

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/125934 A1

- (51) 国際特許分類:
B01D 53/94 (2006.01) B01J 23/648 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B01J 29/14 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) F01N 3/08 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052138
- (22) 国際出願日: 2014年1月30日(30.01.2014)
- (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 2013-026934 2013年2月14日(14.02.2013) JP
- (71) 出願人: 日立建機株式会社(HITACHI CONSTRUCTION MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1128563 東京都文京区後楽二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 金枝 雅人(KANEEDA Masato); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 山口 祥司(YAMAGUCHI Shouji); 〒3000013 茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場 知的財産部内 Ibaraki (JP). 宝 河(BAO He); 〒

3000013 茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場 知的財産部内 Ibaraki (JP). 南 亘(MINAMI Wataru); 〒3000013 茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場 知的財産部内 Ibaraki (JP). 中山 晃(NAKAYAMA Akira); 〒3000013 茨城県土浦市神立町650番地 日立建機株式会社 土浦工場 知的財産部内 Ibaraki (JP).

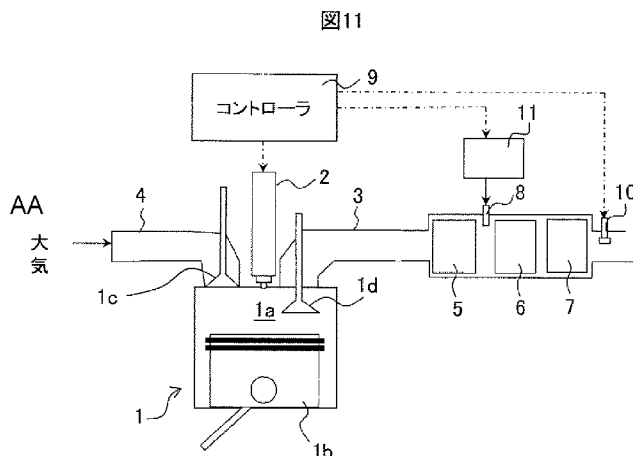
(74) 代理人: 特許業務法人 武和国際特許事務所 (THE PATENT BODY CORPORATE TAKEWA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1050003 東京都港区西新橋3丁目13番3号 西新橋ビルディング Tokyo (JP).

(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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING APPARATUS, EXHAUST GAS PURIFYING METHOD AND EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

(54) 発明の名称: 内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒



9 Controller
AA Atmosphere

(57) Abstract: Provided are an exhaust gas purifying apparatus, exhaust gas purifying method and exhaust gas purifying catalyst for internal combustion engines, which are capable of removing CO, HC, NO_x and NH₃ in an exhaust gas in an oxygen excessive atmosphere with high removal performance. A NO_x removal catalyst containing a zeolite component is disposed in an exhaust gas channel of an internal combustion engine that discharges an exhaust gas in an oxygen excessive atmosphere containing excessive oxygen in comparison to the stoichiometric amount. In addition, a catalyst containing Ir is disposed in the succeeding stage.

(57) 要約: 酸素過剰雰囲気中の排ガス中のCO, HC, NO_x, NH₃を高い浄化性能で浄化する内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒を提供する。化学量論量よりも過剰な酸素を含む酸素過剰雰囲気の排ガスを排出する内燃機関の排ガス流路に、ゼオライト成分を含有するNO_x浄化触媒を設置する。またその後段に、Irを含有した触媒を設置する。



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

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

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

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及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒

技術分野

[0001] 本発明は、ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンなどの希薄燃焼域で運転される内燃機関に適用可能な排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒に関する。

背景技術

[0002] ディーゼルエンジンやリーンバーンエンジンなど、酸素過多の状態では燃料を燃焼させる内燃機関からは、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）を多く含む排ガスが排出される。また、これらの内燃機関の排ガス中には、燃料の未燃分である炭化水素（HC）が含まれる。さらに、これらの内燃機関の排ガス中には、NO_x浄化用に排ガス中に添加されたり、NO_x浄化用に排ガス中に添加される尿素水溶液が熱分解及び加水分解されることにより生成されるアンモニア（NH₃）も含まれる。従って、これらの内燃機関に適用可能な排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒には、酸素過多の雰囲気中でCO、NO_x、HC及びNH₃を高度に酸化浄化できるものが要求される。

[0003] 従来、CO及びHCを酸化浄化する技術としては、白金（Pt）やパラジウム（Pd）などの貴金属触媒を用いるものが知られており、ディーゼルエンジン等の排ガス浄化に適用されている（例えば、非特許文献1の第351頁～第373頁参照。）。しかし、貴金属触媒ではNO_xを浄化することができない。

[0004] 一方、NO_xの浄化技術としては、従来、尿素水溶液又はNH₃を排ガス流路内に吹き込み、NO_x浄化触媒にてNO_xとNH₃を反応させることでNO_xを浄化する技術が知られている。NO_x浄化触媒としては、チタニア（TiO₂）、バナジア（V₂O₅）等のベースメタル酸化物をハニカム成形したも

のや、コーゼライト等のセラミックハニカムモノリスにバナジウム系触媒やゼオライト系触媒を担持して、耐熱性を高めたものが用いられている。また、添加された NH_3 成分の大気中への拡散を防止する為、 NO_x 浄化触媒の後段に NH_3 酸化触媒を設置する技術も従来知られている(例えば、非特許文献2の第133頁～第138頁参照。)。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：村上雄一監修、触媒劣化メカニズムと防止対策、技術情報協会、1995年、第351頁～第373頁

非特許文献2：エヌ・ディー・エス発行、クリーンディーゼル開発の要素技術動向、2008年、第133頁～第138頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、内燃機関の排ガス中には、燃料の未燃分であるHCが含まれるので、排ガス流路内に設置された NO_x 浄化触媒は、HCに晒される。本願の発明者等は、HCの流入が NO_x 浄化触媒の活性に与える影響について研究した結果、 NO_x 浄化触媒にゼオライト成分が含有されていると、 NO_x 浄化触媒の NO_x 浄化性能が低下すると共に、HCが部分酸化してCOが発生するという知見を得た。非特許文献1、2に記載の排ガス浄化装置は、HCが流入した場合の影響について何も考慮されておらず、このままでは排ガス中のCO、 NO_x 、HC及び NH_3 を高度に酸化浄化することができない。

[0007] 本発明は、上述の知見に基づいてなされたものであり、その目的は、酸素過剰の排ガス中に含まれるCO、 NO_x 、HC及び NH_3 を高度に浄化することができる内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成する為に本発明は、内燃機関の排ガス浄化装置に関しては、CO及びHCの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出する内燃機関の排ガス流路に、ゼオライト成分を含有するNO_x浄化触媒を設置すると共に、前記排ガスの流れ方向に関して前記NO_x浄化触媒の後段に、イリジウム（Ir）含有触媒を設置するという構成にした。

[0009] また、内燃機関の排ガス浄化方法に関しては、CO及びHCの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを、ゼオライト成分を含有するNO_x浄化触媒に接触させた後、Ir含有触媒に接触させるという構成にした。

[0010] 更に、内燃機関の排ガス浄化触媒に関しては、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質単体は、アルミニウム（Al）、セリウム（Ce）、ケイ素（Si）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）から選択される少なくとも1種を含み、前記触媒活性成分は、Irと、ニオブ（Nb）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、金（Au）から選択される少なくとも1種を含むという構成にした。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、ディーゼルエンジンなどの希薄な燃料を燃焼室内に噴射することにより運転される内燃機関から排出される排ガスに含まれるCO、HC、NO_x、NH₃を効率よく浄化することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]ゼオライト含有NO_x浄化触媒のNO_x浄化率を示す図である。

[図2]ゼオライト含有NO_x浄化触媒のHC転化率を示す図である。

[図3]Ir含有触媒のNO_x浄化率を示す図である。

[図4]Ir含有触媒のCO浄化率を示す図である。

[図5]Ir含有触媒のNH₃浄化率を示す図である。

[図6]エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第1例を示す図である。

[図7]エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第2例を示す図である。

[図8]エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第3例を示す図である。

[図9]エンジンの排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の第4例を示す図である。

[図10]ゼオライト含有NO_x浄化触媒の再生処理前後におけるNO_x浄化率の変化を示す図である。

[図11]排ガス流路に設置される排ガス浄化装置の再生処理手段を備えたエンジンの構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明に係る内燃機関の排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒の実施形態について、図を用いて詳細に説明する。

[0014] 一般に、乗用車や建設機械等に搭載されるディーゼルエンジンに代表される内燃機関から排出される排ガスは、化学量論量よりも過剰な酸素を含む酸素過剰雰囲気であることが多い。また、これら内燃機関から排出される排ガスには、CO、HC、NO_xが含まれており、場合によってはNH₃成分も含まれる。本発明において、化学量論量とは、排ガス中に含まれるO₂及びCO、HCが互いに過不足無く反応する場合の、O₂、CO、HCの量を意味する。以下、化学量論量の意味について、より詳細に説明する。

