

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/162030

発行日 平成25年8月19日(2013.8.19)

(43) 国際公開日 平成23年12月29日(2011.12.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O1A	3G090
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1D 53/36 1O2D	3G091
BO1J 23/42 (2006.01)	BO1D 53/36 1O4B	4D048
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1J 23/44 ZABA	4G169
FO1N 3/08 (2006.01)	BO1J 23/42 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2012-521369 (P2012-521369)	(71) 出願人 000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2011/060623	
(22) 国際出願日 平成23年5月9日(2011.5.9)	
(31) 優先権主張番号 特願2010-143317 (P2010-143317)	(74) 代理人 100106596 弁理士 河備 健二
(32) 優先日 平成22年6月24日(2010.6.24)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 伴野 靖幸 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内
	(72) 発明者 永田 誠 静岡県沼津市一本松678 エヌ・イーケムキャット株式会社 沼津事業所内
	Fターム(参考) 3G090 AA03 BA01 EA02

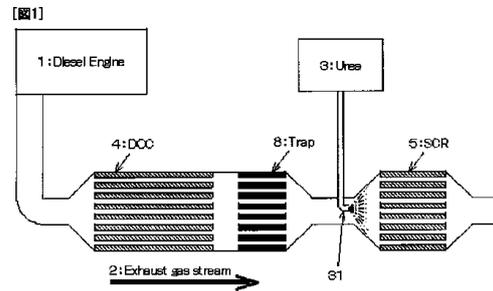
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択還元触媒を用いた排気ガス浄化触媒装置、排気ガス浄化方法、および排気ガス浄化触媒装置を搭載したディーゼル自動車

(57) 【要約】

希薄燃焼機関からの排気ガスに含まれる炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、煤などの微粒子成分を長期間効率的に浄化することが可能な排気ガス浄化触媒装置、このような排気ガス浄化触媒装置を用いた排気ガス浄化方法、およびこの排気ガス浄化触媒装置を搭載したディーゼル自動車の提供。

ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中の窒素酸化物(NO)を酸化するための貴金属成分を含む酸化触媒(DOC)、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる還元剤を供給する還元剤噴霧手段、及び窒素酸化物(NO_x)を還元剤と接触させて還元するための選択還元触媒(SCR)が、排気ガス流路の上流側からこの順番に配置された排気ガス浄化触媒装置において、前記選択還元触媒(SCR)が、貴金属成分を含まないゼオライト又は結晶金属アルミノリン酸塩であって、さらに、酸化触媒(DOC)から揮発した貴金属成分を捕集するためのトラップ手段が、酸化触媒(DOC)と選択還元触媒(SCR)の間に配置されたことを特徴とする排気ガス浄化触媒装置などによって提供。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中の窒素酸化物（NO）を酸化するための貴金属成分を含む酸化触媒（DOC）、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる還元剤を供給する還元剤噴霧手段、及び窒素酸化物（NO_x）を還元剤と接触させて還元するための選択還元触媒（SCR）が、排気ガス流路の上流側からこの順番に配置された排気ガス浄化触媒装置において、

前記選択還元触媒（SCR）が、貴金属成分を含まずゼオライト又は結晶金属アルミノリン酸塩を含み、さらに、酸化触媒（DOC）から揮発した貴金属成分を捕集するためのトラップ手段が、酸化触媒（DOC）と選択還元触媒（SCR）の間に配置されたことを特徴とする排気ガス浄化触媒装置。 10

【請求項 2】

前記トラップ手段が金属製の線状材料であるか、又は金属製あるいはコーセライト製のハニカム構造体であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒装置。

【請求項 3】

前記選択還元触媒（SCR）が、型ゼオライトを含み、かつバナジウム成分を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒装置。

【請求項 4】

酸化触媒（DOC）が、貴金属成分として白金成分を一体構造型担体に担持していることを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒装置。 20

【請求項 5】

貴金属成分中の白金が、金属換算で 10 wt % 以上であり、かつ、担持量が一体構造型担体の体積あたり金属換算で 0.1 ~ 10 g / L であることを特徴とする請求項 4 に記載の排気ガス浄化触媒装置。

【請求項 6】

一体構造型担体が、フロースルー型ハニカム構造体、又はウォールフロー型ハニカム構造体であることを特徴とする請求項 4 に記載の排気ガス浄化触媒装置。

【請求項 7】

さらに、排気ガス中の微粒子成分を捕集するためのフィルター（DPF）又は微粒子成分を捕集して触媒の作用によって燃焼除去する触媒化フィルター（CSF）を配置することを特徴とする請求項 1 に記載の排気ガス浄化触媒装置。 30

【請求項 8】

排気ガス中の窒素酸化物（NO）を酸化するための貴金属成分を含む酸化触媒（DOC）の下流に、微粒子成分を捕集して燃焼除去する触媒化フィルター（CSF）を配置するとともに、該触媒化フィルター（CSF）の下流に貴金属成分を捕集するためのトラップ手段と、還元剤噴霧手段と窒素酸化物（NO_x）を還元剤と接触させて還元するための選択還元触媒（SCR）とをこの順番に配置したことを特徴とする請求項 7 に記載の排気ガス浄化触媒装置。

【請求項 9】

触媒化フィルター（CSF）が、ウォールフロー型ハニカム構造体に貴金属成分として白金成分を含む触媒組成物を被覆したものであり、貴金属成分中の白金成分の量が金属換算で 10 wt % 以上、かつ被覆した触媒組成物中の貴金属成分の量が、ハニカム構造体の体積あたり金属換算で 0.1 ~ 10 g / L であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の排気ガス浄化触媒装置。 40

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の排気ガス浄化触媒装置を搭載したディーゼル自動車。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の排気ガス浄化触媒装置に、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスを流通し、排気ガス中の窒素酸化物（NO）を酸化触媒（DOC）によって酸化した後、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる還元剤を還元剤噴霧手段から 50

供給し、選択還元触媒（SCR）と接触させて窒素酸化物（NO_x）を還元するとともに、酸化触媒（DOC）から揮散される貴金属成分をトラップ手段によって捕集することを特徴とする排気ガスの浄化方法。

【請求項 1 2】

前記酸化触媒（DOC）の前方に炭化水素成分を供給し、貴金属成分により排気ガスを加熱し、酸化触媒（DOC）後方で排気ガス中の微粒子成分を燃焼除去することを特徴とする請求項 1 1 に記載の排気ガスの浄化方法。

【請求項 1 3】

酸化触媒（DOC）によって、排気ガス中の一酸化窒素 / 二酸化窒素のモル分率（NO / NO₂）を 1 / 2 ~ 2 / 1 に調整することを特徴とする請求項 1 1 に記載の排気ガス浄化触媒方法。

10

【請求項 1 4】

前記酸化触媒（DOC）後方における排気ガスの加熱温度が 700 以上であることを特徴とする請求項 1 2 記載の排気ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、選択還元触媒を用いた排気ガス浄化触媒装置、排気ガス浄化方法、および排気ガス浄化触媒装置を搭載したディーゼル自動車に関し、より詳しくは、希薄燃焼機関からの排気ガスに含まれる炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、煤などの微粒子成分を長期間効率的に浄化することが可能な排気ガス浄化触媒装置、このような排気ガス浄化触媒装置を用いた排気ガス浄化方法、およびこの排気ガス浄化触媒装置を搭載したディーゼル自動車に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ボイラー、ガスタービン、またリーンバーン型ガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等希薄燃焼機関から排出される排気ガスには、燃料や燃焼空気に由来した様々な有害物質が含まれる。このような有害物質としては炭化水素（HC）、可溶性有機成分（Soluble Organic Fraction: SOFともいう）、煤（Soot）、一酸化炭素（CO）、窒素酸化物（NO_x）などがあり、これら有害成分の排出量に対する規制は年々強化されている。

30

【0003】

このような希薄燃焼機関では、燃料の種類・供給量・供給のタイミング、空気の量等を制御して有害物質の発生量を抑制することや、排気ガスを触媒に接触させて浄化する方法が検討されている。しかし、従来触媒や制御方法では満足の行く排気ガスの浄化はできていなかった。特に、希薄燃焼機関では窒素酸化物が排出されやすく、自動車に搭載されるディーゼルエンジンの場合、その稼動条件は常に変化することから、有害物質の排出を抑制することは困難である。

更に、近年、温室効果ガスとして二酸化炭素（CO₂）の排出量の規制も強化されている。CO₂の排出量は、エンジンの稼動に使用する燃料の量に比例するため、燃焼機関では使用する燃料が少なく燃費の良いたことが望まれる。ディーゼルエンジンは、使用する燃費がよく、CO₂の排出量の少ない燃焼機関であるが、排気ガスには多量のNO_xが含まれる。

40

ディーゼルエンジンにおけるNO_xの排出を抑制するには、空燃比を小さくし、エンジンに還元成分でもある燃料を多量に供給することも考えられるが、これにより燃費の悪化を招き、CO₂の排出も増やしてしまう。また、このような燃焼制御では、燃費が良いというディーゼルエンジンの利点を生かせなくなる。

【0004】

NO_xの浄化（以下、脱硝、またはDe-NO_xということがある）技術として、NO_xを含む排気ガスを、アンモニア（NH₃）成分の存在下で、酸化チタン、酸化バナジウ

50

ム、ゼオライト等を主成分とする選択還元触媒と接触させて還元脱硝する技術が、選択還元法、または選択的触媒還元法 (Selective Catalytic Reduction : 以下、SCR ということがある) として知られている。

この NH_3 成分を還元剤として用いる SCR では、主として次に示す反応式 (1) ~ (3) によって、 NO_x を最終的に N_2 に還元する。



【 0 0 0 5 】

このような脱硝触媒システムでは、還元成分である NH_3 それ自体に刺激臭等の有害性があるため、 NH_3 成分として脱硝触媒の上流から尿素水を添加して、熱分解や加水分解により NH_3 を発生させ、これを還元剤として作用させる方式が提案されている。

このような NH_3 成分を尿素の分解で得る反応式は、以下のとおりである。



$\text{HCNO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ (イソシアン酸加水分解)



【 0 0 0 6 】

NH_3 成分による NO_x の浄化では、上記式 (3) のように NO と NO_2 が概ね半分ずつ含まれる雰囲気中で反応が促進する (非特許文献 1)。しかしながら、ディーゼルエンジンから排出される NO_x 成分の殆どは一酸化窒素 (NO) であるため (特許文献 1)、 NO_x の効率的な浄化のため、排気ガス流路に NO 酸化手段を配置して、排気ガス中の NO_2 成分の濃度を増加させることが提案されている (特許文献 1、特許文献 2)。

【 0 0 0 7 】

また、ディーゼルエンジンの燃費の向上には、煤や SOF (これらを纏めて、以下「微粒子成分」または $\text{PM} : \text{Particulate Matter}$ ということがある) の浄化技術も影響を与える。微粒子成分は、排気ガスの流路中に耐熱性のフィルター (Diesel Particulate Filter : DPF ともいう) を配置し、このフィルターで微粒子成分を濾し取る方法が実用化されている。濾し取られた微粒子成分は、フィルターに堆積するが、フィルターに微粒子成分が堆積し続けると、フィルターが目詰まりを起こし、エンジンの出力低下を招いてしまう。そこで、フィルターに堆積した微粒子成分を燃焼除去してフィルターを再生することが検討されている (特許文献 3、特許文献 4)。

