

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5218672号
(P5218672)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.

F 1

FO1N 3/36 (2006.01)
FO1N 3/08 (2006.01)
FO1N 3/10 (2006.01)
BO1D 53/94 (2006.01)
BO1D 53/86 (2006.01)

FO1N 3/36 B
FO1N 3/08 B
FO1N 3/10 A
BO1D 53/36 IO1A
BO1D 53/36 ZAB

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-539833 (P2011-539833)
(86) (22) 出願日 平成23年4月15日 (2011. 4. 15)
(86) 国際出願番号 PCT/JP2011/059880
(87) 国際公開番号 W02012/140784
(87) 国際公開日 平成24年10月18日 (2012. 10. 18)
審査請求日 平成23年9月20日 (2011. 9. 20)

(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 100147555
弁理士 伊藤 公一
(74) 代理人 100130133
弁理士 曾根 太樹

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】

炭化水素を供給するための炭化水素供給弁を機関排気通路内に配置し、炭化水素供給弁下流の機関排気通路内に排気ガス中に含まれる 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を配置し、該排気浄化触媒の排気ガス流通表面上には貴金属触媒が担持されていると共に該貴金属触媒周りには塩基性の排気ガス流通表面部分が形成されており、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でもって振動させると排気ガス中に含まれる NO_x 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_x の吸蔵量が増大する性質を有しており、機関運転時において排気浄化触媒に NO_x が吸蔵されているときに、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度変化の振幅が該予め定められた範囲内の振幅となるように炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射量を制御すると共に、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度が予め定められた範囲内の周期でもって振動するように炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射周期を制御して、排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒に吸蔵されている NO_x を還元せしめるようにした内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】

上記排気浄化触媒内において、排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒に吸蔵されている NO_x 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、上記炭化水素の噴射周期は還元性中間体を生成し続けるのに必要な周期で

ある請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 3】

上記炭化水素の噴射周期が0.3秒から 5 秒の間である請求項 2 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 4】

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該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ことにより排気ガス中に含まれる NO_x を還元する第 1 の NO_x 浄化方法と、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度を該予め定められた範囲内の振幅よりも大きくすることにより排気浄化触媒から吸蔵 NO_x を放出させて還元する第 2 の NO_x 浄化方法と、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度を該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ことにより排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒に吸蔵されている NO_x を共に還元する第 3 の NO_x 浄化方法とを機関の運転状態に応じて選択的に用い、該第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われるときには第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われるときに比べて、排気浄化触媒に流入する炭化水素濃度変化の振幅が増大され、該第 2 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われている場合において排気浄化触媒から吸蔵 NO_x を放出させるときには第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われるときおよび第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われるときに比べて、排気浄化触媒に流入する炭化水素濃度変化の振幅が増大される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 5】

排気浄化触媒が活性化して第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が開始されたときに排気浄化触媒に NO_x が吸蔵されているときには、第 2 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用又は第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用のいずれか一方が行われる請求項 4 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 6】

該第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用は、排気浄化触媒の温度が予め求められている温度範囲内にあるときに行うことができ、該温度範囲は排気浄化触媒への NO_x 吸蔵量が増大するにつれて低下する請求項 4 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 7】

該第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用は、排気浄化触媒の NO_x 吸蔵量が予め定められた設定値よりも低いときに行われる請求項 4 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 8】

上記貴金属触媒は白金Ptと、ロジウムRhおよびパラジウムPdの少なくとも一方とにより構成される請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項 9】

上記排気浄化触媒の排気ガス流通表面上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属又は希土類又は NO_x に電子を供与しうる金属を含む塩基性層が形成されており、該塩基性層の表面が上記塩基性の排気ガス流通表面部分を形成している請求項 1 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のときには排気ガス中に含まれる NO_x 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_x を放出する NO_x 吸蔵触媒を配置し、 NO_x 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_x 吸蔵触媒から NO_x 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_x 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）。

この内燃機関では NO_x 吸蔵触媒から NO_x 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_x 吸蔵触媒に送り込まれる。その結果、 NO_x 吸蔵触媒から放出された NO_x が良好に還元せしめられることになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3969450号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら NO_x 吸蔵触媒は高温になると NO_x 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_x 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。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、炭化水素を供給するための炭化水素供給弁を機関排気通路内に配置し、炭化水素供給弁下流の機関排気通路内に排気ガス中に含まれる 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を配置し、排気浄化触媒の排気ガス流通表面上には貴金属触媒が担持されていると共に貴金属触媒周りには塩基性の排気ガス流通表面部分が形成されており、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でもって振動させると排気ガス中に含まれる 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 NO_x の吸蔵量が増大する性質を有しており、機関運転時において排気浄化触媒に NO_x が吸蔵されているときに、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度変化の振幅が予め定められた範囲内の振幅となるように炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射量を制御すると共に、排気浄化触媒に流入する炭化水素の濃度が予め定められた範囲内の周期でもって振動するように炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射周期を制御して排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒に吸蔵されている NO_x を還元せしめるようにした内燃機関の排気浄化装置が提供される。

20

30

【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 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。

40

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 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7Aおよび7B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図解的に示す図である。

図9は NO_x 浄化率を示す図である。

図10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11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12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13は同一の 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

50

ΔH との関係を示す図である。

図14は炭化水素濃度の振幅 ΔH と NO_x 浄化率との関係を示す図である。

図15は炭化水素濃度の振動周期 ΔT と NO_x 浄化率との関係を示す図である。

図16は排気浄化触媒への流入排気ガスの空燃比の変化等を図解的に示す図である。

図17は排出 NO_x 量 NOXA のマップを示す図である。

図18は燃料噴射時期を示す図である。

図19は炭化水素供給量 WR のマップを示す図である。

図20は炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射パターンと排気浄化触媒への流入排気ガス中の炭化水素濃度変化等を示す図である。

図21は炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射パターンと排気浄化触媒への流入排気ガス中の炭化水素濃度変化とを示す図である。

図22は炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射パターンと排気浄化触媒への流入排気ガス中の炭化水素濃度変化とを示す図である。

図23Aから23Cは炭化水素の噴射時間等を示す図である。

図24は炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射パターンと排気浄化触媒への流入排気ガス中の炭化水素濃度変化とを示す図である。

図25Aおよび25Bは吸蔵 NO_x の挙動を説明するための図である。

図26は NO_x 放出温度 $TC1$ および境界温度 $TC2$ を示す図である。

図27は炭化水素供給弁からの炭化水素の噴射パターンと排気浄化触媒への流入排気ガス中の炭化水素濃度変化とを示す図である。

図28は炭化水素の噴射時間と噴射周期との関係を示す図である。

図29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30は NO_x 浄化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】

【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。

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捕集す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。

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 の下流には排気浄化触媒 13 の温度を検出するための温度センサ 23 が取付けられている。また、パティキュレートフィルタ 14 にはパティキュレートフィルタ 14 の前後の差圧を検出するための差圧センサ 24 が取付けられている。これら温度センサ 23、差圧センサ 24 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 では図 2 に示されるように例えばアルミナからなる触媒担体 50 上には貴金属触媒 51、52 が担持されており、更にこの触媒担体 50 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 53 が形成されている。排気ガスは触媒担体 50 上に沿って流れるので貴金属触媒 51、52 は排気浄化触媒 13 の排気ガス流通表面上に担持されていると言える。また、塩基性層 53 の表面は塩基性を呈するので塩基性層 53 の表面は塩基性の排気ガス流通表面部分 54 と称される。

一方、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。即ち、触媒担体 50 に担持されている貴金属触媒 51、52 は白金 Pt およびロジウム Rh から構成されている。なお、排気浄化触媒 13 の触媒担体 50 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 50 に担持されている貴金属触媒 51、52 は白金 Pt と、ロジウム Rh およびパラジウム Pd の少なくとも一方とにより構成される。

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 は触媒 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。

図 4 は炭化水素供給弁 15 からの炭化水素の供給タイミングと排気浄化触媒 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 13 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 13 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 13 への流入排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ を変

10

20

30

40

50

化させたときの排気浄化触媒 1 3 による 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 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°C 以上の高温領域においても極めて高い NO_x 浄化率が得られることが判明したのである。

