

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年3月15日 (15.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/029339 A1(51) 国際特許分類:
F01N 3/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016683

(22) 国際出願日: 2005年9月5日 (05.09.2005)

(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): 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒100-8280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上川 将行 (KAMIKAWA, Masayuki) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所 Ibaraki (JP). 飯塚 秀宏 (IIZUKA, Hidehiro) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所 Ibaraki (JP). 長山 敏明 (NAGAYAMA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所 Ibaraki (JP). 北原 雄一 (KITAHARA, Yuichi) [JP/JP]; 〒312-8503 茨城県ひたちなか市高場2520番地 株式会社日立製作所 オートモティブシステムグループ内 Ibaraki (JP). 黒田 修 (KURODA, Osamu) [JP/JP]; 〒312-8503 茨城県ひたちなか市高場2520番地 株式会社日立製作所

所 オートモティブシステムグループ内 Ibaraki (JP). 金枝 雅人 (KANEEDA, Masato) [JP/JP]; 〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所 電力・電機開発研究所 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 井上 学 (INOUE, Manabu); 〒100-8220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号 株式会社日立製作所内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

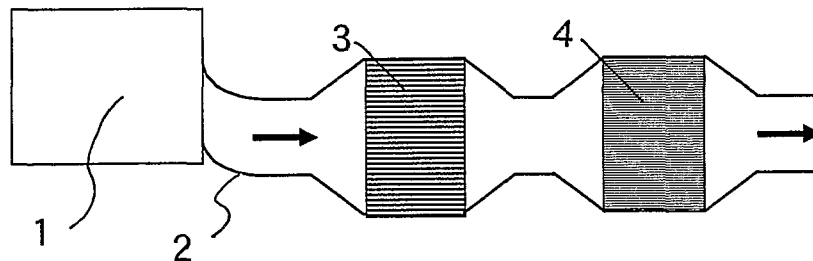
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

/ 続葉有 /

(54) Title: EXHAUST GAS PURIFYING APPARATUS FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE AND METHOD FOR EXHAUST GAS PURIFICATION

(54) 発明の名称: 内燃機関の排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法



(57) Abstract: This invention provides an exhaust gas purifying apparatus for purifying hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxide discharged during the operation of a diesel engine. The exhaust gas purifying apparatus for a diesel engine comprises a diesel engine exhaust gas flow passage (2). A catalyst (3) having both an NOx selective reduction capability and a hydrogen production function and a lean NOx catalyst (4) are provided in that order along the diesel engine exhaust gas flow passage (2) from the upstream of the exhaust gas flow passage. The exhaust gas purifying apparatus can efficiently purify an exhaust gas discharged from diesel engines.

(57) 要約: ディーゼルエンジン運転時に排出される炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を浄化する。ディーゼルエンジン排気ガス流路2の途中に、排気ガス流路の上流からNOx選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒3、リーンNOx触媒4が上記の順番で配置されて成るディーゼルエンジン排気ガス浄化装置である。ディーゼルエンジンの排気ガスを効率良く浄化することができる。



WO 2007/029339 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

内燃機関の排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法

技術分野

本発明は、内燃機関の排気ガス浄化方法及び装置に係り、特に、排ガス中に含まれる炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を浄化せしめる排気ガス浄化方法及び装置に関する。

背景技術

近年、地球温暖化問題に対する意識が高まるとともに、自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の CO_2 が問題とされ、その解決策としては酸素過剰雰囲気において燃料を希薄燃焼させるディーゼルエンジンが有望視されている。これらのエンジンにおいては、燃料の使用量が低減されるため、燃焼排ガスである CO_2 の発生を抑制することが可能となる。

このため、酸素過剰（リーン）雰囲気であるディーゼルエンジンの排ガス流通下で、 NO_x を効率よく還元浄化することのできる NO_x 選択還元型触媒が開発された。しかしこの触媒は、温度依存性は小さいものの NO_x 浄化能が低く、十分な NO_x の浄化ができないという問題があった。

また、リーン雰囲気で運転するガソリンエンジン（リーンバーンエンジン）に対し、リーン雰囲気で NO_x を捕捉し、捕捉された NO_x をストイキ若しくはリッチ雰囲気で還元・浄化するリーン NO_x 触媒が開発された。リーン NO_x 触媒には、リーン雰囲気では NO_x を NO_2 に酸化して NO_x 吸蔵材に吸蔵させ、ストイキ若しくはリッチ雰囲気で吸蔵

NO_xを還元・浄化できるNO_x吸蔵還元型触媒、リーン雰囲気ではNO_xをNO₂に酸化してNO_x吸着材に吸着させ、ストイキ若しくはリッチ雰囲気で吸着NO_xを還元・浄化できるNO_x吸着還元型触媒等がある。そのためリーンNO_x触媒に最適な、常時はリーン雰囲気でエンジンを運転し、NO_xがNO_x浄化触媒に十分捕捉されたところで一時的にストイキ若しくはリッチ雰囲気でエンジンを運転することにより排ガスを還元雰囲気としてNO_xを還元・浄化するシステムも開発された。

しかしながら、ディーゼルエンジンはガソリンエンジンと比較すると排気温度が低く200℃程度の低温である。リーンNO_x触媒は温度依存性が大きく、十分に性能を発揮する触媒温度は300℃以上であるため、リーンNO_x触媒をディーゼルエンジン搭載車両の床下に配置すると触媒が十分に暖まらず、NO_xを十分に捕捉及び還元・浄化ができないという問題がある。またNO_xの還元剤としてはCO及びHCよりもH₂が有効であるが、ディーゼル排ガス中には殆ど含まれていない。

この問題を解決するために、特開2003-314328号公報では、低温でのNO_x還元性能が高い還元剤であるH₂をストイキ若しくはリッチ雰囲気でNO_x吸蔵還元型触媒に供給するために、水素製造触媒をNO_x吸蔵還元型触媒上流に配置することを特徴とする排気ガス浄化装置が開示されている。また、特開2000-27625号公報では、リーン時の性能を向上させるために、NO_x選択還元触媒をリーンNO_x触媒上流に配置することを特徴とする内燃機関の排気ガス浄化装置が開示されている。

特許文献 1 では、リッチ時の NO_x 還元能は向上するものの、リーン時の NO_x 捕捉能に関しては改善されていないため、リーン時に大量の NO_x が NO_x 吸蔵還元型触媒に流入した場合、浄化しきれない恐れがある。また、特許文献 2 では NO_x 選択還元触媒として Ir 系触媒を用いているが、 300°C 以下での NO_x 選択還元能が低く、 200°C 程度の低温では十分に NO_x を還元・浄化することが難しい。

本発明の課題は、上記問題を解消し、内燃機関運転時に排出される炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物を良好に浄化させる排ガス浄化方法及び装置を提供することである。

上記課題を解決する本発明の特徴は、ディーゼルエンジン排気ガス流路に、排気ガス流路の上流から、リーン時に NO_x を還元することのできる NO_x 選択還元能と、リッチ時には CO シフト反応により水素を発生する水素製造機能を併せ持つ触媒と、リーン NO_x 触媒とを上記の順番で配置された排ガス浄化装置にある。

第 1 図にその概略図を示す。エンジン 1 から排出される排気ガスは排気ガス流路 2 を通過し排気ガス流路の上流から NO_x 選択還元能と水素製造機能を併せ持つ触媒 3，リーン NO_x 触媒 4 により浄化される。上記構成によれば、 NO_x 選択還元能と水素製造機能を併せ持つ触媒が、排気ガスの流れに対してリーン NO_x 触媒の上流側に配置されているため、排気ガスが酸化雰囲気であるときには NO_x 選択還元により NO_x 浄化量を増大させる。また、排気ガスが還元雰囲気であるときにはエンジンから排出される CO ， HC 及び H_2O から CO シフト反応や水蒸気改質反応により水素が生成し、酸化雰囲気から還元雰囲気に切り換える際にもリーン NO_x 触媒上に捕捉された NO_x を十分に浄化することができる。

