

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5120498号  
(P5120498)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>FO1N</b>	<b>3/36</b> (2006.01)	FO1N	3/36 B
<b>FO1N</b>	<b>3/08</b> (2006.01)	FO1N	3/08 B
<b>FO1N</b>	<b>3/10</b> (2006.01)	FO1N	3/10 A
<b>BO1J</b>	<b>23/58</b> (2006.01)	BO1J	23/58 Z A B A
<b>BO1D</b>	<b>53/86</b> (2006.01)	BO1D	53/86 B

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2011-511545 (P2011-511545)  
 (86) (22) 出願日 平成22年10月4日 (2010.10.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/067707  
 (87) 国際公開番号 W02012/046333  
 (87) 国際公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)  
 審査請求日 平成23年3月10日 (2011.3.10)

(73) 特許権者 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100092624  
 弁理士 鶴田 準一  
 (74) 代理人 100102819  
 弁理士 島田 哲郎  
 (74) 代理人 100123582  
 弁理士 三橋 真二  
 (74) 代理人 100141081  
 弁理士 三橋 庸良  
 (74) 代理人 100147555  
 弁理士 伊藤 公一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

機関排気通路内に排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>と改質された炭化水素とを反応させるための排気浄化触媒を配置し、該排気浄化触媒の担体をアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物から形成すると共に該担体上に貴金属触媒が担持されており、該排気浄化触媒は、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周期をもって振動させると排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>を還元する性質を有すると共に、該炭化水素濃度の振動周期を該予め定められた範囲よりも長くすると排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>の吸蔵量が増大する性質を有しており、機関運転時に排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度を上記予め定められた範囲内の振幅および上記予め定められた範囲内の周期をもって振動させ、それにより排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>を排気浄化触媒において還元するようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】

上記複合酸化物がバリウムアルミネートBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項3】

上記貴金属が少なくとも白金PtおよびロジウムRhからなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項4】

排気浄化触媒が、上記複合酸化物からなる担体上に白金Ptを担持した第1の触媒と、

ジルコニア上にロジウムRhを担持した第2の触媒との混合体からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項5】

上記複合酸化物がバリウムアルミネートBaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる請求項4に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項6】

上記排気浄化触媒内において排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>と改質された炭化水素とが反応して窒素および炭化水素を含む還元性中間体が生成され、上記炭化水素濃度の振動周期は還元性中間体を生成し続けるのに必要な振動周期である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

10

【請求項7】

上記炭化水素濃度の振動周期が0.3秒から5秒の間である請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

【背景技術】

【0002】

機関排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーン有的时候には排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>を吸蔵し流入する排気ガスの空燃比がリッチになると吸蔵したNO<sub>x</sub>を放出するNO<sub>x</sub>吸蔵触媒を配置し、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒上流の機関排気通路内に吸着機能を有する酸化触媒を配置し、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒からNO<sub>x</sub>を放出すべきときには酸化触媒上流の機関排気通路内に炭化水素を供給してNO<sub>x</sub>吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比をリッチにするようにした内燃機関が公知である（例えば特許文献1を参照）。

20

この内燃機関ではNO<sub>x</sub>吸蔵触媒からNO<sub>x</sub>を放出すべきときに供給された炭化水素が酸化触媒においてガス状の炭化水素とされ、ガス状の炭化水素がNO<sub>x</sub>吸蔵触媒に送込まれる。その結果、NO<sub>x</sub>吸蔵触媒から放出されたNO<sub>x</sub>が良好に還元せしめられることになる。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3969450号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながらNO<sub>x</sub>吸蔵触媒は高温になるとNO<sub>x</sub>浄化率が低下するという問題がある。

本発明の目的は、排気浄化触媒の温度が高温になっても高いNO<sub>x</sub>浄化率を得ることのできる内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、機関排気通路内に排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>と改質された炭化水素とを反応させるための排気浄化触媒を配置し、排気浄化触媒の担体をアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物から形成すると共にこの担体上に貴金属触媒が担持されており、排気浄化触媒は、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周期をもって振動させると排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>を還元する性質を有すると共に、炭化水素濃度の振動周期を予め定められた範囲よりも長くすると排気ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>の吸蔵量が増大する性質を有しており、機関運転時に排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅お

50

よび予め定められた範囲内の周期でもって振動させ、それにより排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ を排気浄化触媒において還元するようにした内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【発明の効果】

【0006】

排気浄化触媒の温度が高温になっても高い $\text{NO}_x$ 浄化率を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0007】

図1は圧縮着火式内燃機関の全体図である。

図2は触媒担体の表面部分を図解的に示す図である。

図3は排気浄化触媒における酸化反応を説明するための図である。

10

図4は排気浄化触媒への流入排気ガスの空燃比の変化を示す図である。

図5は $\text{NO}_x$ 浄化率を示す図である。

図6Aおよび6Bは排気浄化触媒における酸化還元反応を説明するための図である。

図7は排気浄化触媒における酸化還元反応を説明するための図である。

図8は排気浄化触媒への流入排気ガスの空燃比の変化を示すタイムチャートである。

図9は排気浄化触媒への流入排気ガスの空燃比の変化を示すタイムチャートである。

図10は排気浄化触媒の酸化力と要求最小空燃比 $X$ との関係を示す図である。

図11は同一の $\text{NO}_x$ 浄化率の得られる、排気ガス中の酸素濃度と炭化水素濃度の振幅 $H$ との関係を示す図である。

図12は炭化水素濃度の振幅 $H$ と $\text{NO}_x$ 浄化率との関係を示す図である。

20

図13は炭化水素濃度の振動周期 $T$ と $\text{NO}_x$ 浄化率との関係を示す図である。

図14は炭化水素供給量 $W$ のマップを示す図である。

図15Aおよび15Bは触媒担体の表面部分を図解的に示す図である。

図16Aおよび16Bは排気浄化触媒における酸化還元反応を説明するための図である。

図17はX線回折計による分析結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

図1に圧縮着火式内燃機関の全体図を示す。

図1を参照すると、1は機関本体、2は各気筒の燃焼室、3は各燃焼室2内に夫々燃料を噴射するための電子制御式燃料噴射弁、4は吸気マニホールド、5は排気マニホールドを夫々示す。吸気マニホールド4は吸気ダクト6を介して排気ターボチャージャ7のコンプレッサ7aの出口に連結され、コンプレッサ7aの入口は吸入空気量検出器8を介してエアクリーナ9に連結される。吸気ダクト6内にはステップモータにより駆動されるスロットル弁10が配置され、更に吸気ダクト6周りには吸気ダクト6内を流れる吸入空気を冷却するための冷却装置11が配置される。図1に示される実施例では機関冷却水が冷却装置11内に導かれ、機関冷却水によって吸入空気が冷却される。

