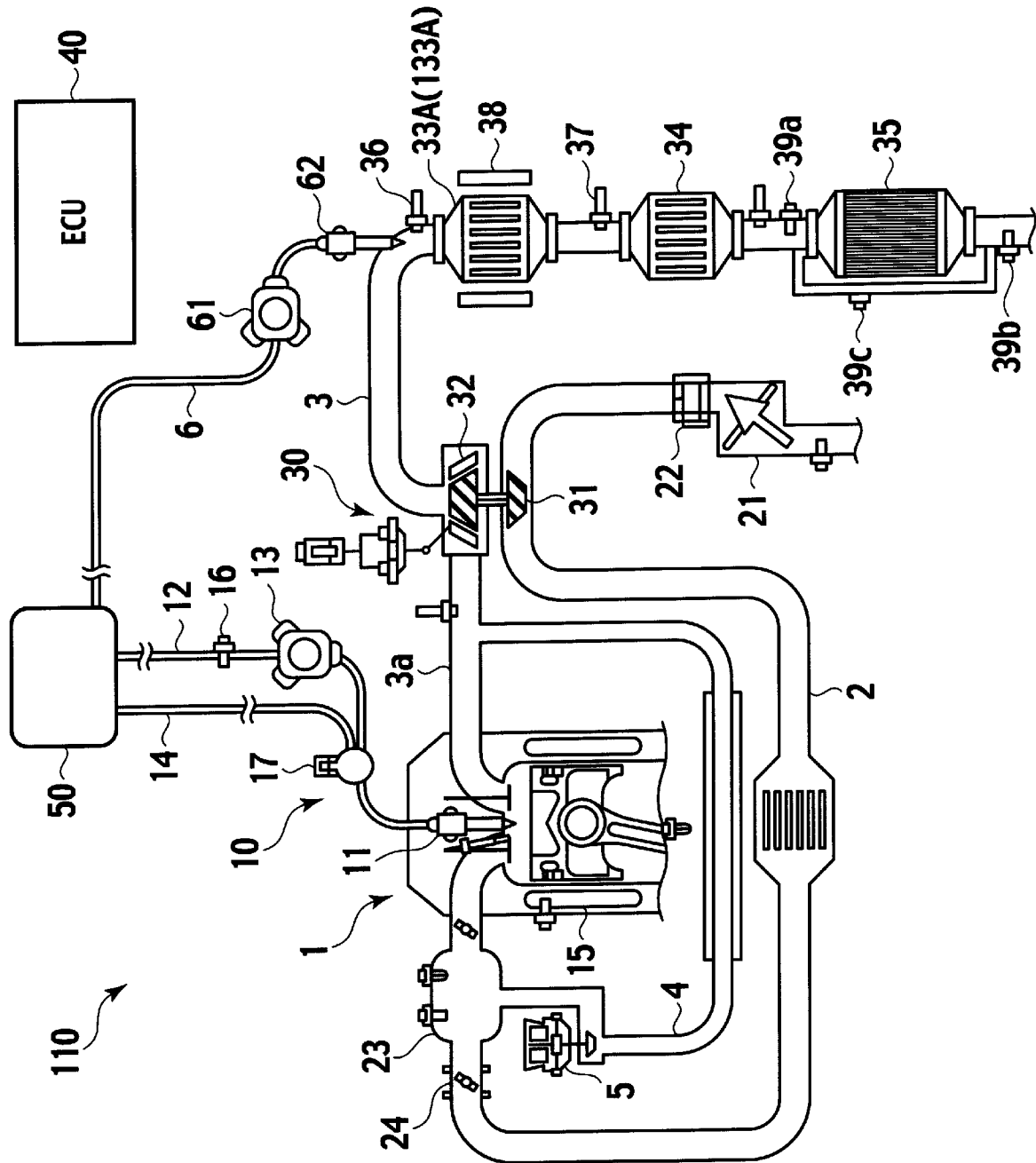
[図4]