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塩基性層 5 3 の表面上に、即ち排気浄化触媒 1 3 の塩基性排気ガス流通表面部分 5 4 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 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。

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 NO は図 6 A に示されるように白金 5 1 上において酸化されて NO_2 となり、次いでこの NO_2 は更に酸化されて NO_3 となる。また、 NO_2 の一部は NO_2^- となる。この場合、 NO_3 の生成量の方が NO_2^- の生成量よりもはるかに多い。従って白金 Pt 5 1 上には多量の NO_3 と少量の NO_2^- が生成されることになる。これら NO_3 および NO_2^- は活性が強く、以下これら NO_3 および NO_2^- を活性 NO_x^* 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 NO_x^* 周りの炭化水素濃度が高くなる。ところで活性 NO_x^* が生成された後、活性 NO_x^* 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 NO_x^* は酸化され、硝酸イオン NO_3^- の形で塩基性層 5 3 内に吸収される。しかしながらこの一定時間が経過する前に活性 NO_x^* 周りの炭化水素濃度が高くと図 6 B に示されるように活性 NO_x^* は白金 5 1 上においてラジカル状の炭化水素 HC と反応し、それにより還元性中間体が生成される。この還元性中間体は塩基性層 5 3 の表面上に付着又は吸着される。

なお、このとき最初に生成される還元性中間体はニトロ化合物 $\text{R}-\text{NO}_2$ であると考えられる。このニトロ化合物 $\text{R}-\text{NO}_2$ は生成されるとニトリル化合物 $\text{R}-\text{CN}$ となるがこのニトリル化合物 $\text{R}-\text{CN}$ はその状態では瞬時しか存続し得ないのでただちにイソシアネート化合物 $\text{R}-\text{NCO}$ となる。このイソシアネート化合物 $\text{R}-\text{NCO}$ は加水分解するとアミン化合物 $\text{R}-\text{NH}_2$ となる。ただしこの場合、加水分解されるのはイソシアネート化合物 $\text{R}-\text{NCO}$ の一部であると考えられる。従って図 6 B に示されるように塩基性層 5 3 の表面上に保持又は吸着されている還元性中間体の大部分はイソシアネート化合物 $\text{R}-\text{NCO}$ およびアミン化合物 $\text{R}-\text{NH}_2$ であると考えられる。

一方、図 6 B 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 1 3 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 6 A に示されるように還元性中間体と活性 NO_x^* とが反応するようになる。このとき活性 NO_x^* は還元性中間体 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ と反応して N_2 、 CO_2 、 H_2O となり、斯くして NO_x が浄化されることになる。

このように排気浄化触媒 1 3 では、排気浄化触媒 1 3 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 1 3 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 NO_x^* が還元性中間体と反応し、 NO_x が浄化される。即ち、排気浄化触媒 1 3 により NO_x を浄化するには排気浄化触媒 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 NO_x^* 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 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 NO_x^* と反応するまで、十分な量の還元性中間体 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ を塩基性層 5 3 上に、即ち塩基性排気ガス流通表面部分 2 4 上保持しておかなければならず、そのために塩基性の排気ガス流通表面部分 2 4 が設けられている。

10

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 NO_x^* は還元性中間体を生成することなく硝酸塩の形で塩基性層 5 3 内に吸収されることになる。これを回避するためには排気浄化触媒 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周期で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 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 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ を生成するために排気浄化触媒 1 3 の排気ガス流通表面上には貴金属触媒 5 1, 5 2 が担持されており、生成された還元性中間体 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ を排気浄化触媒 1 3 内に保持しておくために貴金属触媒 5 1, 5 2 周りには塩基性の排気ガス流通表面部分 5 4 が形成されており、塩基性の排気ガス流通表面部分 5 4 上に保持された還元性中間体 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ の還元作用により 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 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ 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。

20

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塩基性層 5 3 の表面上から還元性中間体 $\text{R}-\text{NCO}$ や $\text{R}-\text{NH}_2$ が消滅し、このとき白金 Pt 5 3 上において生成された活性 NO_x^* は図 7 A に示されるように硝酸イオン NO_3^- の形で塩基性層 5 3 内に拡散し、硝酸塩となる。即ち、このときには排気ガス中の NO_x は硝酸塩の形で塩基性層 5 3 内に吸収されることになる。

30

一方、図 7 B はこのように NO_x が硝酸塩の形で塩基性層 5 3 内に吸収されているときに排気浄化触媒 1 3 内に流入する排気ガスの空燃比が理論空燃比又はリッチにされた場合を示している。この場合には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 5 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 7 B に示されるように NO_2 の形で塩基性層 5 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。

図 8 は塩基性層 5 3 の NO_x 吸収能力が飽和する少し前に排気浄化触媒 1 3 に流入する排気ガスの空燃比 (A/F) i_n を一時的にリッチにするようにした場合を図解的に示している。なお、図 8 に示す例ではこのリッチ制御の時間間隔は 1 分以上である。この場合には排気ガスの空燃比 (A/F) i_n がリーンのときに塩基性層 5 3 内に吸収された NO_x は、排気ガスの空燃比 (A/F) i_n が一時的にリッチにされたときに塩基性層 5 3 から一気に放出されて還元される。従ってこの場合には塩基性層 5 3 は NO_x を一時的に吸収するための吸収剤の役目を果している。

40

なお、このとき塩基性層 5 3 が NO_x を一時的に吸着する場合もあり、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このとき塩基性層 5 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。即ち、この場合には、機関吸気通路、燃焼室 2 および排気浄化触媒 1 3 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、排気浄化触媒 1 3 は、排気ガスの空燃比がリーンのときには NO_x を吸蔵し、排気ガス中の酸素濃度が低下すると

50

吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒として機能している。

図9は、排気浄化触媒13をこのように NO_x 吸蔵触媒として機能させたときの NO_x 浄化率を示している。なお、図9の横軸は排気浄化触媒13の触媒温度TCを示している。排気浄化触媒13を NO_x 吸蔵触媒として機能させた場合には図9に示されるように触媒温度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℃以上になると硝酸塩が熱分解して NO_2 の形で排気浄化触媒13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である。しかしながら図4から図6A、6Bに示される新たな NO_x 浄化方法では図6A、6Bからわかるように硝酸塩は生成されず或いは生成されても極く微量であり、斯くして図5に示されるように触媒温度TCが高いときでも高い NO_x 浄化率が得られることになる。

そこで本発明では、炭化水素を供給するための炭化水素供給弁15を機関排気通路内に配置し、炭化水素供給弁15下流の機関排気通路内に排気ガス中に含まれる 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の排気ガス流通表面上には貴金属触媒51、52が担持されていると共に貴金属触媒51、52周りには塩基性の排気ガス流通表面部分54が形成されており、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期をもって振動させると排気ガス中に含まれる 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この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_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、それにより排気ガス中に含まれる 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。

即ち、図4から図6A、6Bに示される NO_x 浄化方法は、貴金属触媒を担持しかつ NO_x を吸収しうる塩基性層を形成した排気浄化触媒を用いた場合において、ほとんど硝酸塩を形成することなく NO_x を浄化するようにした新たな NO_x 浄化方法であると言えることができる。実際、この新たな NO_x 浄化方法を用いた場合には排気浄化触媒13を NO_x 吸蔵触媒として機能させた場合に比べて、塩基性層53から検出される硝酸塩は極く微量である。なお、この新たな NO_x 浄化方法を以下、第1の NO_x 浄化方法と称する。

次に図10から図15を参照しつつこの第1の NO_x 浄化方法についてもう少し詳細に説明する。

図10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10において ΔH 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、 ΔT 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。

更に図10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10においてXは、生成された活性 NO_x^* が硝酸塩の形で塩基性層53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 NO_x^* 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10のXは活性 NO_x^* 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 NO_x^* 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

10

20

30

40

50

上限 X を以下、要求最小空燃比と称する。

図 10 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 11 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 11 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 10 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。

一方、酸化力が弱い排気浄化触媒 13 を用いた場合には図 11 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 10 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 12 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って、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。

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り、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。

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 13 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 ΔH との関係を示している。図 13 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 ΔH 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 ΔT 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 ΔT を減少させることができる。

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 ΔH 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 14 に示されるように炭化水素濃度の振幅 ΔH 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 ΔH を 1000 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 とされている。