30

一方、排気マニホールド5は排気ターボチャージャ7の排気タービン7bの入口に連結される。排気タービン7bの出口は排気管12を介して排気浄化触媒13の入口に連結され、排気浄化触媒13の出口は排気ガス中に含まれるパティキュレートを集めるためのパティキュレートフィルタ14に連結される。排気浄化触媒13上流の排気管12内には圧縮着火式内燃機関の燃料として用いられる軽油その他の燃料からなる炭化水素を供給するための炭化水素供給弁15が配置される。図1に示される実施例では炭化水素供給弁15から供給される炭化水素として軽油が用いられている。なお、本発明はリーン空燃比のもとで燃焼の行われる火花点火式内燃機関にも適用することができる。この場合、炭化水素供給弁15からは火花点火式内燃機関の燃料として用いられるガソリンその他の燃料からなる炭化水素が供給される。

40

一方、排気マニホールド5と吸気マニホールド4とは排気ガス再循環(以下、EGRと称す)通路16を介して互いに連結され、EGR通路16内には電子制御式EGR制御弁17が配置される。また、EGR通路16周りにはEGR通路16内を流れるEGRガスを冷

50

却するための冷却装置 18 が配置される。図 1 に示される実施例では機関冷却水が冷却装置 18 内に導かれ、機関冷却水によって EGR ガスが冷却される。一方、各燃料噴射弁 3 は燃料供給管 19 を介してコモンレール 20 に連結され、このコモンレール 20 は電子制御式の吐出量可変な燃料ポンプ 21 を介して燃料タンク 22 に連結される。燃料タンク 22 内に貯蔵されている燃料は燃料ポンプ 21 によってコモンレール 20 内に供給され、コモンレール 20 内に供給された燃料は各燃料供給管 19 を介して燃料噴射弁 3 に供給される。

電子制御ユニット 30 はデジタルコンピュータからなり、双方向性バス 31 によって互いに接続された ROM (リードオンリメモリ) 32、RAM (ランダムアクセスメモリ) 33、CPU (マイクロプロセッサ) 34、入力ポート 35 および出力ポート 36 を具備する。排気浄化触媒 13 の下流には排気ガス温を検出するための温度センサ 23 が取付けられている。この温度センサ 23 および吸入空気量検出器 8 の出力信号は夫々対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。また、アクセルペダル 40 にはアクセルペダル 40 の踏み込み量 L に比例した出力電圧を発生する負荷センサ 41 が接続され、負荷センサ 41 の出力電圧は対応する AD 変換器 37 を介して入力ポート 35 に入力される。更に入力ポート 35 にはクランクシャフトが例えば 15° 回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ 42 が接続される。一方、出力ポート 36 は対応する駆動回路 38 を介して燃料噴射弁 3、スロットル弁 10 の駆動用ステップモータ、炭化水素供給弁 15、EGR 制御弁 17 および燃料ポンプ 21 に接続される。

図 2 は排気浄化触媒 13 の基体上に担持された触媒担体の表面部分を図解的に示している。この排気浄化触媒 13 の担体はアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物から形成されており、図 2 に示されるようにこの触媒担体 50 上には貴金属触媒 51、52 が担持されている。図 2 において貴金属触媒 51 は白金 Pt からなり、貴金属触媒 52 はロジウム Rh からなる。なお、触媒担体 50 上には白金 Pt 51 およびロジウム Rh 52 に加えて更にパラジウム Pd を担持させることもできる。

一方、上述したように複合酸化物はアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物からなり、この場合、アルカリ土類金属としてはバリウム Ba 又はマグネシウム Mg を用いることができる。図 2 に示される実施例ではアルカリ土類金属としてバリウム Ba が用いられており、触媒担体 50 を構成している複合酸化物はバリウムアルミネート  $BaAl_2O_4$  からなる。

図 2 に示される触媒担体 50 の作製方法の一例について簡単に説明すると、アルミナ 100 g/l に酢酸バリウムを 0.1 mol/l 含浸させ、その後 800 °C において 5 時間焼成し、それによりバリウムを結晶化させたバリウムアルミネート  $BaAl_2O_4$  を作製し、このバリウムアルミネート  $BaAl_2O_4$  が触媒担体 50 とされる。この触媒担体 50 上には例えば 2 g の白金 Pt と 1 g のロジウム Rh が担持される。なお、このバリウムアルミネート  $BaAl_2O_4$  については X 線回折計による分析が行われており、図 17 に示す分析結果からわかるようにこのバリウムアルミネート  $BaAl_2O_4$  についてはバリウム Ba が結晶化していることが確認されている。

このようにバリウム Ba が結晶化されるとバリウム Ba が単に触媒担体内に含有せしめられている場合に比べて触媒担体 50 の表面部分の塩基性は弱くなる。即ち、バリウム Ba を結晶化させることによって触媒担体 50 の表面部分の塩基性を弱めることができることになる。なお、このように塩基性が弱められても触媒担体 50 の表面は弱くはあるが塩基性を呈している。

炭化水素供給弁 15 から排気ガス中に炭化水素が噴射されるとこの炭化水素は排気浄化触媒 13 において改質される。本発明ではこのとき改質された炭化水素を用いて排気浄化触媒 13 において  $NO_x$  を浄化するようにしている。図 3 はこのとき排気浄化触媒 13 において行われる改質作用を図解的に示している。図 3 に示されるように炭化水素供給弁 15 から噴射された炭化水素 HC は白金 Pt 51 によって炭素数の少ないラジカル状の炭化水素 HC となる。