特許文献 3、特許文献 4 のシステムでは、 DOC の後段に DPF を配置し、フィルターに堆積した微粒子成分を酸素の他、 NO_2 を使用して燃焼除去している。 NO_2 を使用すると低温から微粒子成分が燃焼し始めるので、微粒子成分の燃焼除去が促進されると共に燃焼温度を低下させてフィルターの熔融を防ぐことができる。このように微粒子成分を捕集して燃焼除去するフィルターのうち、触媒成分を被覆した DPF は、 CSF (Catalyzed Soot Filter) ともいわれている。

【 0 0 0 8 】

また、 NO_x の浄化と同時に、微粒子成分を燃焼除去する浄化方法も提案されている (特許文献 2、特許文献 4)。この方法では、酸化触媒、微粒子成分を濾し取るフィルター、アンモニア成分の供給手段、選択還元触媒を、排気ガスの流路にこの順番に配置するもの (図 4 参照) や、酸化触媒、アンモニア成分の供給手段、選択還元触媒、微粒子成分を濾し取るフィルターを、排気ガスの流路にこの順番に配置するものが提案されている (特許文献 5、特許文献 6)。そして、これらのシステムのなかにも、微粒子成分の燃焼を促進するため DPF を触媒化した CSF が使用されることがある。

このような配置では、酸化触媒により排気ガス中の NO を NO_2 に酸化し、微粒子成分の燃焼除去と、 NO_x の還元浄化を一つの触媒系で同時に行うことができる。そして、こ

10

20

30

40

50

のNOの酸化触媒成分としてPt成分が有効であるとされている(特許文献4、非特許文献4)。

このようなNOxの浄化と、微粒子成分の燃焼除去を同時に行う浄化方法として、ディーゼル自動車用途である日産ディーゼル(株)のFLEND(S)(フレンズ)システムや、ダイムラー社のBluetechなどが開発され普及が進んでいる。また、還元成分としては、濃度31.8~33.3重量%の規格化された尿素水溶液が使用されている。このような尿素水溶液は商品名アドブルー(Adblue)として流通するようになった。

【0009】

このように、NOxの浄化、微粒子成分の浄化手段が提案されているが、いずれの場合もSCRの前方にDOCを配置し、排気ガス中のNO₂濃度を増してSCRにおけるNOx浄化の効率化を図るものである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平5-38420号公報(請求項1、段落0012、段落0013、0014)

【特許文献2】特開平08-103636号公報(請求項1、段落0002、段落0012)

【特許文献3】特開平01-318715号公報

【特許文献4】特表2002-502927号公報(請求項1、段落0007、段落0008)

20

【特許文献5】米国特許第6823663号明細書

【特許文献6】米国特許第6928806号明細書

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】Catalysis Today 114(2006)3-12(第2頁左欄)

【非特許文献2】「ディーゼルSCR触媒上の超微量Pt汚染の検知、起源、および影響」(Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts), SAE International, Ford Motor Company, October/6/2008

30

【非特許文献3】「SCR触媒上のPt族金属による超微量汚染の衝撃と抑制」(Impact and Prevention of Ultra-Low Contamination of Platinum Group Metals on SCR Catalysts Due to DOC Design), SAE International, Ford Motor Company, April/20/2009

【非特許文献4】「低温の酸化雰囲気下、Pt触媒のNO酸化性能への担体物質とエージングの影響」(Influence of Support Materials and Aging on NO Oxidation Performance of Pt Catalysts under an Oxidative Atmosphere at Low Temperature), JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, Vol. 40 (2007) No. 9 pp. 741-748

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

ところが、酸化触媒によってNO₂の濃度を増加させ、尿素水溶液などの還元成分を使用してNOxの浄化を図る排気ガス浄化システムでは、燃費向上を要因として新たな課題が生じてきている。それは、DOCに使用している貴金属成分が、後方のSCRに漏出し

50

てSCRにおけるNO_xの還元性能の低下をもたらすという問題である。

【0013】

DOCには排気ガス中のHCやCOを酸化する目的で、白金(Pt)やパラジウム(Pd)等の貴金属成分が使用されているが、DOCは前述のように排気ガス中のNOをNO₂に酸化する作用も有する。NO₂量を増加した排気ガスは、後方のSCRにおけるNO_xの還元浄化や、DPFやCSFにおける微粒子成分の燃焼を促進する。

また、DOCで排気ガス中のHCを使用して排気ガスの温度を上昇させることは、DOCの後方に配置したDPFに堆積した微粒子成分の燃焼除去を促進するのに有効である。そのため、ディーゼルエンジンの排気ガス浄化システムでは、DOCにHC成分を供給し、HC成分を燃焼(酸化)させることがある。このように排気ガス温度を上昇させる手段としては、エンジンにHC成分である燃料を多めに供給し、未燃焼のHCを発生させてDOCに供給する方法や、DOCに燃料を直接噴射して供給する方法がある。

10

【0014】

前述のとおり、ディーゼルエンジンは、燃費の良いCO₂の排出量の少ない燃焼機関であるが、排気ガスの温度の上昇を目的として燃料を使用すると燃費を悪くしてCO₂の排出量を増やしてしまう。しかし、ディーゼルエンジンの排気ガスの温度は400以下であることも多く、排気ガスそのままDPFに堆積した微粒子成分を燃焼除去(以下、DPF、CSFの再生ということがある)するには温度が低すぎるため、微粒子成分、特に煤成分の燃焼を促進するために、排気ガスを600以上に加熱する場合もある(特開2003-148141、段落0012等)。DPFに堆積した微粒子成分を効率的に燃焼してDPFを再生するには、排気ガスの温度を上昇させることが望ましい。しかし、このようなDPFの再生は、DPFに微粒子成分が堆積する度に頻繁に繰り返す必要があり燃費の悪化をまねく。また、DPFの再生用燃料を、着火後のシリンダー内部に供給する場合、頻繁に燃料を供給することでエンジンオイルの中に燃料が混入し、エンジンオイルが希釈される(Oil dilution)。Oil Dilutionが発生するとエンジンオイルの潤滑性能の低下や、エンジンオイルの量が増えることでエンジンの出力が低下してしまう。

20

【0015】

そこで、微粒子成分の燃焼を促進しつつ、できるだけ燃費を低下させないように、DPFに堆積した微粒子成分の燃焼除去の回数を減らすことが考えられる。再生回数を減らすことで、排気ガスの温度上昇用燃料の量を減らすことができ、燃費の悪化を防ぐことができる。しかし、DPFの再生回数を減らすと、DPFに多量の微粒子成分が堆積するので、DPFの再生にあたって、より高温で多量の微粒子成分を燃焼除去する必要が出てくる。

30

このように、従来以上の高温にしてDPFの微粒子成分を燃焼除去すれば、一度に多量の微粒子成分を燃焼除去することが可能になる。ただし、多量のHC成分をもってDOCの発熱を促すと、DOCがディーゼル排気ガス中で、700を超えるような高温雰囲気長時間晒され、DOC中の貴金属成分が揮発してしまうという新たな問題が生じてくる。

貴金属成分、特にPt成分は酸化され、揮散して、DOCの後方に配置されたSCR触媒の表面に付着して触媒の還元性能を低下させてしまう(非特許文献2、非特許文献3)。そして、このようなDOCから揮発したPt成分のSCR触媒への影響は、SCR触媒にゼオライトを使用した場合に特に顕著であると言われている。

40

このように揮発したPt成分によってSCR触媒の活性が低下した場合、尿素やアンモニア成分などの還元剤の供給量を増やすことが必要になる。しかし、多量の尿素やアンモニア成分を供給すると、SCR触媒からアンモニア成分が漏出(Slip)する恐れがある。

【0016】

触媒中の貴金属は、酸化物の状態、合金の状態、他の金属との複合酸化物の状態など様々な状態をとりうるため、触媒中の貴金属が揮発するメカニズムも複雑であるが、Pt成

50

分、Pd成分については、おおよそ以下の様に考えることができる。

Pt成分、Pd成分は酸化性の活性種であり、DOCやCSFに使用されている。その融点は、金属状態ではPdが1554.9、Ptが1768.3といずれも高温である。しかし、酸化物の状態では、酸化パラジウムの融点が約870、酸化白金の融点が約450と低くなる。従って、Pd成分、Pt成分とも酸化物の状態では揮発し易くなり、特にPt成分は融点の低下が著しく排気ガス中で揮発し易い傾向にあるといえる。

ディーゼルエンジンでは燃料は多量の空気と共にシリンダー内に供給され燃焼されるので、排気ガス中にも多量の酸素が含まれる。また、ディーゼルエンジンの排気ガスの温度は低いとはいえ、DOCへのHC成分供給時などには時として700を超える場合もあり、貴金属成分は酸化し揮発し易い状態で存在していることになる。

更に、触媒中の貴金属成分は、酸化活性の向上を図るために、小粒径化して大きな表面積を維持しているから、DOC中のPt成分、Pd成分についても酸化成分が増えやすい状態であり、触媒中のPt成分は特に揮発が懸念される。

【0017】

このような、高温時における貴金属成分の揮発の抑制に対しては、ガソリンエンジンから排出される排気ガス中のHC、CO、NOxを同時に浄化するための三元触媒(TWC: Three Way Catalyst)においては既に検討されている(特開平08-38897)。この技術では、多孔質担体を貴金属溶液中に浸漬して触媒貴金属を担持し、貴金属担持担体を有機物溶液中に浸漬し、この有機担持担体を有機物が炭素化する条件で熱処理することで、Pt成分の気相への移動を抑制している。

この従来技術は、触媒原料中の有機物が炭素化する条件で熱処理し、触媒貴金属と炭素化したカーボンが多孔質担体と触媒貴金属との隙間に入り込み、くさびとして触媒貴金属の移動を抑制するアンカー効果と、700以上という高温の熱処理により多孔質担体の細孔を収縮させることで触媒貴金属が多孔質体に立体的に固定される効果と、耐熱性に優れるFe、Ni、Co等の卑金属を障害物として触媒貴金属の移動を抑制する効果の3つの効果によってPt成分の気相への移動を抑制するものである。

しかし、この従来技術は、触媒の製造工程で、必要な炭素成分を燃やし残すことが極めて困難であり現実的とはいえない。また、たとえ製造時に炭素成分が燃え残ったとしても触媒使用時には高温の排気ガスに触れると容易に燃焼してしまうので、効果の長期間持続は望めない。また、焼成による多孔質担体の収縮は、多孔質担体の比表面積値(BET値)を低下させ、貴金属成分の分散性を悪化させ触媒の活性を低下させてしまう。また、Fe、Ni、Co等の卑金属は助触媒成分であり、触媒設計上必ずしも全ての触媒に使用される成分ではなく、特にNi、Coは健康被害も想定される成分であり自動車用の触媒に使用することは好ましくない。

【0018】

また、TWCにおけるNOxの浄化は、触媒中のRh成分と、排気ガス中のHCを使用して、以下のスチームリフォーミング反応により行われるものである。そして、ジルコニウム酸化物をRh成分と共に用いると、スチームリフォーミング反応が促進される(再公表特許2000/027508号公報、14頁)。



このようなTWCにおけるガソリンエンジン排気ガス中のNOxの浄化と、ディーゼルエンジンの排気ガスを還元剤のアンモニア成分とSCR触媒で処理するNOxの浄化では、根本的にその反応工程が異なる。従って、TWCにおけるガソリンエンジンの触媒技術が、そのままディーゼルエンジンのNOx浄化技術として使用できるものではない。