また、炭化水素濃度の振動周期 ΔT 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 NO_x^* 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 ΔT が 5 秒程度よりも長くなると活性 NO_x^* が硝酸塩の形で塩基性層 53 内に吸収され始め、従って図 15 に示されるように炭化水素濃度の振動周期 ΔT が 5 秒程度よりも長くなると 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 ΔT 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 ΔT 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 の排気ガス流通表面上に堆積し始め、従って図 15 に示されるように炭化水素濃度の振動周期 ΔT がほぼ 0.3 秒以下になると 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。

次に図 16 から図 19 を参照しつつ排気浄化触媒 13 を NO_x 吸蔵触媒として機能させた場合の NO_x 浄化方法について具体的に説明する。このように排気浄化触媒 13 を NO_x 吸蔵触媒として機能させた場合の NO_x 浄化方法を以下、第 2 の NO_x 浄化方法と称する。

この第 2 の NO_x 浄化方法では図 16 において図解的に示されるように塩基性層 53 に吸蔵された吸蔵 NO_x 量 ΣNO_x が予め定められた許容量 MAX を越えたときに、排気浄化触媒 13 に流入する排気ガスの空燃比 (A/F) i_n が一時的にリッチにされる。排気ガスの空燃比 (A/F) i_n がリッチにされると排気ガスの空燃比 (A/F) i_n がリーンのときに塩基性層 53 内に吸蔵された NO_x が塩基性層 53 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。

吸蔵 NO_x 量 ΣNO_x 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 $NO_x A$ が噴射量 Q および機関回転数 N の関数として図 17 に示すようなマップの形で予め ROM 32 内に記憶されており、この排出 NO_x 量 $NO_x A$ から吸蔵 NO_x 量 ΣNO_x が算出される。この場合、前述したように排気ガスの空燃比 (A/F) i_n がリッチにされる周期は通常 1 分以上である。

この第 2 の NO_x 浄化方法では図 18 に示されるように燃焼室 2 内に燃料噴射弁 3 から燃焼用燃料 Q に加え、追加の燃料 WR を噴射することによって排気浄化触媒 13 に流入する排気ガスの空燃比 (A/F) i_n がリッチにされる。なお、図 18 の横軸はクランク角を示している。この追加の燃料 WR は燃焼はするが機関出力となって現われない時期に、即ち圧縮上死点後 $ATDC 90^\circ$ の少し手前で噴射される。この燃料量 WR は噴射量 Q および機関回転数 N の関数として図 19 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。無論、この場合炭化水素供給弁 15 からの炭化水素の供給量を増大させることによって排気ガスの空燃比 (A/F) i_n をリッチにすることもできる。

さて、再び第 1 の NO_x 浄化方法についての説明に戻ると、第 1 の NO_x 浄化方法を用いて NO_x を良好に浄化するためには前述したように炭化水素濃度の振幅 ΔH および振動周期 ΔT を適切に制御する必要がある。即ち、第 1 の NO_x 浄化方法を用いて NO_x を良好に浄化するためには、排気浄化触媒 13 への流入排気ガスの空燃比 (A/F) i_n が要求最小空燃比 X 以下となるように炭化水素濃度の振幅 ΔH を制御し、炭化水素濃度の振動周期 ΔT を 0.3 秒から 5 秒の間に制御する必要がある。

この場合、本発明では炭化水素濃度の振動周期 ΔT は炭化水素供給弁 15 からの炭化水

10

20

30

40

50

素の噴射量を制御することに制御され、炭化水素濃度の振動周期 ΔT は炭化水素供給弁 15 からの炭化水素の噴射周期を制御することによって制御される。なおこの場合、炭化水素供給弁 15 からの炭化水素の噴射量は、炭化水素供給弁 15 からの炭化水素の噴射時間又は噴射圧の少なくとも一方を制御することに制御される。

ところで第 1 の NO_x 浄化方法により NO_x の浄化作用が行われているときに、最も要求されることはどのような運転状態でも高い NO_x 浄化率を得ることができ、供給された炭化水素が排気浄化触媒 13 をすり抜けないようにすることである。この点について検討を重ねた結果、排気浄化触媒 13 において完全に酸化される炭化水素の量と部分酸化される炭化水素の量が NO_x 浄化率と炭化水素のすり抜け量を支配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 20 を参照しつつ説明する。

10

図 20 には、炭化水素供給弁 15 から同一の噴射圧のもとで異なる噴射時間でもって噴射された炭化水素の三つの噴射パターン A, B, C が示されている。この場合、噴射時間は噴射パターン A が最も短かく、噴射パターン C が最も長くなっている。また、図 20 には各噴射パターン A, B, C により噴射が行われた後、排気浄化触媒 13 に流入する排気ガス中の炭化水素濃度の時間的な変化が示されている。更に図 20 には各噴射パターン A, B, C による噴射が行われたときの NO_x 浄化率と排気浄化触媒 13 の炭化水素のすり抜け量とが示されている。

さて、排気浄化触媒 13 に流入する排気ガス中の炭化水素濃度、即ち単位排気ガス量当りの炭化水素量が少ないときにはこの炭化水素は排気浄化触媒 13 において完全に酸化されてしまう。一方、排気ガス中の炭化水素濃度、即ち単位排気ガス量当りの炭化水素量が

20

増大すると排気浄化触媒 13 において全ての炭化水素を完全に酸化しえなくなる。このとき一部の炭化水素は部分酸化されることになる。このように排気ガス中の炭化水素濃度には排気浄化触媒 13 において全ての炭化水素が完全に酸化される限界が存在し、この限界が図 20 において X A で示されている。

即ち、図 20 において炭化水素濃度が限界 X A よりも低いときには全ての炭化水素が完全に酸化されるので図 20 において限界 X A よりも下方のハッチング領域 R A では全ての炭化水素が完全に酸化されることになる。この場合、ハッチング領域 R A の面積は炭化水素量を表しており、従ってハッチング領域 R A に相当する量の炭化水素が完全に酸化されることになる。なお、以下この限界 X A を完全酸化限界と称する。

一方、図 20 において完全酸化限界 X A よりも上方の領域 R B では排気浄化触媒 13 において炭化水素の部分酸化作用が行われる。この場合、図 20 においてハッチング領域 R B は部分酸化される炭化水素量を表わしている。この部分酸化された炭化水素から還元性中間体が生成されるのでこの部分酸化された炭化水素により第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x の浄化作用が行われることになる。なお、実際にはこの部分酸化された炭化水素の一部は還元性中間体の生成に使用されずに酸化されてしまい、部分酸化された残りの炭化水素によって還元性中間体が生成される。

30

一方、排気浄化触媒 13 に流入する排気ガス中の炭化水素濃度、即ち単位排気ガス量当りの炭化水素量が更に増大せしめられると一部の炭化水素は排気浄化触媒 13 において完全に酸化されないどころか部分酸化もされなくなり、この場合酸化もされない一部の炭化水素は排気浄化触媒 13 をすり抜けることになる。この炭化水素のすり抜けを生ずる炭化水素の限界が図 20 において X B で示されており、以下この限界 X B をすり抜け限界と称する。図 20 においてこのすり抜け限界 X B よりも上方のハッチング領域 R C は炭化水素のすり抜け量を表している。

40

排気ガス中に含まれる NO_x を第 1 の NO_x 浄化方法を用いて浄化するためには排気ガス中に含まれる NO_x 量に対して十分な量の炭化水素が部分酸化されることが必要であり、部分酸化される炭化水素量 R B が不十分である場合には NO_x 浄化率が低下することになる。図 20 における噴射パターン A はこのように部分酸化される炭化水素量 R B が不足している場合を示しており、この場合には図 20 に示されるように NO_x 浄化率が低下することになる。

50

に噴射パターンAに比べて噴射時間が長くされた場合を示している。噴射時間が長くされると部分酸化される炭化水素量RBが増大するために図20に示されるように NO_x 浄化率が高くなる。なお、図20は噴射パターンBであっても部分酸化される炭化水素量RBが若干不足している場合を示している。