なお、燃料噴射弁 3 から燃焼室 2 内に燃料、即ち炭化水素を膨張行程の後半或いは排気

10

20

30

40

50

行程中に噴射してもこの炭化水素は燃焼室 2 内又は排気浄化触媒 1 3 において改質され、排気ガス中に含まれる  $\text{NO}_x$  はこの改質された炭化水素によって排気浄化触媒 1 3 で浄化される。従って本発明では炭化水素供給弁 1 5 から機関排気通路内に炭化水素を供給する代わりに、膨張行程の後半或いは排気行程中に燃焼室 2 内に炭化水素を供給することもできる。このように本発明では炭化水素を燃焼室 2 内に供給することもできるが、以下炭化水素を炭化水素供給弁 1 5 から機関排気通路内に噴射するようにした場合を例にとって本発明を説明する。

図 4 は炭化水素供給弁 1 5 からの炭化水素の供給タイミングと排気浄化触媒 1 3 への流入排気ガスの空燃比  $(A/F)_{in}$  の変化とを示している。なお、この空燃比  $(A/F)_{in}$  の変化は排気浄化触媒 1 3 に流入する排気ガス中の炭化水素の濃度変化に依存している

10

ので図 4 に示される空燃比  $(A/F)_{in}$  の変化は炭化水素の濃度変化を表しているとも言える。ただし、炭化水素濃度が高くなると空燃比  $(A/F)_{in}$  は小さくなるので図 4 においては空燃比  $(A/F)_{in}$  がリッチ側となるほど炭化水素濃度が高くなっている。

図 5 は、排気浄化触媒 1 3 に流入する炭化水素の濃度を周期的に変化させることによって図 4 に示されるように排気浄化触媒 1 3 への流入排気ガスの空燃比  $(A/F)_{in}$  を変化させたときの排気浄化触媒 1 3 による  $\text{NO}_x$  浄化率を排気浄化触媒 1 3 の各触媒温度  $T_c$  に対して示している。本発明者は長い期間に亘って  $\text{NO}_x$  浄化に関する研究を重ねており、その研究課程において、排気浄化触媒 1 3 に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周期でもって振動させると、図 5 に示されるように 400 以上の高温領域においても極めて高い  $\text{NO}_x$  浄化率が得られることが判明したのである。

20

更にこのときには窒素および炭化水素を含む多量の還元性中間体が排気浄化触媒 1 3 の触媒担体 5 0 の表面部分上に保持又は吸着され続けており、この還元性中間体が高  $\text{NO}_x$  浄化率を得る上で中心的役割を果たしていることが判明したのである。次にこのことについて図 6 A および 6 B を参照しつつ説明する。なお、これら図 6 A および 6 B は排気浄化触媒 1 3 の触媒担体 5 0 の表面部分を図解的に示しており、これら図 6 A および 6 B には排気浄化触媒 1 3 に流入する炭化水素の濃度が予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周期でもって振動せしめたときに生ずると推測される反応が示されている

30

。図 6 A は排気浄化触媒 1 3 に流入する炭化水素の濃度が低いときを示しており、図 6 B は炭化水素供給弁 1 5 から炭化水素が供給されて排気浄化触媒 1 3 に流入する炭化水素の濃度が高くなっているときを示している。

さて、図 4 からわかるように排気浄化触媒 1 3 に流入する排気ガスの空燃比は一瞬を除いてリーンに維持されているので排気浄化触媒 1 3 に流入する排気ガスは通常酸素過剰の状態にある。従って排気ガス中に含まれる  $\text{NO}$  は図 6 A に示されるように白金  $\text{Pt} 5 1$  上において酸化されて  $\text{NO}_2$  となり、次いでこの  $\text{NO}_2$  は白金  $\text{Pt} 5 1$  から電子を供与されて  $\text{NO}_2^-$  となる。従って白金  $\text{Pt} 5 1$  上には多量の  $\text{NO}_2^-$  が生成されることになる。この  $\text{NO}_2^-$  は活性が強く、以上この  $\text{NO}_2^-$  を活性  $\text{NO}_2^*$  と称する。

一方、炭化水素供給弁 1 5 から炭化水素が供給されると図 3 に示されるようにこの炭化水素は排気浄化触媒 1 3 内において改質され、ラジカルとなる。その結果、図 6 B に示されるように活性  $\text{NO}_2^*$  周りの炭化水素濃度が高くなる。一方、このとき図 6 B に示されるようにロジウム  $\text{Rh} 5 2$  上では排気ガス中に含まれる一酸化炭素  $\text{CO}$  と水分  $\text{H}_2\text{O}$  から水素  $\text{H}_2$  が生成される。

40

ところで活性  $\text{NO}_2^*$  が生成された後、活性  $\text{NO}_2^*$  周りの酸素濃度が高い状態が一定時間以上継続すると活性  $\text{NO}_2^*$  は酸化され、図 7 に示されるように  $\text{NO}_3$  の形で触媒担体 5 0 の表面上に吸着又は保持される。即ち、排気浄化触媒 1 3 に  $\text{NO}_x$  が吸蔵される。ただし、触媒担体 5 0 内のバリウム  $\text{Ba}$  は結晶化しているので前述したように触媒担体 5 0 の表面部分の塩基性は弱く、従って  $\text{NO}_3$  を触媒担体 5 0 の表面上に保持しておく力、即ち  $\text{NO}_x$  を排気浄化触媒 1 3 内に吸蔵しておく力は弱い。

50

これに対し、上述の一定時間が経過する前に活性 $\text{NO}_2^*$ 周りの炭化水素濃度が高くとれると図6Bに示されるように活性 $\text{NO}_2^*$ は白金Pt51上においてラジカル状の炭化水素HCおよびロジウムRh52上において生成された水素 $\text{H}_2$ と反応し、それにより還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ が生成される。この還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ は触媒担体50の表面上に付着又は吸着される。

一方、図6Bに示されるように生成された還元性中間体の周りを炭化水素HCが取り囲んでいると還元性中間体は炭化水素HCに阻まれてそれ以上反応が進まない。この場合、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度が低下せしめられ、それによって酸素濃度が高くなると還元性中間体周りの炭化水素は酸化せしめられる。その結果、図6Aに示されるように還元性中間体と活性 $\text{NO}_2^*$ とが反応するようになる。このとき活性 $\text{NO}_2^*$ は還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ と反応して $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ となり、斯くして $\text{NO}_x$ が浄化されることになる。