また、DOCからの貴金属成分の揮発を抑制するためには、貴金属成分としてPt成分を使用しないことも考えられる。しかし、Pt成分を使用しないと、排気ガス中のNO₂濃度が低下し、SCRにおけるNOxの還元浄化が十分に得られない場合があり、NO₂濃度の低下は、DPF、CSFの再生の効率も悪化させる。

【0019】

10

20

30

40

50

また、DOCから揮発する貴金属成分によるSCR性能の低下を排除する方法としては、貴金属による汚染に耐久性を有し、高いNOx浄化性能を維持できるSCR触媒成分、例えばバナジウム酸化物を主成分とすることが考えられる。しかし、バナジウムは有害な重金属なので、自動車用途では望ましくない。

SCRでは各種のゼオライトが広く使用されているが、ゼオライトは貴金属による汚染でSCR性能を著しく低下させてしまう。

このように、ディーゼルエンジンに代表される希薄燃焼機関の排気ガス流れ中、DOCの後方にSCRを配置した触媒装置において、高温時にもNOx性能の低下を招くことの無い、実用的な触媒装置がのぞまれている。

【課題を解決するための手段】

10

【0020】

本発明者らは、上記従来技術の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、DOCの後方にSCR触媒を配置し、DOCとSCR触媒の間に還元成分としてNH₃成分の供給手段を配置した排気ガス浄化装置において、SCR触媒の上流にDOCから揮発してくる貴金属成分を吸着する構造体をトラップ手段（以下、Trapともいう）として配置することで、DOCにおける排気ガスが著しく高温になるような状態であっても、SCR触媒におけるNOx浄化性能を維持でき、還元成分も有効に利用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】

即ち、本発明の第1の発明によれば、ディーゼルエンジンから排出される排気ガス中の窒素酸化物（NO）を酸化するための貴金属成分を含む酸化触媒（DOC）、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる還元剤を供給する還元剤噴霧手段、及び窒素酸化物（NOx）を還元剤と接触させて還元するための選択還元触媒（SCR）が、排気ガス流路の上流側からこの順番に配置された排気ガス浄化触媒装置において、前記選択還元触媒（SCR）が、貴金属成分を含まずゼオライト又は結晶金属アルミノリン酸塩を含み、さらに、酸化触媒（DOC）から揮発した貴金属成分を捕集するためのトラップ手段が、酸化触媒（DOC）と選択還元触媒（SCR）の間に配置されたことを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

20

【0022】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記トラップ手段が金属製の線状材料であるか、又は金属製あるいはコーゼライト製のハニカム構造体であることを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

30

また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、前記選択還元触媒（SCR）が、型ゼオライトを含み、かつバナジウム成分を含まないことを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、第1の発明において、酸化触媒（DOC）が、貴金属成分として白金成分を一体構造型担体に担持していることを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、貴金属成分中の白金が、金属換算で10wt%以上であり、かつ、担持量が一体構造型担体の体積あたり金属換算で0.1~10g/Lであることを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

40

また、本発明の第6の発明によれば、第4又は5の発明において、一体構造型担体が、フロールー型ハニカム構造体、又はウォールフロー型ハニカム構造体であることを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

また、本発明の第7の発明によれば、第4又は5の発明において、さらに、排気ガス中の微粒子成分を捕集するためのフィルター（DPF）又は微粒子成分を捕集して触媒の作用によって燃焼除去する触媒化フィルター（CSF）を配置することを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、排気ガス中の窒素酸化物（NO）を酸化するための貴金属成分を含む酸化触媒（DOC）の下流に、微粒子成分を捕

50

集して燃焼除去する触媒化フィルター（ＣＳＦ）を配置するとともに、該触媒化フィルター（ＣＳＦ）の下流に貴金属成分を捕集するためのトラップ手段と、還元剤噴霧手段と窒素酸化物（ NO_x ）を還元剤と接触させて還元するための選択還元触媒（ＳＣＲ）とをこの順番に配置したことを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

また、本発明の第９の発明によれば、第７又は８の発明において、触媒化フィルター（ＣＳＦ）が、ウォールフロー型ハニカム構造体に貴金属成分として白金成分を含む触媒組成物を被覆したものであり、貴金属成分中の白金成分の量が金属換算で１０ｗｔ％以上、かつ被覆した触媒組成物中の貴金属成分の量が、ハニカム構造体の体積あたり金属換算で０．１～１０ｇ／Ｌであることを特徴とする排気ガス浄化触媒装置が提供される。

【００２３】

さらに、本発明の第１０の発明によれば、第１～９のいずれかの発明の排気ガス浄化触媒装置を搭載したディーゼル自動車を提供される。

また、本発明の第１１の発明によれば、第１～９のいずれかの発明の排気ガス浄化触媒装置に、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスを流通し、排気ガス中の窒素酸化物（ NO ）を酸化触媒（ DOC ）によって酸化した後、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれた還元剤を還元剤噴霧手段から供給し、選択還元触媒（ＳＣＲ）と接触させて窒素酸化物（ NO_x ）を還元するとともに、酸化触媒（ DOC ）から揮散される貴金属成分をトラップ手段によって捕集することを特徴とする排気ガスの浄化方法が提供される。

また、本発明の第１２の発明によれば、第１１の発明において、前記酸化触媒（ DOC ）の前方に炭化水素成分を供給し、貴金属成分により排気ガスを加熱し、酸化触媒（ DOC ）後方で排気ガス中の微粒子成分を燃焼除去することを特徴とする排気ガスの浄化方法が提供される。

また、本発明の第１３の発明によれば、第１１又は１２の発明において、酸化触媒（ DOC ）によって、排気ガス中の一酸化窒素／二酸化窒素のモル分率（ NO/NO_2 ）を１／２～２／１に調整することを特徴とする排気ガス浄化触媒方法が提供される。

さらに、本発明の第１４の発明によれば、第１２の発明において、前記酸化触媒（ DOC ）後方における排気ガスの加熱温度が７００以上であることを特徴とする排気ガスの浄化方法が提供される。

【発明の効果】

【００２４】

本発明によれば、ディーゼルエンジンからの排気ガスの流れの中に、酸化触媒（ DOC ）を配置し、 DOC の後方に選択還元触媒（ＳＣＲ）を配置する排気ガス浄化触媒装置において、貴金属成分を捕集するためのトラップ手段をＳＣＲの上流に配置したので、 DOC の温度が著しく高温になる条件でも、 DOC から揮発してくる成分を捕集することができ、長期間安定して NO_x の浄化を行う事ができる。

また、フィルターに多量の微粒子成分を堆積させて、一度に燃焼させても、トラップ手段により貴金属成分を捕集することができるから、少ない燃料でフィルターを再生し、ディーゼルエンジンにおける燃費の向上をはかる制御をおこなっても、ＳＣＲにおける NO_x 浄化性能を長時間維持することができる。

ここで、 DOC とＳＣＲの間にトラップ手段を配置する場合、捕捉した貴金属成分によってトラップ手段が酸化能力を有するようになるが、トラップ手段が還元成分供給部位よりも前方に配置されれば、還元成分であるアンモニア成分を酸化することが無く、ＳＣＲ触媒における脱硝性能の低下を招くことがない。

また、トラップ手段を「両端が開口した複数の通孔を有するハニカム構造体」（フロースルー型ハニカム）とすることで、排気ガスの背圧を上げる事無く、広い表面積を持って効率的に貴金属成分を捕捉することができ、エンジンの出力の低下を招かずにＳＣＲ触媒の活性低下を防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【００２５】

【図１】図１は、本発明の排気ガス浄化触媒装置において、酸化触媒（ DOC ）、貴金属

10

20

30

40

50

成分を捕集するためのトラップ手段、還元剤噴霧手段、及び選択還元触媒（SCR）をこの順番に配置した構成を模式的に示す説明図である。

【図2】図2は、本発明の排気ガス浄化触媒装置の図1において、さらに微粒子成分を捕集して燃焼除去する触媒化フィルター（CSF）を配置した説明図である。

【図3】図3は、図1に対して、貴金属成分を捕集するためのトラップ手段を配置しない従来の排気ガス浄化触媒装置を模式的に示す説明図である。

【図4】図4は、図2に対して、貴金属成分を捕集するためのトラップ手段を配置しない従来の排気ガス浄化触媒装置を模式的に示す説明図である。

【図5】図5は、図1に示す本発明の排気ガス浄化触媒装置にPt、Pd系酸化触媒（DOC）を用いて、200～500において、尿素を噴霧しSCR触媒性能（NOx還元率）を測定し、比較用の装置と対比したグラフである。

【図6】図6は、図1に示す本発明の排気ガス浄化触媒装置にPt系酸化触媒（DOC）を用いて、200～500において、尿素を噴霧しSCR触媒性能（NOx還元率）を測定し、比較用の装置と対比したグラフである。

【図7】図7は、図1に示す本発明の排気ガス浄化触媒装置にPt、Pd系酸化触媒（DOC）及びPt系酸化触媒（DOC）を用いて、200～500において、尿素を噴霧しSCR触媒性能（NOx還元率）を測定し、比較用の装置と対比したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明をディーゼル自動車用途に適用した場合について主に詳述するが、本発明は発電など様々な動力源に使用されるディーゼルエンジンにも有効であることはいうまでもない。

【0027】

I [排気ガス浄化触媒装置]

本発明の排気ガス浄化触媒装置（以下、単に触媒装置ともいう）では、DOCとトラップ手段とSCR、及び還元成分の供給手段を必須構成要素とする。本発明の触媒装置は、図1のように、排気ガス流れ中、DOCの後方に還元成分の供給手段を設け、この供給手段の後方にSCRを配置する触媒装置において、DOCが排気ガス流れの中で高温に晒される場合であっても、DOCからSCRへの貴金属成分の漏出（Slip）を抑制し、DOCの後方に配置するSCRでNOx還元触媒の性能低下を防止しようとするものである。

【0028】

(DOC+SCR)

例えば鉱山で鉱石を運搬するトラックなどでは、図3に示す(DOC+SCR)というレイアウトの排気ガス浄化触媒装置が適用される場合がある。この場合、鉱山が人口密度の低い環境であることから、微粒子成分については排出規制が設けられていないこともある。

また、近年、ディーゼルエンジンに対する燃料の供給技術が進歩し、コモンレールという燃料供給システムが一般化されつつある。コモンレールは、燃料に予め高い圧力をかけておき、インジェクターの制御によりシリンダー内に燃料を供給するものである。そのため、燃料噴射の制御が容易であり、微粒子成分が発生し難い制御も可能である。また、コモンレールでは燃料にかかる圧力も益々高圧化する傾向にあり、より高い圧力から噴射される燃料は更に微細化し、微細化した燃料は燃焼し易くなり、微粒子成分の発生量も少なくなる。このようにして、今後、微粒子成分の発生が更に少なくなった場合には、フィルターを使用しなくても微粒子成分に対する規制値をクリアできる可能性が高く、市街地においてもフィルターを搭載しない自動車が行き可能になることも容易に予想される。

【0029】

このようなコモンレールなどの技術の進歩や、燃焼制御の改善により、NOxの排出量の減少も可能になりつつあるが、NOxの排出量の抑制は微粒子成分の場合よりも難しいことが多い。

10

20

30

40

50

NO_xの発生は、燃焼時のエンジンシリンダー内の温度や、空気と燃料からなる混合気中の還元成分の量（酸素濃度）に大きく左右される。シリンダー内の温度については、シリンダーに取り込む空気の温度を下げる方法としてインタークーラーが実用化されている。

