

(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3月6日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/033838 A1

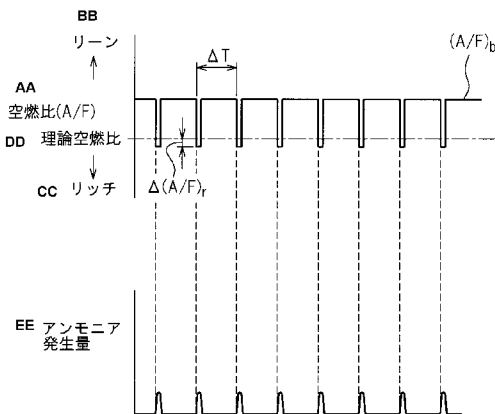
- (51) 国際特許分類:
F01N 3/08 (2006.01) F02D 41/02 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071705
- (22) 国際出願日: 2012年8月28日(28.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 櫻井 健治 (SAKURAI, Kenji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 中村 昂章 (NAKAMURA, Kohki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 中山 茂樹 (NAKAYAMA, Shigeki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 吉田 耕平 (YOSHIDA, Kohei) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.
- (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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST PURIFICATION DEVICE FOR SPARK IGNITION INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 火花点火式内燃機関の排気浄化装置

図11



AA Air-fuel ratio
 BB Lean
 CC Rich
 DD Theoretical air-fuel ratio
 EE Amount of ammonia generated

(57) Abstract: A NO_x storage catalyst (22) and a NO_x selective reduction catalyst (23) are arranged in the exhaust passage of an internal combustion engine. In a low-load engine operation region, combustion is performed in the combustion chamber (5) on the basis of a base air-fuel ratio that is lean, and when NO_x must be released from the NO_x storage catalyst (22), the air-fuel ratio in the combustion chamber (5) is made rich. In a medium-load engine operation region, the base air-fuel ratio is reduced and the degree of rich of the air-fuel ratio is reduced, thereby reducing the period in which the air-fuel ratio is rich, such that the amount of ammonia generated per unit time when the air-fuel ratio is made rich is lower than for the low-load engine operation region.

(57) 要約: 機関排気通路内に NO_x 吸蔵触媒 (22) と NO_x 選択還元触媒 (23) とが配置される。機関低負荷運転領域では燃焼室 (5) 内においてベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われると共に NO_x 吸蔵触媒 (22) から NO_x を放出すべきときには燃焼室 (5) 内における空燃比がリッチとされる。機関中負荷運転領域では、空燃比がリッチにされたときに単位時間当たり生成されるアンモニア量が機関低負荷運転領域に比べて低下するように、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合いが小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされる。



WO 2014/033838 A1

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

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：火花点火式内燃機関の排気浄化装置

技術分野

[0001] 本発明は火花点火式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の NO_x を吸蔵し、流入する排気ガスの空燃比がリッチにされると吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒を配置すると共に NO_x 吸蔵触媒下流の機関排気通路内に NO_x 選択還元触媒を配置し、 NO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガスの空燃比がリッチにされたときに NO_x 吸蔵触媒において生成されるアンモニアを NO_x 選択還元触媒に吸着させ、吸着されたアンモニアによって排気ガス中に含まれる NO_x を還元するようにしたディーゼル機関が公知である（例えば特許文献1を参照）。

[0003] このディーゼル機関では、 NO_x 選択還元触媒に吸着されているアンモニア量が NO_x を還元するのに最適な量となるように制御される。しかしながら、アンモニアの吸着の仕方には、吸着したアンモニアが脱離しやすい吸着の仕方と吸着したアンモニアが脱離しづらい吸着の仕方との二つの吸着の仕方があり、アンモニアが脱離しやすい吸着の仕方をした場合には吸着したアンモニアによって NO_x を容易に還元することができるが、吸着したアンモニアが脱離しづらい吸着の仕方をした場合には吸着したアンモニアによって NO_x を容易に還元することができない。従って、吸着したアンモニアによって NO_x を還元する場合には、アンモニアの吸着の仕方について考慮を払わなければならない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-286102号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述のディーゼル機関では、アンモニアの吸着の仕方について考慮が払われておらず、従って吸着したアンモニアを用いて NO_x を適切に還元することができないという問題がある。

[0006] 本発明の目的は、吸着したアンモニアを用いて NO_x を良好に還元しつつ燃料消費量を低減することのできる火花点火式内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、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の NO_x を吸蔵し、流入する排気ガスの空燃比がリッチにされると吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒を配置し、 NO_x 吸蔵触媒下流の機関排気通路内に NO_x 選択還元触媒を配置して流入する排気ガスの空燃比がリッチにされたときに NO_x 吸蔵触媒において生成されたアンモニアを NO_x 選択還元触媒に吸着させると共に NO_x 選択還元触媒に吸着されているアンモニアによって排気ガス中の NO_x を還元するようにした火花点火式内燃機関の排気浄化装置において、機関低負荷運転時には、燃焼室内においてベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われると共に NO_x 吸蔵触媒から NO_x を放出すべきときには燃焼室内における空燃比がリッチとされ、機関低負荷運転時に比べて機関負荷が高くなったときには、空燃比がリッチにされたときに単位時間当り生成されるアンモニア量が機関低負荷運転時に比べて低下するように、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合が小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされる火花点火式内燃機関の排気浄化装置が提供される。

発明の効果

[0008] 吸着したアンモニアによって NO_x を良好に浄化しつつ燃料消費量を低減することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は火花点火式内燃機関の全体図である。

[図2]図2は三元触媒の基体の表面部分を図解的に示す図である。

[図3]図3Aおよび3Bは NO_x 吸蔵触媒の触媒担体の表面部分等を図解的に示す

図である。

[図4]図4 Aおよび4 Bは NO_x 吸蔵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5]図5は NO_x 放出制御を示す図である。

[図6]図6は排出 NO_x 量 NO_x のマップを示す図である。

[図7]図7は NO_x 浄化率を示す図である。

[図8]図8はアンモニアの吸着の仕方の差異に基づく脱離アンモニア量の変化を示す図である。

[図9]図9 Aおよび9 Bはアンモニアの吸着の仕方を説明するための図である。

[図10]図10は空燃比の変化とアンモニア発生量との関係を示す図である。

[図11]図11は空燃比の変化とアンモニア発生量との関係を示す図である。

[図12]図12は燃焼室内における空燃比を理論空燃比にフィードバック制御したときを示す図である。

[図13]図13 Aおよび13 Bは NO_x 吸蔵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14]図14 Aおよび14 Bは NO_x 吸収能および NO 吸着能を説明するための図である。

[図15]図15 Aおよび15 Bは NO_x 吸収能および NO 吸着能を説明するための図である。

[図16]図16は三元触媒および NO_x 吸蔵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17]図17は NO_x 浄化率を示す図である。

[図18]図18は機関の運転領域を示す図である。

[図19]図19は機関運転時における燃料噴射量等の変化を示すタイムチャートである。

[図20]図20は機関の運転制御を行うためのフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0010] 図1に火花点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はシリンダブロック、3はシリンダヘッド、4はピストン、5は燃焼室、6は点火栓、7は吸気弁、8は吸気ポート、9は排気弁、10は排気ポートを夫々示す。図1に示されるように、各気筒は燃焼室2内に向けて燃料を噴射するための電子制御式燃料噴射弁11と、吸気ポート8内に向けて燃料を噴射するための電子制御式燃料噴射弁12からなる一对の燃料噴射弁を具備する。各気筒の吸気ポート8は吸気枝管13を介してサージタンク14に連結され、サージタンク14は吸気ダクト15を介してエアクリーナ16に連結される。吸気ダクト15内には吸入空気量検出器17と、アクチュエータ18aより駆動されるスロットル弁18とが配置される。

[0011] 一方、各気筒の排気ポート10は排気マニホールド19を介して三元触媒20の入口に連結され、三元触媒20の出口は排気管21を介してNO_x吸蔵触媒22の入口に連結される。NO_x吸蔵触媒22の出口はNO_x選択還元触媒23に連結される。一方、排気管21とサージタンク14とは排気ガス再循環（以下、EGRと称す）通路24を介して互いに連結される。EGR通路24内には電子制御式EGR制御弁25が配置され、更にEGR通路24周りにはEGR通路24内を流れる排気ガスを冷却するための冷却装置26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26内に導かれ、機関冷却水によって排気ガスが冷却される。

[0012] 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。三元触媒20の上流には機関から排出される排気ガスの空燃比を検出するための空燃比センサ27が取り付けられており、三元触媒20の下流には排気ガス中の酸素濃度を検出するための酸素濃度センサ28が取付けられている。これら空燃比センサ27、酸素濃度センサ28および吸入空気量検出器17の出力信号は夫々対応するAD変換器3

7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30°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を介して点火栓6、燃料噴射弁11、12、スロットル弁駆動用アクチュエータ18aおよびEGR制御弁25に接続される。

[0013] 図2は三元触媒20の基体50の表面部分を図解的に示している。図2に示されるように、触媒担体50上には上部コート層51と下部コート層52とが積層状に形成されている。上部コート層51はロジウムRhとセリウムCeからなり、下部コート層52は白金PtとセリウムCeからなる。なお、この場合、上部コート層51に含まれるセリウムCeの量は下部コート層52に含まれるセリウムCeの量よりも少ない。また、上部コート層51内にはジルコニアZrを含有せしめることができるし、下部コート層52内にはパラジウムPdを含有せしめることもできる。

[0014] この三元触媒20は、燃焼室5内において理論空燃比のもとで燃焼が行われているとき、即ち機関から排出される排気ガスの空燃比が理論空燃比のときに、排気ガス中に含まれる有害成分HC、COおよびNO_xを同時に低減する機能を有している。従って、燃焼室5内において理論空燃比のもとで燃焼が行われているときには、排気ガス中に含まれる有害成分HC、COおよびNO_xは三元触媒20において浄化されることになる。

[0015] なお、燃焼室5内における空燃比を完全に理論空燃比に保持し続けることは不可能であり、従って実際には、燃焼室5から排出された排気ガスの空燃比がほぼ理論空燃比となるように、即ち燃焼室5から排出される排気ガスの空燃比が理論空燃比を中心して振れるように、燃料噴射弁11、12からの噴射量が空燃比センサ27の検出信号に基づいてフィードバック制御される。また、この場合、排気ガスの空燃比の変動の中心が理論空燃比からずれた

ときには、酸素濃度センサ 28 の出力信号に基づいて排気ガスの空燃比の変動の中心が理論空燃比に戻るよう調整される。このように燃焼室 5 から排出される排気ガスの空燃比が理論空燃比を中心して振れたとしても、セリウム Ce による三元触媒 20 の酸素貯蔵能力により、排気ガス中に含まれる有害成分 HC、CO および NO_x は三元触媒 20 において良好に浄化される。

[0016] 図 3 A は NO_x 吸蔵触媒 22 の基体 55 の表面部分を図解的に示している。図 3 A に示されるように、NO_x 吸蔵触媒 22 においても基体 55 上にはコート層 56 が形成されている。このコート層 56 は例えば粉体の集合体からなり、図 3 B はこの粉体の拡大図を示している。図 3 B を参照すると、この粉体の例えばアルミナからなる触媒担体 60 上には貴金属触媒 61, 62 が担持されており、更にこの触媒担体 60 上にはカリウム K、ナトリウム Na、セシウム Cs のようなアルカリ金属、バリウム Ba、カルシウム Ca のようなアルカリ土類金属、ランタノイドのような希土類および銀 Ag、銅 Cu、鉄 Fe、イリジウム Ir のような NO_x に電子を供与しうる金属から選ばれた少なくとも一つを含む塩基性層 63 が形成されている。

[0017] 一方、図 3 B において貴金属触媒 61 は白金 Pt からなり、貴金属触媒 62 はロジウム Rh からなる。なおこの場合、いずれの貴金属触媒 61, 62 も白金 Pt から構成することができる。また、触媒担体 60 上には白金 Pt およびロジウム Rh に加えて更にパラジウム Pd を担持させることができるし、或いはロジウム Rh に代えてパラジウム Pd を担持させることができる。即ち、触媒担体 60 に担持されている貴金属触媒 61, 62 は白金 Pt、ロジウム Rh およびパラジウム Pd の少なくとも一つにより構成される。

