

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4733110号  
(P4733110)

(45) 発行日 平成23年7月27日 (2011.7.27)

(24) 登録日 平成23年4月28日 (2011.4.28)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>FO1N 3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	FO1N 3/08	A
<b>BO1D 53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1D 53/36	IO2H
<b>BO1J 29/74</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 29/74	A
<b>BO1J 29/76</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 29/76	A
<b>BO1J 29/44</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 29/44	A

請求項の数 10 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-507758 (P2007-507758)	(73) 特許権者	501389637
(86) (22) 出願日	平成17年4月14日 (2005.4.14)		ハーテエー・アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2007-532823 (P2007-532823A)		・ザ・ハイ・スルーブット・イクスペリメ
(43) 公表日	平成19年11月15日 (2007.11.15)		ンテイション・カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/003948		ドイツ連邦共和国69123 ハイデルベ
(87) 国際公開番号	W02005/099873		ルク, クルプファルツリング 104
(87) 国際公開日	平成17年10月27日 (2005.10.27)	(74) 代理人	100089705
審査請求日	平成19年12月20日 (2007.12.20)		弁理士 社本 一夫
(31) 優先権主張番号	102004018648.0	(74) 代理人	100140109
(32) 優先日	平成16年4月16日 (2004.4.16)		弁理士 小野 新次郎
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	102004058210.6		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成16年12月2日 (2004.12.2)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃焼エンジンの排気ガスからの有害物質の除去方法と、その方法を実施するための触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも下記の部分工程：

- (i) リーン排気ガス条件下での、少なくとも1つのNO<sub>x</sub>貯蔵成分中へのNO<sub>x</sub>の貯蔵、
  - (ii) リッチ排気ガス条件下での、貯蔵NO<sub>x</sub>の、アンモニア(NH<sub>3</sub>)へのin situ 転化、
  - (iii) リッチ排気条件下での、少なくとも1つのNH<sub>3</sub>貯蔵成分中へのNH<sub>3</sub>の貯蔵、
  - (iv) リーン排気ガス条件下での、NO<sub>x</sub>とのNH<sub>3</sub>の反応
- を含み、該部分工程である「NO<sub>x</sub>の貯蔵」と「NO<sub>x</sub>とのNH<sub>3</sub>の反応」が少なくとも部分的に同時に行われる、周期的リーン/リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスからNO<sub>x</sub>を除去するための方法であって、前記部分工程(i)~(iv)を引き起こすそれら触媒成分が物理的に接触しており、当該接触が物理的混合の形態であり、触媒成分が、下記群(1)からの少なくとも1つの物質と、下記群(2)からの少なくとも1つの酸性固体と、任意に、下記群(3)及び(4)からの物質の少なくとも1つとを含有し：

(1) 担体酸化物としての酸化ジルコニウム又は酸化セリウム又は酸化アルミニウム又はシリカアルミナ混合酸化物上の、パラジウム、及び場合により、パラジウムの他に白金又はルテニウム又はロジウム；

( 2 ) ゼオライト、ヘテロポリ酸、硫酸化した酸化ジルコニウム又はリン酸ジルコニウム；並びにこれらの混合物；

( 3 ) アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、ジルコニウム、チタンの酸化物及び混合酸化物；

( 4 ) V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、In、Ga、Ag及びSnの無機化合物並びにこれらの混合物、そして

触媒成分の総質量中の群( 2 )からの酸性固体の量が10～75重量%の範囲内であることを特徴とする、方法。

【請求項2】

NH<sub>3</sub>の貯蔵と、選択的還元剤としてのアンモニアによって酸化窒素が反応して窒素になるSCR方法によるNH<sub>3</sub>転化とが、同一の触媒成分によって行われる、請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

前記触媒成分を成形体上に適用する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記成形体が、ハニカム構造、ペレット、ビーズ又は押出成形体から選択される、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

群( 2 )からの前記ゼオライトが、3を超えるSi/Al比率を有することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

20

【請求項6】

群( 2 )からの前記ゼオライトが、ペンタシル、Y-ゼオライト、USY、DAY、モルデン沸石及びゼオライト- から成る群から選択されることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記触媒成分が、鉄置換ゼオライトから成るさらなる成分を含有することを特徴とする、請求項1又は5～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

鉄置換ゼオライトが、鉄置換及び/又は希土類元素置換ゼオライトであることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

30

【請求項9】

触媒成分の総質量中の貴金属量が、0.1～5重量%の範囲内である、請求項1又は5～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

( 1 ) 担体酸化物としての酸化ジルコニウム又は酸化セリウム又は酸化アルミニウム又はシリカアルミナ混合酸化物上の、パラジウム、及び場合により、パラジウムの他に白金又はルテニウム又はロジウム；

( 2 ) ゼオライト、ヘテロポリ酸、硫酸化した酸化ジルコニウム又はリン酸ジルコニウム；並びにこれらの混合物；

( 3 ) アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、ジルコニウム、チタンの酸化物及び混合酸化物；

( 4 ) V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、In、Ga、Ag及びSnの無機化合物並びにこれらの混合物；

上記群( 1 )からの少なくとも1つの物質と、上記群( 2 )からの少なくとも1つの酸性固体と、任意に、上記群( 3 )及び( 4 )からの物質の少なくとも1つとを含有する触媒成分の、

少なくとも下記部分工程：

( i ) リーン排気ガス条件下での、少なくとも1つのNO<sub>x</sub>貯蔵成分中へのNO<sub>x</sub>の貯蔵、

( i i ) リッチ排気ガス条件下での、貯蔵NO<sub>x</sub>の、アンモニア(NH<sub>3</sub>)へのin situ

50

転化、

( i i i ) リッチ排気条件下での、少なくとも1つの $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中への $\text{NH}_3$ の貯蔵

( i v ) リーン排気ガス条件下での、 $\text{NO}_x$ との $\text{NH}_3$ の反応

を含み、それら部分工程である「 $\text{NO}_x$ の貯蔵」と「 $\text{NO}_x$ との $\text{NH}_3$ の反応」が少なくとも部分的に同時に行われる、周期的リーン/リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスから $\text{NO}_x$ を除去するための方法のための使用であって、前記部分工程(i)~(iv)を引き起こす該触媒成分が物理的混合の形態であり、そして触媒成分の総質量中の群(2)からの酸性固体の量が10~75重量%の範囲内であることを特徴とする、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、排気ガス进行处理するための統合系であって、好ましくは、少なくとも1つの $\text{NO}_x$ 貯蔵成分と、少なくとも1つのin situアンモニア発生成分と、少なくとも1つのアンモニア貯蔵成分と、少なくとも1つのアンモニア( $\text{NH}_3$ )-SCR成分(以下では、SCR成分とも)とからなる統合系、並びにこのような系を用いることによる排気ガスの処理方法に関する。本発明はまた、燃焼エンジンからの排気ガスから、特に、周期的リーン-リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスから、酸化窒素を含む有害物質を除去するための触媒に関する。本発明の他の目的は、前記触媒の製造方法に関する。本発明の他の目的は、当該触媒を含む触媒系、並びに前記触媒を用いることによる、燃焼エンジンからの酸化窒素を含有する排気ガスから、特に、周期的リーン-リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスからの、酸化窒素を含む有害物質の除去方法である。これにより、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中への酸化窒素の貯蔵、酸化窒素のアンモニアへの還元、アンモニア貯蔵成分中へのアンモニアの貯蔵、及び $\text{NO}_x$ によるアンモニアから窒素への酸化を含む方法が、当該触媒中で行なわれる。

20

【0002】

リーン燃焼エンジンから、好ましくは、乗用車のエンジンからの有害物質を除去するための三元触媒コンバータの特定の実施態様は、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒である。前記触媒は、エンジン管理システムによって、リッチ排気ガス条件とリーン排気ガス条件とに交互に暴露される。リーン操作モード中には、当該触媒は、燃焼中に発生される酸化窒素 $\text{NO}_x$ を貯蔵する。その後、貯蔵された酸化窒素は、複雑なエンジン管理システムの過程において、短い「富化段階(enrichment phase)」(酸素の欠乏を意味する)中に複雑なプログラムで触媒分解されて、次に、還元性条件下で窒素になる。したがって、このような触媒は、「 $\text{NO}_x$ 吸着剤」とも、又は「 $\text{NO}_x$ 貯蔵/還元触媒」とも呼ばれる。

30

【0003】

$\text{NO}_x$ 貯蔵触媒の機能は、SAE資料SAE950809に詳細に記載されている。

【0004】

$\text{NO}_x$ 貯蔵触媒の働きは、特定の「温度枠(temperature windows)」、典型的に200~500において、用いられる $\text{NO}_x$ 貯蔵手段に依存する。 $\text{NO}_x$ 触媒の熱エージング中に、当該温度枠の幅は狭くなる。この限定された温度枠は、高い低温活性が望ましいDieselエンジンに用いるために、並びに主として高い高温活性を必要とするリーンOttoエンジンに用いるためには、問題である。慣用的な $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒の他の問題は、貯蔵された酸化窒素を還元するために必要である富化段階中に、例えば、 $\text{NH}_3$ 及び $\text{H}_2\text{S}$ の形で、高い二次的放出が起こりうることである。

40

【0005】

選択的還元剤としての $\text{NH}_3$ の使用による $\text{NO}_x$ の分解のためのSCR方法(選択的触媒還元)も、技術の現状から知られている。

【0006】

前記SCR方法は、 $\text{NO}_x$ 放出を減ずるための高効率の方法である。例えば、SCR方

50

法は、定置燃焼設備に用いられる。SCR方法では、酸化窒素が選択的還元剤としての $\text{NH}_3$ によって反応して $\text{N}_2$ になる。ほぼ完全な $\text{NO}_x$ 転化を達成するために必要である、 $\text{NH}_3$ と $\text{NO}_x$ とのモル量の比率を意味する、SCR反応の化学量論は、特に、反応温度と用いる触媒に依存する。一般に、高い転化率を確保するためには、アンモニアのモル量が、酸化窒素の量と同じ範囲内でなければならないと言うことができる。

【0007】

US 4,782,039とUS 5,451,387では、0.75～1.25の範囲内のモル $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ 比率に高い $\text{NO}_x$ 転化率が見出される。実際の経験では、調節しなければならない最大モル $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ 比率は、 $\text{NH}_3/\text{NO}_x$ 比率の増加と共に増加する $\text{NH}_3$ ブレイクスルー(いわゆる「アンモニアスリップ」)によって、特に限定される。

10

【0008】

DE 19909933 A1は、内部アンモニア発生による排気ガス精製設備の操作方法を開示している。DE 19909933 A1の1実施態様では、別々にコントロールされる、複数の燃焼源によって、アンモニアの発生が行なわれる。燃焼源の少なくとも1つは、リッチ排気ガスを発生し、このガスがアンモニア発生のための触媒上を案内される。このようにして発生するアンモニアは、 $\text{NO}_x$ を含有する、リーン燃焼源の排気ガス流中に供給される。酸化窒素を還元するための触媒によって、 $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ は $\text{N}_2$ に転化される。

【0009】

アンモニア発生触媒において発生する $\text{NH}_3$ 量と、他の流れ中に存在する $\text{NH}_3$ 量とは常に特定の化学量論で存在しなければならず、さもないと、 $\text{NH}_3$ 又は $\text{NO}_x$ のいずれかが増加した濃度で放出されることになるので、前記実施態様は、実際の実現の点で限定される。

20

【0010】

DE 19909933 A1の他の実施態様では、 $\text{NO}_x$ 吸着触媒、アンモニア還元触媒及び酸化窒素還元触媒が逐次的に切り替えられる。そのため、燃焼源のリーン操作モードにおいて排気ガス中に増大して含有される酸化窒素は、酸化窒素吸着触媒中で緩衝化されて(buffered)、それぞれの、その後のリッチ操作モードで脱離されて、少なくとも部分的に、次のアンモニア発生触媒においてアンモニアの発生に用いられることができる。触媒を逐次的に切り替えることによって、リーン排気ガス条件下での同時の酸化窒素貯蔵及び酸化窒素とアンモニアの反応は、不可能になる。

30

【0011】

このタイプの他の排気ガス精製は、WO 97/17532に開示されている。この資料では、触媒の異なる配置が記載されており、各触媒は特定の機能を有する。実施態様の1つでは、アンモニア発生触媒、 $\text{NO}_x$ 吸着触媒、 $\text{NH}_3$ 貯蔵触媒及び他の触媒が、逐次的に切り替えられる。このような配置は、 $\text{NH}_3$ の形で二次的放出を抑制するためには、よく適している。さらに、もはや $\text{NO}_x$ 吸着触媒によって貯蔵されない $\text{NO}_x$ は、加られたアンモニア吸着触媒中でアンモニアの脱離によって還元されうる。したがって、 $\text{NO}_x$ を還元するための2つの異なる方法が、相互に逐次的に行なわれる；最初に、 $\text{NO}_x$ が貯蔵触媒に貯蔵される；前記触媒が充填されたならば、ブレイクスルーする $\text{NO}_x$ が、 $\text{NH}_3$ によって分解されて、 $\text{N}_2$ になることができる。前記系によると、 $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ のブレイクスルーをリーン操作モードにおいても、リッチ操作モードと同様に低減することができる。しかし、この場合に、酸化窒素の同時の貯蔵と還元は不可能である。

40

【0012】

US 2002/0116920 A1では、 $\text{NH}_3$ 発生触媒、酸化触媒及びSCR触媒が逐次的に配置される、排気ガスの処理方法が記載されている。リッチ操作モード中に、 $\text{NH}_3$ 発生触媒によって、 $\text{NH}_3$ が発生される。前記アンモニアはSCR触媒上に貯蔵される。リーン操作モード中に、SCR触媒は、予め貯蔵された $\text{NH}_3$ を、エンジンから放出される $\text{NO}_x$ によって、 $\text{N}_2$ に転化させる。酸化触媒は、 $\text{NO}$ から $\text{NO}_2$ への酸化によって、SCR触媒の効率を高める。

【0013】

50

US 2002/0116920 A1に記載されている方法は、実際の操作中の $\text{NO}_x$ と $\text{NH}_3$ との間のSCR反応による $\text{NO}_x$ の効果的な転化のために必要である化学量論が、高度な技術的複雑さと燃料のかなり過剰な消費によってのみ、満たされることができるという欠点を有する。したがって、リッチ操作モード中には、その後のリーン操作モード中に放出されるであろう量とほぼ同じモル量の $\text{NH}_3$ が形成される予定である。しかし、このことは、比較的長いリッチ段階を、燃料消費の増大とCO及びHC放出の上昇とを不可避に生じるとしても、実現しなければならないことを意味する。

