

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4299457号  
(P4299457)

(45) 発行日 平成21年7月22日 (2009. 7. 22)

(24) 登録日 平成21年4月24日 (2009. 4. 24)

(51) Int. Cl.

F I

F O 1 N 3/08 (2006. 01)

F O 1 N 3/08 Z A B B

B O 1 D 53/94 (2006. 01)

B O 1 D 53/36 I O 1 A

B O 1 D 57/02 (2006. 01)

B O 1 D 57/02

B O 3 C 5/02 (2006. 01)

B O 3 C 5/02

F O 1 N 3/20 (2006. 01)

F O 1 N 3/20

B

請求項の数 6 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-526286 (P2000-526286)  
 (86) (22) 出願日 平成10年12月10日 (1998. 12. 10)  
 (65) 公表番号 特表2001-527188 (P2001-527188A)  
 (43) 公表日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1998/008061  
 (87) 国際公開番号 W01999/033548  
 (87) 国際公開日 平成11年7月8日 (1999. 7. 8)  
 審査請求日 平成17年9月6日 (2005. 9. 6)  
 (31) 優先権主張番号 197 58 018.1  
 (32) 優先日 平成9年12月29日 (1997. 12. 29)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 591037096  
 フォルクスワーゲン・アクチエンゲゼルシ  
 ヤフト  
 VOLKSWAGEN AKTIENGE  
 SELLSCHAFT  
 ドイツ連邦共和国、38436 ウォルフ  
 スブルク  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100092244  
 弁理士 三原 恒男  
 (74) 代理人 100093919  
 弁理士 奥村 義道  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関のNO<sub>x</sub>貯蔵触媒の再生

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

NO<sub>x</sub>貯蔵触媒が1個以上のシリンダを備えた内燃機関の排気浄化装置内に配置され、  
 NO<sub>x</sub>貯蔵触媒を再生するために、排気中の還元媒体 (H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>) の流量が高め  
 られる、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒のNO<sub>x</sub>再生およびまたはSO<sub>x</sub>再生のための方法において、  
 制御ユニットによって、シリンダの一部が希薄混合気条件 (  $\lambda > 1$  ) 下で運転され、シ  
 リンダの他の部分がリッチな混合気条件 (  $\lambda < 1$  ) 下で運転され (シリンダ選択的な調整  
 )、すべてのシリンダの平均が 1 であること、  
 選択的なシリンダ毎の 調整が、負荷変動のない不変の運転相で行われること、  
 シリンダの半分または半分に近い数がリッチな混合気で運転されること、  
 選択的なシリンダ毎の 調整が制御ユニットによって行なわれること、  
 これら選択的なシリンダ毎の 調整が行われるシリンダの数の比が、要求に応じて異なる  
 比を選択可能であること、および、  
 上記比が運転中に変更され得ること、  
 を特徴とする方法。

【請求項 2】

再生中、シリンダの一部が 0.95、特に 0.85 で運転されることを特徴  
 とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

制御ユニットがアイドリング、惰性運転およびまたは最大エンジン定格負荷の 25% 以

下のエンジン負荷で、シリンダ選択的な調整を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

NO<sub>x</sub>貯蔵触媒が 1 個以上のシリンダを備えた内燃機関の排気浄化装置内に配置され、再生のために、排気中の還元媒体 (HC, CO, H<sub>2</sub>) の増大した流量が NO<sub>x</sub>貯蔵触媒に供給される、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒の NO<sub>x</sub>再生およびまたは SO<sub>x</sub>再生のための、請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに記載の方法を実施するための装置において、装置が制御ユニットを備え、再生中、この制御ユニットによって、シリンダの一部分が希薄混合気条件 ( $\lambda > 1$ ) 下で運転され、シリンダの他の部分がリッチな混合気条件 ( $\lambda < 1$ ) 下で運転され (シリンダ選択的な調整)、すべてのシリンダの平均が  $\lambda = 1$  であること、選択的なシリンダ毎の調整が、負荷変動のない不変の運転相で行われること、シリンダの半分または半分に近い数がリッチな混合気で運転されること、選択的なシリンダ毎の調整が制御ユニットによって行なわれること、これら選択的なシリンダ毎の調整が行われるシリンダの数の比が、要求に応じて異なる比を選択可能であること、および、上記比が運転中に変更され得ること、を特徴とする装置。

