



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480004585.9

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100449123C

[22] 申请日 2004.2.12

CN1318687A 2001.10.24

[21] 申请号 200480004585.9

审查员 丁士勇

[30] 优先权

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司

[32] 2003.2.19 [33] JP [31] 041031/2003

代理人 樊卫民 郭国清

[86] 国际申请 PCT/JP2004/001493 2004.2.12

[87] 国际公布 WO2004/074650 日 2004.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.19

[73] 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

[72] 发明人 竹岛伸一 田中俊明 山下哲也

[56] 参考文献

JP2002-115581A 2002.4.19

权利要求书 5 页 说明书 27 页 附图 23 页

JP2001-12231A 2001.1.16

JP2001-342870A 2001.12.14

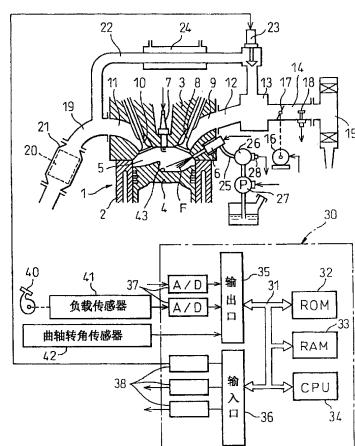
CN1363011A 2002.8.7

[54] 发明名称

内燃机的排气净化方法及排气净化装置

[57] 摘要

在内燃机的排气通道内配置 NO_x 吸收分解催化剂(20)。当在稀空燃比的状态下进行燃烧时，一氧化氮被 NO_x 吸收分解催化剂(20)吸收分解，这时分解后的氧以氧离子 O^- 的形式保持在 NO_x 吸收分解催化剂(20)上。当通过加浓空燃比而清除所述一部分氧离子 O^- 时，则其余的氧离子 O^- 也被清除，这样即可恢复 NO_x 吸收分解催化剂(20)的 NO_x 净化性能。



1. 一种内燃机的排气净化方法，其特征在于：使内燃机燃烧室内的燃烧气体或已燃气体或者从内燃机燃烧室排出的废气与 NO_x 吸收分解催化剂接触，在稀空燃比状态下进行燃烧时所述燃烧气体或已燃气体或者废气中所含有的氮氧化物吸附在 NO_x 吸收分解催化剂上并分解成氧和氮，将此时分解的氧保持在 NO_x 吸收分解催化剂上，并且使此时分解的氮脱离 NO_x 吸收分解催化剂，向 NO_x 吸收分解催化剂提供将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除所需的能量，从而将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除，在所述清除的激发下，将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除。

2. 如权利要求 1 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：当 NO_x 吸收分解催化剂的温度高于由 NO_x 吸收分解催化剂决定的基准温度时，如果向 NO_x 吸收分解催化剂提供使保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧脱离 NO_x 吸收分解催化剂所需的能量，则将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除，其中所述基准温度是下限温度，在该下限温度 NO_x 吸收分解催化剂几乎不再具有硝酸根离子 NO_3^- 。

3. 如权利要求 1 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：向 NO_x 吸收分解催化剂载体所形成的氧缺陷提供电子而形成超强碱性点，气体中所含有的一氧化氮吸附在超强碱性点上并分解成氮和氧。

4. 如权利要求 3 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于： NO_x 吸收分解催化剂的载体具有氧化锆的晶体结构，利用从镧、钕以及钐中选出的三价稀土类金属置换该晶体结构中的一部分锆，向载体内添加碱金属，利用三价稀土类金属置换构成氧化锆的锆而形成氧缺陷，并由碱金属向氧缺陷提供电子。

5. 如权利要求 1 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：通过以一定时间间隔地向 NO_x 吸收分解催化剂提供所述能量，来以一定时间间隔地从 NO_x 吸收分解催化剂上清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧。

6. 如权利要求 5 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：当吸附在 NO_x 吸收分解催化剂上的一氧化氮的总量超出预定的设定量时，向 NO_x 吸收分解催化剂提供所述能量。

7. 如权利要求 5 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：提供给 NO_x 吸收分解催化剂的能量的量，随着 NO_x 吸收分解催化剂的温度升高而减少。

8. 如权利要求 5 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：从向 NO_x 吸收分解催化剂提供能量之后到下次提供能量的时间间隔，随着 NO_x 吸收分解催化剂的温度升高而增大。

9. 如权利要求 5 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：检测出通过 NO_x 吸收分解催化剂的废气中的 NO_x 浓度，当该 NO_x 浓度超过允许值时，向 NO_x 吸收分解催化剂提供所述能量。

10. 如权利要求 5 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：所述能量是热能。

11. 如权利要求 5 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：所述能量由提供给燃烧室内或废气中的还原剂生成，当从 NO_x 吸收分解催化剂上清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧时，向燃烧室内或废气中提供还原剂而加浓燃烧室内的空燃比或废气中的空燃比。

12. 如权利要求 11 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：当为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧而加浓燃烧室内的空燃比或废气中的空燃比时，此时的还原剂的量少于还原从上次加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比到此次加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比的期间内所生成的一氧化氮所需的还原剂的量。

13. 如权利要求 12 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧而提供的还原剂的量，随着 NO_x 吸收分解催化剂的温度升高而减少。

14. 如权利要求 11 所述的内燃机的排气净化方法，其特征在于：为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧而加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比之后到下次加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比的时间间隔，随着 NO_x 吸收分解催化剂温度升高而增大。