10

このように排気浄化触媒13では、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を高くすることにより還元性中間体が生成され、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を低くして酸素濃度を高くすることにより活性 $\text{NO}_2^*$ が還元性中間体と反応し、 $\text{NO}_x$ が浄化される。即ち、排気浄化触媒13により $\text{NO}_x$ を浄化するには排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を周期的に変化させる必要がある。

無論、この場合、還元性中間体を生成するのに十分高い濃度まで炭化水素の濃度を高める必要があり、生成された還元性中間体を活性 $\text{NO}_2^*$ と反応させるのに十分低い濃度まで炭化水素の濃度を低下させる必要がある。即ち、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅で振動させる必要がある。なお、この場合、生成された還元性中間体が活性 $\text{NO}_2^*$ と反応するまで、十分な量の還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ を触媒担体50の表面部分上保持しておかなければならず、そのために触媒担体50はその表面部分が塩基性を呈するように形成されている。

20

一方、炭化水素の供給周期を長くすると炭化水素が供給された後、次に炭化水素が供給されるまでの間において酸素濃度が高くなる期間が長くなり、従って活性 $\text{NO}_2^*$ は還元性中間体を生成することなく $\text{NO}_3$ の形で排気浄化触媒13内に吸蔵されることになる。これを回避するためには排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の周期をもって振動させることが必要となる。

そこで本発明による実施例では、排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ と改質された炭化水素とを反応させて窒素および炭化水素を含む還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ を生成するために排気浄化触媒13の触媒担体50上には貴金属触媒51, 52が担持されており、生成された還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ を排気浄化触媒13内に保持しておくために触媒担体50がアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物から形成されており、触媒担体50上に保持された還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ の還元作用により $\text{NO}_x$ が還元され、炭化水素濃度の振動周期は還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ を生成し続けるのに必要な振動周期とされる。因みに図4に示される例では噴射間隔が3秒とされている。

30

炭化水素濃度の振動周期、即ち炭化水素HCの供給周期を上述の予め定められた範囲内の周期よりも長くすると触媒担体50上から還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ が消滅し、このとき白金Pt51上において生成された活性 $\text{NO}_2^*$ は前述した如く図7に示されるように $\text{NO}_3$ の形で排気浄化触媒13内に吸蔵される。しかしながらこのように触媒担体50上から還元性中間体 $\text{R-NH}_2$ が消滅し、活性 $\text{NO}_2^*$ が $\text{NO}_x$ の形で排気浄化触媒13内に吸蔵されるようになると $\text{NO}_x$ 浄化率が低下する。この場合、良好な $\text{NO}_x$ 浄化率が得られるようにするには炭化水素濃度の振動周期を上述の予め定められた範囲内にする必要がある。

40

そこで本発明では、機関排気通路内に排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ と改質された炭化水素とを反応させるための排気浄化触媒13を配置し、排気浄化触媒13の担体50をアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物から形成すると共にこの担体50上に貴金属触媒51, 52が担持されており、排気浄化触媒13は、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周

50

期でもって振動させると排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ を還元する性質を有すると共に、炭化水素濃度の振動周期を予め定められた範囲よりも長くすると排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ の吸蔵量が増大する性質を有しており、機関運転時に排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度を上述の予め定められた範囲内の振幅および上述の予め定められた範囲内の周期でもって振動させ、それにより排気ガス中に含まれる $\text{NO}_x$ を排気浄化触媒13において還元するようにしている。

さて、本発明では触媒担体50内のバリウムBaは結晶化しているため触媒担体50内に $\text{NO}_x$ が吸蔵されても $\text{NO}_x$ がバリウムBaと反応して硝酸塩が生成されることはない。 $\text{NO}_x$ が硝酸塩になると $\text{NO}_x$ は触媒担体50内に強力に保持されるが本発明では $\text{NO}_x$ が硝酸塩とならないので $\text{NO}_x$ を保持しておく力は弱く、また前述したように触媒担体50の塩基性が弱いので結局、 $\text{NO}_x$ を保持しておく力は弱くなる。従って排気浄化触媒13に吸蔵された $\text{NO}_x$ は炭化水素が供給されるとすぐに還元される。従って $\text{NO}_x$ が長期間に亘って排気浄化触媒13に吸蔵され続けることはない。

10

一方、排気ガス中には $\text{SO}_x$ も含まれており、この $\text{SO}_x$ も触媒担体50上に吸着又は保持される。バリウムBaが結晶化しているためこの $\text{SO}_x$ も硫酸塩とならず、また触媒担体50の塩基性も弱いので $\text{SO}_x$ を保持しておく力も弱くなる。事実、排気浄化触媒13の温度を上昇させると排気浄化触媒13の温度がさほど高くなくても排気浄化触媒13から $\text{SO}_x$ を放出させることができる。即ち、この排気浄化触媒13を用いると硫黄被毒を容易に回復することができる。

即ち、図4から図6A, 6Bに示される $\text{NO}_x$ 浄化方法は、塩基性を有する触媒担体50上に貴金属触媒51, 52を担持した排気浄化触媒を用いた場合において、硝酸塩および硫酸塩を形成することなく $\text{NO}_x$ を浄化するようにした新たな $\text{NO}_x$ 浄化方法であると言える。

20

次に図8から図13を参照しつつこの新たな $\text{NO}_x$ 浄化方法についてもう少し詳細に説明する。

図8は図4に示される空燃比 $(A/F)_in$ の変化を拡大して示している。なお、前述したようにこの排気浄化触媒13への流入排気ガスの空燃比 $(A/F)_in$ の変化は同時に排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度変化を示している。なお、図8においてHは排気浄化触媒13に流入する炭化水素HCの濃度変化の振幅を示しており、Tは排気浄化触媒13に流入する炭化水素濃度の振動周期を示している。