【0014】

一般に、先行技術の方法に主に用いられる触媒は、活性金属成分、並びに主として、アルカリ金属元素、アルカリ土類 (earth alkali) 金属元素又は希土類元素の酸化物を含有する $\text{NO}_x$ 貯蔵成分とを含む。

10

【0015】

活性金属としては、主として、白金が用いられる。活性金属の必須の機能は、リーン段階においてNOを酸化して、 $\text{NO}_2$ にすることである。このようにして形成された $\text{NO}_2$ は、通常は、酸化物(oxidic) $\text{NO}_x$ 貯蔵成分によって、ナイトレート若しくはナイトライトとして貯蔵される。ナイトレート(ナイトライト)によって $\text{NO}_x$ 貯蔵成分の飽和度が增大するにつれて、 $\text{NO}_x$ 転化性能は許容しがたいレベルにまで低下し、次に、当該エンジンの内部作用によって、排気ガスの富化が起こる。前記富化は、ナイトレート(ナイトライト)の急激な分解と $\text{NO}_x$ のデリバレーション(deliberation)とを惹起する。当該富化中には、十分な還元剤が存在し、しかも酸素は殆ど存在しないので、 $\text{NO}_x$ は直接、一酸化炭素(CO)と炭化水素(HC)によって、 $\text{N}_2$ に還元されることができ、前記還元を促進するために、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒は、白金の他に、大抵は、少量のロジウムも含有する。白金とロジウムは、例えば、Al、Si、Zr若しくはTiの酸化物又はこれらの混合物のような、温度に安定で、大抵は高度に多孔質の担体酸化物上に存在する。特に、酸化アルミニウムが、白金の担体として、しばしば用いられる。先行技術の $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒は、例えば、EP 1 317 953 A1, EP 0 716 876 B1, EP 0 730 901 B1, US 2002/0048542 A1, EP 0 982 066 A1, DE 100 36 886 A1, EP 1 010 454 A2, US 6,004,521, EP 1 036 591 A1に開示されている。

20

【0016】

特に、大抵はセリウムジルコニウムオキシドに基づくものである、例えば酸素貯蔵物質として、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒中に含有される、活性金属成分と添加剤とは、一酸化炭素(CO)と炭化水素(HC)がさらに、リッチ並びに化学量論的及びリーン排気ガス条件下で効果的に反応して、二酸化炭素と水になることを保証する。同じ様に、リッチ及び化学量論的排気ガス条件下での $\text{NO}_x$ から $\text{N}_2$ への反応が有望である。

30

【0017】

DE 10113947 B4からも既に、燃焼エンジンの排気ガス中の酸化窒素含量を低減する方法が知られており、この方法は、交互リーン-リッチ操作モードで行なうことができ、この場合には、出発触媒、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒とSCR触媒が逐次的に配置される。これによると、酸化窒素は、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒と出発触媒においてリッチ排気ガス条件下でアンモニアに還元される。別の工程で、酸化窒素は、このように形成されたアンモニアと、SCR触媒において反応して窒素になる。これによって、必要な還元条件(リッチ操作モード)とそれぞれの酸化条件(リーン操作モード)は、エンジン管理システムの適当な調整によって、個々の工程のために調整される。

40

【0018】

自動車の排気ガス精製のための触媒にゼオライトを用いることは、既に知られている。

【0019】

US 6,689,709 B1は、熱水的に安定なゼオライト - を開示し、これは、鉄とセリウムを含有し、アンモニアによる $\text{NO}_x$ の還元を触媒する(アンモニア-SCR反応(アンモニアによる選択的触媒還元))。したがって、 $\text{NO}_x$ の還元方法は、アンモニアが排気ガス流へ永久的に計量しながら供給されるように計画する。

50

## 【 0 0 2 0 】

US 6,004,521は、慣用的なリッチ - リーン・サイクルで運転されるエンジンからの排気ガスのための $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒中でのゼオライトの使用を開示する。これにより、ゼオライトは、活性金属の担体として役立つ。これにより、 $\text{NO}_x$ の還元方法は、貯蔵された $\text{NO}_x$ が、富化の瞬間に炭化水素及び $\text{CO}$ と反応して、 $\text{N}_2$ になるように計画する。したがって、 $\text{NH}_3$ の形成と、ゼオライト内での緩衝化(buffering)は、行なわれない。

## 【 0 0 2 1 】

EP 0 970 737 A2は、ゼオライトと金属酸化物を含む担体、並びに貯蔵及びデリバレーティング(deliberating)成分と、ゼオライトの孔の外側に存在する貴金属とを含む触媒を開示する。これによると、ゼオライトは、単に活性金属の担体として役立つ必要があるにすぎない。

10

## 【 0 0 2 2 】

EP 1 129 764 A1は、少なくとも1種類のゼオライトと、付加的に、担体酸化物 酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム及びアルミノシリケート並びにこれらの混合酸化物の少なくとも1種類と、貴金属 白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、金若しくは銀の少なくとも1種類とを含有する、ディーゼル・エンジンの排気ガス精製のための触媒を開示する。

## 【 0 0 2 3 】

EP 0 970 737 A2と、技術資料SAE 900496は、いわゆる $\text{HC} - \text{SCR}$ (炭化水素による選択的触媒還元)の意味での炭化水素による $\text{NO}_x$ の直接転化のためのゼオライトを開示する。これによると、この方法は、 $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 方法に対応して、 $\text{NO}_x$ が炭化水素によって直接還元されて、 $\text{N}_2$ になる連続作業方法である。これに関連して、ZSM - 5及びゼオライト - のような、遷移金属交換した(transition metal-exchanged)及び貴金属交換した又は負荷したゼオライトが用いられる。

20

## 【 0 0 2 4 】

本発明の1つの目的は、周期的リッチ - リーン操作モードで操作されるリーン・エンジンからの排気ガスから $\text{NO}_x$ を除去するための排気ガス処理方法であって、 $\text{NO}_x$ の除去及び二次的放出の低減に関するその効率が先行技術からの触媒の効率よりも高い方法を開発することであった。

## 【 0 0 2 5 】

本発明の他の目的は、燃焼エンジンからの排気ガスから、特に、周期的リッチ - リーン操作モードのリーン・エンジンからの排気ガスから酸化窒素を含有する有害物質を除去するための触媒を提供することであり、これにより、前記触媒を用いることによって、先行技術に比べて前記エンジンの排気ガス中の有害物質含量を低減するための、簡単化された、より効果的な方法が得られる筈である。

30

## 【 0 0 2 6 】

本発明の1つの目的は、好ましい実施態様において、少なくとも下記部分工程：  
 ( i ) リーン排気ガス条件下での、少なくとも1つの $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中への $\text{NO}_x$ の貯蔵；  
 ( i i ) リッチ排気ガス条件下での、貯蔵 $\text{NO}_x$ の、アンモニア( $\text{NH}_3$ )へのin situ 転化；  
 ( i i i ) リッチ排気条件下での、少なくとも1つの $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中への $\text{NH}_3$ の貯蔵；  
 ( i v ) リーン排気ガス条件下での、 $\text{NO}_x$ との $\text{NH}_3$ の反応を含む方法によって達成される。

40

## 【 0 0 2 7 】

これにより、それら部分工程「 $\text{NO}_x$ の貯蔵」と「 $\text{NO}_x$ との $\text{NH}_3$ の反応」が、好ましくは、少なくとも部分的に及び/又は一時的に、同時に及び/又は並行して行われる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の方法は、広い温度範囲にわたる高い $\text{NO}_x$ 転化率を特徴とする。

50

## 【0029】

好ましくは、本発明の方法は、リーン様式で(in a lean manner)操作される自動車のOtto及びDieselエンジンからの $\text{NO}_x$ 放出を低減するために用いられる。

## 【0030】

本発明の他の目的は、少なくとも2つの異なる成分が、少なくとも下記機能：(i)リーン排気ガス条件下での $\text{NO}_x$ 貯蔵、(ii)リッチ排気ガス条件下でのアンモニア( $\text{NH}_3$ )への貯蔵 $\text{NO}_x$ のin situ還元、(iii)リッチ排気条件下での $\text{NH}_3$ 貯蔵手段中への $\text{NH}_3$ の貯蔵、(iv)リーン排気ガス条件下での、 $\text{NO}_x$ との $\text{NH}_3$ の反応、を有する統合触媒系によっても解決される。当該系の成分は、好ましくは相互に直接接触して、並びにさらに好ましくは、接合した基板若しくは接合した基板上で、それぞれ、共通の基板上又はその基板内で、機能的に及び好ましくは場所的にも結合される。

10

## 【0031】

排気ガスを処理するための本発明の系(以下では、「系」とも呼ばれる)は、排気ガスから、好ましくは、エンジンからの排気ガスから周期的リッチ/リーン条件下で酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を除去するために適している。

## 【0032】

本発明の統合触媒系は、少なくとも機能(i)~(iv)を有する、少なくとも2つの成分から構成される。さらに、触媒系は、任意の他の機能を有する、任意数の他の成分を有することができる。各個別の成分そのものも、複数の成分から、例えば担体成分(carrier component)と活性成分から構成することができる。

20

## 【0033】

本発明によると、上記 $\text{NO}_x$ 貯蔵テクノロジーを、排気ガスを処理するための統合系において、上記SCRテクノロジーと組み合わせる。それによって、SCR方法に必要なアンモニアは、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中に結合されている酸化窒素から(そのみからではないが)、即ち、in situで、かなりの量で得られる。したがって、任意の量での、外部からのアンモニアの付加的な供給が可能である。

## 【0034】

(触媒)成分なる用語は、本明細書の範囲内では、本統合触媒系の効果のために必要である機能性の少なくとも1つを有する、任意の物質を意味する。

## 【0035】

本発明の範囲において、 $\text{NO}_x$ 転化性能なる用語は、排気ガス組成、排気ガス温度、酸素分圧、 $\text{NO}_x$ エンジン放出、排気ガス体積流量、及び排気ガスの処理系のリーン操作モードの操作時間の関数としての、単位時間当たりの一定量の $\text{NO}_x$ の除去度を意味する。

30

## 【0036】

リーン操作時間なる用語は、排気ガス処理系がリーン排気ガスに中断なく暴露される期間を意味する。リーン操作時間は、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒によって吸着される、 $\text{NO}_x$ の積分量を意味する、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒の充填レベルの重要な要因である。

## 【0037】

「エア・ナンバー(air number)」によって表現される空気対燃料の比率は、エンジン種類並びに触媒を分類するための重要な基準として役立つ。これによると、 $\lambda = 1.0$ の値は、燃料の乾燥空気に対する化学量論的比率に正確に対応し、これは、全ての燃料が燃焼して、化学量論的に二酸化炭素と水を形成することが可能であるように丁度十分な空気が燃焼空間内に存在することを意味する。

40

## 【0038】

リーン排気ガスは、エア・ナンバー  $> 1$ を有する排気ガスであり、リッチ排気ガスは、エア・ナンバー  $< 1$ を有する排気ガスである。燃料消費を最小にする意味で、一般に、できるだけ短い富化期間、できるだけ低い富化レベル、できるだけ長いリーン期間が目的にされる。特に、リッチ-リーン期間の比率と、富化レベルとは、排気ガス処理系の、 $\text{NO}_x$ 転化性能と $\text{NO}_x$ 再生能力に強く依存する。富化段階中は、燃焼エンジンは、増大した量の一酸化炭素( $\text{CO}$ )と水素( $\text{H}_2$ )及び付加的に炭化水素( $\text{HC}$ )を放出する。

50

還元性である、これらの成分は、酸化窒素を還元して、窒素とアンモニアにし、それにより、それら自体分解して、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )と水( $\text{H}_2\text{O}$ )になる。

【0039】

できるだけ短い富化期間とできるだけ低い富化レベルが好ましいことの他の理由は、 $\text{CO}$ と $\text{HC}$ のブレイクスルー並びに、例えば、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 及び $\text{COS}$ としての二次的放出の増加を最小化しなければならないことである。

【0040】

本発明の系の好ましい実施態様によると、少なくとも1つの $\text{NO}_x$ 貯蔵成分と、少なくとも1つのin situアンモニア発生成分と、少なくとも1つのアンモニア貯蔵成分と、少なくとも1つのSCR成分とは、高い $\text{NO}_x$ 転化性能が $\text{NO}_x$ 貯蔵とSCR反応との同時経過によって保証され、それによって、 $\text{NH}_3$ としての二次的放出が好ましくは最小化されるような様式で、空間的及び/又は機能的に統合されなければならない。

10

【0041】

本発明の排気ガスの処理系が高度に複雑であるにも拘わらず、系のデザインに必要な全ての(触媒)成分を、共通の若しくは接合する基板、それぞれ、接合した基板上で組み合わせて、それによって、排気ガス処理のための効果的で、経費節約的な系を提供することが、他の好ましい実施態様で可能である。好ましくは、モノリシックのハニカム体形状の共通の基板上で(触媒)成分( $\text{NO}_x$ 貯蔵成分、in situアンモニア発生成分、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分、SCR成分)を統合することは、前記成分を共通の基板上に、好ましくは既知のウォッシュコート方法によって同時に又は逐次的に適用するやり方で、好ましく達成される。

20

【0042】

本発明によって用いられる $\text{NO}_x$ 貯蔵成分は、基本的には既知の貴金属成分、及び/又は先行技術から知られる貯蔵手段から構成することができる。

【0043】

根本的には、 $\text{NO}_x$ 貯蔵手段として、それらの化学的、好ましくは基本的性質(basic properties)のためにそれぞれ酸化窒素を貯蔵して、酸化窒素を吸着することができる、あらゆる物質が適しており、このためには、貯蔵された酸化窒素は適当な温度条件下で安定でなければならない。したがって、好ましくは、アルカリ金属( $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ )、アルカリ土類金属( $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ )、希土類金属( $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Pr}$ 等)及びジルコニウムの化合物が、例えば、これらの酸化物、水酸化物又はカーボネートの形で貯蔵物質として用いられる。活性金属成分としては、白金金属( $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Ir}$ )が好ましく、これらを多孔質担体酸化物上に適用する。