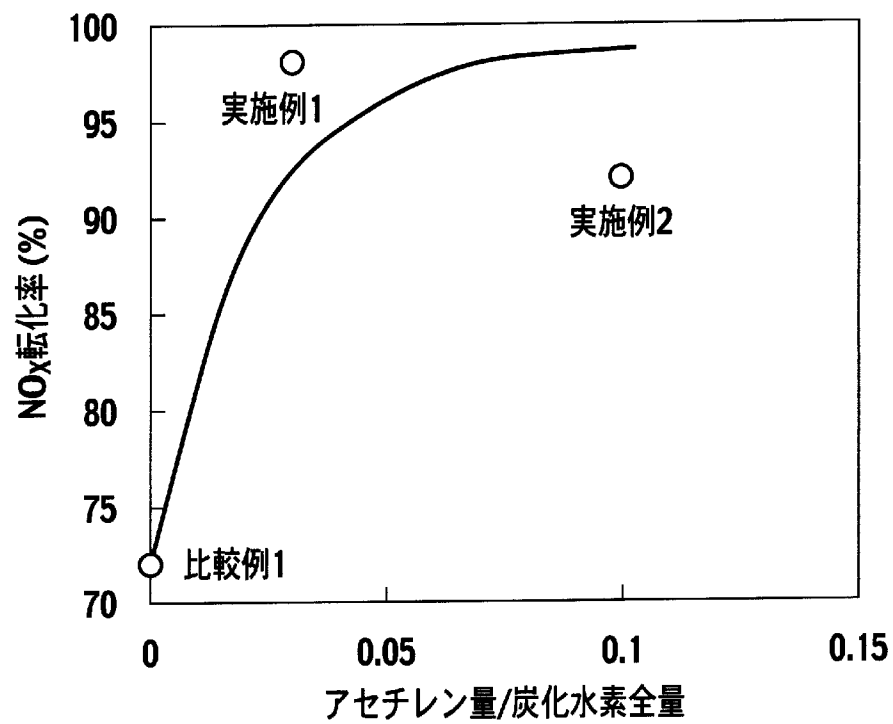
[図5]



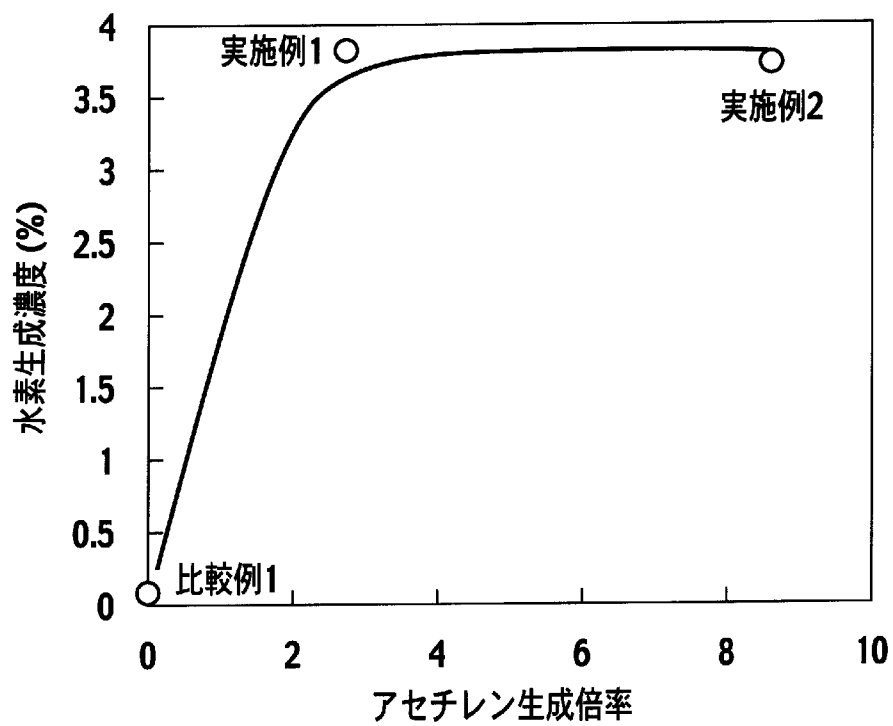
[図6]