[0018] 次に、NO_x 吸蔵触媒 22 の NO_x の吸放出作用について、図 3 B の拡大図を示す図 4 A および 4 B を参照しつつ説明する。

さて、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには、即ち排気ガスの空燃比がリーンのときには、排気ガス中の酸素濃度が高く、従ってこのとき排気ガス中に含まれる NO は図 4 A に示されるように、白金 Pt 61 上において酸化されて NO₂ となり、次いで

塩基性層 6 3 内に吸収されて硝酸イオン NO_3^- の形で塩基性層 6 3 内に拡散し、硝酸塩となる。このようにして排気ガス中の NO_x が硝酸塩の形で塩基性層 6 3 内に吸収されることになる。排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金 Pt 6 1 の表面で NO_2 が生成され、塩基性層 6 3 の NO_x 吸収能力が飽和しない限り NO_x が塩基性層 6 3 内に吸収されて硝酸塩が生成される。

[0019] これに対し、燃焼室 5 内における空燃比がリッチにされると、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 に流入する排気ガス中の酸素濃度が低下するために、反応が逆方向 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$) に進み、斯くして塩基性層 6 3 内に吸収されている硝酸塩は順次硝酸イオン NO_3^- となって図 4 B に示されるように NO_2 の形で塩基性層 6 3 から放出される。次いで放出された NO_2 は排気ガス中に含まれる炭化水素 HC および CO によって還元される。

[0020] なお、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには、即ち排気ガスの空燃比がリーンのときには、NO が白金 Pt 6 1 の表面に吸着し、従って排気ガス中の NO はこの吸着作用によっても NO_x 吸蔵触媒 2 2 に保持されることになる。この白金 Pt 6 1 の表面に吸着した NO は、燃焼室 5 内における空燃比がリッチにされると、白金 Pt 6 1 の表面から脱離せしめられる。従って吸収および吸着の双方を含む用語として吸蔵という用語を用いると、塩基性層 6 3 は NO_x を一時的に吸蔵するための NO_x 吸蔵剤の役目を果していることになる。従って、機関吸気通路、燃焼室 5 および NO_x 吸蔵触媒 2 2 上流の排気通路内に供給された空気および燃料（炭化水素）の比を排気ガスの空燃比と称すると、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 は、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには NO_x を吸蔵し、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 に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_x を放出することになる。

[0021] このように排気ガスの空燃比がリーンであるとき、即ちリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには、排気ガス中の NO_x が NO_x 吸蔵触媒 2 2 に吸蔵される。しかしながら、リーン空燃比のもとでの燃焼が継続して行われると、その間に NO_x 吸蔵触媒 2 2 の NO_x 吸蔵能力が飽和してしまい、その結果 NO_x 吸蔵触媒 2 2 により NO_x を吸蔵できなくなってしまう。従って、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 の

NO_x吸蔵能力が飽和する前に燃焼室5内における空燃比を一時的にリッチにし、それによってNO_x吸蔵触媒22からNO_xを放出させるようにしている。

[0022] 図5は、本発明による実施例において用いられているNO_x吸蔵触媒22からのNO_x放出制御を示している。図5を参照すると、本発明による実施例では、NO_x吸蔵触媒22に吸蔵された吸蔵NO_x量ΣNOXが予め定められた第一の許容NO_x吸蔵量MAX1を越えたときに燃焼室5内における空燃比(A/F)が一時的にリッチにされる。燃焼室5内における空燃比(A/F)がリッチにされると、即ちNO_x吸蔵触媒22に流入する排気ガスの空燃比がリッチにされると、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに、NO_x吸蔵触媒22に吸蔵されたNO_xがNO_x吸蔵触媒22から一気に放出されて還元される。それによってNO_xが浄化される。

[0023] 吸蔵NO_x量ΣNOXは例えば機関から排出されるNO_x量から算出される。本発明による実施例では機関から単位時間当り排出される排出NO_x量NOXAが要求負荷Lおよび機関回転数Nの関数として図6に示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されており、この排出NO_x量NOXAから吸蔵NO_x量ΣNOXが算出される。この場合、燃焼室5内における空燃比がリッチにされる周期は通常1分以上である。

[0024] 図7は、図5に示すような、NO_x吸蔵触媒22のNO_xの吸蔵放出作用によりNO_xを浄化するようにした場合のNO_x浄化率を示している。なお、図7の横軸はNO_x吸蔵触媒22の触媒温度TCを示している。この場合には、図7からわかるように、触媒温度TCが300℃から400℃のときには極めて高いNO_x浄化率が得られるが触媒温度TCが400℃以上の高温になるとNO_x浄化率が低下する。このように触媒温度TCが400℃以上になるとNO_x浄化率が低下するのは、触媒温度TCが400℃以上になるとNO_xが吸蔵されづらくなり、また硝酸塩が熱分解してNO₂の形でNO_x吸蔵触媒22から放出されるからである。即ち、NO_xを硝酸塩の形で吸蔵している限り、触媒温度TCが高いときに高いNO_x浄化率を得るのは困難となる。

[0025] ところで、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには、理論空燃

比のもとで燃焼が行われているときに比べて、燃料消費量が少なくなる。従って、燃料消費量を低減するには、できる限り、リーン空燃比のもとで燃焼を行うことが好ましい。しかしながら、図7からわかるように、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなると、NO_x浄化率が低下する。これに対し、理論空燃比のもとで燃焼が行われているときには、三元触媒20の温度TCが高くなっても、NO_x浄化率が低下しない。そこで、従来より、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが低い機関低負荷運転時には、リーン空燃比のもとで燃焼を行い、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなる機関高負荷運転時には、理論空燃比のもとで燃焼を行うようにしている。

[0026] さて、上述したように、NO_x吸蔵触媒22に流入する排気ガスの空燃比がリッチにされるとNO_x吸蔵触媒22からNO_xが放出される。このときNO_x吸蔵触媒22から放出された大部分のNO_xはN₂となるが、一部のNO_xは、排気ガス中に含まれる炭化水素や水の熱分解作用により発生する水素と反応してアンモニアとなる。一方、図1に示されるように本発明では、NO_x吸蔵触媒22の下流にアンモニアを吸着可能なゼオライトからなるNO_x選択還元触媒23が配置されており、従って、NO_x吸蔵触媒22において発生したアンモニアはNO_x選択還元触媒23に吸着される。この場合、NO_x吸蔵触媒22から流出したNO_xはNO_x選択還元触媒23に吸着されたアンモニアによって還元される。即ち、本発明では、NO_x吸蔵触媒22に流入する排気ガスの空燃比がリーンに維持されているときには、排気ガス中に含まれるNO_xはNO_x吸蔵触媒22に吸蔵され、このとき吸蔵されなかったNO_xはNO_x選択還元触媒23に吸着しているアンモニアによって還元されることになる。

[0027] ところで、冒頭で述べたように、NO_x選択還元触媒23へのアンモニアの吸着の仕方には、吸着したアンモニアが脱離しやすい吸着の仕方と吸着したアンモニアが脱離しづらい吸着の仕方との二つの吸着の仕方があり、アンモニアが脱離しやすい吸着の仕方をした場合には吸着したアンモニアによってNO_xを容易に還元することができるが、吸着したアンモニアが脱離しづらい吸着の仕方をした場合には吸着したアンモニアによってNO_xを容易に還元すること

ができない。従って、吸着したアンモニアによって NO_x を還元する場合には、アンモニアの吸着の仕方について考慮を払わなければならないことになる。そこで、次に、 NO_x 選択還元触媒 2 3 からの脱離アンモニア量と NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B との関係を示す図 8、および NO_x 選択還元触媒 2 3 の構造を図解的に示す図 9 A および 9 B を参照しつつ、アンモニアの吸着の仕方について説明する。

[0028] 図 8 は、 NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B を徐々に上昇させたときの脱離アンモニア量の変化を示しており、図 8 から NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B を上昇させていくと二つのピークが現れることがわかる。図 8 における一方のピーク（L 酸点）は、図 9 A に示されるようなルイス酸点（L 酸点）と称される弱酸点に吸着したアンモニアの脱離によるものであり、図 8 における他方のピーク（B 酸点）は、図 9 B に示されるようなブレンステッド酸点（B 酸点）と称される強酸点に吸着したアンモニアの脱離によるものである。図 9 A に示されるようなルイス酸点（L 酸点）、即ち弱酸点に吸着したアンモニアは、 NO_x が到来すると、図 8 に示される如く NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B が比較的低いときであっても容易に脱離し、 NO_x はこの脱離したアンモニアによって容易に還元される。

[0029] これに対し、図 9 B に示されるようなブレンステッド酸点（B 酸点）、即ち強酸点に吸着したアンモニアは、 NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B が比較的低いときには NO_x が到来しても脱離せず、 NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B が高くなったときに始めて脱離する。通常の運転時には、 NO_x 選択還元触媒 2 3 の温度 T_B は、図 8 の B 酸点で示される温度までは上昇せず、従って図 9 B に示されるようなブレンステッド酸点（B 酸点）、即ち強酸点に吸着したアンモニアは NO_x の還元のために使用できないことになる。従って、吸着したアンモニアによって NO_x を還元するには、アンモニアを図 9 A に示されるようなルイス酸点（L 酸点）、即ち弱酸点に吸着させる必要がある。

[0030] 図 10 は、機関低負荷運転時において、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 への NO_x の吸蔵放出作用を利用して NO_x を浄化している場合の燃焼室 5 内における空燃比（A/F

) の変化と、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 におけるアンモニア発生量を示している。なお、図 10 において、 $(A/F)_b$ はベース空燃比を示しており、 $\Delta(A/F)_r$ は空燃比のリッチ度合いを示しており、 ΔT は空燃比のリッチ周期を示している。このとき発生したアンモニアは、図 9 A に示されるようなルイス酸点 (L 酸点)、即ち弱酸点に吸着され、従って NO_x 吸蔵触媒 2 2 から流出した NO_x は NO_x 選択還元触媒 2 3 に吸着しているアンモニアによって良好に還元されることになる。

[0031] 機関負荷が高くなると、燃焼室 5 内において発生する NO_x の量が増大し、従って単位時間当たり NO_x 吸蔵触媒 2 2 に吸蔵される NO_x が増大する。単位時間当たり NO_x 吸蔵触媒 2 2 に吸蔵される NO_x が増大すると、 NO_x を放出すべく空燃比をリッチにするために単位時間当りに供給される追加の燃料量が増大する。単位時間当りに供給される追加の燃料量が増大すると、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 において単位時間当たり生成されるアンモニア量が増大する。即ち、機関負荷が高くなると、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 において単位時間当たり生成されるアンモニア量が増大することになる。

[0032] ところで、 NO_x 選択還元触媒 2 3 にアンモニアが到達すると、アンモニアは吸着しやすいルイス酸点 (L 酸点)、即ち弱酸点から吸着し、弱酸点への吸着量が飽和すると、吸着しづらいブレンステッド酸点 (B 酸点)、即ち強酸点への吸着が開始される。この場合、前述したように、強酸点に吸着したアンモニアは NO_x の還元の有効に使用することができない。従って、吸着したアンモニアを NO_x の還元のために有効に使用するためには全てのアンモニアが強酸点に吸着することなく弱酸点に吸着するようにアンモニアの生成量を抑える必要がある。

[0033] そこで本発明では、上述したように、機関負荷が高くなって NO_x 吸蔵触媒 2 2 において単位時間当たり生成されるアンモニア量が増大するときには、単位時間当たり生成されるアンモニア量が低下するように燃焼室内における空燃比のリッチの度合いを制御するようにしている。このときの燃焼室 5 内における空燃比 (A/F) の変化と、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 におけるアンモニア発生量と

が図 1 1 に示されている。なお、図 1 1 において、 $(A/F)_b$ はベース空燃比を示しており、 $\Delta(A/F)_r$ は空燃比のリッチ度合いを示しており、 ΔT は空燃比のリッチ周期を示している。

[0034] 図 1 1 に示されるように、機関負荷が高くなったときには、図 1 0 に示される機関低負荷運転時に比べて、ベース空燃比 $(A/F)_b$ が低くされ、空燃比のリッチ度合い $\Delta(A/F)_r$ が小さくされ、空燃比のリッチ周期 ΔT が短くされる。即ち、空燃比をリッチにするときの追加の燃料噴射量が多くなると、炭化水素等の還元剤の量も多くなるために、アンモニアの発生量が増大する傾向にある。従って、空燃比をリッチにするときの追加の燃料噴射量を少なくするために図 1 1 に示されるように、ベース空燃比 $(A/F)_b$ が低くされ、空燃比のリッチ度合い $\Delta(A/F)_r$ が小さくされ、空燃比のリッチ周期 ΔT が短くされる。

