

(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
2010年8月12日(12.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/089901 A1

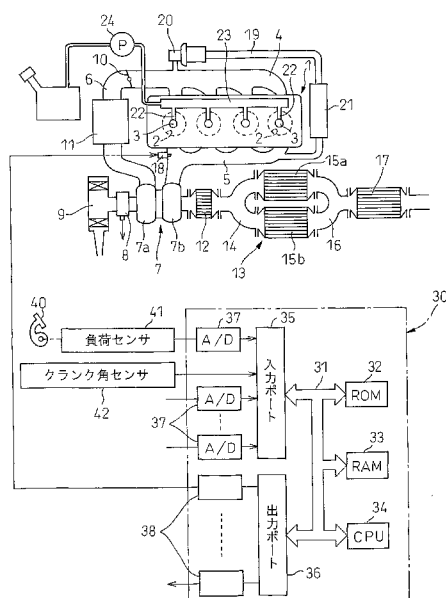
- (51) 国際特許分類:
F01N 3/08 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052448
- (22) 国際出願日: 2009年2月6日(06.02.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤健治 (KATO, 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). 増田桂(MASUDA, Kei) [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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: EXHAUST CLEANING DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(54) 発明の名称: 内燃機関の排気浄化装置

Fig.1



41 LOAD SENSOR
 42 CRANK ANGLE SENSOR
 35 INPUT PORT
 36 OUTPUT PORT

(57) Abstract: In the engine exhaust passage of an internal combustion engine, there are arranged a pair of upstream NO_x occluding catalysts (15a and 15b), which occlude NO_x contained in an exhaust gas when the air/fuel ratio of the inflow exhaust gas is lean and which releases the occluded NO_x when the air/fuel ratio of the inflow exhaust gas becomes a stoichiometric ratio or rich. A downstream NO_x occluding catalyst (17) is arranged on the downstream side of those upstream NO_x occluding catalysts (15a and 15b). The upstream NO_x occluding catalysts (15a and 15b) and the downstream NO_x occluding catalyst (17) are formed such that the space speed in the downstream NO_x occluding catalyst (17) is higher than the space speed in the upstream NO_x occluding catalysts (15a and 15b).

(57) 要約: 内燃機関において、機関排気通路内に、流入する排気ガスの空燃比がリーン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理論空燃比又はリッチになると吸蔵したNO_xを放出する一対の上流側NO_x吸蔵触媒の15a、15bが配置される。この上流側NO_x吸蔵触媒の15a、15bの下流側には下流側NO_x吸蔵触媒17が配置される。上流側NO_x吸蔵触媒15a、15bおよび下流側NO_x吸蔵触媒17は下流側NO_x吸蔵触媒17における空間速度が上流側吸蔵触媒15a、15bにおける空間速度よりも大きくなるように形成されている。

WO 2010/089901 A1

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

内燃機関の排気浄化装置

技術分野

本発明は内燃機関の排気浄化装置に関する。

背景技術

流入する排気ガスの空燃比がリーン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理論空燃比又はリッチになると吸蔵した NO_x を放出する複数の NO_x 吸蔵触媒を機関排気通路内に配置した内燃機関が公知である。この内燃機関ではリーン空燃比のもとで燃焼が行われているときに発生する NO_x が少くとも一つの NO_x 吸蔵触媒に吸蔵される。一方、 NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸蔵能力が飽和に近づくと排気ガスの空燃比が一時的にリッチにされ、それによって NO_x 吸蔵触媒から NO_x が放出され還元される。

このような複数の NO_x 吸蔵触媒を用いた内燃機関として、一対の NO_x 吸蔵触媒を機関排気通路に並列に配置し、いずれか一方の NO_x 吸蔵触媒により排気ガス中の NO_x を吸蔵し、このとき他方の NO_x 吸蔵触媒から NO_x を放出させるようにした内燃機関が公知である（特開2007-127020号公報参照）。

このように従来より NO_x 浄化率を向上するために複数の NO_x 吸蔵触媒を用いた内燃機関が公知であるがいずれの内燃機関でも十分な NO_x 浄化率が得られていない。これは NO_x の浄化メカニズムが十分に解明されていなかったからに他ならない。

しかしながら長期間に亘る研究の結果、本発明者は終いに NO_x の浄化メカニズムを解明するに至ったのである。この NO_x の浄化メカ

ニズムについては後述するが、この NO_x の浄化メカニズムの解明により NO_x 吸蔵触媒による NO_x 浄化性能が格段と向上したのである。

発明の開示

本発明の目的はこのように NO_x 浄化性能が格段と向上した内燃機関の排気浄化装置を提供することにある。

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理論空燃比又はリッチになると吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒を配置した内燃機関の排気浄化装置において、 NO_x 吸蔵触媒が上流側 NO_x 吸蔵触媒と、上流側 NO_x 吸蔵触媒の下流端から下流側に排気通路空間を隔てて配置された下流側 NO_x 吸蔵触媒からなり、上流側 NO_x 吸蔵触媒および下流側 NO_x 吸蔵触媒は下流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度が上流側吸蔵触媒における空間速度よりも大きくなるように形成されている内燃機関の排気浄化装置が提供される。

図面の簡単な説明

図1は圧縮着火式内燃機関の全体図、図2は NO_x 吸蔵触媒の側面断面図、図3Aおよび3Bは NO_x 吸蔵触媒の触媒担体の表面部分の断面図、図4Aから4Dは NO_x 吸蔵触媒の種々の配置を示す図、図5は NO_x 吸蔵触媒から排出される排出 NO_x 濃度の変化を示す図、図6は NO_x 吸蔵量と触媒床温との関係を示す図、図7は NO_x および SO_x 放出制御を示すタイムチャート、図8は吸蔵 NO_x 量 NOXA のマップ等を示す図、図9は NO_x 吸蔵触媒に対する処理を実行するためのフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

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 7 a の出口に連結され、コンプレッサ 7 a 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 7 b の入口に連結され、排気タービン 7 b の出口は酸化機能を有する触媒 12 を介して複数の NO_x 吸蔵触媒からなる NO_x 処理装置 13 に連結される。図 1 に示される実施例ではこの NO_x 処理装置 13 は、触媒 12 の出口に連結されて排気ガス流を一对の排気ガス流に分岐する排気分岐管 14 と、排気分岐管 14 の各出口に連結された並列配置の一对の上流側 NO_x 吸蔵触媒 15 a, 15 b と、各上流側 NO_x 吸蔵触媒 15 a, 15 b の出口に連結されて各上流側 NO_x 吸蔵触媒 15 a, 15 b から排出された排気ガスを一つの排気ガス流に集合させる排気集合管 16 と、排気集合管 16 の出口に連結された下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 とにより構成される。図 1 に示されるように排気マニホールド 5 には排気マニホールド内に還元剤、例えば燃料を供給するための還元剤供給弁 18 が配置されている。

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19を介して互いに連結され、EGR通路19内には電子制御式EGR制御弁20が配置される。また、EGR通路19周りにはEGR通路19内を流れるEGRガスを冷却するための冷却装置21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21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22を介してコモンレール23に連結される。このコモンレール23内へは電子制御式の吐出量可変な燃料ポンプ24から燃料が供給され、コモンレール23内に供給された燃料は各燃料供給管22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。吸入空気量検出器8の出力信号は対応するAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。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、還元剤供給弁18、EGR制御弁20および燃料ポンプ24に接続される。