図20において噴射パターンCは部分酸化される炭化水素量RBを更に増大するために噴射パターンBに比べて噴射時間が更に長くされた場合を示している。この場合、図20に示されるように NO_x 浄化率は向上する。しかしながらこの場合、炭化水素濃度がすり抜け限界XBを越えるので炭化水素のすり抜けが発生することになる。

第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行う際には通常は炭化水素のすり抜けが生じないようにする必要がある。従って本発明では第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行う際には通常は図20に示される例において炭化水素濃度のピークがすり抜け限界XBとなる噴射パターンBが用いられる。無論、噴射パターンAに示されるように炭化水素濃度のピークがすり抜け限界XBに達していなくても十分高い NO_x 浄化率が得られる場合には噴射パターンAが用いられる。即ち、本発明では第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行う際には通常は噴射パターンAか噴射パターンBのいずれかが用いられることになる。

さて、排気浄化触媒13の温度が上昇すると排気浄化触媒13において単位時間当たり酸化される炭化水素量が増大し、即ち炭化水素に対する酸化速度が増大し、その結果排気浄化触媒13の温度が上昇すると完全酸化限界XAが上昇する。一方、排気浄化触媒13の温度が上昇すると、温度が上昇する前にはすり抜けていた炭化水素が部分酸化されるようになるのですり抜け限界XBも上昇することになる。即ち、排気浄化触媒13の温度が上昇すると完全酸化限界XAとすり抜け限界XBが共に上昇することになる。従って第1の NO_x 浄化方法により NO_x の浄化を行う際にはこのことを考慮して炭化水素の噴射制御を行う必要がある。

図21および図22はこのことを考慮して炭化水素の噴射制御を行うようにしたときの一例を示している。なお、図21に示す例は、噴射圧を一定に維持した状態で噴射時間を制御することにより炭化水素の噴射量を制御するようにした場合を示しており、図22に示す例は、噴射圧および噴射時間の双方を制御することにより炭化水素の噴射量を制御するようにした場合を示している。

また、図21および図22において A_1 は機関回転数および負荷が比較的低いときの噴射パターンを示しており、 A_3 は機関回転数および負荷が比較的高いときの噴射パターンを示しており、 A_2 は機関回転数および負荷が夫々 A_1 で示される場合と A_3 で示される場合の間である場合の噴射パターンを示している。即ち、機関回転数および負荷が高くなるにつれて噴射パターンは A_1 から A_3 に向けて変化せしめられる。

さて、機関回転数および負荷が高くなるほど排気浄化触媒13の温度が高くなり、従って機関回転数および負荷が高くなるほど完全酸化限界XAおよびすり抜け限界XBも高くなる。一方、回転数および負荷が高くなるほど機関からの単位時間当たりの排出 NO_x 量が増大し、従って機関回転数および負荷が高くなるほど部分酸化される炭化水素量RBを増大する必要がある。この場合、部分酸化される炭化水素量RBを増大させるには炭化水素の噴射量を増大させる必要がある。従って NO_x の浄化に必要な量の部分酸化炭化水素を生成しうるように図21に示される例では機関回転数および負荷が高くなるにつれ噴射時間を長くすることにより噴射量が増量せしめられ、図22に示される例では機関回転数および負荷が高くなるにつれて噴射圧および噴射時間を共に長くすることによって噴射量が増量せしめられる。

このように噴射量は噴射時間のみを制御することによっても、或いは噴射圧および噴射時間の双方を制御することによっても制御することができるが、以下噴射時間のみを制御することによって噴射量を制御するようにした場合を例にとって本発明を説明する。

図23Aはこのように噴射時間のみを制御することによって噴射量を制御するようにした場合に、 NO_x の浄化に必要な量の部分酸化炭化水素を生成することのできる等噴射時間線を示している。図23Aからわかるように炭化水素の噴射時間は燃焼室2内への燃料

噴射量 Q が増大するほど、即ち機関負荷が増大するほど長くなり、機関回転数 N が高くなるほど長くなる。この噴射時間 WT は燃料噴射量 Q および機関回転数 N の関数として図23Bに示すようなマップの形で予めROM32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 ΔT 、即ち炭化水素の噴射周期 ΔT も同様に噴射量 Q および機関回転数 N の関数として図23Cに示すようなマップの形で予めROM32内に記憶されている。

機関運転時に炭化水素供給弁15から図23Bに示される噴射時間 WT_{ij} および図23Cに示される噴射周期 ΔT_{ij} でもって炭化水素が噴射されると第1の NO_x 浄化方法による良好な NO_x 浄化作用が行われる。図24はこのように第1の NO_x 浄化方法による良好な NO_x 浄化作用が行われているときの炭化水素の噴射パターンと炭化水素濃度変化を示している。このときには図24において領域RAに示される量の炭化水素が完全酸化せしめられており、このときこの炭化水素の酸化反応熱によって排気浄化触媒13は活性化した状態に維持されている。

10

さて、排気浄化触媒13が活性化していて第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われているときには前述したように硝酸塩は生成されず或いは生成されても極く微量であり、従ってこのときには排気浄化触媒13にほとんど NO_x が吸蔵されていない。一方、排気浄化触媒13が活性化していないときには第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行うことができず、このとき排気ガス中に含まれる NO_x は排気浄化触媒13に吸蔵される。従って、機関運転時には少なくとも排気浄化触媒13が活性化する前は多かれ少なかれ NO_x が排気浄化触媒13に吸蔵されることになる。

この吸蔵 NO_x は前述したように第2の NO_x 浄化方法を用いて還元することができる。しかしながら研究を重ねた結果、この吸蔵 NO_x はこの第2の NO_x 浄化方法とは別の第3の NO_x 浄化方法を用いても還元しうることが判明したのである。次に、図25A、25Bおよび26を参照しつつこの第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用について説明する。

20

図25Aは、排気浄化触媒13に吸蔵された NO_x の挙動を示しており、図25AにおいてTC1およびTC2は排気浄化触媒13の温度を示している。排気浄化触媒13に吸蔵されている NO_x は、排気浄化触媒13の温度TCがTC1よりも低いときには排気浄化触媒13に吸蔵された状態に保持されている。これに対し、排気浄化触媒13の温度TCがTC1を越え、かつ図25Bに示されるように周囲に炭化水素が存在すると、塩基性層53内に吸蔵されている硝酸塩は硝酸イオン NO_3^- となって塩基性層53内から放出され、活性 NO_x^* となって排気浄化触媒13の表面上に吸着される。従って、TC1は、吸蔵されている NO_x が放出される NO_x 放出温度を示している。

30

次いでこの活性 NO_x^* は白金51上においてラジカル状の炭化水素HCと反応し、それにより還元性中間体が生成される。次いでこの還元性中間体は図6Aに示されるように活性 NO_x^* と反応して浄化される。このように吸蔵 NO_x から還元性中間体を生成し、それにより NO_x を浄化するようにした NO_x の浄化方法が上述の第3の NO_x 浄化方法である。

そこで本発明では、この第3の NO_x 浄化方法を用いて NO_x を浄化するために、機関運転時において排気浄化触媒13に NO_x が吸蔵されているときに、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度変化の振幅が予め定められた範囲内の振幅となるように炭化水素供給弁15からの炭化水素の噴射量を制御すると共に、排気浄化触媒13に流入する炭化水素の濃度が予め定められた範囲内の周期でもって振動するように炭化水素供給弁15からの炭化水素の噴射周期を制御し、それによって排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒13に吸蔵されている NO_x を還元せしめるようにしている。

40

この場合、本発明では、排気浄化触媒13内において、排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒13に吸蔵されている NO_x 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、炭化水素供給弁15からの炭化水素の噴射周期は還元性中間体を生成し続けるのに必要な周期とされている。本発明では、この炭化水素の噴射周期は0.3秒から5秒の間である。

一方、排気浄化触媒13の温度TCがTC2を越え、かつ図25Bに示されるように周

50

囲に炭化水素が存在すると、塩基性層 53 内に吸蔵されている硝酸塩が分解され、 NO_x が塩基性層 53 内から放出される。従って、TC2 は、放出された吸蔵 NO_x が吸着状態に保持されるのか、或いは硝酸塩が分解されて NO_x が放出されるのかの境界温度を示している。硝酸塩が分解されて NO_x が放出される場合には還元性中間体が生成されることはなく、この場合には第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用は行われぬ。従って、第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行うことができるのは排気浄化触媒 13 の温度 TC が NO_x 放出温度 TC1 と境界温度 TC2 との間にあるときである。