30

【0044】

リーン操作モード中に、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分の機能は、燃焼エンジンによって放出される $\text{NO}_x$ を貯蔵することである。 $\text{NO}_x$ による $\text{NO}_x$ 成分の飽和度上昇が原因で、 $\text{NO}_x$ 転化性能が許容できないレベルまで低下する場合には、エンジンの内部作用によって、排気ガスの富化が起こる。この富化によって、貯蔵 $\text{NO}_x$ は還元される。許容できない $\text{NO}_x$ 貯蔵レベルにどの程度まで達したかは、本発明による排気ガス処理系の下流に設置される $\text{NO}_x$ センサーを用いて、知ることができる。

40

【0045】

$\text{NO}_x$ 貯蔵触媒を装備する排気ガス処理系を用いる場合には、富化が $\text{N}_2$ への酸化窒素の還元をできる限り選択的にもたらず筈である。これらの系では、 $\text{NH}_3$ の形成は望ましくない。

【0046】

しかし、本発明は、富化段階中に $\text{NH}_3$ を形成するという目的を有する。したがって、先行技術に挙げられている資料とは対照的に、 $\text{NH}_3$ 形成は、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中に予め貯蔵されている酸化窒素から主として又は少なくとも優勢的に行なわれる。

【0047】

本発明による方法は、特に、前のリーン段階の期間である、長い期間にわたって蓄積さ

50

れた $\text{NO}_x$ 量をアンモニアへの還元のために用いることができるので、非常に短いタイムスライス内に $\text{NH}_3$ を発生させることができることを特徴とする。

【0048】

富化段階中の酸化窒素から $\text{N}_2$ への高度に選択的な還元は、本発明の範囲内では不可欠という訳ではなく、原則として、望ましくさえない。一方では、 $\text{NO}_x$ から $\text{NH}_3$ への効果的な還元は、富化段階中に放出される水素( $\text{H}_2$ )と一酸化炭素( $\text{CO}$ )の量によって制御されることができ、他方では、最適化された触媒配合(catalyst formulation)によって制御されることができる。

【0049】

好ましくは、さらに、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中に存在する活性金属成分の1つが、in situアンモニア発生成分の機能、即ちアンモニアを発生する機能を有する。

10

【0050】

アンモニアは、必ずしも $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中に貯蔵される酸化窒素だけに由来する必要はなく、富化段階中にエンジンから放出されるような酸化窒素から劣った量で又は少なくとも低い量( $< 50\%$ 、好ましくは $< 20\%$ )で付加的に形成されることができ、言及しなければならない。

【0051】

このようにして形成されるアンモニアは、今や、適当な $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中に貯蔵される。好ましくは、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分は、リーン並びにリッチ排気ガス条件下で広い温度範囲にわたって、デリバレートされた $\text{NH}_3$  (deliberated  $\text{NH}_3$ )を収着(吸着)することができる。

20

【0052】

$\text{NH}_3$ を少なくとも部分的に吸着する又は吸着する又はアダクト(adduct)として吸着することができる、又は他のやり方で $\text{NH}_3$ を貯蔵することができる、任意の物質を $\text{NH}_3$ 貯蔵成分として適用することができる。したがって、ルイス酸又はブレンステッド酸が好ましい。

【0053】

本発明の範囲内で、好ましくは、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分は、リッチ段階で発生する $\text{NH}_3$ をできる限り定量的に吸着する、但し、少なくともかなりの量で吸着する機能を有する。それによって、富化期間と富化レベルは、燃料の付加的な消費を最小化するために、できる限り低くあるべきである。

30

【0054】

本発明の意味において、富化期間と富化レベルは、(i)  $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒をできる限り完全に空にすることを可能にする、及び(ii) 富化の瞬間にデリバレートされる酸化窒素の、アンモニアへの効果的な還元を可能にするために、十分な大きさであるべきである。リーン期間の、リッチ期間に対する好ましい期間比率は、5:1から100:1まで、好ましくは30:1から80:1までの範囲内である。好ましい富化レベルは、 $0.8 < < 0.99$ の範囲内である。

【0055】

リッチ操作モードからリーン操作モードへの変化と、次に、エンジンから放出される $\text{NO}_x$ の放出とは、種々な方法で、即ち、好ましくは同時に低減される： $\text{NO}_x$ の一部は、次に、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分内に貯蔵されるが、他の部分は、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中に結合する $\text{NH}_3$ と直接反応する。今や、 $\text{NO}_x$ 低減は同時に、本発明による、2つの異なる反応経路で生じるので、先行技術の方法に比べて、全体として、明らかに高い $\text{NO}_x$ 転化性能を得ることができる。

40

【0056】

放出される $\text{NH}_3$ は、本発明によると、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中に結合される。その後のリーン段階中に、 $\text{NH}_3$ は、リーン排気ガス条件下で燃焼エンジンから放出される $\text{NO}_x$ と共に、いわゆるSCR反応によって分解されて、 $\text{N}_2$ になることができる。SCR反応は、SCR成分内で又はSCR成分において行なわれる。SCR成分としては、SCR反応が

50

ら当業者に知られている任意の物質、例えば、定置式排気ガス処理から知られているような、V/Ti触媒を適用することができる。好ましい実施態様では、SCR成分はルイス酸又はブレンステッド酸であり、それによって、NH<sub>3</sub>貯蔵成分としても作用する。

【0057】

本発明によると、好ましい実施態様において、NH<sub>3</sub>貯蔵成分/SCR成分組み合わせは、貯蔵されたNH<sub>3</sub>が、排気ガス中に含まれる酸素によってNO<sub>x</sub>に酸化されないか又はごく少量でのみ酸化されて、放出されるにすぎないように、化学的に構成される。

【0058】

この様にして、NO<sub>x</sub>貯蔵成分中に最初に貯蔵されるNO<sub>x</sub>の少なくとも一部がアンモニアに転移され、次に、SCR反応の意味で反応して、N<sub>2</sub>になるので、本発明の方法は、当該SCR反応がNO<sub>x</sub>の貯蔵をサポートするため、NO<sub>x</sub>転化性能の増強を可能にする。

10

【0059】

SCR反応とNO<sub>x</sub>貯蔵との同時操作シーケンスを可能にするために、NO<sub>x</sub>貯蔵成分及び/又はNH<sub>3</sub>貯蔵成分及び/又はSCR成分を、好ましくは物理的な混合の形で、それぞれ相互に接触させることが好ましい。さらに、この接触させることを、当業者に知られている他の方法で、例えば、化学的及び/又は機械的方法によって、或いは物理的、化学的及び機械的方法の任意の組み合わせによって行なうことができる。

【0060】

これとは対照的に、これらの成分の独占的に又は主として逐次的な配置は、好ましくない、この理由は、逐次的な配置の場合には、SCR反応とNO<sub>x</sub>貯蔵とを相互に同時に行なうことはごく軽度にもみ可能であるにすぎず、むしろ主として次から次へに行なうことが可能であるからである。しかし、反応のある程度の逐次的操作シーケンスは、本発明の範囲を外れてはいない。

20

【0061】

例えば、NO<sub>x</sub>貯蔵成分を、NH<sub>3</sub>貯蔵成分とSCR成分の両方の上流に設置する場合には、リーン操作モードでは、NO<sub>x</sub>貯蔵成分にNO<sub>x</sub>が負荷され、NO<sub>x</sub>の貯蔵が低減する直前には、SCR反応が、リーン操作モードを増大することによって、総合NO<sub>x</sub>転化に有意な寄与を果たすことができる。

【0062】

好ましい実施態様では、NH<sub>3</sub>貯蔵成分とSCR成分とが同一であり、このことは、適当な物質が、(i)リッチ排気ガス条件下でNH<sub>3</sub>を貯蔵することができ、そして(ii)リーン排気ガス条件下でSCR反応によって転化させることができることを意味する。

30

【0063】

好ましい実施態様では、NO<sub>x</sub>貯蔵成分は少なくとも1種類の活性金属を含有する。これによって、COとHCがリッチ、化学量論的及びリーン排気ガス条件下でも効果的に反応して、二酸化炭素と水になることができることが保証される。同じ方法で、NO<sub>x</sub>貯蔵成分内に含有される活性金属におけるリッチ及び化学量論的排気ガス条件下でのNO<sub>x</sub>からN<sub>2</sub>への転化又はNH<sub>3</sub>形成も、上首尾に行なわれうる。

【0064】

或いは、本発明による触媒系は、例えば、酸化セリウムジルコニウムに基づく、酸素貯蔵物質のような添加剤も含有することができる。

40

【0065】

富化段階中のCO及びHCブレークスルーを最小にするために、好ましい実施態様では、例えば、酸化触媒の形での他の触媒を下流に設置することができる。

【0066】

本発明による系は、今までのNO<sub>x</sub>貯蔵触媒系よりも、高いNO<sub>x</sub>転化性能を有する。

【0067】

本発明による方法及び系は、好ましくは、例えば下記用途に適用することができる：

本発明の利点は、例えば、突然の負荷変化によって生じる排気ガス温度が、NO<sub>x</sub>の貯

50

蔵のために必要であるか又は好都合である温度よりも低くなる又はその温度を超える場合に、特に、明らかになる。このような場合に、十分な $\text{NH}_3$ が $\text{NH}_3$ 貯蔵手段内に存在するならば、SCR反応が単独で、 $\text{N}_2$ への高い $\text{NO}_x$ 転化を起こすことが可能である。

【0068】

他の利点は、本発明の方法を用いることによって、エンジンをリーン操作モードで長く運転して、二次的放出を最小にすることができることに見られる。

【0069】

本発明の方法及び系の他の利点は、本発明による排気ガス系のために必要である4成分、即ち、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分、 $\text{NH}_3$ 発生成分、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分及びSCR成分を、例えばハニカム体上のような、共通の担体、ボディ又は基板上で接触系(contiguous system)に統合することができることである。外部からのアンモニアの連続供給に戻る、他の方法に比べて、本発明による方法は、さらに、一定の化学量論の精確な維持、場合によっては、 $\text{NO}_x$ に相対的にアクティブに制御される $\text{NH}_3$ の化学量論が必要ではないという利点を有する。

【0070】

他の目的は、周期的リーン/リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスから酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を含有する有害物質を除去するための触媒であって、当該触媒が、

- (i) 酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中に貯蔵する、
- (ii)  $\text{NO}_x$ をアンモニア( $\text{NH}_3$ )に転化させる、
- (iii) アンモニアを $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中に貯蔵する、
- (iv)  $\text{NH}_3$ を $\text{NO}_x$ と反応させる

ことを特徴とする触媒によって達成することができる。

【0071】

先行技術とは対照的に、酸化窒素の貯蔵、アンモニアへの還元、アンモニアの貯蔵及びアンモニアの酸化が1つの触媒内で、幾つかの触媒内ではなく、行なわれる。新規な触媒では、前記方法を起こす触媒の成分が物理的に接触しているが、先行技術の触媒の成分は相互に分離している。

【0072】

本発明の新規な触媒を用いることによる排気ガスの処理は、大きな効率での $\text{NO}_x$ の除去を可能にする。意外にも、前記触媒は、先行技術の方法及び触媒に比べて、好ましくない二次 $\text{NH}_3$ 放出の有意な低減をもたらすこともできる。

【0073】

$\text{NO}_x$ 貯蔵成分及び $\text{NH}_3$ 貯蔵成分を含有する触媒を用いることによる、排気ガスから $\text{NO}_x$ を除去する方法は、NSR-C-SCR方法(「選択的触媒還元と共役した $\text{NO}_x$ 貯蔵還元」と名づけることもできる)。

【0074】

「 $\text{NO}_x$ 貯蔵(storage)若しくは $\text{NO}_x$ 貯蔵(storing)、又は $\text{NO}_x$ の貯蔵(storage)若しくは貯蔵(storing)」なる用語は、 $\text{NO}_x$ 吸着と $\text{NO}_x$ 吸収の両方の意味を有する。 $\text{NO}_x$ が、触媒内に存在する成分の表面上に表面種(surface species)の形で物理吸着される又は化学吸着されるならば、 $\text{NO}_x$ 吸着が存在する。「 $\text{NO}_x$ 吸着」なる用語は、 $\text{NO}_x$ 貯蔵手段の窒素含有「バルク相(bulk phase)」の形成を呼ぶものである。したがって、同様な意味が、 $\text{NH}_3$ の貯蔵と $\text{NH}_3$ 貯蔵成分にあてはまる。

【0075】

特定の実施態様では、周期的リーン/リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスから、酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を含有する有害物質を除去するための触媒は、当該触媒が、群(1)からの少なくとも1つの物質と、群(2)からの少なくとも1つの酸性固体と、任意に、群(3)及び(4)からの物質の少なくとも1つとを含有し：

(1) Al、Si、Zr、Ti、Ce、アルカリ土類金属元素及び希土類元素の酸化物、混合酸化物、ホスフェート及びスルフェート；ヘテロポリ酸；ゼオライト；並びにこれらの混合物から選択される担体物質上に存在する、各々単独の又は混合物としての、Pt、

10

20

30

40

50

Pd、Rh、Ir及びRu；

(2)ゼオライト、ヘテロポリ酸、硫酸化した酸化ジルコニウム又はリン酸ジルコニウム；並びにこれらの混合物；

(3)アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、ジルコニウム、チタンの酸化物及び混合酸化物；

(4)V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、In、Ga、Ag及びSnの無機化合物並びにこれらの混合物；

当該触媒が、

(i)NO<sub>x</sub>貯蔵成分中に酸化窒素(NO<sub>x</sub>)を貯蔵する、

(ii)NO<sub>x</sub>をアンモニア(NH<sub>3</sub>)に転化させる、

(iii)アンモニアをNH<sub>3</sub>貯蔵成分中に貯蔵する、

(iv)NH<sub>3</sub>をNO<sub>x</sub>と反応させる

ことを特徴とする。

【0076】

これによると、群(1)からと、任意に(3)及び任意に(4)からの物質は、NO<sub>x</sub>貯蔵成分として作用し、群(2)の酸性固体は、NH<sub>3</sub>貯蔵成分として作用する。群(1)の物質と、任意に(3)及び(4)の物質は、これによって、NO<sub>x</sub>吸着又は吸収成分としても作用し、群(2)の酸性固体は、NH<sub>3</sub>吸着又は吸収成分として作用する。