そして NO_x 選択還元能と水素製造機能を併せ持つ触媒を用いているため、リーン時の NO_x 浄化性能を向上させることができる。この触媒では、リッチ時に水素を発生させることにより、リーンに捕捉した NO_x を効率よく還元・浄化することができる。また、 NO_x 選択還元能と水素製造機能を併せ持つ触媒の NO_x 選択還元能は 200°C でも十分に発揮される。

本発明における NO_x 選択還元能と水素製造機能を併せ持つ触媒の成分は、 CO を水蒸気改質して水素を生成する CO 改質成分を含有している。具体的には、上記 CO 改質成分は、 Rh 、 Pt 、 Pd から選ばれる少なくとも一種の貴金属と、これらを担持した、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 若しくは ZrO_2 と CeO_2 を含む複合酸化物担体を含有することを特徴とする。

本発明におけるリーン NO_x 触媒としては、 NO_x 吸蔵還元型触媒や NO_x 吸着還元型触媒を用いることができる。 NO_x 吸着還元型触媒は、リーン運転時に NO を NO_2 に酸化した後化学吸着し、吸着された NO_2 が NO_x 吸着還元型触媒の NO_2 平衡吸着量に達する以前に排気ガスを還元雰囲気とし、吸着 NO_2 を窒素(N_2)に還元、浄化する排ガス浄化用触媒であって、酸化物担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも1種の NO_x 吸着材と Rh 、 Pt 、 Pd から選ばれる少なくとも一種の貴金属とを担持してなることを特徴とする。

排気ガスを還元雰囲気にするためには、特別な還元剤添加装置を備えずとも、ディーゼルエンジンでの通常の燃料噴射に加えて膨張行程または排気行程にエンジンシリンダ内に2回目の燃料を噴射する燃料2次噴射等を用いることで可能になる。

本発明において NO_x を還元浄化するためリーン運転時と比較して還元剤が多い状態を作るとともに、リーン NO_x 触媒が十分に機能する温度になるよう排気ガス若しくはリーン NO_x 触媒を加熱するタイミングは以下の各方法等によることができる。

(1) ECU (Electric Control Unit) で決定される空燃比設定信号、エンジン回転数信号、吸入空気量信号、吸気管圧力信号、速度信号、スロットル開度、排ガス温度等からリーン運転時における NO_x 排出量を推定し、その積算値が所定の設定値を超えたとき。

(2) 排気流路の NO_x 浄化触媒上流または下流に置かれたA/Fセンサ（若しくは酸素センサ）の信号により検出された累積酸素量が所定の量を超えたとき、またはリーン運転時のみの累積酸素量が所定の量を超えたとき。

(3) 排気流路のリーン NO_x 触媒上流に置かれた NO_x センサ信号により累積 NO_x 量を算出し、リーン運転時における累積 NO_x 量が所定の量を超えたとき。

(4) 排気流路の NO_x 吸着還元型触媒後流に置かれた NO_x センサの信号によりリーン運転時における NO_x 濃度を検出し、 NO_x 濃度が所定濃度を超えたとき。

リーン運転時と比較して還元剤が多い状態を維持する時間や、その状態を維持すべく投入する還元剤量は、前述のごとく、予めリーン NO_x 触媒の特性、内燃機関の諸元や特性を考慮して決めることができるが、これらとともに、燃料噴射弁のストローク、噴射時間及び噴射間隔等を調整して実現できる。

第1図は本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を示す概略図である。

第2図は本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を示す概略図である。

第3図は本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を示す概略図である。

第4図は本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を示す概略図である。

第5図は本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を示す概略図である。

第6図は空燃比の制御方法を示すブロック線図である。

第7図は空燃比制御のフローチャートである。

第8図は第6図のフローチャートにおけるNO_x量推算部分である。

第9図は第6図のフローチャートにおけるNO_x量推算部分である。

第10図は第6図のフローチャートにおけるNO_x量推算部分である。

第11図は第6図のフローチャートにおけるNO_x量推算部分である。

第12図は第6図のフローチャートにおけるNO_x量推算部分である。

第13図は本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を示す概略図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面及び表により本発明の実施形態について説明する。

本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置はディーゼルエンジン排気ガス流路の途中に、排気ガス流路の上流からNO_x選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒、リーンNO_x触媒が上記の順番で配置さ

れて成る。

上記 NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒は、排ガスが還元雰囲気であるとき、排ガス中に多く含まれる CO と H_2O の水性ガスシフト反応により、 H_2 を発生させる機能を有する。このような触媒として、貴金属 (Pt , Pd , Rh など) と、担体として ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 若しくは ZrO_2 と CeO_2 を含む複合酸化物を含有している各種触媒、例えば、 Pt/CeO_2 , $\text{Pt}/\text{セリアージルコニア複合酸化物}$, Pt/TiO_2 などが挙げられる。担体は、酸素吸蔵能力が高く、比表面積及び細孔容積が大きいものが望ましい。

なお、本発明の触媒において、リッチにおいて水素生成が起きること、リーンにおいて選択還元性能を有することは別途確認済み（後述）である。

上記 NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒の下流側に配置されるリーン NO_x 触媒としては、貴金属を担持したアルミナのような高比表面積の耐火性無機材料に、 K , Na 等のアルカリ金属、 Ca , Ba 等のアルカリ土類金属、 Ti , Mn , Fe , Cu 等の遷移金属、 La , Zr , Ce 等の希土類金属、又はこれらの任意の組み合わせを添加して成るハニカム状モノリス型触媒を用いることができる。

第2図に（1） NO_x 吸着還元型触媒のみ、（2） NO_x 選択還元触媒と NO_x 吸着還元型触媒との組み合わせ、（3） NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒と NO_x 吸着還元型触媒との組み合わせ、の3種類の触媒の 200°C でのリーン及びリッチでの NO_x 浄化率を示す。

（1） NO_x 吸着還元型触媒のみではリーン性能 51%，リッチ性能 43%，リーン／リッチトータル性能 47%であった。（2） NO_x 選択還元触媒との組み合わせでは、リーン性能 76%，リッチ性能 60%，

リーン／リッチトータル性能 68% で、リーン性能に 25 ポイントの向上が見られたが、リッチ性能は 17 ポイントの向上にとどまった。一方、

(3) NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒との組み合わせでは、リーン性能 82%、リッチ性能 78%、リーン／リッチトータル性能 80% であった。リーン性能は 29 ポイント、リッチ性能は 35 ポイントの向上がみられ、NO_x 選択還元触媒との組み合わせと比較するとリッチ性能は 18 ポイント上回っており、これは水素製造機能によるものである。

以上のことから、本発明の NO_x 浄化方法によりリーン／リッチ性能を大幅に改善できることが判った。特に本発明においては、リッチを深くする（空燃比の燃料を多くする）ことにより、低温時は CO 製造が進み、高温時には NO_x の内部まで還元浄化がされ、排ガスの浄化が進む。一方、リッチの深くすることにより、燃費は高くなる。

上記の例においてはリーン NO_x 触媒と水素製造機能触媒を別に作成して直列に配置したが、リーン NO_x 触媒上に NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒を担持させ、二層型触媒とすることもできる。

また、NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒の上流に、排ガス中の PM を酸化除去せしめるディーゼルパティキュレートフィルタ (DPF) を配置してもよい。上記フィルタ手段は、PM 捕捉機能を有する。

上記フィルタとしては、例えば、セラミック焼結体、セラミックファイバ及び金属などの各種材料を使用できる。具体的には、セラミックファイバをコイル状に巻いて円筒型に成形したフィルタ、ファイバを織ったものを適当な形状に成形したフィルタ、セラミック製で上流側端部が閉塞され下流側端部が開放された排気ガス通路と、上流側端部が開放さ

れ下流側端部が閉塞された排気ガス通路とが交互に配列され、隣接する排気ガス通路間には多孔質の壁面が形成されているウォールフロー型フィルタなど、様々な形態や大きさのフィルタを使用空間に応じて適宜選択できる。