30

更に図8において $(A/F)_b$ は機関出力を発生するための燃焼ガスの空燃比を示すベース空燃比を表している。言い換えるとこのベース空燃比 $(A/F)_b$ は炭化水素の供給を停止したときに排気浄化触媒13に流入する排気ガスの空燃比を表している。一方、図8においてXは、生成された活性 $\text{NO}_2^*$ が $\text{NO}_3$ の形で排気浄化触媒13内に吸蔵されることなく還元性中間体の生成のために使用される空燃比 $(A/F)_in$ の上限を表しており、活性 $\text{NO}_2^*$ と改質された炭化水素と水素とを反応させて還元性中間体を生成させるには空燃比 $(A/F)_in$ をこの空燃比の上限Xよりも低くすることが必要となる。

別の言い方をすると図8のXは活性 $\text{NO}_2^*$ と改質された炭化水素とを反応させて還元性中間体を生成させるのに必要な炭化水素の濃度の下限を表しており、還元性中間体を生成するためには炭化水素の濃度をこの下限Xよりも高くする必要がある。この場合、還元性中間体が生成されるか否かは活性 $\text{NO}_2^*$ 周りの酸素濃度と炭化水素濃度との比率、即ち空燃比 $(A/F)_in$ で決まり、還元性中間体を生成するのに必要な上述の空燃比の上限Xを以下、要求最小空燃比と称する。

40

図8に示される例では要求最小空燃比Xがリッチとなっており、従ってこの場合には還元性中間体を生成するために空燃比 $(A/F)_in$ が瞬時的に要求最小空燃比X以下に、即ちリッチにされる。これに対し、図9に示される例では要求最小空燃比Xがリーンとなっている。この場合には空燃比 $(A/F)_in$ をリーンに維持しつつ空燃比 $(A/F)_in$ を周期的に低下させることによって還元性中間体が生成される。

この場合、要求最小空燃比Xがリッチになるかリーンになるかは排気浄化触媒13の酸化力による。この場合、排気浄化触媒13は例えば貴金属51の担持量を増大させれば酸

50

化力が強まり、酸性を強めれば酸化力が強まる。従って排気浄化触媒 13 の酸化力は貴金属 51 の担持量や酸性の強さによって変化することになる。

さて、酸化力が強い排気浄化触媒 13 を用いた場合に図 9 に示されるように空燃比  $(A/F)_{in}$  をリーンに維持しつつ空燃比  $(A/F)_{in}$  を周期的に低下させると、空燃比  $(A/F)_{in}$  が低下せしめられたときに炭化水素が完全に酸化されてしまい、その結果還元性中間体を生成することができなくなる。これに対し、酸化力が強い排気浄化触媒 13 を用いた場合に図 8 に示されるように空燃比  $(A/F)_{in}$  を周期的にリッチにさせると空燃比  $(A/F)_{in}$  がリッチにされたときに炭化水素は完全に酸化されることなく部分酸化され、即ち炭化水素が改質され、斯くして還元性中間体が生成されることになる。従って酸化力が強い排気浄化触媒 13 を用いた場合には要求最小空燃比  $X$  はリッチにする必要がある。

10

一方、酸化力が弱い排気浄化触媒 13 を用いた場合には図 9 に示されるように空燃比  $(A/F)_{in}$  をリーンに維持しつつ空燃比  $(A/F)_{in}$  を周期的に低下させると、炭化水素は完全に酸化されずに部分酸化され、即ち炭化水素が改質され、斯くして還元性中間体が生成される。これに対し、酸化力が弱い排気浄化触媒 13 を用いた場合に図 8 に示されるように空燃比  $(A/F)_{in}$  を周期的にリッチにさせると多量の炭化水素は酸化されることなく単に排気浄化触媒 13 から排出されることになり、斯くして無駄に消費される炭化水素量が増大することになる。従って酸化力が弱い排気浄化触媒 13 を用いた場合には要求最小空燃比  $X$  はリーンにする必要がある。

即ち、要求最小空燃比  $X$  は図 10 に示されるように排気浄化触媒 13 の酸化力が強くなるほど低下させる必要があることがわかる。このように要求最小空燃比  $X$  は排気浄化触媒 13 の酸化力によってリーンになったり、或いはリッチになったりするが、以下要求最小空燃比  $X$  がリッチである場合を例にとり、排気浄化触媒 13 に流入する炭化水素の濃度変化の振幅や排気浄化触媒 13 に流入する炭化水素濃度の振動周期について説明する。

20

さて、ベース空燃比  $(A/F)_b$  が大きくなると、即ち炭化水素が供給される前の排気ガス中の酸素濃度が高くなると空燃比  $(A/F)_{in}$  を要求最小空燃比  $X$  以下とするのに必要な炭化水素の供給量が増大し、それに伴って還元性中間体の生成に寄与しなかった余剰の炭化水素量も増大する。この場合、 $NO_x$  を良好に浄化するためには前述したようにこの余剰の炭化水素を酸化させる必要がある、従って  $NO_x$  を良好に浄化するためには余剰の炭化水素量が多いほど多量の酸素が必要となる。

30

この場合、排気ガス中の酸素濃度を高めれば酸素量を増大することができる。従って  $NO_x$  を良好に浄化するためには、炭化水素が供給される前の排気ガス中の酸素濃度が高いときには炭化水素供給後の排気ガス中の酸素濃度を高める必要がある。即ち、炭化水素が供給される前の排気ガス中の酸素濃度が高いほど炭化水素濃度の振幅を大きくする必要がある。

図 11 は同一の  $NO_x$  浄化率が得られるときの、炭化水素が供給される前の排気ガス中の酸素濃度と炭化水素濃度の振幅  $H$  との関係を示している。図 11 から同一の  $NO_x$  浄化率を得るためには炭化水素が供給される前の排気ガス中の酸素濃度が高いほど炭化水素濃度の振幅  $H$  を増大させる必要があることがわかる。即ち、同一の  $NO_x$  浄化率を得るにはベース空燃比  $(A/F)_b$  が高くなるほど炭化水素濃度の振幅  $T$  を増大させることが必要となる。別の言い方をすると、 $NO_x$  を良好に浄化するためにはベース空燃比  $(A/F)_b$  が低くなるほど炭化水素濃度の振幅  $T$  を減少させることができる。