図2は上流側NO_x吸蔵触媒15a、15bの側面断面図を示している。図2に示されるように上流側NO_x吸蔵触媒15a、15bの基体上には排気ガスの流れ方向に延びる多数の排気ガス流通孔、即ちセル43が形成されている。なお、下流側NO_x吸蔵触媒17も図2に示される断面形状と同様な断面形状を有する。

これらの NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17では各コア43の表面上には例えばアルミナからなる触媒担体が担持されており、図3A, 3Bはこの触媒担体45の表面部分の断面を図解的に示している。図3A, 3Bに示されるように触媒担体45の表面上には貴金属触媒46が分散して担持されており、更に触媒担体45の表面上には NO_x 吸収剤47の層が形成されている。

本発明による実施例では貴金属触媒46として白金Ptが用いられており、 NO_x 吸収剤47を構成する成分としては例えばカリウム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、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つが用いられている。

機関吸気通路、燃焼室2および NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17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 吸収剤47は排気ガスの空燃比がリーンのときには NO_x を吸収し、排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収した NO_x を放出する NO_x の吸放出作用を行う。

即ち、 NO_x 吸収剤47を構成する成分としてバリウムBaを用いた場合を例にとり説明すると、排気ガスの空燃比がリーンのとき、即ち排気ガス中の酸素濃度が高いときには排気ガス中に含まれるNOは図3Aに示されるように白金Pt46上において酸化されて NO_2 となり、次いで NO_x 吸収剤47内に吸収されて炭酸バリウム BaCO_3 と結合しながら硝酸イオン NO_3^- の形で NO_x 吸収剤47内に拡散する。このようにして NO_x が NO_x 吸収剤47内に吸収される。排気ガス中の酸素濃度が高い限り白金Pt46の表面で NO_2 が生成され、 NO_x 吸収剤47の NO_x 吸収能力が飽和しない限り NO_2 が NO_x 吸収剤47内に吸収されて硝酸イオン NO_3^- が生成される。また、このとき排気ガス中に含まれる一部のNOはNO又は NO_2 の形で NO_x 吸蔵触媒に吸着される。

これに対し、還元剤供給弁18から還元剤を供給することによって、或いは燃焼室2内における空燃比をリッチ或いは理論空燃比にすることによって排気ガスの空燃比をリッチ或いは理論空燃比にすると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 NO_x 吸収剤47内の硝酸イオン NO_3^- が NO_2 の形で NO_x 吸収剤47から放出される。このとき同時に吸着されている NO_x も放出される。次いで放出された NO_x は排気ガス中に含まれる未燃HC, COによって還元される。

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 吸収剤47内に吸収され、或いは吸着される。即ち、排気ガス中の NO_x が NO_x 吸蔵触媒に吸蔵される。しかしながらリーン空燃比のもとの燃焼が継続して行われるとその間に NO_x 吸収剤47の NO_x 吸収能力が飽和してしまい、斯くして NO_x 吸収剤47により NO_x を吸収できなくなってしまう。そこで本発明による実施例では NO_x 吸収剤47の吸収能力が飽和する前に還元剤供給弁18から還元剤を供給することによって、或いは燃焼室2内における空燃比をリッチにすることによって排気ガスの空燃比を一時的にリッチにし、それによって NO_x 吸収剤47から NO_x を放出させるようにしている。

ところで排気ガス中には SO_x 、即ち SO_2 が含まれており、この SO_2 が NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17に流入するとこの SO_2 は白金Pt46において酸化されて SO_3 となる。次いでこの SO_3 は NO_x 吸収剤47内に吸収されて炭酸バリウム BaCO_3 と結合しながら、硫酸イオン SO_4^{2-} の形で NO_x 吸収剤47内に拡散し、安定した硫酸塩 BaSO_4 を生成する。しかしながら NO_x 吸収剤47が強い塩基性を有するためにこの硫酸塩 BaSO_4 は安定していて分解しづらく、排気ガスの空燃比を単にリッチにしただけでは硫酸塩 BaSO_4 は分解されずにそのまま残る。従って NO_x 吸収

剤47内には時間が経過するにつれて硫酸塩 $BaSO_4$ が増大することになり、斯くして時間が経過するにつれて NO_x 吸収剤47が吸収しうる NO_x 量が低下することになる。

ところがこの場合、 NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17の温度を $600^\circ C$ 以上の SO_x 放出温度まで上昇させた状態で NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17に流入する排気ガスの空燃比をリッチにすると NO_x 吸収剤47から少しずつ SO_x が放出される。そこで本発明による実施例では NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17に吸蔵された SO_x 量が許容値を越えたときには NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17の温度を $600^\circ C$ 以上の SO_x 放出温度まで上昇させた状態で NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17に流入する排気ガスの空燃比をリッチにし、それによって NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 17から SO_x を放出させるようにしている。

さて、 NO_x 処理装置13による NO_x 浄化性能を高めるには NO_x 処理装置13をすり抜ける NO_x 量を低減する必要があり、そのためには NO_x 処理装置13において NO_x 吸蔵触媒に吸蔵される NO_x の吸蔵率を高める必要がある。この点について本発明者が研究を重ねた結果、 NO_x の吸蔵には時間を要し、この場合特に NO から NO_2 への酸化作用が NO_x の吸蔵時間を律速しており、従って NO から NO_2 への酸化作用を促進することが NO_x 浄化性能の向上に最も重要であることが判明したのである。

この場合、 NO から NO_2 への酸化作用を促進するには NO_x 吸蔵触媒内での排気ガスの滞留時間を長くする必要があり、そのためには NO_x 吸蔵触媒内を流れる排気ガスの流速、即ち NO_x 吸蔵触媒における空間速度（単位時間当りの排気ガス容積流量/ NO_x 吸蔵触媒容積）を遅くする必要がある。

このように NO_x 吸蔵触媒における空間速度を遅くすると NO から NO_2 への酸化作用が促進され、斯くしてこの NO_x 吸蔵触媒による NO_x 浄化

性能を向上することができる。しかしながらいくら NO_x 浄化性能を向上しても NO_x 吸蔵触媒をすり抜ける NO_x 量を零にすることはできず、従って NO_x 吸蔵触媒の下流に更に別の NO_x 吸蔵触媒、即ち下流側 NO_x 吸蔵触媒を配置することが必須となる。

ところでこの下流側 NO_x 吸蔵触媒でも NO_x 浄化性能を高めるには NO から NO_2 への酸化作用を促進する必要がある。ところが排気ガス中に含まれる大部分の NO_x は上流側 NO_x 吸蔵触媒に吸蔵されるので下流側 NO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガス中の NO_x 濃度は上流側 NO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガス中の NO_x 濃度に比べてかなり低くなる。しかしながらこのように排気ガス中の NO_x 濃度が低いときに NO_x 浄化性能を向上させるには上流側 NO_x 吸蔵触媒におけるように空間速度を遅くしても意味がなく、これとは逆に空間速度を早くすることが判明したのである。