【0077】

触媒の他の実施態様では、群(1)からの担体物質の1つそれ自身が、群(2)の酸性固体である。

【0078】

周期的リーン/リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスから、酸化窒素(NO<sub>x</sub>)を含有する有害物質を除去するための触媒の前記他の実施態様は、当該触媒が、群(1)からの物質の少なくとも1つと、任意に、群(3)及び(4)からの物質の少なくとも1つとを含有し：

(1)Al、Si、Zr、Ti、Ce、アルカリ土類金属元素及び希土類元素の酸化物、混合酸化物、ホスフェート及びスルフェート；ヘテロポリ酸；ゼオライト；並びにこれらの混合物から選択される担体物質上に存在する、各々単独の又は混合物としての、Pt、Pd、Rh、Ir及びRu；

(3)アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、ジルコニウム、チタンの酸化物及び混合酸化物；

(4)V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、In、Ga、Ag及びSnの無機化合物並びにこれらの混合物；

群(1)からの担体物質の少なくとも1つは、群(2)に関して上記で定義したとおりの意味を有する酸性固体であり；当該触媒は、

(i)NO<sub>x</sub>貯蔵成分中に酸化窒素(NO<sub>x</sub>)を貯蔵する、

(ii)NO<sub>x</sub>をアンモニア(NH<sub>3</sub>)に転化させる、

(iii)アンモニアをNH<sub>3</sub>貯蔵成分中に貯蔵する、

(iv)NH<sub>3</sub>をNO<sub>x</sub>と反応させる

ことを特徴とする。

【0079】

他の実施態様では、さらに、触媒が、群(1)からの物質の少なくとも1つと、群(2)からの少なくとも1つの酸性固体と、任意に、群(3)及び(4)からの物質の少なくとも1つとを含有することを特徴とする触媒を適用することができる：

(1)Al、Si、Zr、Ti、Ce、アルカリ土類金属元素及び希土類元素の酸化物、混合酸化物、ホスフェート及びスルフェート；ヘテロポリ酸；ゼオライト；並びにこれらの混合物から選択される担体物質上に存在する、各々単独の又は混合物としての、Pt、Pd、Rh、Ir及びRu；

(2)ゼオライト；ヘテロポリ酸；硫酸化した酸化ジルコニウム若しくはリン酸ジルコニ

10

20

30

40

50

ウム；並びにこれらの混合物；

(3) アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、ジルコニウム、チタンの酸化物及び混合酸化物；

(4) V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、In、Ga、Ag及びSnの無機化合物並びにこれらの混合物。

【0080】

特に、触媒の効率は、触媒の巨視的な設計と形態学依存する。既知の「ウォッシュコート」方法によって製造された触媒によって、特によい結果が得られる。

【0081】

他の実施態様では、触媒が、群(1)からの物質の少なくとも1つと、群(2)からの少なくとも1つの酸性固体と、任意に、群(3)及び(4)からの物質の少なくとも1つとを含有し；

(1) Al、Si、Zr、Ti、Ce、アルカリ土類金属元素及び希土類元素の酸化物、混合酸化物、ホスフェート及びスルフェート；ヘテロポリ酸；ゼオライト；並びにこれらの混合物から選択される担体物質上に存在する、各々単独の又は混合物としての、Pt、Pd、Rh、Ir及びRu；

(2) ゼオライト；ヘテロポリ酸；硫酸化した酸化ジルコニウム若しくはリン酸ジルコニウム；並びにこれらの混合物；

(3) アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、希土類元素、ジルコニウム、チタンの酸化物及び混合酸化物；

(4) V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、In、Ga、Ag及びSnの無機化合物並びにこれらの混合物；

当該触媒が、ウォッシュコート方法によって製造されうることを特徴とする触媒が適用される。

【0082】

群(1)の活性金属は、活性金属として作用するので、触媒活性を顕著に担う。活性金属なる用語は、それぞれの元素としてのみでなく、前記貴金属の可能な酸化物及び亜酸化物としても理解すべきである。

【0083】

群(1)と(2)それぞれのヘテロポリ酸は、2種類の中心原子を有する無機ポリ酸の意味を有する。これらは、例えば、クロム、モリブデン、タングステン及びバナジウムの酸素酸、並びに例えば $Ti^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Co^{2+}$ 若しくは $Co^{3+}$ 、 $Cu^{1+}$ 若しくは $Cu^{2+}$ の酸素酸のような、元素カチオンの酸素酸のようなポリ塩基金属酸素酸と、他の若しくは非金属の酸素酸を酸性化することによって、形成することができる。

【0084】

群(2)のアンモニア貯蔵成分としては、ゼオライト、ヘテロポリ酸、硫酸化した酸化ジルコニウム及びリン酸ジルコニウムの群から形成される酸性固体が適している。

【0085】

例えば、イオン交換したゼオライトはしばしば、低い固相酸性度を有するので、ゼオライトは、異なる酸強度を有する固体である。高いアルミニウム量を有する場合には、ゼオライトの酸性度は非常に低くなる可能性がある。さらに、ゼオライトが、高い酸性度を有する固体の典型的な性質を示さないように、熱的処理又は化学的処理によってゼオライトの酸性度を最小化することが可能である。

【0086】

それ故、活性成分(即ち、貴金属成分)のための担体酸化物としてゼオライトを適用する場合には、それぞれ適用するゼオライトがアンモニア貯蔵成分として同時に作用することができる能力は、ゼオライトそれ自体の酸性特性(acidic properties)に依存する。

【0087】

実施態様の1つでは、群(1)のゼオライト(単数又は複数)及びヘテロポリ酸は、群

10

20

30

40

50

(2) のゼオライト(単数又は複数)及びヘテロポリ酸と同じである。

【0088】

前記実施態様では、 $\text{NO}_x$  貯蔵成分は、同時に、 $\text{NH}_3$  貯蔵成分の機能をも有する。

【0089】

群(2)の酸性固体としては、好ましくは、3を超える $\text{Si}/\text{Al}$ 比率を有するゼオライト(単数又は複数)が適用される。酸性ゼオライトの $\text{Si}/\text{Al}$ 比率は、少なくとも3であるべきである、この理由は、このようなゼオライトでは、ゼオライトの十分な熱水安定性(hydrothermal stability)が保証されるからである。

【0090】

群(2)の好ましいゼオライトは、ペンタシル(pentasil)、Y-ゼオライト、USY、DAY、モルデン沸石及びゼオライト- から成る群から選択される。

10

【0091】

前記ゼオライトは、純粋な形又は混合物としてのいずれでも適用することができ、この場合には、イオン交換又は任意の他の処理を用いて得られる、ドーブ・ゼオライト(doped zeolites)の形の使用も含まれる。したがって、ゼオライトは、ナトリウム形、アンモニウム形又はH形で存在することができる。さらに、ナトリウム形、アンモニウム形又はH形を、金属塩及び酸化物による含浸によって又はイオン交換によって、他のイオン形に移すことも可能である。1つの例は、希土類元素塩化物の水溶液中でのイオン交換によるNa-Y-ゼオライトのSE-ゼオライト(SE=希土類元素)への転移である。アルカリ土類金属元素、希土類元素、ガリウム、インジウム及び鉄によるイオン交換が、特に

20

【0092】

酸性ゼオライトは、 $\text{NH}_3$  貯蔵成分として及びSCR触媒としての両方で作用することができる。

【0093】

場合によっては、触媒は、 $\text{NO}_x$  貯蔵成分と $\text{NH}_3$  貯蔵成分の他に、第3成分を含有することができる。前記成分は、少なくとも、イオン交換したゼオライトから成る。前記成分は、付加的な $\text{NH}_3$ -SCR成分として作用する。したがって、イオン交換した及び/又は希土類元素交換したゼオライトの使用が好ましい。

30

【0094】

群(4)の物質は、ドーパントとして役立つ。一般に、これらは、無機化合物として又は元素形で存在する。好ましくは、これらは、酸性形(acidic form)で存在する。

【0095】

酸化物なる用語は、全ての亜酸化物、水酸化物及びカーボネートをも包含する。

【0096】

触媒において、触媒の総量中の貴金属の合計量は、0.05~10重量%の範囲内であり、この場合、触媒の総質量中の貴金属量は、0.1~5重量%の範囲内である。

【0097】

触媒はさらに、触媒の総質量中の群(2)からの酸性固体量が5~95重量%の範囲内であり、この場合に10~75重量%の範囲が好ましい。

40

【0098】

他の実施態様では、触媒は、担体酸化物としての酸化ジルコニウム又は酸化セリウム又は酸化アルミニウム又はシリカアルミナ混合酸化物上に群(1)からのパラジウムを含有する。

【0099】

前記実施態様の特定の実施態様では、触媒はPdの他にRu又はRh又はPtを含有する。

【0100】

他の実施態様では、触媒は、さらに、群(2)からの酸化セリウム、又は群(2)から

50

の酸化セリウムと群(3)からの鉄、又は群(2)からの酸化セリウム及び酸化プラセオジムと群(3)からの鉄を含有する。

【0101】

他の実施態様では、触媒は、モノリシック・ハニカム体上に存在する。

【0102】

本発明の新規な触媒は、工程(i)：

(i) 触媒の $\text{NO}_x$ 貯蔵成分を $\text{NH}_3$ 貯蔵成分と接触させる、又は群(1)の物質の少なくとも1つを、群(2)の少なくとも1つの酸性固体と場合によっては群(3)及び(4)からの物質の少なくとも1つとも接触させる工程を含む方法によって製造することができる。

10

【0103】

触媒の実施態様に依存して、接触させることは、群(1)と場合によっては群(3)及び/又は(4)の固体物質を群(2)の物質と混合することによって、純粋に機械的な方法で、又はウォッシュコート方法を用いて行なうことができる。

【0104】

それ故、効率に大きい影響を有する可能性がある、触媒の巨視的設計及び形態学に関して、一般に、触媒製造で価値があると既の実証されている、全ての実施態様が好ましい。特に、前記実施態様は、既知の「ウォッシュコート」及び/又は「ハニカム」テクノロジーである。

【0105】

最後に挙げたテクノロジーは、担体物質の主要量を水性懸濁液中で数 $\mu\text{m}$ の粒度に摩擦してから、セラミック又は金属造形体上に適用することに基づいている。基本的には、水溶性又は水不溶性形の他の成分も、塗布の前又は後に、ウォッシュコートに加えることができる。触媒の全ての成分を造形体上に適用した後に、一般に、造形体を乾燥させ、場合によっては、高温において焼することができる。

20

【0106】

大きいBET表面積を有し、熱エージング後にBET表面積を高度に保持する触媒物質の配置が、特に好ましい。孔の構造に関しては、ダクトとして形成され、メソ孔及び/又はミクロ孔と共に共存するマクロ孔が、特に好ましい。これによると、メソ孔及び/又はミクロ孔は活性金属を含有する。さらに、 $\text{NH}_3$ 貯蔵機能及びSCR機能として役立つなければならない群(2)の酸性固体を、できるかぎり完全に、1つ以上の $\text{NO}_x$ 貯蔵成分と混合することが、特に好ましい。

30

【0107】

本発明方法に用いる触媒は、好ましくは、粉末、顆粒、押出成形体、造形体又は被覆ハニカム体として存在する。

【0108】

好ましくは、モノリシック・ハニカム体の形態の共通の基板上に触媒成分を統合することは、触媒の前記成分を、既知ウォッシュコート方法によって当該成分を接触させることによって、共通の基板上に適用するやり方で、好ましく行なわれる。

【0109】

しかし、当該成分、即ち、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分と $\text{NH}_3$ 貯蔵成分を機械的に混合してから、当該混合物を、例えば、混合した粉末、顆粒、押出成形体又は造形体の形態で適用することも可能である。

40

【0110】

それ故、触媒が高度に複雑であるにも拘わらず、触媒の設計のために必要である、全ての成分を共通の基板に組み込むことが可能である。そのようにして、効果的で、費用節的な排気ガス処理系を提供することができる。

【0111】

本発明の他の目的は、さらに、前記触媒が少なくとも1種類の他の触媒と共に存在する触媒系である。

50

## 【0112】

1実施態様では、少なくとも1種類の他の触媒は、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒である。先行技術で述べられている $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒を、適用することができる。

## 【0113】

本触媒系では、本発明の新規な触媒と、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒とを好ましくは逐次的に配置する。

## 【0114】

他の実施態様では、触媒は、触媒系内に $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒との混合物として存在する。

## 【0115】

他の実施態様では、酸化触媒をその触媒若しくは触媒系の下流に設置する、又は $\text{NO}_x$ センサーを少なくとも1種類の他の触媒の下流に設置する。

10

## 【0116】

本発明の他の目的は、周期的リーン・リッチ操作モードの燃焼エンジンであるリーン・エンジンの排気ガスから、酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を含有する有害物質を除去するための、新規な触媒又は、その触媒を含有する触媒系の使用である。

## 【0117】

本発明の他の目的は、周期的リーン・リッチ操作モードのリーン・エンジンの排気ガスから酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を含む有害物質を除去する方法であって、上述したとおりの触媒又は触媒系を用いることを特徴とする方法に関する。

## 【0118】

特定の実施態様では、前記方法は、上述したとおりの触媒又は触媒系を用いることを特徴とする、それによって、本方法は、工程(i)~(iv)：

20

(i) $\text{NO}_x$ 貯蔵成分中に $\text{NO}_x$ を貯蔵する工程、

(ii)貯蔵された $\text{NO}_x$ をアンモニア( $\text{NH}_3$ )に転化させる工程、

(iii)アンモニアを $\text{NH}_3$ 貯蔵成分中に貯蔵する工程、

(iv) $\text{NH}_3$ を $\text{NO}_x$ と反応させる工程を含む。

## 【0119】

排気ガスを精製するための方法は、工程(i)がリーン排気ガス条件下で行なわれ、工程(ii)がリッチ排気ガス条件下で行なわれること、及び工程(iii)と(iv)がリッチ排気ガス条件下とリーン排気ガス条件下の両方で行なわれることも特徴とする。