15. 一种内燃机的排气净化装置，其特征在于：在内燃机燃烧室内或内燃机排气通道内配置 NO_x 吸收分解催化剂，当在稀空燃比状态下进行燃烧时，该 NO_x 吸收分解催化剂吸附燃烧气体或已燃气体中所含有的氮氧化物并分解成氮和氧，保持此时分解出的氧并使分解出的氮脱离；具有能量提供装置，向 NO_x 吸收分解催化剂提供将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除所需的能量；并在所述清除的激发下，将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除。

16. 如权利要求 15 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：当 NO_x 吸收分解催化剂的温度高于由 NO_x 吸收分解催化剂决定的基准温度时，如果向 NO_x 吸收分解催化剂提供使保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧脱离 NO_x 吸收分解催化剂所需的能量，则可以将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除，其中所述基准温度是下限温度，在该下限温度 NO_x 吸收分解催化剂几乎

不再具有硝酸根离子 NO_3^- 。

17. 如权利要求 15 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：在 NO_x 吸收分解催化剂的载体上形成氧缺陷，向各氧缺陷提供电子而形成超强碱性点，燃烧气体或已燃气体中所含有的一氧化氮吸附到超强碱性点上并分解成氮和氧。

18. 如权利要求 17 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于： NO_x 吸收分解催化剂的载体具有氧化锆的晶体结构，利用从镧、钕以及钐中选出的三价稀土类金属置换该晶体结构中的一部分锆，向载体内添加碱金属，利用三价稀土类金属置换构成氧化锆的锆而形成氧缺陷，并由碱金属向氧缺陷提供电子。

19. 如权利要求 15 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：所述能量由提供给燃烧室或废气中的还原剂生成，通过以一定时间间隔地向燃烧室内或废气中提供还原剂而以一定时间间隔地加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比，来以一定时间间隔地从 NO_x 吸收分解催化剂上清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧。

20. 如权利要求 19 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：当 NO_x 吸收分解催化剂的温度高于由 NO_x 吸收分解催化剂决定的基准温度时，以一定时间间隔地提供的还原剂的量少于还原在从上次提供还原剂之后到此次提供还原剂的期间内流入 NO_x 吸收分解催化剂的一氧化氮所需的还原剂量。

21. 如权利要求 20 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：当 NO_x 吸收分解催化剂的温度低于由 NO_x 吸收分解催化剂决定的基准温度时， NO_x 吸收分解催化剂在稀空燃比状态下进行燃烧时吸收一氧化氮，并且以一定时间间隔地提供的还原剂的量多于还原在上次提供还原剂之后到此次提供还原剂的期间内流入 NO_x 吸收分解催化剂中的一

氧化氮所需的还原剂量。

22. 如权利要求 20 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧而提供的还原剂的量，随着 NO_x 吸收分解催化剂的温度升高而减少。

23. 如权利要求 19 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：当吸附在 NO_x 吸收分解催化剂上的一氧化氮的总量超过预定的设定量时，向燃烧室内或废气中提供还原剂而加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比。

24. 如权利要求 19 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧而加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比之后到下次加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比的时间间隔，随着 NO_x 吸收分解催化剂的温度升高而增大。

25. 如权利要求 19 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：具备 NO_x 浓度传感器，用于检测通过 NO_x 吸收分解催化剂的废气中的 NO_x 浓度；当 NO_x 浓度传感器所检测出的 NO_x 浓度超出允许值时，向燃烧室内或废气中提供还原剂而加浓燃烧室内的空燃比或废气的空燃比。

26. 如权利要求 15 所述的内燃机的排气净化装置，其特征在于：在内燃机排气通道内配置用于处理废气中的微粒的微粒过滤器，将 NO_x 吸收分解催化剂载持在微粒过滤器上。

内燃机的排气净化方法及排气净化装置

技术领域

本发明涉及一种内燃机的排气净化方法及排气净化装置。

背景技术

当在稀空燃比状态下进行燃烧时，作为用于净化废气中所含的 NO_x 的催化剂，公知的催化剂是，在催化剂载体的表面上形成由碱金属或碱土类构成的 NO_x 吸收剂层，并在载体表面上载持铂之类的贵金属的 NO_x 催化剂（参照日本专利 No. 2600492）。利用该催化剂，在废气的空燃比稀薄时，废气中所含的 NO_x 被铂氧化之后以硝酸或亚硝酸的形式被吸收到 NO_x 吸收剂内。接着，若通过向燃烧室内或废气提供还原剂而在短时间内加浓废气的空燃比，则其间被 NO_x 吸收剂吸收了的 NO_x 被释放出来并被还原，然后，当废气的空燃比再次变得稀薄时，则重新将 NO_x 吸收到 NO_x 吸收剂内。

然而，废气中所含的 NO_x 大部分是一氧化氮，因此，利用上述催化剂，从加浓废气的空燃比之后到下次加浓废气的空燃比的期间内生成的 NO，即其间从燃烧室排出的 NO 以硝酸或亚硝酸的形式被 NO_x 吸收剂所吸收。当提供还原剂而加浓废气的空燃比时， NO_x 吸收剂内的硝酸或亚硝酸被还原剂分解，从 NO_x 吸收剂中释放还原。也就是说，当废气的空燃比加浓时，从 NO_x 吸收剂中释放并还原与还原剂量相对应的 NO。

然而，由于还原剂对硝酸或亚硝酸的分解能力实际并非 100%，因而为了还原 NO_x 吸收剂所吸收的 NO，需要比还原 NO_x 吸收剂中所吸收的 NO 所需的还原剂量还要多的还原剂。因此，在实际使用上述催化剂的情况下，为从 NO_x 吸收剂中释放 NO 而提供的还原剂量应大于