〔実施例 1〕

本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を第 3 図に示す。

本実施形態のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置は、ディーゼルエンジン 1, エアフローセンサ 6, スロットルバルブ 7 等を擁する吸気系、 NO_x 吸着還元型触媒 5, 排気ガス流路 2 の触媒 5 より上流側に設置された NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒 3, A/F センサ (若しくは酸素濃度センサ) 8 及び 10, 排気温度センサ 9 及び 11 等を擁する排気系及び制御ユニット (ECU) 12 等から構成される。ECU は入出力インターフェイスとしての I/O LSI, 演算処理装置 MPU, 多数の制御プログラムを記憶させた記憶装置 RAM および ROM, タイマーカウンタ等より構成される。

本実施形態のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置では、ディーゼルエンジン 1 から排出された排気ガスは、まず NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒 3 に流入する。 NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒 3 はリーン運転時には高濃度の O_2 存在下での NO_x と CO による NO_x 選択還元反応により NO_x を還元・浄化し、リッチ運転時には CO と H_2O の水性ガスシフト反応により H_2 を発生し、発生した H_2 が NO_x 吸着還元型触媒 5 の NO_x 還元反応を促進させる。

NO_x 吸着還元型触媒 5 はリーン運転時に NO を NO_2 に酸化した後化学吸着し、吸着された NO_2 が NO_x 吸着還元型触媒 5 の NO_2 平衡吸

着量に達する以前に排気ガスを還元雰囲気とし、吸着 NO_2 を窒素(N_2)に還元、浄化する。

また、排気ガスを還元雰囲気にする手段としては、炭化水素濃度を増大させる手段(エンジンの燃料二次噴射等)、酸素濃度を低減させる手段(吸気絞り等)等があるが、これらを同期させて行った。また、上記炭化水素濃度を増大させる処理及び酸素濃度を低減させる処理時には上記 NO_x 吸着還元型触媒5の触媒温度を 250°C から 500°C に制御した。これは、上記範囲の温度で、 NO_x 吸着還元型触媒5の NO_x 浄化能がよいためである。

[実施例2]

本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を第4図に示す。第4図は、第3図の NO_x 吸着還元型触媒5を吸収還元型触媒に変更したものである。

NO_x 吸蔵還元型触媒13はリーン運転時に NO を NO_2 に酸化した後吸蔵材と化学反応を起こすことで吸蔵材の硝酸塩を生成し、吸蔵された NO_x が NO_x 吸蔵還元型触媒13の NO_x 平衡吸蔵量に達する以前に排気ガスを還元雰囲気とし、吸蔵硝酸塩を窒素(N_2)に還元、浄化する。吸着還元型触媒5の場合と同様に、触媒温度を 250°C から 500°C に制御すると、 NO_x 吸蔵還元型触媒13の NO_x 浄化能がよい。

[実施例3]

本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を第5図に示す。第5図は、第3図の触媒3、触媒5を二層型触媒14とする例である。

二層型触媒14は NO_x 吸着還元型触媒上に NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒を担持させたものである。排気ガス流路4の

上流側から NO_x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒、 NO_x 吸着還元型触媒の順に配置されている。

〔実施例 4〕

（空燃比制御方法）

実施例 1 から 3 においてエンジンに供給される混合気の燃料濃度（以下空燃比）は次の様に制御することができる。

第 6 図に空燃比制御方法をブロック線図で示した。アクセルペダルの踏み込みに応じた信号を出力する負荷センサ出力，エアフローセンサにより計量された吸気量の出力信号，クランク角センサにより検出されるエンジン回転数信号，排ガス温度信号，スロットル開度を検出するスロットルポジションセンサ信号，エンジン冷却水温信号，スタータ信号等の情報から ECU 14 は空燃比（ A/F ）を決定し、さらにこの信号は A/F センサ（若しくは酸素センサ）からフィードバックされる信号に基づき補正され、燃料噴射量を決定する。なお、低温時，アイドル時，高負荷時等では各センサ及びスイッチの信号によりフィードバック制御を停止する。また、空燃比補正学習機能により空燃比の微妙な変化や急な変化にも正確に対応できるよう空燃比補正学習機能で対応する。

決定された空燃比が還元雰囲気するとき ECU の指示によりインジェクタの噴射条件が決定されリッチ運転が行われる。一方、リーン運転が決定された場合、リーン NO_x 触媒の NO_x 捕捉能の有無の判定を行い捕捉能が所定の規定値（例えば、平衡捕捉量の 50%）以上であると判定された場合に指示通りのリーン運転を行うべく燃料噴射量が決定され、吸着能が所定の規定値未満であると判定された場合には空燃比を所定期間リッチシフトしてリーン NO_x 触媒を再生する。

第 7 図に空燃比制御のフローチャートを示した。ステップ 1002 で

各種の運転条件を指示するあるいは運転状態を検出する信号を読み込む。これらの信号に基づきステップ1003で空燃比を決定、ステップ1004では決定された空燃比を検出する。ステップ1005で決定された空燃比と理論空燃比との大小を比較する。ここでの比較対象となる理論空燃比は、正確にはリーンNO_x触媒においてNO_xの接触還元反応の速度が捕捉速度を上回る空燃比であり、予めリーンNO_x触媒の特性を評価して決定されるもので、理論空燃比近傍の空燃比が選定される。ここで、設定空燃比 $\leq$ 理論空燃比の場合ステップ1006に進みリーンNO_x触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。設定空燃比 $>$ 理論空燃比の場合ステップ1007に進む。ステップ1007ではNO_x捕捉量の推定演算を行う。推定演算方法については後述する。続いてステップ1008で推定NO_x捕捉量が所定限界量以下であるか否かを判定する。限界捕捉量は予め実験等によりリーンNO_x触媒のNO_x捕捉特性を評価して、また排気ガス温度やリーンNO_x触媒温度等を考慮して、排ガス中のNO_xが十分に浄化できる値に設定される。NO_x捕捉能がある場合にはステップ1006に進み、リーンNO_x触媒の再生操作を行うことなく指示通りの空燃比運転を行う。NO_x捕捉能がない場合にはステップ1009に進み、空燃比をリッチ側にシフトする。ステップ1010ではリッチシフト時間をカウントし、経過時間 T_r が所定の時間 $(T_r)_c$ を超えればリッチシフトを終了する。

(NO_x捕捉能の判定)

上記ステップ1008のNO_x捕捉能の判定は次のように行うことができる。

第8図はリーン運転時の各種運転条件からNO_x排出量を積算し、判定する方法である。

ステップ1007-E01で排気ガス温度等のリーンNO_x触媒の作動条件に関する信号と排ガス中のNO_x濃度に影響する各種の機関運転条件に関する信号とを読み込み単位時間に吸着するNO_x量 E_N を推算する。ステップ1007-E02で E_N を積算し、ステップ1008-E01で積算値 ΣE_N と捕捉量の上限値 $(E_N)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma E_N \leq (E_N)_c$ の場合は積算を継続し、 $\Sigma E_N > (E_N)_c$ の場合ステップ1008-E02で積算を解除しステップ1009に進む。

第9図はリーン運転の積算時間より判定する方法である。ステップ1007-H01でリーン運転時間 H_L を積算し、ステップ1008-H01で積算値 ΣH_L と積算時間の上限値 $(H_L)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma H_L \leq (H_L)_c$ の場合積算を継続し、 $\Sigma H_L > (H_L)_c$ の場合ステップ1008-H02で積算を解除しステップ1009に進む。

第10図はリーン運転時のA/Fセンサ（若しくは酸素センサ）信号より判定する方法である。ステップ1007-O01でリーン運転における酸素量 Q_o を積算し、ステップ1008-O01で積算値 ΣQ_o と積算酸素量の上限値 $(Q_o)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma Q_o \leq (Q_o)_c$ の場合積算を継続し、 $\Sigma Q_o > (Q_o)_c$ の場合ステップ1008-O02で積算を解除しステップ1009に進む。

