

(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
2012 年 8 月 16 日(16.08.2012)



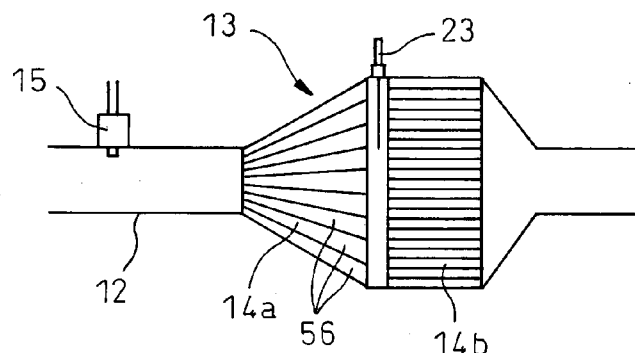
(10) 国際公開番号
WO 2012/108062 A1

- (51) 国際特許分類:
F01N 3/08 (2006.01) *F02D 41/04* (2006.01)
F01N 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/053065
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 8 日(08.02.2011)
- (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): 梅本 寿文 (UMEMOTO, Kazuhiro) [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). 井上 三樹男 (INOUE, Mikio) [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 3 7 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, 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, RO, RS, RU, 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, 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 (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))

(54) Title: INTERNAL COMBUSTION ENGINE EXHAUST PURIFICATION DEVICE

(54) 発明の名称: 内燃機関の排気浄化装置

図21A



(57) Abstract: A hydrocarbon supply valve (15) and an exhaust gas purification catalyst (13) are arranged in the engine exhaust gas passage of an internal combustion engine. The exhaust gas purification catalyst (13) comprises an upstream catalyst (14a) and a downstream catalyst (14b) arranged in series, and the upstream catalyst (14a) forms a circular truncated cone widening towards the downstream catalyst (14b). The concentration of hydrocarbons flowing into the upstream catalyst (14a) oscillates at an amplitude within a pre-set range of 200ppm or greater and at a period within a pre-set range of 5 seconds or less, thereby reducing the NO_x contained in the exhaust gas in the exhaust gas purification catalyst (13).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/108062 A1



内燃機関において、機関排気通路内に炭化水素供給弁（15）と、排気浄化触媒（13）とが配置される。排気浄化触媒（13）は直列に配置された上流側触媒（14a）と下流側触媒（14b）からなり、上流側触媒（14a）は下流側触媒（14b）に向けて拡開する円錐台形をなす。上流側触媒（14a）に流入する炭化水素の濃度が 200ppm 以上の予め定められた範囲内の振幅および 5 秒以下の予め定められた範囲内の周期をもって振動せしめられ、それによって排気ガス中に含まれる NO_x が排気浄化触媒（13）において還元せしめられる。

明 細 書

発明の名称 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

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

特許文献1 特許第3969450号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

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、排気浄化触媒は互いに間隔を隔てて直列に配置された上流側触媒と下流側触媒からなり、上流側触媒は少くとも炭化水素供給弁から供給された炭化水素を改質する機能を有しており、上流側触媒は上流端から下流端に向けて拡開する輪郭形状を有すると共に上流側触媒内には上流端から下流端に向けて放射状に延びる複数の排気ガス流通路が形成されており、上流側触媒と下流側触媒の少くとも一方の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、上流側触媒に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周期をもって振動させると排気ガス中に含まれる NO_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、機関運転時に上流側触媒に流入する炭化水素の濃度を上述の予め定められた範囲内の振幅および上述の予め定められた範囲内の周期でもって振動させ、それにより排気ガス中に含まれる NO_x を排気浄化触媒において還元するようにし

た内燃機関の排気浄化装置が提供される。

発明の効果

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

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。

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、6Bおよび6C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 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は炭化水素供給量 W のマップを示す図である。

図17は排気浄化触媒への流入排気ガスの空燃比の変化等を示す図である。

図18は排出 NO_x 量 NOXA のマップを示す図である。

図19は燃料噴射時期を示す図である。

図20は炭化水素供給量 WR のマップを示す図である。

図21Aから21Dは排気浄化触媒の拡大図を示す図である。

図22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

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 の出口は排気管 12 を介して排気浄化触媒 13 に連結される。図 1 に示されるようにこの排気浄化触媒 13 は互いに間隔を隔てて直列に配置された上流側触媒 14a と下流側触媒 14b からなり、上流側触媒 14a は上流端から下流端に向けて拡開する輪郭形状を有する。

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、排気マニホルド 5 と吸気マニホルド 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。上流側触媒14aの下流には上流側触媒14aの温度および上流側触媒14aの上流端の温度を推定するための温度センサ23が取付けられている。この温度センサ23および吸入空気量検出器8の出力信号は夫々対応するAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。また、アクセルペダル40にはアクセルペダル40の踏み込み量Lに比例した出力電圧を発生する負荷センサ41が接続され、負荷センサ41の出力電圧は対応するAD変換器37を介して入力ポート35に入力される。更に入力ポート35にはクランクシャフトが例えば15°回転する毎に出力パルスを発生するクランク角センサ42が接続される。一方、出力ポート36は対応する駆動回路38を介して燃料噴射弁3、スロットル弁10の駆動用ステップモータ、炭化水素供給弁15、EGR制御弁17および燃料ポンプ21に接続される。

本発明による第1実施例では上流側触媒14aの基体は金属薄板から形成されており、下流側触媒14bの基体はコージライトのようなセラミックから形成されている。このようにこの第1実施例では上流側触媒14aおよび下流側触媒14bの基体は夫々異なるが上流側触媒14aおよび下流側触媒14b上には同じ触媒担体と同じ触媒とが担持されている。

図2は上流側触媒14aおよび下流側触媒14b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。これら上流側触媒14aおよび下流側触媒14b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は上流側触媒14aおよび下流側触媒14b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、上流側触媒14aおよび下流側触媒14b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上流側触媒14a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下流側触媒14bにおいて NO_x を浄化するようにしている。図3はこのとき上流側触媒14a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上流側触媒14a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 $(A/F)_{in}$ の変化は上流側触媒14a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、上流側触媒 14a 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 に示されるように上流側触媒 14a への流入排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ を変化させたときの排気浄化触媒 13 による NO_x 浄化率を上流側触媒 14a の各触媒温度 TC 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、上流側触媒 14a に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の振幅および予め定められた範囲内の周期でもって振動させると、図 5 に示されるように 400℃ 以上の高温領域においても極めて高い 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上流側触媒 14a の塩基性層 53 の表面上において、即ち上流側触媒 14a の塩基性排気ガス流通表面部分 54 上において生成され、この還元性中間体が高い 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, 6 B および 6 C を参照しつつ説明する。なお、図 6 A および 6 B は上流側触媒 14a の触媒担体 50 の表面部分を図解的に示しており、図 6 C は下流側触媒 14b の触媒担体 50 の表面部分を図解的に示している。これら図 6 A, 6 B および 6 C には上流側触媒 14a 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 は上流側触媒 14a 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 15 から炭化水素が供給されて上流側触媒 14a 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 からわかるように上流側触媒 14a 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上流側触媒 14a 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 51 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 51 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 15 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上流側触媒 14a 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 53 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れると図 6 B に示されるように活性 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、それにより塩基性層 53 の表面上において還元性中間体が生成される。

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 $R-NCO$ は加水分解するとアミン化合物 $R-NH_2$ 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 $R-NCO$ 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 53 の表面上において生成される還元性中間体の大部分はイソシアネート化合物 $R-NCO$ およびアミン化合物 $R-NH_2$ であると考えられる。これら上流側触媒 14a において生成された還元性中間体 $R-NCO$ や $R-NH_2$ は下流側触媒 14b に送り込まれる。

一方、下流側触媒 14b の断面積は上流側触媒 14a の上流端の断面積よりも大きい。従って上流側触媒 14a に流出する排気ガスの空燃比が瞬時的にリッチにされたとしてもこのリッチなガスは下流側触媒 14b に流入する前に拡散し、斯くして下流側触媒 14b に流入する排気ガスの空燃比は常時リーンに維持されている。従って図 6 C に示されるように下流側触媒 14b 上では活性 NO_x^* が活発に生成される。また、上流側触媒 14a において生成された活性 NO_x^* の一部は上流側触媒 14a から流出し、下流側触媒 14b 内に流入して下流側触媒 14b の塩基性層 53 の表面上に付着又は吸着される。従って下流側触媒 14b 内には多量の活性 NO_x^* が保持されていることになる。

一方、前述したように上流側触媒 14a からは下流側触媒 14b 内に多量の還元性中間体が送り込まれる。これらの還元性中間体 $R-NCO$ や $R-NH_2$ は図 6 C に示されるように下流側触媒 14b 内に保持されている活性 NO_x^* 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 13 では、上流側触媒 14a に流入する炭化水素の濃度を一時的に高くして還元性中間体を生成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 13 により NO_x を浄化するには上流側触媒 14a 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る。即ち、上流側触媒14a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。