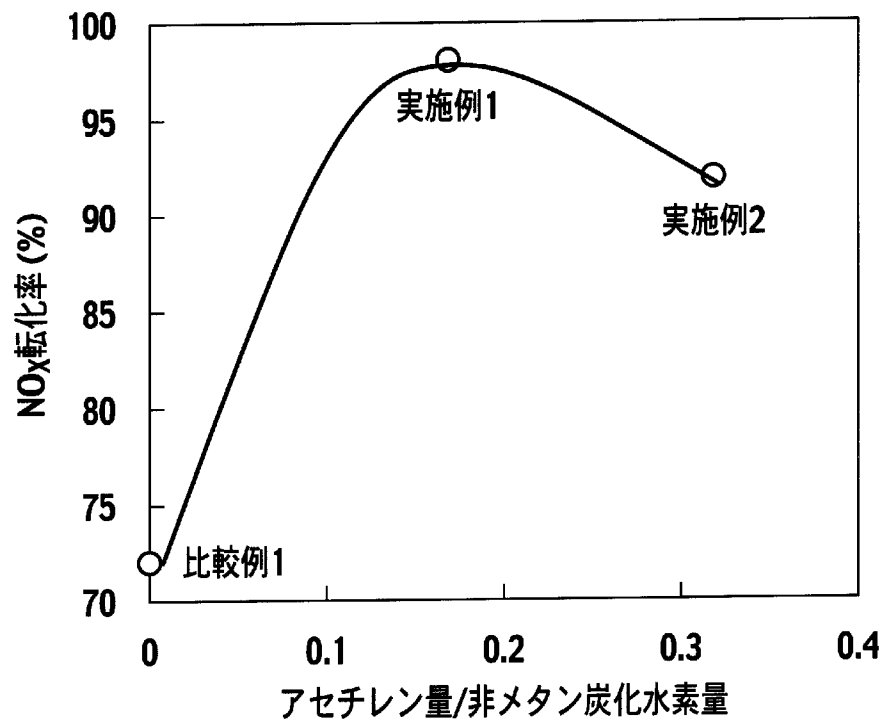
[図7]



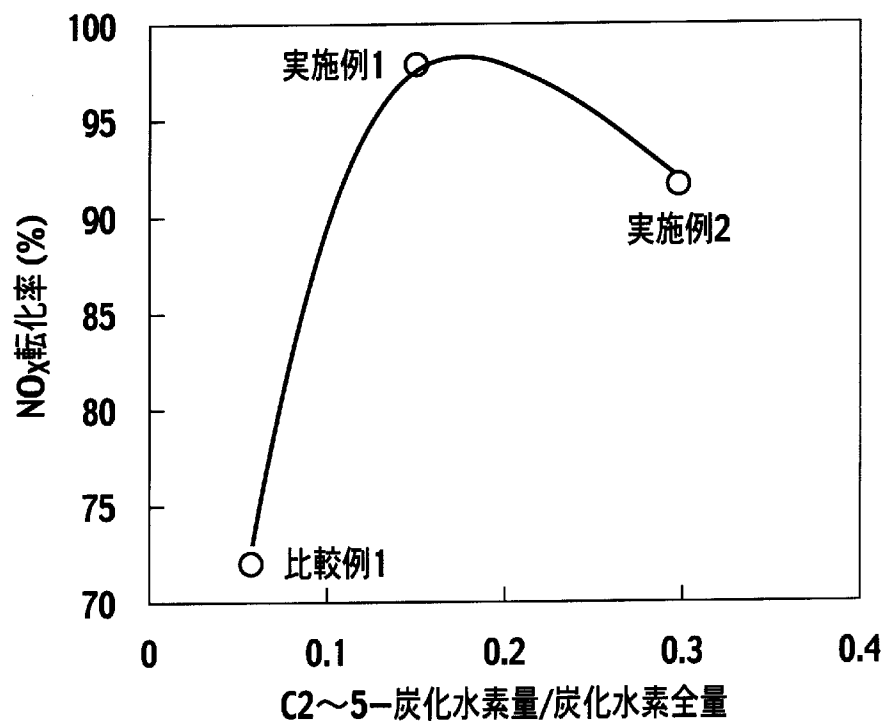
[図8]