[0015] 排ガス中にO₂、CO、HCが含有されている場合、排ガス流路内では、これら3種のガスの間で、下記の反応式(1)、(2)で表される化学反応が生じる。

[0016]
$$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 \quad \cdots (1)$$

$$\text{C}_n\text{H}_m + (n + m/4)\text{O}_2 \rightarrow n\text{CO}_2 + (m/2)\text{H}_2\text{O} \quad \cdots (2)$$

例えば、排ガス中にCO及びC₃H₆がそれぞれ300ppmずつ存在する場合、反応式(1)、(2)で表される化学反応が進行する為には、それぞれ1

50ppm、1350ppmの酸素（ O_2 ）を必要とする。酸素過剰雰囲気とは、CO、HCが全て酸化されうる酸素量を超える O_2 が存在することを意味する。即ち、上例のように排ガス中にCO及び C_3H_6 がそれぞれ300ppm存在する場合、 O_2 が1500ppm（＝150ppm＋1350ppm）よりも多い場合を意味する。

[0017] 本発明は、この化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出するディーゼルエンジン等の排ガスの浄化に特に好適な排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒に関する。

[0018] 即ち、本願の発明者等は、鋭意検討した結果、排ガス流路内に、ゼオライト成分を含む NO_x 浄化触媒を設置し、かつ、排ガスの流れ方向に関してその後段にIrを含有する触媒（Ir含有触媒）を設置することで、排ガス中のCO、HC、 NO_x 、 NH_3 を効果的に浄化できることを明らかにした。

[0019] ゼオライト成分を含む NO_x 浄化触媒を排ガス流路に設置し、該 NO_x 浄化触媒に流入する排ガス中に NH_3 成分を添加すると、下記の反応式(3)によりNOと NH_3 が反応し、 NO_x が浄化される。

[0020] $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O \quad \cdots (3)$

乗用車や建設機械に搭載されるディーゼルエンジンの排ガス温度は、400℃以上になり得る為、 NO_x 浄化触媒には耐熱性能が要求される。 NO_x 浄化触媒としてゼオライト成分を含有させることで NO_x 浄化触媒の耐熱性能が向上し、更には NO_x を浄化できる温度域を高めることができるので、好適である。

[0021] しかし、 NO_x 浄化触媒にゼオライト成分が含有されていると、HCが NO_x 浄化触媒に流入した際に、 NO_x 浄化性能が低下すると共に、HCが部分酸化してCOが発生する不具合が生じることが判明した。また、排ガス流路に添加した NH_3 成分も NO_x 浄化触媒上で消費されにくくなる。即ち、 NO_x 、CO、 NH_3 が NO_x 浄化触媒後段から排出される可能性がある。

[0022] 即ち、 NO_x 浄化触媒にHCが流入すると、HCにより NO_x 浄化触媒が被毒され、 NO_x の還元剤である NH_3 が NO_x 浄化触媒に吸着し難くなる為

、 NO_x の浄化反応が低下し、 NH_3 が放出すると考えられる。また、付着した HC がゼオライト上で部分酸化を受け、 CO_2 のみならず CO が発生すると考えられる。この現象は、ゼオライト成分を含有した場合に特に顕著に生じており、ゼオライト成分を含有しない NO_x 浄化触媒では、顕著には生じない。

[0023] 本願の発明者等は、排ガスの流れ方向に関して NO_x 浄化触媒の後段に Ir 含有触媒を設置することで、上記不具合を解消できることを見出した。 Ir 含有触媒を用いると、化学量論量よりも過剰な酸素を含む雰囲気中でも、下記の反応式(4)で表される化学反応により NO_x と CO が反応し、 NO_x と CO を高度に浄化することができる。

[0024] $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 \quad \cdots (4)$

更に、 Ir 含有触媒は、 NH_3 の酸化能力を有している。従って、 NO_x 浄化触媒の後段に Ir 含有触媒を設置することで、前段の NO_x 浄化触媒より流出した NO_x 、 CO 、 NH_3 を浄化することができる。このゼオライト含有 NO_x 浄化触媒と Ir 含有触媒の組合せによれば、例えば NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_3 等、全ての窒素酸化物を低減対象とすることができる。また、このゼオライト含有 NO_x 浄化触媒と Ir 含有触媒の組合せによれば、例えば CH_4 、 C_3H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_8 等、全ての炭化水素を低減対象とすることができる。排ガス流路に添加される NO_x 還元用の NH_3 成分としては、 NH_3 ガス以外に、尿素、シアヌル酸、メラミン、ピウレット等を用いることができる。

[0025] 排ガスの流れ方向に関して NO_x 浄化触媒の前段には、 CO 、 HC 酸化触媒を設置しても良い。 HC を酸化浄化することで NO_x 浄化触媒に流入する HC 量を低減させれば、ゼオライトを含有した NO_x 浄化触媒上での NO_x と NH_3 の浄化が進む為、後段の Ir 含有触媒上での NO-CO 反応、更には NH_3 の酸化反応が進み、系外への HC 、 CO 、 NO_x 、 NH_3 の放出が高度に抑制できる。例えばディーゼルエンジン排ガス中には SO_x やすす等の触媒被毒成分が存在しており、 HC 酸化触媒が被毒を受けることで HC 酸化性

能が低下することも考えられるが、I r 含有触媒をゼオライト含有触媒の後段に設置しておけば、その場合でも系外へのHC、CO、NO_x、NH₃の放出を高度に抑制できる。

[0026] 本発明に適用するゼオライト含有NO_x浄化触媒は、NO_xが浄化できるゼオライト含有触媒であれば、触媒活性成分については特に拘らない。しかしNO_x浄化触媒として、ゼオライト担体上にバナジウム(V)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、Ce、Zrから選ばれた少なくとも1種の触媒活性成分を担持したものを使用すると、排ガス中のNO_xが効果的に浄化される。更には、NH₃成分を排ガス流路内に吹き込むことで、NO_xが高度に浄化される。このゼオライト含有NO_x浄化触媒は、耐熱性能も高く、350℃以上の温度領域においてもNO_xを効果的に浄化できる。触媒活性成分として使用するV、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zrは、二元素以上を組み合わせても良い。二元素以上の触媒活性成分を組合せることで相互作用が生じ、高い性能を有する為と考えられる。

[0027] 担体成分として使用するゼオライトは、比表面積が高いので、触媒活性成分の分散度を向上させてNO_x浄化性能を高める効果がある。また、活性成分をイオン状態のまま担持できることで活性が向上すると考えられる。ゼオライトについては特に限定されないが、SiO₂とAl₂O₃のモル比が5以上であるハイシリカゼオライトを使用すると耐熱性能が高まる。用いるゼオライト種としては、βゼオライト、Y型ゼオライト、ZSM-5、モルデナイト、フェリエライト等が挙げられる。

[0028] 触媒活性成分であるV、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zrの合計担持量は、好ましくはゼオライト担体に対して元素換算で0.1wt%以上30wt%以下であり、より好ましくは1.0wt%以上10wt%以下である。V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zrの合計量が0.1wt%以下であると担持効果が不十分となり、30wt%を超えると活性成分自体の比表面積が低下して触媒コストが高くなるからである。

[0029] 一方、Ir含有触媒については、Irを含有する触媒であれば良く、他の構成については特に拘りが無い。好ましい実施形態としては、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含む無機化合物からなる多孔質担体上に、触媒活性成分としてIrと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auから選ばれた少なくとも1種とを担持したものを挙げることができる。このIr含有触媒をNO_x浄化触媒の後段に設置することにより、NO_x, CO, NH₃を高度に浄化できる。

[0030] Irは、化学量論量よりも過剰な酸素を含む酸素過剰雰囲気中でもNO_xとCOを反応させ、NO_x, COを同時に浄化できる性能を有する。また、IrはNH₃の酸化能を有しており、NH₃も浄化できる。更に、Irは反応ガス中にSO_xが含有されている場合、NO_xとCOの反応を促進する。S分が反応ガス中に存在すると、Irの電子状態が変化する為と考えられる。

[0031] 触媒活性成分として、Irと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auから選ばれた少なくとも1種とを組合せると、その組合せによって触媒の活性及び活性化温度が変化する。よって、適用する排ガスの性状によって最適な成分の組み合わせを選択することができる。また、担体としてAl, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含むことで、触媒の活性及び活性化温度を異ならせることができる。特に、Si酸化物を担体として用いた場合には、Ir含有触媒の活性を向上することができる。