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53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13に流入する炭化水素の濃度を予め定められた範囲内の周期でもって振動させることが必要となる。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。

上述したように炭化水素濃度の振動周期、即ち炭化水素HCの供給周期を予め定められた範囲内の周期よりも長くすると白金Pt53上において生成された活性 NO_x^* は図7Aに示されるように硝酸イオン NO_3^- の形で塩基性層53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53内に吸収されることになる。

一方、図7Bはこのように NO_x が硝酸塩の形で塩基性層53内に吸収されているときに上流側触媒14a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53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7Bに示されるように NO_2 の形で塩基性層53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53の NO_x 吸収能力が飽和する少し前に上流側触媒14aに流入する排気ガスの空燃比(A/F)_{in}を一時的にリッチにす

るようにした場合を示している。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 $(A/F)_{in}$ がリーンのときに塩基性層 53 内に吸収された NO_x は、排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ が一時的にリッチにされたときに塩基性層 53 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 53 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。

なお、このとき塩基性層 53 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 53 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 および上流側触媒 14a 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 13 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 の横軸は上流側触媒 14a 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 6 A, 6 B に示さ

れる新たな NO_x 浄化方法では図 6 A, 6 B 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。

そこで本発明による第 1 実施例では、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 は互いに間隔を隔てて直列に配置された上流側触媒 14a と下流側触媒 14b からなり、上流側触媒 14a は下流側に向けて拡開する輪郭形状を有すると共に炭化水素供給弁 15 から供給された炭化水素を改質する機能を有しており、上流側触媒 14a と下流側触媒 14b 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、上流側触媒 14a 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、機関運転時に上流側触媒 14a 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、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 6 A, 6 B 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上流側触媒14aへの流入排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ の変化は同時に上流側触媒14a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 は上流側触媒14a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 は上流側触媒14a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上流側触媒14a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上流側触媒14aの酸化力による。この場合、上流側触媒14a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。従って上流側触媒14a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、酸化力が強い上流側触媒14a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、酸化力が強い上流側触媒14a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上流側触媒14a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、酸化力が弱い上流側触媒14a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、酸化力が弱い上流側触媒 14a 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上流側触媒 14a 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上流側触媒 14a 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 に示されるように上流側触媒 14a 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 は上流側触媒 14a の酸化力によってリーンになったり、或いはリッチになったりするが、以下要求最小空燃比 X がリッチである場合を例にとり、上流側触媒 14a に流入する炭化水素の濃度変化の振幅や上流側触媒 14a 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する。従って、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 200ppm 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 200ppm 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 10000ppm 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 200ppm から 10000ppm 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上流側触媒 14a 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。

さて、本発明では炭化水素供給弁 15 からの炭化水素供給量および噴射時期を変化させることによって炭化水素濃度の振幅 ΔH および

振動周期 ΔT が機関の運転状態に応じた最適値となるように制御される。この場合、本発明による実施例ではこの最適な炭化水素濃度の振幅 ΔH を得ることのできる炭化水素供給量 W が燃料噴射弁 3 からの噴射量 Q および機関回転数 N の関数として図 16 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 の関数としてマップの形で予め ROM32 内に記憶されている。

次に図 17 から図 20 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 17 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 を越えたときに上流側触媒 14a に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ が一時的にリッチにされる。排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリッチにされると排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ 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 NOXA が噴射量 Q および機関回転数 N の関数として図 18 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 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 $(A/F)_{in}$ 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 19 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上流側触媒 14a に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ がリッチにされる。なお、図 19 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 ATDC90° 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 20 に示すようなマップの形で予め ROM32 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 $(A/F)_{in}$ をリッチにすることもできる。

図 21A は図 1 の排気浄化触媒 13 の周りの拡大図を示しており、図 21B は図 21A において左側からみた上流側触媒 14a の正面図を示しており、図 21C は上流側触媒 14a の斜視図を示している。また、図 21D は図 21A から図 21C に示される本発明による排気浄化触媒 13 の機能を説明するための図である。

さて、前述したように還元性中間体を生成するには排気浄化触媒 13 に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ を要求最小空燃比 X 以下にする必要がある。この場合、図 21D に示されるように排気浄化触媒 13 の前方に排気通路の断面拡張部 55 が形成されるいとこの断面拡張部 55 において排気ガス流が乱れるために炭化水素供給弁 15 から噴射された炭化水素が半径方向および流れ方向に拡散してしまう。その結果、排気浄化触媒 13 に流入する排気ガスの空燃比は排気管 12 内における空燃比よりも大巾にリーン側にずれてしまう。従ってこの場合、排気浄化触媒 13 に流入する排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ を要求最小空燃比 X 以下にするには多量の炭化水素を供給する必要がある。

本発明では、排気ガスの空燃比 $(A/F)_{in}$ 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を低減するために図 21A に

示される如く、排気浄化触媒13は互いに間隔を隔てて直列に配置された上流側触媒14aと下流側触媒14bからなり、図21Aから図21Cに示されるように上流側触媒14aは上流端から下流端に向けて拡開する輪郭形状を有すると共に上流側触媒14a内には上流端から下流端に向けて放射状に延びる複数個の排気ガス流通路56が形成されている。

即ち、前述したように上流側触媒14aの基体は金属薄板から形成されており、上流側触媒14aの中心軸線から半径方向に向かうように配列された金属薄板片と上流側触媒14aの中心軸線周りにおいて円錐面に沿って配列された金属薄板片とを接合することによって金属薄板により包囲された複数個の排気ガス流通路56が形成されている。図21Aから図21Cに示される実施例では上流側触媒14aの輪郭形状は円錐台形をなしており、各排気ガス流通路56は上流側触媒14aの上流側端面から下流側端面に向けて断面積を増大させつつ放射状に延びている。即ち、各排気ガス流通路56は下流側に向けて拡開している。

図21Aから図21Cに示される実施例では上流側触媒14aの上流端の径は下流側触媒14bの径よりも小さく、上流側触媒14aの下流端の径は下流側触媒14bの径と等しくされている。なお、ここで等しいというのはほぼ等しい場合も当然に含まれている。

炭化水素供給弁15から供給された炭化水素のラジカル化作用、即ち改質作用は主に上流側触媒14aの上流側で生じ、このとき炭化水素の改質作用を良好に行うためには上流側触媒14aの上流側において供給炭化水素が分散しないようにする必要がある。この場合、図21Aから図21Cに示されるように上流側触媒14aの上流端から下流端に向けて放射状に延びる複数個の排気ガス流通路56が形成されていると排気ガス流通路56内に流入した排気ガスは掻き混ぜられるこ

となく排気ガス流通路56に沿って流れる。従って上流側触媒14aに流入した排気ガス中における供給炭化水素の拡散度合は弱く、斯くして排気ガスの空燃比 (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を低減することができることになる。

一方、本発明では下流側触媒14bに流入する排気ガスの空燃比は要求最小空燃比 X 以下にする必要がなく、 NO_x^* を生成するためには、即ち、 NO_x 浄化率を高めるためには下流側触媒14bに流入する排気ガスの空燃比をリーンに維持する必要がある。従って図21Aに示されるように上流側触媒14aは下流側触媒14bに向けて断面が拡大するように円錐台形に形成されている。

また、炭化水素供給弁15から噴射された炭化水素を拡散させないためには上流側触媒14aに流入する排気ガス流にできる限り乱れを与えないことが必要である。そこで本発明による実施例では図21Aに示されるように炭化水素供給弁15と上流側触媒14aとの間の機関排気通路がまっすぐに延びる一様な径の排気管12内に形成されている。

なお、本発明では上流側触媒14aを酸化触媒から構成し、上流側触媒14aでは炭化水素の部分酸化作用、即ち炭化水素の改質作用のみを行わせることもできる。この場合には還元性中間体の生成と NO_x の浄化作用は下流側触媒14bにおいて行われる。従って本発明では上流側触媒14aは少なくとも炭化水素供給弁15から供給された炭化水素を改質する機能を有していることになる。

また、本発明では下流側触媒14bとして、例えば触媒担体上に貴金属よりも酸化力の低い金属を担持した NO_x 浄化触媒を用いることもできる。この NO_x 浄化触媒では例えば、触媒担体がアルミナ又はゼオライトからなり、この触媒担体上に担持されている金属が銀Ag、銅Cu、鉄Fe、バナジウムV、モリブデンMo、コバルトCo、ニッケ

ルNi、マンガンMnから選ばれた少くとも一つの遷移金属からなる。従って本発明では、上流側触媒14aと下流側触媒14bの少くとも一方の触媒の排気ガス流通表面上に貴金属触媒51, 52が担持されていると共にこれら貴金属触媒54, 52周りに塩基性の排気ガス流通表面部分54が形成されていることになる。