なお、この場合、 NO_x 放出温度 TC1 および境界温度 TC2 は排気浄化触媒 13 への NO_x 吸蔵量 ΣNO_x の関数であり、図 26 に示されるようにこれら NO_x 放出温度 TC1 および境界温度 TC2 は NO_x 吸蔵量 ΣNO_x が増大するにつれて次第に低くなる。即ち、第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行うことのできる排気浄化触媒 13 の温度範囲は、 NO_x 吸蔵量 ΣNO_x が増大するほど低くなることがわかる。この第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行うことのできる排気浄化触媒 13 の温度範囲は予め実験により求められている。

さて、排気浄化触媒 13 が活性化して第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が開始されると、供給された炭化水素の酸化反応熱により排気浄化触媒 13 の温度が上昇する。このとき排気浄化触媒 13 の温度が NO_x 放出温度 TC1 と境界温度 TC2 との間まで上昇しかつこのとき周囲に炭化水素が存在すれば、排気浄化触媒 13 から放出された NO_x は第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用により浄化できることになる。この場合、排気ガス中に含まれる NO_x に加えて排気浄化触媒 13 から放出された NO_x を還元する必要があるので、炭化水素供給弁 15 から供給される炭化水素量は第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われる場合に比べて増大せしめられる。

図 27 は、第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行っているときの炭化水素の噴射パターンと炭化水素濃度の変化を示している。図 27 において WTK で示されるように、第 3 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われているときの噴射時間は、第 1 の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われているときの噴射時間 TW (図 24) に比べて噴射時間が長くされ、それにより噴射量が増大せしめられていることがわかる。このように噴射量が増大されると、排気ガス中に含まれる NO_x に加えて排気浄化触媒 13 に吸蔵されていた NO_x が還元され、従って第 3 の NO_x 浄化方法による良好な NO_x 浄化作用が行われることになる。

また、噴射量が増大されると排気浄化触媒 13 において完全酸化される炭化水素量 RA が増大するために酸化反応熱が増大し、その結果排気浄化触媒 13 の温度が上昇する。しかしながらこのとき排気浄化触媒 13 自体は特に昇温させる必要はなく、排気浄化触媒 13 の温度はそのときの温度に維持すれば十分である。この場合、排気浄化触媒 13 の温度をそのまま維持するためには単位時間当りに完全酸化される炭化水素量を一定に維持することが必要となる。

単位時間当りに完全酸化される炭化水素量は一噴射当りの完全酸化炭化水素量 RA を噴射周期 $\Delta T K$ で除した値 ($RA / \Delta T K$) で表すことができる。この場合、一噴射当りの完全酸化炭化水素 RA は噴射量に比例し、噴射量は噴射時間 WTK に比例するので単位時間当りに完全酸化される炭化水素量は噴射時間 WTK を噴射周期 $\Delta T K$ で除した値 ($WTK / \Delta T K$) でもって代表することができる。従って排気浄化触媒 13 の温度をそのまま維持するためにはこの値 ($WTK / \Delta T K$) を図 24 に示される場合の ($WT / \Delta T$) と等しくすればよいことになる。

($WTK / \Delta T K$) = ($WT / \Delta T$) としたときの関係が図 28 に示されている。図 28 からわかるように排気浄化触媒 13 の温度をそのまま維持するためには噴射時間が WT から WTK に増大されたときには噴射周期を ΔT から $\Delta T K$ に増大することが必要となる。従って、本発明による実施例では、炭化水素の噴射量が増大するにつれて炭化水素の噴射周期が長くされる。

なお、図 26 に示されるように NO_x 吸蔵量 ΣNO_x が多いときには境界温度 TC2 は低く、実際にはこのようなときに排気浄化触媒 13 が活性化して第 1 の NO_x 浄化方法に

10

20

30

40

50

よる NO_x 浄化作用が開始されると、排気浄化触媒13の温度が境界温度 T_{C2} を越えてしまうことが多い。従って、実際には第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が開始されたときに、第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行うことができるのは NO_x 吸蔵量 ΣNO_X が少ないときである。

一方、第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が開始されたときに排気浄化触媒13の温度が境界温度 T_{C2} を超えると上述したように排気浄化触媒13に吸蔵されている硝酸塩が分解され、排気浄化触媒13から NO_x が放出される。このようにして排気浄化触媒13から NO_x が放出されると、この NO_x は還元されることなく外気中に排出されてしまう。従って、このときには放出された NO_x を還元するために排気浄化触媒13に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチにされる。即ち、このときには第2の NO_x 10
浄化方法による NO_x 浄化作用を用いて NO_x が浄化される。

このように本発明では、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ことにより排気ガス中に含まれる NO_x を還元する第1の NO_x 浄化方法と、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よりも大きくすることにより排気浄化触媒13から吸蔵 NO_x を放出させて還元する第2の NO_x 浄化方法と、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期でもって振動させることにより排気ガス中に含まれる NO_x および排気浄化触媒13に吸蔵されている NO_x を共に還元する第3の NO_x 浄化方法とを機関の運転状態に応じて選択的に用いるようにしている。 20

この場合、本発明では、排気浄化触媒が活性化して第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が開始されたときに排気浄化触媒に NO_x が吸蔵されているときには、第2の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用又は第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用のいずれか一方が行われる。

この場合、上述したように第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用は、排気浄化触媒13の温度が予め求められている温度範囲内にあるときに行うことができ、この温度範囲は排気浄化触媒13への NO_x 吸蔵量が増大するにつれて低下する。

また、上述したように実際に第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を行うことができるのは NO_x 吸蔵量 ΣNO_X が少ないときであり、従って、本発明による一実施例では、第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用は、排気浄化触媒13の NO_x 吸蔵量が 30
予め定められた設定値よりも低いときに行われる。

図29は、同一の機関運転状態において第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用、第2の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用、および第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が行われたときの排気浄化触媒13への流入排気ガスの空燃比の変化の違いを示している。

図30に NO_x 浄化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30を参照するとまず初めにステップ60において第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が可能であるか否かが判別される。例えば温度センサ23の出力信号から排気浄化触媒13の温度 T_C が活性化温度を越えていると判別されたときには第1の NO_x 40
浄化方法による NO_x 浄化作用が可能であると判別される。ステップ61において第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が可能であると判別されたときにはステップ61に進んで今、第2の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理から第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理に切り替えられたか否かが判別される。

今、第2の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理から第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理に切り替えられていないとき、即ち前回の割り込み時にも第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理が行われていたときにはステップ62に進んで図23Bから算出された噴射時間 WT_{ij} および図23Cから算出された噴射周期 ΔT_{ij} でもって炭化水素の供給処理が行われる。このとき第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が実行される。 50

一方、ステップ60において第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が可能でないと判別されたとき、例えば機関始動時のように排気浄化触媒13の温度が活性化温度に達していないときには第2の NO_x 浄化方法を用いるべきであると判断され、ステップ70に進む。ステップ70では図17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71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72では吸蔵 NO_x 量 ΣNOX が許容値 MAX を越えたか否かが判別される。 $\Sigma \text{NOX} > \text{MAX}$ になるとステップ73に進んで図19に示すマップから追加の燃料量 WR が算出され、追加の燃料の噴射作用が行われる。次いでステップ68において ΣNOX がクリアされる。

一方、ステップ61において、今、第2の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理から第1の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理に切り替えられたと判断されたときには、ステップ63に進んで NO_x 吸蔵量 ΣNOX が予め定められた設定値 MD よりも少ないか否かが判別される。 $\Sigma \text{NOX} < \text{MD}$ のときにはステップ64に進んで第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理が可能か否か、即ち排気浄化触媒13の温度 TC が NO_x 放出温度 TC1 と境界温度 TC2 との間にあるか否かが判別される。第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理が可能なときにはステップ65に進んで第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理が行われる。なお、ステップ63とステップ64とのうちのいずれか一方のステップを省略することができる。