[0032] 触媒活性成分のIrと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auの合計担持量は、好ましくは、多孔質担体2mol部に対して、元素換算で0.00005mol部～10mol部であり、より好ましくは、0.0003mol部～0.3mol部である。Irと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auの合計担持量が0.00005mol部未満であると担持効果が不十分となり、10mol部を越えると活性成分自体の比表面積が低下して、触媒コストが高くなるからである。ここで、「mol部」とは、各成分のmol数換算での含有比率を意味する。例えば、A成分2mol部に対してB成分の担持量が1mol部とは、A成分の絶対量の多少に関わらず、mol数換算でA成分が2に対し、

B成分が1の割合で担持されていることを意味する。

[0033] 上述のように、I r含有触媒は、I rと組み合わせる他の活性成分もしくは用いる担体を変更することで、触媒が活性化する温度領域を変えることができる。I rと他元素とが合金化するか、もしくはI rの電子状態が変化する為と考えられる。従って、これら2種以上の触媒を排ガス流路に沿って設置することでNO_xとCOを浄化できる温度領域を拡大することができ、排ガス温度が変動してもNO_xとCOを高度に浄化することができる。

[0034] ゼオライト含有NO_x浄化触媒の前段に設置するCO, HC浄化触媒としては、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含む無機化合物からなる多孔質担体上に、触媒活性成分としてPt, Pd, Rh, Au, Ir, ルテニウム(Ru), オスミウム(Os)から選ばれた少なくとも1種を担持したものをを用いることができる。このCO, HC浄化触媒をゼオライト含有NO_x浄化触媒の前段に設置することにより、CO, HC浄化性能を高めることができる。即ち、CO, HC浄化触媒を設置することにより、後段のNO_x浄化触媒に流入するHC量を低減できるので、全体として高いNO_x浄化性能を発揮することができる。

[0035] CO, HC浄化触媒の多孔質担体として、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選ばれた少なくとも1種を含む無機化合物からなるものをを用いるのは、比表面積が高い酸化物を用いることで、Pt, Pd, Rh, Au, Ir, Ru, Osを高分散化し、CO, HC浄化性能を高めるためである。特に、多孔質担体としてAlを含む酸化物を使用すると、高いHC浄化性能が安定して得られる。多孔質担体の比表面積は、30～800 m²/gの範囲が好ましく、特に50～400 m²/gの範囲が好ましい。多孔質担体の比表面積が30 m²/g未満であると所要のHC浄化性能が得られず、800 m²/gを超えると、触媒コストが高くなるためである。

[0036] 触媒活性成分としてPt, Pd, Rh, Au, Ir, Ru, Osから選ばれた2種以上を含有させると、熱劣化後のCO, HC浄化性能が高まる。活性成分同士が合金化することで貴金属の凝集が抑制される為と考えられる。

特に、PtとPd又はPtとRhを組み合わせると耐熱性能が高まる。

[0037] 触媒活性成分であるPt, Pd, Rh, Au, Ir, Ru, Osの合計担持量は、好ましくは、多孔質担体2mol部に対して元素換算で0.00005mol部～10mol部であり、より好ましくは、0.0003mol部～0.3mol部である。Pt, Pd, Rh, Au, Irの合計担持量が0.00005mol部未満であると、担持効果が不十分となり、10mol部を超えると、活性成分自体の比表面積が低下すると共に、触媒コストが高くなるからである。

[0038] Ir含有触媒によるNO_xとCOの反応は、凡そ350℃以下の温度範囲で最適に行われる。一方、ゼオライト含有NO_x浄化触媒を通過した排ガスの温度は、350℃以上になることがある。その場合、ゼオライト含有NO_x浄化触媒を通過した排ガスの温度を低減させる手段を設けることで、Ir含有触媒上でのNO_x-CO反応活性を高めることができる。排ガス温度を低減させる手段としては、例えば、排ガス流路へ水分を添加する冷却器を設ける等の方策が考えられる。排ガス流路へ水分を添加した場合、Ir含有触媒へ流入する水分も増加するが、触媒活性への影響は小さい。

[0039] ゼオライト含有NO_x浄化触媒にHCが継続して流入すると、ゼオライト含有NO_x浄化触媒にHCが付着し、NO_x浄化性能が低下することがある。その場合には、NO_x浄化触媒に炭化水素を実質的に含有しないガスを流入させることにより付着したHCを脱離させ、ゼオライト含有NO_x浄化触媒のNO_x浄化性能を回復できる。なお、NO_x浄化触媒へ炭化水素を実質的に含有しないガスを流入させてHCを脱離させると、HCの部分酸化が生じ、COが発生してしまう場合がある。しかし、その場合でも後段に設置したIr含有触媒においてCOを浄化できる為、系外へのCO, NO_xの放出は抑制できる。

[0040] ここで、「実質的に含有しない」とは、反応ガス中に含有されているHC量が、NO_x浄化触媒からHCを脱離させることができる程度に少ない量であることを意味しており、具体的には、炭素元素換算で100ppm以下の

含有量である。更に、HCを実質的に含有しないガスの温度を高めることで、NO_x浄化性能の回復が促進される。ガス温度は、350℃以上550℃以下が望ましく、更には400℃以上500℃以下が好適である。350℃以下ではHCの脱離反応が進まず、550℃以上では触媒の性能が熱負荷により低下するからである。

[0041] HCを実質的に含有しないガスを排ガス流通路内に流入させる手法については、例えばエンジンの運転をコントローラで制御するによりエンジン内の燃焼を促進させ、排ガス中のHC量を低減するという手法をとることができる（図11参照）。この場合、排ガス中のNO_x量が増加する可能性があるが、ゼオライト含有NO_x浄化触媒及びIr含有触媒により、排ガス中のNO_xを高度に浄化できるので、大気中に放出されるNO_x量が増加することはない。

[0042] 更に、ゼオライト含有NO_x浄化触媒に排ガス中のS分が蓄積することで、ゼオライト含有NO_x浄化触媒のNO_x浄化性能が低下することも考えられる。しかし、この場合にも、ゼオライト含有NO_x浄化触媒に流入する排ガスの温度を350℃以上550℃以下とし、かつゼオライト含有NO_x浄化触媒にHCを実質的に含有しないガスを流入させることで、NO_x浄化触媒からS分を脱離でき、結果としてNO_x浄化性能を回復できる可能性がある。S分をCO、HC浄化触媒から脱離させる際に、排ガス中にHCよりもCOが多く存在すると、S分脱離が促進されることがある。

[0043] ゼオライト含有NO_x浄化触媒、Ir含有触媒、CO、HC浄化触媒に使用する多孔質担体又は触媒活性成分は、基材上に担持させてもよい。基材としては、従来から使用されてきたコーージェライト、Si-Al-Oからなるセラミックス或いはステンレススチールなどの耐熱性金属基板などが適している。基材を用いる場合には、CO、HC浄化性能を向上させる上で、多孔質担体の担持量は、基材1リットルに対して10g以上300g以下であることが好ましい。10g以下であると貴金属の分散が低下して、触媒活性が低下する。一方、300g以上であると、基材がハニカム形状の場合にガス流

路への目詰まりが発生し易くなる等の不具合が生じるようになる。

[0044] ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒、 I r 含有触媒、 CO 、 HC 浄化触媒の調製方法としては、例えば、含浸法、混練法、共沈法、ゾルゲル法、イオン交換法、蒸着法等の物理的調製方法や、化学反応を利用した調製方法等などを用いることができる。なかでも、化学反応を利用した調製方法を用いることで、触媒活性成分の原料と多孔質担体との接触が強固になり、触媒活性成分のシンタリング（結晶成長）等を防止できる。

[0045] ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒、 I r 含有触媒、 CO 、 HC 浄化触媒の出発原料としては、硝酸化合物、塩化物、酢酸化合物、錯体化合物、水酸化物、炭酸化合物、有機化合物などの種々の化合物、金属、金属酸化物を用いることができる。例えば、触媒活性成分として2種以上の元素を組み合わせる場合には、活性成分が同一の溶液中に存在するような含浸液を用いて共含浸法にて調製することで触媒成分を均一に担持することができる。

[0046] ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒、 I r 含有触媒、 CO 、 HC 浄化触媒の形状は、用途に応じて適宜調整できる。例えば、コージェライト、 Si-Al-O 、 SiC 、ステンレス等の各種基体材料からなるハニカム構造体に、本発明の浄化触媒をコーティングして得られるハニカム形状をはじめ、ペレット状、板状、粒状、粉末状などが挙げられる。ハニカム形状の場合、その基材はコージェライト又は Si-Al-O からなる構造体を用いることが好適であるが、触媒温度が高まる恐れがある場合には、触媒活性成分と反応しにくい基材（例えば Fe を主成分とするメタルハニカム等の基材）を用いることが好ましい。また、多孔質担体と触媒活性成分のみでハニカムを形成してもよい。更には、フィルタ機能を有する基材を使用すれば、排ガス中のすす等を浄化できるようになる。