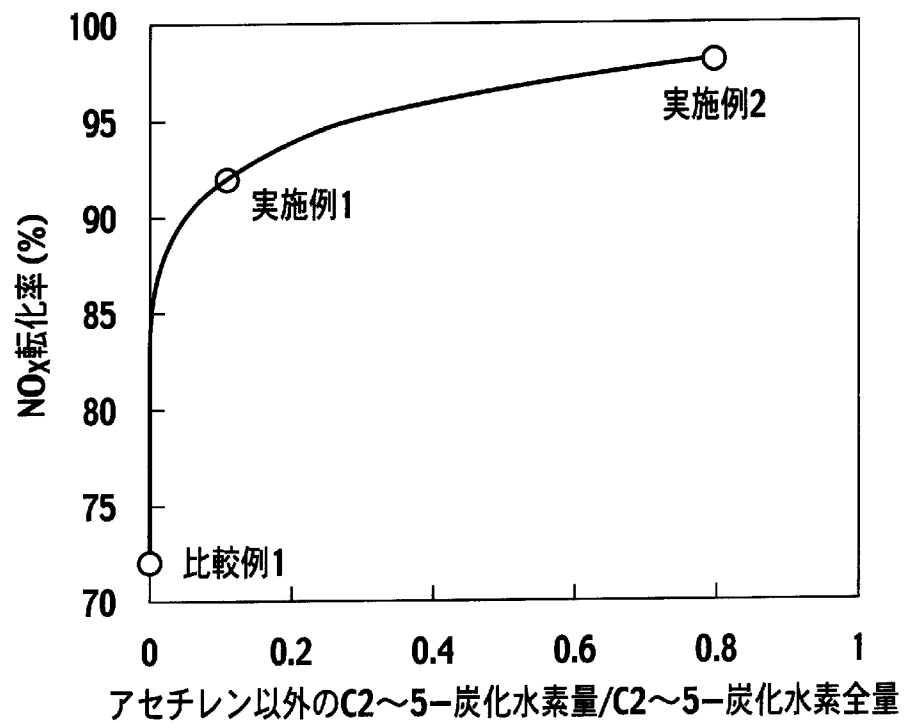
[図9]



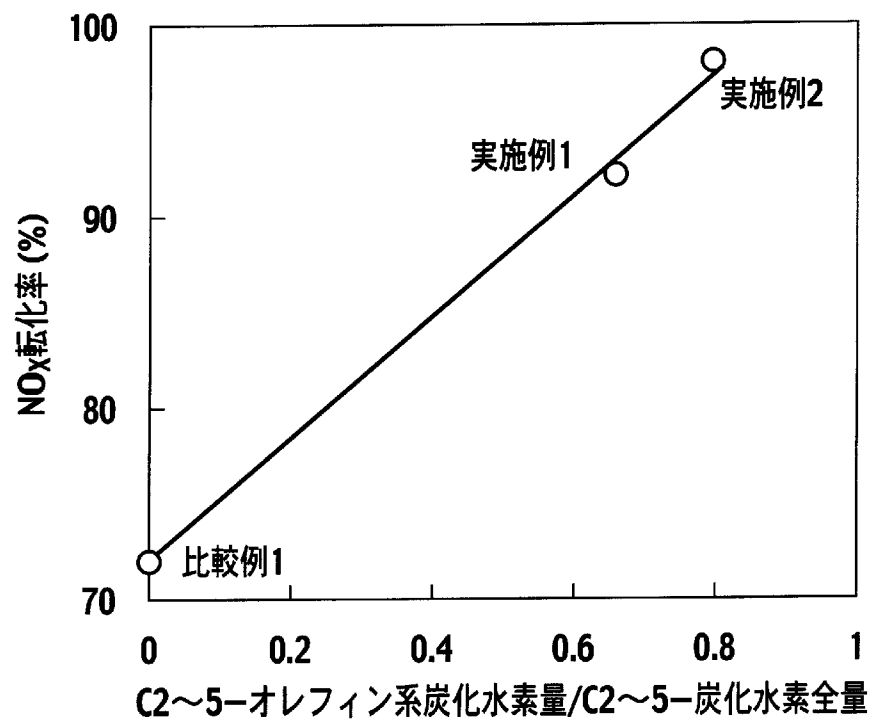
[図10]