さて、上流側触媒14aに流入する炭化水素の酸化反応は上流側触媒14aの上流端で最も活発に行われ、従って上流側触媒14aはその上流端の温度が最も高くなる。上流側触媒14aの上流端の温度が高くなると生成された活性 NO_x^* が脱離しはじめ、その結果還元性中間体の生成量が低下しはじめるために NO_x 浄化率が低下しはじめる。即ち、上流側触媒14aの上流端の温度TCAには NO_x 浄化率の低下をひき起す予め定められた限界温度 TC_{max} が存在することになる。この限界温度 TC_{max} は500℃程度である。

そこで本発明による実施例では、上流側触媒14aの上流端の温度TCAが NO_x 浄化率の低下をひき起す予め定められた限界温度 TC_{max} を越えたときには上流側触媒14aの上流端の温度TCAを低下させるようにしている。上流側触媒14aの上流端の温度TCAを低下させる一つの方法は、炭化水素の供給量を増量して上流側触媒14a内における雰囲気を一気にリッチにする方法である。上流側触媒14a内における雰囲気をリッチにすると酸化反応が抑制され、供給炭化水素の気化熱により上流側触媒14aの上流端の温度TCAは低下することになる。

また、上流側触媒14aの上流端の温度TCAを低下させる他の方法は上流側触媒14aに流入する炭化水素の濃度の振動周期 ΔT を長くする、即ち炭化水素の噴射周期を長くするか、又は炭化水素の供給を停止することである。本発明ではこれらのいずれかの方法が用いられる。

図22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

に割込みによって実行される。

図22を参照するとまず初めにステップ60において温度センサ23の出力信号から上流側触媒14aの温度TCが活性化温度TXを越えているか否かが判別される。TC $\geq$ TXのとき、即ち上流側触媒14aが活性化しているときにはステップ61に進んで温度センサ23の出力信号から上流側触媒14aの上流端の温度TCAがNO_x浄化率の低下をひき起す予め定められた限界温度TC_{max}を越えたか否かが判別される。TCA<TC_{max}のときには第1のNO_x浄化方法を用いるべきであると判断され、このときにはステップ62に進む。ステップ62では炭化水素供給弁15からの炭化水素の供給制御が行われる。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。

一方、ステップ61においてTCA $\geq$ TC_{max}であると判別されたときにはステップ63に進んで上流側触媒14aの上流端の温度TCAを低下させる温度低下処理が行われる。例えば、上流側触媒14a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の空燃比がリッチになるように、上流側触媒14aに流入する排気ガスの空燃比がリッチのときには排気ガスの空燃比が更にリッチになるように上流側触媒14aに流入する炭化水素の濃度が高められる。或いは、上流側触媒14aに流入する炭化水素の濃度の振動周期が長くされるか、又は炭化水素供給弁15からの炭化水素の供給が停止される。

一方、ステップ60においてTC<TXであると判断されたときには第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64に進む。ステップ64では図18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65では Σ NOXに排出NO_x量NOXAを加算することによって吸蔵NO_x量 Σ NOXが算出される。次いでステップ66では吸蔵NO_x量 Σ NOXが許容値MAXを越えたか否かが判別される。 Σ NOX>MAXになるとステップ67に進んで図20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では ΣNOX がクリアされる。

符号の説明

- 4 … 吸気マニホルド
- 5 … 排気マニホルド
- 7 … 排気ターボチャージャ
- 12 … 排気管
- 13 … 排気浄化触媒
- 14a … 上流側触媒
- 14b … 下流側触媒
- 15 … 炭化水素供給弁

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、該排気浄化触媒は互いに間隔を隔てて直列に配置された上流側触媒と下流側触媒からなり、該上流側触媒は少くとも炭化水素供給弁から供給された炭化水素を改質する機能を有しており、該上流側触媒は上流端から下流端に向けて拡開する輪郭形状を有すると共に該上流側触媒内には上流端から下流端に向けて放射状に延びる複数個の排気ガス流通路が形成されており、該上流側触媒と下流側触媒の少くとも一方の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、該上流側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、機関運転時に該上流側触媒に流入する炭化水素の濃度を上記予め定められた範囲内の振幅および上記予め定められた範囲内の周期でもって振動させ、それにより排気ガス中に含まれる NO_x を排気浄化触媒において還元するようにした内燃機関の排気浄化装置。

請求項 2

上記排気ガス流通路が下流側に向けて拡開している請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

請求項 3

該上流側触媒の上流端の径は下流側触媒の径よりも小さく、上流側触媒の下流端の径は下流側触媒の径と等しくされる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

請求項 4

上記上流側触媒の上流端の温度が NO_x 浄化率の低下をひき起す予め定められた限界温度を越えたときには該上流側触媒の上流端の温度を低下させるために、上流側触媒に流入する排気ガスの空燃比がリーンのときには該排気ガスの空燃比がリッチになるように、上流側触媒に流入する排気ガスの空燃比がリッチのときには該排気ガスの空燃比が更にリッチになるように上流側触媒に流入する炭化水素の濃度が高められる請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

請求項 5

上記上流側触媒の上流端の温度が NO_x 浄化率の低下をひき起す予め定められた限界温度を越えたときには該上流側触媒の上流端の温度を低下させるために、上流側触媒に流入する炭化水素の濃度の振動周期を長くするか、又は炭化水素供給弁からの炭化水素の供給を停止する請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

請求項 6

上記排気浄化触媒内において排気ガス中に含まれる NO_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、上記炭化水素濃度の振動周期は還元性中間体を生成し続けるのに必要な振動周期である請求項 1 に記載の内燃機関の排気浄化装置。