第11図はリーン運転時のリーンNO_x触媒入口で検出したNO_x濃度センサ信号より判定する方法である。ステップ1007-N01でNO_x濃度センサ信号に基づきリーンNO_x触媒入口におけるNO_x量 Q_N を積算する。ステップ1008-N01で積算値 ΣQ_N と積算NO_x量の上限値 $(Q_N)_c$ との大小を比較する。 $\Sigma Q_N \leq (Q_N)_c$ の場合積算を継続し、 $\Sigma Q_N > (Q_N)_c$ の場合ステップ1008-N02で積算を解除しステップ1009に進む。

第12図はリーン運転時のリーンNO_x触媒出口で検出したNO_x濃度センサ信号より判定する方法である。ステップ1007-C01でNO_x濃度センサ信号に基づきリーンNO_x触媒入口におけるNO_x濃度C_Nを検出する。ステップ1008-C01でC_NとC_Nの上限値(Q_N)_cとの大小を比較する。C_N ≤ (Q_N)_cの場合検出を継続し、C_N > (Q_N)_cの場合ステップ1009に進む。

〔実施例5〕

本発明のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置の一実施形態を第13図に示す。

本実施例は、排気ガス流路4に上流側から三元触媒15、排ガス中の粒子状物質を酸化除去せしめるディーゼルパティキュレートフィルタ16、NO_x選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒3、NO_x吸着還元型触媒5を配置しているものであって、各触媒に対応させたA/Fセンサ（若しくは酸素濃度センサ）8、10及び17、排気温度センサ9、11、18及び20、圧力センサ19及び21等を設置する例である。

本実施形態のディーゼルエンジン排気ガス浄化装置では、ディーゼルエンジン1から排出された排気ガスは、まず三元触媒15により熱せられ、排ガス中のHCが分解される。ディーゼルエンジン排ガス中の炭化水素は炭素数が7以上の高級炭化水素が比較的多いため、三元触媒15により分解して炭素数が6以下の低級炭化水素の割合を増大させることにより、排ガス流路下流側のNO_x吸着還元型触媒5でのNO_x還元反応を効率良く進行させることができる。また三元触媒15ではNO_x、HC、COを若干浄化することができる。

DPF16はセラミック製ハニカム型フィルタである。DPF16内

には、上流側端部が閉塞され、下流側端部が開放された排気ガス流路と、上流側端部が開放され、下流側端部が閉塞された排気ガス流路とが交互に配列され、隣接する排気ガス流路間には多孔質の壁面が形成されている（ウォールフロー型フィルタ）。D P F 1 6 に流入する排気ガスは、上流側端部が開放され下流側端部が閉塞された排気ガス流路に流入し、次に、隣接する排気ガス流路の間に設けられた多孔質の壁面から、上流側端部が閉塞され、下流側端部が開放された排気ガス流路に流入し、下流側に流出する。この過程において、ディーゼル排気ガス中の P M は壁面への衝突や吸着により捕集される。

なお、D P F 1 6 に捕集された P M は、一定量堆積後に排気ガス温度を高めることにより燃焼除去をする。排気ガス温度を高める方法はエンジン制御、電気ヒータ、上流に配置した触媒の反応熱等のいずれでもよい。燃焼した P M の一部は不完全燃焼により C O となり、また未燃の H C が排出されるが、これらは下流側の N O x 選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒 3 及び N O x 吸着還元型触媒 5 で浄化されることになる。

以上、本発明を実施例により説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の開示の範囲内で種々変形して実施することができる。

例えば、図示していないが、水素センサを N O x 触媒の前段に設置し、所定量の H₂ を検知した場合にリーンとリッチの切り換えをさせることができる。

〔実施例 6〕

（実施例触媒 1）

コージェライト製ハニカムに C e O₂ を含むコーティング用スラリー

をコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積 1 リットルあたり 190 g の CeO_2 をコーティングした。該 CeO_2 コートハニカムに、ジニトロロジアンミン Pt 硝酸溶液を含浸し 200℃で乾燥、続いて 600℃で焼成した。以上により、ハニカムの見掛けの容積 1 L に対して、金属換算で Pt : 2.8 g を含有する実施例触媒 1 を得た。

(試験例)

実施例触媒 1 を用いて、理論空燃比以下の運転後に残存排ガスのパージ処理を実施してエンジンを停止した場合を想定した試験を行った。試験に用いたガスは、リーンバーン排ガスを模擬したリーンモデルガスと、理論空燃比以下の燃焼を模擬したリッチモデルガスとした。

リーンモデルガスの組成は、 NO_x : 100 ppm, C_3H_8 : 500 ppm, CO : 0.1%, O_2 : 5%, H_2O : 10%, N_2 : 残部とした。

リッチモデルガスの組成は、 NO_x : 100 ppm, C_3H_8 : 500 ppm, CO : 2%, O_2 : 0%, H_2O : 10%, N_2 : 残部とした。

以下の手順で試験した。

- ① 400℃にてリッチモデルガスを 3 分間流通させた。
- ② 200℃に冷却した後、リーンモデルガスの流通を開始した。

NO_x 浄化率は、式 1 のリーンモデルガスとして供給した NO_x 濃度 (100 ppm) に対する触媒層流通前後の NO_x 濃度の減少率とした。定義式を式 1 に示した。

$$\text{NO}_x \text{ 浄化率} = \frac{(160 \text{ ppm} - \text{触媒層流通後の NO}_x \text{ 濃度})}{(\text{触媒層流通前の NO}_x \text{ 濃度})} \times 100 \quad \dots \text{(式 1)}$$

また、 CO 浄化率は式 2 と定義した。

$$\text{CO 浄化率} = \frac{(0.1\% - \text{触媒層流通後の CO 濃度})}{(\text{触媒層流通前の CO 濃度})} \times 100 \quad \dots \text{(式 2)}$$

(試験結果)

実施例触媒 1 のリーンにおける NO_x 浄化率の定常値, リッチにおける CO 浄化率を第 1 表に示す。リーンにおける NO_x 浄化率の定常値が 25% であることより、リーンにおいて選択的に NO_x が還元されていることは明らかである。また、リッチにおける CO 浄化率から算出した水素生成量と実施例触媒 1 流通後のリッチガス中の水素濃度とはほぼ一致した。以上のことから、実施例触媒 1 において、リッチにおいて水素生成が起きること、リーンにおいて選択還元性能を有することは明らかである。

第 1 表

	リーン NO_x 浄化率 (%)	リッチ CO 浄化率 (%)
実施例触媒 1	25	3.4

〔実施例 7〕

(実施例触媒 2)

アルミナ粉末とアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調整したスラリーに MgO (平均粒径: $30\ \mu\text{m}$, 比表面積: $1\ \text{m}^2/\text{g}$) を添加した MgO -アルミナ混合スラリーをコージェライト製ハニカム ($400\ \text{セル}/\text{inc}^2$) にコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積 1 リットルあたり 190 g のアルミナと 10 g の MgO をコーティングした MgO -アルミナコートハニカムを得た。該 MgO -アルミナコートハニカムに、硝酸 Ce 水溶解を含浸した後、 200°C で乾燥、続いて 600°C で焼成した。

次に、ジニトロロジアンミン Pt 硝酸溶液と硝酸 Rh と硝酸 Pd と硝酸 Mn と酢酸 K と硝酸 Mn の混合液を含浸し 200°C で乾燥、続いて 600°C で焼成した。最後に、酢酸 K と硝酸 Na と硝酸 Li とチタニア

ゾルの混合液を含浸し200℃で乾燥、続いて600℃で焼成した。

以上により、ハニカムの見掛けの容積1Lに対して、金属換算でCe : 4.1g, Rh : 0.14g, Pt : 1.2g, Pd : 3.0g, K : 5.2g, Na : 4.1g, Li : 0.05g, Ti : 4.3g, Mn : 13.7gを含有する実施例触媒2を得た。第2表に触媒組成を示す。

第2表

触媒	コート層	第1成分	第2成分	第3成分
実施例触媒2	MgO-アルミナ混合	4.1Ce	2.6K, 13.7Mn, 0.14Rh, 1.2Pt, 3.0Pd	4.1Na, 2.6K, 0.05Li, 4.3Ti

(実施例触媒3)