30

## 【0120】

さらに、工程(i)と(iv)は、少なくとも一時的に同時に及び/又は並行して行なうことができる。

## 【0121】

燃焼エンジンなる用語は、燃料中に貯蔵される化学エネルギーが燃焼によって熱及び機械的エネルギーに変換される、熱エネルギー・コンバータの意味を有する。内燃エンジン(engines with internal combustion)に関して、ガスを通さない、可変な作業空間(例えば、プランジャー)に封入される空気は、熱エンジンの意味で定義される作業媒体であり、同時に、燃焼のために必要である酸素のキャリアーである。燃焼は、周期的に行なわれ、これによると、各循環の前に燃料と(空気)酸素の両方が新たに負荷される。例えば、CarnotによるpV作業ダイアグラムによって記載されているサイクルのガイドに基づくこと、オットー(Otto)・エンジンとディーゼル・エンジンとを正確に熱力学的に区別することが可能である。これらのエンジン種類の実際的な実用的定義(working definition)を以下に記載する。

40

## 【0122】

エンジン種類の分類と特定の触媒を分類するために用いられるエア・ナンバーに関して、上記のことが該当する。開示された特定の触媒種類に関して、化学量論的範囲からの明確な限界を画定するために、特に $> 1.2$ を有する混合物は「リーン」と呼ばれ、 $< 1.0$ を有する混合物は「リッチ」と呼ばれる。したがって、このように定義されるリッチ及び/又はリーン混合物は、本発明の意味の範囲内で、非化学量論的混合物とも呼ばれ

50

る。

【 0 1 2 3 】

慣用的なオットー・エンジンは、燃焼が行なわれる作業空間、即ち、ブランジャー空間の外部での均質なガソリン/空気混合物の形成と、制御された外部供給点火(controlled externally-supplied ignition)を特徴とする。オットー・エンジンは、低沸点燃料と容易に点火しない燃料とを必要とする(オットー・エンジンの点火限界は、典型的に  $\phi = 0.6 \sim \phi = 1.4$  である)。本発明に関連して、センサーによって制御される三元触媒コンバータを有する慣用的オットー・エンジンが、主として、約 1 の  $\phi$  値で操作される(=化学量論的操作)ことが、排気ガス触媒(exhaust gas catalysis)に関して特に重要である。

10

【 0 1 2 4 】

「リーン燃焼エンジン」なる用語は、過剰な酸素で主として操作されるオットー・エンジンを包含すると理解すべきである。本発明のために、リーン・エンジンは、それらの  $\phi$  値によって、非常に具体的に定義される、即ち、本発明の意味の範囲内のリーン・エンジンは、オーバーランでの燃料カットオフを除いて、少なくとも部分的にリーン状態で、即ち、 $1.2$  以上の  $\phi$  値で操作されるエンジンである。さらに、リーン・エンジンの場合には、リッチ操作モードと化学量論的操作モードも当然生じうる：当該エンジンの短時間富化と、それによる、排気ガスの短時間富化は、エンジン・エレクトロニクスによる近代的インジェクション系を用いて開始されることができし、又は自然の運転操作でも生じる可能性がある(例えば、負荷増大の場合、完全負荷時又は始動時)。リッチ・サイクルと

20

リーン・サイクルとの交互操作モードは、本発明の意味の範囲内で、「リッチ・リーン・操作モード」と呼ばれる。

【 0 1 2 5 】

特に、本発明の意味においてリーン・エンジンなる用語は、一般的に、下記実施態様を包含する：

- 直接インジェクション(direct injection)による(BDE-エンジン)及び  $\phi > 1$  の操作状態による全てのオットー・エンジンと、燃料混合物の外部形成による全てのオットー・エンジン。前記クラスは、特に、全ての他の層状給気エンジン(stratified charge engine)、即ち、火花プラグ付近には容易に点火されうる混合物を有するが、全体としてはリーン混合物を有するエンジンと、直接インジェクションに関連して高圧縮を有するオットー・エンジンも包含する。これには、例えば、Mitsubishi方法(GDI=ガソリン直接インジェクション；コモン・レール・インジェクション(common rail injection))によるエンジン、VWによって開発されたFSI(=燃料層状インジェクション)エンジン又はRenaultによって考案されたIDE(=インジェクション・ダイレクト・エッセンス(injection directe essence))エンジンが包含される。

30

【 0 1 2 6 】

- 全てのディーゼル・エンジン(下記参照)；  
- 多種燃料エンジン、即ち、点火し易い(easily ignite)及び/又は点火し難い(not easily ignite)燃料及び燃料混合物、例えばアルコール、バイオ-アルコール、植物油、ケロセン、ガソリン、及び上記物質の2つ以上の任意の混合物を燃焼させるエンジン。

40

【 0 1 2 7 】

ディーゼル・エンジンは、内部混合物形成、不均質な燃料-空気混合物、及び自己点火を特徴とする。したがって、ディーゼル・エンジンは、点火し易い燃料を必要とする。本発明に関連して、ディーゼル排気ガスが、リーン・エンジンからの排気ガスと同様な特性を有すること、即ち、これらが逐次的にリーンである、換言すると、酸素リッチ(oxygen-rich)であることが、特に重要である。その結果、酸化窒素の除去に関して、同様な要望が、リーン操作モードのオットー・エンジンに用いられる、ディーゼル・エンジンに関連したNO<sub>x</sub>除去の触媒に関して課せられなければならない。しかし、オットー乗用車エンジンに比較したディーゼル乗用車エンジンの本質的な差異は、法律で規制された運転サイクルの範囲内で発生するディーゼル乗用車エンジンの排気ガス温度(100 ~ 350

50

）が、オットー乗用車エンジン(250 ~ 650 )に比べて一般的に低いことである。低い排気ガス温度は、サルフェートによって汚染されていないか又はサルフェートによってごく僅かに汚染されているに過ぎない触媒の使用を特に魅力的にする、この理由は、上述したような脱硫は、約600 を超える排気ガス温度で初めて、事実上可能になるからである。それ故、リーン・エンジン用の触媒に関して本明細書に記載していることの全ては、ディーゼル・エンジンに用いられる触媒にも、それぞれ該当する。

#### 【0128】

混合物形成及びエンジン特性、負荷 - 回転速度に依存して、異なるエンジンに対しては、特異的に調節された触媒が排気ガス処理のために必要であるという結論が生じる。そこで、例えば、その燃料・空気混合物がインジェクションとスロットルバルブを用いて

1に逐次的に調節されており、そのエア・ナンバーが センサーを用いて随意に制御されているオットー・エンジンは、例えば、 $> 1.2$ で操作される、即ち、正常な運転操作中に過剰な酸素を有するリーン・エンジン用触媒とは、全く異なる、 $\text{NO}_x$ 還元のための機能を有する。活性金属における $\text{NO}_x$ の触媒還元が、過剰な酸素が存在する場合に、困難であることは、明らかである。

#### 【0129】

「ディーゼル酸化触媒」なる用語は、一般に、燃焼エンジンからの排気ガス中の2種類の主要な汚染物質を除去する、即ち、酸化によって二酸化炭素を形成することによって一酸化炭素を、及び酸化によって理想的には水と二酸化炭素を形成することによって炭化水素を除去する触媒に関する。触媒をディーゼル・エンジンに用いる場合には、上記2つの機能の他に、第3の機能、即ち、酸化によるカーボンブラックの除去を加えることができる。

#### 【0130】

「三元触媒コンバータ」なる用語は、一般的に、燃焼エンジンからの排気ガス中の3種類の主要な有害物質を除去する、即ち、窒素への還元によって酸化窒素( $\text{NO}_x$ )を、二酸化炭素への酸化によって一酸化炭素を、並びに理想的な場合には水と二酸化炭素への酸化によって炭化水素を除去する触媒に関する。触媒をディーゼル・エンジンに用いる場合には、上記3つの機能に、第4の機能、即ち、酸化によるカーボンブラックの除去を加えることができる。

#### 【0131】

先行技術によるオットー・エンジン用の慣用的な三元触媒コンバータは、化学量論的操作で、即ち、約1.0の狭い範囲内である 値で用いられる。これにより、 値は、インジェクションとスロットルバルブを用いて燃焼空間内のガソリン・空気混合物を調整することによって調節される。非化学量論的操作では、即ち、非慣用的操作(non-conventional operation)では、1.0から明らかに異なる 値が、例えば、 $> 1.2$ 又は $> 2.0$ 、或いは $< 0.9$ が可能である。エンジンの不連続操作、即ち、エンジンのリーン操作モードとリッチ操作モードとの交互操作は、リッチ - リーン操作モードと呼ばれる。

#### 【0132】

以下では、本発明方法の技術的な利点をさらに説明し、既知方法及び触媒と比較して考察する。

#### 【0133】

活性金属Pt、Pd、Rh、Ir及びRuが、リーン・エンジンの排気ガスの精製に幾つかの機能を果たすことは、既に知られている。一方では、これら自体は、 $\text{NO}_x$ 吸着剤として役立つことができ、 $\text{NO}_x$ をリーン段階(lean phase)に貯蔵することができる。他方では、これらは、 $\text{NO}_x$ 貯蔵成分内での $\text{NO}_x$ 貯蔵をサポートする。例えば、PtはNOから $\text{NO}_2$ への酸化を触媒し、この $\text{NO}_2$ は次の段階でナイトレート又はナイトライトとして $\text{NO}_x$ 貯蔵物質上又は中に吸収又は吸着される。

#### 【0134】

さらに、活性金属は、富化段階内での貯蔵された $\text{NO}_x$ から $\text{NH}_3$ への還元を触媒する。これによって、アンモニアは、 $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒内に貯蔵される酸化窒素から独占的に形

10

20

30

40

50

成されるのではなく、エンジンから、化学量論未満である操作モード（即ち、リッチ操作モード）中に放出されるような酸化窒素から低量ではあるが付加的に形成される。

【0135】

さらに、貴金属は、リーン段階中のCOとHCの酸化並びに化学量論的エンジン操作モード中の全ての三元機能をもサポートする。

【0136】

形成されたアンモニアは、触媒のNH<sub>3</sub>貯蔵成分中に貯蔵される。前記成分は、広い温度範囲内でリーン排気ガス条件下とリッチ排気ガス条件下の両方において、デリバレートされたNH<sub>3</sub>を収着する。このことは、NH<sub>3</sub>貯蔵成分が、リッチ段階中に発生されるNH<sub>3</sub>を、できるかぎり定量的に収着するために役立つことを意味する。上記で既に考察したように、余分な燃料消費を最小化するために、富化期間及び富化レベルはできるかぎり低くあるべきである。他方では、本発明の意味において、富化期間及び富化レベルは、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒をできるかぎり完全に空にして、富化のときにデリバレートされる酸化窒素のアンモニアへの効果的な還元を保証するために、十分な高さであるべきである。

10

【0137】

リッチ操作モードをリーン操作モードに切り替える場合には、エンジンから放出されるNO<sub>x</sub>放出を同時に2つの異なる方法で低減することができると考えられる：NO<sub>x</sub>の一部分はNO<sub>x</sub>貯蔵触媒中に貯蔵されるが、他の部分は、NH<sub>3</sub>貯蔵手段内に結合するNH<sub>3</sub>と直接反応して、N<sub>2</sub>になる。今やNO<sub>x</sub>低減は同時に、2つの異なる反応方法で生じるので、既知NO<sub>x</sub>貯蔵触媒を用いる場合の既知方法に比べて、全体的に有意に高いNO<sub>x</sub>転化性能を達成することができる。

20

【0138】

本発明によると、放出されるNH<sub>3</sub>は、NH<sub>3</sub>貯蔵成分中に結合される。次のリーン段階中に、NH<sub>3</sub>は、いわゆるSCR反応（選択的触媒還元）によって、リーン排気ガス条件下で燃焼エンジンから放出されるNO<sub>x</sub>によって分解されることができる。

【0139】

リーン操作の場合に貯蔵NH<sub>3</sub>が、酸化されないか又は排気ガス中に含有される酸素によってごく軽度のみ酸化されて、再びNO<sub>x</sub>になって放出されるようなやり方で、その方法のために組み合わせられるNH<sub>3</sub>貯蔵/SCR触媒が、化学的に形成される。このようにして、最初にNO<sub>x</sub>貯蔵触媒中に貯蔵されるNO<sub>x</sub>の少なくとも一部は、アンモニアに転化され、次に、SCR反応の意味で反応して、N<sub>2</sub>になるので、本方法は、NO<sub>x</sub>転化性能の増強を可能にする、SCR反応が、NO<sub>x</sub>貯蔵をサポートするからである。

30

【0140】

SCR反応とNO<sub>x</sub>貯蔵との同時経過を保証するために、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒と、NH<sub>3</sub>貯蔵手段と、SCR触媒とを、例えば物理的混合物の形で、相互に統合することが、経済的観点からのみでなく望ましい。これに反して、前記成分の逐次的配置は、目的適合性ではないと考えられる、この理由は、逐次的配置の場合には、SCR反応とNO<sub>x</sub>貯蔵はごく軽度のみ同時に行なわれるにすぎず、むしろ広く逐次的に行なわれる可能性があるからである。例えば、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒をNH<sub>3</sub>貯蔵成分とSCR触媒の両方の上流に設置する場合には、リーン操作モードでは、最初にNO<sub>x</sub>貯蔵触媒がNO<sub>x</sub>で充填されると考えられる。増大するリーン操作モード中にNO<sub>x</sub>貯蔵が低減する場合には、SCR反応が全体のNO<sub>x</sub>転化にかなりの量を寄与する可能性がある。

40

【0141】

本方法の1実施態様では、前記方法は、NO<sub>x</sub>センサーを触媒又は触媒系の下流に設置し、センサーの測定値が、排気ガスのリッチ-リーン調節を行なう、燃焼エンジンのエンジン管理システムに送られるようなやり方で実施される。好ましい実施態様では、調節可能なNO<sub>x</sub>閾値を越えると、富化が誘導される。

【0142】

上記で定義した触媒を用いる場合には、本方法は、既知NO<sub>x</sub>貯蔵触媒による先行技術方法に比べて、特に低温範囲において高いNO<sub>x</sub>転化性能を有する。

50

## 【 0 1 4 3 】

例えば、排気ガス温度が、突然の負荷変化によって惹起されて、 $\text{NO}_x$ 貯蔵のために必要である温度より低くなる又は高くなる場合に、特に、本発明の方法の利点が明らかになる。このような場合に、 $\text{NH}_3$ 貯蔵成分内に十分な $\text{NH}_3$ が存在するならば、 $\text{SCR}$ 反応が単独で、 $\text{N}_2$ への高い $\text{NO}_x$ 転化を保証することができる。他の利点は、エンジンをリーン操作モードで長く運転することができ、そのため二次的放出を最小にすることができることである。