还原从上次提供还原剂之后到此次提供还原剂的期间内流入催化剂中的 NO 所需的还原剂量。

当内燃机高速运转时，由于燃烧温度上升，因而 NO_x 的生成量增大，这样一来废气中的 NO_x 浓度也随之增大。而且，当内燃机高速运转时，催化剂可保持的 NO 量减少。如上所述，由于内燃机高速运转时废气中的 NO 浓度增大而催化剂可保持的 NO 量减少，因而 NO_x 吸收剂的 NO_x 吸收能力在短时间内即完全饱和。因此，为了防止内燃机在稀空燃比状态下高速运转时出现 NO_x 吸收剂的 NO_x 吸收能力饱和，必须频频提供还原剂。

因此即使通过在稀空燃比状态下燃烧来节约燃料费，结果却由于频频提供还原剂，与在理论空燃比状态下持续燃烧时的燃料费并无太大差别，而且由于在理论空燃比状态下持续燃烧时可改善废气排放性，因而使在稀空燃比状态下进行燃烧变得毫无意义。

发明内容

本发明的目的在于提供一种即使内燃机在稀空燃比状态下高速运转，也可确保节约燃料费并获得高 NO_x 净化率的内燃机的排气净化方法以及排气净化装置。

为了实现上述目的，在本发明中，使内燃机燃烧室内的燃烧气体或已燃气体以及从内燃机燃烧室排出的废气与 NO_x 吸收分解催化剂接触，在稀空燃比状态下进行燃烧时，上述气体中所含的氮氧化物被 NO_x 吸收分解催化剂吸附并分解成氧和氮，将此时分解的氧保持在 NO_x 吸收分解催化剂上，并且使此时分解的氮脱离 NO_x 吸收分解催化剂，通过向 NO_x 吸收分解催化剂提供将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除所需的能量，从而从吸收分解催化剂上清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧，在该清除作用的激发下，可将保持在吸收分解催化剂上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂

上清除。

此外，在本发明中，在内燃机燃烧室内或内燃机排气通道内配置了 NO_x 吸收分解催化剂，当在稀空燃比状态下进行燃烧时吸附燃烧气体或已燃气体中所含的氮氧化物并分解为氮和氧，保持此时分解出的氧并使分解出的氮脱离；具有能量提供装置，向 NO_x 吸收分解催化剂提供将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除所需能量的；通过向 NO_x 吸收分解催化剂提供将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除所需的能量，将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的一部分氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除，并在该清除作用的激发下，将保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂上清除。

此外，在本发明的内燃机中，在内燃机排气通道内配置排气净化催化剂，当在稀空燃比状态下持续燃烧时，通过以周期性尖峰信号状加浓废气的空燃比来净化废气中的 NO_x ，其中，采用 NO_x 吸收分解催化剂作为上述排气净化催化剂，当在稀空燃比状态下进行燃烧时使一氧化氮分解并保持氧；通过周期性地向内燃机燃烧室内或处于 NO_x 吸收分解催化剂上游的排气通道内提供还原剂，以周期性尖峰信号状加浓废气的空燃比；周期性提供的还原剂量，少于还原从上次提供还原剂后到此次提供还原剂的期间内流入 NO_x 吸收分解催化剂中的一氧化氮所需的还原剂的量。

此外，在本发明的内燃机中，在内燃机排气通道内配置排气净化用催化剂，当在稀空燃比状态下持续燃烧时，通过以周期性尖峰信号状加浓废气的空燃比来净化废气中的 NO_x ，其中，采用 NO_x 吸收分解催化剂作为上述排气净化催化剂，当在稀空燃比状态下进行燃烧时使一氧化氮分解并保持氧；通过周期性地向内燃机燃烧室内或处于 NO_x 吸收分解催化剂上游的内燃机排气通道内提供还原剂，以周期性尖峰信号状加浓废气的空燃比；从加浓废气的空燃比之后到下次加浓废气

的空燃比的时间间隔，随 NO_x 吸收分解催化剂的温度升高而增大。

附图说明

图 1 是火花点火式内燃机的整体图。

图 2A～图 2C 是用于说明发现超强碱性点的情况的图。

图 3A～图 3D 是用于说明一氧化氮的吸附和分解情况的图。

图 4 表示应提供的能量的量与 NO_x 吸收分解催化剂的温度之间的关系。

图 5 是表示废气中的一氧化氮量的图像的图。

图 6 是表示所提供的能量的图。

图 7 是用于控制能量提供的流程图。

图 8 是表示空燃比的加浓控制的图。

图 9 是表示氧浓度和 NO_x 浓度的变化的时间图。

图 10 是表示应提供的还原剂量与 NO_x 吸收分解催化剂的温度之间的关系的图。

图 11 是表示空燃比的加浓控制的图。

图 12 是用于控制还原剂供给的流程图。

图 13 是进行硝酸根离子以及一氧化氮还原处理的流程图。

图 14 是表示经过时间的图。

图 15 是用于控制还原剂供给的流程图。

图 16 是表示火花点火式内燃机的另一实施例的整体图。

图 17 是用于控制还原剂供给的流程图。

图 18 是表示火花点火式内燃机的又一实施例的整体图。

图 19 是表示火花点火式内燃机的又一实施例的整体图。

图 20 是表示压燃式内燃机的整体图。

图 21A 及图 21B 是表示微粒过滤器的图。

图 22 是表示烟雾产生量的图。

图 23A 及 23B 是表示燃烧室内的气体温度等的图。

图 24 是表示运转区域 I、II 的图。

图 25 是表示空燃比 A / F 的图。

图 26 是表示节气门开度等的变化的图。

具体实施方式

图 1 表示将本发明应用于火花点火式内燃机时的情况。而本发明同样可适用于压燃式内燃机。

从图 1 可知，1 是内燃机主体，2 是汽缸体、3 是汽缸盖、4 是活塞、5 是燃烧室、6 是电控式燃料喷射阀、7 是火花塞、8 是进气阀、9 是进气口、10 是排气阀、11 是排气口。进气口 9 通过所对应的进气管支管 12 与稳压箱 13 连接，稳压箱 13 通过进气管道 14 与空气过滤器 15 连接。在进气管道 14 内配置了由步进电动机 16 驱动的节气门 17、还在进气管道 14 内配置了用于检测吸入空气质量流量的吸入空气量传感器 18。另一方面，排气口 11 通过排气歧管 19 与内置有 NO_x 吸收分解催化剂 20 的催化净化器 21 连接。