[0035] 即ち、本発明では、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の NO_x を吸蔵し、流入する排気ガスの空燃比がリッチにされると吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒 2 2 を配置し、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 下流の機関排気通路内に NO_x 選択還元触媒 2 3 を配置して流入する排気ガスの空燃比がリッチにされたときに NO_x 吸蔵触媒 2 2 において生成されたアンモニアを NO_x 選択還元触媒 2 3 に吸着させると共に NO_x 選択還元触媒 2 3 に吸着されているアンモニアによって排気ガス中の NO_x を還元するようにした内燃機関の排気浄化装置において、機関低負荷運転時には、燃焼室 5 内においてベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われると共に NO_x 吸蔵触媒 2 2 から NO_x を放出すべきときには燃焼室 5 内における空燃比がリッチとされ、機関低負荷運転時に比べて機関負荷が高くなったときには、空燃比がリッチにされたときに単位時間当り生成されるアンモニア量が機関低負荷運転時に比べて低下するように、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合いが小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされる。

[0036] なお、図 1 2 は、燃焼室 5 内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御されている場合の燃焼室 5 内における空燃比の変化を示している。

[0037] さて、機関負荷が高くなったときに、機関低負荷運転時に比べて、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合が小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされると、上述したように、 NO_x 選択還元触媒 2 3 での吸着アンモニアによる NO_x の浄化作用が向上するが、このとき同時に、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 における NO_x 浄化率が向上することが本発明者等により見出されたのである。この本発明者等により見出された新たな NO_x 浄化方法は、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 における NO の吸着作用に基づいている。

[0038] 即ち、従来より、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 に NO が吸着していることはわかっている。しかしながら、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 における吸着 NO の挙動については、これまでほとんど追求されることはなかった。そこで、本発明者等は、この NO_x 吸蔵触媒 2 2 における吸着 NO の挙動を追求し、この吸着 NO の吸着特性を利用すると、 NO_x 吸蔵触媒 2 2 の温度 TC が高いときにリーン空燃比のもとで燃焼を行ったとしても、高い NO_x 浄化率を確保し得ることを突き止めたのである。この新たな NO_x 浄化方法は、 NO の吸着作用を利用しているので、以下この新たな NO_x 浄化方法を、吸着 NO 利用の NO_x 浄化方法と称する。そこで、次に、この吸着 NO 利用の NO_x 浄化方法について図 1 3 A および 1 3 B を参照しつつ説明する。

[0039] 図 1 3 A および 1 3 B は、図 3 B の拡大図、即ち NO_x 吸蔵触媒 2 2 の触媒担体 6 0 の表面部分を示している。また、図 1 3 A は、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときを示しており、図 1 3 B は、燃焼室 5 内における空燃比がリッチにされたときを示している。リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには、即ち排気ガスの空燃比がリーンのときには、前述したように排気ガス中に含まれる NO_x は塩基性層 6 3 内に吸収されるが、排気ガス中に含まれる NO の一部は図 1 3 A に示されるように、白金 Pt 6 1 の表面に解離して吸着する。この白金 Pt 6 1 の表面への NO の吸着量は時間の経過と共に増大し、従って時間の経過と共に NO_x 吸蔵触媒 2 2 への NO 吸着量は増大することになる。

[0040] 一方、燃焼室 5 内における空燃比がリッチにされると、燃焼室 5 からは多量の一酸化炭素 CO が排出され、従って NO_x 吸蔵触媒 2 2 に流入する排気ガス中

には多量の一酸化炭素COが含まれることになる。この一酸化炭素COは図13Bに示されるように、白金Pt 61の表面上に解離吸着しているNOと反応し、このNOは、一方ではN₂となり、他方では還元性中間体NCOとなる。この還元性中間体NCOは生成後、暫らくの間、塩基性層63の表面上に保持又は吸着され続ける。従って、塩基性層63上の還元性中間体NCOの量は、時間の経過と共に次第に増大していくことになる。この還元性中間体NCOは排気ガス中に含まれるNO_xと反応し、それによって排気ガス中に含まれるNO_xが浄化される。

[0041] このように、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときには、即ち排気ガスの空燃比がリーンのときには、一方では図4Aに示されるように、排気ガス中に含まれるNO_xはNO_x吸蔵触媒22に吸収され、他方では図13Aに示されるように、排気ガス中に含まれるNOはNO_x吸蔵触媒22に吸着される。即ち、このとき排気ガス中に含まれるNO_xはNO_x吸蔵触媒22に吸蔵されることになる。これに対し、燃焼室5内における空燃比がリッチにされると、NO_x吸蔵触媒22に吸収又は吸着されていたNO_x、即ちNO_x吸蔵触媒22に吸蔵されていたNO_xがNO_x吸蔵触媒22から放出されることになる。

[0042] 図14Aは、図5に示す如く、NO_x吸蔵触媒22へのNO_xの吸蔵放出作用を利用してNO_xを浄化している場合におけるNO_x吸収能とNO吸着能とを示している。なお、図14Aにおいて縦軸は、NO_x吸収能とNO吸着能の和であるNO_xの吸蔵能を示しており、横軸はNO_x吸蔵触媒22の温度TCを示している。図14Aからわかるように、NO_x吸蔵触媒22の温度TCがほぼ400°Cよりも低いときには、NO_x吸蔵触媒22の温度TCにかかわらず、NO_x吸収能およびNO吸着能は一定であり、従って、NO_x吸収能とNO吸着能の和であるNO_xの吸蔵能も、NO_x吸蔵触媒22の温度TCにかかわらずに一定となる。

[0043] 一方、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなると、白金Pt 61の表面上におけるNO_xの酸化反応(NO→NO₂)は速くなる。しかしながら、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなると、NO₂が硝酸イオンNO₃⁻となる反応(NO₂+Ba(CO₃)₂→Ba(NO₃)₂+CO₂)が遅くなり、その結果、NO_xがNO_x吸蔵触媒22に吸蔵されづらくなる。また、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなると、硝酸塩が熱分解してNO₂の形

でNO_x吸蔵触媒22から放出される。従って、図14Aに示されるように、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなって400℃以上の高温になるとNO_x吸収能が急激に低下する。これに対し、白金Pt61の表面へのNOの吸着量はNO_x吸蔵触媒22の温度TCの影響をほとんど受けない。従って、図14Aに示されるように、NO吸着能はNO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなってもほとんど変化しない。

[0044] 次に、図15Aおよび15Bを参照しつつ、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときの排気ガス中の酸素濃度と、NO吸着能、NO_x吸収能との関係について説明する。最初に、白金Pt61の表面への吸着について考えてみると、白金Pt61の表面にはNOとO₂とが競争吸着する。即ち、排気ガス中に含まれるNOの量がO₂の量に比べて多くなればなるほど白金Pt61の表面に吸着するNOの量はO₂の量に比べて多くなり、これとは逆に、排気ガス中に含まれるO₂の量がNOの量に比べて多くなればなるほど白金Pt61の表面に吸着するNOの量はO₂の量に比べて少なくなる。従って、NO_x吸蔵触媒22におけるNO吸着能は、図15Aに示されるように、排気ガス中の酸素濃度が高くなるほど低下する。

[0045] 一方、排気ガス中の酸素濃度が高くなればなるほど、排気ガス中のNOの酸化作用が促進され、NO_x吸蔵触媒22へのNO_xの吸収が促進される。従って、図15Bに示されるように、NO_x吸蔵触媒22におけるNO_x吸収能は、排気ガス中の酸素濃度が高くなればなるほど、高くなる。なお、図15Aおよび15Bにおいて、領域Xは、図5に示す如く、NO_x吸蔵触媒22へのNO_xの吸蔵放出作用を利用してNO_xを浄化している場合においてリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときを示している。このときには、NO吸着能が低く、NO_x吸収能が高いことがわかる。前述した図14Aは、このときのNO吸着能とNO_x吸収能を示している。

[0046] さて、図14Aを参照しつつ既に説明したように、NO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなって400℃以上の高温になるとNO_x吸収能が急激に低下する。これに対し、NO吸着能はNO_x吸蔵触媒22の温度TCが高くなってもほとんど変化し

ない。従って、 NO_x 吸蔵触媒 22 の温度 TC が高くなって 400°C 以上の高温になったときには、 NO_x の吸収作用を利用した NO_x 浄化方法を取りやめ、それに代えて NO の吸着作用を利用した NO_x 浄化方法を用いると、 NO_x を浄化し得るのではないかということが推測される。しかしながら、図 14 A からわかるように、 NO 吸着能は低く、燃料消費量の増大を招くことなく NO の吸着作用を利用して NO_x を浄化するには、 NO 吸着能を増大させる必要がある。

[0047] この場合、 NO 吸着能を増大させるには、図 15 A からわかるように、排気ガス中の酸素濃度を低下させればよいことになる。このときには、図 15 B に示されるように、 NO_x 吸収能は低下する。図 15 A および 15 B において排気ガス中の酸素濃度を領域 Y まで低下させたときの NO_x 吸収能および NO 吸着能が図 14 B に示されている。このように排気ガス中の酸素濃度を低下させることによって、 NO 吸着能を増大させることができる。排気ガス中の酸素濃度を低下させるということは、リーン空燃比のもとで燃焼が行われているときの空燃比（ベース空燃比と称す）を低下させることを意味しており、従ってベース空燃比を低下させることによって NO 吸着能を増大させることができる。

[0048] 即ち、図 11 に示されるように、ベース空燃比が低下せしめられると、 NO の吸着作用を利用した良好な NO_x の浄化作用が行われる。なお、このときには、図 11 に示されるように、機関低負荷運転時に比べて、ベース空燃比が小さくされるばかりでなく、空燃比のリッチの度合いが小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされると、 NO の吸着作用を利用した良好な NO_x の浄化作用が行われることが判明している。

[0049] 図 16 は、図 11 に示される如く、 NO の吸着作用を利用して NO_x を浄化するようにした場合の燃焼室 5 内における空燃比 (A/F) の変化と、 NO_x 吸蔵触媒 22 に流入する排気ガスの空燃比 (A/F)_{in} の変化とを示している。この場合には、燃焼室 5 内における空燃比 (A/F) がリッチにされると、三元触媒 20 では貯蔵されている酸素が放出されて時間 t_1 の間、理論空燃比に維持され、それによって、 HC 、 CO および NO_x が同時に低減される。この

間、図16に示されるように、 NO_x 吸蔵触媒22に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ は理論空燃比に維持される。次いで、三元触媒20の貯蔵酸素が消費されると、 NO_x 吸蔵触媒22に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ が、時間 t_2 の間、リッチとなる。このとき図13Bに示されるように、白金Pt61の表面上に解離吸着しているNOは、一方では N_2 となり、他方では還元性中間体NCOとなる。この還元性中間体NCOは生成後、暫らくの間、塩基性層63の表面上に保持又は吸着され続ける。

[0050] 次いで、燃焼室5内における空燃比 (A/F) が再びリーンに戻されると、今度は三元触媒20に酸素が貯蔵される。このとき三元触媒20の触媒表面では空燃比が、時間 t_3 の間、理論空燃比に維持され、それによりこのときも、HC、COおよび NO_x が同時に低減される。次いで、時間 t_4 の間、排気ガス中に含まれている NO_x は、塩基性層63の表面上に保持又は吸着されている還元性中間体NCOと反応して還元性中間体NCOにより還元される。次いで、時間 t_5 の間、排気ガス中に含まれるNOは、図13Aに示されるように、白金Pt61の表面に解離して吸着する。

[0051] このように、図11に示される如く、機関負荷が高くなったときに、機関低負荷運転時に比べて、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合いが小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされると、NOの吸着作用を利用した NO_x の浄化作用と、三元触媒20での酸素貯蔵機能を利用した NO_x の浄化作用と、 NO_x 選択還元触媒23に吸着しているアンモニアによる NO_x の浄化作用との三つの浄化作用が行われる。このときの NO_x 浄化率が図17に示されている。図17に示されるように、この場合には、 NO_x 吸蔵触媒22の温度TCが高くなって400℃以上の高温になっても、 NO_x 浄化率が低下しないことがわかる。

[0052] 次に、機関の運転制御の概要について説明する。本発明による一実施例では、図18に示されるように、機関低負荷運転側の機関低負荷運転領域Iと、機関高負荷運転側の機関高負荷運転領域IIIと、機関低負荷運転領域Iおよ