【請求項 5】

内燃機関がオットーエンジンであることを特徴とする請求項 4 記載の装置。

【請求項 6】

内燃機関が直接噴射式エンジンであることを特徴とする請求項 4 記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、請求項 1 の上位概念に記載した、内燃機関、例えば希薄混合気式エンジン、直接噴射式エンジンまたはディーゼルエンジンの NO<sub>x</sub>貯蔵触媒の再生に関する。

【0002】

燃料を内部燃焼するエンジンの排気を清浄化するためには、燃焼時に発生する窒素酸化物を還元しなければならない。これは、1 の平均  $\lambda$  に調節される一般的な内燃機関の場合には、3 元触媒によって良好な成果でもって達成可能である。全部または一部が  $\lambda$  よりも大きな  $\lambda$  で運転される、例えば希薄混合気オットーエンジン、直接噴射式エンジンおよびディーゼルエンジンのような内燃機関の場合には、このような安定した排気浄化方法は現在存在しない。このような種類のエンジンの場合現在、排気処理のための方法では、ゼオライト触媒 (以下、“希薄混合気触媒とも呼ぶ”) と NO<sub>x</sub>貯蔵触媒が使用される。ゼオライト触媒は熱的に不活性であるので、使用許可の法律手続きの場合に持久性を証明しなければならない自動車用エンジンの場合使用不可能である。この触媒の場合更に、窒素酸化物を還元するために、排気中の炭化水素だけしか利用できないので、比較的弱い窒素酸化物変換作用だけしか達成されない。これは、窒素酸化物から亜酸化窒素への部分的な還元を考慮しないと、たったの 15% である。この触媒の場合更に、特殊鋼を含んでいないと、その不十分な CO および HC 変換が不利である。上記のゼオライト触媒よりも NO<sub>x</sub>貯蔵触媒が有望である。なぜなら、この NO<sub>x</sub>貯蔵触媒は排気中の炭化水素と水素および CO を還元剤として使用するからである。要するに、この NO<sub>x</sub>貯蔵触媒は NO<sub>x</sub> を成分を有する 3 元触媒である。勿論、NO<sub>x</sub>貯蔵体は特にエンジンの長い希薄相の後で、NO<sub>x</sub> で塞がれ、働かなくなる。従って、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒の場合には、貯蔵された NO<sub>x</sub> を周期的に貯蔵体から除去する、すなわち貯蔵された NO<sub>x</sub> を還元する必要がある。

【0003】

欧州特許第 0 5 4 0 2 8 0 号公報には、NO<sub>x</sub> を貯蔵および貯蔵および遊離させるための手段を含む排気処理装置による排気処理が記載されている。この場合、窒素酸化物はエンジンの希薄混合気運転中一次貯蔵され、導入された排気を加熱することにより再び熱で遊

離させられる。NO<sub>x</sub>を分解する触媒によって、遊離した窒素酸化物は酸化条件で再び分解される。NO<sub>x</sub>を分解する触媒は特に、3元触媒およびまたはゼオライト触媒からなっている。このゼオライト触媒は1よりも小さいかあるいは1に等しいで運転される。特にこの触媒が熱に対して十分に耐えることができず、そしてこのような触媒の場合1のときに高負荷および高い排気温度で発生するような損傷を避けるために、排気回路を必要とするという欠点がある。この場合、そのために、運転用の調節および制御ユニットが必要である。更に、この部分では、耐久性の問題が解決されない。更に、エンジンを化学量論的に運転する相において排気を通過させない排気装置の部分、あるいはこれとは逆に、希薄混合気運転中に排気を通過させない部分において、運転温度の問題が解決されない。その際特に、3元触媒が作用し始める温度範囲が問題である。なぜなら、この相において、エンジンの窒素酸化物の部分的な還元によって亜酸化窒素が増加するからである。3元触媒を周期的に冷却することによって、この範囲を再び通過すると、亜酸化窒素の過剰の生成が起こり得る。これはこのガスの温室効果のために不所望である。