アルミナ粉末とアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調整したスラリーをコーゼライト製ハニカム(400セル/inc²)にコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積1リットルあたり190gのアルミナをコートしたアルミナコートハニカムを得た。該アルミナコートハニカムに、チタニアゾルを含浸した後、200℃で乾燥、続いて600℃で焼成した。

次に、ジニトロロジアンミンPt硝酸溶液と硝酸Rhの混合液を含浸し200℃で乾燥、続いて600℃で焼成した。

以上により、ハニカムの見掛けの容積1Lに対して、金属換算でTi : 0.1g, Rh : 0.14g, Pt : 2.8gを含有する実施例触媒3を得た。

(試験例)

実施例触媒1から3を用いて、理論空燃比以下の運転後に残存排ガスのパージ処理を実施してエンジンを停止した場合を想定した試験を行った。試験に用いたガスは、リーンバーン排ガスを模擬したリーンモデル

ガスと、理論空燃比以下の燃焼を模擬したリッチモデルガスとした。

リーンモデルガスの組成は、 NO_x : 100 ppm, C_3H_8 : 500 ppm
 C_1 , CO : 0.1%, O_2 : 5%, H_2O : 10%, N_2 : 残部とした。

リッチモデルガスの組成は、 NO_x : 100 ppm, C_3H_8 : 500 ppm
 C_1 , CO : 2%, O_2 : 0%, H_2O : 10%, N_2 : 残部とした。

以下の手順で試験した。

① 400℃にてリッチモデルガスを流通させた。

② 200℃に冷却した後、リッチモデルガスを3分間流通させた後、
リーンモデルガスを3分間流通させた。このリッチモデルガスとリーン
モデルガスの交互に流通させる操作を18分間繰り返した。

(試験結果)

第2図に3種類の組み合わせ結果を示す。各組み合わせに使用した触媒容積は6ccとした。

(1) 実施例触媒2 (NO_x 吸着還元型触媒) のみ。

(2) 実施例触媒3 (NO_x 選択還元触媒) の後流に実施例触媒2 (NO_x 吸着還元型触媒) を配置させた。

(3) 実施例触媒3 (NO_x 選択還元型触媒) の後流に実施例触媒1 (水素製造機能を併せ持つ触媒)、さらにその後流に実施例触媒2 (NO_x 吸着還元型触媒) を配置させた。

上記の3種類の触媒の200℃でのリーン及びリッチでの NO_x 浄化率を示す。

(1) NO_x 吸着還元型触媒のみではリーン性能51%, リッチ性能43%, リーン/リッチトータル性能47%であった。

(2) NO_x 選択還元触媒との組み合わせでは、リーン性能76%, リッチ性能60%, リーン/リッチトータル性能68%。(1) に対して、

リーン性能に25ポイントの向上が見られたが、リッチ性能は17ポイントの向上。

(3) NO_x選択還元能及び水素製造機能を併せ持つ触媒との組み合わせでは、リーン性能82%, リッチ性能78%, リーン/リッチトータル性能80%であった。(1)に対して、リーン性能は29ポイント、リッチ性能は35ポイントの向上がみられた。また、(2)に対してリッチ性能は18ポイント上回っており、これは水素製造機能によるものである。

産業上の利用可能性

本発明により低温でのNO_x浄化性能が大幅に改善される。さらに、水素製造機能を有する触媒はNO_x選択還元能も併せ持つため、リーン時のNO_x浄化能も向上する。その結果、エンジンの運転状態をリッチ運転に切り換える頻度を減少させることが可能となり、燃費を向上させることができる。また、NO_x選択還元触媒と水素製造触媒を直列に配置した場合と比較すると、貴金属使用量の低減、熱容量の低減、空間効率の効率を図ることができる。

また、本発明によれば、排気温度が低温であるディーゼルエンジンにおいても、排気ガス中のNO_xを十分に還元浄化することができるディーゼルエンジン排気ガス浄化触媒及びこれを用いた排気ガス浄化装置を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. リーン NO_x 触媒を用いた内燃機関排気ガス浄化装置であって、排気ガスの流路のリーン NO_x 触媒の上流側に、水素製造機能及び NO_x 選択還元能を有する触媒が配置されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

2. リーン NO_x 触媒を用いた内燃機関排気ガス浄化装置であって、前記リーン NO_x 触媒は、リーン NO_x 触媒成分上に水素製造機能及び NO_x 選択還元能を有する触媒成分が担持された二層型触媒であることを特徴とする排気ガス浄化装置。

3. 請求項1または2に記載された排気ガス浄化装置において、リーン NO_x 型触媒は NO_x 吸着還元型触媒または NO_x 吸蔵還元型触媒である排気ガス浄化装置。

4. 請求項1または2に記載された排気ガス浄化装置であって、

排気ガスの流路の前記水素製造機能及び NO_x 選択還元能を有する触媒の上流側にディーゼルパーティキュレートフィルタが配置されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

5. 請求項4に記載された排気ガス浄化装置であって、

排気ガスの流路の前記ディーゼルパーティキュレートフィルタの上流側に三元触媒が配置されていることを特徴とする排気ガス浄化装置。

6. リーン条件下での水素製造機能及び NO_x 選択還元能を有する触媒であって、

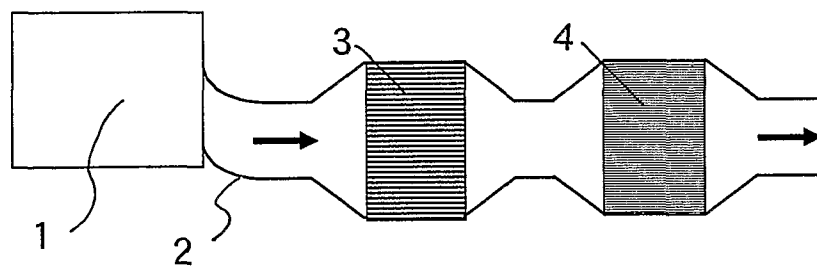
担体成分として ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 と CeO_2 を含む複合酸化物、のいずれかを用い、触媒成分として Rh 、 Pt 、 Pd から選ばれる少なくとも一種の貴金属を用いたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

7. 水素製造機能触媒により排ガスを浄化し、前記水素製造機能触媒で浄化された排ガスをリーンNO_x触媒により浄化し、前記NO_x触媒の前段に設置された水素センサによりNO_x触媒に流入した水素量を検出し、