[0047] 本発明に係る排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒は、 CO 及び HC の酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスの浄化に対して特に有効であり、常に排ガス中の酸素が化学量論量よりも過剰である場合に、特に好適である。

[0048] 以下、本発明に係る排ガス浄化装置、排ガス浄化方法及び排ガス浄化触媒のより具体的な実施例について説明する。

[0049] <ゼオライト含有NO_x浄化触媒の調製>

Y型ゼオライト(東ソー株式会社製)粉末に硝酸Fe溶液を含浸し、大気下にて150℃×10時間で乾燥して得られたサンプルを、電気炉を用いて大気下にて600℃×1時間の焼成を行うことで、ゼオライトに対し金属元素換算で2wt%のFeが担持されたFe/ゼオライト粉末を得た。得られたFe/ゼオライト粉末及びアルミナゾルを水に添加して調製したスラリーをコージェライト製ハニカム(300セル/inch²)にコーティングした後、150℃の熱風を15分間流通させることで乾燥した。更に、得られたサンプルを電気炉を用いて大気下にて600℃×1時間の焼成を行うことで、見掛けの容積1リットル当たり250gのFe/ゼオライトをコーティングしたハニカム触媒を得た。この触媒を実施例触媒1とする。

[0050] <基準ガスによるゼオライト含有NO_x浄化触媒の性能評価>

実施例触媒1につき、次の条件で性能評価を行った。容量6cm³のハニカム触媒を石英ガラス製反応管中に固定し、この反応管を電気炉中に設置した。反応管に導入する反応ガスは、酸素過剰雰囲気気の排ガスを模擬した組成であり、NO_x:150ppm、NH₃:180ppm、CO₂:6%、O₂:10%、H₂O:6%、N₂:残差とした。このガスを基準ガスとする。実施例触媒1のNO_x浄化性能を、次式に示すNO_x浄化率により見積もった。なお、体積空間速度は45,000/Hとした。反応ガスを流通させながら、ガス温度を200℃から500℃にまで加熱制御し、NO_x浄化性能を測定した。

[0051]
$$\text{NO}_x \text{ 浄化率}(\%) = ((\text{触媒に流入したNO}_x \text{ 濃度}) - (\text{触媒から流出したNO}_x \text{ 濃度})) \div (\text{触媒に流入したNO}_x \text{ 濃度}) \times 100$$

<C₃H₆の影響を加味したゼオライト含有NO_x浄化触媒の性能評価>

反応ガス中に300ppmもしくは3333ppmのC₃H₆を添加したこと以外は、基準ガスを用いた場合と同様の方法で、ゼオライト含有NO_x浄

化触媒のNOx浄化性能を測定した。更に、C₃H₆が触媒上でCO、CO₂に転化する割合を次式に示すHC転化率により見積もった。

[0052] HC→CO₂転化率

$$= \left((\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3) - (\text{触媒から流出したCO}_2\text{濃度}) \right)$$

$$\div (\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3) \times 100$$

HC→CO転化率

$$= \left((\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3) - (\text{触媒から流出したCO濃度}) \right)$$

$$\div (\text{触媒に流入したC}_3\text{H}_6\text{濃度} \times 3) \times 100$$

<ゼオライト含有NOx浄化触媒のNOx浄化率>

図1に、基準ガス、基準ガスに300ppmのC₃H₆を添加したガス、及び基準ガスに3333ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合における、実施例触媒1のNOx浄化率を示す。300ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合は、基準ガスを使用した場合と比較して、250℃以下及び400℃以上の温度域でのNOx浄化率が低下した。また、3333ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合には、NOx浄化率がさらに大きく低下した。400℃での活性に着目すると、基準ガスと比較した場合、NOx浄化率は93%から25%へ大きく低下した。本結果から、排ガス中のHC濃度が増えるとNOx浄化率が低下するのは明らかである。

[0053] <ゼオライト含有NOx浄化触媒のHC転化率>

図2に、基準ガス、基準ガスに300ppmのC₃H₆を添加したガス、及び基準ガスに3333ppmのC₃H₆を添加したガスを使用した場合における、実施例触媒1のHC転化率を示す。この図から明らかなように、ガス中のC₃H₆濃度に関わらずCOが発生していることが分かる。特に、3333ppmのC₃H₆を添加したガスの場合、400℃でのHC→CO転化率は13%であり、約1300ppmのCOが発生することが分かる。

[0054] 以上の検討結果より、排ガス中に C_3H_6 が存在した場合、実施例触媒 1 からは NO_x と CO が排出されてしまうことは明らかである。

[0055] <Ir 含有触媒の調製>

市販の SiO_2 粉末(富士シリシア化学株式会社製のCARiAct G-3)に硝酸Ir溶液を含浸した後、 $120^\circ C$ で乾燥し、続いて $600^\circ C \times 1$ 時間で焼成した。Irの添加量は、 SiO_2 に対し金属元素換算で $0.05 wt\%$ とした。このIr含有触媒を、実施例触媒 2 とする。また、実施例触媒 2 の製造に使用する SiO_2 粉末を、予め $800^\circ C \times 1$ 時間で大気中にて電気炉処理し、それ以外は実施例触媒 2 と同じ方法でIr含有触媒を作製した。このIr含有触媒を、実施例触媒 3 とする。更に、実施例触媒 2, 3 にそれぞれ Nb_2O_5 ゾル水溶液を含浸した後、 $120^\circ C$ で乾燥し、続いて $600^\circ C \times 1$ 時間で焼成した。 Nb 添加量はIr添加量と同じモル数とした。このIr含有触媒を、それぞれ実施例触媒 4, 5 とする。下記の表 1 にIr含有触媒の組成一覧を示す。

[表1]

実施例触媒 2	Ir/ SiO_2
実施例触媒 3	Ir/ SiO_2 ($800^\circ C$ 焼成)
実施例触媒 4	Nb/Ir/ SiO_2
実施例触媒 5	Nb/Ir/ SiO_2 ($800^\circ C$ 焼成)

[0056] <Ir 含有触媒の性能評価>

実施例触媒 2～5 につき、次の条件で NO_x , CO の浄化に関する性能評価を行った。容量 $0.9 cm^3$ の粒状触媒(直径 $0.75 mm \sim 1.5 mm$)を石英ガラス製反応管中に固定した。この反応管を電気炉中に導入し、反応管に導入されるガス温度が $200^\circ C \sim 350^\circ C$ となるように加熱制御した。反応管に導入する反応ガスは、酸素過剰雰囲気気の排ガスを模擬したモデルガスであり、その組成は、 $NO_x : 150 ppm$, $CO : 1500 ppm$, O_2

: 3%, SO_2 : 3 ppm、 N_2 : 残差とした。体積空間速度 (F/V) は、
200,000/Hとした。

[0057] 実施例触媒 2～5 の浄化性能を、下記の計算式により NO_x 、CO 浄化率
を求めることで判定した。

[0058] NO_x 浄化率 (%) = ((触媒に流入した NO_x 量) - (触媒から流出した NO_x 量))

÷ (触媒に流入した NO_x 量) × 100

CO 浄化率 (%) = ((触媒に流入した CO 量) - (触媒から流出した CO 量))

÷ (触媒に流入した CO 量) × 100

図 3 に、実施例触媒 2～5 の NO_x 浄化率を示す。この図から明らかなように、各触媒ともに凡そ 40%前後の NO_x 浄化率が得られ、酸素共存下でも NO_x と CO が反応し、 NO_x が浄化されることが分かった。最高活性を示す温度域は、実施例触媒 2, 4 では 300℃、実施例触媒 3 では 280℃～300℃、実施例触媒 5 では 260℃～270℃であり、 SiO_2 への熱処理の有無や、Nb 添加の有無により異なることが分かる。

[0059] 図 4 に、実施例触媒 2～5 の CO 浄化率を示す。この図から明らかなように、各触媒ともに、 NO_x 浄化率が 40%前後に到達する温度域にて CO 浄化率は 60%を超え、 NO_x のみでなく CO も浄化されていることが明らかである。

[0060] 以上の評価結果から、Ir 含有触媒は、酸素過剰雰囲気、 NO_x と CO を同時に浄化できることが明らかである。また、Ir と Nb を含有する触媒を用いることで、 NO_x と CO の浄化率をより高めることが可能であることも明らかである。

[0061] <Ir 含有触媒の NH_3 酸化率評価>

Ir 含有触媒につき、 NH_3 の酸化率を評価した。反応ガスとしては、上述の基準ガスから NO_x を除外したものを扱い、他の試験条件は、ゼオライト含有 NO_x 浄化触媒の性能評価と同じにした。Ir 含有触媒の NH_3 酸化率は