また、還元成分の量の調整には、EGR（排気ガス再循環：Exhaust Gas Recirculation）システムが実用化されている。ディーゼルエンジンではシリンダー内に供給される酸素濃度が増えるとNO_xの発生量が増える場合がある。そのため、シリンダー内に供給される酸素濃度を低下させることでNO_xの発生量を抑制することが考えられ、これに使用されるのがEGRである。EGRは、一度燃焼して酸素濃度の低くなった排気ガスを再びエンジンに供給することでNO_xの発生量を抑制しようとするものである。

10

このように、インタークーラーやEGRを使用したNO_xの低減も検討されているが、ディーゼルエンジンは希薄燃焼で稼働されることから、現時点ではそれらの手段のみでは規制値までNO_xの排出量を抑制することは難しい。これはコモンレールを使用した場合も同様である。

【0030】

一方で、予混合圧縮着火（HCCI：Homogeneous - Charge Compression Ignition）という燃焼制御も排気ガスの浄化技術として有望視されている。予混合圧縮着火とは、火花点火燃焼限界以下の燃料と空気の均一な混合気をシリンダーに吸気して、圧縮自己着火させる仕組みのエンジンであり、ディーゼルエンジンでは、パイロット噴射、プレ噴射、メイン噴射、アフター噴射、ポスト噴射により燃料を高圧で複数回噴射するマルチ噴射と組み合わせて、微粒子成分や、NO_xを低減させる効果が期待されている。しかし、この予混合圧縮着火では、着火時期の直接的な制御が困難であるなどの問題点もあり、実用化には至っていない。そして、仮に予混合圧縮着火が実用化されても、ディーゼルエンジンでは希薄燃焼を行い、しかも微粒子成分を発生しやすい軽油を使うことから、燃焼制御以外の方法でNO_x浄化、微粒子成分の除去が可能な技術が必要であることは変わらない。これらの技術を駆使してDPFを使用しない場合の排気ガス浄化触媒装置に対して、本発明の排気ガス浄化触媒装置は、図1のように、トラップを組み込んだものである。

20

【0031】

ところで、ディーゼルエンジン自動車の場合には、エンジンの大きさや運転状態で排気ガスの温度は大きく変化する。特に小型のディーゼルエンジンは、非常に高いエンジン回転数で運転されることがある。エンジンの回転数が高い状態では排気ガスの温度も高くなるため、DPFを再生しない場合でも、DOCから貴金属が揮発する危険性が高くなる。このため、従来技術の説明に記載したように、DOC + SCR + DPF、DOC + SCR + CSFや、DOC + DPF + SCR、DOC + CSF + SCRが検討されている。

30

本発明の排気ガス浄化触媒装置は、図2のように、DOCの後方にフィルターを配置して、DOC + CSF + Trap + Injection + SCRのレイアウトとするか、DOC + Injection + Trap + SCR + DPF、あるいはDOC + Injection + Trap + SCR + CSFのようにしたので、フィルターの再生、SCRの性能維持ともに優れた性能を発揮する。ここで、Injectionとは、還元剤噴霧手段のことである。

40

【0032】

[DOC：酸化触媒]

本発明に使用されるDOCは、排気ガス中のHCやCOを酸化する貴金属成分を含む酸化触媒である。貴金属成分としては、白金成分を含むことが望ましく、必要に応じてパラジウム成分を併用することができる。このような貴金属成分は、無機酸化物母材に担持され、必要に応じて他の触媒成分と混合し、触媒組成物として構造型担体に被覆される。このように貴金属成分を担持する母材としての無機酸化物は、排気ガスの浄化用触媒の分野で公知の触媒材料が使用できる。このような触媒材料は、耐熱性が高く、その比表面積値

50

が大きいことで貴金属成分を安定に高分散できる多孔質の無機酸化物が好ましい。

【0033】

多孔質の無機酸化物としては、公知の無機酸化物の中から適宜選択可能である。具体的には、各種アルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、シリカ-アルミナ、チタニア、ゼオライト等が使用できる。これら主成分は単独でも、2種以上を混合したり、2種以上の複合酸化物として使用してもよい。また、このように単独、混合、複合酸化物として使用される母材は、純粋な金属酸化物であっても良いが、耐熱性や触媒活性を調整するために、他の元素を添加してもよい。この添加剤としては各種希土類金属成分、各種遷移金属成分が挙げられ、それぞれ単独で添加しても、二種以上の成分を組合わせて添加してもよい。

このような無機酸化物のうち、本発明ではアルミナが好ましい。アルミナとしては - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナ、 - アルミナが挙げられ、なかでも - アルミナが好ましい。そして、 - Al_2O_3 であれば特にランタンを添加した - Al_2O_3 が好ましい。ランタンが添加された - アルミナは、耐熱性に優れ、Pt成分やPd成分等の貴金属成分を担持させた場合、高温時にも高い触媒活性を維持することが可能である(特開2004-290827)。このような - Al_2O_3 、又はランタン添加 - Al_2O_3 の比表面積値(BET法による、以下同様)は、 $80 \sim 250 m^2/g$ であることが好ましく、更に、 $200 \sim 250 m^2/g$ であるものがより好ましい。 - アルミナの比表面積値が $250 m^2/g$ 以下であると触媒の耐熱性が良く、貴金属成分の分散状態を安定化でき、 $80 m^2/g$ 以上であれば貴金属成分を高分散することができる。

10

20

【0034】

[一体構造型担体]

本発明のDOCには八ニカム構造型担体などの一体構造型担体が使用される。八ニカム構造型担体とは、多数の通孔が集積した八ニカム形状の構造体である。このような八ニカム構造型担体の材質には、ステンレス、シリカ、アルミナ、炭化珪素、コーゼライトなどが使用できるが、本発明には、いずれの材質の八ニカム構造型担体も使用できる。

【0035】

本発明に使用される八ニカム構造型担体から触媒を作成するには含浸法、ウオッシュコート法のどちらも使用できる。含浸法の場合、多孔質の構造体に触媒成分を含浸して八ニカム構造型触媒を作成するため、八ニカムの通孔の断面積を小さくすることもなく、背圧の上昇を大きくすることが無いが、触媒成分が構造体の内部に入り込み、構造体の内部に入り込んだ触媒成分は排気ガスの浄化に使用されない事がある。これに対しウオッシュコート法であると、触媒組成物は通孔の表面に被覆されるため、活性に有利な条件で使用できる。本発明の触媒に使用される八ニカム構造型触媒はウオッシュコート法により作成されることが望ましい。

30

このような八ニカム構造型担体は、DOCやSCRの用途には両端が開口した通孔を集積して八ニカム状にしたフロールー型八ニカム構造体を使用されることが望ましい。また、CSFには通孔開口部の一方を開口し、もう一方を閉口した通孔を集積して八ニカム状にしたウォールフロー型八ニカム構造体を使用されることが望ましい。このような八ニカム構造型触媒では、一つの八ニカム構造体に各八ニカム構造型触媒専用の触媒組成物を被覆しても良い。

40

【0036】

このような八ニカム構造体は、公知の八ニカム構造型担体の中から選択可能であり、その全体形状も任意であり、円柱型、四角柱型、六角柱型など、適用する排気系の構造に応じて適宜選択できる。さらに開口部の孔数は、処理すべき排気ガスの種類、ガス流量、圧力損失あるいは除去効率などを考慮して適正な孔数が決められるが、通常、ディーゼル自動車の排気ガス浄化用途としては、1平方インチ($6.45 cm^2$)当たり100~1500個程度が好ましく、100~900であることがより好ましい。1平方インチ($6.45 cm^2$)当たりのセル密度が10個以上であれば、排気ガスと触媒の接触面積を確保する事ができ、十分な排気ガスの浄化機能が得られ、1平方インチ($6.45 cm^2$)当

50

たりのセル密度が1500個以下であれば、著しい排気ガスの圧力損失を生じることがなく内燃機関の性能を損なう事がない。

また、ハニカム構造型担体のセル壁の厚みは、2～12mil(ミリインチ)(0.05～0.3mm)が好ましく、3～8mil(0.076～0.2mm)がより好ましい。

【0037】

(DOCの機能)

本発明の排気ガス浄化触媒装置には、必須成分としてPt成分が含まれるDOCが使用される。エンジンからの排気ガスに含まれるNO_xは、その多くはNOである。図3に示される従来の排気ガス浄化触媒装置では、SCR触媒におけるNO_x浄化を促進するため、適切な比率のNOをNO₂にする事が望ましいとされてきた。このNO:NO₂比率は、Fe- やMFIなどのゼオライトを主要な成分としたSCR触媒では凡そモル比で1:1とされている。

本発明の排気ガス触媒装置でも、SCR触媒の前方にDOCを配置して、NOをNO₂に酸化しNO_x中のNO₂濃度を上昇させる。このようなNO酸化性能は、貴金属成分が遷移金属よりも高く、Pd成分よりもPt成分の方が優れている(特開2009-167844段落[0021]、特公表2008-526509段落[0005]、特開2008-155204段落[0006]、非特許文献4(JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, Vol. 40 (2007) No. 9 pp. 741-748 等)。

【0038】

ディーゼルエンジンの燃料である軽油や重油には、硫黄成分が含まれているのでPd成分は硫黄成分により被毒し易く、長期間の使用で失活してしまうことがある。このため本発明では、DOCにPd成分を使用する場合、Pt成分を併用することが好ましい。

本発明ではDOCの貴金属成分中の白金が、金属換算で10wt%以上であり、かつ、貴金属成分の担持量が一体構造型担体の体積あたり金属換算で0.1～10g/Lであることが好ましい。Pt成分は、0.1～5g/L含まれることがより好ましく、0.1～3g/L含まれることが特に好ましい。Pt成分の量が少なすぎると、十分なNO酸化性能が得られず、Pt成分の量が多すぎても使用量に見合ったNO酸化性能の向上が見られないだけでなく、Pt成分の揮発量が増えてしまい、トラップ手段を大きくしないとPt成分を十分に捕集することが難しくなる場合がある。

【0039】

(Pt成分とPd成分)

貴金属成分をPdのみにすれば、DOCから揮発する貴金属成分の量を抑制できる可能性もある。しかし、Pd成分のみでは十分なNO酸化性能を得ることは難しい。そのため本発明の排気ガス浄化触媒装置において、DOCには、必須成分としてPt成分と共にPd成分が含まれることが好ましい。Pd成分を添加することで高価なPt成分の使用量を少なくし、價格的に有利な触媒を得る事ができる。

また、触媒中の貴金属成分は、前述のとおり、排ガス中では少なくともその表面は酸化されていることが予測される。Pd酸化物は融点が高くPt酸化物に比べて揮発し難い。揮発し難いPd成分は、揮発したPt成分を吸着する作用や、Pt成分とPd成分が合金化することでPtの揮発を抑制する作用があることからPt成分に加えてPd成分を使用することが好ましい。

DOCに貴金属成分としてPt成分と共にPd成分を含む場合、貴金属成分中のPt分量が金属換算で10wt%以上であることが好ましく、30wt%以上であることがより好ましい。Pt成分の量が少なすぎるとNO酸化性能、排気ガスの発熱能力が共に不足することがあり、Pt成分の量が多すぎるとPt成分の揮発量も多くなり、後方の、貴金属成分を含まないTrapの容量を大きくしなければならない場合がある。

本発明は、酸化触媒(DOC)の貴金属の平均粒子径が4nm未満と小さい場合に顕著な作用効果を期待することができる。このような貴金属の平均粒子径が小さい酸化触媒(

DOC)では、高温に長時間晒されると、貴金属成分が揮発しやすいからである。

【0040】

[SCR触媒：選択還元触媒]