即ち、上流側 NO_x 吸蔵触媒におけるように流入する排気ガス中に多量の NO_x が存在している場合には触媒担体45上の貴金属触媒46と接触する NO_x の量は多く、従ってこの場合には上流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度を遅くすれば NO_x 浄化能力を高めることができる。

しかしながら、下流側 NO_x 吸蔵触媒におけるように流入する排気ガス中の NO_x 量が少ない場合には排気ガス中の NO_x は触媒担体45上の貴金属触媒46と接触する機会が少なくなる。従ってこの場合 NO_x 浄化能力を高めるには排気ガス中の NO_x と貴金属触媒46との接触の機会を増大させることが最も重要となる。排気ガス中の NO_x と貴金属触媒46との接触の機会を増大させるには排気ガス流に乱れを与えることが必要であり、そのための有効な方法は排気ガスの流速を早めることである。事実、下流側 NO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガスの流速を速めると、即ち下流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度を早くすると NO_x 処理装置13による NO_x 浄化率が大幅に増大することが判明し

ている。

また、上流側 NO_x 吸蔵触媒から間隔を隔てて下流側 NO_x 吸蔵触媒を配置すると、即ち上流側 NO_x 吸蔵触媒の下流端と下流側 NO_x 吸蔵触媒との間に排気通路空間を形成しておくこと上流側 NO_x 吸蔵触媒の下流端から流出した排気ガスはこの排気通路空間内で強力に乱される。従ってこのような排気通路空間を形成しておくこと下流側 NO_x 吸蔵触媒に流入する排気ガス中に強力な乱れを発生させることができ、斯くして下流側 NO_x 吸蔵触媒における NO_x 浄化性能を高めることができることになる。

そこで本発明では、機関排気通路内に配置された NO_x 吸蔵触媒が上流側 NO_x 吸蔵触媒と、この上流側 NO_x 吸蔵触媒の下流端から下流側に排気通路空間を隔てて配置された下流側 NO_x 吸蔵触媒からなり、上流側 NO_x 吸蔵触媒および下流側 NO_x 吸蔵触媒は下流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度が上流側吸蔵触媒における空間速度よりも大きくなるように形成されている。

このように本発明は、上流側 NO_x 吸蔵触媒と下流側 NO_x 吸蔵触媒との間に排気通路空間を設けたこと、および下流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度が上流側吸蔵触媒における空間速度よりも大きくされていることを特徴としている。図4A～4D、図5および図6はこの特徴を実証している一つの実験例を示している。

即ち、図4Aから4Dは、 NO_x 処理装置13において全 NO_x 吸蔵触媒の合計容積を同一に維持した状態で NO_x 吸蔵触媒の配列を種々に変化させた場合を示している。なお、これらの NO_x 処理装置13において図1に示される NO_x 処理装置13が図4Cに示されている。

一方、図5は、 NO_x 処理装置13に流入する排気ガスの空燃比をリーンから一時的にリッチにした場合において NO_x 処理装置13から流出する排気ガス中の排出 NO_x 濃度の変化を示している。なお、図5

には NO_x 処理装置13に流入する排気ガス中の流入 NO_x 濃度が一点鎖線で示されている。図5に示されるように排気ガスの空燃比がリッチにされると排出 NO_x 濃度は実線に示されるように零となり、次いで暫らく零に維持された後に徐々に上昇する。この場合、排出 NO_x 濃度が零のときには排気ガス中に含まれる全ての NO_x が NO_x 吸蔵触媒に吸蔵されており、排気ガス中に含まれる全ての NO_x を吸蔵しえなくなると排出 NO_x 濃度が上昇し始める。

図5に示されるように排出 NO_x 濃度が10%になる頃までは排気ガス中に含まれるほとんど全ての NO_x が吸蔵されたと考えることができ、従って排出 NO_x 濃度が10%になるまでに吸蔵された NO_x 量は NO_x 吸蔵触媒が吸蔵しうる NO_x 吸蔵量を代表していることになる。図6の縦軸はこの NO_x 吸蔵触媒が吸蔵しうる NO_x 吸蔵量を示している。なお、図6において横軸は NO_x 吸蔵触媒の床温を示している。図6において NO_x 吸蔵量が高いと言うことは NO_x 浄化性能が高いことを意味している。

図6のAは、図4Aに示されるように一对の NO_x 吸蔵触媒50a, 50bを並列配置した場合の NO_x 吸蔵量を示しており、図6のBは、図4Bに示されるように一对の上流側 NO_x 吸蔵触媒51a, 51bと、夫々対応する上流側 NO_x 吸蔵触媒51a, 51bの下流側に配置された下流側 NO_x 吸蔵触媒52a, 52bとを設けた場合の NO_x 吸蔵量を示しており、図6のCは、図4Cに示される本発明による実施例における NO_x 吸蔵量を示している。

図4Aは NO_x 吸蔵触媒における空間速度を遅くするために NO_x 吸蔵触媒が並列配置した一对の NO_x 吸蔵触媒50a, 50bから構成されており、この場合の排出 NO_x 濃度の変化が図5において破線で示されている。図5からわかるように図4Aに示される場合には NO_x 処理装置13から排出される NO_x 量が多くなり、従って図6のAで示され

るように NO_x 吸蔵量は少くなる。即ち、図4Aに示されるように大容量の一对の NO_x 吸蔵触媒50a, 50bを並列配置しただけでは高い NO_x 浄化性能を得ることはできないことになる。

図4Bは上流側 NO_x 吸蔵触媒51a, 51bから排出された NO_x を夫々対応する下流側 NO_x 吸蔵触媒52a, 52bに吸蔵させるようにした場合を示している。この場合には対応する上流側 NO_x 吸蔵触媒51a, 51bと下流側 NO_x 吸蔵触媒52a, 52bとの間に夫々排気通路空間53a, 53bが形成されているので各下流側 NO_x 吸蔵触媒52a, 52bに流入する排気ガス中に乱れが発生せしめられる。しかしながら下流側 NO_x 吸蔵触媒52a, 52bにおける空間速度はそれほど早くならないために下流側 NO_x 吸蔵触媒52a, 52bに流入する排気ガス中に発生する乱れはそれほど強くない。また、上流側 NO_x 吸蔵触媒51a, 51bにおける空間速度もそれほど遅くないので図6のBで示されるように NO_x 吸蔵量はそれほど高くはならない。

これに対し、図4Cに示される場合には図4Bに示される場合に比べて上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bの容積が大きいので上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bにおける空間速度は遅くなり、斯くして上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bにおける NO_x 吸蔵量を増大することができる。一方、一对の上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bから流出した排気ガスが一つの下流側 NO_x 吸蔵触媒17に流入するので下流側 NO_x 吸蔵触媒17における空間速度は上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bにおける空間速度よりも2倍程度速くなる。その結果、下流側 NO_x 吸蔵触媒17に流入する排気ガス流に強力な乱れが与えられるために下流側 NO_x 吸蔵触媒17への NO_x 吸蔵量が増大する。

また、一对の上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bと下流側 NO_x 吸蔵触媒17との間の排気集合管16内には排気通路空間54が形成されており、この排気通路空間54内において各上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15bか

ら流出した排気ガスが激しく衝突する。その結果、下流側 NO_x 吸蔵触媒17に流入する排気ガス流に強力な乱れが与えられ、それにより下流側 NO_x 吸蔵触媒17への NO_x 吸蔵量が増大せしめられる。従って図4Cに示される場合には図6のCで示されるように NO_x 吸蔵量が最大となり、最も高い NO_x 浄化性能が得られることになる。