ステップ65では、図23Bに示されるマップから運転状態に応じて算出された噴射時間 WT に予め定められた定数 C を乗算することによって噴射時間 WTK が算出される。次いでステップ66では次式に基づいて第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理時の炭化水素の噴射周期 ΔTK が算出される。

$$\Delta \text{TK} \leftarrow (\text{WTK} / \text{WT}) \cdot \Delta \text{T}$$

次いでステップ67ではステップ65において算出された噴射時間 WTK およびステップ66において算出された噴射周期 ΔTK でもって炭化水素の供給処理が行われる。このとき第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用が実行される。次いでステップ68に進む。

一方、ステップ63において NO_x 吸蔵量 ΣNOX が予め定められた設定値 MD よりも多いと判断されたとき、或いはステップ64において第3の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化処理が可能でないと判断されたときにはステップ69に進んで排気浄化触媒13に流入する排気ガスの空燃比が一時的にリッチにされる。即ち、このときには第2の NO_x 浄化方法による NO_x 浄化作用を用いて NO_x が浄化される。次いでステップ68に進む。

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

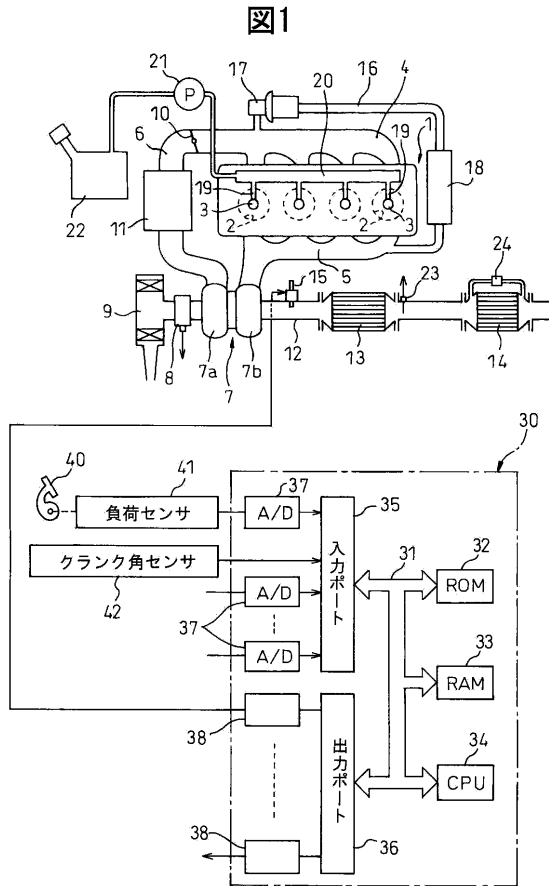
10

20

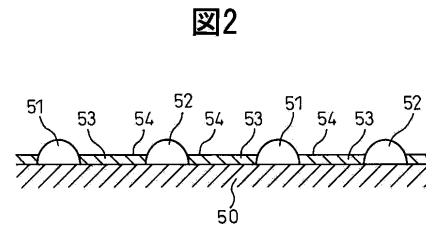
30

40

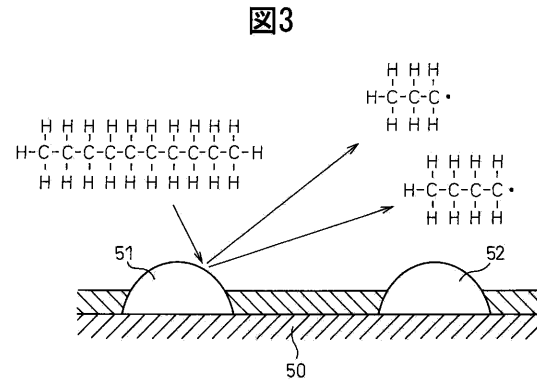
【図 1】



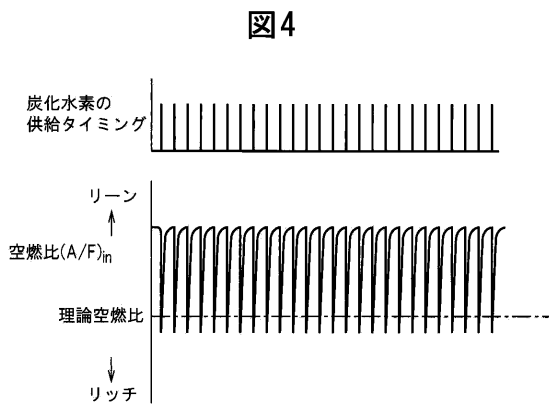
【図 2】



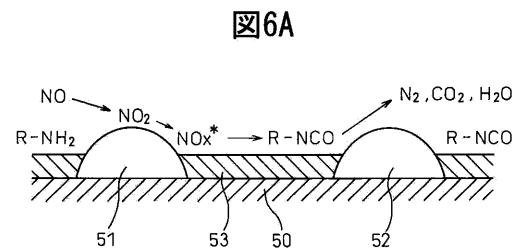
【図 3】



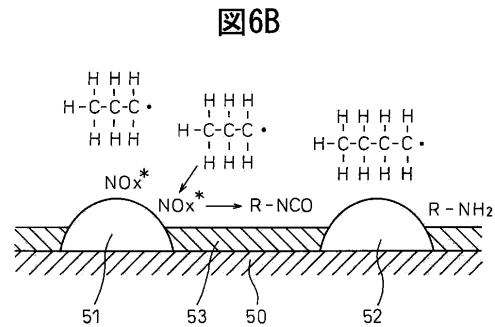
【図 4】