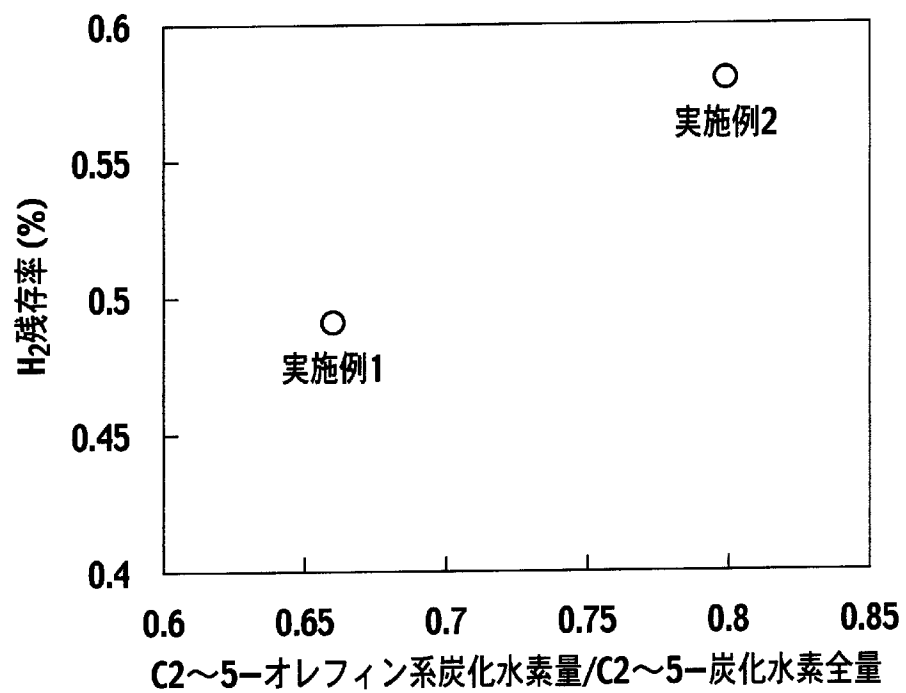
[図11]



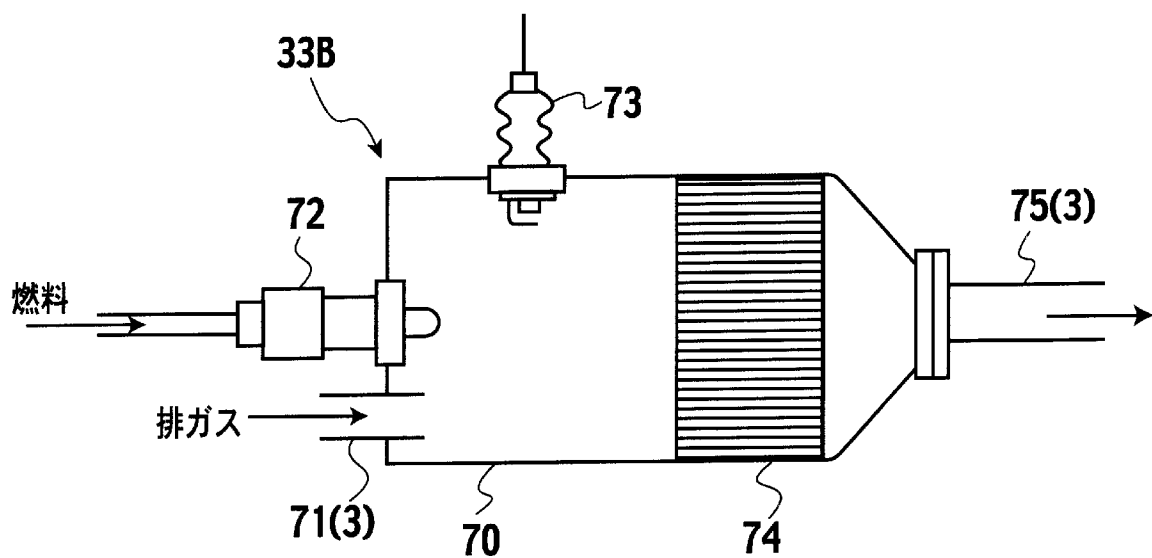
[図12]