図1或いは図4Cに示される本発明による実施例では上流側 NO_x 吸蔵触媒は並列配置された一対の NO_x 吸蔵触媒15a, 15bからなり、下流側 NO_x 吸蔵触媒は一つの NO_x 吸蔵触媒17からなる。しかしながら下流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度が上流側吸蔵触媒における空間速度よりも大きくなるようにしている限り、上流側 NO_x 吸蔵触媒を並列配置された複数の NO_x 吸蔵触媒から構成し、下流側 NO_x 吸蔵触媒を並列配置された複数の NO_x 吸蔵触媒又は一つの NO_x 吸蔵触媒、即ち少なくとも一つの NO_x 吸蔵触媒から構成することができる。

また、図4Dに示されるように上流側 NO_x 吸蔵触媒15および下流側 NO_x 吸蔵触媒17を夫々一つの NO_x 吸蔵触媒とし、上流側 NO_x 吸蔵触媒15の容積および断面積を下流側 NO_x 吸蔵触媒17の容積および断面積よりも大きくしても下流側 NO_x 吸蔵触媒17における空間速度が上流側吸蔵触媒15における空間速度よりも大きくなる。従って図4Dに示される上流側 NO_x 吸蔵触媒15と下流側 NO_x 吸蔵触媒17の組合せを用いることもできる。

従って図4Cに示される例と図4Dに示される例を包括的に表現すると、本発明による実施例では上流側 NO_x 吸蔵触媒15a, 15b, 15の総断面積が下流側 NO_x 吸蔵触媒17の総断面積よりも大きくされていることになる。なお、図4Dに示す例は寸法が大きくなるので車両への搭載性を考えると図4Cに示される例の方が優れていると言える。

さて、本発明による実施例では NO_x の吸蔵作用は主に上流側 NO_x 吸

蔵触媒15, 15a, 15bによって行われ、従って NO_x 吸蔵量を増大するには上流側 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15bによる NO_x 吸蔵能力を高めることが好ましい。この場合、 NO_x が NO_x 吸蔵触媒に吸蔵されるためには NO_x が NO_x 吸収剤47まで到達することが必要であり、従って NO_x 吸蔵能力を高めるには NO_x 吸収剤47に到達する NO_x 量を増大することが必要となる。

この場合、 NO_x 吸収剤47に到達する NO_x 量を増大するには触媒表面積を大きくすることが好ましく、従って本発明による実施例では上流側 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15bの単位容積当りの触媒表面積が下流側 NO_x 吸蔵触媒17の単位容積当りの触媒表面積よりも大きくされている。具体的に言うと本発明による実施例では上流側 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15bの単位断面積当りのセル43の数が下流側 NO_x 吸蔵触媒17の単位断面積当りのセル43の数よりも多くされている。

次に下流側 NO_x 吸蔵触媒17による NO_x 吸蔵作用について説明すると、前述したように下流側 NO_x 吸蔵触媒17への NO_x 吸蔵量を増大するには下流側 NO_x 吸蔵触媒17における空間速度を速くする必要がある。この場合、下流側 NO_x 吸蔵触媒17への NO_x 吸蔵量を更に増大するには下流側 NO_x 吸蔵触媒17の塩基性を弱くすることが好ましい。下流側 NO_x 吸蔵触媒17の塩基性を弱くすると NO から NO_2 への酸化作用が強まり、斯くして下流側 NO_x 吸蔵触媒17への NO_x 吸蔵量が増大せしめられることになる。そこで本発明による実施例では下流側 NO_x 吸蔵触媒17の方が上流側 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15bよりも塩基性が弱くされている。

下流側 NO_x 吸蔵触媒17の塩基性を上流側 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15bの塩基性よりも弱くする一つの方法は下流側 NO_x 吸蔵触媒17の NO_x 吸収剤47の量を少なくする方法である。そこで本発明による実施例では下流側 NO_x 吸蔵触媒17の NO_x 吸収剤47の量が各上流側 NO_x 吸蔵触

媒 15, 15 a, 15 b の NO_x 吸収剤 47 の量よりも少なくされている。例えば NO_x 吸収剤 47 としてカリウム K を用いた場合、下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 のカリウム K の担持量は各上流側 NO_x 吸蔵触媒 15 a, 15 b のカリウム K の担持量のほぼ $1/3$ とされている。

一方、下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 の塩基性を上流側 NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b の塩基性よりも弱くするようにした別の実施例では、下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 の NO_x 吸収剤 47 として上流側 NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b の NO_x 吸収剤 47 よりも塩基性の弱い成分が用いられている。例えば上流側 NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b の NO_x 吸収剤 47 としてはカリウム K、ナトリウム Na 等のアルカリ金属が用いられ、下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 の NO_x 吸収剤 47 としてはバリウム Ba のようなアルカリ土類金属が用いられている。

ところで排気ガスの空燃比をリッチにして上流側 NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b から NO_x を放出させた場合、この放出された NO_x は下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 に再吸蔵されることはない。しかしながら上流側 NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b から SO_x を放出させた場合、放出された SO_x は再吸着、再脱離を繰返しながら下流側に移動していくことが知られている。この場合、本発明におけるように下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 における空間速度が速くされると上流側 NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b から放出された SO_x が比較的速く下流側 NO_x 吸蔵触媒 17 を通り抜ける。斯くして短時間のうちに SO_x を脱離させることができるようになる。

次に図 7 から図 9 を参照しつつ NO_x 吸蔵触媒 15, 15 a, 15 b, 17 に対する処理について説明する。

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 NO_x 量 N_{NO_x} が要求トルク TQ および機関回転数 N の関数として図 8 A に示すマップの形で予め ROM32 内に記憶されており、この NO_x 量 N_{NO_x} を積算

することによって NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に吸蔵された全 NO_x 量 ΣNOX が算出される。本発明による実施例では図7に示されるようにこの全 NO_x 量 ΣNOX が許容値 NX に達する毎に NO_x 処理装置13に流入する排気ガスの空燃比 A/F が一時的にリッチにされ、それによって全 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17から NO_x が放出される。

一方、前述したように NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17から SO_x を放出させるには NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17の温度を SO_x 放出温度まで上昇させかつ NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に流入する排気ガスの空燃比をリッチにする必要がある。そこで本発明による実施例では図7に示されるように NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に吸蔵されている全 SO_x 量 ΣSOX が許容値 SX に達したときには NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17の温度 T が NO_x 放出温度 TX まで上昇せしめられ、 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に流入する排気ガスの空燃比がリッチとされる。なお機関から単位時間当たり排出される SO_x 量 SOXZ は要求トルク TQ および機関回転数 N の関数として図8B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 SO_x 量 SOXZ を積算することにより吸蔵 SO_x 量 ΣSOX が算出される。