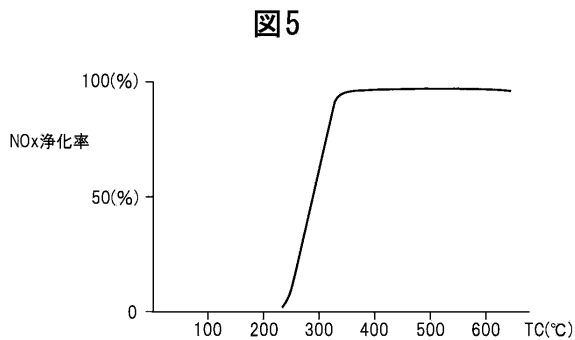
【図 6 A】



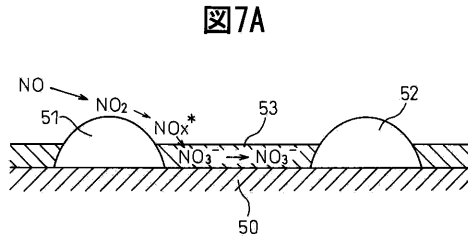
【図 6 B】



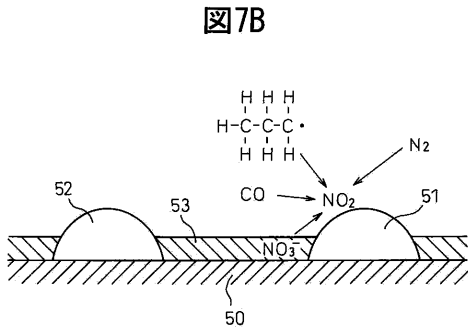
【図 5】



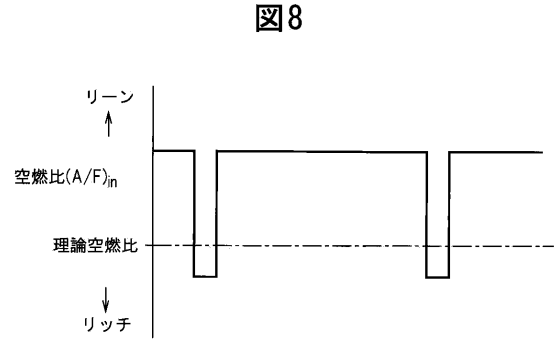
【図 7 A】



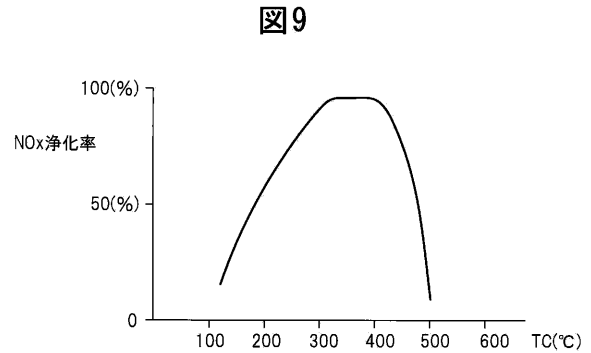
【図 7 B】



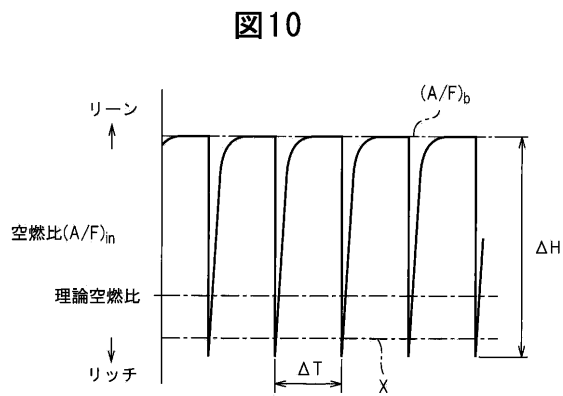
【図 8】



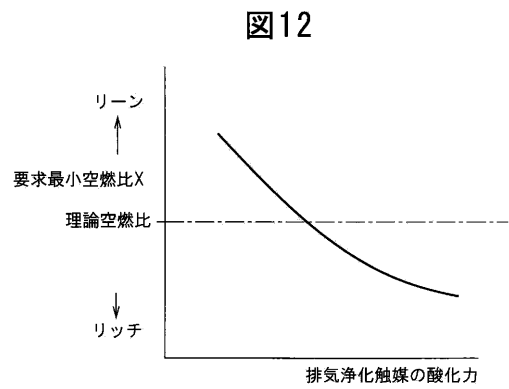
【図 9】



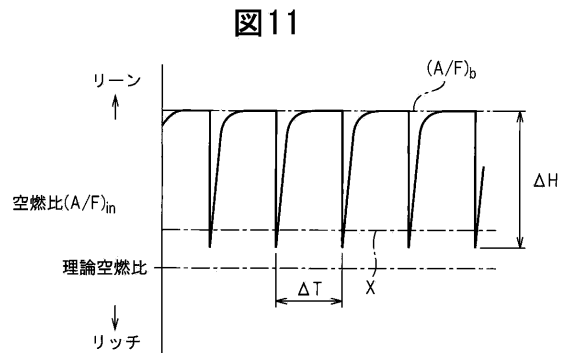
【図 10】



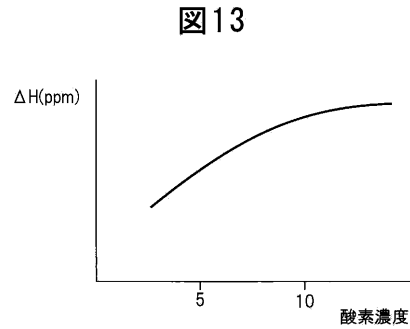
【図 12】



【図 11】

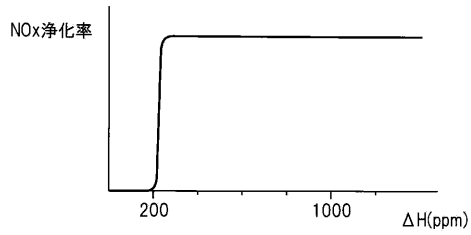


【図 13】



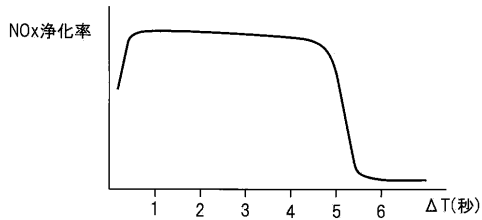
【図 14】

図14



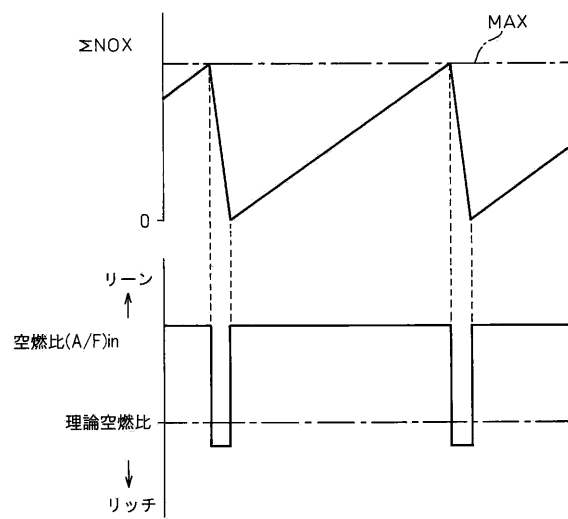
【図 15】

図15



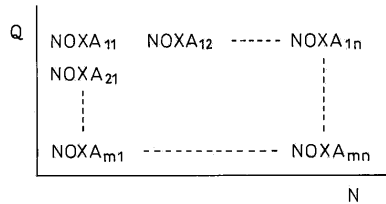
【図 16】

図16



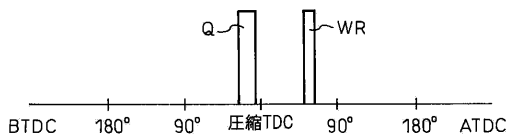
【図 17】

図17



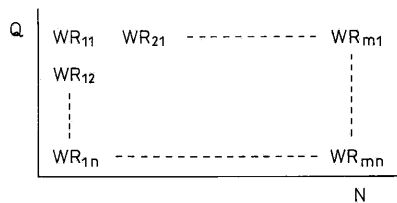
【図 18】

図18



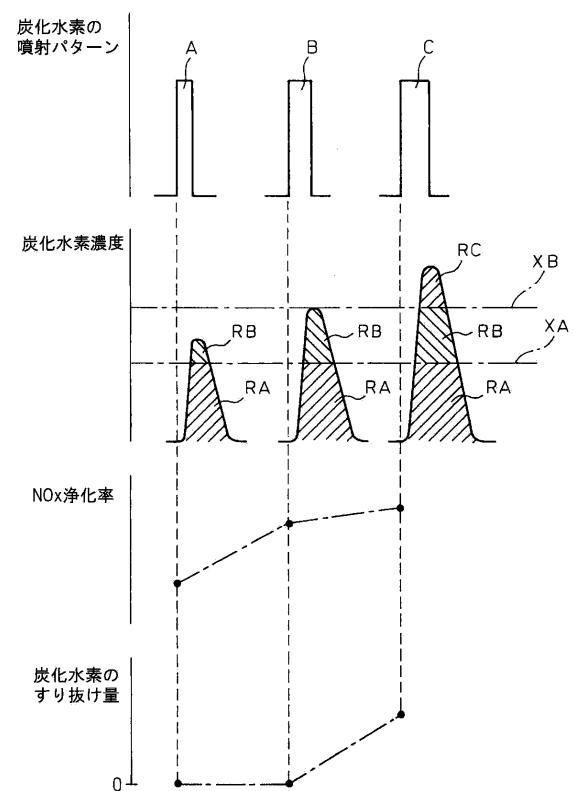
【図 19】

図19



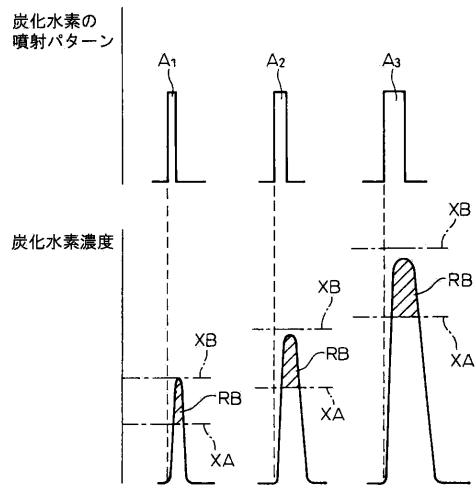
【図 20】

図20



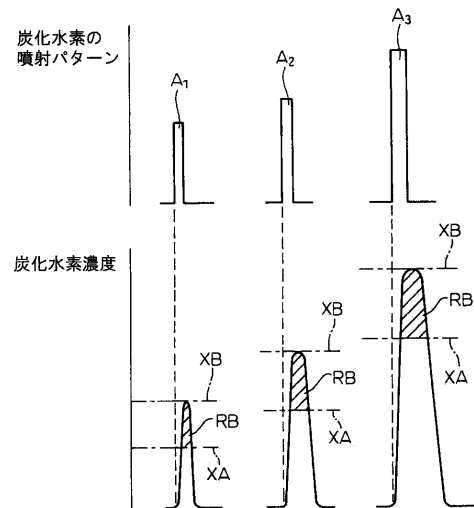
【図 2 1】

図21



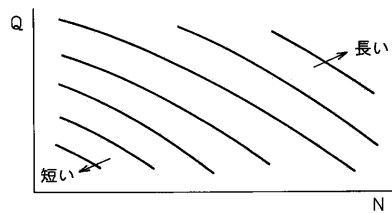
【図 2 2】

図22