40

ところでベース空燃比  $(A/F)_b$  が最も低くなるのは加速運転時であり、このとき炭化水素濃度の振幅  $H$  が 200 ppm 程度あれば  $NO_x$  を良好に浄化することができる。ベース空燃比  $(A/F)_b$  は通常、加速運転時よりも大きく、従って図 12 に示されるように炭化水素濃度の振幅  $H$  が 200 ppm 以上であれば良好な  $NO_x$  浄化率を得ることができることになる。

一方、ベース空燃比  $(A/F)_b$  が最も高いときには炭化水素濃度の振幅  $H$  を 10000 ppm 程度にすれば良好な  $NO_x$  浄化率が得られることがわかっている。従って本発明では炭化水素濃度の振幅の予め定められた範囲が 200 ppm から 10000 ppm と

50

されている。

また、炭化水素濃度の振動周期  $T$  が長くなると炭化水素が供給された後、次に炭化水素が供給される間、活性  $\text{NO}_2^*$  周りの酸素濃度が高くなる。この場合、炭化水素濃度の振動周期  $T$  が 5 秒程度よりも長くなると活性  $\text{NO}_2^*$  が  $\text{NO}_3$  の形で排気浄化触媒 13 内に吸蔵され始め、従って図 13 に示されるように炭化水素濃度の振動周期  $T$  が 5 秒程度よりも長くなると  $\text{NO}_x$  浄化率が低下することになる。従って炭化水素濃度の振動周期  $T$  は 5 秒以下とする必要がある。

一方、炭化水素濃度の振動周期  $T$  がほぼ 0.3 秒以下になると供給された炭化水素が排気浄化触媒 13 上に堆積し始め、従って図 13 に示されるように炭化水素濃度の振動周期  $T$  がほぼ 0.3 秒以下になると  $\text{NO}_x$  浄化率が低下する。そこで本発明では炭化水素濃度の振動周期が 0.3 秒から 5 秒の間とされている。

さて、本発明では炭化水素供給弁 15 からの炭化水素供給量および噴射時期を変化させることによって炭化水素濃度の振幅  $H$  および振動周期  $T$  が機関の運転状態に応じた最適値となるように制御される。この場合、本発明による実施例ではこの最適な炭化水素濃度の振幅  $H$  を得ることのできる炭化水素供給量  $W$  が燃料噴射弁 3 からの噴射量  $Q$  および機関回転数  $N$  の関数として図 14 に示すようなマップの形で予め ROM 32 内に記憶されている。また、最適な炭化水素濃度の振動振幅  $T$ 、即ち炭化水素の噴射周期  $T$  も同様に噴射量  $Q$  および機関回転数  $N$  の関数としてマップの形で予め ROM 32 内に記憶されている。

次に図 15 A, 15 B および図 16 A, 16 B を参照しつつ別の実施例について説明する。

さて、排気浄化触媒 13 の基体は例えばコージライトから形成されており、この実施例ではコージライトからなる基体上に粉体状の第 1 の触媒と粉体状の第 2 の触媒との混合体からなるコート層が形成されている。図 15 A はこの第 1 の触媒の触媒担体の表面部分を図解的に示しており、図 15 B はこの第 2 の触媒の触媒担体の表面部分を図解的に示している。

図 15 A に示される第 1 の触媒の触媒担体 50 はアルミニウムとアルカリ土類金属との結晶化した複合酸化物から形成されており、この触媒担体 50 上には白金 Pt 51 が担持されている。この実施例においてもこの触媒担体 50 を形成している複合酸化物はバリウムアルミネート  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  からなる。

一方、図 15 B に示される第 2 の触媒の触媒担体 55 はジルコニア  $\text{ZrO}_2$  からなり、この触媒担体 55 上にはロジウム Rh 56 が担持されている。即ち、この実施例では第 2 の触媒は触媒担体 55 が塩基性を有さないように形成されている。

次に図 16 A および 16 B を参照しつつ第 1 の触媒 I および第 2 の触媒 II において行われていると考えられる反応について説明する。

炭化水素供給弁 15 から炭化水素が供給されるとこの炭化水素は第 1 の触媒 I において改質され、ラジカルとなる。その結果、図 16 B に示されるように活性  $\text{NO}_2^*$  周りの炭化水素濃度が高くなる。一方、このとき第 2 の触媒 II のロジウム Rh 56 上では図 16 B に示されるように排気ガス中に含まれる一酸化炭素  $\text{CO}$  と水分  $\text{H}_2\text{O}$  から水素  $\text{H}_2$  が生成される。

このように活性  $\text{NO}_2^*$  周りの炭化水素濃度が高くなると図 16 B に示されるように活性  $\text{NO}_2^*$  は白金 Pt 51 上においてラジカル状の炭化水素  $\text{HC}$  および第 2 の触媒 II のロジウム Rh 56 上において生成された水素  $\text{H}_2$  と反応し、それにより還元性中間体  $\text{R-NH}_2$  が生成される。この還元性中間体  $\text{R-NH}_2$  は触媒担体 50 の表面上に付着又は吸着される。次いで排気浄化触媒 13 に流入する炭化水素の濃度が低下せしめられ、それによって酸素濃度が高くなると還元性中間体周りの炭化水素は酸化せしめられる。その結果、図 16 A に示されるように活性  $\text{NO}_2^*$  は還元性中間体  $\text{R-NH}_2$  と反応して  $\text{N}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  となる。

この実施例においても還元性中間体  $\text{R-NH}_2$  の生成には水素  $\text{H}_2$  が必要であり、この水素  $\text{H}_2$  は図 16 B に示されるようにロジウム Rh 56 によって排気ガス中に含まれる C

10

20

30

40

50

OとH<sub>2</sub>Oから生成される。この場合、触媒担体55の塩基性が強くなるとロジウムRh56の還元活性が低下する。その結果、水素H<sub>2</sub>を良好に生成しえなくなり、斯くして還元性中間体を良好に生成しえなくなる。従ってこの実施例ではロジウムRh56の還元活性を低下させることがないように触媒担体55が塩基性を呈さないジルコニアZrO<sub>2</sub>から形成されている。