本発明の排気ガス浄化触媒装置に使用されるSCR触媒は、尿素やアンモニアを還元剤として排気ガス中のNO_xを還元浄化するものである。SCR触媒材料としては、ゼオライトやバナジウム酸化物等が挙げられるが、自動車用途ではバナジウムのような有害な重金属成分を含まないことが望ましい。

ゼオライトは、結晶中に微細孔を持つアルミノ珪酸塩の総称であり、その細孔内に選択的に分子を取り込み、反応を促進させることができる。このようなゼオライトは、SCR材料として優れたNO_x還元浄化性能を有するが、貴金属に汚染されるとNO_xの還元浄化性能を著しく低下させてしまう。ところが、本発明によれば、DOCに由来する貴金属成分によってゼオライトが汚染されるのを防ぎ、SCR触媒として優れたNO_x還元浄化性能を長期間にわたって安定的に発揮させることができる。

SCR触媒は、フロースルー型ハニカム構造体、又はウォールフロー型ハニカム構造体などの一体構造型担体であることが好ましい。

【0041】

(ゼオライト種)

本発明においてゼオライトは特に限定されないが、Y型、 β 型、MFI型、CHA型、USY型、SUZ型、MCM型、PSH型、SSZ型、ERB型、ITQ型、モルデナイト、フェリオライトの中から適宜選択できる。また、ゼオライトと同様の作用が得られるSCR触媒材料として、ゼオライト類似の多孔構造又は層状構造を有する結晶金属アルミノリン酸塩(Crystal metal aluminophosphate)が挙げられる(特開昭60-86011)。このような結晶金属アルミノリン酸塩は、結晶性リン酸アルミニウム(ALPO:Aluminaphosphate)や、結晶性ケイ酸リン酸アルミニウム(SAPO:Silicoaluminophosphate)が知られており、SCR触媒材料としても検討されている(US2008/0241060)。このようなゼオライト、及びゼオライト類似の化合物は、単独でも良いが、2種以上の材料を混合してもよく、複数の材料を構造型担体表面に多層化して被覆してもよい。また、ゼオライト、及びゼオライト類似の化合物は、そのカチオンサイトに鉄や銅等の遷移金属成分や、セリウムやランタン等の希土類成分をイオン交換したものであってもよい。

【0042】

このようなゼオライト、及びゼオライト類似の化合物のうち、本発明ではSCR触媒材料として β 型ゼオライトの使用が好ましい。 β 型ゼオライトは、比較的大きな径を有する一方向に整列した直線的細孔とこれに交わる曲線的細孔とからなる比較的複雑な3次元細孔構造を有し、イオン交換時のカチオンの拡散、およびNH₃等のガス分子の拡散が容易であると共に反応性と耐熱性に優れるという性質を有している。

また、ゼオライトは、NH₃のような塩基性化合物が吸着できる酸点を有しており、そのSi/Al比に応じてその酸点の数が異なる。一般的にはSi/Al比が低いゼオライトは酸点の数が多く、水蒸気共存下での耐久において劣化度合いが大きく、逆にSi/Al比が高いゼオライトは耐熱性に優れているが酸点は少ない。NH₃選択還元触媒においては、ゼオライトの酸点にNH₃が吸着し、そこが活性点となってNO₂などの窒素酸化物を還元除去するので、酸点が多い方(Si/Al比が低い方)が脱硝反応には有利である。このようにSi/Al比には、耐久性と活性がトレードオフの関係にあるが、これらを考慮すると、ゼオライトのSi/Al比は5~500が好ましく、10~100がより好ましく、15~50がさらに好ましい。このような特性は、SCR触媒に好適な β 型ゼオライト、そしてMFI型ゼオライトも同様に有している。

【0043】

(β 型ゼオライト)

本発明においてSCR触媒材料には、ゼオライトのカチオンサイトに鉄元素や銅元素がイオン交換した β 型ゼオライトを使用することが好ましい。また、鉄元素がイオン交換さ

10

20

30

40

50

れたゼオライトには、鉄成分として酸化鉄が含まれていても良い。このようにして鉄元素や銅元素を含むゼオライトは NH_3 吸着離脱速度が速く、SCRとしての活性も高いため、主成分として含むことが好ましい。ここで、主成分とは、SCR触媒の担体に被覆される触媒組成物に使用される全ゼオライト量のうち、50wt%以上であることをいう。

型ゼオライトは、前述のような3次元細孔構造を有し、イオン交換時のカチオンの拡散、および NH_3 等のガス分子の拡散が容易である。また、このような構造はモルデナイト、ホージャサイト等が一方向に整列した直線的な空孔のみを有するのに対して、特異な構造で、複雑な空孔構造であるがゆえに、ゼオライトは、熱による構造破壊が生じ難く安定性が高く、自動車用触媒にとって有効な材料である。

【0044】

(鉄元素が添加された型ゼオライト)

一般にゼオライトには固体酸点として、カチオンがカウンターイオンとして存在する。カチオンとしては、アンモニウムイオンやプロトンが一般的であるが、カチオン種として鉄元素が添加された型ゼオライト(以下、「Fe-」ということがある)が好ましい。Fe-によってSCR性能が向上する理由は定かではないが、ゼオライトの骨格構造が安定化され、耐熱性が向上しており、ゼオライト表面においてNOを NO_2 に酸化して NH_3 との反応活性を高めることができるためと考えられる。ゼオライトに対するイオン交換種の添加量は、鉄として0.01~5wt%(Fe_2O_3 換算)が好ましく、0.2~2.0wt%がより好ましい。鉄元素の量が5wt%を超えると、活性な固体酸点の数が確保できなくなり活性が下がるだけでなく、耐熱性も低下し、0.01wt%未満では、十分な NO_x 浄化性能が得られず排気ガスの浄化性能が低下するので好ましくない。なお、イオン交換種として添加される鉄元素は、その全てがイオン交換されても、余剰の鉄元素が酸化鉄の状態ではゼオライトに担持していても良い。

型ゼオライトが鉄元素によりイオン交換される割合は、鉄元素(イオン)1個と、ゼオライト中の一価のイオン交換サイトである上記 $[\text{AlO}_4/2]^-$ 単位の2個とがイオン対を形成することに基づいて、次式(4)で表されることが好ましい。

[単位重量のゼオライト中にイオン交換により含まれている鉄イオンのモル数 / { (単位重量のゼオライト中に存在する Al_2O_3 のモル数) \times (1/2) }] \times 100 ... (4)

イオン交換率は、10~100%である事が好ましく、12~92%であることがより好ましく、30~70%であることが更に好ましい。イオン交換率が92%以下であると、ゼオライトの骨格構造がより安定化し、触媒の耐熱性、ひいては触媒の寿命が向上し、より安定した触媒活性を得ることができる。ただし、イオン交換率が低すぎて、10%未満になると十分な脱硝性能が得られない場合がある。なお、前記イオン交換率が100%である場合には、ゼオライト中のカチオン種全てが鉄イオンでイオン交換されていることを意味する。このように、イオン交換されたゼオライトは優れた浄化能力を発揮する。

なお、本発明のSCR触媒にはゼオライト又は結晶金属アルミノリン酸塩が使用されるが、このようなゼオライト又は結晶金属アルミノリン酸塩の他、尿素の加水分解成分やバインダー成分、 NO_x の吸蔵成分、 NO_x の吸着成分、他の NO_x 分解成分等と併せて使用しても良い。

【0045】

(DOCとSCR触媒の関係)

ゼオライトは、優れた NO_x 還元浄化性能を発揮するが、前述のとおり、Ptなどの貴金属成分に汚染されると活性を著しく低下してしまう場合がある。しかし、本発明のように一つ以上のTrapと組み合わせて使用することで、SCR触媒が貴金属成分により汚染されることを防止し、DOCにより生成される NO_2 を利用してSCR触媒での高い NO_x 還元浄化性能を維持することができる。

【0046】

ゼオライトやゼオライト類似化合物を使用した触媒の中には、Pt成分などの貴金属成分を含有するものもある。貴金属成分を含むゼオライトやゼオライト類似化合物は、NO

10

20

30

40

50

xの酸素原子を吸着する目的や、還元成分としてNH₃成分を利用した際に漏出するNH₃を酸化する目的で検討されているが、貴金属成分は、脱硝に必要なNH₃成分まで酸化して、NO_xの還元浄化性能を低下させてしまう事が多い。そのため、本発明の触媒装置では、DOCの後方に配置されるSCR触媒には白金成分、パラジウム成分を含まないようにする。

ただし、SCRの後方に配置する触媒については特に限定されず、例えばSCR成分と共に貴金属成分を含む触媒を配置してもよい。以上、DOCとSCR触媒の関係について述べたが、DOCがCSFである場合も同様に考えることができる。

【0047】

[還元剤噴霧手段]

本発明の排気ガス浄化触媒装置において、還元剤噴霧手段(Injection)は、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる還元剤を供給するものであって、通常、還元剤の貯蔵タンクと配管、その先端に取り付けられる噴霧ノズルから構成される。

還元剤噴霧手段の位置は、酸化触媒(DOC)の後方、窒素酸化物(NO_x)を還元剤と接触させて還元するための選択還元触媒(SCR)の前方であって、貴金属成分を捕集するためのトラップ手段の前方、後方のいずれであっても良い。ただし、図1にあらわすように、トラップ手段の後方に配置することが好ましい。

還元成分の種類は、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる。尿素成分としては、濃度31.8~33.3重量%の規格化された尿素水溶液、例えば商品名アドブルー(Adblue)を使用でき、またアンモニア成分であれば、アンモニア水のほか、アンモニアガスを使用してもよい。ただし、還元成分であるNH₃は、それ自体に刺激臭等の有害性があるため、還元成分としてはNH₃成分をそのまま使用するよりも、脱硝触媒の上流から尿素水を添加して、熱分解や加水分解によりNH₃を発生させ、これを還元剤として作用させる方式が好ましい。

【0048】

[トラップ手段(Trap)]

本発明の排気ガス浄化触媒装置において、トラップ手段は、貴金属成分を含む酸化触媒(DOC)から放散される貴金属成分を捕集するものである。トラップ手段の材料、形状は特に制限されないが、金属製の線状材料であるか、金属製又はコーゼライト製のハニカム構造体であることが好ましい。金属製の線状材料としては、具体的にはステンレスカールなどが挙げられる。ステンレスカールとは、ステンレスの細線を渦巻状に巻いて作った線状材料のことである。

【0049】

本発明に使用されるTrapにおいて、ステンレスカールのような線状材料を纏めたものはステンレス束子として知られている。本発明にステンレスカールを使用する場合は、金網等の容器に入れて排気ガス流路中に配置すればよい。

【0050】

ハニカム構造体のうち、フロースルー型のハニカム構造体は、大きな表面積を持つので、著しい背圧の上昇を招くことがなく、エンジンの出力低下を招くことが無い。このようなフロースルー型ハニカム構造体の材質は、貴金属成分が含まれない材料であれば特に限定されず、コーゼライト、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ゼオライト、ジルコニアなど、耐熱性の無機酸化物の種類以上を使用したものやステンレス等の金属製であってもよい。

Trapは、セラミックス製のフロースルー型ハニカム構造体の中でも、コーゼライト製のフロースルー型ハニカム構造体が好ましい。その理由は、以下のとおりである。

すなわち、ハニカムに使用されるコーゼライトは、そのBET値が数十m²/g以下であり(特開昭62-004441)、一般的に排気ガス浄化触媒に使用される材料のBET値100~200m²/gと比べると著しく小さな値である。このようにBET値が小さい材質であれば、Pt成分の分散度も小さくなる傾向がある。分散度が小さいPt成分は、粒径が大きく表面積は小さくなる。表面積が小さなPt成分は、高温で酸素濃度が