10

#### 【0004】

欧州特許第0562805号公報には内燃機関の排気後処理装置が開示されている。この排気後処理装置の場合、排気装置は排気が交互に流れてくる、互いに平行に配置された2つの希薄-NO<sub>x</sub>-触媒を備えている。この公知装置は更に、排気の最適な空間速度を生じるために、排気の空間速度を変更するための装置を含んでいる。排気装置は更に、HCを排気通路に直接する噴射するための手段を備えている。この場合にも、耐久性が問題である。なぜなら、ゼオライト触媒が熱に対して耐性がなく、特に濃い排気または化学量論的な排気に対して耐えることができないからである。同様に、排気回路の空間速度を変更するための装置の持続的な負荷耐性が問題である。排気の空間速度を良好に適合させることによって、NO<sub>x</sub>転化率が代表的なゼオライト触媒よりも高いときでも、欧州特許第0562805号公報記載の触媒の場合には、新しい排気限界値を維持するために必要である90%以上のオーダーが達成されない。更に、亜酸化窒素の形成の問題と、この触媒のHCとCOの転化率が小さすぎるという問題が解決されない。

20

#### 【0005】

欧州特許第0580389号公報は希薄混合気運転エンジンの排気後処理方法を開示している。この排気後処理はアルカリ金属、アルカリ土類金属または希土類金属をベースとしたNO<sub>x</sub>吸収器と、下流側に設けられた3元触媒と、負荷と排気温度を検出するためのセンサを備えている。その際、センサの情報によって、NO<sub>x</sub>吸収器が窒素酸化物を貯蔵できる範囲が制限される。触媒の再生は予め定めた期間混合気を濃くすることによって行われる。この公知の装置の場合、吸収器と3元触媒の分離が不利である。なぜなら、主としてエンジンで発生した窒素酸化物は、吸収器に貯蔵することができるようにするためには、先ず最初にNO<sub>2</sub>に酸化しなければならないからである。

30

#### 【0006】

欧州特許第0560991号公報は、内燃機関の排気を処理する装置を開示している。この装置の場合、吸収器と触媒がケーシング内に設けられている。エンジンが希薄混合気で運転されるとき、すなわち排気が希薄であるときに、窒素酸化物が貯蔵され、排気中の酸素濃度が濃い値または化学量論的な値に低下するときに、窒素酸化物が遊離させられ、それによって遊離したNO<sub>x</sub>は排気の未燃焼炭化水素およびCOによって還元される。希薄混合気運転から濃い混合気(リッチな混合気)運転または化学量論的な運転への切換えは、トルクの急激な変化を伴う。このトルクの急激な変化は、加速相で発生するときのみ、自動車の運転者は望ましく感じる。このトルクの急激な変化が定速運転中に発生すると、きわめて望ましくないように感じられる。通常の場合、NO<sub>x</sub>貯蔵器を空にすることが定速運転相で行われるので、混合気のリッチ化と同時に点火時点をずらすことによってこのトルクの急激な変化を小さくすることが試みられる。

40

#### 【0007】

現在知られているNO<sub>x</sub>貯蔵触媒は更に、硫黄を含む燃料によって不活性化される。NO<sub>x</sub>貯蔵触媒のNO<sub>x</sub>吸収材料、特にBaOまたはBaCO<sub>3</sub>は、触媒中のプラチナで酸化

50

して $\text{SO}_3$ となる、排気中に存在する $\text{SO}_2$ と共に、熱的に安定した硫酸塩を生じる。この硫酸塩は、貯蔵材料と $\text{NO}_2$ によって形成された硝酸塩が分解される温度よりも高い温度で分解することができる。従って、硫酸塩を分解するために、使用される燃料の硫黄含有量に依存して、硫酸塩再生プログラムが実施される。この場合、排気を濃くすることによって約 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ に温度が高められ、硫酸塩が分解される。しかし、排気を濃くすることが通常、エンジンの出力増大に相関するので、最終的には、脱硫を行うときに自動車は不意に加速される。

【0008】

そこで、本発明の根底をなす課題は、トルクの急激な変化または出力増大を発生しないで、排気の $\text{NO}_x$ 含有量およびまたは $\text{NO}_x$ 貯蔵器の硫酸塩含有量を低減する、内燃機関の排気を処理する装置を提供することである。