排气歧管 19 和稳压箱 13 通过废气再循环（下文称为 EGR）通道 22 彼此连接，在 EGR 通道 22 内配置了电控式 EGR 控制阀 23。此外，还在 EGR 通道 22 周围配置了用于冷却在 EGR 通道 22 内流动的 EGR 气体的冷却装置 24。在图 1 所示的实施例中，内燃机冷却水被引入冷却装置 24 内，利用内燃机冷却水冷却 EGR 气体。另一方面，各燃料喷射阀 6 通过燃料供给管 25 与油箱、即所谓的公共供油管 26 连接。由排出量可变的电控式燃料泵 27 向该公共供油管 26 内提供燃料，提供给公共供油管 26 内的燃料通过各燃料供给管 25 提供给燃料喷射阀 6。在公共供油管 26 上安装了用于检测公共供油管 26 内的燃料压力的燃料压力传感器 28，根据燃料压力传感器 28 的输出信号控制燃料泵 27 的排出量，以便使公共供油管 26 内的燃料压力达到目标燃料压力。

由于电子控制单元 30 由数字计算机构成，具有通过双向总线 31 彼此连接的 ROM（只读存储器）32、RAM（随机存取存储器）33、CPU（微处理机）34、输入口 35 以及输出口 36。吸入空气量传感器 18 和

燃料压力传感器 28 的输出信号通过所对应的 AD 变换器 37 输入到输入口 35。此外，在加速踏板 40 上连接着产生与加速踏板的下踏量 L 成比例的输出电压的负载传感器 41，负载传感器 41 的输出电压通过所对应的 AD 变换器 37 输入到输入口 35。输入口 35 上还连接着曲轴转角传感器 42，例如曲轴每转动 30° 即产生输出脉冲。另外，输出口 36 通过所对应的驱动电路 38 而与燃料喷射阀 6、火花塞 7、用于驱动节气门的步进电动机 16、EGR 控制阀 23 以及燃料泵 27 连接。

在活塞 4 的顶面上形成有空腔 43，当内燃机低负载运转时，从燃料喷射阀 6 朝空腔 43 内喷射燃料 F。该燃料 F 被空腔 43 的底面引导向火花塞 7，从而在火花塞 7 的周围形成混合气体。接着该混合气体被火花塞 7 点燃，进行成层燃烧。此时燃烧室 5 内的平均空燃比变得稀薄，因而废气的空燃比也变得稀薄。

当内燃机中等负载运转时，分为进气行程初期和压缩行程末期两次喷射燃料。通过进气行程初期的燃料喷射可在燃烧室 5 内形成扩散到整个燃烧室 5 内的稀薄混合气体，通过压缩行程末期的燃料喷射可在火花塞 7 的周围形成构成火种的混合气体。此时燃烧室内 5 的平均空燃比仍然稀薄，因而废气的空燃比自然也稀薄。

另外，当内燃机高负载运转时，在进气行程初期喷射燃料，由此可以在燃烧室 5 内形成均匀的混合气体。这时，燃烧室 5 内的空燃比可以是稀空燃比、理论空燃比或浓空燃比中的任何一种。由于内燃机通常在低负载或中负载状态下运转，因而通常可在稀空燃比状态下持续进行燃烧。

在本发明中，当在稀空燃比状态下进行燃烧时，利用 NO_x 吸收分解催化剂 20 净化从燃烧室 5 排出的 NO_x，因而下面首先对该 NO_x 吸收分解催化剂 20 加以说明。

该 NO_x 吸收分解催化剂 20 的载体具有图 2A 所示的氧化锆 (ZrO_2) 的晶体结构，在本发明中使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20 中，该晶体结构中的部分锆 (Zr) 被从镧 (La)、钕 (Nd) 以及钐 (Sm) 中选择出的三价稀土类金属置换，载体中还添加了碱金属。利用三价稀土类金属，例如镧 (La) 置换构成上述氧化锆 (ZrO_2) 的锆 (Zr)，如图 2B 所示，形成晶格内不存在氧 (O^{2-}) 的氧缺陷。

此外，如上述，载体内还添加了铯 (Cs) 之类的碱金属，如图 2C 所示，利用该铯 (Cs) 向氧缺陷提供电子 (e^-)。被提供以电子 (e^-) 的氧缺陷具有极强的碱性，因此下文中将被提供以电子 (e^-) 的氧缺陷称为超强碱性点。图 2C 示出本发明中使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20 的载体的晶体结构，在整个载体上均具有该晶体结构。因此，本发明中使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20 具有均匀分布在其整体上的无数个超强碱性点。而且在本发明中使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20 的载体上，还添加了具有热稳定性的铝 (Al)，具有氧化还原作用、特别是具有促进还原作用的铂 (Pt) 之类的贵金属，以及铯等作为三元催化剂而发挥功能的金属。

下面对稀空燃比状态下进行燃烧时的 NO_x 吸收分解催化剂 20 的 NO_x 净化作用加以说明。关于 NO_x 吸收分解催化剂 20 的 NO_x 净化作用的机理虽然尚不十分明了，但可以认为是通过下述机理来净化 NO_x 的。