10

20

30

40

50

高いディーゼル排気ガス中でも酸化物の割合が増え難く、一度TrapされたPt成分が再び揮発してSCRを被毒してしまうことを防ぐことができる。

【0051】

ステンレス製のフロースルー型ハニカム構造体については、このようなBET値という指標には適合しないが、これも表面積が小さく、吸着したPt成分が高分散することが無く、一度TrapされたPt成分が再び揮発してSCRを被毒してしまうことを防ぐことができる。

また、ステンレス製のフロースルー型ハニカム構造体は強度が大きいという点からも好ましい。自動車用の排気ガス浄化装置では、部品の搭載スペースが限られることから、このようなTrapとしても、できるだけ寸法が小さいことが好ましい。このような制約の下、できるだけ容量の大きなTrapとするには、前段のDOCやDPFとほぼ外径を同じくしたハニカム構造体が適切であり、その厚み（通孔の軸線方向の長さ）は出来るだけ短くすることが好ましいものとなる。ここでTrapがセラミックス製であると、厚みが薄いと自動車の走行時の振動などで破損し易いが、ステンレス製であると、Trapの厚みを薄くしてもセラミックス製のハニカムのように破損する恐れが無い。

【0052】

Trapの厚みは適宜設定されるものであるが、自動車から排出される排気ガスの流速は早く、Trapに貴金属成分が吸着するためには相応の時間が必要であることから、その厚みは10mm以上とし、20mm以上であることが好ましい。

【0053】

トラップ手段は、本発明の排気ガス浄化触媒装置において、酸化触媒（DOC）と選択還元触媒（SCR）の間に配置される。酸化触媒（DOC）とトラップ手段の間隔は、特に制限されず、排気ガスの流れがもっとも乱れるあたり、DOCの直後、層流になるあたりなどエンジンの制御方法や排気ガスの流速や温度やTrapの材質等を踏まえて適宜設定できるが、貴金属成分の捕集効果を高めるには、なるべく接近していることが望ましい。ただし、DOCとTrapが接触していると振動で互いにぶつかって破損する恐れもあるため、接触状態で配置する場合には振動抑制の手段を講じて配置するか、若干の距離を離して配置することが好ましい。このように、DOCとTrapを配置する場合、その具体的な間隔を規定することは困難であるが、例えば、0～10cm、好ましくは1～6cm、より好ましくは1～3cmとする。このようにTrapを配置することで漏出した貴金属成分によりSCR触媒が汚染されることを防止でき、Trapに吸着したPt成分によって還元剤噴霧手段から噴霧されたアンモニア成分が酸化されてしまうことが無くなり、供給されたアンモニア成分がSCRにおいて有効に利用できる。

一方、トラップ手段と選択還元触媒（SCR）の間隔は、トラップ手段によって貴金属成分が捕集されているので、接近していても離れていてもよい。具体的な間隔は、排気ガス浄化触媒装置全体のサイズや排気ガスの流速や温度、またエンジンの制御方法等を踏まえて決定される。

本発明のTrapを、DOC+Injection+Trap+SCRのように、InjectionをTrapの前方に配置した場合、Trapによってアンモニア成分が攪拌され、SCRにおける脱硝性能が向上する場合もある。この場合、Pt成分を吸着したTrapによって酸化されるアンモニア成分を想定し、それを補う量のアンモニア成分を還元剤噴霧手段（Injection）によってSCRに供給することが望ましい。

【0054】

[レイアウト：DOC+DPF+Trap+Injection+SCR]

本発明の排気ガス浄化触媒装置においては、DOC+Trap+Injection+SCRのレイアウトが現実的な構成の一つであるといえる。このような構成は、従来から検討されているDOC+DPF+SCR（特許文献4）と似ている。しかし、この特許文献4において、DPFは煤（微粒子）の捕集手段であって、ここには、DOCから貴金属成分が放散されうることや、それをトラップする手段については何の記載もない。

【0055】

10

20

30

40

50

本発明においては、さらに、排気ガス中の微粒子成分を捕集するためのフィルター（DPF）、又は微粒子成分を捕集して燃焼除去する触媒化フィルター（CSF）を配置するレイアウトが好ましい。前者は、従来のDOC + DPF + SCRにトラップ手段を付加したレイアウトである。この場合、DOCからSlipするPt成分は、一旦DPFに吸着するものもあるが、その下流で捕集され、Pt成分がSCR触媒を汚染しない。

ところが、触媒化されていないDPFを用いても、トラップ手段を付加しないとPt成分によるSCR触媒の汚染を完全には防ぐことができない。また、DOCからSlipしたPt成分は、DPFの基材表面のみでなく、堆積した微粒子成分上にも堆積する。微粒子成分に堆積したPt成分は、微粒子成分の燃焼に際して再度揮発してSlipしてしまう可能性が高い。そのためPt成分を含まないDPFを使用する場合であっても、SCRの前方にはTrapを配置することが好ましい。前記DOCと同様、DPFにもハニカム構造体を使用される。DPFやCSFに使用されるハニカム構造体は、ウォールフロー型ハニカム構造体であることが望ましい。

【0056】

DOCからSlipしたPt成分は、DPFに吸着するとCSFの機能を発揮する可能性がでてくるが、DPFに吸着されるPt濃度は高々十数ppmであるので、煤（微粒子成分）の燃焼機能を発揮させるにはその量が少なすぎる。

これに対して、CSFに使用する貴金属成分を比較的揮発し難いPd成分のみにすれば、CSFにおける微粒子成分の燃焼が可能であり、かつPd成分は揮発し難いことから、Pd成分のみを使用したDOC + CSF + SCRでもDOCからSlipしたPt成分をCSFでTrapでき、SCR触媒における脱硝性能を維持することが可能なように思われる。しかし、次のような理由で好ましくない。

すなわち、DPFにおける微粒子成分の燃焼ではNO₂が消費される（特許文献3）。ここでCSF中の貴金属成分がPd成分のみであると、CSFではNO₂を消費するだけで、後段のSCRにおけるNO_xの浄化能力向上に必要な量のNO₂の生成がされない。そのため、DOCから揮発したPt成分をTrapすることができても、後方に配置されるSCR触媒に供給されるNO₂の量が少なくなり、SCR触媒が十分なNO_x浄化性能を発揮できない。

【0057】

[レイアウト：DOC + CSF + Trap + Injection + SCR]

本発明の排気ガス浄化触媒装置では、後方のSCRに供給される排気ガス中のNO₂濃度を増すためにPt成分が含まれるCSFを使用し、DOC + CSF + Trap + Injection + SCR（図2参照）として使用することが好ましい。

【0058】

DOCは、NOの酸化性能を有すると共に、排気ガス中のHCを使用して排気ガスの温度を上昇させる作用がある。そして、CSFは排気ガス中の微粒子成分を濾し取り、濾し取って堆積した微粒子成分を、排気ガス中の成分と熱を利用して燃焼除去（CSFの再生）する。このCSFの再生では、排気ガス中の熱や酸素と共に、NO₂を利用することで高い効率で微粒子成分の燃焼を行うことができる（特許文献3）。

ここで、DOCからはPt成分などの貴金属成分が漏出する。DOCから漏出したPt成分は、その一部はCSFの表面や微粒子成分の表面に吸着されることがあるが、ここでCSFのPt成分も、微粒子成分の燃焼と共にCSFの後方に漏出してしまう恐れがある。そして、CSFから漏出したPt成分は、後方のSCR触媒を貴金属で汚染してしまう。しかし、CSFの後方にTrapを配置することで、CSFから漏出してきたPt成分をTrapが吸着し、Trap後方のSCR触媒における貴金属成分による汚染を防止することができる。

なお、SCRの更に後方には、SCRから漏出するNH₃を酸化する目的で別途DOCを配置したり、NH₃の酸化性能と共に漏出したNH₃を使用して更にNO_xの還元を行う性能を持たせた触媒を配置してもよい。

【0059】

10

20

30

40

50

[C S F]

本発明の排気ガス浄化触媒装置において、C S Fは耐熱性能の高いバグフィルターであっても良いが、シリカ、アルミナ、炭化珪素、コーゼライトなどの無機酸化物の焼結体を多孔質化して得られたウォールフロータイプのハニカム構造体を触媒化して使用することが望ましい。

【 0 0 6 0 】

C S Fには貴金属成分としてP t成分を含有させることが好ましい。P t成分を含有させることでC S FでもN O酸化性能を発揮させ、排気ガス中のN O₂濃度を増し、C S F後段のS C R触媒におけるN O_x還元浄化能力を向上させることができる。

また、本発明において、C S FにはP t成分に加えてP d成分を含ませることができ、これはD O Cの場合と同様である。P t成分とP d成分と一緒に使用することで、P t成分によってN O酸化性能を発揮させ、高価なP t成分の使用量を減らし、C S Fにおける微粒子成分の燃焼性能を向上させることができる。

このようなC S Fは、本発明ではD O C同様の「酸化触媒組成物を被覆した構造体」であるといえる。そして、本発明に使用されるT r a pは、このようなP t成分を含むD O CやC S Fの直後に配置することが好ましい。すなわち、C S Fとトラップ手段の間隔も同様に特に制限されず、排気ガスの流れが最も乱れるあたり、D O Cの直後、層流になるあたりなどエンジンの制御方法や排気ガスの流速等を踏まえて適宜設定できるが、貴金属成分の捕集効果を高めるには、なるべく接近していることが望ましい。ただし、C S FとT r a pが接触していると振動で互いにぶつかって破損する恐れもあるため、接触状態で配置する場合には振動抑制装置などの手段を講じて配置するか、若干の距離を離して配置することが好ましい。このように、C S FとT r a pを配置する場合、その具体的な間隔を規定することは困難であるが、例えば、0 ~ 1 0 c m、好ましくは1 ~ 6 c m、より好ましくは1 ~ 3 c mとする。

前記D O Cと同様、C S Fにもハニカム構造体を使用される。特に、通孔開口部の一方を開口し、もう一方を閉じた通孔を集積してハニカム状にしたウォールフロー型ハニカム構造体の使用が望ましい。ウォールフロー型ハニカム構造体は、通孔の壁が多孔質からできていて、微粒子成分は排気ガスと共に通孔開口部から通孔の中に進入し、排気ガスが通孔壁の多孔質の孔を通過して後方に排出され、微粒子成分は閉口された通孔の中に堆積する。このように堆積した微粒子成分は、前述のとおり燃焼除去されることでC S Fが再生され、再び排気ガスの中から微粒子成分を捕捉することができる。

【 0 0 6 1 】

本発明においては、触媒化フィルター(C S F)が、ウォールフロー型ハニカム構造体に貴金属成分として白金成分を含む触媒組成物で被覆したものであり、貴金属成分中の白金成分の量が金属換算で1 0 w t %以上、かつ被覆した触媒組成物中の貴金属成分の量が、ハニカム構造体の体積あたり金属換算で0 . 1 ~ 1 0 g / Lであるものが好ましい。また、本発明においては、白金の被覆量が金属換算で1 . 5 g / Lを超えるC S Fを用いた場合に顕著な作用効果を期待することができる。このようなC S Fでは、高温に晒されたときP t成分の揮発量が大きい。S C R触媒は、P t成分による被毒を受けやすいゼオライト又は結晶金属アルミノリン酸塩を含むが、C S Fの後方にトラップ手段が配置されているので、揮発してくるP t成分をトラップして活性低下を抑制させることができるからである。