次式により見積もった。

[0062] NH_3 浄化率 (%)

$$= \left((\text{触媒に流入した } \text{NH}_3 \text{ 濃度}) - (\text{触媒から流出した } \text{NH}_3 \text{ 濃度}) \right)$$

$$\div (\text{触媒に流入した } \text{NH}_3 \text{ 濃度}) \times 100$$

図5に、実施例触媒2, 3の NH_3 浄化率を示す。両触媒ともに300℃以上では NH_3 浄化率が60%を超え、高い性能を示すことが分かる。

[0063] 以下、本発明に係る排ガス浄化装置の構成について説明する。

[0064] <排ガス浄化装置の第1例>

排ガス浄化装置の第1例は、図6に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から実施例触媒1と実施例触媒2をこの順に設置すると共に、実施例触媒1の上流側に NH_3 ガスを添加することを特徴とする。上述のように、実施例触媒1は、排ガス中に C_3H_6 が存在した場合、 NO_x とCOが排出されてしまい、更に排ガス中に NH_3 ガスが添加された場合には、未反応の NH_3 ガスが排出される虞があるが、実施例触媒2は、 NO_x 及びCOを浄化できるのみならず NH_3 も浄化できるので、全体として NO_x , CO, NH_3 に対して高い浄化性能を発揮できる。

[0065] <排ガス浄化装置の第2例>

排ガス浄化装置の第2例は、図7に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から実施例触媒1、実施例触媒2及び実施例触媒5をこの順に設置すると共に、実施例触媒1の上流側に NH_3 ガスの添加することを特徴とする。図3の実験データから明らかなように、実施例触媒2, 5が40%前後の NO_x 浄化率を示すのは、それぞれ300℃付近、260℃付近である。従って、実施例触媒1の後段に実施例触媒2と実施例触媒5を配置することにより、高い NO_x 浄化率を示す温度域を拡大でき、排ガス温度が変化しても有効に NO_x 及びCOを浄化することができる。

[0066] <排ガス浄化装置の第3例>

排ガス浄化装置の第3例は、図8に示すように、エンジンの排ガス流路に

、排ガスの流れ方向の上流側から実施例触媒 1 と実施例触媒 2 をこの順に設置し、実施例触媒 1 の上流側に NH_3 ガスを添加すると共に、実施例触媒 1 と実施例触媒 2 の間に、排ガス流路内に水を噴霧する冷却装置を設置したことを特徴とする。図 2 の実験データから明らかなように、実施例触媒 1 にて HC から CO が発生するのは凡そ 350°C 以上である。一方、図 3 の実験データから明らかなように、実施例触媒 2 にて NO_x と CO の浄化が進むのは 300°C 以下である。従って、冷却水供給装置から冷却水を噴霧して実施例触媒 1 の後段で排ガス温度を低下させることにより、実施例触媒 2 上での NO_x 、 CO 浄化反応を促進させることができる。なお、実施例触媒 1 と実施例触媒 2 の設置間隔が十分に大きい場合には、この間に排ガス温度が低下し、両触媒にとって最適な温度域になるので、冷却水供給装置を省略することができる。

[0067] <排ガス浄化装置の第 4 例>

排ガス浄化装置の第 4 例は、図 9 に示すように、エンジンの排ガス流路に、排ガスの流れ方向の上流側から HC 、 CO 酸化触媒と、実施例触媒 1 と、実施例触媒 2 をこの順に設置すると共に、 HC 、 CO 酸化触媒と実施例触媒 1 の間に NH_3 ガスを添加することを特徴とする。本構成の排ガス浄化装置は、 HC 、 CO 酸化触媒を実施例触媒 1 の前段に設置するので、実施例触媒 1 に流入する HC 、 CO を低減することができ、実施例触媒 1 上での NO_x 浄化反応を促進することができ、系外へ放出される NO_x が低減できる。更には、 HC 、 CO 酸化触媒が排ガス中の SO_x 等により被毒を受けて HC 、 CO 酸化性能が低下しても、実施例触媒上 2 で NO_x と CO を浄化できる。

[0068] < HC 、 CO 酸化触媒の調製>

ベーマイト粉末を大気下にて電気炉中で $600^\circ\text{C} \times 5$ 時間の焼成を行うことにより得た Al_2O_3 粉末にアルミナゾルと水を添加して調製したスラリーを、コージェライト製ハニカム ($300 \text{セル}/\text{inc}^2$) にコーティングした後、 150°C の熱風を 15 分間流通させることで乾燥した。更に、得られたサンプルを電気炉にて $600^\circ\text{C} \times 1$ 時間の焼成を行うことでハニカムの見掛

けの容積 1 リットル当たり 200 g の Al_2O_3 粉末をコーティングした。得られたアルミナコートハニカムに対し、ジニトロジアンミン Pt 硝酸溶液と硝酸 Pd 溶液の混合溶液を含浸し、150℃の熱風を15分間流通させて乾燥後、電気炉にて600℃×1時間の焼成を行った。本手法により、元素換算で Pt と Pd がハニカム 1 リットル当たりそれぞれ 1.5 g、0.5 g 含有する Pt Pd / Al_2O_3 ハニカム触媒粉末を得た。

[0069] <ゼオライト含有 NOx 浄化触媒の再生処理：その 1>

実施例触媒 1 に対し、基準ガスを用いて NOx 浄化活性を評価した後、触媒入口温度を 400℃に維持したまま、3333 ppm の C_3H_6 を添加したガスを 30 分間流通させて、触媒を C_3H_6 に被毒させた。その後、触媒入口温度を 200℃まで低下させ、基準ガスにて再度 NOx 浄化活性を評価した。更に、基準ガスを流通させたまま触媒入口温度を 450℃で 60 分間維持させて触媒再生処理を行った。その後、触媒入口温度を 200℃まで低下させて、基準ガスにて再度 NOx 浄化活性を評価した。その試験結果を、図 10 に示す。

[0070] 図 10 から明らかなように、実施例触媒 1 は、 C_3H_6 被毒後、新品と比較して全温度域で凡そ 20 ポイント活性が低下するが、再生処理を施すことにより、新品並みの活性を回復する。従って、実施例触媒 1 に HC が流入して NOx 浄化活性が低下しても、HC 濃度を低減させたガスを流通させることで、ゼオライト含有 NOx 浄化触媒の活性を回復できることが分かる。

[0071] <ゼオライト含有 NOx 浄化触媒の再生処理：その 2>

図 11 に、本発明に係る排ガス浄化装置の構成を示す。本例の排ガス浄化装置は、ディーゼルエンジン 1 の排ガスを浄化するものであり、エンジン 1 の駆動制御を行うコントローラ 9 を備えている。ディーゼルエンジン 1 は、燃焼室（シリンダ）1a 内の空気をピストン 1b で圧縮して高温にし、その圧縮空気に燃料噴射装置 2 から燃料を供給して自然着火させることで動力を得ている。また、ディーゼルエンジン 1 は、吸気管 4 と燃焼室 1a の間に吸気バルブ 1c を備えており、燃焼室 1a と排気管 3 の間に排気バルブ 1d を

備えている。なお、図 11 においては吸排気バルブ 1 c, 1 d を 1 個ずつ示したが、バルブの数はこれに限定されるものではなく、必要に応じて複数個の吸気バルブ 1 c 及び排気バルブ 1 d を備えることができる。排気管 3 の出口側には浄化触媒 5, 6, 7 が設置されており、ディーゼルエンジン 1 から排出された排ガスは浄化触媒 5, 6, 7 へ供給され、浄化触媒 5, 6, 7 で浄化された後に、外部に放出される。浄化触媒 5 としては CO, HC 酸化触媒、浄化触媒 6 としてはゼオライト含有 NOx 浄化触媒、浄化触媒 7 としては Ir 含有触媒が設置される。なお、図中の符号 11 は NH₃ タンク、符号 8 は CO, HC 酸化触媒 5 とゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 との間に NH₃ を噴射する NH₃ 噴射ノズル、符号 10 は HC, CO, NOx センサを示している。

[0072] コントローラ 9 は、センサ 10 の出力信号に基づいて HC, CO, NOx 浄化性能の低下の程度を判断すると共に、HC, CO, NOx 浄化性能が所定の値よりも低下したと判断した場合には、エンジン 1 内の燃焼を促進させて浄化触媒 5, 6 に流入する排ガスの温度を高めると共に、浄化触媒 5, 6 に流入する排ガス中の HC 濃度を低減させる。

[0073] このように、図 11 に示す排ガス浄化装置は、排ガス流通路の上流側から CO, HC 酸化触媒 5、ゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 及び Ir 含有触媒 7 をこの順に設置したので、排ガス中の CO, HC, NOx, NH₃ を高度に除去できると共に、CO, HC 酸化触媒 5 及びゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 が HC 分や S 分に被毒した場合にも、コントローラ 9 がエンジン 1 の燃焼状態を制御することで、CO, HC 酸化触媒 5 及びゼオライト含有 NOx 浄化触媒 6 の HC, CO 浄化性能を回復させることができる。