図9は NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に対する処理ルーチンを示している。

図9を参照するとまず初めにステップ60において図8Aに示すマップから単位時間当たりの排出 NO_x 量 NOXA が算出される。次いでステップ61ではこの NOXA が NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に吸蔵されている NO_x 量 ΣNOX に加算される。次いでステップ62では吸蔵 NO_x 量 ΣNOX が許容値 NX を越えたか否かが判別される。 $\Sigma \text{NOX} > \text{NX}$ となったときにはステップ63に進んで還元剤供給弁18から供給された還元剤によって NO_x 処理装置13に流入する排気ガスの空燃比を一時的にリーンからリッチに切替えるリッチ処理が行われ、 ΣNOX がクリアさ

れる。

次いでステップ64では図8Bに示すマップから単位時間当りの排出 SO_x 量 $SOXZ$ が算出される。次いでステップ65ではこの $SOXZ$ が NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17に吸蔵されている SO_x 量 ΣSOX に加算される。次いでステップ66では吸蔵 SO_x 量 ΣSOX が許容値 SX を越えたか否かが判別され、 $\Sigma SOX > SX$ となったときにはステップ67に進んで NO_x 処理装置13に流入する排気ガスの空燃比をリーンに維持しつつ還元剤供給弁18から還元剤を供給することによって各 NO_x 吸蔵触媒15, 15a, 15b, 17の温度 T を SO_x 放出温度 TX まで上昇させる昇温制御が行われる。次いでステップ68では還元剤供給弁18から供給された還元剤によって、或いは燃焼室2内における空燃比をリッチに維持することによって NO_x 処理装置13に流入する排気ガスの空燃比をリッチに維持するリッチ処理が行われ、 ΣSOX がクリアされる。

請 求 の 範 囲

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理論空燃比又はリッチになると吸蔵した NO_x を放出する NO_x 吸蔵触媒を配置した内燃機関の排気浄化装置において、上記 NO_x 吸蔵触媒が上流側 NO_x 吸蔵触媒と、該上流側 NO_x 吸蔵触媒の下流端から下流側に排気通路空間を隔てて配置された下流側 NO_x 吸蔵触媒からなり、上流側 NO_x 吸蔵触媒および下流側 NO_x 吸蔵触媒は下流側 NO_x 吸蔵触媒における空間速度が上流側吸蔵触媒における空間速度よりも大きくなるように形成されている内燃機関の排気浄化装置。

2. 上記上流側 NO_x 吸蔵触媒は並列配置された複数の NO_x 吸蔵触媒からなり、上記下流側 NO_x 吸蔵触媒は少くとも一つの NO_x 吸蔵触媒からなる請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

3. 上記上流側 NO_x 吸蔵触媒は並列配置された一对の NO_x 吸蔵触媒からなり、上記下流側 NO_x 吸蔵触媒は一つの NO_x 吸蔵触媒からなる請求項2に記載の内燃機関の排気浄化装置。

4. 上記上流側 NO_x 吸蔵触媒の総断面積が上記下流側 NO_x 吸蔵触媒の総断面積よりも大きい請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

5. 上記上流側 NO_x 吸蔵触媒の単位容積当りの触媒表面積が上記下流側 NO_x 吸蔵触媒の単位容積当りの触媒表面積よりも大きい請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

6. 上記上流側 NO_x 吸蔵触媒および上記下流側 NO_x 吸蔵触媒は夫々排気ガスの流れ方向に延びる複数個のセルを有しており、上流側 NO_x 吸蔵触媒の単位断面積当りのセル数が下流側 NO_x 吸蔵触媒の単位断面積当りのセル数よりも多い請求項5に記載の内燃機関の排気浄化

装置。

7. 上記上流側 NO_x 吸蔵触媒上および上記下流側 NO_x 吸蔵触媒上には貴金属触媒と NO_x 吸収剤とが担持されており、上記下流側 NO_x 吸蔵触媒の方が上記上流側 NO_x 吸蔵触媒よりも塩基性が弱い請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

8. 上記下流側 NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸収剤の量が上記上流側 NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸収剤の量よりも少ない請求項7に記載の内燃機関の排気浄化装置。

9. 上記下流側 NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸収剤として上記上流側 NO_x 吸蔵触媒の NO_x 吸収剤よりも塩基性の弱い成分が用いられている請求項7に記載の内燃機関の排気浄化装置。

10. 上記貴金属触媒として白金Ptが用いられ、 NO_x 吸収剤を構成する成分としてはカリウム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、ランタンLa、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つが用いられている請求項7に記載の内燃機関の排気浄化装置。