本発明の好ましい排気ガス浄化触媒装置には、高温で揮発しやすいP t成分を使用したC S FをS C Rよりも下流に設置する次のレイアウトが含まれる。

[レイアウト : D O C + T r a p + I n j e c t i o n + S C R + C S F]

これによりC S FからP t成分が揮発したとしても、S C RはC S Fよりも下流に設置されているので、C S F中のP t成分による影響を回避することができる。

【 0 0 6 2 】

I I [ディーゼル自動車]

本発明の排気ガス浄化触媒装置は、ディーゼル機関、特に自動車用のディーゼルエンジ

ンから排出される排気ガス流路中に配置して使用される。

【0063】

前述のとおり、近年の環境意識の向上に伴い、ディーゼル自動車から排出される排気ガスにもCO₂の量の削減が求められ、更なる燃費の向上が望まれている。ディーゼル自動車において燃費の悪化を招いている一つの要因が、微粒子成分を捕捉したCSFの再生である。しかし、ディーゼルエンジンの排気ガスの温度は400以下であることも多く、そのままでは微粒子成分は燃焼し難い。そこで、CSFの再生では排気ガスの温度を上昇させ、捕捉した微粒子成分を燃焼除去させている。そして、排気ガスの温度を上昇させるために、DOCに燃料などのHC成分を供給し、このHC成分を燃焼することで排気ガスの温度を上昇させている。そのため微粒子成分、特に煤成分の燃焼を目的として、排気ガスを600以上に加熱することもある(特開2003-148141号公報、段落0012等)。

10

ところが、この程度の排気ガスの温度ではCSFの再生頻度を著しく少なくすることはできない。そこで、CSFの再生頻度を減らすためにCSF中に多量に微粒子成分を捕捉し、一度に多量の燃料をDOCに供給し、700以上に排気ガスの温度を上昇させ、多量の微粒子成分を一度に燃焼することでフィルターの再生に使用する燃料の量を少なくすることが必要になる。

ところが、DOCを使用して排気ガスを700以上に加熱すると、前述のように貴金属成分の揮発を促進し、揮発した貴金属は後方のSCR触媒に漏出し、SCR触媒の脱硝性能を低下させてしまう。しかし、本発明の排気ガス浄化触媒装置を用いれば、DOCやCSFからの貴金属成分の漏出を抑制することができ、貴金属成分によるSCR触媒の汚染を抑制することができる。そのため、本発明の排気ガス浄化触媒装置によって、今までは実現が困難であった燃費の良い、NO_xの排出量も少ないディーゼル自動車を提供できる。

20

なお、燃費の向上を目的として、DOCによって排気ガスを800以上、あるいは900以上に加熱する場合がある。その場合、Pt成分の揮発はより多くなり、SCR触媒の活性の低下も顕著になる。本発明の排気ガス浄化触媒装置はこのような過酷な使用環境でも優れた効果を発揮する。

【0064】

III [排気ガス浄化方法]

30

本発明の排気ガスの浄化方法は、上記排気ガス浄化触媒装置に、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスを流通し、排気ガス中の窒素酸化物(NO)を酸化触媒(DOC)によって酸化した後、尿素成分又はアンモニア成分から選ばれる還元剤を還元剤噴霧手段から供給し、選択還元触媒(SCR)と接触させて窒素酸化物(NO_x)を還元するとともに、酸化触媒(DOC)から揮散される貴金属成分をトラップ手段によって捕集することを特徴とする。

【0065】

本発明では、酸化触媒(DOC)の前方に炭化水素成分を供給し、貴金属成分により排気ガスを加熱し、酸化触媒(DOC)の後方で排気ガス中の微粒子成分を燃焼除去することが好ましい。また、酸化触媒(DOC)によって、排気ガス中の一酸化窒素/二酸化窒素のモル分率(NO/NO₂)を1/2~2/1に調整する制御に使用することが好ましい。

40

特にDOC+CSF+SCRの構成を有する排気ガス浄化触媒装置を使用して、フィルターの再生回数が少なく、一度に多量の微粒子成分を燃焼するためにDOCにおける発熱量を高めた制御を行うディーゼル機関に使用することが好ましい。DOCによって排気ガス温度を上昇させるには、エンジンに多めの燃料を供給し、未燃焼のHCを発生させてDOCに供給する方法や、DOCに燃料そのものを噴射して供給する方法や、シリンダー内部での混合気の着火後に燃料を噴射する方法などが採用される。

なお、DOCに炭化水素成分を供給しないか、炭化水素成分を供給してもDOCにおける発熱を700以上にしない場合でも、長期的にみれば白金酸化物の揮発や、DOCや

50

C S Fなどの酸化触媒から貴金属成分を含む触媒成分が剥離するからSCR触媒の汚染が懸念されるわけであり、本発明はそのような制御を行うディーゼル機関にも有効であることはいうまでも無い。

【実施例】

【0066】

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0067】

[酸化触媒1] : Pt + Pd

白金アンモニウム塩水溶液、硝酸パラジウム水溶液、アルミナ(比表面積値: $220 \text{ m}^2 / \text{g}$)を水で濃度を調整し、ボールミルを用いてミリングして混合して触媒組成物原料スラリーを得た。この触媒組成物原料スラリー1を、セル密度 $300 \text{ cel} / \text{inch}^2$ (約 $46.5 \text{ cel} / \text{cm}^2$)、壁厚: 8 mil (約 0.2 mm)、長さ: 20 mm 、直径: 24 mm のコーゼライト製フロースルー型ハニカム構造体にウオッシュコート法をもって被覆した。触媒組成物原料スラリー1を被覆したハニカム担体を乾燥後、大気雰囲気下、 550 で30分焼成し、貴金属成分が母材であるアルミナ成分に担持した酸化触媒1を得た。この酸化触媒1中の触媒成分の量を表1に記す。表1中「()」内の数字はハニカムの単位体積あたりの成分重量 [g / L]を表す。

10

【0068】

[酸化触媒2] : Pt

コーゼライト製フロースルー型ハニカム構造体を、セル密度 $300 \text{ cel} / \text{inch}^2$ (約 $46.5 \text{ cel} / \text{cm}^2$)、壁厚: 12 mil (約 0.3 mm)、長さ: 20 mm 、直径: 24 mm のコーゼライト製ウォールフロー型ハニカム構造体に代え、硝酸パラジウム水溶液を使用しない触媒組成物原料スラリー2に代えた以外は、酸化触媒1と同様にして酸化触媒2を得た。この酸化触媒2中の触媒成分の量を表1に記す。

20

【0069】

[酸化触媒3] : Pt + Pd

コーゼライト製フロースルー型ハニカム構造体を、セル密度 $400 \text{ cel} / \text{inch}^2$ (約 $62 \text{ cel} / \text{cm}^2$)、壁厚: 6 mil (約 0.24 mm)、長さ: 10 mm 、直径: 24 mm のコーゼライト製ウォールフロー型ハニカム構造体に代えた以外は、酸化触媒1と同様にして酸化触媒3を得た。この酸化触媒3中の触媒成分の量を表1に記す。

30

【0070】

[SCR触媒: SCR1]

(SCR: Feイオン交換ゼオライト)

鉄元素でイオン交換した型ゼオライト(鉄元素換算: 濃度 $2 \text{ wt} \%$ イオン交換量 70% $\text{SAR} = 35$)と、バインダーとしてのシリカを、水で濃度を調整しボールミルを用いてミリングしてSCR触媒組成物原料スラリーを得た。このスラリーを、セル密度 $300 \text{ cel} / \text{inch}^2$ (約 $46.5 \text{ cel} / \text{cm}^2$)、壁厚: 5 mil (約 0.13 mm)、長さ: 20 mm 、直径: 24 mm のコーゼライト製フロースルー型ハニカム構造体に、ウオッシュコート法をもって被覆し、乾燥後、大気雰囲気下、 500 で2時間焼成し、SCR触媒(SCR1)を得た。このSCR1中の触媒成分の量を表1に記す。

40

【0071】

[金属製ハニカム: Trap1]

セル密度 $600 \text{ cel} / \text{inch}^2$ (約 $93 \text{ cel} / \text{cm}^2$)、壁厚: $30 \mu\text{m}$ 、長さ: 10 mm 、直径: 24 mm のステンレス製フロースルー型ハニカム構造体。

【0072】

[コーゼライト製ハニカム: Trap2]

セル密度 $300 \text{ cel} / \text{inch}^2$ (約 $46.5 \text{ cel} / \text{cm}^2$)、壁厚: 8 mil (約 0.2 mm)、長さ: 10 mm 、直径: 24 mm のコーゼライト製フロースルー型ハニカム構造体。このハニカム構造体を粉砕してBET値を測定したところ、 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$

50

以下であることが確認された。

【 0 0 7 3 】

【表 1】

酸化触媒 1	Pt(1.5)・Pd(0.5) / γ アルミナ(200)
酸化触媒 2	Pt(1) / γ アルミナ(30)
酸化触媒 3	Pt(0.6)・Pd(0.3) / γ アルミナ(30)
SCR1	Fe- β (200) + SiO ₂ (20)

10

【 0 0 7 4 】

(実施例 1 - 6)

上記の酸化触媒 1、酸化触媒 2、酸化触媒 3、Trap 1、Trap 2、SCR 1を表 2 のように排気管(直径 24 mm、長さ 700 mm)の中に配置し、本発明の排気ガス触媒装置を得た。この装置を用いて、流速 10 [L/分] で 900 の加熱空気を 20 時間流通させエージングをおこなった。なお、実施例のためにエージングを行った際の酸化触媒と Trap の距離は 15 mm、Trap と SCR 1 との距離は 200 mm である。また、酸化触媒を 2 つ使用した場合、酸化触媒間の距離は 15 mm である。また、Trap を配置しない比較例用のエージングテストでは、Trap を配置しないだけでレイアウトは実施例における評価と同じである。

20

【 0 0 7 5 】

【表 2】

実施例 1	酸化触媒 1 + Trap 1 + Injection + SCR 1
実施例 2	酸化触媒 1 + Trap 2 + Injection + SCR 1
実施例 3	酸化触媒 2 + Trap 1 + Injection + SCR 1
実施例 4	酸化触媒 2 + Trap 2 + Injection + SCR 1
実施例 5	酸化触媒 1 + 酸化触媒 2 + Trap 1 + Injection + SCR 1
実施例 6	酸化触媒 1 + 酸化触媒 2 + Trap 2 + Injection + SCR 1
比較例 1	酸化触媒 1 + Injection + SCR 1
比較例 2	酸化触媒 2 + Injection + SCR 1
比較例 3	酸化触媒 1 + 酸化触媒 2 + Injection + SCR 1

30

【 0 0 7 6 】

このようにしてエージングを施した SCR 1 について、下記条件のもと脱硝性能を検証した。測定にはモデルガスを用いた。脱硝後の NO_x 転化率は質量分析計を使用して測定した。結果を図 5 ~ 7 に示す。

なお、実施例におけるモデルガスでは NO : NO₂ = 4 : 1 になっている。これは、必ずしも反応性が高いとはいえない NO : NO₂ 比である。このように理想的とはいえない条件で評価を行った理由は自動車の実際の走行状況を想定したためである。実際の自動車の走行状況では排気ガス中の NO : NO₂ 比は刻々変化し、必ずしも SCR 反応に適した NO : NO₂ 比を維持できるものではない。本実施例からは、本発明の排気ガス浄化触媒装置はこのように実際の走行状況を想定した NO : NO₂ 比においても優れた NO_x 浄化性能を発揮できることがわかる。