び機関高負荷運転領域IIIの間に位置する機関中負荷運転領域IIとが予め設定されている。なお、図18の縦軸Lは要求負荷を示しており、横軸Nは機関回転数を示している。この場合、機関低負荷運転領域Iでは、図10に示されるように、NO_x吸蔵触媒22へのNO_xの吸蔵放出作用を利用してNO_xを浄化するようにしたNO_xの浄化作用が行われ、機関中負荷運転領域IIでは、図11に示されるように、NOの吸着作用を利用してNO_xを浄化するようにしたNO_xの浄化作用が行われる。なお、機関高負荷運転領域IIIでは、図12に示されるように、燃焼室5内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御される。

[0053] 即ち、この実施例では、NO_x吸蔵触媒22上流の機関排気通路内に三元触媒20を配置し、機関の運転領域が、機関低負荷運転側の予め定められた機関低負荷運転領域Iと、機関高負荷運転側の予め定められた機関高負荷運転領域IIIと、機関低負荷運転領域Iおよび機関高負荷運転領域IIIの間に位置する予め定められた機関中負荷運転領域IIからなり、予め定められた機関低負荷運転領域Iでは燃焼室5内においてベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われると共にNO_x吸蔵触媒22からNO_xを放出すべきときには燃焼室5内における空燃比がリッチとされ、予め定められた機関高負荷運転領域IIIでは燃焼室5内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御され、予め定められた機関中負荷運転領域IIでは、空燃比がリッチにされたときに単位時間当たり生成されるアンモニア量が機関低負荷運転領域Iに比べて低下するように、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合が小さくされ、空燃比がリッチにされる周期が短くされる。

[0054] なお、図10、11および12からわかるように、機関中負荷運転領域IIにおけるベース空燃比は、機関低負荷運転領域Iにおけるベース空燃比と理論空燃比との中間値である。

[0055] 次に、低負荷運転から高負荷運転に移行するときを示す図19を参照しつつ、NO_x浄化方法について説明する。なお、図19には、燃焼室5内への燃料噴射量の変化と、燃焼室5内における空燃比(A/F)の変化と、吸蔵NO_x量ΣNO_xの変化を示している。また、図19において、MAX1は第一の許容NO_x吸

蔵量を示しており、MAXIIは第二の許容NO_x吸蔵量を示している。図19から明らかのように、第二の許容NO_x吸蔵量MAXIIは第一の許容NO_x吸蔵量MAX I に比べて小さな値とされている。

[0056] さて、図19において、機関低負荷運転領域 I においては、吸蔵NO_x量ΣNOXが第一の許容NO_x吸蔵量MAX I を超えると、燃焼室5内における空燃比が一時的にリッチにされる。一方、NO_x吸蔵触媒22にNO_xが吸蔵されている状態で、図11に示される、NOの吸着作用を利用したNO_xの浄化方法に切替えられると、NOの吸着作用を利用したNO_xの浄化に切替えられた直後に、NO_x吸蔵触媒22に吸蔵されているNO_xの一部が還元されることなく放出される。そこで本発明による実施例では、図19に示されているように、機関の運転状態が機関低負荷運転領域 I から機関中負荷運転領域IIに移行したときには、燃焼室5内における空燃比(A/F)が一時的にリッチにされる。

[0057] 機関中負荷運転領域IIでは図19に示されるように、吸蔵NO_x量ΣNOXが第二の許容NO_x吸蔵量MAXIIを超えると、燃焼室5内における空燃比が一時的にリッチにされる。この機関中負荷運転領域IIではNO_x吸蔵触媒22の温度が高いために、NO_x吸蔵触媒22にNO_xがほとんど吸収されず、大部分のNO_xは吸着NOからなる。従って、別の言い方をすると、NO_x吸蔵触媒22に吸蔵されているNO吸着量が算出されており、機関中負荷運転領域IIにおいて機関の運転が行われているときに、NO吸着量ΣNOXが予め定められた許容NO吸着量MAXIIを超えたときに燃焼室5内における空燃比(A/F)がリッチとされる。

[0058] このようにこの実施例では、NO_x吸蔵触媒22に吸蔵されているNO_x吸蔵量ΣNOXが算出されており、機関低負荷運転領域 I において機関の運転が行われているときに、NO_x吸蔵量ΣNOXが予め定められた第一の許容NO_x吸蔵量MAX I を超えたときに燃焼室5内における空燃比(A/F)がリッチとされ、機関中負荷運転領域IIにおいて機関の運転が行われているときに、NO_x吸蔵量ΣNOXが予め定められた第二の許容NO_x吸蔵量MAXIIを超えたときに燃焼室5内における空燃比(A/F)がリッチとされ、第二の許容NO_x吸蔵量MAXIIは第一の許容NO_x吸蔵量MAX I に比べて小さな値とされている。

[0059] 一方、 NO_x 吸蔵触媒 22 に NO_x が吸蔵されている状態で、図 12 に示される、理論空燃比へのフィードバック制御による NO_x の浄化方法に切替えられると、理論空燃比へのフィードバック制御による NO_x の浄化方法に切替えられた直後に、 NO_x 吸蔵触媒 22 に吸蔵されている NO_x の一部が還元されることなく放出される。そこでこの実施例では、図 19 に示されているように、機関の運転状態が機関中負荷運転領域IIから機関高負荷運転領域IIIに移行したときには、燃焼室 5 内における空燃比 (A/F) が一時的にリッチにされる。

[0060] 機関高負荷運転領域IIIでは、燃焼室 5 内における空燃比が理論空燃比となるように、空燃比センサ 27 の出力信号に基づいて各燃料噴射弁 11, 12 からの噴射量がフィードバック制御される。このときには、排気ガス中に含まれる有害成分HC、COおよび NO_x は三元触媒 20 において同時に浄化される。

[0061] 図 20 に運転制御ルーチンを示す。このルーチンは一定時間毎の割込みによって実行される。

図 20 を参照すると、まず初めにステップ 80 において、機関の運転状態が図 18 に示される機関高負荷運転領域IIIであるか否かが判別される。機関の運転状態が機関高負荷運転領域IIIでないときにはステップ 81 に進み、図 6 に示すマップから単位時間当りの排出 NO_x 量 NOXA が算出される。次いでステップ 82 では ΣNOX に排出 NO_x 量 NOXA を加算することによって吸蔵 NO_x 量 ΣNOX が算出される。次いで、ステップ 83 では、機関の運転状態が図 18 に示される機関低負荷運転領域Iであるか否かが判別される。機関の運転状態が図 18 に示される機関低負荷運転領域Iであるときにはステップ 84 に進む。

[0062] ステップ 84 では、 NO_x 吸蔵量 ΣNOX が第一の許容 NO_x 吸蔵量 MAX I を超えたか否かが判別され、 NO_x 吸蔵量 ΣNOX が第一の許容 NO_x 吸蔵量 MAX I を超えていないときには、ステップ 85 に進んで、燃焼室 5 内における空燃比が、機関の運転状態に応じて予め定められているリーン空燃比とされる。このときには、ベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われる。これに対し、ステップ 84 において、 NO_x 吸蔵量 ΣNOX が第一の許容 NO_x 吸蔵量 MAX I を超えたと判断された

ときには、ステップ86に進んで、燃焼室5内における空燃比が一時的にリッチとされ、 ΣNOX がクリアされる。このとき、 NO_x 吸蔵触媒22に吸蔵されていた NO_x が NO_x 吸蔵触媒22から放出される。

[0063] 一方、ステップ83において、機関の運転状態が図18に示される機関低負荷運転領域Iではないと判断されたとき、即ち機関の運転状態が図18に示される機関中負荷運転領域IIであると判断されたときには、ステップ87に進んで、今、機関の運転状態が機関低負荷運転領域Iから機関中負荷運転領域IIに移行したか否かが判別される。今、機関の運転状態が機関低負荷運転領域Iから機関中負荷運転領域IIに移行したときにはステップ88に進んで燃焼室5内における空燃比が一時的にリッチにされる。これに対し、既に、機関の運転状態が機関低負荷運転領域Iから機関中負荷運転領域IIに移行しているときにはステップ89に進む。

[0064] ステップ89では、 NO_x 選択還元触媒23が劣化したか否かが判別される。この場合、例えば車両の走行距離が予め定められた距離を越えたときに NO_x 選択還元触媒23が劣化したと判断される。ステップ89において NO_x 選択還元触媒23が劣化していないと判別されたときには、ステップ90に進んで、 NO_x 吸蔵量 ΣNOX が第二の許容 NO_x 吸蔵量MAXIIを超えたか否かが判別される。 NO_x 吸蔵量 ΣNOX が第二の許容 NO_x 吸蔵量MAXIIを超えていないときには、ステップ91に進んで、燃焼室5内における空燃比が、機関の運転状態に応じて予め定められているリーン空燃比とされる。このとき、ベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われる。なお、このときのベース空燃比は機関低負荷運転領域Iにおけるベース空燃比よりも小さい。

[0065] これに対し、ステップ90において、 NO_x 吸蔵量 ΣNOX が第二の許容 NO_x 吸蔵量MAXIIを超えたと判断されたときには、ステップ92に進んで、燃焼室5内における空燃比が一時的にリッチとされ、 ΣNOX がクリアされる。このとき、 NO_x 吸蔵触媒22に吸蔵されていた NO_x が NO_x 吸蔵触媒22から放出される。一方、ステップ89において NO_x 選択還元触媒23が劣化したと判別されたとき

には、もはやNO_x選択還元触媒23においてアンモニアの吸着を用いたNO_xの浄化作用を行うことはできない。従って、このときには、ステップ93に進んで燃焼室5内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御される。

[0066] 一方、ステップ80において、機関の運転状態が図18に示される機関高負荷運転領域IIIであると判断されたときには、ステップ94に進んで、今、機関の運転状態が機関中負荷運転領域IIから機関高負荷運転領域IIIに移行したか否かが判別される。今、機関の運転状態が機関中負荷運転領域IIから機関高負荷運転領域IIIに移行したときにはステップ95に進んで燃焼室5内における空燃比が一時的にリッチにされる。これに対し、既に、機関の運転状態が機関中負荷運転領域IIから機関高負荷運転領域IIIに移行しているときにはステップ96に進む。ステップ96では、燃焼室5内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御される。

符号の説明

- [0067]
- | | |
|--------|------------------------|
| 5 | 燃焼室 |
| 6 | 点火栓 |
| 11, 12 | 燃料噴射弁 |
| 14 | サージタンク |
| 19 | 排気マニホルド |
| 20 | 三元触媒 |
| 22 | NO _x 吸蔵触媒 |
| 23 | NO _x 選択還元触媒 |

請求の範囲

[請求項1] 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の NO_x を吸蔵し、流入する排気ガスの空燃比がリッチにされると吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒を配置し、該 NO_x 吸蔵触媒下流の機関排気通路内に NO_x 選択還元触媒を配置して該流入する排気ガスの空燃比がリッチにされたときに NO_x 吸蔵触媒において生成されたアンモニアを NO_x 選択還元触媒に吸着させると共に NO_x 選択還元触媒に吸着されているアンモニアによって排気ガス中の NO_x を還元するようにした火花点火式内燃機関の排気浄化装置において、機関低負荷運転時には、燃焼室内においてベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われると共に NO_x 吸蔵触媒から NO_x を放出すべきときには燃焼室内における空燃比がリッチとされ、該機関低負荷運転時に比べて機関負荷が高くなったときには、空燃比がリッチにされたときに単位時間当り生成されるアンモニア量が機関低負荷運転時に比べて低下するように、ベース空燃比が小さくされ、空燃比のリッチの度合が小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされる火花点火式内燃機関の排気浄化装置。

[請求項2] 該 NO_x 吸蔵触媒上流の機関排気通路内に三元触媒を配置し、機関の運転領域が、機関低負荷運転側の予め定められた機関低負荷運転領域と、機関高負荷運転側の予め定められた機関高負荷運転領域と、該機関低負荷運転領域および該機関高負荷運転領域の間に位置する予め定められた機関中負荷運転領域からなり、該機関低負荷運転領域では燃焼室内においてベース空燃比がリーンのもとで燃焼が行われると共に NO_x 吸蔵触媒から NO_x を放出すべきときには燃焼室内における空燃比がリッチとされ、該機関高負荷運転領域では燃焼室内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御され、該機関中負荷運転領域では、空燃比がリッチにされたときに単位時間当り生成されるアンモニア量が機関低負荷運転領域に比べて低下するように、ベース空燃比が小さく