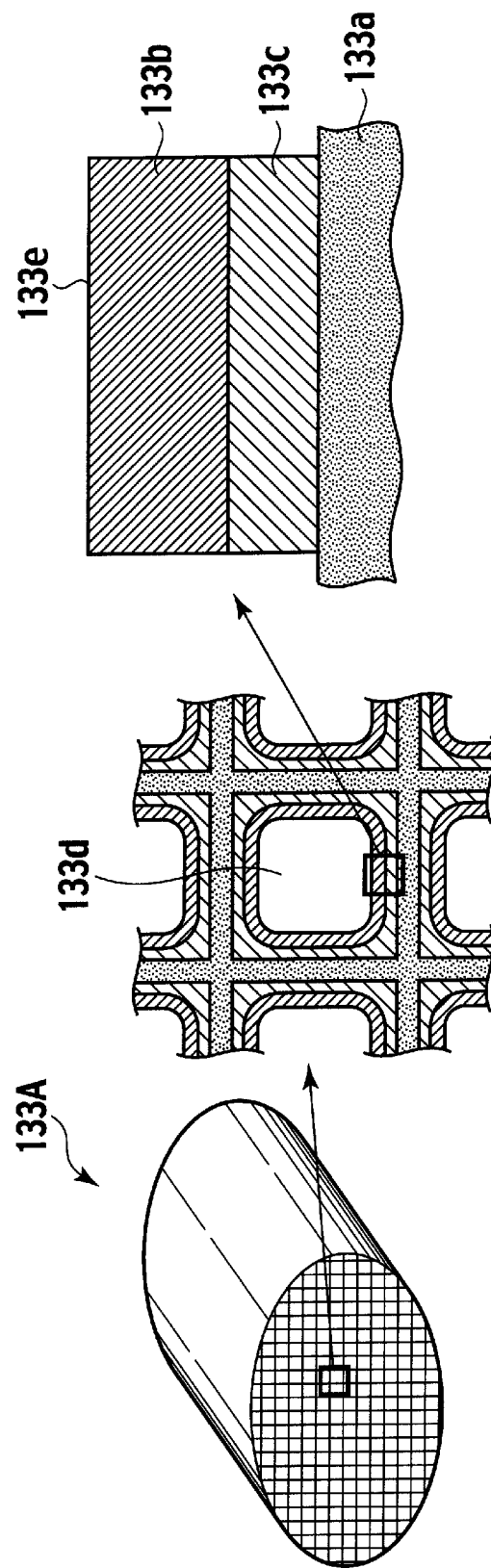
[図13]



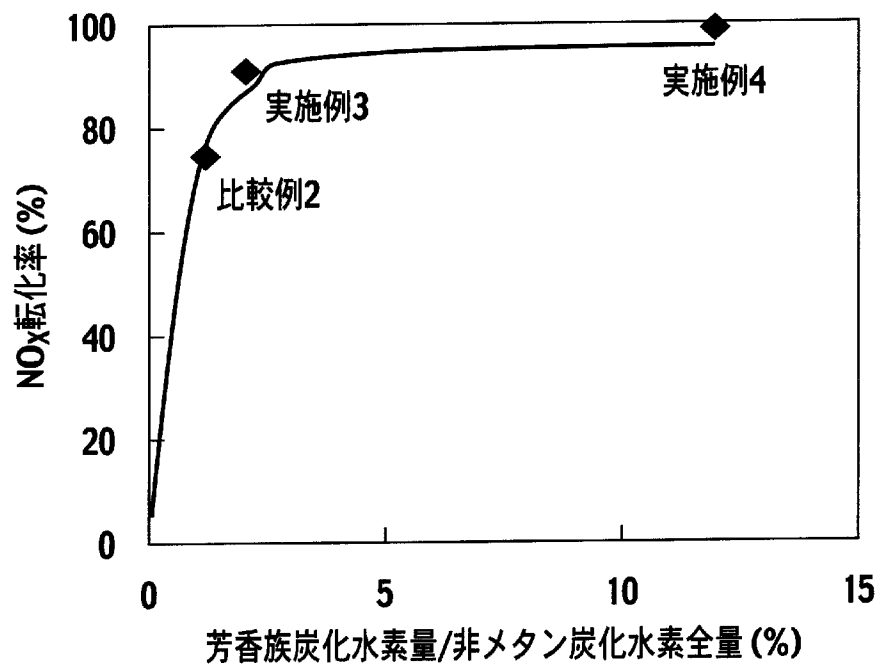
[図14]