符号の説明

[0074] 1…エンジン、1 a…燃焼室、1 b…ピストン、1 c…吸気バルブ、1 d…排気バルブ、2…燃料噴射装置、3…排気管、4…吸気管、5…HC, CO 酸化触媒、6…ゼオライト含有 NOx 浄化触媒、7…Ir 含有触媒 2、8…NH₃ 注入口、9…コントローラ、10…HC, CO, NOx センサ、11

…NH₃タンク

請求の範囲

- [請求項1] CO及びHCの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出する内燃機関の排ガス流路に、ゼオライト成分を含有するNO_x浄化触媒を設置すると共に、前記排ガスの流れ方向に関して前記NO_x浄化触媒の後段に、Ir含有触媒を設置することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。
- [請求項2] 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記排ガスの流れ方向に関して前記NO_x浄化触媒の設置位置よりも上流側で、前記排ガス中に尿素水溶液又はNH₃を添加することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記排ガスの流れ方向に関して前記NO_x浄化触媒の前段に、前記排ガス中のCO及びHCを酸化浄化するCO、HC浄化触媒を設置したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。
- [請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NO_x浄化触媒が、ゼオライト担体と、当該ゼオライト担体上に触媒活性成分として担持されたV、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce、Zrから選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。
- [請求項5] 請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記Ir含有触媒は、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質単体は、Al、Ce、Si、Ti、Zrから選択される少なくとも1種を含み、前記触媒活性成分は、Irと、Nb、Pt、Pd、Rh、Auから選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。
- [請求項6] 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NO_x浄化触媒の後段に設置する前記Ir含有

触媒として、異なる活性成分又は異なる担体を有する２種以上の触媒を、前記排ガス流路に沿って設置することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項7] 請求項１乃至請求項６のいずれか１項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記ＣＯ、ＨＣ浄化触媒が、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質担体は、Ａｌ、Ｃｅ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｒから選ばれた少なくとも１種を含み、前記触媒活性成分は、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｈ、Ａｕ、Ｉｒ、Ｒｕ、Ｏｓから選ばれた少なくとも１種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項8] 請求項１乃至請求項７のいずれか１項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記ＮＯ_x浄化触媒を通過した排ガスの温度を、前記Ｉｒ含有触媒の活性を回復するに必要な温度まで低減させる手段を備えることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項9] 請求項１乃至請求項８のいずれか１項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記ＮＯ_x浄化触媒に流入する排ガスのＨＣ濃度を低下することにより、前記ＮＯ_x浄化触媒のＮＯ_x浄化性能を回復させる手段を備えることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項10] 請求項９に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記ＮＯ_x浄化触媒へ流入させる排ガスの温度を、３５０℃以上５５０℃以下にすることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項11] 請求項１乃至請求項１０のいずれか１項に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記ＮＯ_x浄化触媒に流入する排ガスは、常にＣＯ及びＨＣの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項12] ＣＯ及びＨＣの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを、ゼオライト成分を含有するＮＯ_x浄化触媒に接触させた後、Ｉｒ含有触媒に接触させることを特徴とする排ガス浄化方法。

[請求項13] 無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質単体は、Al, Ce, Si, Ti, Zrから選択される少なくとも1種を含み、前記触媒活性成分は、Irと、Nb, Pt, Pd, Rh, Auから選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

補正された請求の範囲
[2014年6月17日 (17.06.2014) 国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) C O及びH Cの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを排出する内燃機関の排ガス流路に、ゼオライト成分を含有するN O x浄化触媒を設置すると共に、前記排ガスの流れ方向に関して前記N O x浄化触媒の後段に、I r含有触媒が設置された内燃機関の排ガス浄化装置において、前記N O x浄化触媒を通過した排ガスの温度を、前記I r含有触媒の活性を回復に必要な温度まで低減させる手段を備えることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項2] 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記排ガスの流れ方向に関して前記N O x浄化触媒の設置位置よりも上流側で、前記排ガス中に尿素水溶液又はN H₃を添加することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項3] (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記排ガスの流れ方向に関して前記N O x浄化触媒の前段に、前記排ガス中のC O及びH Cを酸化浄化するC O, H C浄化触媒を設置したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項4] (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記N O x浄化触媒が、ゼオライト担体と、当該ゼオライト担体上に触媒活性成分として担持されたV, M n, F e, C o, N i, C u, C e, Z rから選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

[請求項5] (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記I r含有触媒は、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質単体は、A l, C e, S i, T i, Z rから選択される少なくとも1種を含み、前記触媒活性成分は、I rと、N b, P t, P d, R h, A uから選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化

装置。

【請求項6】 (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NO_x浄化触媒の後段に設置する前記Ir含有触媒として、異なる活性成分又は異なる担体を有する2種以上の触媒を、前記排ガス流路に沿って設置することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項7】 (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記CO、HC浄化触媒が、無機化合物からなる多孔質担体と、当該多孔質担体上に担持された触媒活性成分とを有し、前記多孔質担体は、Al、Ce、Si、Ti、Zrから選ばれた少なくとも1種を含み、前記触媒活性成分は、Pt、Pd、Rh、Au、Ir、Ru、Osから選ばれた少なくとも1種を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項8】 (削除)

【請求項9】 (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NO_x浄化触媒に流入する排ガスのHC濃度を低下することにより、前記NO_x浄化触媒のNO_x浄化性能を回復させる手段を備えることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項10】 (補正後) 請求項1に記載の内燃機関の排ガス浄化装置において、前記NO_x浄化触媒へ流入させる排ガスの温度を、350℃以上550℃以下にすることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項11】 (削除)

【請求項12】 (補正後) CO及びHCの酸化反応における化学量論量よりも過剰な酸素を含む排ガスを、ゼオライト成分を含有するNO_x浄化触媒に接触させた後、Ir含有触媒に接触させる排ガス浄化方法において、前記NO_x浄化触媒を通過した排ガスの温度を、前記Ir含有触媒の活性を回復するに必要な温度まで低減させることを特徴とする排ガス浄化方法。

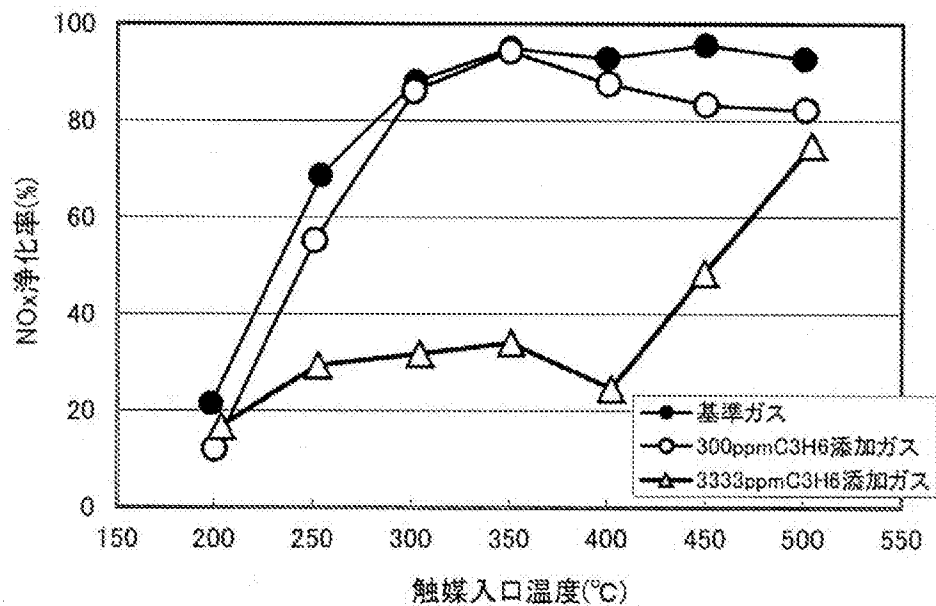
【請求項13】 (削除)

条約第 19 条（1）に基づく説明書

出願当初の原請求項 1 を国際調査報告で新規性及び進歩性有と認められた原請求項 8 に減縮し、新請求項 1 とした。原請求項 8、11、13 を削除し、原請求項 3－7、9、10 は新請求項 1 のみに従属させ、原請求項 12 は、原請求項 8 の構成に減縮して新請求項 12 とした。これにより、補正した新請求項 1－7、9、10 及び 12 は新規性及び進歩性を備えたものとなっている。