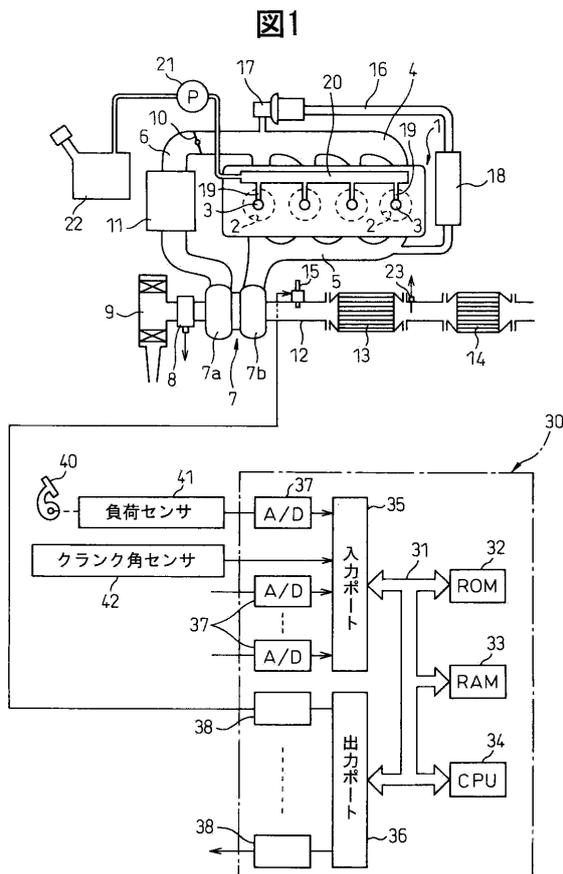
なお、別の実施例として排気浄化触媒13上流の機関排気通路内に炭化水素を改質させるための酸化触媒を配置することもできる。

【符号の説明】

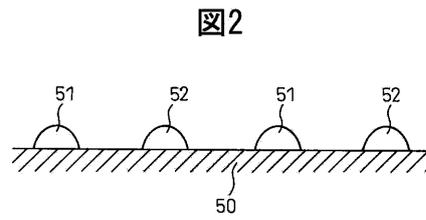
【0009】

- 4 ... 吸気マニホールド
- 5 ... 排気マニホールド
- 7 ... 排気ターボチャージャ
- 12 ... 排気管
- 13 ... 排気浄化触媒
- 14 ... パティキュレートフィルタ
- 15 ... 炭化水素供給弁