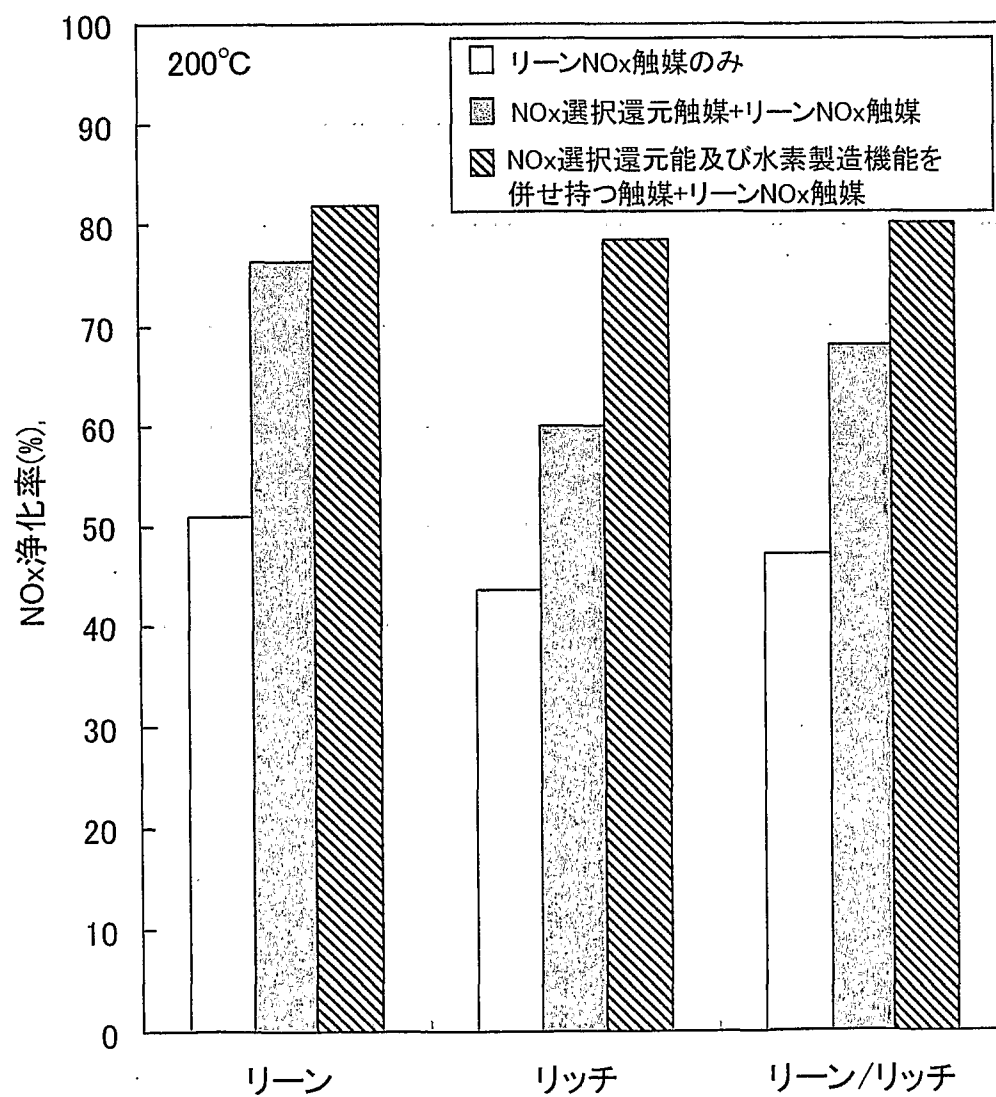
前記水素量の積算が所定値を超えた場合にリーン運転をリッチ運転に切り換えることを特徴とする排ガス浄化システム。