請求項 7

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

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。

図1

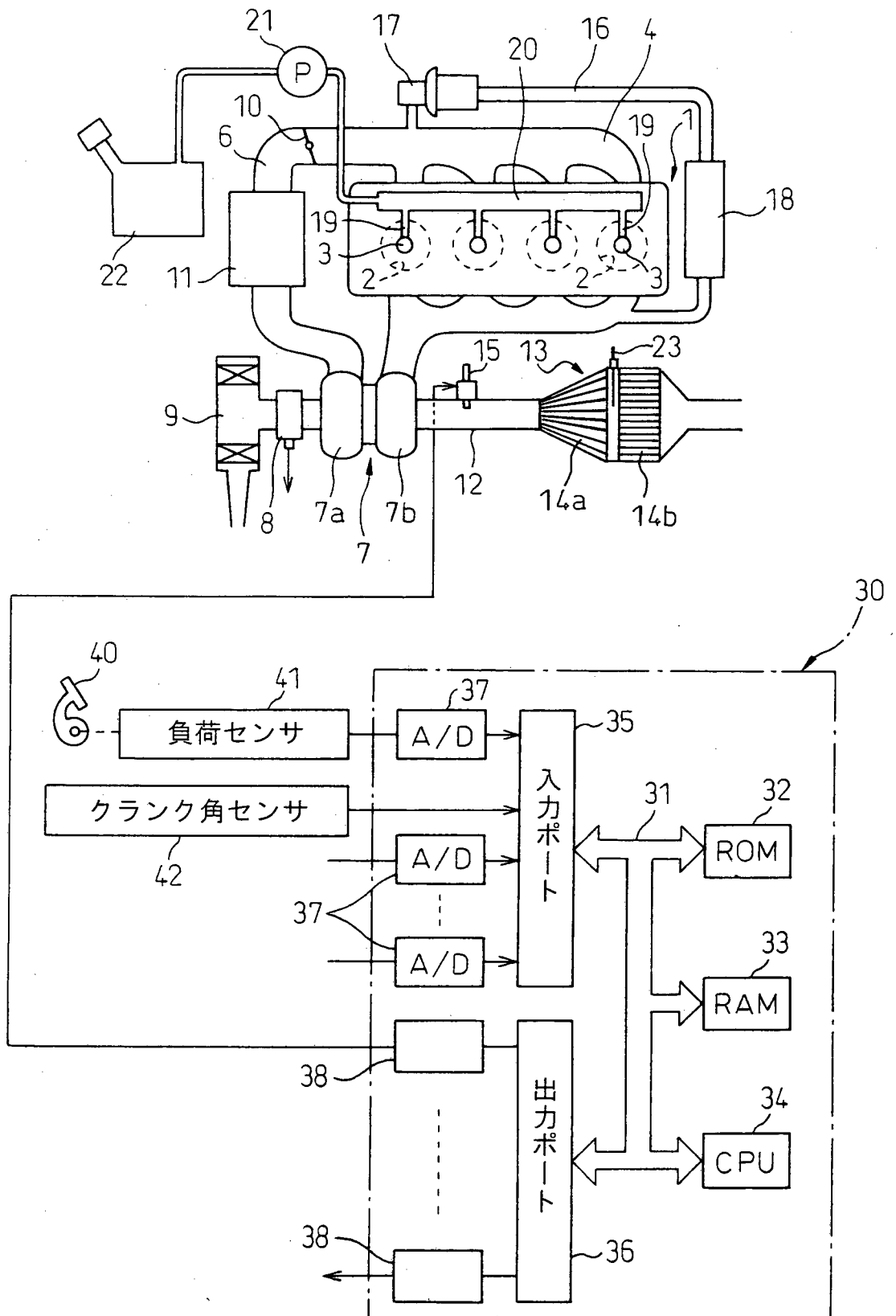


図2

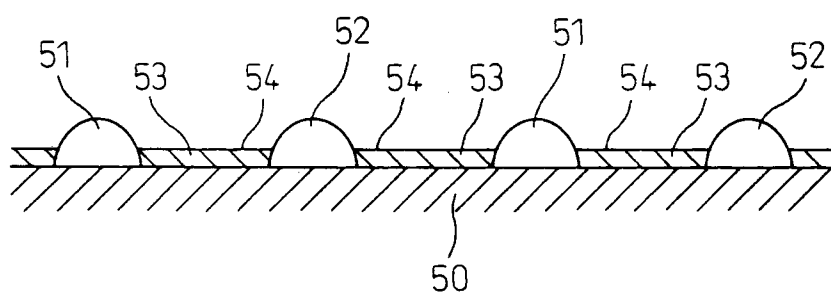


図3

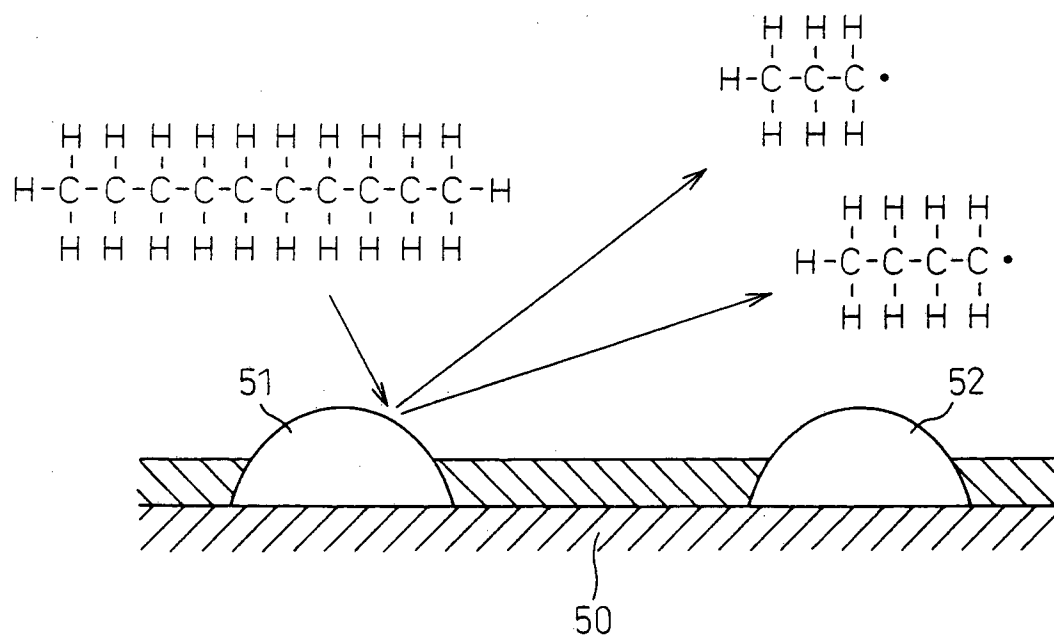


図4

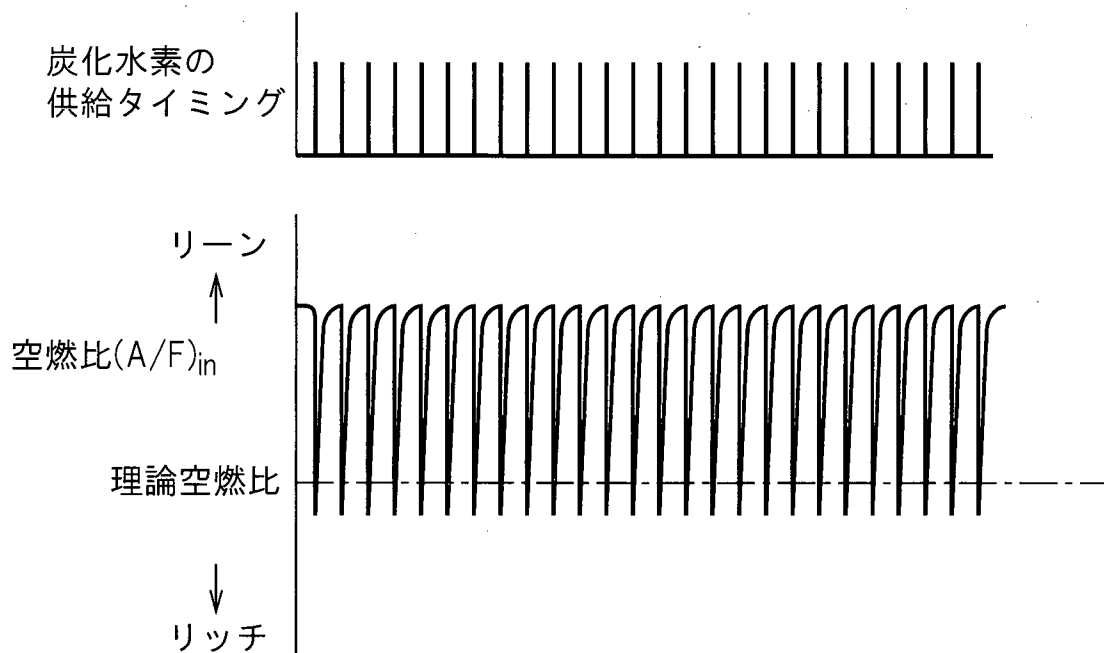


図5

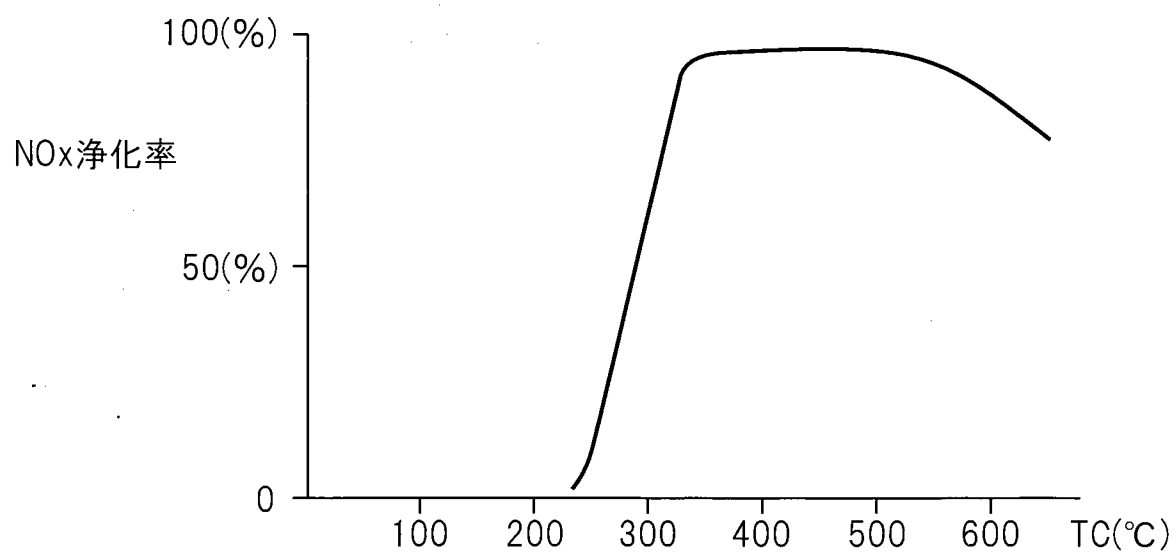


図6A

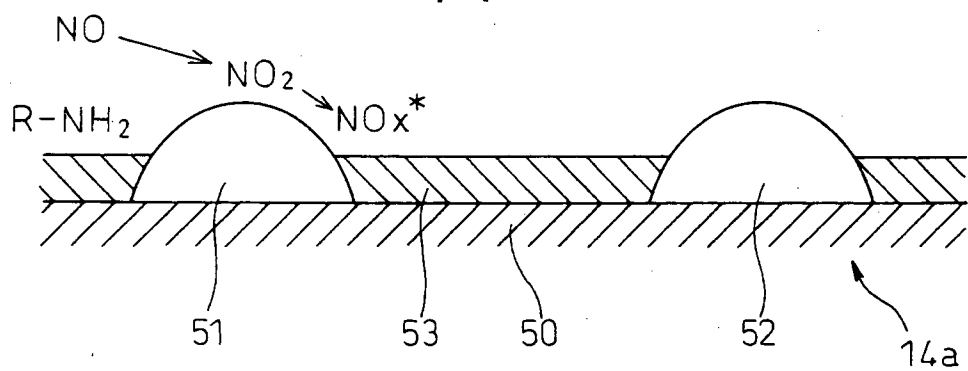


図6B

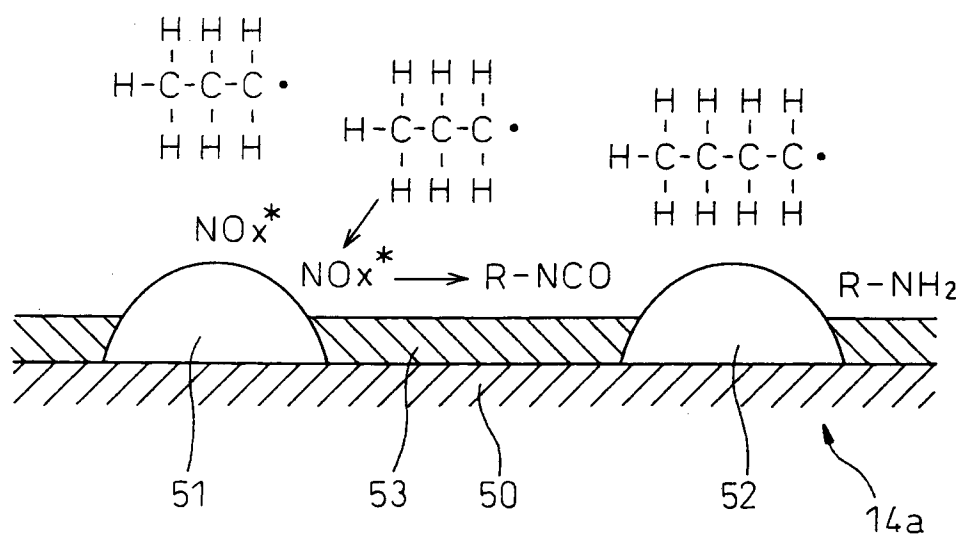


図6C

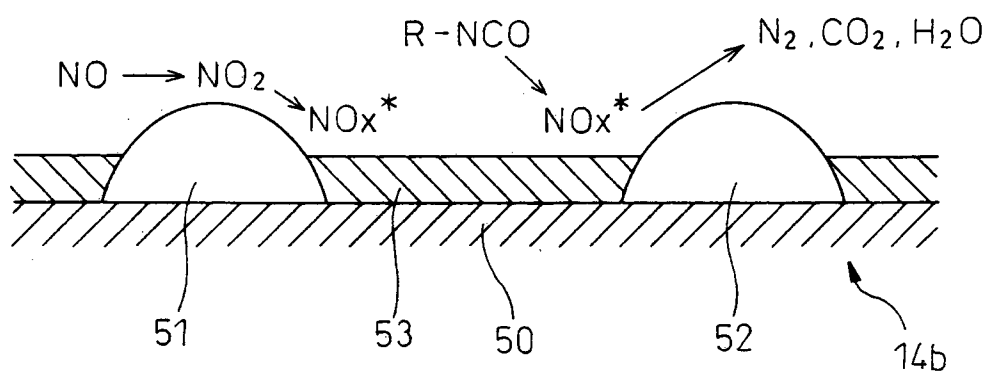


図7A

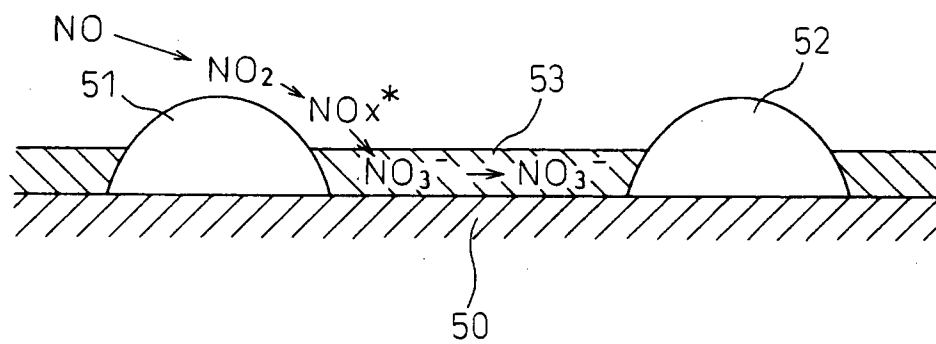


図7B

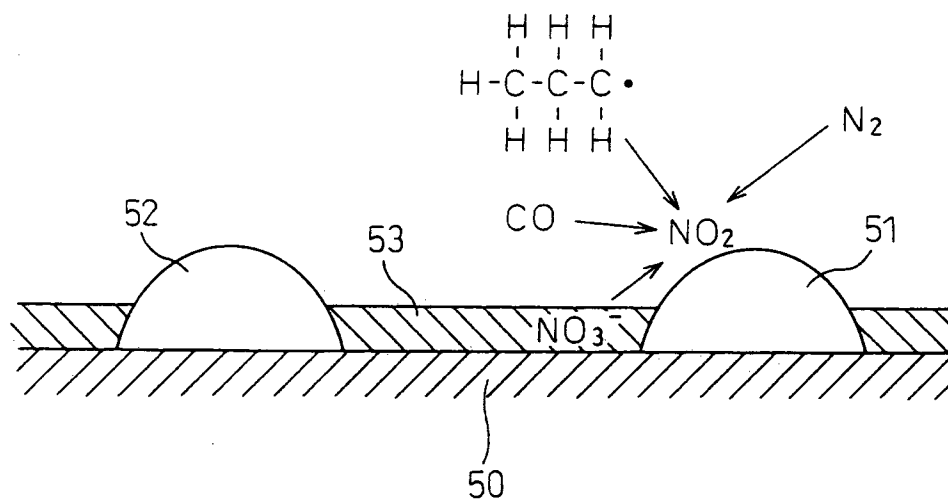