くされ、空燃比のリッチの度合が小さくされ、空燃比をリッチにする周期が短くされる請求項 1 に記載の火花点火式内燃機関の排気浄化装置。

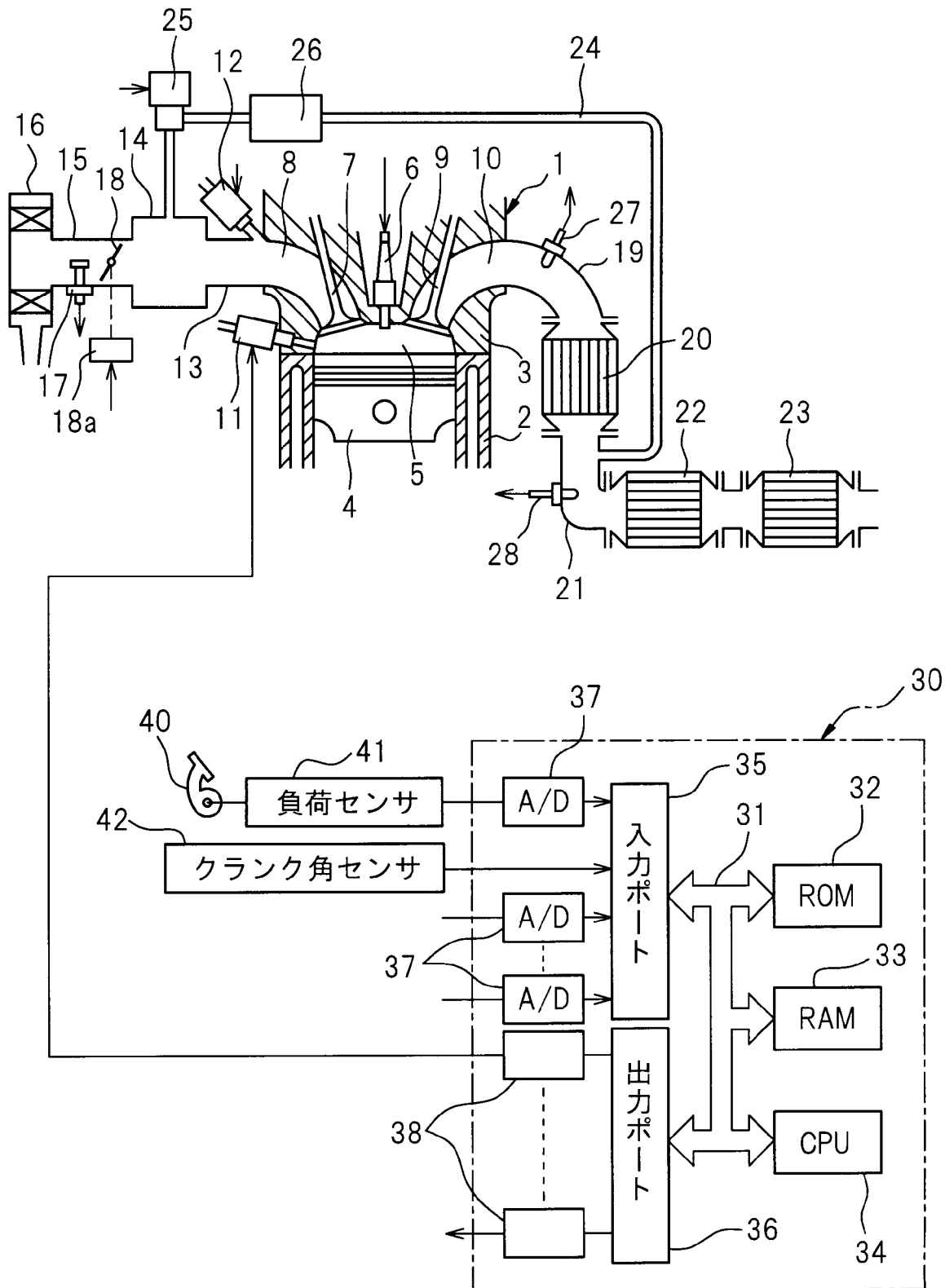
[請求項3] 該 NO_x 選択還元触媒が劣化したか否かが判別され、 NO_x 選択還元触媒が劣化したと判断されたときには、該機関中負荷運転領域では燃焼室内における空燃比が理論空燃比にフィードバック制御される請求項 2 に記載の火花点火式内燃機関の排気浄化装置。

[請求項4] NO_x 吸蔵触媒に吸蔵されている NO_x 吸蔵量が算出されており、上記機関低負荷運転領域において機関の運転が行われているときに、該 NO_x 吸蔵量が予め定められた第一の許容 NO_x 吸蔵量を超えたときに燃焼室内における空燃比がリッチとされ、上記機関中負荷運転領域において機関の運転が行われているときに、該 NO_x 吸蔵量が予め定められた第二の許容 NO_x 吸蔵量を超えたときに燃焼室内における空燃比がリッチとされ、該第二の許容 NO_x 吸蔵量は該第一の許容 NO_x 吸蔵量に比べて小さな値とされている請求項 2 に記載の火花点火式内燃機関の排気浄化装置。

[請求項5] NO_x 吸蔵触媒の触媒担体上には、貴金属触媒が担持されており、更にこの触媒担体上にはカリウムK、ナトリウムNa、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類金属、ランタノイドのような希土類および銀Ag、銅Cu、鉄Fe、イリジウムIrのような NO_x に電子を供与しうる金属から選ばれた少なくとも一つを含む塩基性層が形成されている請求項 1 に記載の火花点火式内燃機関の排気浄化装置。

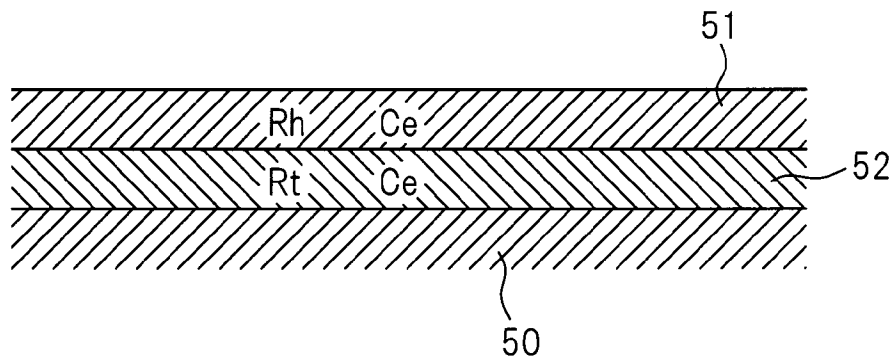
[図1]

図1



[図2]

図2



[図3]

図3A

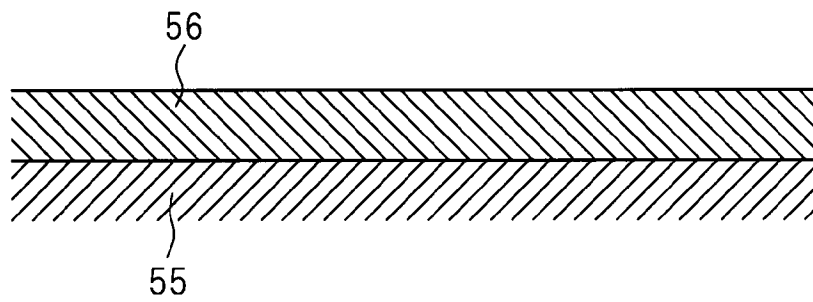
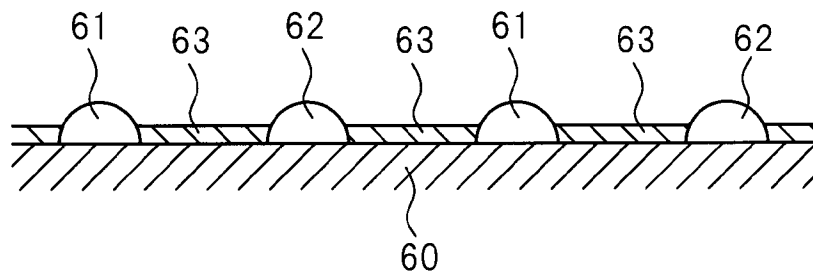


図3B



[図4]

図 4A

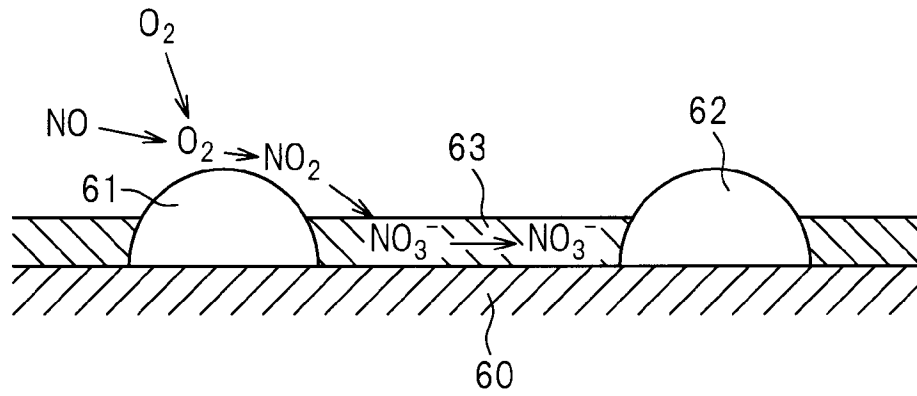
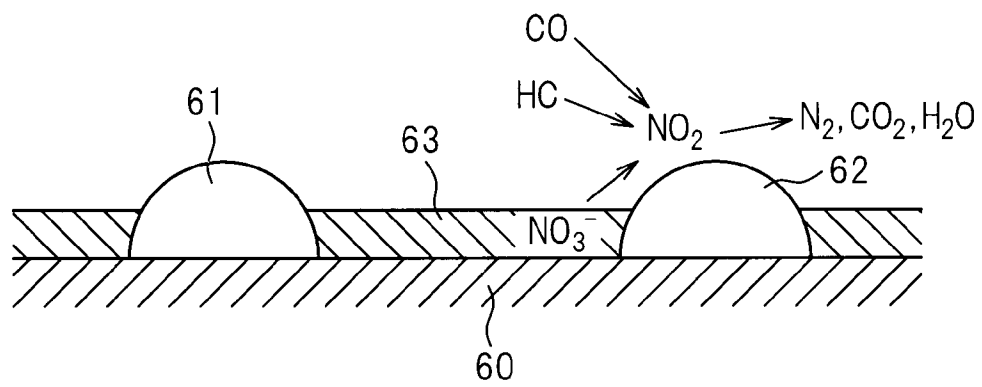
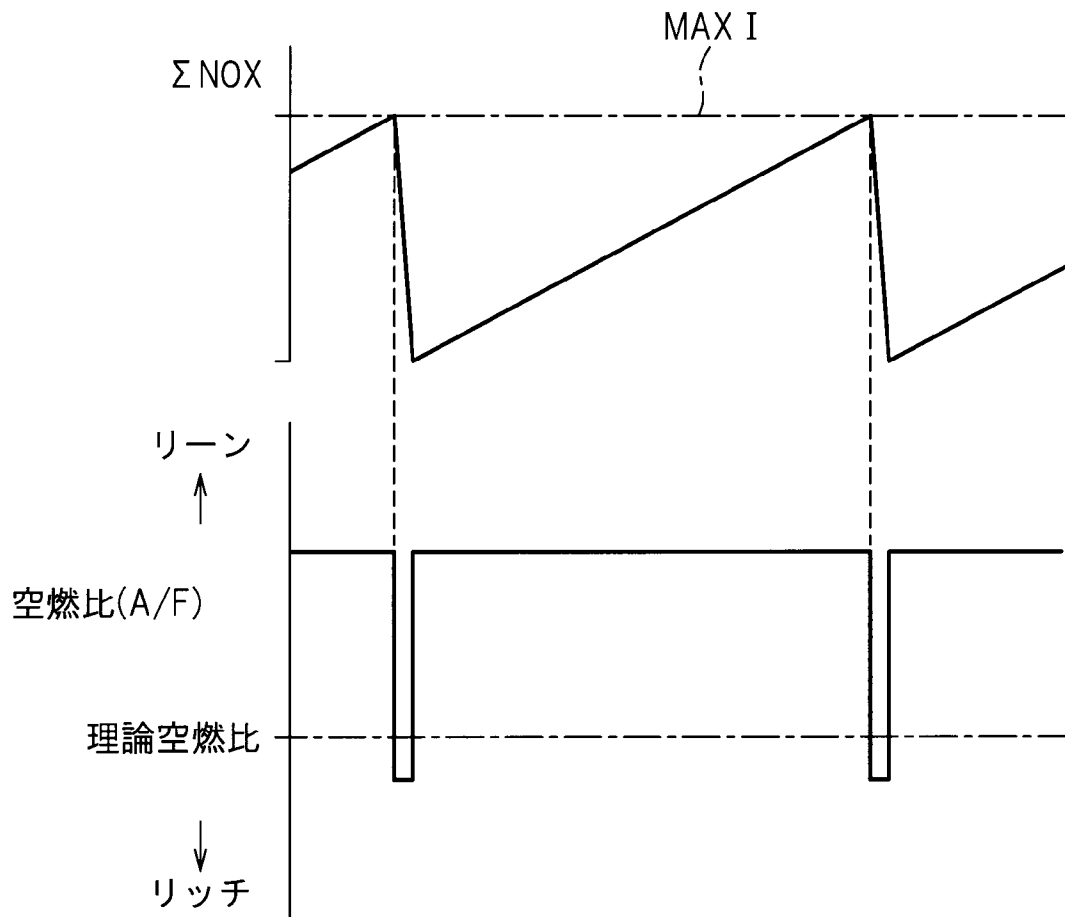