## 【 0 1 4 4 】

有害物質を除去するための方法は、例えば、先行技術からの $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒のような、慣用的な触媒と組み合わせても、触媒を用いることができるようなやり方で実施することができる。このような組み合わせは、低温範囲における高い転化性能に関して、付加的に、高温範囲においても高い転化性能を有することが発見された。明らかに、この組み合わせは、予想することができなかつた相乗効果を有する。

10

## 【 0 1 4 5 】

富化段階中の $\text{CO}$ と $\text{HC}$ のブレークスルーを最小化するために、触媒の下流に、好ましくは酸化触媒の形で、他の触媒を設置することができる。

## 【 0 1 4 6 】

有害物質を除去する方法のために、好ましくは、エンジンに近接した位置に又は自動車の車体の底面に触媒を取り付ける。

## 【 0 1 4 7 】

本方法の触媒は、下記群：慣用的な出発触媒、それぞれの着火(light off)触媒、 $\text{HC-SCR}$ 触媒、カーボンブラック又はカーボンブラック粒子フィルターから選択される、少なくとも1つの他の触媒又はフィルターと組み合わせても、作動することができる。

20

## 【 0 1 4 8 】

したがって、カーボンブラック粒子フィルターを、本方法に用いる触媒によって被覆することができる。

## 【 0 1 4 9 】

次に、図面に関連して、実施態様を説明する。

## 【実施例】

## 【 0 1 5 0 】

本発明方法を実施するための実施例

以下では、例示した実施態様において、排気ガスの処理方法及び本発明による例示した触媒の製造方法並びに改良された性質を、先行技術から知られた方法及び触媒に比較して、説明する。具体的な実施例及び具体的な数値は、明細書及び特許請求の範囲で行なった、一般的な表示の限定としてではないことを理解しなければならない。

30

## 【 0 1 5 1 】

本発明による系を用いた本発明による方法に関する測定は、エンジンからの模擬排気ガス中で、ステンレス鋼製の充填床実験用反応器内で行なわれた。周期的リッチ/リーン操作モード(5sリッチ/60sリーン)で、当該系を試験した。

## 【 0 1 5 2 】

実験パラメータは、下記のとおりであった：

温度範囲：150～450

ガス混合物の組成

リーン：1000 vppm  $\text{CO}$ 、100 vppm プロペン、300 vppm  $\text{NO}$ 、10%  $\text{O}_2$ 、残部 -  $\text{N}_2$  .

リッチ：0.03%  $\text{O}_2$ 、~6%  $\text{CO}$ 、~2%  $\text{H}_2$  .

ガス流量：45.000  $\text{h}^{-1}$  .

$\text{O}_2$ の測定は、Etas社のLambda-Meterによって行なった。 $\text{NO}_x$ は、Ecophysics社の化学ルミネセンス・デバイスによって測定した。 $\text{NH}_3$ の測定は、Balzers社の質量分析計によって行なった。

40

50

## 【 0 1 5 3 】

図 1 ~ 4 に示す測定値は、慣用的な  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒を用いる慣用的な方法(図 1 と 2 ) と、 $\text{NO}_x$  貯蔵成分、 $\text{NH}_3$  発生成分、 $\text{NH}_3$  貯蔵成分及び SCR 成分から成る、本発明による排気ガス処理系を用いる、本発明による方法(図 3 と 4 ) との比較を可能にする。前記実施態様の場合には、前記 4 成分を単一八ニカム担体上で一緒にした。慣用的な基準系と本発明による系とを比較するために、適用した  $\text{NO}_x$  貯蔵成分と活性金属の質量は、それぞれ、同じにした。本発明による系は、適用した  $\text{NO}_x$  貯蔵成分の他に、 $\text{NH}_3$  貯蔵成分と SCR 触媒の両方の機能を有する、他の成分を含有した。

## 【 0 1 5 4 】

図 1 は、250 において慣用的な貯蔵触媒を用いて、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度(縦軸、任意単位)を示す(5 s リッチ / 60 s リーン)。これに応じて、図 2 は、250 において同じ慣用的な貯蔵触媒を用いて、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の  $\text{NH}_3$  濃度(縦軸、任意単位)を示す(5 s リッチ / 60 s リーン)。

10

## 【 0 1 5 5 】

図 3 は、250 において本発明による方法を実施する場合の、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の  $\text{NO}_x$  濃度(縦軸、任意単位)を示す(5 s リッチ / 60 s リーン)。これに応じて、図 4 は、250 において本発明による方法を実施する場合の、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の  $\text{NH}_3$  濃度(縦軸、任意単位)を示す(5 s リッチ / 60 s リーン)。

20

## 【 0 1 5 6 】

測定は、( i ) 本発明による排気ガスの処理系が、富化段階中に慣用的な  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒に比べて、(有意な)  $\text{NH}_3$  放出をしない、そしてさらに( i i ) リーン段階の総操作時間にわたる  $\text{NO}_x$  の(実際に)完全な除去を保證することを明確に示す。しかし、慣用的な  $\text{NO}_x$  貯蔵触媒は、リーン操作モードの時間の増加と共に有意な効率を失う。

## 【 0 1 5 7 】

触媒の実施例実施例 1 ( B 0 1 )

触媒は、2つの成分 I と II を有する。

## 【 0 1 5 8 】

成分 I ( K I ) の製造のためには、酸化ジルコニウム ( XZ16075, Norton 社 ) を水中に懸濁させ、ボール・ミル中で摩砕した。乾燥後に、摩砕した物質 1 . 2 5 g を担体酸化物として供給した。

30

## 【 0 1 5 9 】

1 . 6 モル硝酸パラジウム水溶液 1 4 7  $\mu$  l に、2 . 5 モル硝酸セリウム溶液 1 7 8  $\mu$  l を混合して、水 6 7 5  $\mu$  l で希釈した。得られた溶液 1 0 0 0  $\mu$  l をその担体酸化物に含浸させ、これは、当該酸化ジルコニウムの吸水率に対応した。このように含浸させた担体酸化物を次に 8 0 において 1 6 時間乾燥させた。

## 【 0 1 6 0 】

生じた負荷は、担体酸化物の量を基準にして、パラジウム 2 重量% 及びセリウム 5 重量% であった。

40

## 【 0 1 6 1 】

成分 II としては、 - ゼオライト ( H - BEA - 25, Sued - Chemie 社 ) を適用した。

## 【 0 1 6 2 】

触媒の製造のために、成分 I 1 . 2 5 g、成分 II 0 . 5 3 g 及び水 3 m l を乳鉢内で混合した。次に、得られた物質を 8 0 において 1 6 時間乾燥させた。

## 【 0 1 6 3 】

その後、その物質を空気中 5 0 0 において 2 時間か焼した(「フレッシュ」と表示)。

## 【 0 1 6 4 】

50

そのフレッシュ物質の一部を、水10%を含有する空気流中で650においてさらに16時間か焼した(「エージド(aged)」と表示)。

【0165】

実施例2~45(B02~B45)

触媒を実施例1と同様に製造した、この場合には、成分I(KI)の製造のために、酸化ジルコニウムに、例えば硝酸パラジウム、トリニトラトニトロシルルテニウム(II)、硝酸ロジウム、硝酸白金、硝酸鉄、硝酸プラセオジウム、硝酸セリウム、硝酸カリウムのような、1種類以上の塩の水溶液を含浸させ、成分IIは変化させた。

【0166】

当該実施例を含む表(表1)は、重量%に基づいて、それぞれの触媒の組成を示す。

10

【0167】

実施例46(B46)

この触媒は、2つの成分IとIIから成る。

【0168】

成分I(KI)の製造のために、硝酸セリウム(III)(Aldrich社)を500において2時間か焼した。か焼後に、その物質1gを担体酸化物として供給した。

【0169】

1.6モル硝酸パラジウム水溶液118 $\mu$ lを水982 $\mu$ lで希釈した。得られた溶液1100 $\mu$ lをその担体酸化物に含浸させた、これは、担体酸化物の吸水率に対応した。このように含浸させた担体酸化物を次に80において16時間乾燥させた。

20

【0170】

生じた負荷は、担体酸化物の量を基準にして、パラジウム2重量%であった。

【0171】

成分IIとして、ゼオライト(H-BEA-25, Sued-Chemie社)を適用した。

【0172】

触媒の製造のために、成分I 1g、成分II 1g及び水3mlを乳鉢内で混合した。得られた物質を80において16時間乾燥させた。

【0173】

その後、当該物質を空气中500において2時間か焼した(「フレッシュ」と表示)。

30

【0174】

フレッシュ物質の一部を、水蒸気10%を含有する空気流中で650においてさらに16時間か焼した(「エージド」と表示)。

【0175】

実施例47~75(B47~B75)

触媒を実施例46と同様に製造した、この場合には、成分I(KI)の製造のために、担体酸化物に、例えば硝酸パラジウム、トリニトラトニトロシルルテニウム(II)、硝酸ロジウム、硝酸白金、硝酸鉄、硝酸プラセオジウム、硝酸セリウムのような、1種類以上の塩の水溶液を含浸させ、成分IIは変化させた。

【0176】

40

実施例76

この触媒は、2つの成分IとIIから成る。

【0177】

成分I(KI)の製造のために、シリカ-アルミナ(Siralox 5/170, Sasol社)を水中に懸濁させ、ボール・ミル中で摩砕した。乾燥後に、摩砕した物質5gを担体酸化物として供給した。

【0178】

1.0モル硝酸白金水溶液513 $\mu$ lに、0.35モル硝酸バリウム水溶液15600 $\mu$ lを混合して、水387 $\mu$ lで希釈した。当該担体酸化物に前記溶液16500 $\mu$ lを混合して、攪拌しながら水を蒸発させた。このように含浸させた担体酸化物を、マッフル

50

炉中で空気下500において2時間か焼した。

【0179】

生じた負荷は、担体酸化物の量を基準にして、白金2重量%及びバリウム15重量%であった。

【0180】

成分I Iとして、 -ゼオライト(Zeocat PB/H, Zeochem社)を適用した。

【0181】

触媒の製造のために、成分I 0.25gに、成分I I 0.25gを混合した。

【0182】

#### 実施例77

この触媒は、2つの成分IとI Iから成る。

【0183】

成分I (K I)の製造のために、シリカ-アルミナ(Siralox 5/170, Sasol社)を水中に懸濁させ、ボール・ミル中で摩砕した。乾燥後に、摩砕した物質5gを担体酸化物として供給した。

【0184】

1.0モル硝酸白金水溶液384 $\mu$ lに、1.0モル硝酸ロジウム水溶液243 $\mu$ lと0.1モル硝酸バリウム水溶液54610 $\mu$ lを混合した。当該担体酸化物に前記溶液55237 $\mu$ lを混合して、攪拌しながら水を蒸発させた。次に、このように含浸させた担体酸化物を、乾燥室中で80において16時間乾燥させた。その後、成分Iをマッフル炉中、空気下500においてか焼した。

【0185】

生じた負荷は、担体酸化物の量を基準にして、白金1.5重量%、ロジウム0.5重量%及びバリウム15重量%であった。

【0186】

成分I Iとして、 -ゼオライト(Zeocat PB/H, Zeochem社)を適用した。

【0187】

触媒の製造のために、成分I 0.25gに、成分I I 0.25gを機械的に混合した。

【0188】

#### 実施例78

この触媒は、3つの成分から成る。

【0189】

成分I (K I)の製造のために、酸化ジルコニウム(XZ16075, Norton社)を水中に懸濁させ、ボール・ミル中で摩砕した。乾燥後に、摩砕した物質5gを担体酸化物として供給した。

【0190】

1.0モル硝酸白金水溶液752 $\mu$ lに、1.0モルのトリニトратニトロシルルテニウム(I I)水溶液198 $\mu$ lと、2.5モル硝酸セリウム水溶液714 $\mu$ lを混合して、水2336 $\mu$ lで希釈した。得られた溶液4000 $\mu$ lを、当該担体酸化物に含浸させた、これは酸化ジルコニウムの吸水率に対応した。次に、このように含浸させた担体酸化物を、80において16時間乾燥させた。

【0191】

生じた負荷は、担体酸化物の量を基準にして、パラジウム1.6重量%、ルテニウム0.4重量%及びセリウム5重量%であった。

【0192】

成分I Iは、 -ゼオライト(H-BEA25, Sued-Chemie社)であった。

【0193】

成分I I I (K I I I)の製造のために、NH<sub>4</sub> - -ゼオライト(NH<sub>4</sub>-BEA25, Sued-Chemie社)0.5gを、1モル硝酸セリウム溶液に供給し、80において2時間攪拌し

10

20

30

40

50

た。その後、当該ゼオライト物質を濾過し、完全な脱塩水で洗浄し、120 において16時間乾燥させた。得られた物質をマッフル炉内で、空气中500 において2時間か焼した。

【0194】

触媒の製造のために、成分I 1.25g、成分II 0.75g、成分III 0.5g及び水5mlを乳鉢中で混合した。次に、得られた物質を80 において16時間乾燥させた。

【0195】

その後、当該物質を、空气中500 において2時間か焼した(「フレッシュ」と表示)。

10

【0196】

フレッシュ物質の一部を、水10%を含有する空気流中で650 において16時間さらにか焼した(「エージド」と表示)。

【0197】

実施例79(B79)

この触媒は、2触媒の機械的混合物から成る。

【0198】

触媒(「フレッシュ」と表示)の製造のために、実施例1による触媒(B01)0.18gに、基準触媒(VB01)0.15gを混合した。

【0199】

20

実施例80(B80)

この触媒は、2触媒の機械的混合物から成る。触媒(「エージド」と表示)の製造のために、実施例34からのエージド触媒(B34)0.18gに、基準触媒(VB01)0.15gを混合した。

【0200】

実施例81(B81)

この触媒は、2触媒の機械的混合物から成る。

【0201】

触媒(「フレッシュ」と表示)の製造のために、実施例35からのエージド触媒(B35)0.18gに、基準触媒(VB01)0.15gを混合した。

30

【0202】

比較例01(VB01)

比較例01は、先行技術から既知であるようなPt/Pd/Rh/Ba/Ce(基準触媒)に基づくNO<sub>x</sub>貯蔵触媒を含有する。

【0203】

比較例02(VB02)