図8

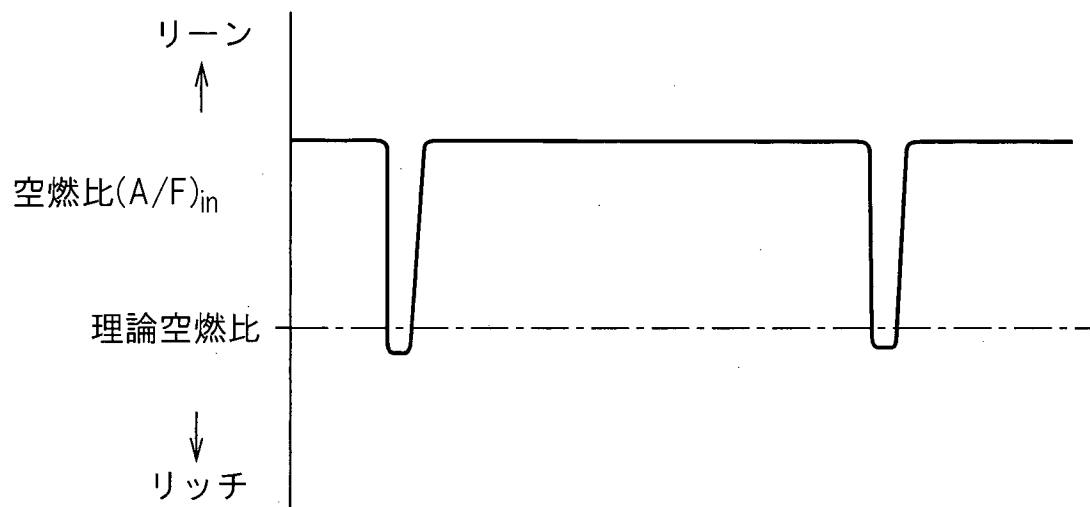


図9

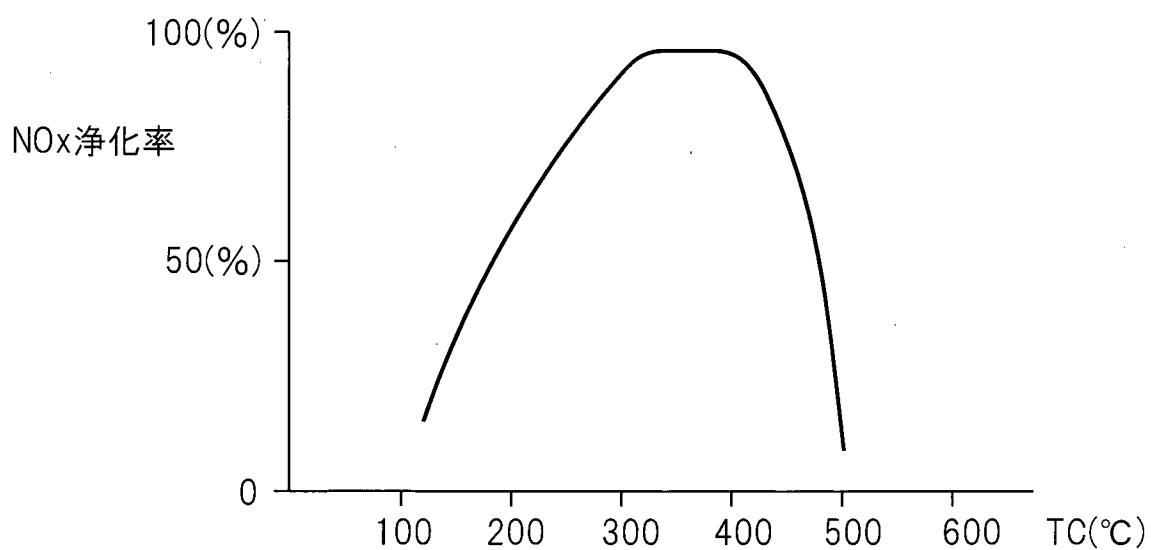


図10

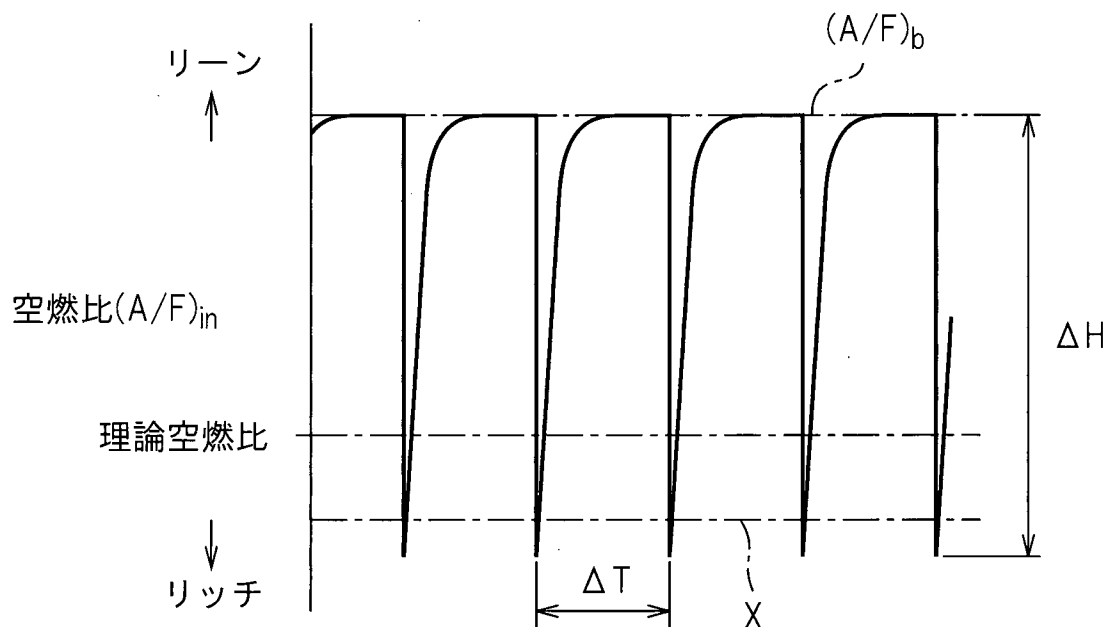


図11

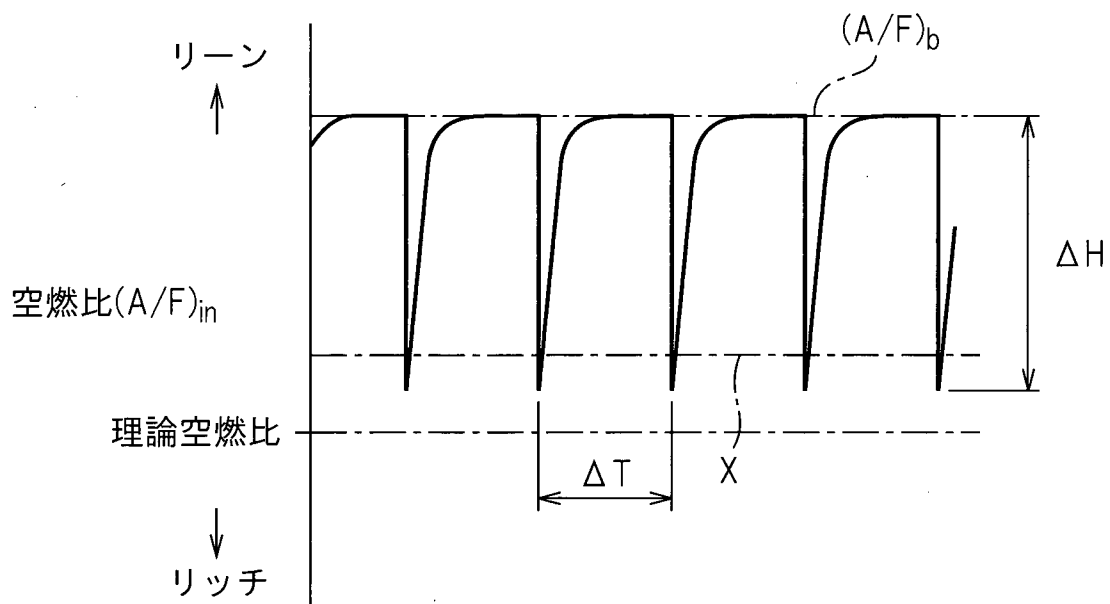


図12

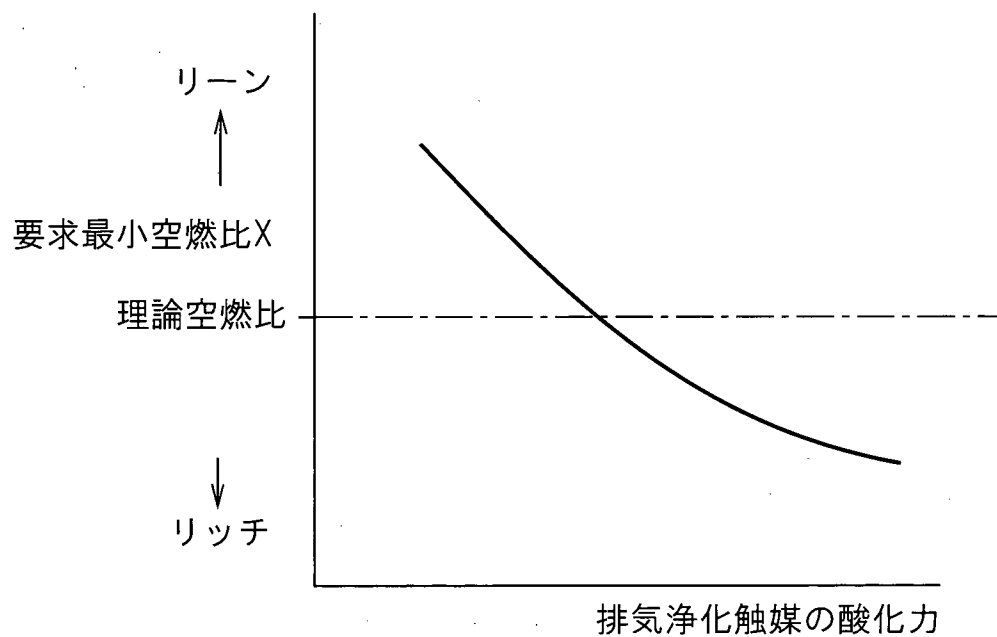


図13

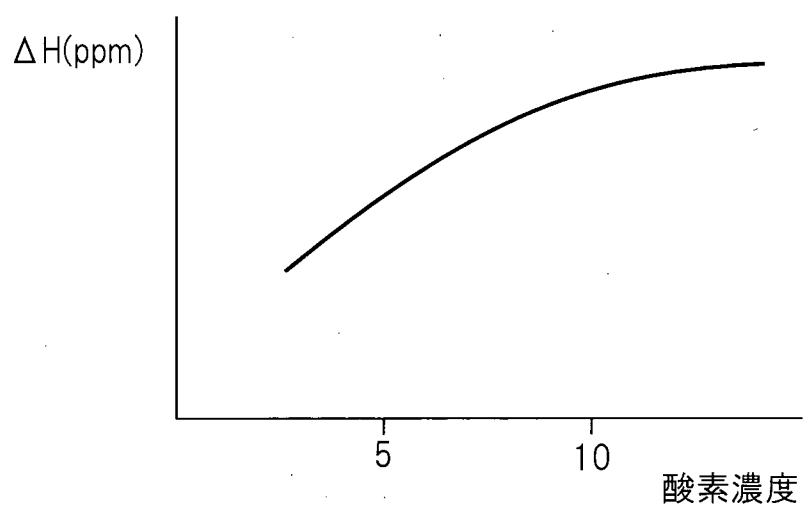


図14

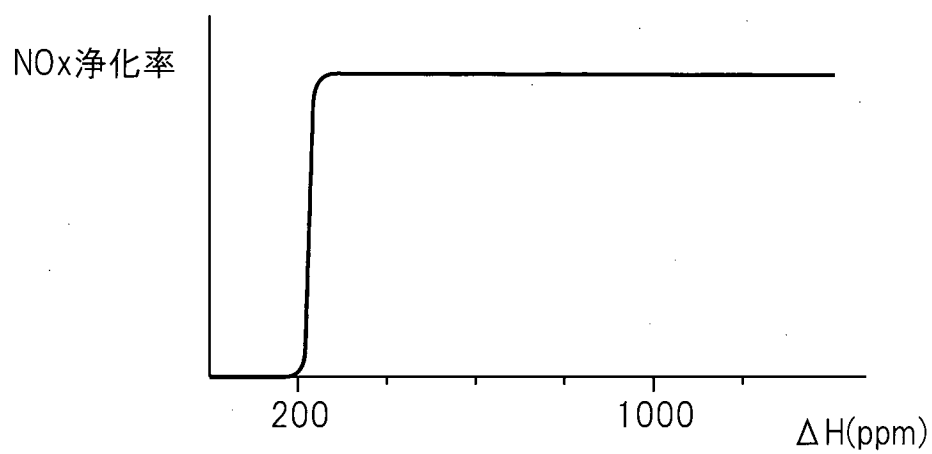


図15

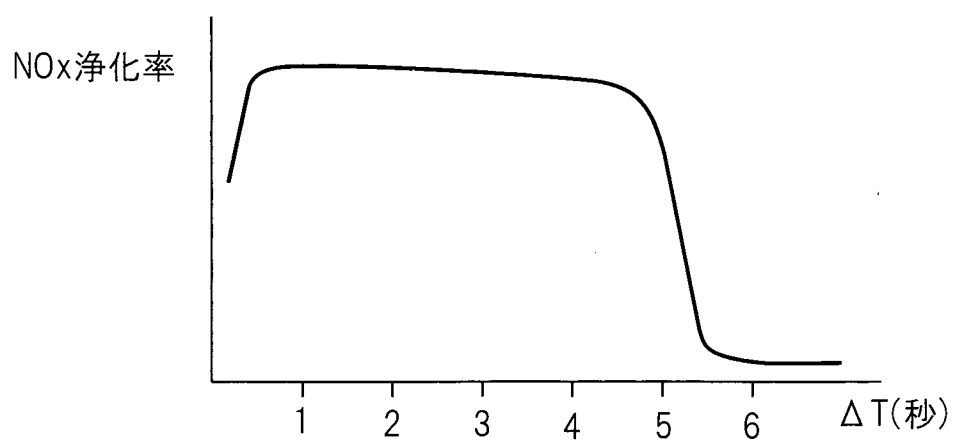


図16

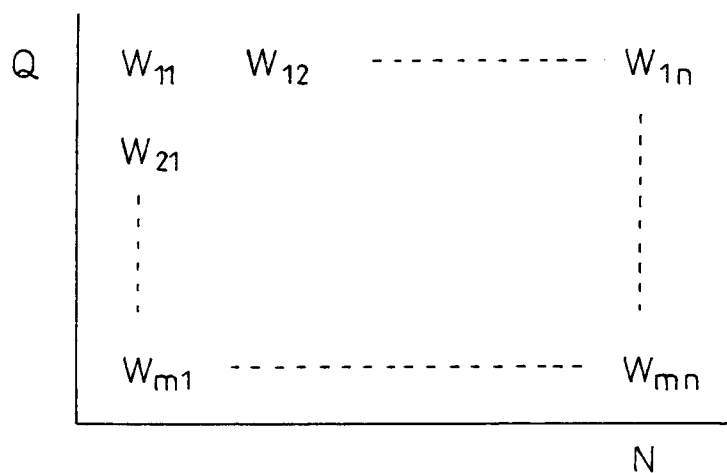


図17

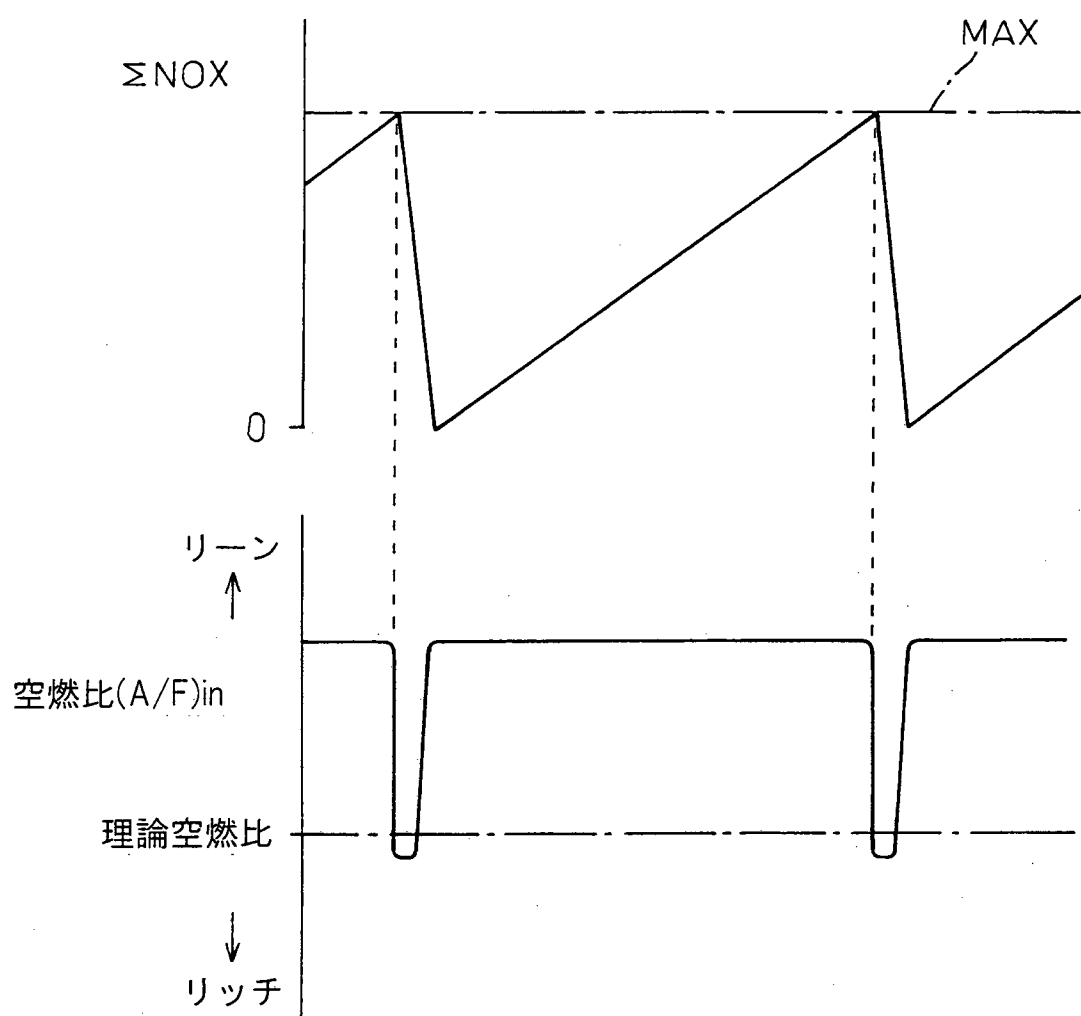


図18

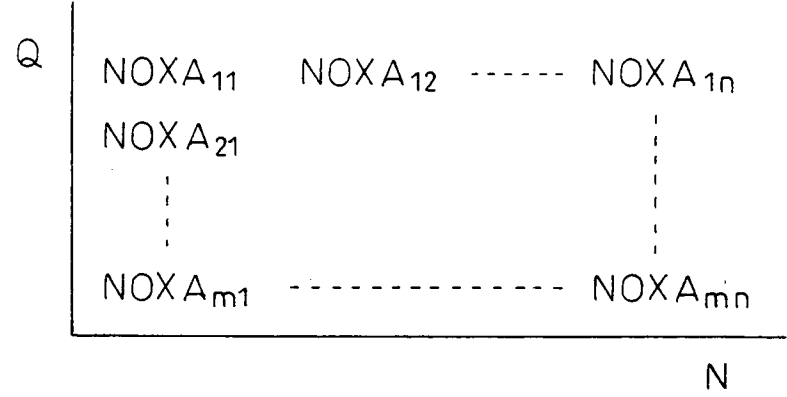


図19

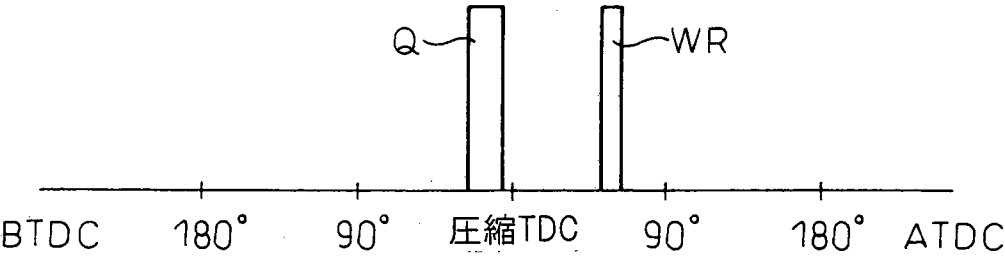


図20