40

【 0 0 7 7 】

< 検証条件 >

・モデルガス組成 : NO = 200 ppm、NO₂ = 50 ppm
NH₃ = 250 ppm、CO₂ = 100 ppm

50

$O_2 = 5\%$ 、 $H_2O = 10\%$ 、 $N_2 = balance$

・モデルガス流量：9.3 L/min

(SCR1における空間速度換算 61,000 /h)

・NOx浄化能力を測定したSCR触媒の表面温度：

200、300、400、500

【0078】

この結果、実施例1～6の触媒装置では、SCRにおいて優れたNOx転化率を示し、脱硝性能が優れていることがわかる。特に、400での脱硝性能が高く、500でも300に近い性能を維持している。

【0079】

(比較例1～3)

Trap1、Trap2を用いなかった以外は、実施例1～6と同様にして酸化触媒1、2、およびSCR1を表2のように排気管の中に配置し、比較用の排気ガス触媒装置を得た。この装置を用いて、流速10[L/分]で900の加熱空気を20時間流通させエージングをおこなった。結果を図5～7に示す。

この結果、比較例の触媒装置では、実施例の触媒装置と比べてSCRのNOx転化率が低下し、脱硝性能が不十分なことがわかる。特に、500になると200に近い性能、あるいはそれ以下の性能に低下している。

【0080】

(実施例7)

上記の酸化触媒3とTrap2を「酸化触媒3+Trap2」のように配置し、前記エージング条件でエージングし、Trap2に吸着した貴金属量をICP-AES(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry)で測定した。

また、Trap2を用いなかった以外は、実施例5、6と同様にして酸化触媒1、2、およびSCR1を表2のように排気管の中に配置し、比較用の排気ガス触媒装置を得た。この装置を用いて、同様にエージングをおこなった。

この結果、金属換算のPt成分の量が15ppm、金属換算のPd成分の量は1ppm未満であった。

このことから、Pt成分の揮発量は、Pd成分に比べて著しく大きく、本発明におけるTrapはPt成分の吸着が可能であることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0081】

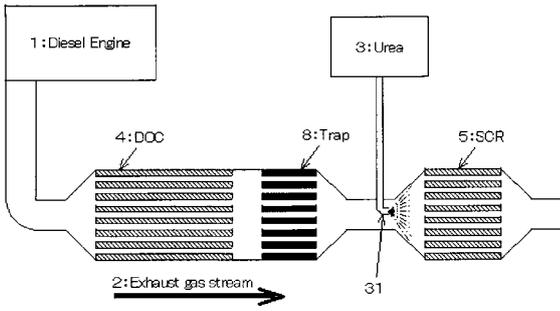
本発明の排気ガス浄化触媒装置は、燃料や燃焼空気に由来した炭化水素(HC)、可溶性有機成分(Soluble Organic Fraction: SOFともいう)、煤(Soot)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOx)などの有害物質を排出するディーゼルエンジン等の希薄燃焼機関を搭載したディーゼル自動車に使用することができる。

10

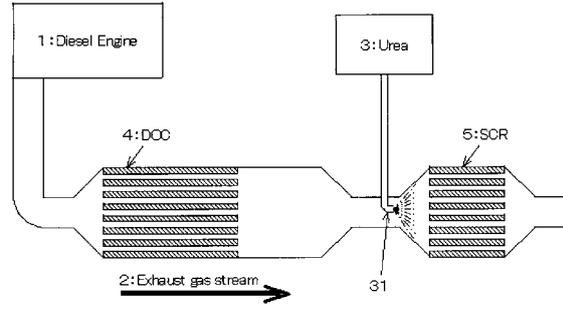
20

30

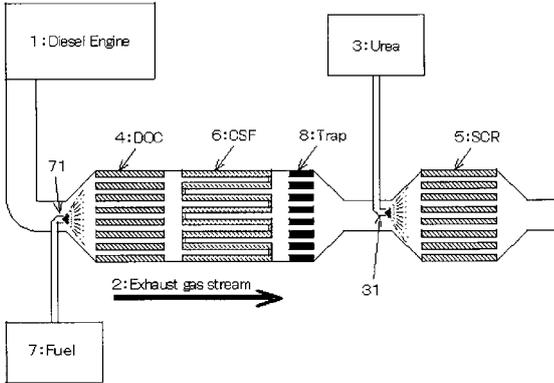
【 図 1 】



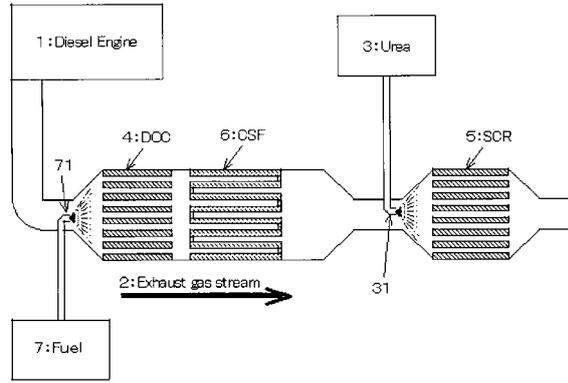
【 図 3 】



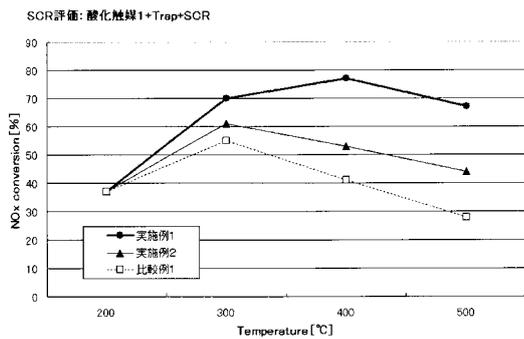
【 図 2 】



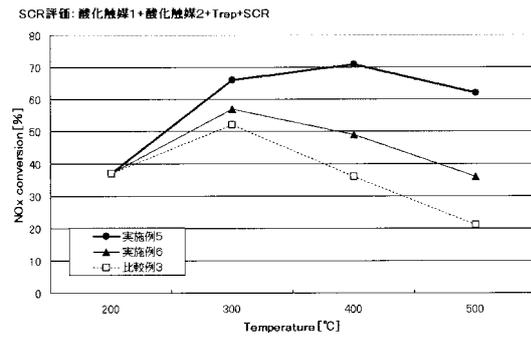
【 図 4 】



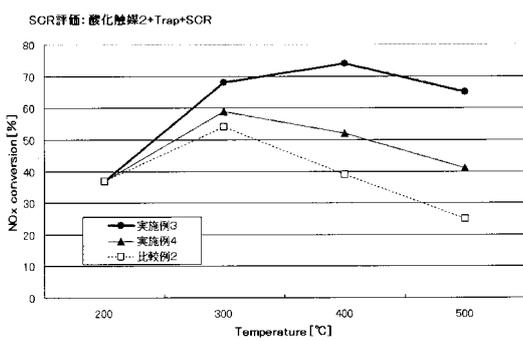
【 図 5 】



【 図 7 】



【 図 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2011/060623
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01D53/94(2006.01)i, B01D53/96(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/00(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/24(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) B01D53/94, B01D53/96, B01J23/96, B01J38/00, F01N3/02, F01N3/08, F01N3/24, 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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011 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	JEN, H.-W. et al., Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts, SAE Tech. Pap. Ser., 2008.10.06, ABSTRACT, EXPERIMENTAL, AGING OF DIESEL AFTERTREATMENT SYSTEM	1, 7, 9-12, 14 2-6, 8, 13
Y	JP 2009-262098 A (N.E. Chemcoat Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 1, 2, 12, 13; paragraphs [0056], [0071], [0077], [0078], [0080] & US 2009/0269265 A1 & EP 2113296 A2	2-6, 8, 13
A	JP 4-118028 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 20 April 1992 (20.04.1992), claim 1 (Family: none)	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 02 August, 2011 (02.08.11)		Date of mailing of the international search report 16 August, 2011 (16.08.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060623

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JEN, H.-W. et al., Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts, SAE Tech. Pap. Ser., 2008.10.06

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the document 1, and does not have a special technical feature. Therefore, the inventions in claims 1-14 do not comply with the requirement of unity of invention. Meanwhile, the inventions in claim 1, 2 and 10 are relevant to main invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2011/060623									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01D53/94(2006.01)i, B01D53/96(2006.01)i, B01J23/96(2006.01)i, B01J38/00(2006.01)i, F01N3/02(2006.01)i, F01N3/08(2006.01)i, F01N3/24(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 (IPC)) Int.Cl. B01D53/94, B01D53/96, B01J23/96, B01J38/00, F01N3/02, F01N3/08, F01N3/24, 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2011年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2011年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2011年	日本国実用新案登録公報	1996-2011年	日本国登録実用新案公報	1994-2011年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2011年										
日本国実用新案登録公報	1996-2011年										
日本国登録実用新案公報	1994-2011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	JEN, H.-W. et al., Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts, SAE Tech. Pap. Ser., 2008.10.06, ABSTRACT, EXPERIMENTAL の AGING OF DIESEL AFTERTREATMENT SYSTEM	1, 7, 9-12, 14 2-6, 8, 13									
Y	JP 2009-262098 A (エヌ・イーケムキャット株式会社) 2009.11.12, 請求項 1, 2, 12, 13, 【0056】, 【0071】, 【0077】, 【0078】, 【0080】 & US 2009/0269265 A1 & EP 2113296 A2	2-6, 8, 13									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 02.08.2011		国際調査報告の発送日 16.08.2011									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 西山 義之	4G 3129								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2011/060623

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
A	JP 4-118028 A (パブコック日立株式会社) 1992.04.20, 請求項1 (ファミリーなし)	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2011/060623

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

文献1: JEN, H.-W. et al., Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts, SAE Tech. Pap. Ser., 2008.10.06

請求項1に係る発明は文献1より新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1-14に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1、2、10に係る発明が主発明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
F 0 1 N	3/24	(2006.01)	B 0 1 J	29/76		A
F 0 1 N	3/28	(2006.01)	F 0 1 N	3/08		B
F 0 1 N	3/022	(2006.01)	F 0 1 N	3/24		F
F 0 1 N	3/023	(2006.01)	F 0 1 N	3/28	3 0 1 E	
F 0 1 N	3/035	(2006.01)	F 0 1 N	3/24		E
			F 0 1 N	3/02	3 0 1 C	
			F 0 1 N	3/02	3 2 1 A	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, I D, IL, IN, IS, JP, 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA06 AA11 AA18 AB02 AB05 AB13 BA07 BA14 CA17
 GB06W GB07W GB09Y GB10X HA10 HA15 HA16 HA47
 4D048 AA06 AA14 AB01 AB02 AB06 AB07 AC02 AC03 BA03X BA11X
 BA30X BA31X BA32Y BA33Y BA34Y BA36X BA41X BB02 BB14 BC04
 CC32 CC34 CC41 CC44 CC47 CC61 CD05 CD08 DA03 DA06
 DA11 DA20
 4G169 AA03 BA01B BA07A BA07B BA13A BA13B BC32A BC33A BC66B BC69A
 BC72B BC75A BC75B CA02 CA03 CA07 CA08 CA13 CA15 DA05
 EA19 EA27 FC08 ZA19A ZA19B ZD01

【要約の続き】

【選択図】図1

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。