1/8

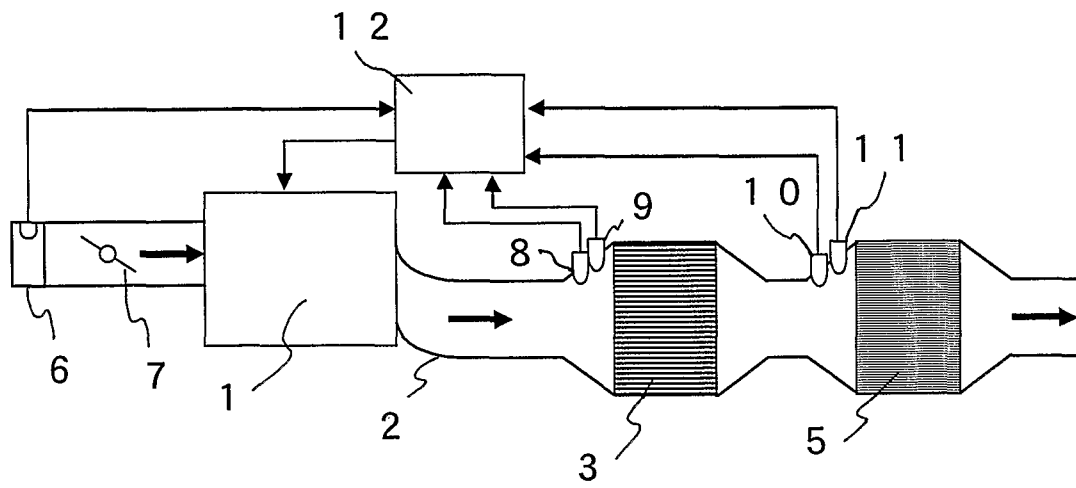
第1図



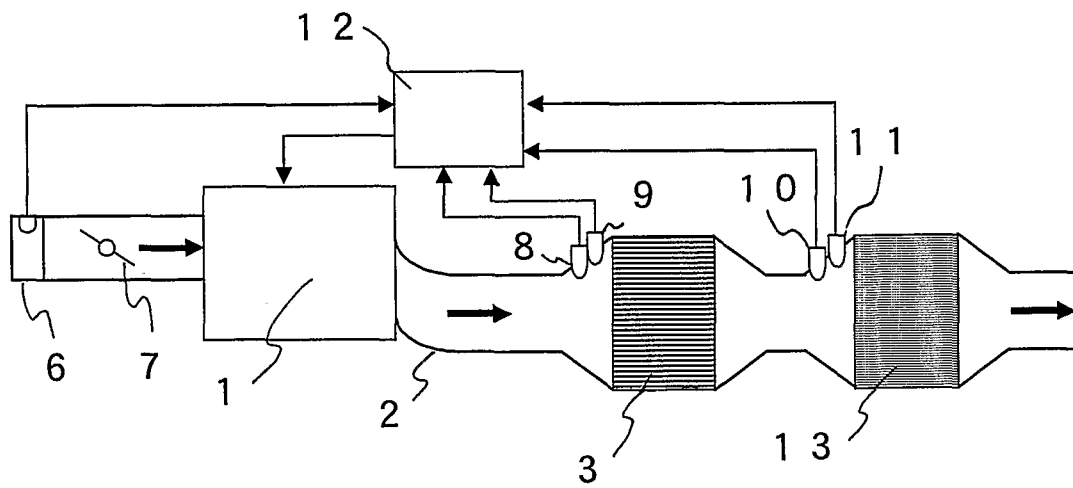
第2図



第3図

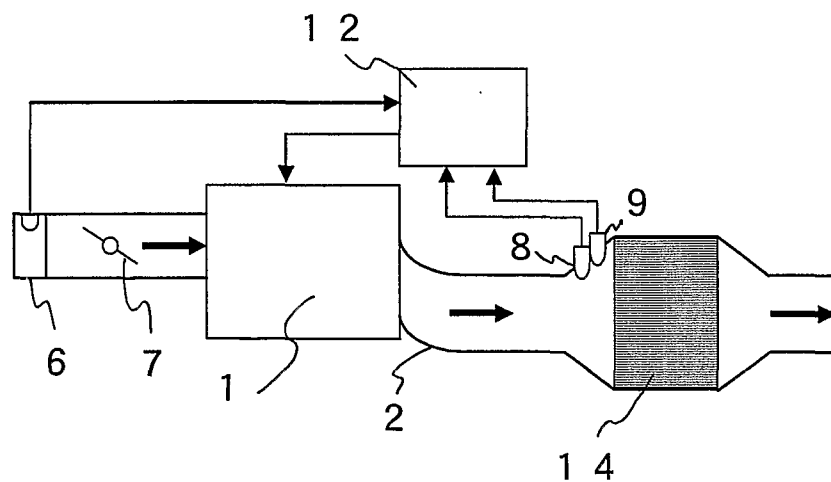


第4図

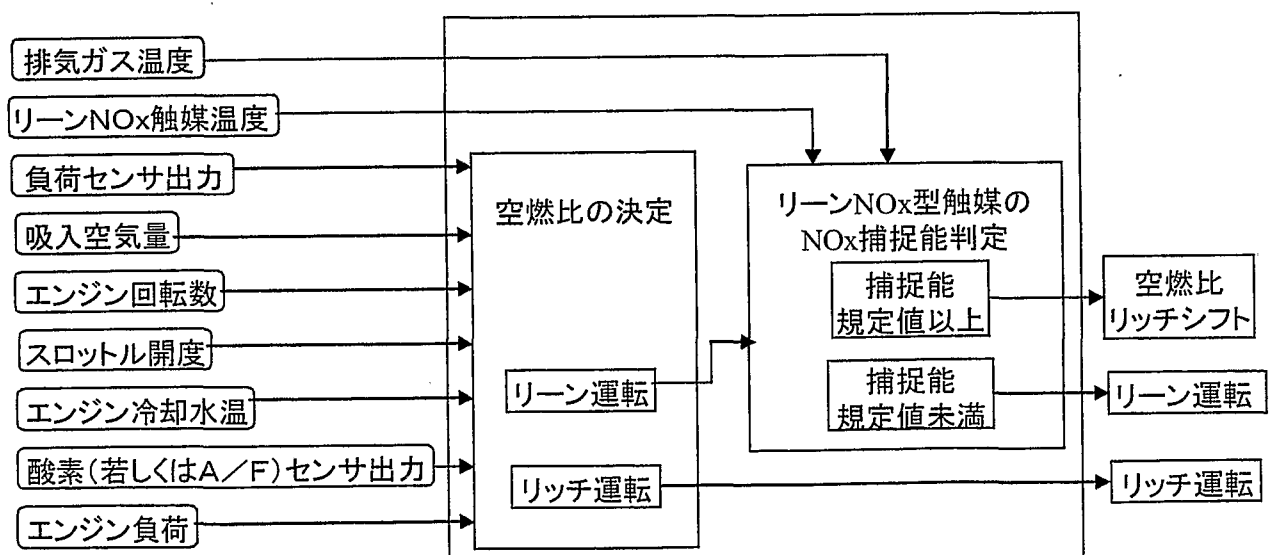


3/8

第5図

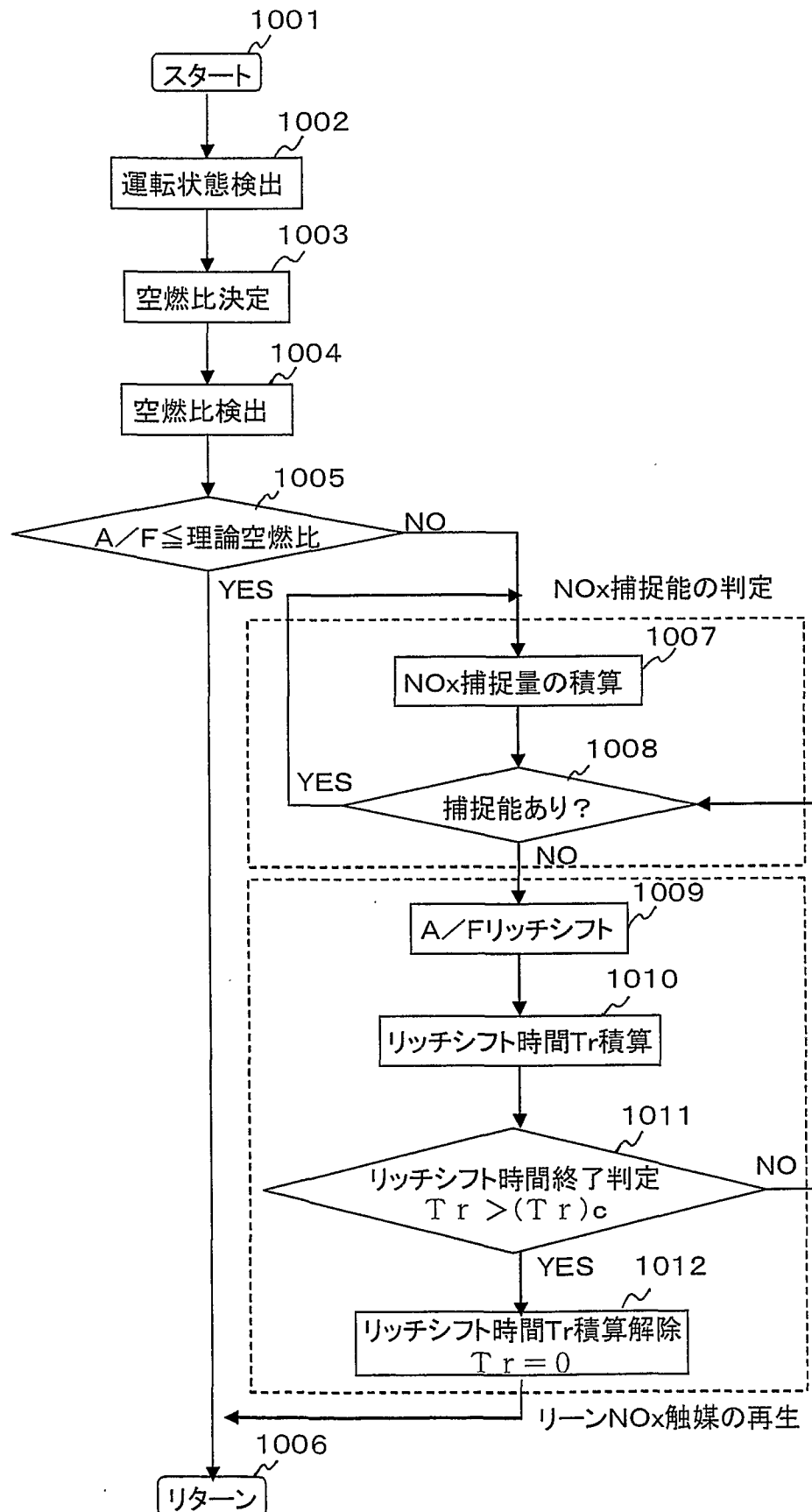


第6図

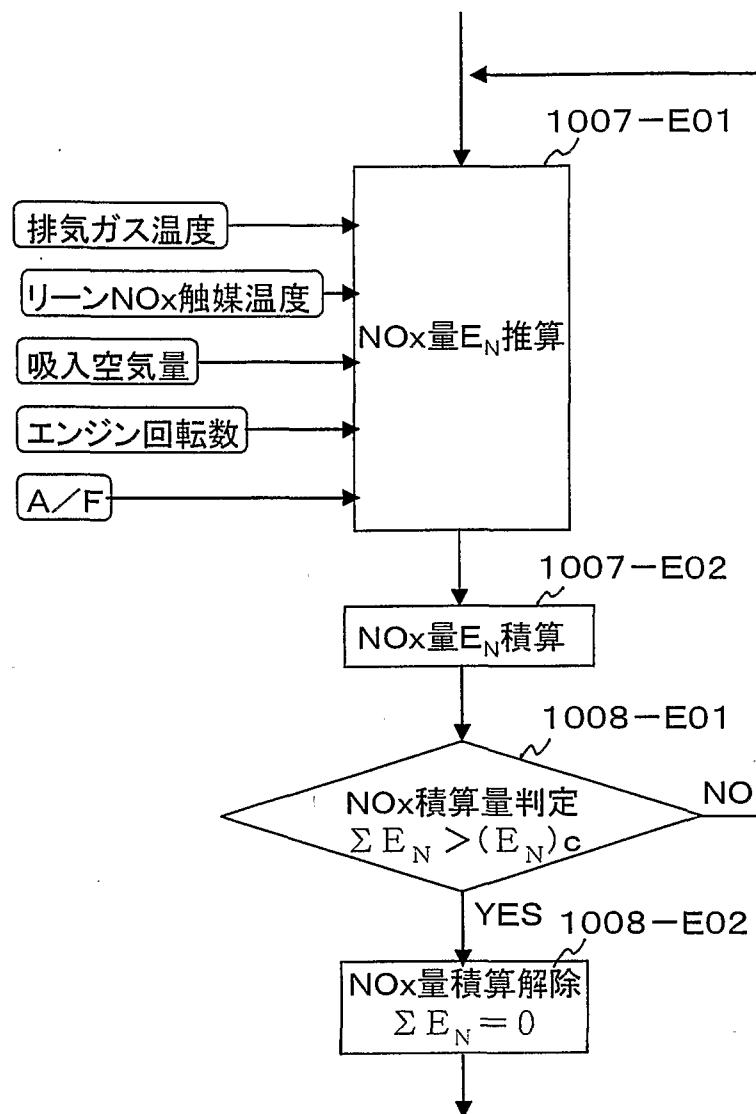


4/8

第7図

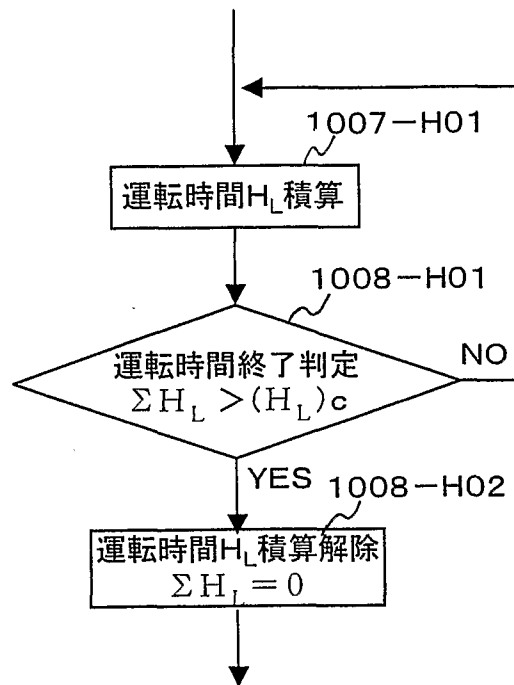


第8図

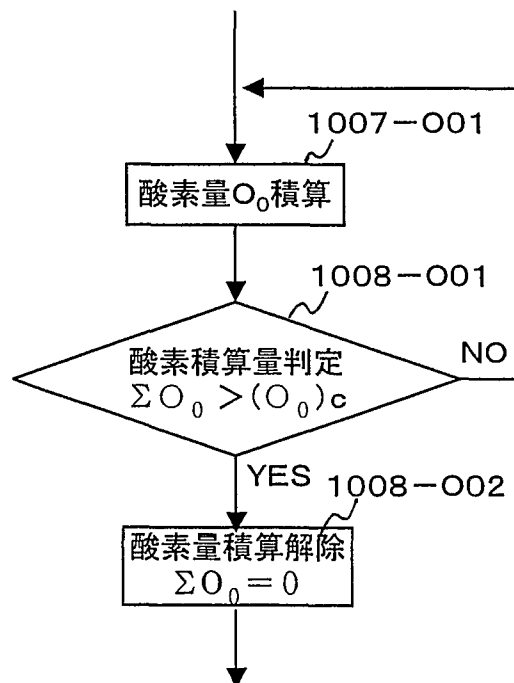


6/8

第9図

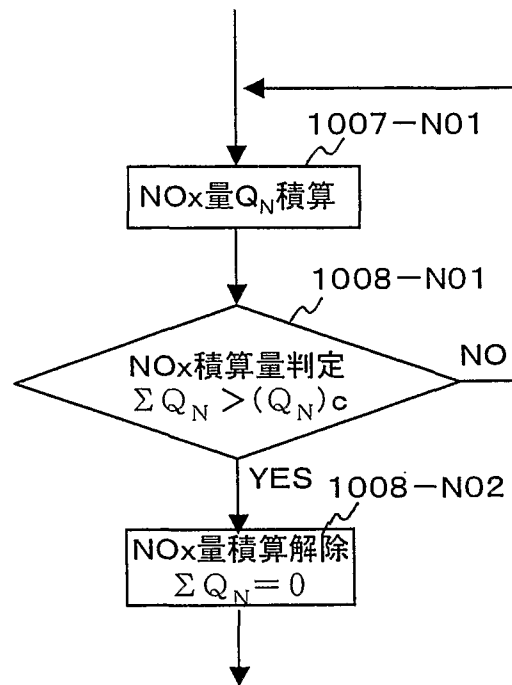


第10図

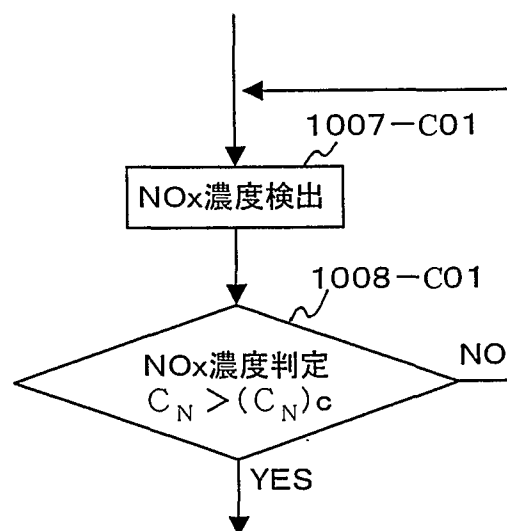


7/8

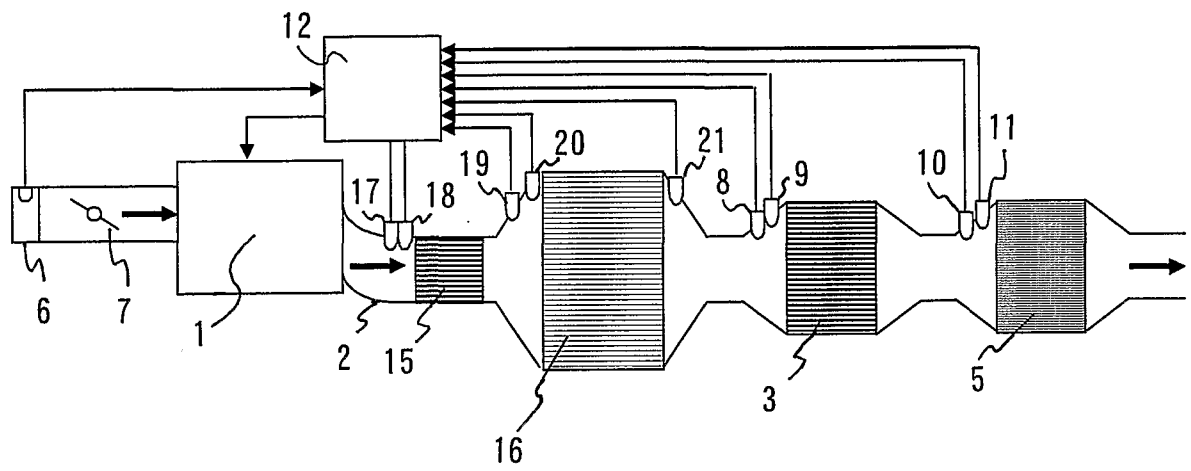
第11図



第12図



第13図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01N3/20 (2006.01)

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)

F01N3/20 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
Y	JP 2003-314328 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 November, 2003 (06.11.03), Full text; all drawings & US 2003/167752 A1 & EP 1336731 A1	1-7
Y	JP 2004-209386 A (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus), 29 July, 2004 (29.07.04), Full text; all drawings & WO 2004/060541 A1	1-6
Y	JP 2000-15101 A (Toyota Motor Corp.), 18 January, 2000 (18.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	2-6

☒ 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
31 October, 2005 (31.10.05)

Date of mailing of the international search report