也就是说，当在稀空燃比状态下进行燃烧时，废气中含有一氧化氮 (NO) 以及二氧化氮 (NO_2) 等氮氧化物 (NO_x) 和过剩的氧 (O_2)。在此情况下，如上所述，废气含有的大部分氮氧化物 (NO_x) 是一氧化氮 (NO)，因此下文以此为例对一氧化氮 (NO) 的净化机理加以说明。

如上所述，本发明中使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20 具有超强碱性点。一旦存在此种超强碱性点，则本身呈酸性的一氧化氮 (NO) 不论 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度是高是低均可被超强碱性点吸引，其结

果是一氧化氮（NO）以图 3A 或图 3B 所示的某种形式被 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点所捕获。在此情况下，由于上述 NO_x 吸收分解催化剂 20 的整个载体上均匀布满无数个超强碱性点，因而 NO_x 吸收分解催化剂 20 可吸附极大量的一氧化氮。

一氧化氮（NO）一被超强碱性点吸附，即产生一氧化氮（NO）分解作用和一氧化氮（NO）的氧化反应。因此首先对一氧化氮（NO）的分解作用加以说明。

如上所述，废气中的一氧化氮（NO）受 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的超强碱性点的吸引而被超强碱性点吸附并捕获。这时可向一氧化氮（NO）提供电子（e⁻）。当向一氧化氮（NO）提供的电子（e⁻）时，则一氧化氮（NO）的 N—O 结合很容易断裂，在此情况下，NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度越高，该 N—O 结合越容易断裂。事实上，一氧化氮（NO）一吸附到超强碱性点上该 N—O 结合很快就会断裂，并分解为氮（N）和氧（O），这时，如图 3C 所示，氧以氧离子（O⁻）的形式继续保持在超强碱性点上，而氮（N）则脱离超强碱性点在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上移动。

在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上移动的氮（N）与被 NO_x 吸收分解催化剂 20 的其它超强碱性点吸附的一氧化氮（NO）的氮（N）或在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上移动的其它氮（N）结合后生成氮分子（N₂），脱离 NO_x 吸收分解催化剂 20。这样即可净化 NO_x。

然而，由于一氧化氮（NO）一吸附到超强碱性点上，该一氧化氮（NO）很快就分解。氧以氧离子（O⁻）的形式被超强碱性点捕获，因而存在于 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的超强碱性点会逐渐被氧离子（O⁻）掩埋。如上所述，超强碱性点一旦被氧离子（O⁻）掩埋，则废气中的一氧化氮（NO）即与吸附到超强碱性点上的一氧化氮（NO）中的氮（N）结合，结果生成 N₂O。

下面对 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的一氧化氮 (NO) 的氧化反应加以说明。

当在稀空燃比状态下进行燃烧时，废气中含有过剩的氧 (O_2)。因此，被吸附到超强碱性点上的一氧化氮 ($\text{N}-\text{O}^-$) 被该过剩氧 (O_2) 所氧化，并因此形成硝酸根离子 (NO_3^-)。也就是说，当废气中的氧浓度高时，反应朝生成硝酸根离子 (NO_3^-) 的方向进行，因此在稀空燃比状态下进行燃烧时，在部分超强碱性点上生成并保持硝酸根离子 (NO_3^-)。而硝酸根离子 (NO_3^-) 也可通过一氧化氮 (NO) 与构成晶体的氧离子 (O^{2-}) 结合而生成，此外，所生成的硝酸根离子 (NO_3^-) 有时也以吸附到构成晶体的锆 (Zr^{4+}) 上的形式保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 之上。

但该硝酸根离子 (NO_3^-) 一旦温度升高即分解，变为一氧化氮 (NO) 释放出来。因此， NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度一升高，则在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子 (NO_3^-)。因此，若把 NO_x 吸收分解催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子 (NO_3^-) 时的 NO_x 吸收分解催化剂 20 的下限温度称为基准温度，则该基准温度由 NO_x 吸收分解催化剂 20 决定，在本发明中使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20 的情况下，该基准温度大体为 600°C ，也就是说，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度低于该基准温度时， NO_x 吸收分解催化剂 20 上就会生成硝酸根离子 (NO_3^-)，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于该基准温度时，则 NO_x 吸收分解催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子 (NO_3^-)。

另外，当在稀空燃比状态下进行燃烧时，载持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的铈 (Ce) 之类的金属被过剩氧 (O_2) 氧化 ($\text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CeO}_2$)，因而可储存在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上。由于该储存的氧稳定进入了晶构之内，因而即使 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度上升，该储存的氧也不会从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上脱离。

综上所述，当在稀空燃比状态下进行燃烧且 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度时， NO_x 吸收分解催化剂 20 上的超强碱性点上保持着氧离子 (O^-) 或尚未分解的一氧化氮 (NO)，此外，在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上还保持着所储存的氧。但此时，在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子 (NO_3^-)。

与之相反，即使在稀空燃比状态下进行燃烧且 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度低于基准温度时，在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的超强碱性点上仍保持着氧离子 (O^-) 或尚未分解的一氧化氮 (NO)，此外， NO_x 吸收分解催化剂 20 上还保持着所储存的氧。但此时，在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上生成了大量的硝酸根离子 (NO_3^-)。

换言之，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度时，排气出体中的一氧化氮 (NO) 在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上变为硝酸根离子 (NO_3^-)，因此，虽然这时在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上存在大量的硝酸根离子 (NO_3^-)，但是保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 相对较少。