比較例02は、500 において2時間か焼した、実施例2(B02)による触媒の成分I(KI)を含む。

【0204】

酸化ジルコニウムの量を基準とした負荷は、パラジウム2重量%、ルテニウム0.4重量%及びセリウム5重量%であった。

40

【0205】

比較例03(VB03)

比較例03は、500 において2時間か焼した、実施例6(B06)による触媒の成分I(KI)を含む。

【0206】

酸化ジルコニウムの量を基準とした負荷は、パラジウム2重量%、ルテニウム0.4重量%、鉄2重量%及びセリウム5重量%であった。

【0207】

実施例を含む表(表1)には、それぞれの触媒の組成を、重量%に基づいて示す。

50

【 0 2 0 8 】  
【 表 1 A 】

表 1： 2 成分を有する触媒の組成 (B01～ B77)

実施例	触媒組成														割合 [重量%]		
	成分 I (K I)										成分 II (K II)						K I
	担体	他の元素 [担体に対する重量%]															
		Pd	Ru	Rh	Pt	Fe	Pr	Ce	K	Ba							
B01	ZrO <sub>2</sub>	2									5				β-ゼオライト	70	30
B02	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4								5				β-ゼオライト	70	30
B03	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4							5				β-ゼオライト	70	30
B04	ZrO <sub>2</sub>	1.6			0.4						5				β-ゼオライト	70	30
B05	ZrO <sub>2</sub>	2				2					5				β-ゼオライト	70	30
B06	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4			2					5				β-ゼオライト	70	30
B07	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4		2					5				β-ゼオライト	70	30
B08	ZrO <sub>2</sub>	1.6			0.4	2					5				β-ゼオライト	70	30
B09	ZrO <sub>2</sub>	2				2	5				5				β-ゼオライト	70	30

【 0 2 0 9 】

10

20

30

40

【表 1 B】

B10	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4			2	5	5				β-ゼオライト	70	30
B11	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4		2	5	5				β-ゼオライト	70	30
B12	ZrO <sub>2</sub>	1.6			0.4	2	5	5				β-ゼオライト	70	30
B13	ZrO <sub>2</sub>	2						10				β-ゼオライト	70	30
B14	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4					10				β-ゼオライト	70	30
B15	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4				10				β-ゼオライト	70	30
B16	ZrO <sub>2</sub>	1.6			0.4			10				β-ゼオライト	70	30
B17	ZrO <sub>2</sub>	2				2		10				β-ゼオライト	70	30
B18	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4			2		10				β-ゼオライト	70	30
B19	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4		2		10				β-ゼオライト	70	30
B20	ZrO <sub>2</sub>	1.6			0.4	2		10				β-ゼオライト	70	30
B21	ZrO <sub>2</sub>	2				2	5	10				β-ゼオライト	70	30
B22	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4			2	5	10				β-ゼオライト	70	30
B23	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4		2	5	10				β-ゼオライト	70	30
B24	ZrO <sub>2</sub>	1.6			0.4	2	5	10				β-ゼオライト	70	30
B25	ZrO <sub>2</sub>	2						20				β-ゼオライト	70	30
B26	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4					20				β-ゼオライト	70	30

【 0 2 1 0 】

10

20

30

40

【表 1 C】

B27	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4				20			β-ゼオライト	70	30
B28	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4				20			β-ゼオライト	70	30
B29	ZrO <sub>2</sub>	2			2			20			β-ゼオライト	70	30
B30	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4		2			20			β-ゼオライト	70	30
B31	ZrO <sub>2</sub>	1						5			β-ゼオライト	70	30
B32	ZrO <sub>2</sub>	1						5			ZSM-5	70	30
B33	ZrO <sub>2</sub>	0.9	0.1					5			ZSM-5	70	30
B34	ZrO <sub>2</sub>	0.9		0.1				5			ZSM-5	70	30
B35	ZrO <sub>2</sub>	0.9	0.1		1			5			β-ゼオライト	70	30
B36	ZrO <sub>2</sub>	2									β-ゼオライト	50	50
B37	ZrO <sub>2</sub>	2			2						β-ゼオライト	50	50
B38	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4							β-ゼオライト	50	50
B39	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4								β-ゼオライト	50	50
B40	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4							β-ゼオライト	50	50
B41	ZrO <sub>2</sub>	2						5			β-ゼオライト	50	50
B42	ZrO <sub>2</sub>	2			2			5			β-ゼオライト	50	50
B43	ZrO <sub>2</sub>	1.6		0.4				5			β-ゼオライト	50	50

【 0 2 1 1 】

10

20

30

40

【表 1 D】

B44	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4							5			β-ゼオライト	50	50
B45	ZrO <sub>2</sub>	1.6	0.4							5	2		β-ゼオライト	50	50
B46	CeO <sub>2</sub>	2											β-ゼオライト	50	50
B47	CeO <sub>2</sub>	2											β-ゼオライト	70	30
B48	CeO <sub>2</sub>	2											Wessalith HY25/5	50	50
B49	CeO <sub>2</sub>	2											ZSM-5	50	50
B50	CeO <sub>2</sub>	1.6	0.4										β-ゼオライト	50	50
B51	CeO <sub>2</sub>	1.6	0.4										β-ゼオライト	70	30
B52	CeO <sub>2</sub>	1.6	0.4										Wessalith HY25/5	50	50
B53	CeO <sub>2</sub>	1.6	0.4										ZSM-5	50	50
B54	CeO <sub>2</sub>	1.6		0.4									β-ゼオライト	50	50
B55	CeO <sub>2</sub>	1.6		0.4									β-ゼオライト	70	30
B56	CeO <sub>2</sub>	1.6		0.4									Wessalith HY25/5	50	50
B57	CeO <sub>2</sub>	1.6		0.4									ZSM-5	50	50
B58	CeO <sub>2</sub>	1.6			0.4								β-ゼオライト	50	50
B59	CeO <sub>2</sub>	1.6			0.4								β-ゼオライト	70	30
B60	CeO <sub>2</sub>	1.6			0.4								Wessalith HY25/5	50	50

【 0 2 1 2 】

10

20

30

40

【表 1 E】

B61	CeO <sub>2</sub>	2							2	5				β-ゼオライト	50	50
B62	CeO <sub>2</sub>	2							2	5				β-ゼオライト	70	30
B63	CeO <sub>2</sub>	2							2	5				Wessalith HY25/5	50	50
B64	CeO <sub>2</sub>	2	0.4						2	5				β-ゼオライト	50	50
B65	CeO <sub>2</sub>	2	0.4						2	5				β-ゼオライト	70	30
B66	CeO <sub>2</sub>	2	0.4						2	5				Wessalith HY25/5	50	50
B67	CeO <sub>2</sub>	2	0.4						2	5				ZSM-5	50	50
B68	CeO <sub>2</sub>	2		0.4					2	5				β-ゼオライト	50	50
B69	CeO <sub>2</sub>	2		0.4					2	5				β-ゼオライト	70	30
B70	CeO <sub>2</sub>	2		0.4					2	5				Wessalith HY25/5	50	50
B71	CeO <sub>2</sub>	2		0.4					2	5				ZSM-5	50	50
B72	CeO <sub>2</sub>	2			0.4				2	5				β-ゼオライト	70	30
B73	CeO <sub>2</sub>	2			0.4				2	5				Wessalith HY25/5	50	50
B74	CeO <sub>2</sub>	2			0.4				2	5				ZSM-5	50	50
B75	CeO <sub>2</sub>	1							1					β-ゼオライト	50	50
B76	Siralox 5/170							2					15	β-ゼオライト	50	50
B77	Siralox 5/170							0.5	1.5				15	β-ゼオライト	50	50

## 【 0 2 1 3 】

## 触媒試験

本方法のために用いた触媒における測定は、ステンレス鋼製の固定床実験室反応炉においてシミュレートした排気ガスによって行なった。触媒を、周期的リッチ/リーン操作モードで、150～400 の温度範囲において試験した。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 1 4 】

試験パラメータは、下記のとおりであった：

試験条件 I

リッチ - リーン調整：2 s リッチ / 60 s リーン

ガス混合物組成：

リーン：300 vppm NO、1000 vppm CO、100 vppm プロペン、10% O<sub>2</sub>、  
5% H<sub>2</sub>O、残部 - N<sub>2</sub>

リッチ：0.03% O<sub>2</sub>、~6% CO、~2% H<sub>2</sub>

ガス流量：45 L / h

触媒質量：0.15 ~ 0.5 g

10

試験条件 II

リッチ / リーン調整：2 s リッチ / 60 s リーン

ガス混合物組成：

リーン：300 vppm NO、1000 vppm CO、100 vppm プロペン、10% O<sub>2</sub>、  
残部 - N<sub>2</sub>

リッチ：0.03% O<sub>2</sub>、~6% CO、~2% H<sub>2</sub>

ガス流量：45 L / h

触媒質量：0.15 ~ 0.5 g

本方法に適用した触媒を、バルク物質として測定した。造形体へのウォッシュコートの適用は、除外した。活性の測定のためには、主として、315 ~ 700 μmの粒度を有する篩い分け画分(sieve fraction)を用いた。

20

## 【 0 2 1 5 】

基準触媒 (VB01) として、市販の八ニカム形状 NO<sub>x</sub> 貯蔵触媒を用いた。活性測定のために、基準触媒をモルタル処理して(mortared)、バルク物質としても用いた。基準系と本発明による触媒との比較に関して、活性測定に適用した貴金属の質量はそれぞれ同じであった。

## 【 0 2 1 6 】

O<sub>2</sub> の測定は、Etas社のLambda-Meterによって行なった。NO<sub>x</sub> は、Ecophysics社の化学ルミネセンス・デバイスによって測定した。NH<sub>3</sub> の測定は、Balzers社の質量分析計によって、試験条件 II 下で行なった。

30

## 【 0 2 1 7 】

熱水エージング

触媒の熱水エージングは、マッフル炉内 650 の温度において、水蒸気 10 容積% を含む空気流中に行なった。これによって、触媒を前記温度に 16 時間維持して、次に、室温に冷却した。

## 【 0 2 1 8 】

触媒を評価するために、異なる反応温度におけるリッチ / リーン・サイクル内の平均 NO<sub>x</sub> 率を算出した。フレッシュな状態における及び熱水エージング後の触媒の対応する値を、表 2 ~ 5 並びに図 11 ~ 13 に要約する。

## 【 0 2 1 9 】

40

【表 2 A】

表 2 : フレッシュ触媒におけるリッチ/リーン操作モードでのNO<sub>x</sub> 転化の触媒試験の結果 (試験条件 I、触媒中の貴金属量 : 0.05 g)

実施例	リッチ-リーン・サイクルでの平均 NO <sub>x</sub> 転化率 / %		
	150 ° C	200 ° C	300 ° C
B01	30	46	47
B02	60	82	78
B03	57	69	67
B04	45	60	65
B05	48	53	43
B06	61	76	65
B07	51	63	56
B08	39	56	54
B09	40	48	51
B10	42	60	58
B11	53	57	58
B12	36	47	49
B13	51	63	43
B14	59	80	75
B15	47	70	67
B16	34	61	57
B17	32	49	39
B18	40	52	35
B19	40	63	45
B20	40	56	50
B21	38	50	35
B22	29	61	58
B23	42	44	53
B24	38	39	41
B25	44	46	33
B26	46	53	46

10

20

30

40

【 0 2 2 0 】

【表 2 B】

B27	53	55	56
B28	42	46	46
B29	38	40	37
B30	45	50	41
B46	45	53	41
B47	53	46	45
B48	34	46	34
B49	63	60	37
B50	55	50	40
B51	51	51	27
B52	63	79	59
B53	58	61	52
B54	49	55	39
B55	55	73	66
B56	60	67	51
B57	57	53	45
B58	50	49	35
B59	53	62	64
B60	50	46	38
B61	40	43	29
B62	45	58	55
B76	52	67	60
B77	37	53	49
VB01	10	37	88

10

20

30

40

【 0 2 2 1 】

【表 3】

表 3：フレッシュ触媒におけるリッチ/リーン操作モードでのNO<sub>x</sub>転化の触媒試験の結果(試験条件I、触媒中の貴金属量：0.0025g)

実施例	リッチ-リーン・サイクルでの平均 NO <sub>x</sub> 転化率/%		
	150 ° C	200 ° C	300 ° C
B31	43	44	30
B32	44	45	30
B33	45	53	45
B34	41	44	37
B35	39	53	41
B36	18	25	26
B37	37	34	32
B38	19	30	44
B39	32	58	58
B40	35	46	51
B41	35	42	29
B42	36	45	32
B43	34	62	52
B44	54	87	70
B45	29	69	72
B75	45	58	45
B78	25	52	48
B79	43	71	85
B80	56	70	82
B81	58	80	92
VB01	10	25	84

10

20

30

【 0 2 2 2 】

【表 4】

表4：650℃において熱水エージングした触媒におけるリッチ/リーン操作モードでのNO<sub>x</sub>転化の触媒試験の結果(試験条件I、触媒中の貴金属量：0.05g)

実施例	リッチ-リーン・サイクルでの平均 NO <sub>x</sub> 転化率/%		
	150 ° C	200 ° C	300 ° C
B01	37	54	46
B02	53	72	67
B03	45	47	55
B50	40	49	42
B51	55	56	45
B52	28	40	33
B53	43	49	42
B54	38	42	40
B55	45	37	48
B56	25	28	37
B57	44	44	59
B64	33	44	34
B65	49	46	30
B66	32	33	28
B67	47	59	48
VB01	10	17	80

10

20

30

【 0 2 2 3 】

【表 5】

表 5：熱水エージングした触媒におけるリッチ/リーン操作モードでのNO<sub>x</sub>転化の触媒試験の結果(試験条件 I、触媒中の貴金属量：0.025g)

実施例	リッチ-リーン・サイクルでの平均 NO <sub>x</sub> 転化率/%		
	150 ° C	200 ° C	300 ° C
B06	31	53	44
B14	30	58	53
B31	33	36	31
B32	38	40	31
B33	39	51	51
B34	40	44	35
B35	46	48	43
VB01	10	16	60

10

20

## 【0224】

触媒測定の結果は、成分 I と II を含む触媒が、低い排気ガス温度 (< 300 ) において基準 NO<sub>x</sub> 貯蔵触媒よりも有意に高い NO<sub>x</sub> 転化率を有することを示す。このことは、フレッシュな条件下と熱水エージング後の両方に該当する。