08 November, 2005 (08.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016683

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-218475 A (Isuzu Motors Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), Fig. 2 (Family: none)	4
Y	JP 2005-30282 A (Ibiden Co., Ltd.), 03 February, 2005 (03.02.05), Fig. 1 (Family: none)	5
Y	JP 4-330314 A (Isuzu Motors Ltd.), 18 November, 1992 (18.11.92), Full text; Fig. 1 (Family: none)	7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **F01N3/20** (2006.01)

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.⁷ **F01N3/20** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
Y	J P 2003-314328 A (日産自動車株式会社) 2003.11.06, 全文, 全図 &US 2003/167752 A1 &EP 1336731 A1	1-7
Y	J P 2004-209386 A (ヴァルティオン テクニニ ルリネン ツツキムスケスクス) 2004.07.29, 全文, 全図 &WO 2004/060541 A1	1-6

☒ 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

31.10.2005

国際調査報告の発送日

08.11.2005

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)

亀田 貴志

3T

3517

電話番号 03-3581-1101 内線 3395

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2000-15101 A (トヨタ自動車株式会社) 2000. 01. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2-6
Y	J P 2004-218475 A (いすゞ自動車株式会社) 2004. 08. 05, 第2図 (ファミリーなし)	4
Y	J P 2005-30282 A (イビデン株式会社) 2005. 02. 03, 第1図 (ファミリーなし)	5
Y	J P 4-330314 A (いすゞ自動車株式会社) 1992. 11. 18, 全文, 第1図 (ファミリーなし)	7