与之相反，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度低于基准温度时，即便生成硝酸根离子 (NO_3^-) 也会马上分解，因而 NO_x 吸收分解催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子 (NO_3^-)。此外，由于这时吸附到 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点上的一氧化氮 (NO) 分解作用活跃，因而被超强碱性点捕获的氧离子 (O^-) 的量逐渐增加。

下面对 NO_x 吸收分解催化剂 20 的 NO_x 净化性能的恢复处理过程加以说明。由于该恢复处理随着 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度而变化，因而首先对 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度的情况加以说明。

当以稀空燃比状态进行燃烧且 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度时，如上所述，在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点上可保持被分解的氧离子 (O^-)。因此如果在稀空燃比状态下持续燃烧，则 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点就会逐渐被氧离子 (O^-) 掩埋，这样一氧化氮 (NO) 的超强碱性点的个数逐渐减少。其结果是 NO_x 的净化率逐渐下降。

这时，如果使保持在超强碱性点上的氧离子 (O^-) 脱离，即清除保持在超强碱性点上的氧离子 (O^-)，则 NO_x 吸收分解催化剂 20 就会变为如图 3D 所示向氧缺陷提供电子 (e^-) 的原始形式，这样可以获得很高的 NO_x 净化率。

但是从图 3C 可知，超强碱性点位于电性为正的金属离子之间，因而电性为负的氧离子 (O^-) 很容易保持在这些金属离子之间。但由于该氧离子 (O^-) 和金属离子间的结合力很弱，因而氧离子 (O^-) 处于极不稳定的状态。因此，如果将保持在超强碱性点上的氧离子中的一部分氧离子 (O^-) 从超强碱性点上清除，则受该清除作用的激发，保持在超强碱性点上的其余氧离子 (O^-) 也可被一并清除。但此时并不能清除储存在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧。

如上所述，虽然对于在部分氧离子的清除作用激发下一起清除其余的氧离子 (O^-) 的机理尚不明了，但可以认为是利用被清除的部分氧离子形成稳定的氧分子时所释放出的能量将其余的氧离子 (O^-) 一起清除掉的。事实上，已通过实验证明了，通过向 NO_x 吸收分解催化剂 20 提供将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 清除所需的能量，从而将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的部分氧离子从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除，则在该清除作用激发下将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的其余氧离子 (O^-) 一起从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除掉。而一旦提供该能量，则促进超强碱性点上的一氧化氮 (NO) 的分解作用，因而也可将从吸附的一氧化氮 (NO) 中分解出来

的氧离子 (O^-) 清除。

也就是说,为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的所有氧离子 (O^-),由于并不需要提供清除所有氧离子 (O^-) 所需的能量,而只需要提供清除所有氧离子 (O^-) 中的一部分氧离子 (O^-) 所需的能量即可,因而优点在于,可减少用于清除氧离子 (O^-) 的能量。

而作为应提供的能量有各种能量。例如若提高废气的温度或 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度,则可以清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-)。因此,作为可提供的能量,可使用热能。

NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度越高,保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 越容易脱离。因而如图 4 所示,将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的一部分氧离子 (O^-) 从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除所需的能量 E,随着 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 升高而减少。

如上所述,当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度时,若在稀空燃比状态下继续燃烧,则 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的超强碱性点会逐渐被氧离子 (O^-) 掩埋,这样一来一氧化氮 (NO) 可吸附的超强碱性点的数量会逐渐减少。其结果是, NO_x 的净化率逐渐下降。因此在采用本发明的实施例中,设定为为了在 NO_x 吸收分解催化剂 20 被氧离子 (O^-) 掩埋之前即将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除掉,周期性地向 NO_x 吸收分解催化剂 20 提供能量。

在此情况下,可每隔一定时间或内燃机的转速的累计值每超过设定值时,或车辆的行驶距离每超过一定距离时即提供能量。此外,在此情况下,可以随着 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度升高而加大向 NO_x 吸收分解催化剂 20 提高能量之后到下次提供能量间的时间间隔。

此外，还可推算出保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的总量，当该推算总量超过设定量时提供能量。也就是说，废气中包含的一氧化氮 (NO) 以原有形式或分解后的氧离子 (O^-) 的形式保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上。因此，保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的总量为废气中所含的一氧化氮 (NO) 的累计量。而废气中所含的一氧化氮 (NO) 的量取决于内燃机的运转状态，在图 5 中作为内燃机负载 L 和内燃机转速 N 的函数，以图像形式表示出通过实验求出的每单位时间内由内燃机排出的一氧化氮量 Q (NO)。

当使用上述图像的情况下，保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的总量可根据图 5 所示的一氧化氮量 Q (NO) 的累计值推算出。因此在本发明的实施例中，把图 5 所示的一氧化氮量 Q (NO) 的累计值作为保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的推算总量使用。

图 6 示出 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度时的图 5 所示的 Q (NO) 的累计值 ΣQ 、 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 以及所提供的能量之间的关系。

从图 6 可知，当保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的累计量 ΣQ 超过设定量 Q_x 时则提供能量。这时即可将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 清除掉。此外，一提供能量，则促进吸附在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的一氧化氮 (NO) 的分解作用，这时分解后的氧离子 (O^-) 也可被清除掉。此外如上所述，由于 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度越高，提供能量时氧离子 (O^-) 越容易被清除，因此当保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 的数量相同的情况下， NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度越高，清除所有氧离子 (O^-) 所需的能量越少。因此如图 6 所示，提供给 NO_x