## 【0225】

図 5 と 6 に示す、リッチ/リーン・サイクルにおける NO<sub>x</sub> 濃度の測定値は、150 と 200 の排気ガス温度における触媒 ( B 2 ) と慣用的な貯蔵触媒 ( V B 1 ) との NO<sub>x</sub> 転化率の比較を可能にする。

30

## 【0226】

図 7 と 8 は、触媒における NH<sub>3</sub> の発生を示す。

## 【0227】

図 9 は、慣用的な貯蔵触媒 ( V B 0 1 ) における NH<sub>3</sub> の形成を示す。

## 【0228】

これらの測定は、( i ) NO<sub>x</sub> 貯蔵成分と NH<sub>3</sub> 貯蔵成分を含有する触媒が、NO<sub>x</sub> 貯蔵触媒に比べて、NH<sub>3</sub> 放出を示さず；さらに ( i i ) 特に、低い排気ガス温度においては、NO<sub>x</sub> のより効果的な除去を保障する；ことを明確に示す。

## 【0229】

本発明による触媒は、NH<sub>3</sub> 貯蔵成分として及び SCR 触媒としての両方で機能する、ゼオライトに基づく成分を含有する。図 11 と 12 は、触媒 ( B 0 2 及び B 0 6 ) と、ゼオライト成分を用いない貯蔵成分 ( K I ) ( V B 0 2 及び V B 0 3 ) との NO<sub>x</sub> 転化率の比較を示す。

40

## 【0230】

図 13 に例示する結果は、NO<sub>x</sub> 貯蔵成分と NH<sub>3</sub> 貯蔵成分を含有する触媒と慣用的な NO<sub>x</sub> 貯蔵触媒との機械的混合物 ( B 7 9 及び B 8 1 ) を用いることによって、基準 NO<sub>x</sub> 貯蔵触媒に比べて、150 ~ 400 の温度範囲における NO<sub>x</sub> 転化率の改良が達成されることを示す。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0231】

50

【図1】図1は、慣用的な貯蔵(貯蔵)触媒を250 で用いて、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の $\text{NO}_x$ 量(縦軸、任意単位)を示す(5sリッチ/60sリーン)；

【図2】図2は、慣用的な貯蔵触媒を250 で用いて、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の $\text{NH}_3$ 量(縦軸、任意単位)を示す(5sリッチ/60sリーン)；

【図3】図3は、本発明による方法を実施し、統合系を250 で用いる場合の、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の $\text{NO}_x$ 量(縦軸、任意単位)を示す(5sリッチ/60sリーン)；

【図4】図4は、本発明による方法を実施し、本発明による統合系を250 で用いる場合の、時間(横軸)に依存するエンジンの排気ガス中の $\text{NH}_3$ 量(縦軸、任意単位)を示す(5sリッチ/60sリーン)；

【図5】図5は、本発明による、実施例2の触媒(B2)を150 及び200 で用いて(試験条件I)、周期的リッチ/リーン操作モードにおける時間に依存する $\text{NO}_x$ 濃度を示す；

【図6】図6は、比較例1による慣用的な貯蔵触媒(VB1)を150 及び200 で用いて(試験条件I)、周期的リッチ/リーン操作モードにおける時間に依存する $\text{NO}_x$ 濃度を示す；

【図7】図7は、本発明による、実施例2の触媒(B2)を200 及び250 で用いて(試験条件II)、周期的リッチ/リーン操作モードにおける時間に依存する $\text{NH}_3$ 濃度を示す；

【図8】図8は、本発明による、実施例3の触媒(B3)を200 及び250 で用いて(試験条件II)、周期的リッチ/リーン操作モードにおける時間に依存する $\text{NH}_3$ 濃度を示す；

【図9】図9は、比較例01による慣用的な貯蔵触媒(基準)(VB01)を200 及び250 で用いて(試験条件II)、周期的リッチ/リーン操作モードにおける時間に依存する $\text{NH}_3$ 濃度を示す；

【図10】図10は、比較例02による、本発明の触媒の貯蔵成分(KI)(VB02)を150 、200 及び250 で用いて(試験条件II)、周期的リッチ/リーン操作モードにおける時間に依存する $\text{NH}_3$ 濃度を示す；

【図11】図11は、実施例2(B02)と比較例2(VB02)によるフレッシュ触媒における試験条件I下での反応温度に依存する、リッチ/リーン・サイクルの平均 $\text{NO}_x$ 転化率を示す；

【図12】図12は、実施例6(B06)と比較例3(VB03)によるフレッシュ触媒における試験条件I下での反応温度に依存する、リッチ/リーン・サイクルの平均 $\text{NO}_x$ 転化率を示す；

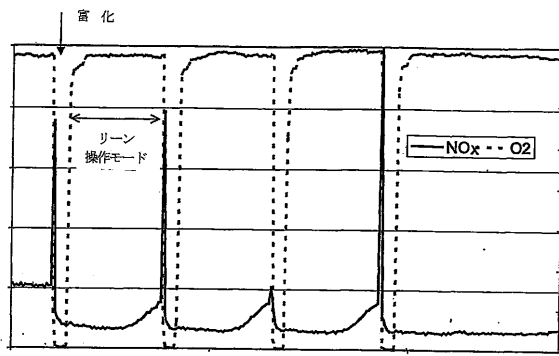
【図13】図13は、実施例79(B79)、実施例81(B81)及び比較例1(VB01)によるフレッシュ触媒における試験条件I下での反応温度に依存する、リッチ/リーン・サイクルの平均 $\text{NO}_x$ 転化率を示す。

10

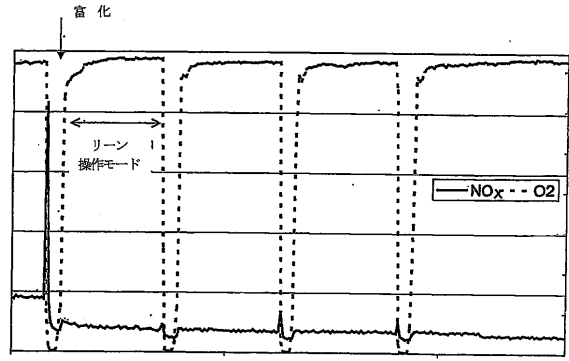
20

30

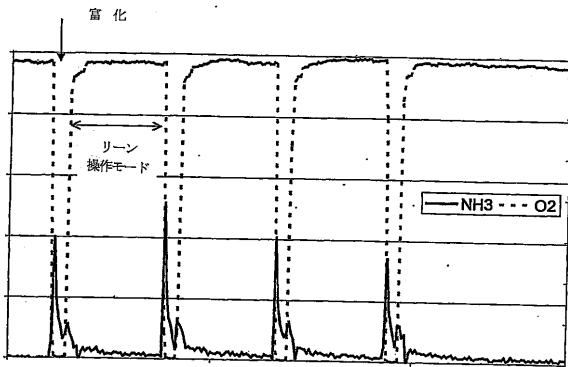
【 図 1 】



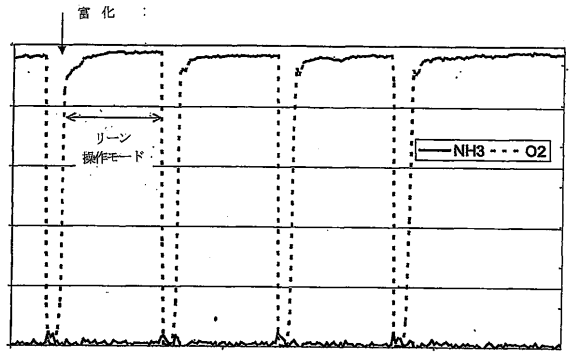
【 図 3 】



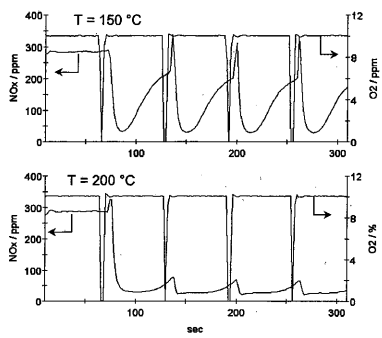
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

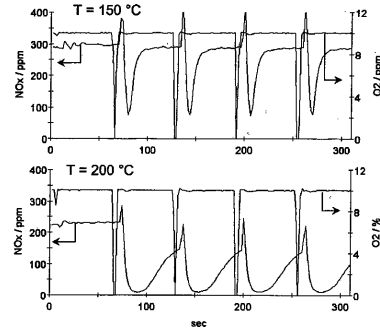


Figure 6

Figure 5

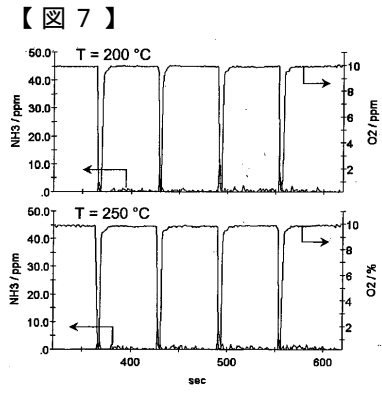


Figure 7

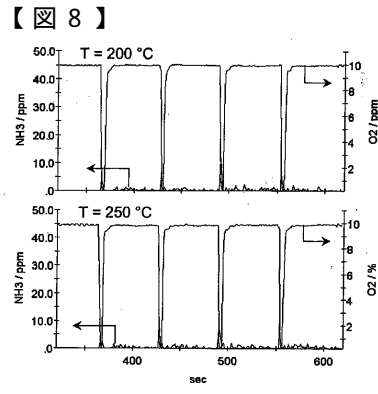


Figure 8

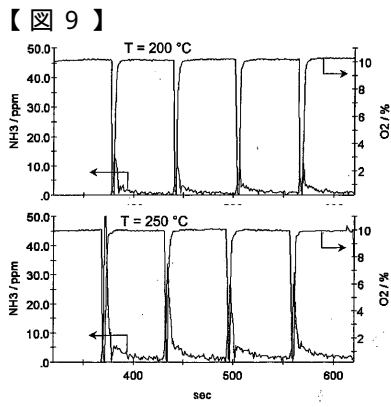


Figure 9

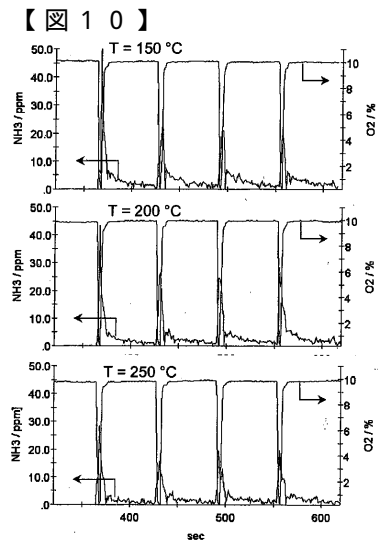
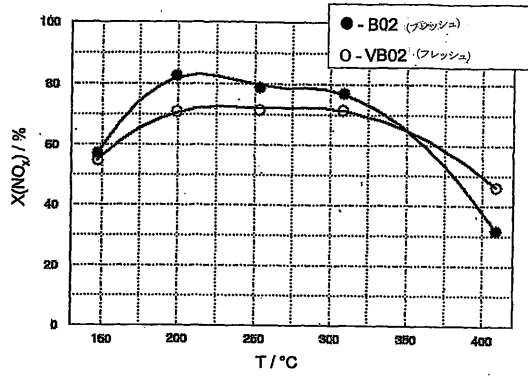
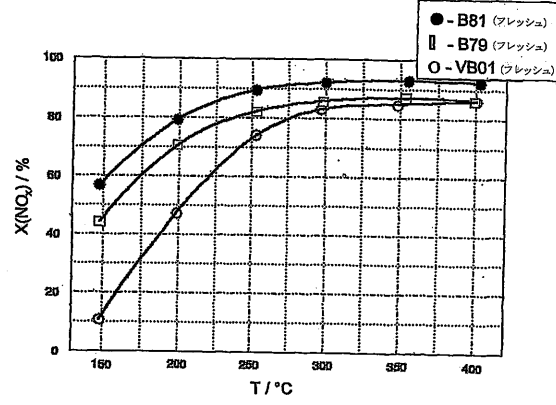


Figure 10

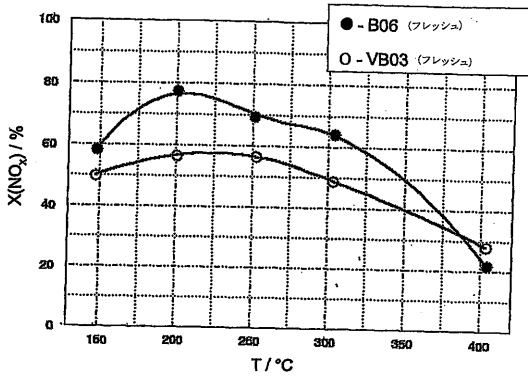
【 1 1 】



【 1 3 】



【 1 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<b>B 0 1 J</b>	<b>29/46</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	29/46 A
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/36 1 0 4 B
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/02</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/08 B
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/28</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/10 A
			F 0 1 N	3/02 3 2 1 A
			F 0 1 N	3/28 3 0 1 P
			B 0 1 D	53/36 1 0 2 B

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100108899

弁理士 松本 謙

(72)発明者 シュトレーラオ, ヴォルフガング

ドイツ連邦共和国 6 9 2 2 1 ドッセンハイム, ベルクシュトラーセ 3 0 ベー

(72)発明者 ゲルラハ, オルガ

ドイツ連邦共和国 6 7 0 7 1 ルートヴィヒシャーフェン, カルル - ディリンゲル - シュトラーセ  
3 1

(72)発明者 マイアー, ユルゲン

ドイツ連邦共和国 6 8 3 0 5 マンハイム, ランペルテイマー・シュトラーセ 1 8 4

審査官 亀田 貴志

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 1 5 3 7 5 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 3 - 3 2 6 1 3 7 ( J P , A )

特表平 1 1 - 5 1 1 2 2 6 ( J P , A )

国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 4 4 2 6 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 5 - 2 1 4 0 9 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

F01N 3/08 - 3/36

F01N 3/02

B01D 53/94

B01J 29/44 - 29/74

B01J 29/76