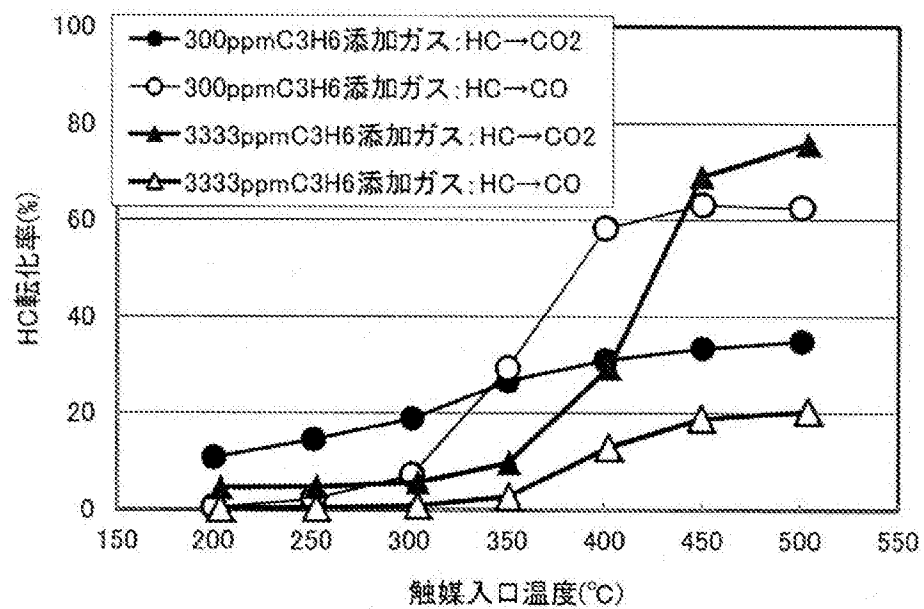
[図1]

図1



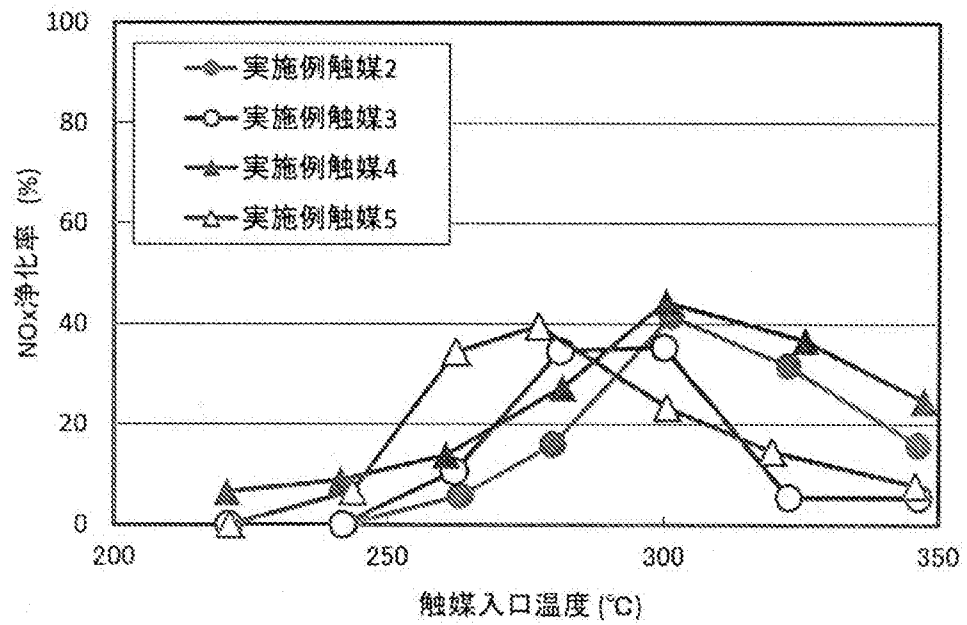
[図2]

図2



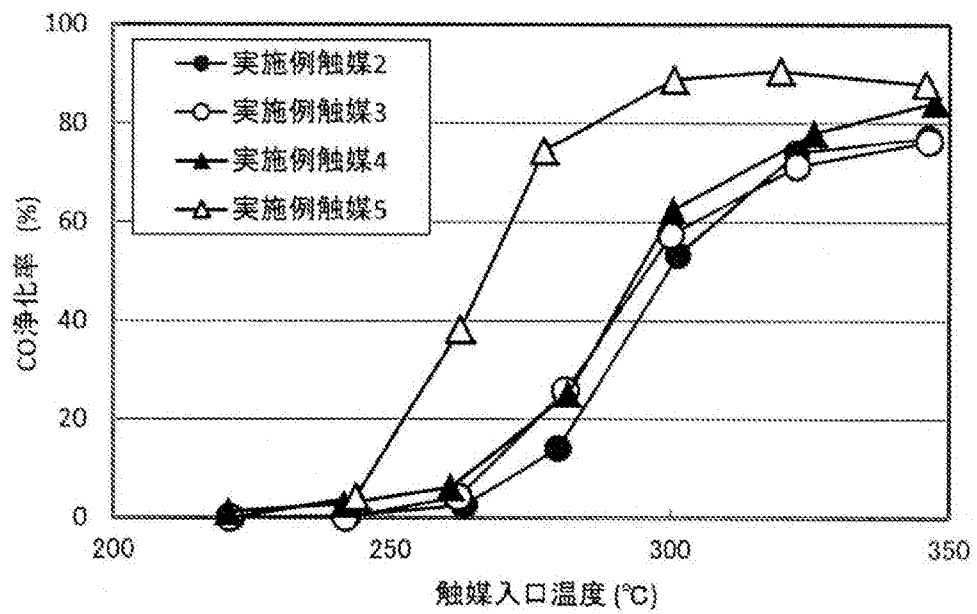
[図3]

図3

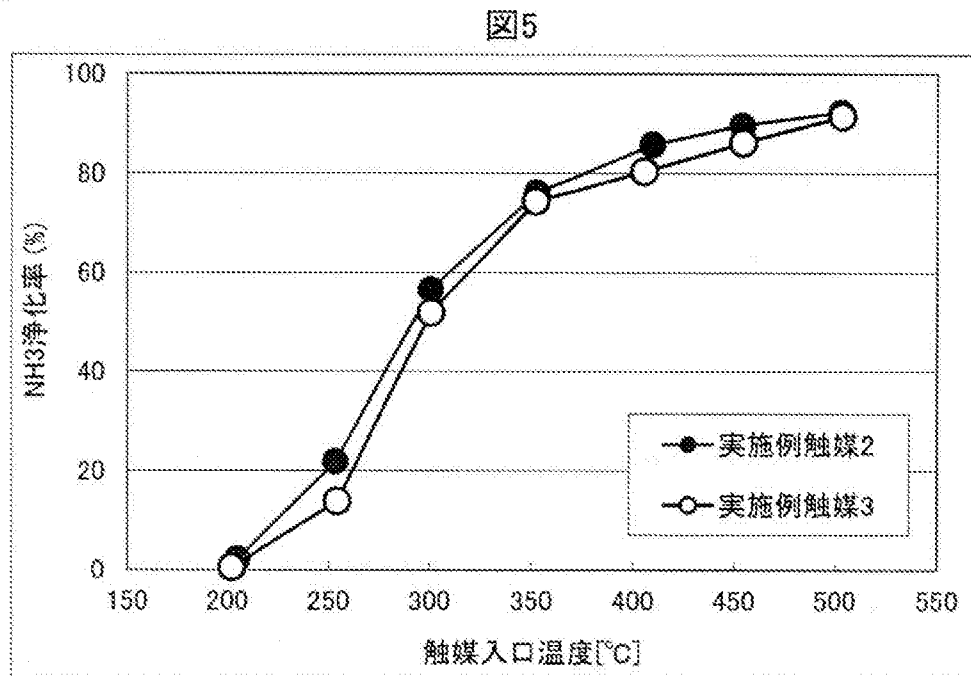


[図4]

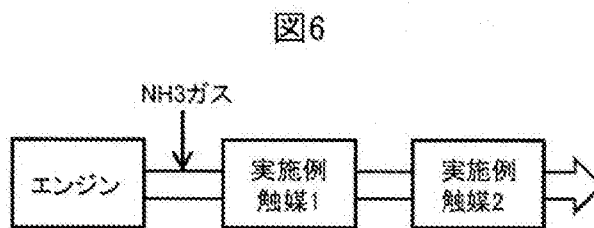
図4



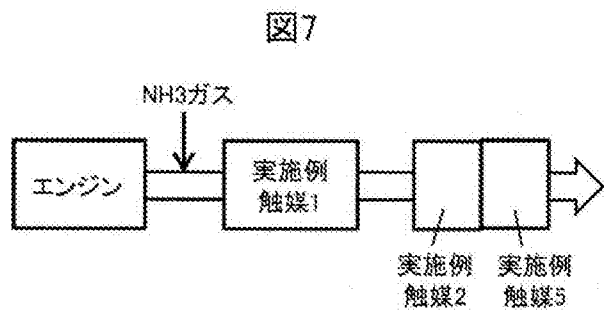
[図5]