吸收分解催化剂 20 的能量的量，随着 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 升高而减少。

图 7 示出能量的供给控制过程。

从图 7 可知，首先在步骤 100 中根据图 5 所示的图像计算出一氧化氮量 $Q(\text{NO})$ 。接着在步骤 101 中通过在 ΣQ 上累加 $Q(\text{NO})$ 而计算出累计量 ΣQ 。接着在步骤 102 中判定累计量 ΣQ 是否超过设定量 Q_x ，当 $\Sigma Q > Q_x$ 时进入步骤 103，计算出应提供的能量。接着在步骤 104 中进行提供能量的处理，接着在步骤 105 中将 ΣQ 清零。

下面对第 2 实施例加以说明，其中，利用提供给燃烧室 5 内或废气中的还原剂生成应提供的能量，在稀空燃比状态下进行燃烧，且 NO_x 吸收分解催化剂 20 温度高于由 NO_x 吸收分解催化剂 20 决定的基准温度时，在从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 时，通过向燃烧置 5 内或废气中提供还原剂，以尖峰信号状加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比。

在此情况下，可以通过提供还原剂，以周期性加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比，例如每隔一定时间，或内燃机的转速的累计值每超过设定值时，或车辆的行驶距离每超过一定距离时即加浓空燃比。

另外，在该第 2 实施例中也可根据保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的累计总量进行空燃比的加浓控制。图 8 示出进行此种加浓控制时的情况。

即，如图 8 所示，当保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的累加总量 ΣQ 超过设定量 Q_x 时，则通过向燃烧室 5 内或废气中提供还原剂而以尖峰信号状加浓燃烧室 5 内或废气

的空燃比 A / F，这样即可清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-)。

在第 2 实施例中，作为还原剂使用了含烃等的燃料，在此情况下，作为还原剂起作用的燃料是相对于理论空燃比过剩的燃料部分。也就是说，就图 8 而言，以剖面线表示的浓于理论空燃比一侧的部分表示还原剂量 Q_r 。该还原剂可以通过增加燃料喷射阀 6 的喷射量而提供到燃烧室 5 内，也可以提供给从燃烧室 5 排出的废气中。

当在稀空燃比状态下进行燃烧，且 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于由 NO_x 吸收分解催化剂 20 决定的基准温度时，若向 NO_x 吸收分解催化剂 20 提供使保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的部分氧脱离 NO_x 吸收分解催化剂 20 所需的还原剂，则可将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的其余氧从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除掉。参照图 9 更为详细地对此进行说明。

图 9 示出当把流入 NO_x 吸收分解催化剂 20 的废气的空燃比 A/F 维持在稀空燃比状态下时和以尖峰信号状加浓时从 NO_x 吸收分解催化剂 20 流出的废气中的氧浓度 (%) 的变化和 NO_x 浓度 (p.p.m.) 的变化。

如上所述，当通过在稀空燃比状态下进行燃烧， NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度高于基准温度时， NO_x 吸收分解催化剂 20 上保持着氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO)，此外， NO_x 吸收分解催化剂 20 上还保持着所储存的氧。但在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上却几乎不存在硝酸根离子 (NO_3^-)。

若在此状态下将空燃比由稀切换为浓，则保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的一部分氧离子 (O^-) 就会脱离超强碱性点，在这些氧离子 (O^-) 的脱离作用的激发下，其余的氧离子 (O^-) 也会一并脱离。一

般而言，虽然在空燃比 A/F 浓的情况下废气中仍含有未燃氧，但是如果忽略此种未燃氧，则空燃比 A/F 由稀切换为浓时，如果是通常的催化剂，则从催化剂中流出的废气的氧浓度为零。

然而本发明中所使用的 NO_x 吸收分解催化剂 20，由于将空燃比 A/F 由稀切换为浓时，保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 脱离，因而此时从 NO_x 吸收分解催化剂 20 流出的废气中的氧浓度如图 9 所示，受脱离的氧离子 (O^-) 的影响并不为零。也就是说，当将空燃比 A/F 由稀切换为浓时，虽然脱离的一部分氧离子 (O^-) 被还原，但脱离的大部分氧离子 (O^-) 并未被还原剂还原，而是以氧分子 (O_2) 的形式从 NO_x 吸收分解催化剂 20 中排出，因而如图 9 所示，当把空燃比 A/F 从稀切换为浓时，从 NO_x 吸收分解催化剂 20 中流出的废气中的氧浓度为一定量。由于脱离的氧离子 (O^-) 的量随着时间变少，其氧浓度如图 9 所示逐渐减少到零，一旦减少到零，在之后的空燃比 A/F 处于浓空燃比的期间内，将氧浓度维持在零上。

另外，当将空燃比由稀切换为浓时，保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点上的部分一氧化氮 (NO) 被分解，分解后的氧离子 (O^-) 脱离。此外，此时其余的一氧化氮 (NO) 被还原剂所还原，分解为氮和二氧化碳，另外，储存在 NO_x 吸收分解催化剂 20 中的氧 (O^{2-}) 也被还原剂还原。因而如图 9 所示，在空燃比处于浓空燃比的期间内，从 NO_x 吸收分解催化剂 20 中流出的废气中的 NO_x 浓度为零。

如上所述，一提供还原剂即可将一部分氧离子 (O^-) 从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上清除，在该清除作用的激发下，也可将保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的其余氧离子 (O^-) 从 NO_x 吸收分解催化剂 20 上一并清除。此外，一提供还原剂，即可将吸附在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的一氧化氮 (NO) 还原。因而可以说利用还原剂生成应提供的能量极其理想。

图 10 表示以当量比表示的还原剂量 Q_r 与 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 之间的关系，用于为了恢复 NO_x 吸收分解催化剂 20 的净化性能而加浓空燃比加浓时。其中，在利用还原剂还原一氧化氮时，将还原从暂时加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比后到下次加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比的期间内所生成的一氧化氮（NO）所需的还原剂量称为还原剂 / NO 的当量比为 1 的还原剂量 Q_r 。换言之，假设当废气中的一氧化氮（NO）全部以硝酸根离子（ NO_3^- ）的形式被 NO_x 吸收分解催化剂 20 所吸收时，将理论上还原该被吸收的硝酸根离子（ NO_3^- ）所需的还原剂的量 Q_r 称为当量比 = 1 的还原剂量。