Fig.1

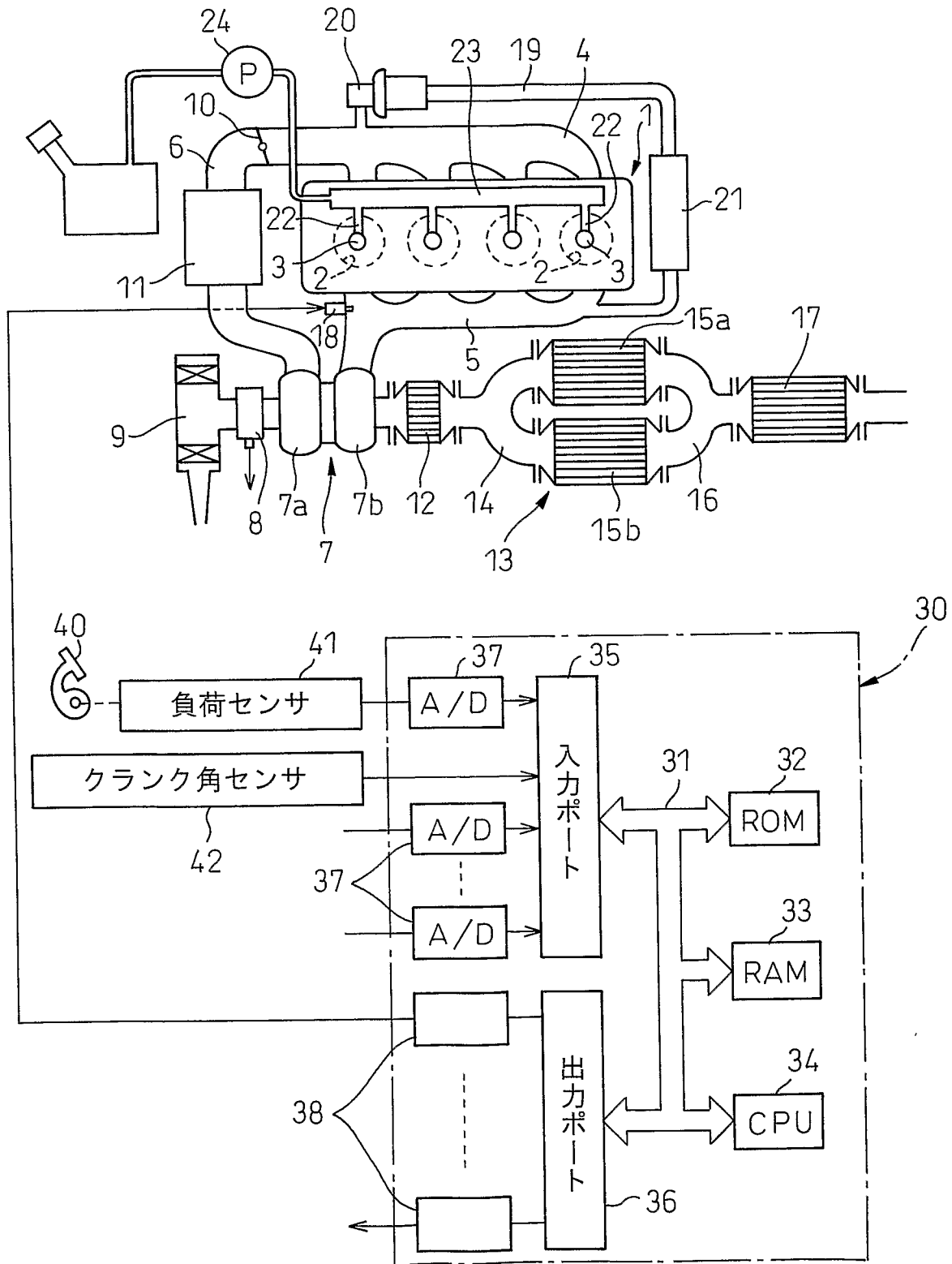


Fig.2



Fig.3A

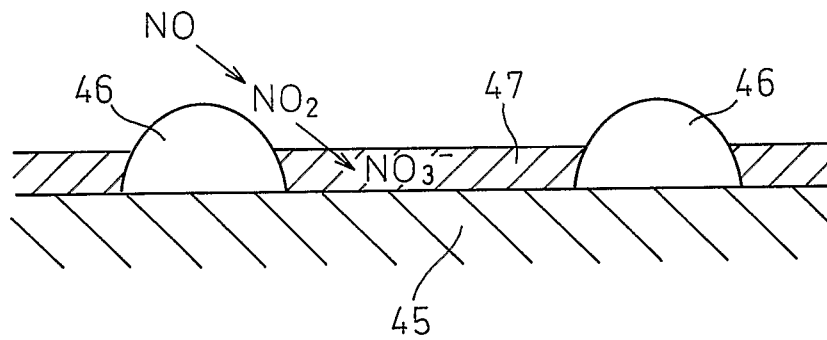


Fig.3B

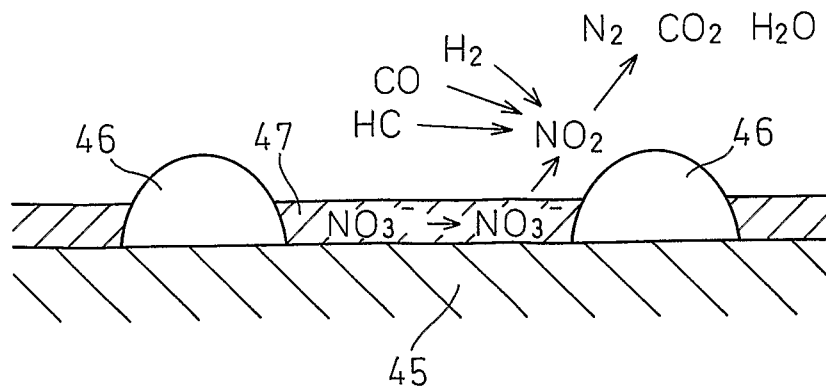


Fig.4A

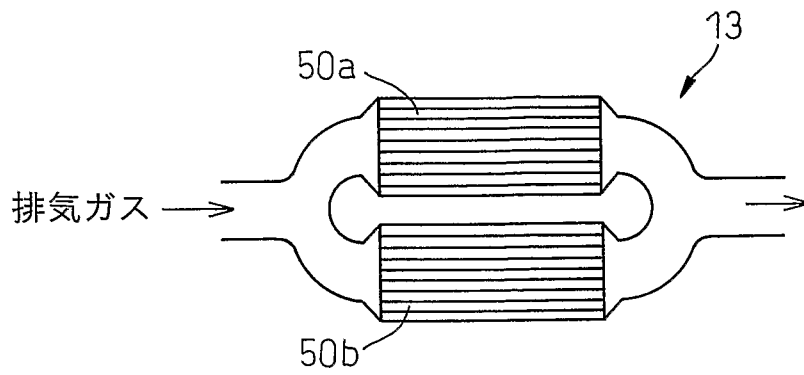


Fig.4B

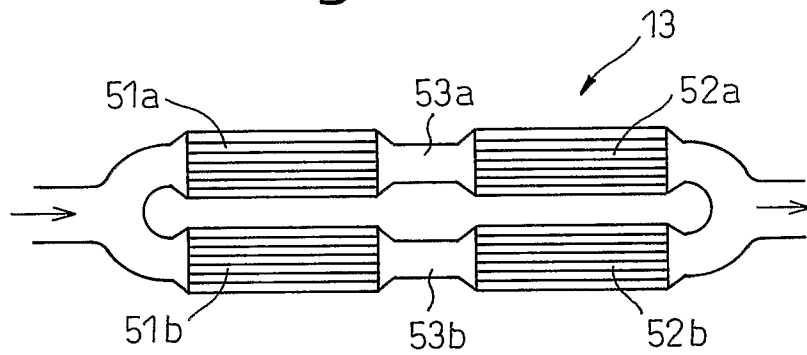


Fig.4C

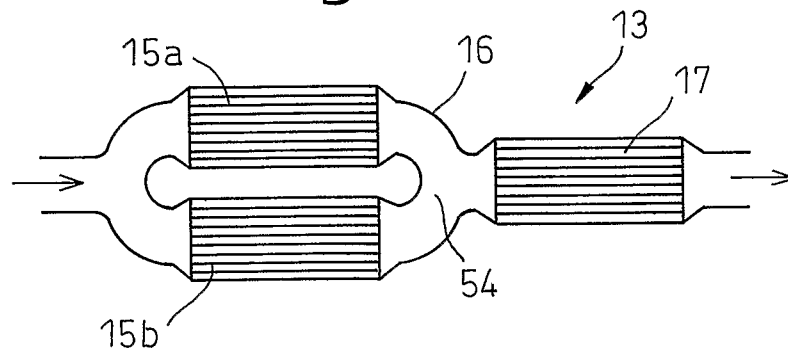


Fig.4D

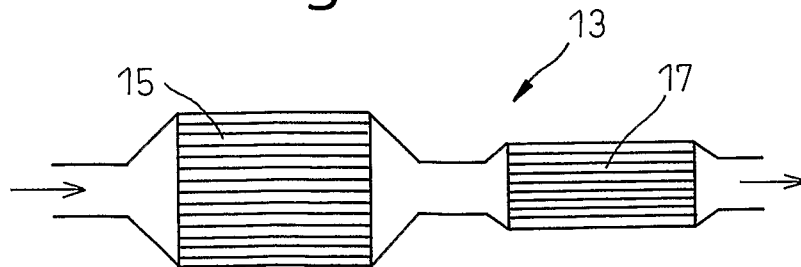


Fig.5

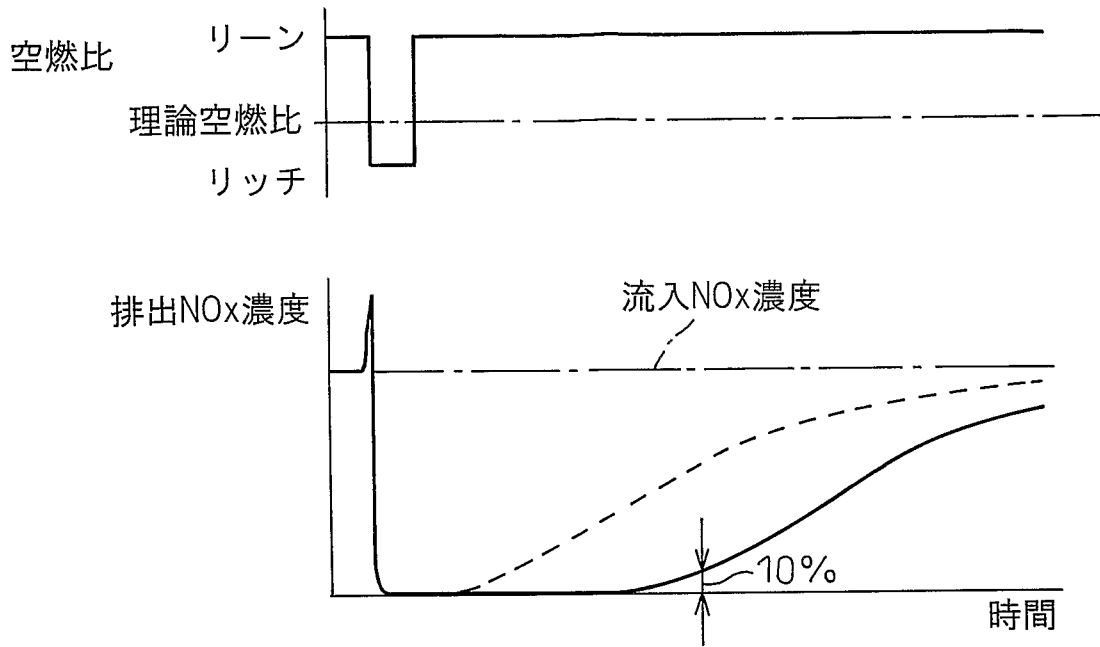


Fig.6

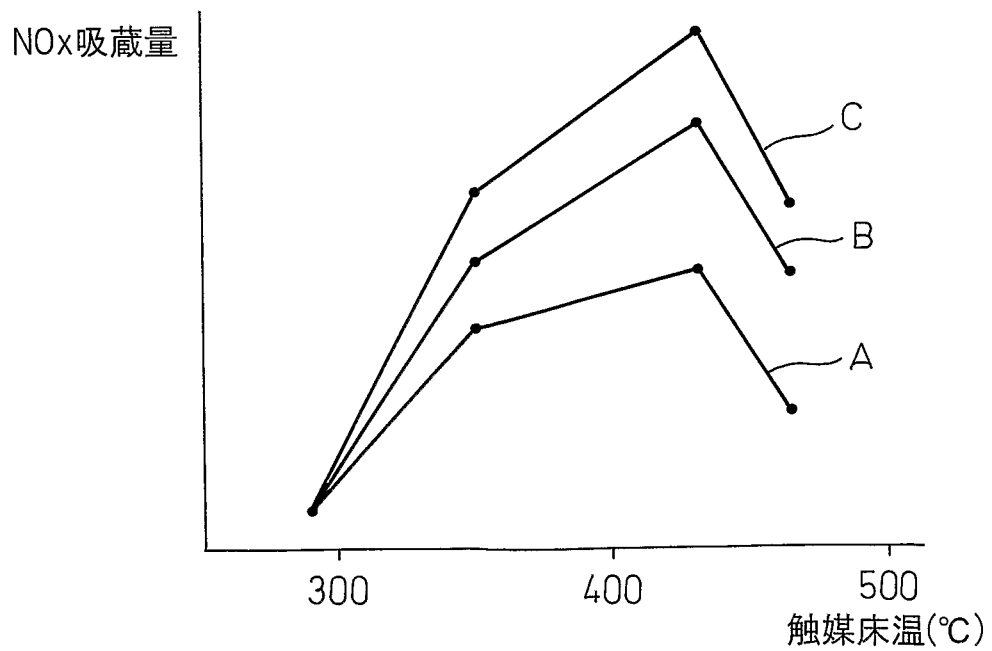


Fig.7

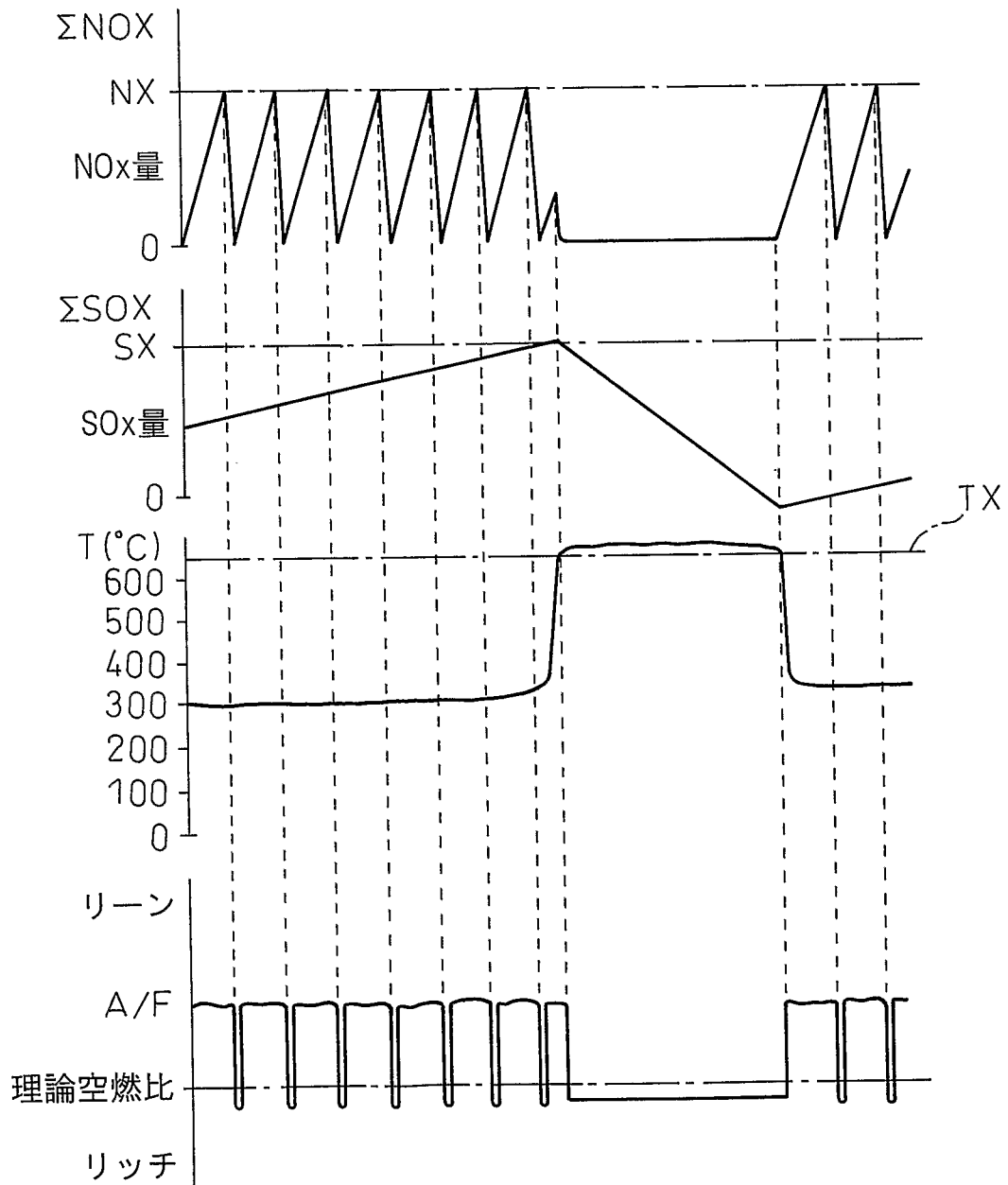


Fig.8A

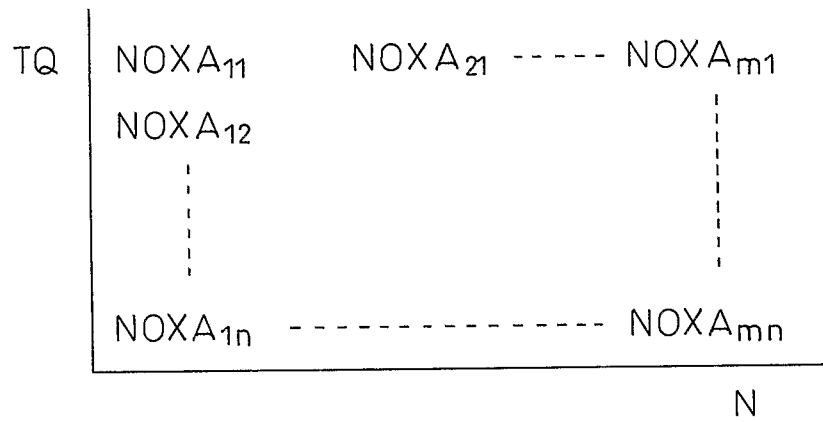


Fig.8B

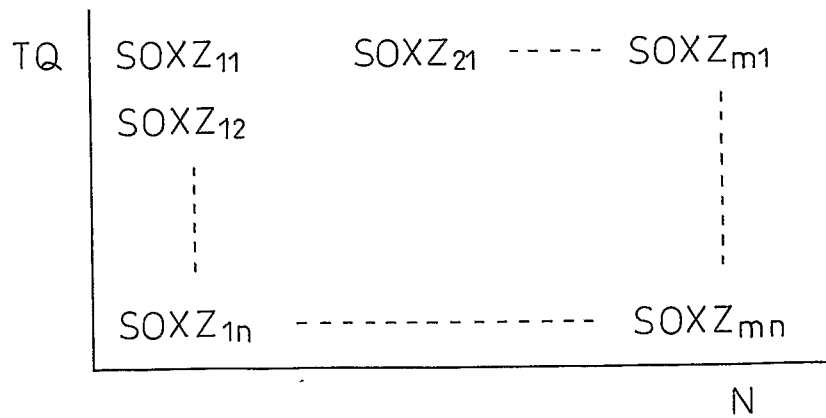
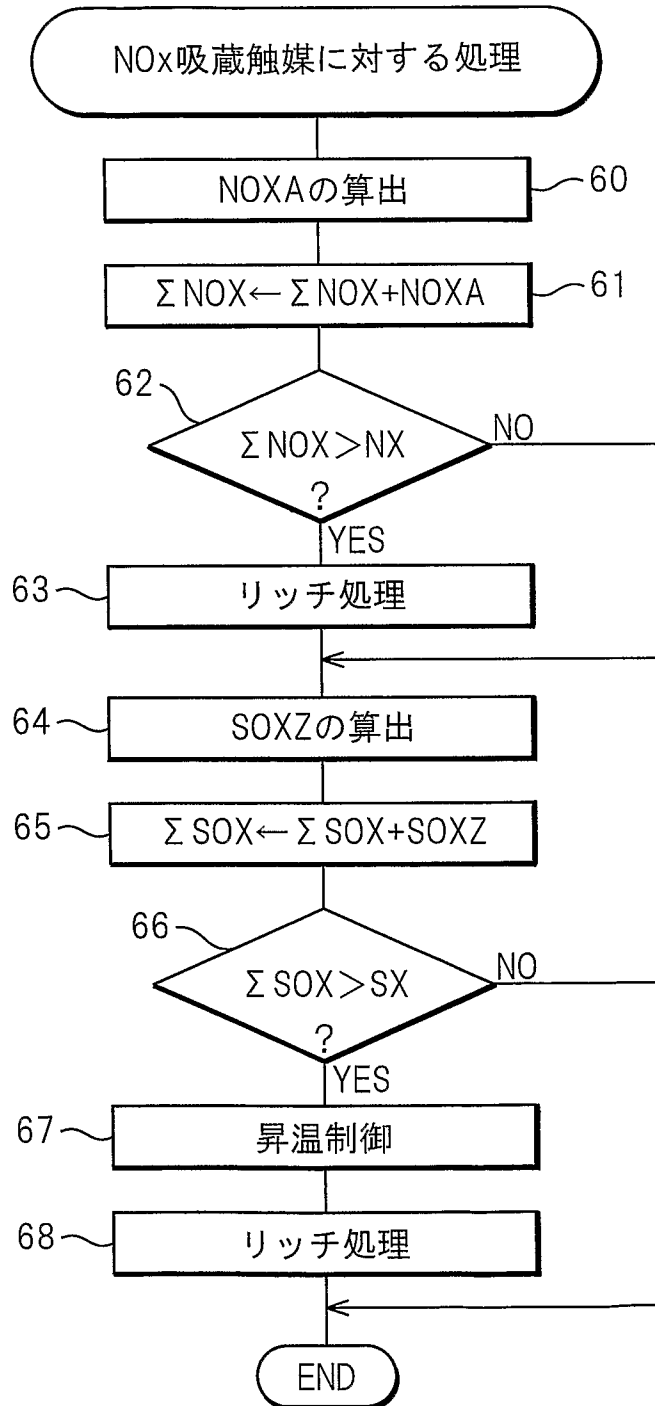


Fig.9



参照符号の一覧表

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ー

12 … 触媒

15, 15 a, 15 b … 上流側NO_x吸蔵触媒

17 … 下流側NO_x吸蔵触媒

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/052448

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-214919 A (Toyota Motor Corp.), 05 August, 1992 (05.08.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	JP 2008-75585 A (Toyota Motor Corp.), 03 April, 2008 (03.04.08), Par. No. [0051] (Family: none)	1-10

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

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

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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 2006-233894 A (トヨタ自動車株式会社) 2006.09.07, 段落0029、0103-0107、図6 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2006-77710 A (トヨタ自動車株式会社) 2006.03.23, 段落0011-0030 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 5-272332 A (トヨタ自動車株式会社) 1993.10.19, 段落0016-0017 & US 5365734 A & EP 562805 A1	1-10

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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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

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

国際調査を完了した日

11.05.2009

国際調査報告の発送日

19.05.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

亀田 貴志

電話番号 03-3581-1101 内線 3355

3G

9719

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-214919 A (トヨタ自動車株式会社) 1992. 08. 05, 全文、全図 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2008-75585 A (トヨタ自動車株式会社) 2008. 04. 03, 段落 0 0 5 1 (ファミリーなし)	1 - 1 0