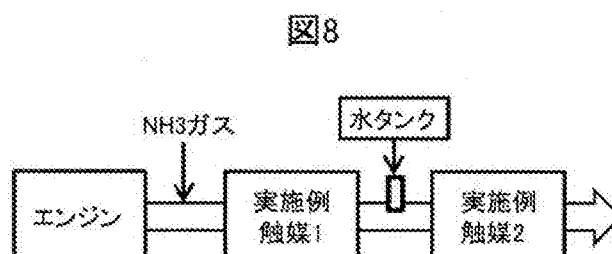
[図6]



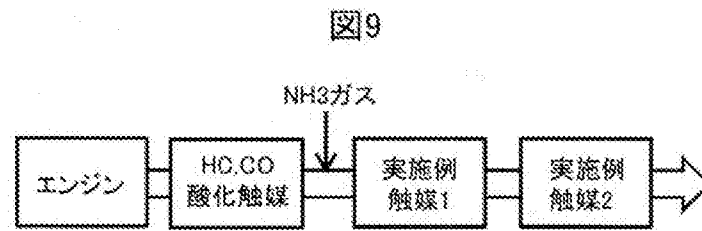
[図7]



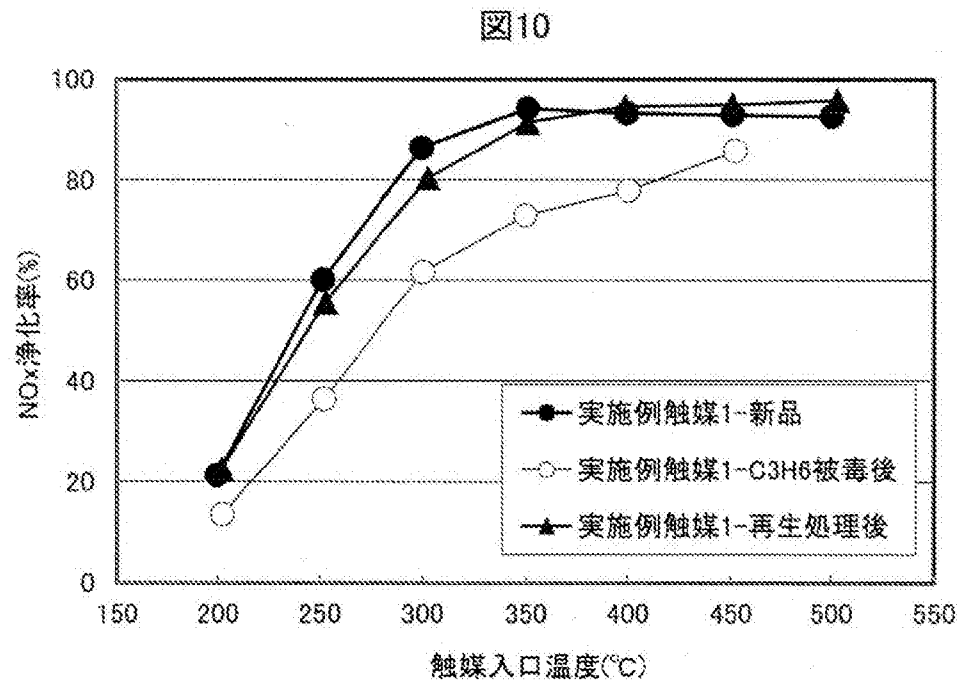
[図8]



[図9]

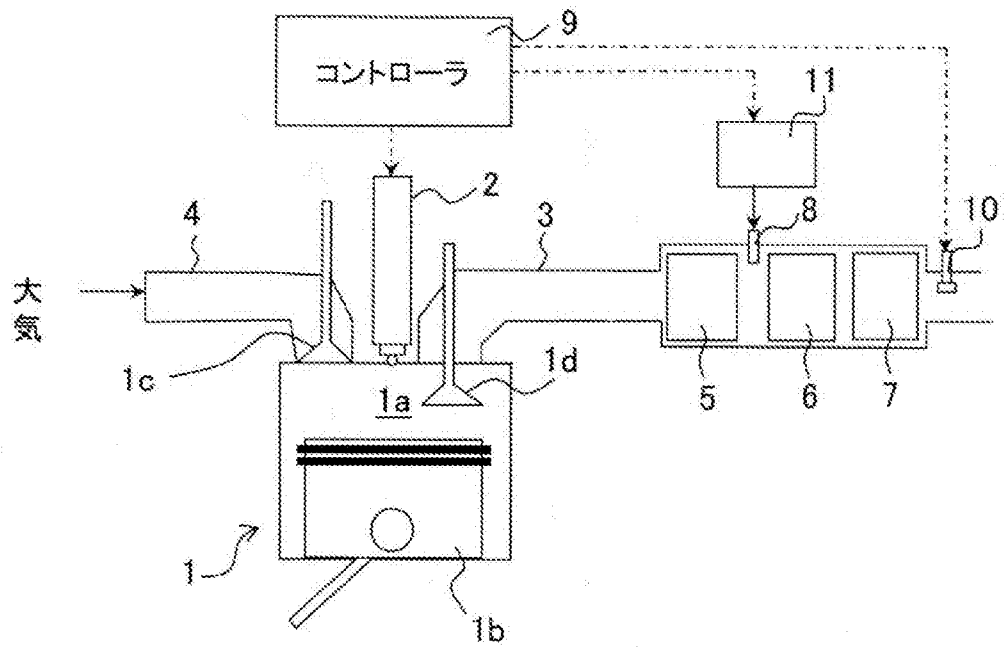


[図10]



[図11]

図11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D53/94(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/648(2006.01)i, B01J29/14(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(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)

B01D53/34, B01J21/00-38/00, F01N3/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2011-525950 A (Umicore AG. & Co. KG.), 29 September 2011 (29.09.2011), claims; paragraphs [0017], [0020], [0021]	1, 2, 4-6, 11-13
Y	& US 2011/0173951 A1 & EP 2138681 A1 & WO 2009/156134 A1 & CA 2729063 A & KR 10-2011-0028463 A	3, 7 8-10
A		
Y	JP 2012-52546 A (BAFS Catalysts L.L.C.), 15 March 2012 (15.03.2012), fig. 1B; paragraph [0055] & JP 2007-501353 A & US 2005/0031514 A1 & US 2007/0137184 A1 & US 2008/0132405 A1 & US 2009/0255241 A1 & US 2012/0034133 A1 & EP 2042227 A2 & WO 2005/016497 A1 & KR 10-2006-0054423 A & CN 1832794 A	3, 7



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
24 April, 2014 (24.04.14)

Date of mailing of the international search report
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052138

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-73745 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 21 March 2001 (21.03.2001), claims & US 6276132 B1 & EP 1064985 A2	8-10
A	JP 2002-285831 A (OMG AG. & Co. KG.), 03 October 2002 (03.10.2002), claims & US 2002/0104312 A1 & EP 1227232 A2	8-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. B01D53/94(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J23/44(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, B01J23/648(2006.01)i, B01J29/14(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/10(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. B01D53/34, B01J21/00-38/00, F01N3/00			
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 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	JP 2011-525950 A (ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・ コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト) 2011.09.29,	1, 2, 4-6, 11-13	
Y	特許請求の範囲, 【0017】, 【0020】, 【0021】 & US 2011/0173951 A1	3, 7	
A	& EP 2138681 A1 & WO 2009/156134 A1 & CA 2729063 A & KR 10-2011-0028463 A	8-10	
☒ 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 2 4 . 0 4 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 3 . 0 5 . 2 0 1 4	
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 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 山本 吾一 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8	4 Q 3 1 2 8

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 2012-52546 A (バスフ・カタリスツ・エルエルシー) 2012. 03. 15, 図 1B, 【0055】 & JP 2007-501353 A & US 2005/0031514 A1 & US 2007/0137184 A1 & US 2008/0132405 A1 & US 2009/0255241 A1 & US 2012/0034133 A1 & EP 2042227 A2 & WO 2005/016497 A1 & KR 10-2006-0054423 A & CN 1832794 A	3, 7
A	JP 2001-73745 A (日産自動車株式会社) 2001. 03. 21, 特許請求の範囲 & US 6276132 B1 & EP 1064985 A2	8-10
A	JP 2002-285831 A (オーエムゲー アクチエンゲゼルシャフト ウ ント コンパニー コマンディートゲゼルシャフト) 2002. 10. 03, 特許請求の範囲 & US 2002/0104312 A1 & EP 1227232 A2	8-10