10

【0009】

この課題は請求項1およびまたは4記載の特徴によって解決される。本発明の好ましい実施形は従属請求項に記載されている。

【0010】

本発明は、内燃機関の排気の浄化の際に使用される。この場合、浄化は特に窒素酸化物の低減である。本発明は更に、燃料の硫黄含有量に応じて、希薄混合気（リーンな混合気）で運転される内燃機関の排気浄化装置において、 $\text{SO}_x$ を一時貯蔵する際に使用可能である。 $\text{NO}_x$ の貯蔵は通常は $\text{NO}_2$ を（例えば硝酸塩として）を蓄積することによって行われる。この場合特にアルカリ土類酸化物およびまたはアルカリ土類炭酸塩（例えば $\text{BaO}$ ）が適している。このような物質は $\text{SO}_x$ 、特に $\text{SO}_3$ の形態の $\text{SO}_x$ を硫酸塩として貯蔵することができる。脱硫が脱室よりも高い温度を必要とするので、所望な場合には、 $\text{SO}_x$ 貯蔵器が $\text{NO}_x$ 貯蔵器の手前に設置される。それによって、一方では $\text{NO}_x$ 貯蔵器よりも高い温度が $\text{SO}_x$ 貯蔵器に作用し、他方では $\text{NO}_x$ 貯蔵器が $\text{SO}_x$ によって汚れない。再生の際、すなわち、 $\lambda = 1$ の近くの排気またはリッチな排気で貯蔵器を運転する際に、 $\text{SO}_x$ と $\text{NO}_x$ は再び遊離する。この場合、 $\text{NO}_x$ は既存の $\text{HC}$ およびまたは $\text{CO}$ によって触媒作用で変換される。これに対して、 $\text{SO}_x$ は $\text{SO}_x$ としてあるいは $\text{CO}$ およびまたは $\text{HC}$ と反応した後でいろいろな化合物として遊離される。この場合、この再生条件の下では、 $\text{SO}_x$ が後続の $\text{NO}_x$ 貯蔵器内で貯蔵されることはない。

20

【0011】

次に、言い添えないときには、基本的に $\text{NO}_x$ 貯蔵器についてのみ述べるがしかし、この実施形は $\text{SO}_x$ 貯蔵器またはこれらの貯蔵器の組み合わせにも当てはまる。

30

【0012】

1個以上のシリンダを備えた内燃機関の排気浄化装置は好ましくは、内燃機関の後に配置された $\text{NO}_x$ 貯蔵触媒を備えている。この場合、排気は触媒の $\text{NO}_x$ 貯蔵器に連続的に流れ、エンジンが希薄混合気で運転されるや否や、 $\text{NO}_x$ が $\text{NO}_x$ 貯蔵器に吸収され、排気の酸素濃度が低下するや否や、 $\text{NO}_x$ が遊離させられる。この場合、 $\text{NO}_x$ の遊離相で、エンジンは総（グロス） $\lambda$ 値で $\lambda = 1$ の化学量論的な比の幾分上方で運転される。

【0013】

$\text{NO}_x$ の遊離相で好ましくは $\lambda$ 値 $1.01$ である。その際、リーンエンジン運転と、化学量論的な排気値の幾分上方でのエンジン運転との間で、往復切換え可能である。この場合、切換えの時点はリーン運転の時間に依存する。

40

【0014】

1のグロス値を有するほとんど化学量論的な排気流を発生するために好ましくは、選択的に、シリンダの一部が個別的にリッチな混合気（濃い混合気）で運転され、シリンダの他の部分が希薄混合気で運転される。その際、シリンダ個々の選択的な調整は好ましくは、負荷変動のない不変の運転相で行われる。シリンダ毎の混合気のリッチ化は好ましくは、シリンダの半分または半分に近い数で行われる。更に、混合気をリッチ化するシリンダは特に $0.9$ 、特に $0.85$ にリッチ化される。この極端なリッチ化によって、 $\lambda = 1$ に近い運転と比べて、トルク変動が小さい。なぜなら、大きくリッチ化する

50

際の実出力が  $\eta = 1$  に近い場合よりも小さいからである。これはスロット弁を介しての小さな補正およびまたは燃料の噴射全量の小さな補正で済む。この場合好ましくは、混合気のリッチ化を  $\eta = 0.7$  以下まで行うことができる。これから、本発明は特にオットーエンジン、特に直接噴射エンジンに使用可能であることが判る。本発明によって更に、シリンダ毎に絞りを設ける必要がないので、機械的な調節要素の関与が増大しない。

#### 【0015】

4気筒エンジンの場合、例えば2シリンダの混合気をリッチ化し、2シリンダを希薄混合気で運転し続けることができる。これと同じことが、4シリンダと異なるシリンダ数を有するエンジンについても当てはまる。その際、シリンダを必ずしも半分ずつ分割する必要はなく、要求に応じて異なる比を選択可能である。この場合、この比は運転中変更することができる。