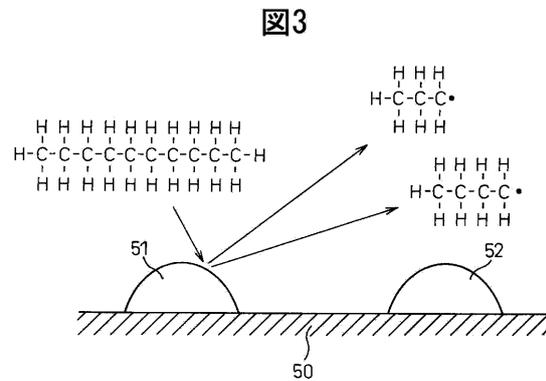
【図1】



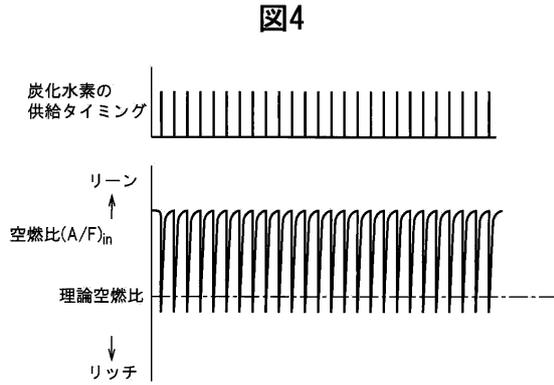
【図2】



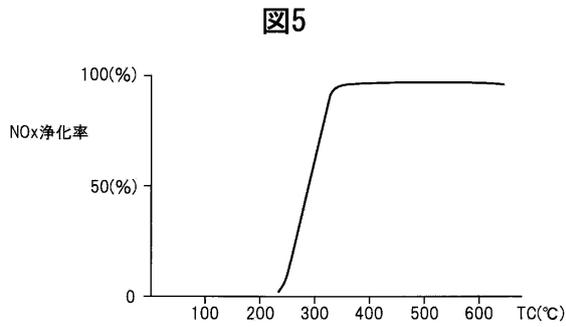
【図3】



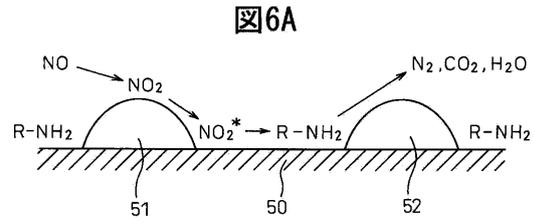
【 図 4 】



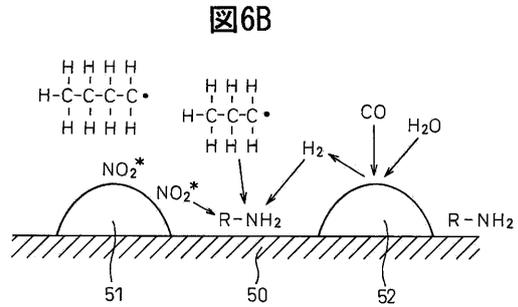
【 図 5 】



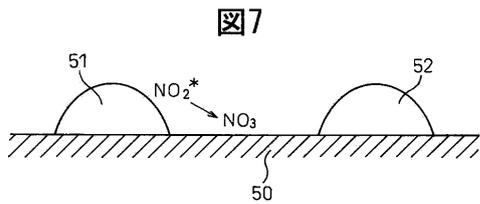
【 図 6 A 】



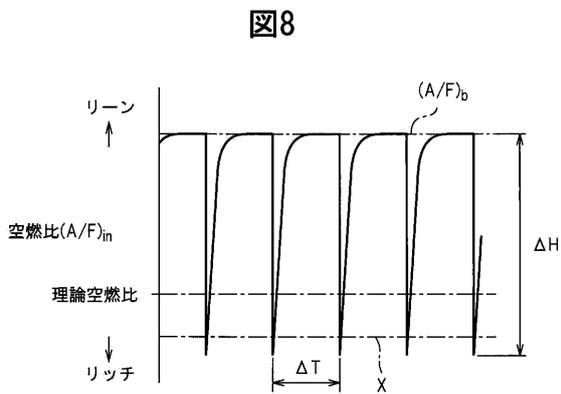
【 図 6 B 】



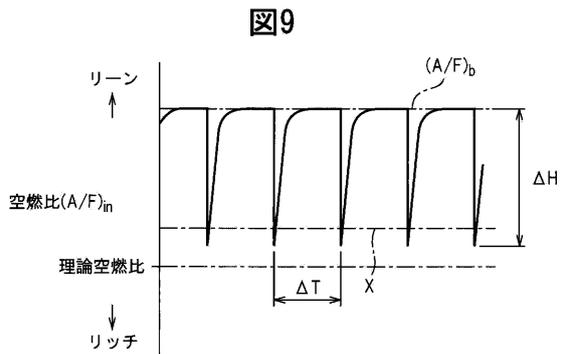
【 図 7 】



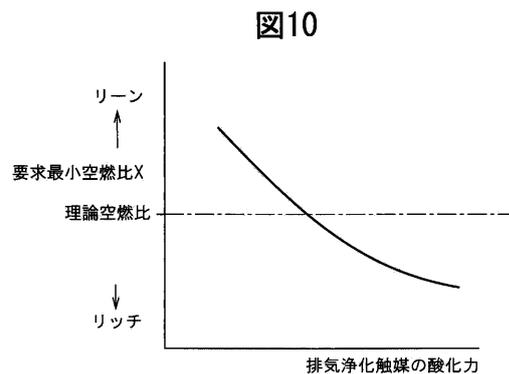
【 図 8 】



【 図 9 】

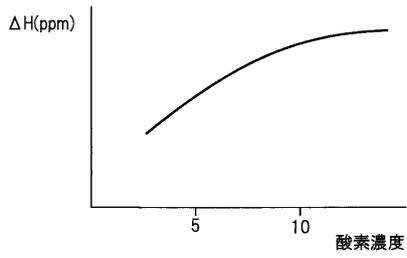


【 図 10 】



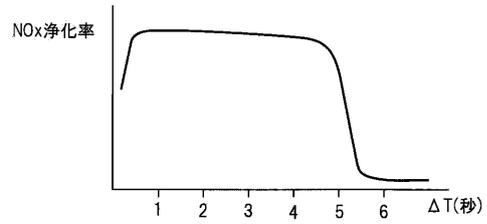
【 図 1 1 】

図11



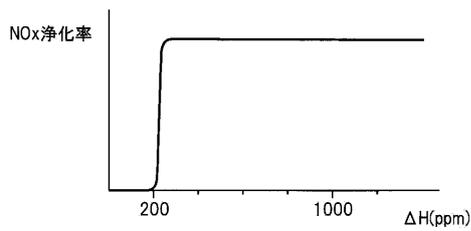
【 図 1 3 】

図13



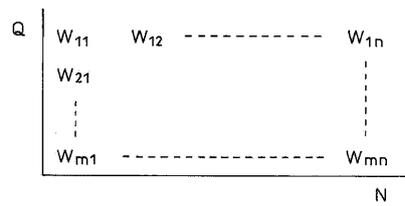
【 図 1 2 】

図12



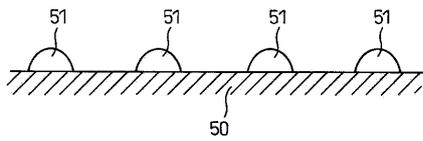
【 図 1 4 】

図14



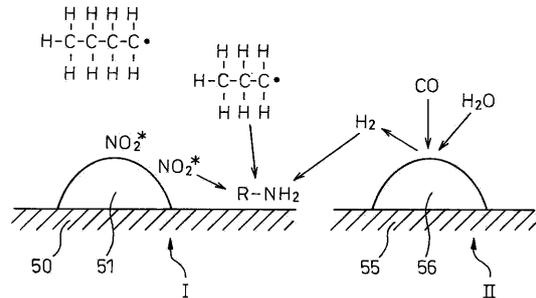
【 図 1 5 A 】

図15A



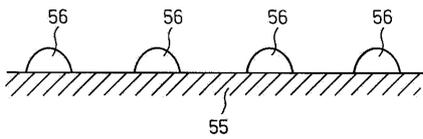
【 図 1 6 B 】

図16B



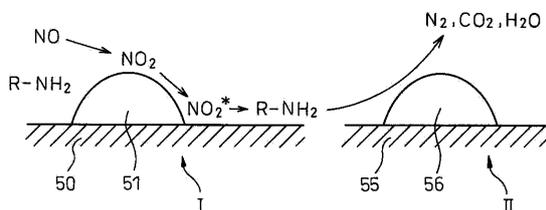
【 図 1 5 B 】

図15B



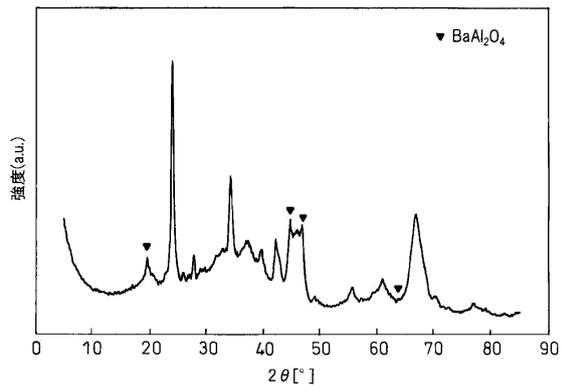
【 図 1 6 A 】

図16A



【 図 17 】

図17



## フロントページの続き

- (72)発明者 渡部 雅王  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 林 孝太郎  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 吉田 耕平  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 美才治 悠樹  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 梅本 寿丈  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 山田 由希子

- (56)参考文献 特開2004-216224(JP,A)  
特開2008-267217(JP,A)  
特開2008-286186(JP,A)  
特表2007-514090(JP,A)  
特開平04-200637(JP,A)  
特開2008-002451(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F01N 3/08  
F01N 3/10  
F01N 3/36  
B01D 53/86  
B01J 23/58