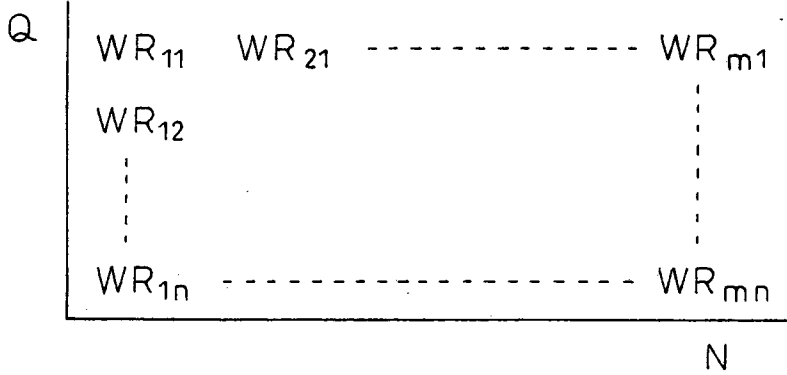


図21A

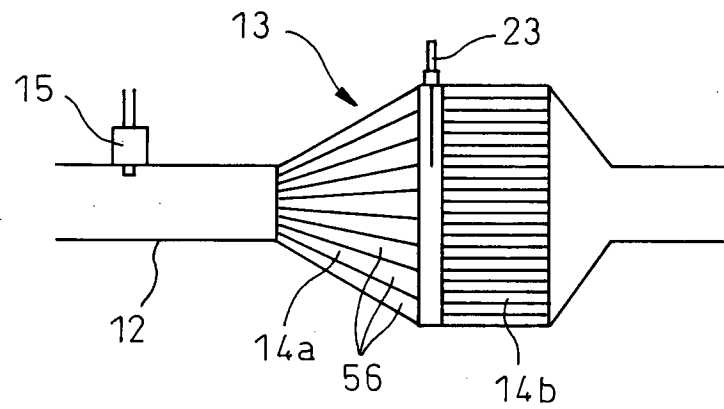


図21B

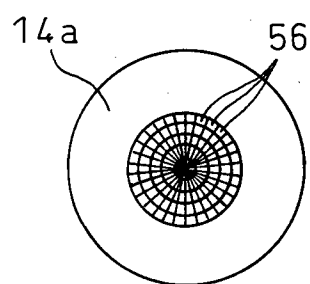


図21C

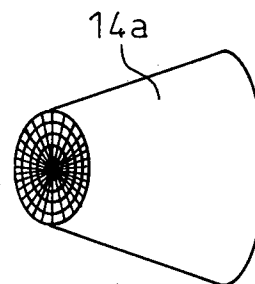


図21D

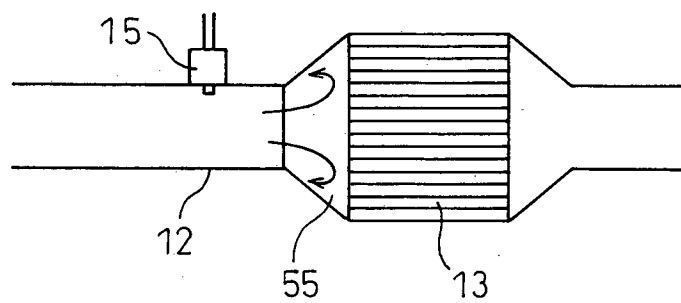
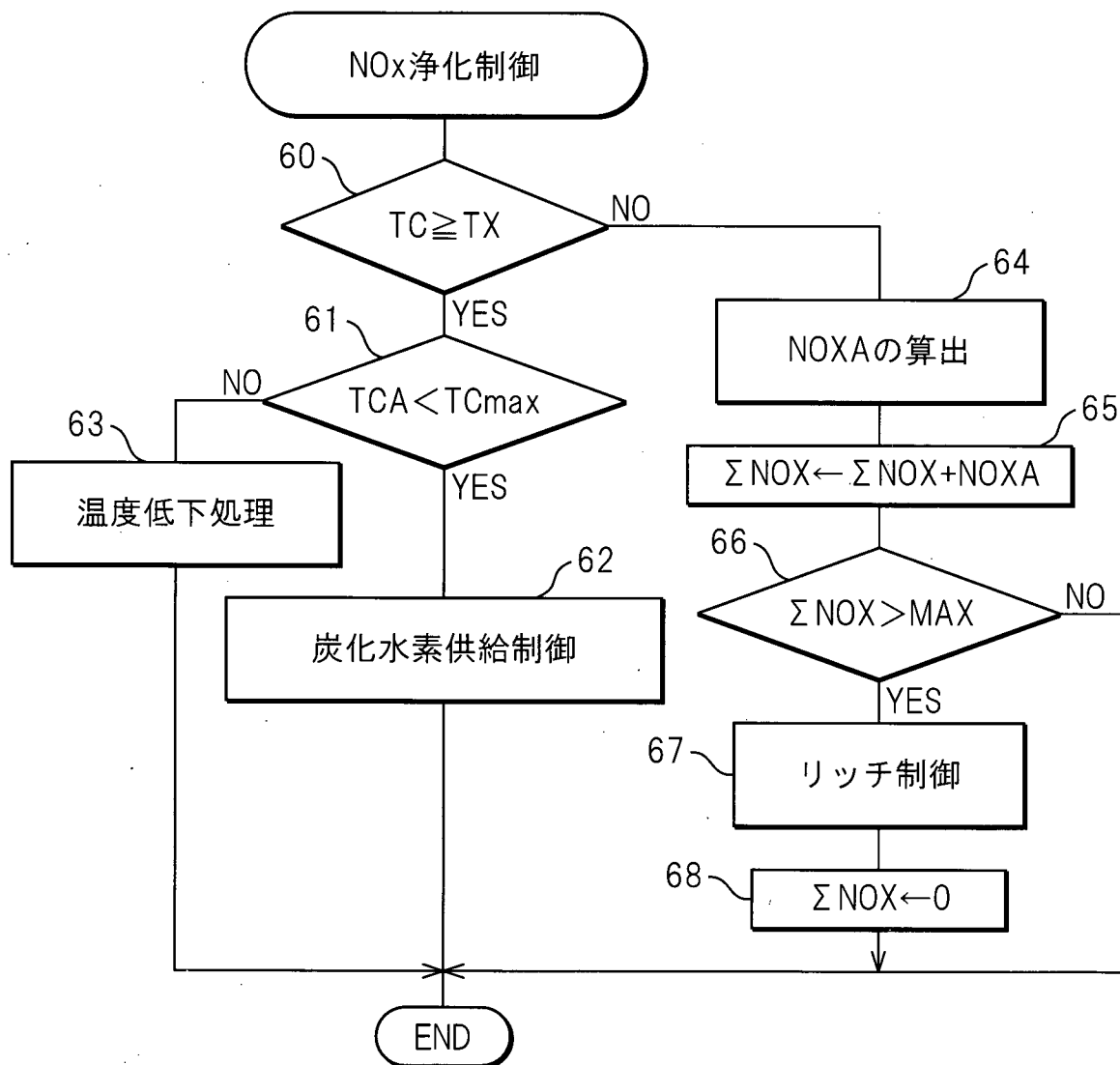


図22



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/053065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F01N3/08(2006.01)i, F01N3/36(2006.01)i, F02D41/04(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, F01N3/36, F02D41/04

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 2009-168031 A (Eaton Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), fig. 2 & US 2004/0050037 A1 & EP 1857648 A1 & WO 2003/048536 A1	1-9
A	JP 2008-2451 A (Honda Motor Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), fig. 11 (Family: none)	1-9
A	JP 2005-113801 A (Toyota Motor Corp.), 28 April 2005 (28.04.2005), fig. 1 (Family: none)	1-9



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 February, 2011 (28.02.11)

Date of mailing of the international search report

08 March, 2011 (08.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. F01N3/08(2006.01)i, F01N3/36(2006.01)i, F02D41/04(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（I P C））

Int.Cl. F01N3/08, F01N3/36, F02D41/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2009-168031 A（イートン コーポレーション）2009.07.30, 【図2】 & US 2004/0050037 A1 & EP 1857648 A1 & WO 2003/048536 A1	1-9
A	JP 2008-2451 A（本田技研工業株式会社）2008.01.10, 【図11】（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2005-113801 A（トヨタ自動車株式会社）2005.04.28, 【図1】（ファミリーなし）	1-9

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

2 8 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

二之湯 正俊

3 G

4 4 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 5 5