10

#### 【0016】

選択的なシリンダ毎の  $\eta$  の調整は制御ユニットによって行うことができる。

#### 【0017】

要約すると、上記の排気処理方法は、走行状態に制約される、エンジンの非定常運転相で、エンジンがリッチな混合気でまたは  $\eta = 1$  で運転され、それによってNOx貯蔵器が再び空になり、長い定常運転の際に、リーン運転と、 $\eta$  が1よりも幾分大きなほとんど化学量論的な運転が切換えられることにより、窒素酸化物だけでなく、すべての排気成分の良好な変換を生じる。これは、ほぼ化学量論的排気を生じるためにエンジンの一部分のシリンダが選択的にリッチ化され、シリンダの他の部分が希薄混合気で運転し続けられることによって行われる。その際、トルクの変動は小さく、エンジン出力は増大しない。従って、点火時期の過剰の調節のような他の手段が不要である。本発明による方法の場合、窒素酸化物の発生は公知の3元触媒よりも多くないという利点がある。更に、本発明による装置は、シリンダ毎に選択的に  $\eta$  を調整させることによってNOx貯蔵器の脱硫を生じる。

20

#### 【0018】

次の表は、リッチな  $\eta = 0.85$  の  $\eta$  の値と、化学量論的な値よりも幾分高い  $\eta = 1.01$  の  $\eta$  の値で、希薄混合気運転とそれに続く再生運転の連続的な順序で、希薄混合気運転および再生運転されるエンジンのグロス窒素酸化物変換 NOx の測定値を示している。表から推測されるように、化学量論的な  $\eta$  の幾分上方で作動する本発明による再生方法の場合にも、公知の方法のリッチな排気のグロス変換よりも幾分高いグロス変換が達成される。

30

#### 【0019】

表 1

$\eta$ NOx [%]	再生 $\lambda$
87	0.85
88	1.01

40

次に、内燃機関の排気装置の構造を概略的に示す図1に基づいて、好ましい実施の形態を説明する。

#### 【0020】

図1において、例えば希薄混合気式オットーエンジン、直接噴射式オットーエンジンまたはディーゼルエンジンのような、1個以上のシリンダを備えたエンジンが、参照符号1によって示してある。このエンジンに続いて排気浄化装置2が配置されている。この排気浄化装置はNOx貯蔵触媒3を備えている。シリンダ(図示していない)の一部分の  $\eta$  の値と、シリンダの他の部分の他のリーン運転とを、シリンダ毎に選択的に調整させることにより、排気の化学量論的値の幾分上方のグロス  $\eta$  の値、すなわちすべてのシリンダの平均  $\eta$  の値が、NOx貯蔵器3の再生のために調節され、NOx貯蔵器3の再生および脱硫を生じる

50

。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 内燃機関の排気装置の構造を概略的に示す。

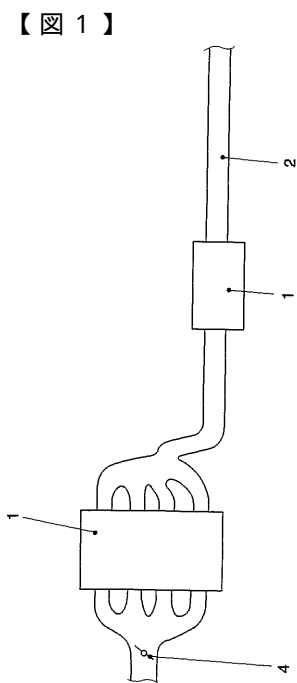


FIG. 1

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
F 0 2 D 41/04 (2006.01) F 0 2 D 41/04 3 0 5 Z  
G 0 1 N 27/44 (2006.01) G 0 1 N 27/44

(72)発明者 ヴァシャッツ・ウーヴェ  
ドイツ連邦共和国、D - 3 8 5 2 7 マイネ、アイヒェンヴェーク、4  
(72)発明者 シュタント・ウルリヒ・ディーター  
ドイツ連邦共和国、D - 3 8 5 2 7 マイネ、ヴィッテンアッカー、5

審査官 水野 治彦

(56)参考文献 特開平 0 8 - 1 8 9 3 8 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F01N 3/08  
F01N 3/20  
B01D 53/94  
B01D 57/02  
F02D 41/04  
G01N 27/44