図 4B



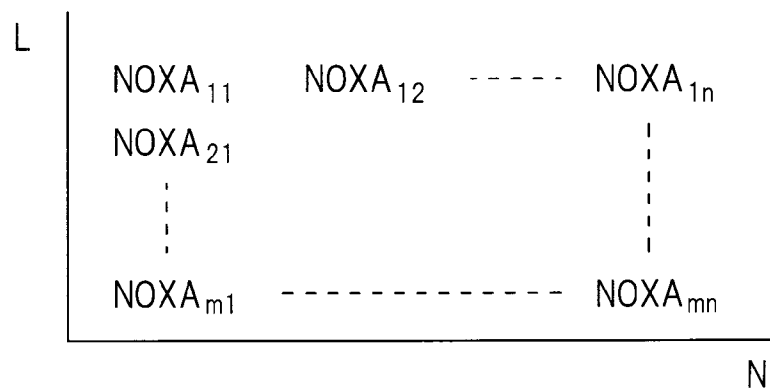
[図5]

図5



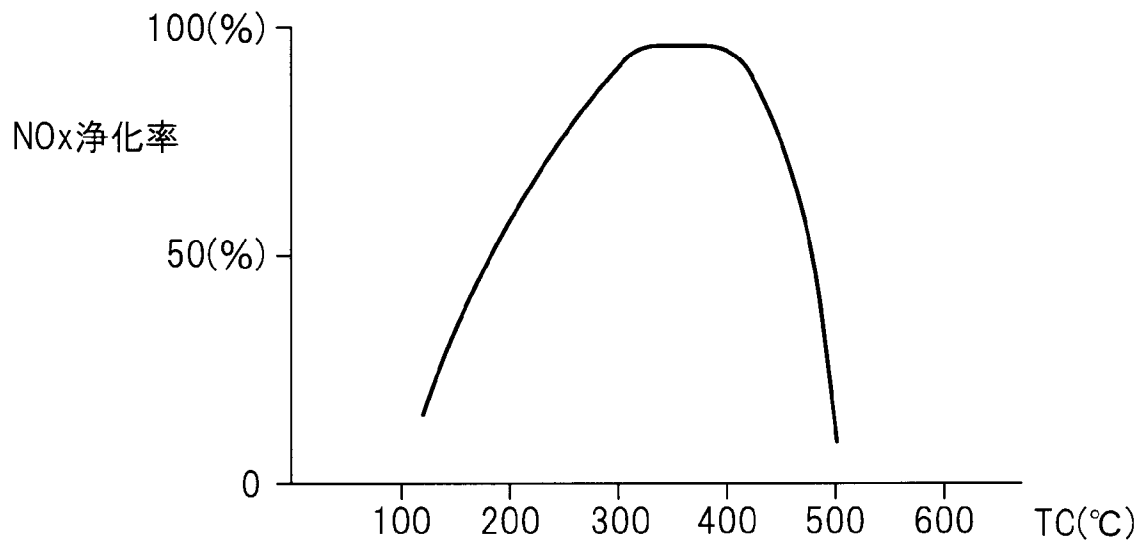
[図6]

図6



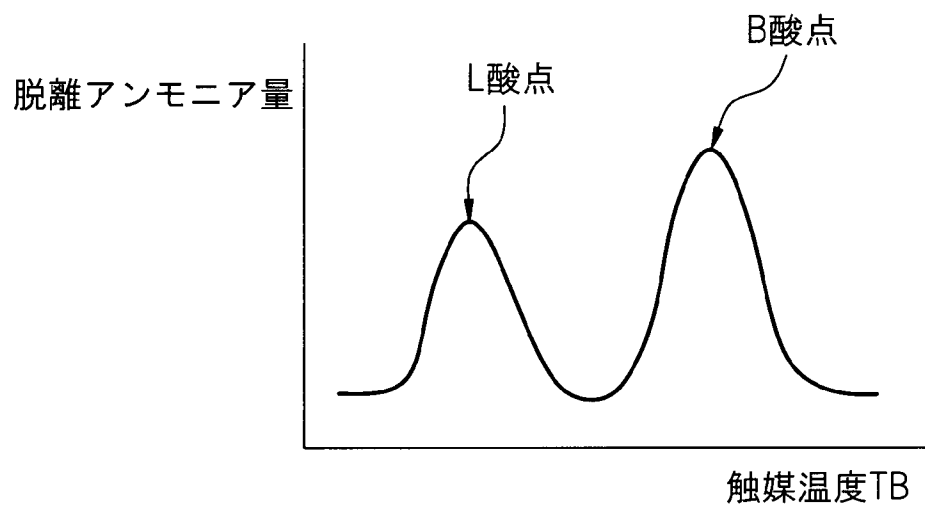
[図7]

図7



[図8]

図8



[図9]

図9A

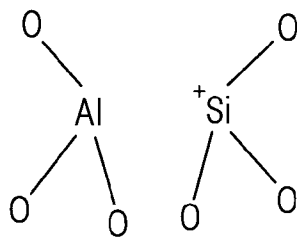
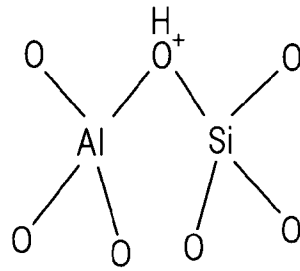
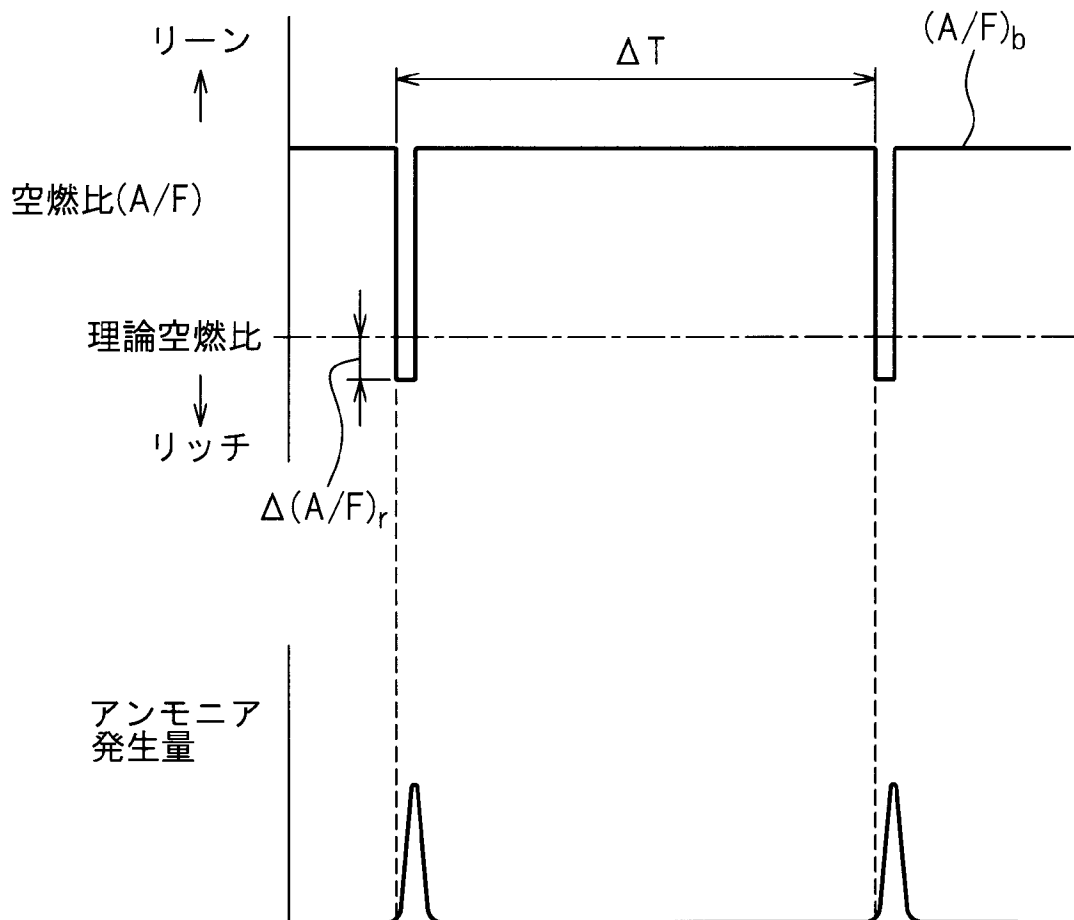


図9B



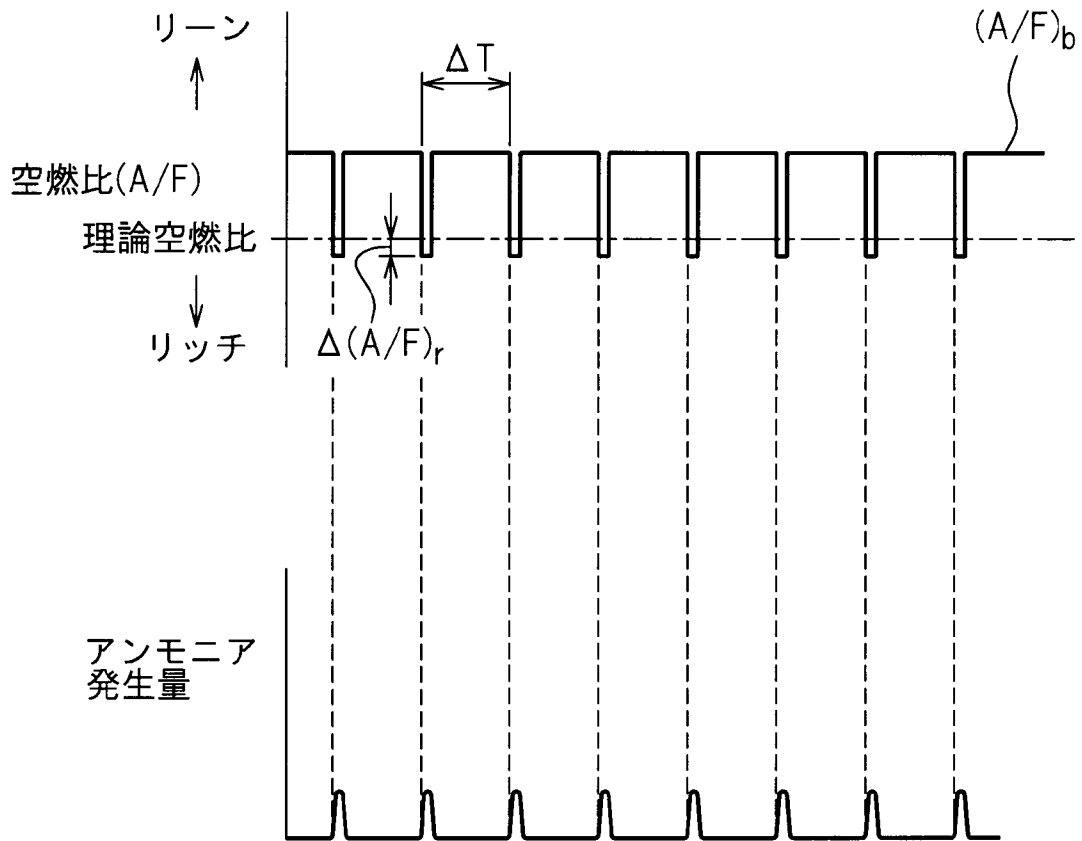
[図10]