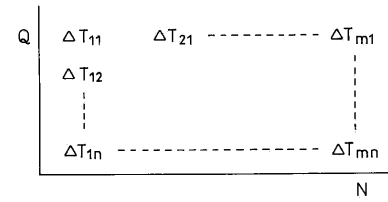
【図 2 3 A】

図23A



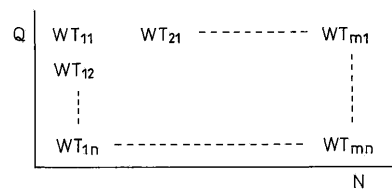
【図 2 3 C】

図23C



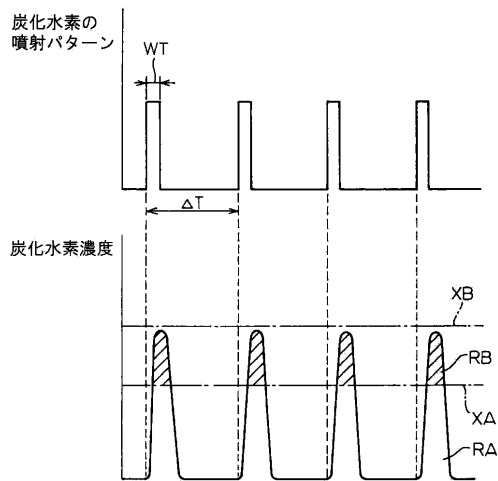
【図 2 3 B】

図23B



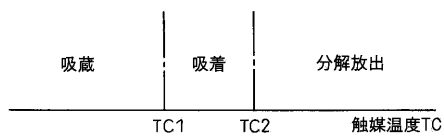
【図 2 4】

図24



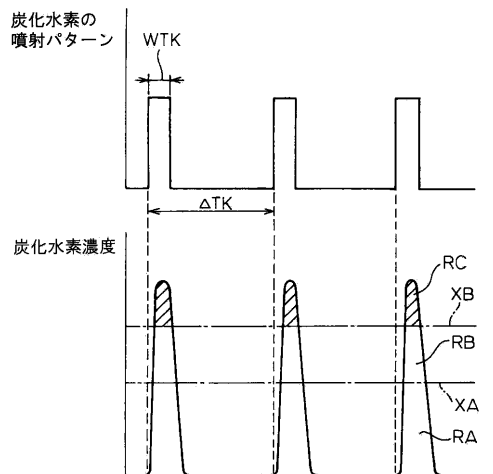
【図 2 5 A】

図25A



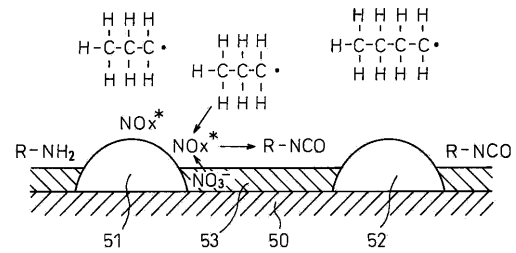
【図 2 7】

図27



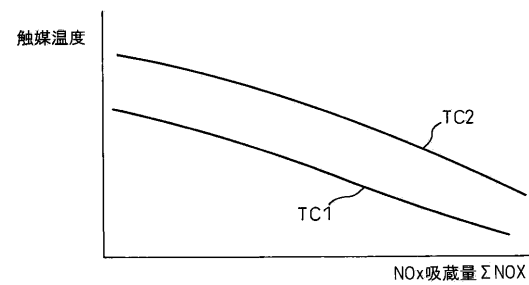
【図 2 5 B】

図25B



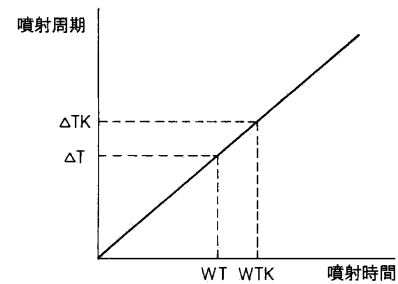
【図 2 6】

図26

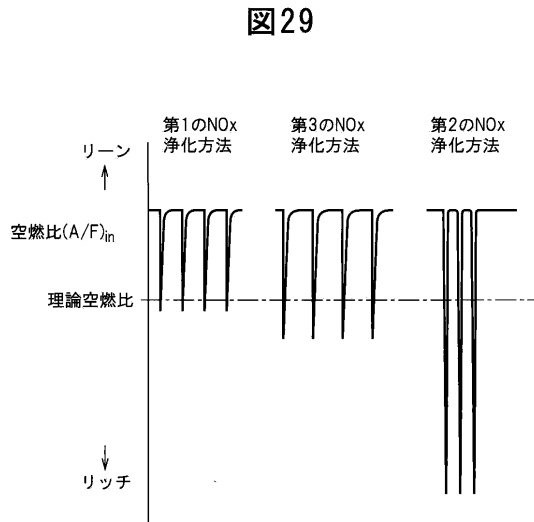


【図 2 8】

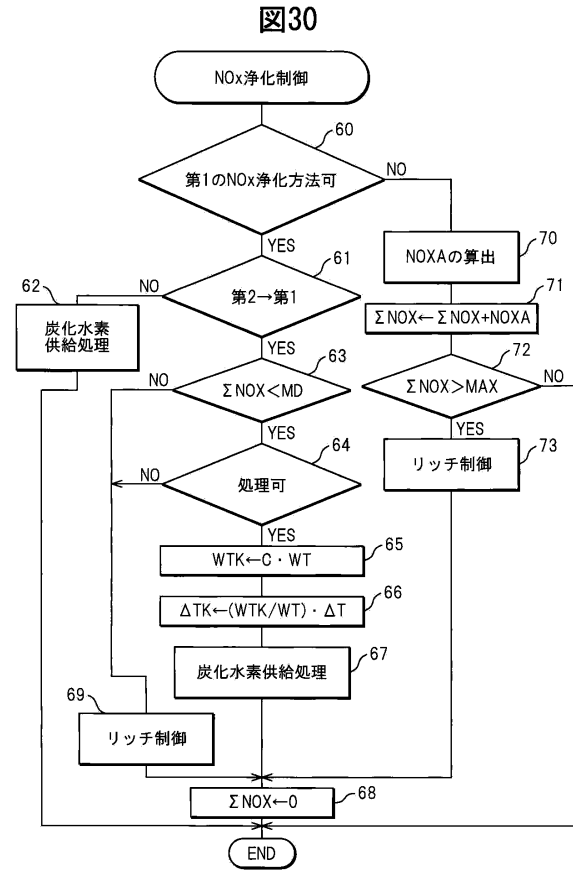
図28



【図 29】



【図 30】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 53/36 1 0 1 B

- (72)発明者 井上 三樹男
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 岩▲崎▼ 則昌

- (56)参考文献 特開2008-002451 (JP, A)
特開2005-171853 (JP, A)
特開2005-113801 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| F 0 1 N | 3 / 0 0 - 3 / 3 8 |
| F 0 1 N | 9 / 0 0 |
| F 0 2 D | 4 1 / 0 0 - 4 1 / 4 0 |
| F 0 2 D | 4 3 / 0 0 - 4 5 / 0 0 |
| B 0 1 D | 5 3 / 8 6 |
| B 0 1 D | 5 3 / 9 4 |