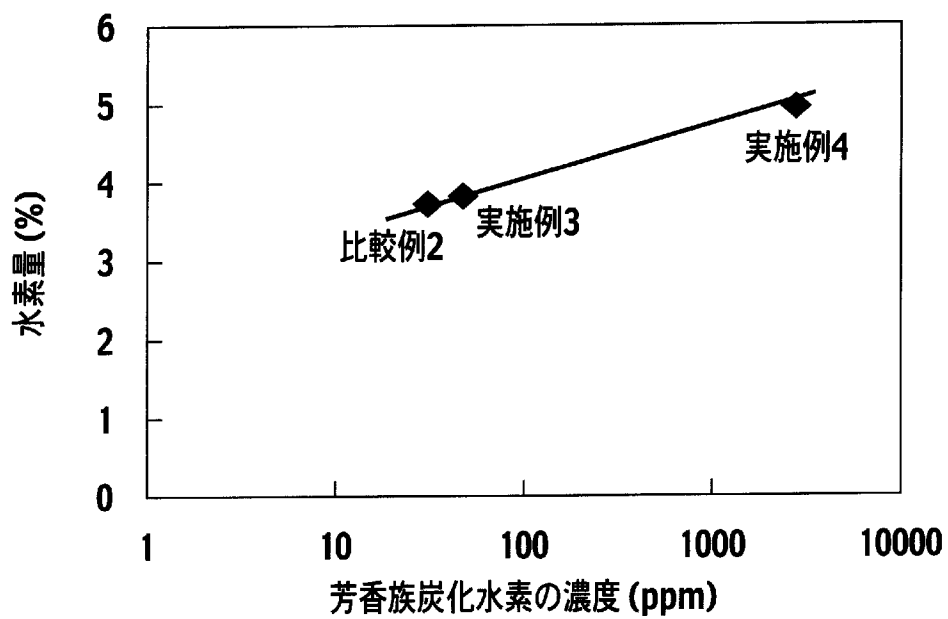
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01N3/08(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J29/74(2006.01)i, F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F01N3/08, B01D53/94, B01J23/63, B01J29/74, F01N3/10, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 4-83516 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 March, 1992 (17.03.92), Claim 1; page 3, lower right column, lines 10 to 17; Fig. 1 (Family: none)	1-9, 13 10-12 14-15
X	JP 6-190245 A (Mazda Motor Corp.), 12 July, 1994 (12.07.94), Par. No. [0052]; Fig. 1 (Family: none)	1
X	JP 2002-266634 A (Isuzu Motors Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Par. Nos. [0035] to [0037]; Fig. 1 (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2009 (17.09.09)

Date of mailing of the international search report
06 October, 2009 (06.10.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064114

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-291847 A (Toyota Motor Corp.), 26 October, 2006 (26.10.06), Par. Nos. [0023], [0034] (Family: none)	10, 12
Y	JP 2000-301000 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 31 October, 2000 (31.10.00), Par. Nos. [0011] to [0012] (Family: none)	11
A	JP 2005-146900 A (Toyota Motor Corp.), 09 June, 2005 (09.06.05), Par. No. [0038] (Family: none)	14-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. F01N3/08(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/63(2006.01)i, B01J29/74(2006.01)i,
F01N3/10(2006.01)i, F01N3/28(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 (I P C))

Int.Cl. F01N3/08, B01D53/94, B01J23/63, B01J29/74, F01N3/10, F01N3/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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 請求項の番号
X Y A	JP 4-83516 A (株式会社日本触媒) 1992.03.17, 請求項1, 第3ページ右下欄第10-17行, 第1図 (ファミリーなし)	1-9, 13 <u>10-12</u> 14-15
X	JP 6-190245 A (マツダ株式会社) 1994.07.12, 段落【0052】, 第1図 (ファミリーなし)	1
X	JP 2002-266634 A (いすゞ自動車株式会社) 2002.09.18, 段落【0035】-【0037】, 第1図 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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

の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

1 7 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / 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)

菅野 裕之

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

3 G

3 5 1 5

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 請求項の番号
Y	JP 2006-291847 A (トヨタ自動車株式会社) 2006.10.26, 段落【0023】, 【0034】 (ファミリーなし)	10, 12
Y	JP 2000-301000 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.10.31, 段落【0011】 - 【0012】 (ファミリーなし)	11
A	JP 2005-146900 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.06.09, 段落【0038】 (ファミリーなし)	14 - 15