図10



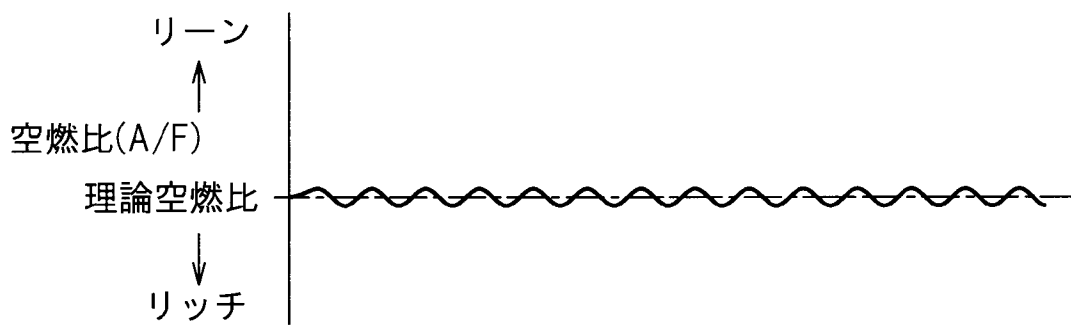
[図11]

図11



[図12]

図12



[図13]

図13A

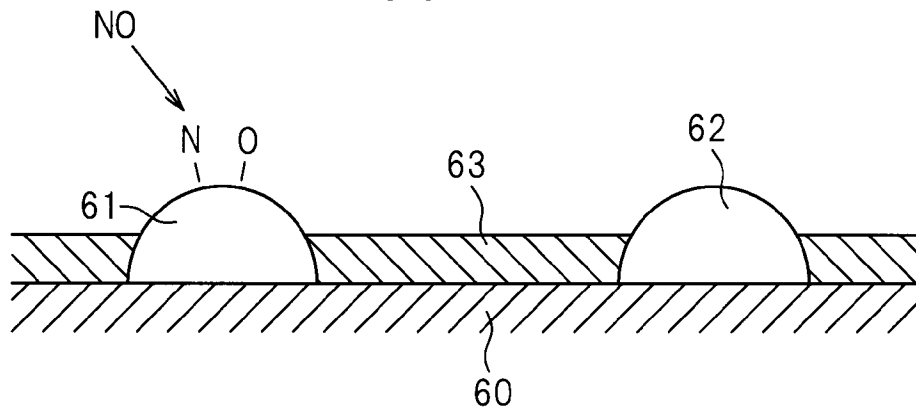
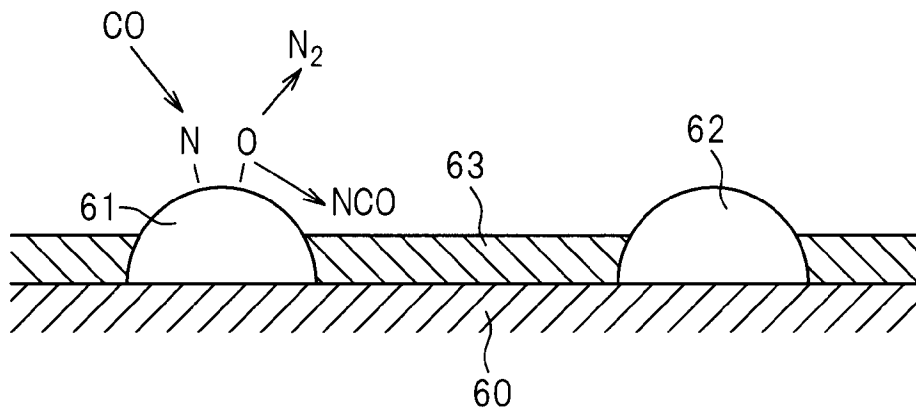


図13B



[图14]

图14A

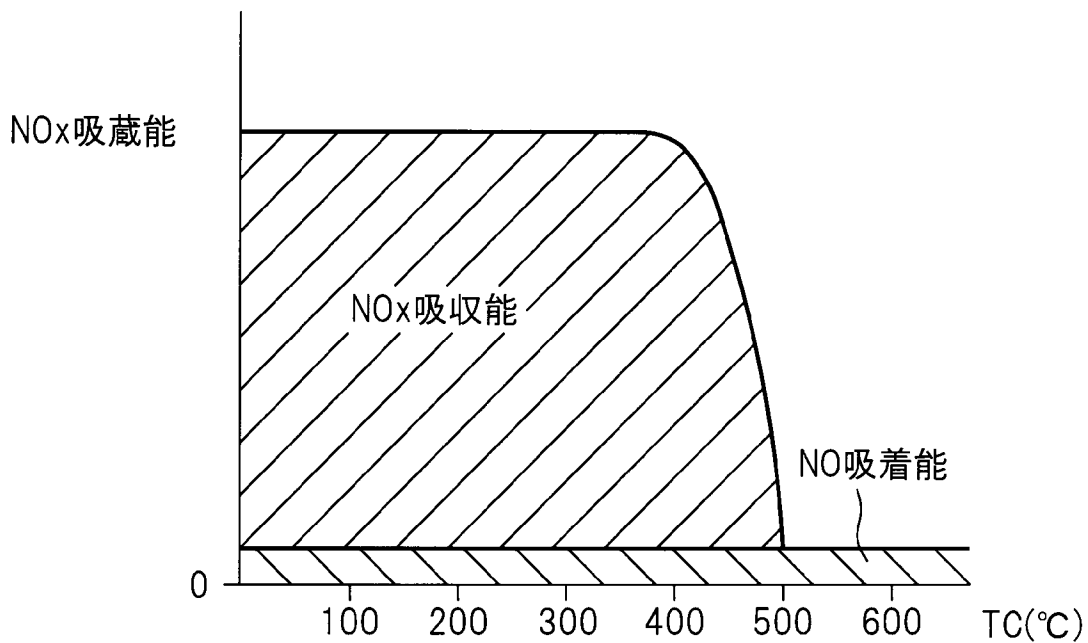
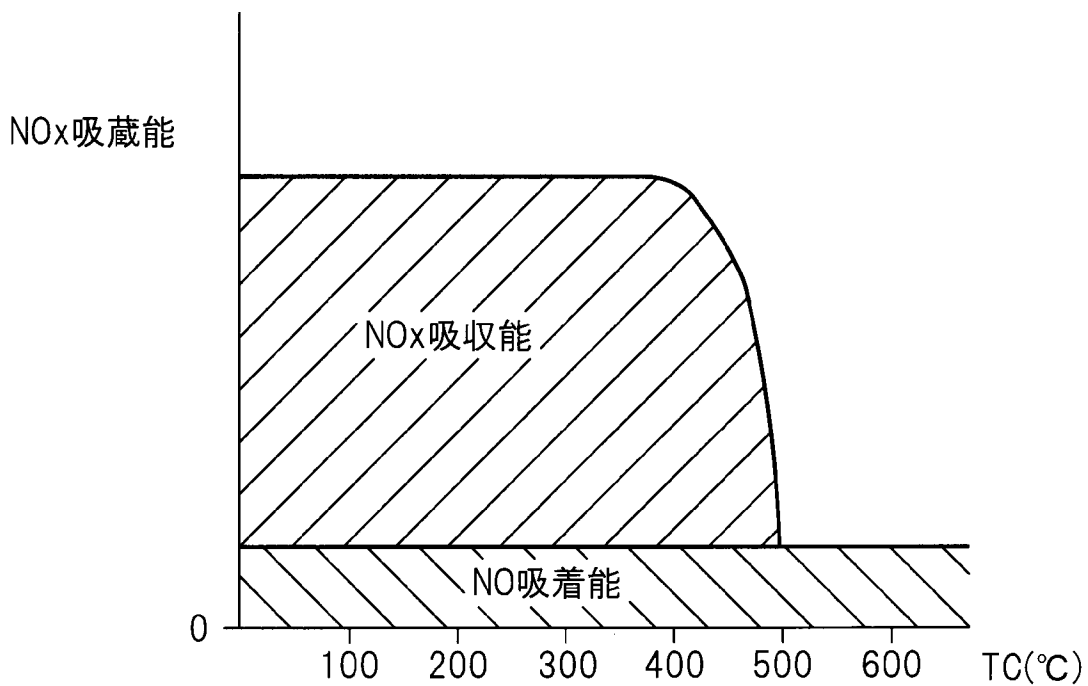


图14B



[図15]

図15A

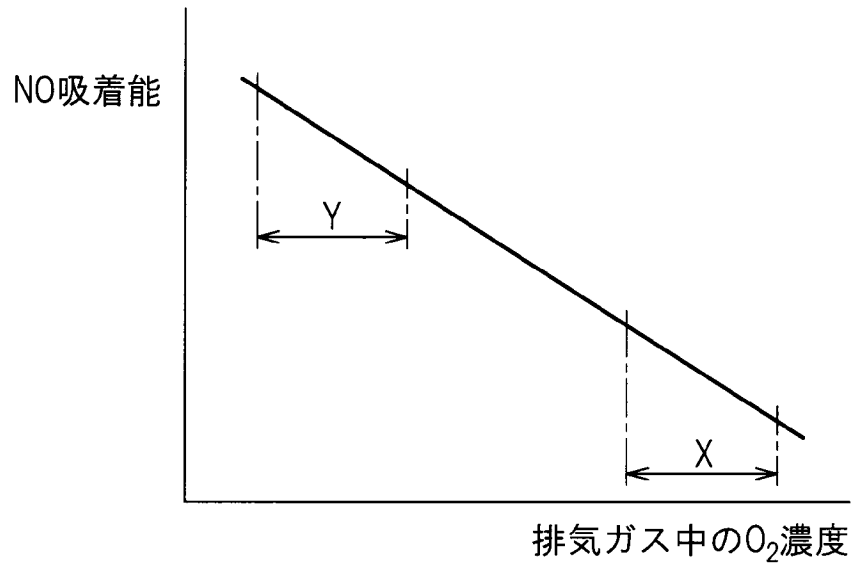
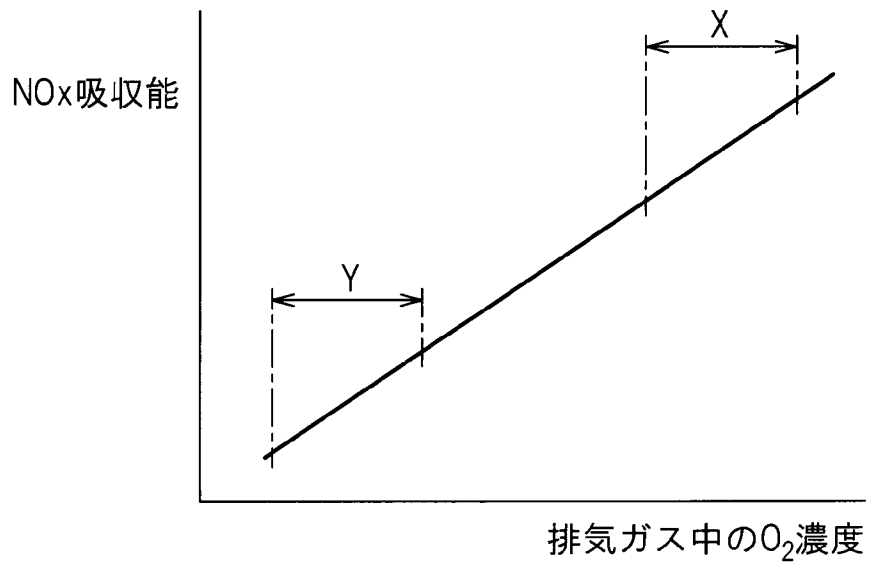
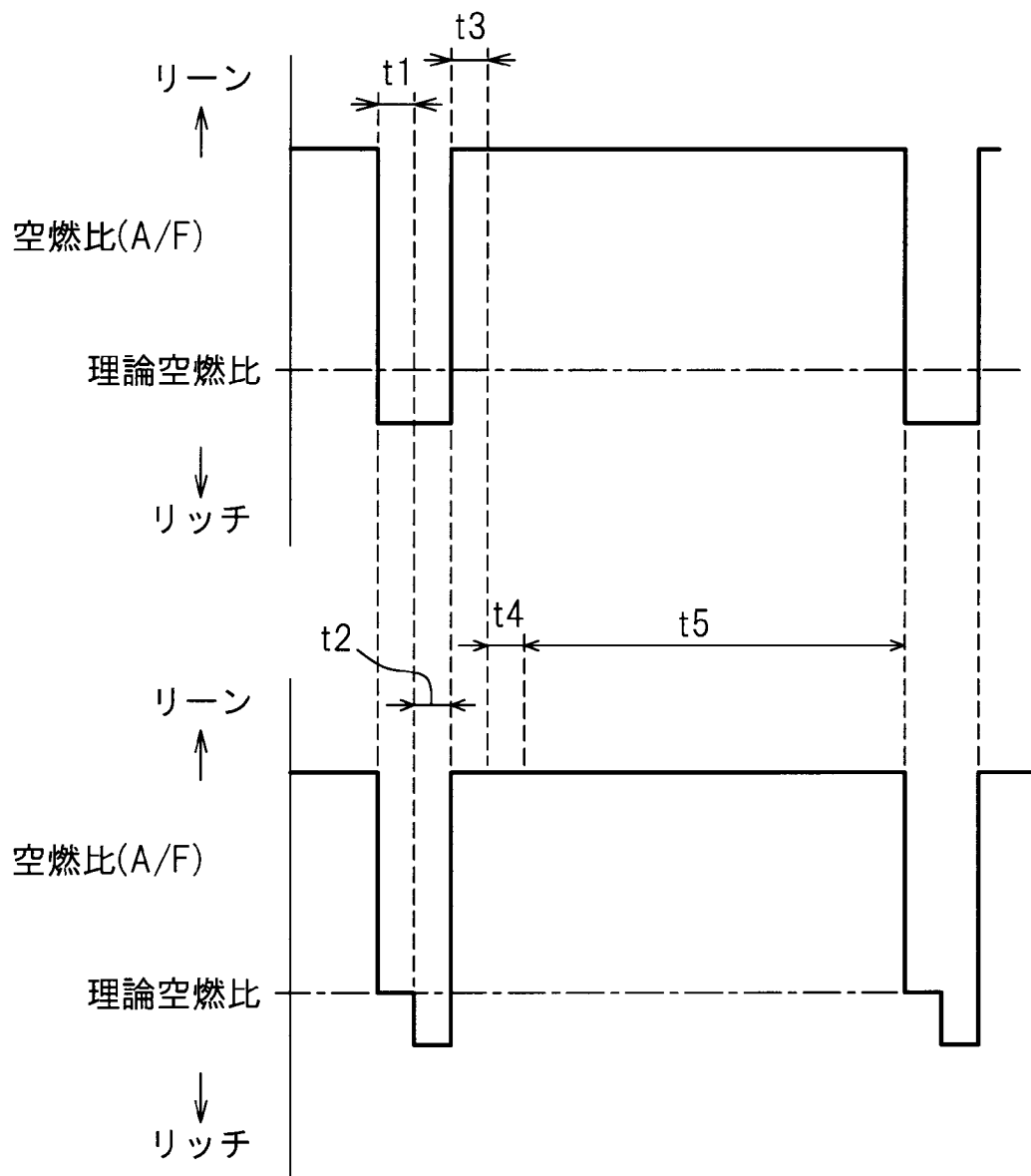


図15B



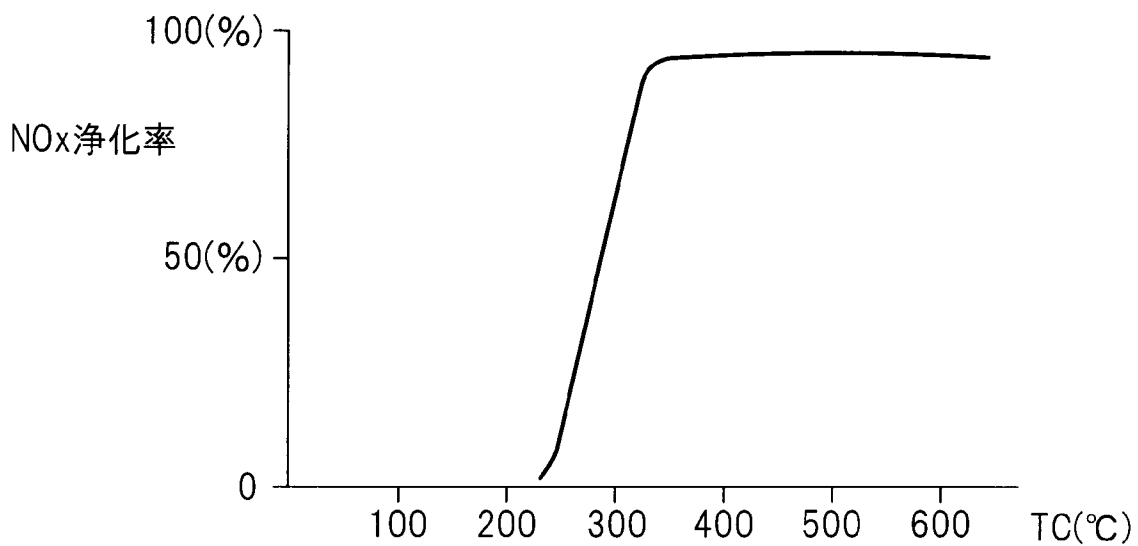
[図16]

図16



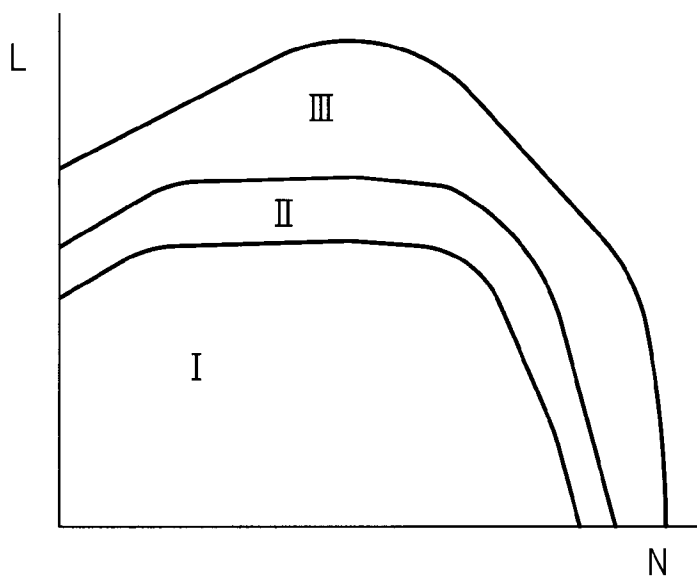
[図17]

図17



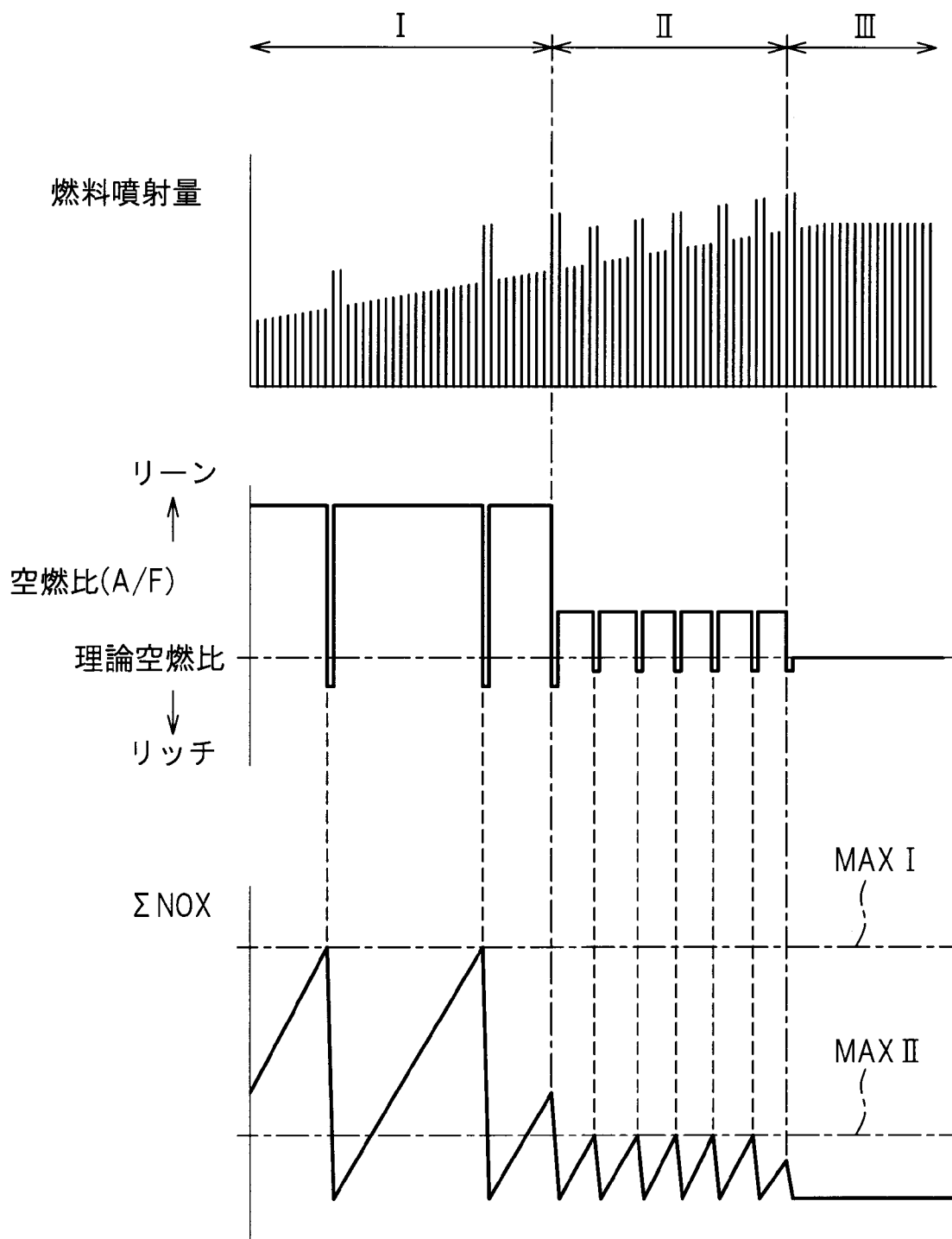
[図18]

図18



[図19]

図19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01N3/08(2006.01) i, F01N3/20(2006.01) i, F02D41/02(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)

F01N3/08, F01N3/20, F02D41/02

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2008-286102 A (Isuzu Motors Ltd.), 27 November 2008 (27.11.2008), paragraph [0027] & US 2010/0115926 A1 & EP 2149684 A1 & WO 2008/142930 A1 & CN 101680329 A & AU 2008252224 A	1-5
A	JP 2002-364415 A (Mazda Motor Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), fig. 2 & US 2003/0010020 A1 & EP 1270908 A2	1-5
A	JP 4868096 B2 (Toyota Motor Corp.), 01 February 2012 (01.02.2012), claims; fig. 14, 16 & EP 2402572 A1 & WO 2011/114501 A1 & CA 2755977 A & CN 102378854 A	1-5

 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
28 September, 2012 (28.09.12)Date of mailing of the international search report
09 October, 2012 (09.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/142028 A1 (Toyota Motor Corp.), 17 November 2011 (17.11.2011), paragraph [0010] & CN 102510935 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. F01N3/08(2006.01)i, F01N3/20(2006.01)i, F02D41/02(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. F01N3/08, F01N3/20, F02D41/02

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
A	JP 2008-286102 A (いすゞ自動車株式会社) 2008. 11. 27, 段落 0027 & US 2010/0115926 A1 & EP 2149684 A1 & WO 2008/142930 A1 & CN 101680329 A & AU 2008252224 A	1-5
A	JP 2002-364415 A (マツダ株式会社) 2002. 12. 18, 第2図 & US 2003/0010020 A1 & EP 1270908 A2	1-5

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 28.09.2012	国際調査報告の発送日 09.10.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 山田 由希子 電話番号 03-3581-1101 内線 3355

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 4868096 B2 (トヨタ自動車株式会社) 2012. 02. 01, 特許請求の範囲、第 1 4 図、第 1 6 図 & EP 2402572 A1 & WO 2011/114501 A1 & CA 2755977 A & CN 102378854 A	1 - 5
A	WO 2011/142028 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011. 11. 17, 段落 0 0 1 0 & CN 102510935 A	1 - 5