从图 10 可知，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 高于基准温度 T_s 时，还原剂量的当量比小于 1.0。换言之，当 NO_x 吸收分解催化剂的温度 T_C 高于基准温度 T_s 时，为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子（ O^- ）而加浓燃烧室内 5 内的空燃比或废气的空燃比时的还原剂量 Q_r 少于还原从上次加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比到此次加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比的期间内所生成的一氧化氮（NO）所需的还原剂量，即少于当量比为 1.0 的还原剂量。

在本发明的实施例中，可在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 为 1000°C 左右的高温下净化 NO_x ，当在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 为 1000°C 的高温下加浓空燃比时，提供当量比为 1.0 以下的量的还原剂即可恢复 NO_x 吸收分解催化剂 20 的净化性能。也就是说，通过提供少于还原进入 NO_x 吸收分解催化剂 20 中的一氧化氮（NO）所需量的还原剂即可恢复 NO_x 吸收分解催化剂 20 的净化性能，因而可减少用于恢复 NO_x 净化性能的燃料消耗量。

因此，从图 10 可知，加浓空燃比时应提供的还原剂的量 Q_r ，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 为 800°C 左右时，只需要还原流入 NO_x 吸收分解催化剂 20 的废气中所含的一氧化氮（NO）所需的还原剂量的三分之一左右，即当量比为 1.0 的还原剂量的三分之一左右，当

NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 为 900°C 左右时只需要还原流入 NO_x 吸收分解催化剂 20 的废气中所含的一氧化氮 (NO) 所需还原剂量的四分之一左右, 当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 为 1000°C 左右时, 只需要还原流入吸收分解催化剂 20 的废气中所含的一氧化氮 (NO) 所需还原剂量的六分之一左右。也就是说, 从图 8 及图 10 可知, 为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 而提供的还原剂量 Q_r 可随着 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 升高而减少。

另外, 当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 低于基准温度 T_s 时, 如图 9 所示加浓空燃比时应提供的还原剂的量 Q_r 为当量比为 1.0 以上的还原剂量。也就是说, 如上文所述, 当在稀空燃比状态下进行燃烧且 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度低于基准温度 T_s 时, 在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点上仍保持着氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO), 此外, 在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上仍保持着储存的氧。不过, 这时废气中的一氧化氮 (NO) 在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上变成硝酸根离子 (NO_3^-), 因此, NO_x 吸收分解催化剂 20 上有大量硝酸根离子 (NO_3^-), 而保持在 NO_x 吸收分解催化剂上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 很少。即, 当 NO_x 吸收分解催化剂的温度低于基准温度 T_s 时, 废气中的一氧化氮 (NO) 中的大部分以硝酸根离子 (NO_3^-) 的形式被 NO_x 吸收分解催化剂 20 所吸收, 因而, 可净化废气中的 NO_x 。

这时若加浓空燃比, 则可将 NO_x 吸收分解催化剂 20 所吸收的硝酸根离子 (NO_3^-) 以及一氧化氮 (NO) 还原。然而由于此时采用还原剂进行的硝酸根离子 (NO_3^-) 的还原效率并非 100%, 因而为了还原 NO_x 吸收分解催化剂 20 所吸收的硝酸根离子 (NO_3^-) 需要比还原 NO_x 吸收分解催化剂 20 吸收的硝酸根离子 (NO_3^-) 以及一氧化氮 (NO) 所需的还原剂量还要多的还原剂。因而如上所述, 加浓空燃比时提供的还原剂量 Q_r 可设定为当量比为 1.0 以上的还原剂量。

即使在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 低于基准温度 T_s 时仍

可累加根据图 5 所示的图像计算出的一氧化氮量 $Q(\text{NO})$ ，如图 11 所示，当该累计量 $\Sigma Q(\text{NO})$ 超出允许量 MAX 时，可暂时加浓空燃比。这样即可恢复 NO_x 吸收分解催化剂 20 的净化性能。比较图 11 及图 12 可知，此时的还原剂量 Q_r 与图 8 所示的情况相比增多了许多。此外，还可看出，此时的还原剂 Q_r 并不依赖于 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 。

图 12 表示还原剂的供给控制过程。

从图 12 可知，首先在步骤 200 中判定 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的温度 T_C 是否高于基准温度 T_s 。当 $T_C > T_s$ 时则进入步骤 201，清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧。也就是说在步骤 201 中根据图 5 所示的图像计算出一氧化氮量 $Q(\text{NO})$ 。接着在步骤 203 中通过将 $Q(\text{NO})$ 累加到 ΣQ 上而计算出累计量 ΣQ 。接着在步骤 204 中判定累计量 ΣQ 是否超过设定量 Q_X ，当 $\Sigma Q > Q_X$ 时则进入步骤 205，计算出应提供的还原剂量。接着在步骤 206 中通过提供还原剂进行处理以加浓空燃比，然后在步骤 207 中将 ΣQ 清零。

另外，当在步骤 200 中判定为 $T_C \leq T_s$ 时，则进入步骤 208，进行还原处理，以还原 NO_x 吸收分解催化剂 20 所吸收的硝酸根离子 (NO_3^-) 以及一氧化氮 (NO) 的 NO。该 NO 还原处理如图 13 所示。从图 13 可知，首先在步骤 210 中根据图 5 所示的图像累加一氧化氮量 $Q(\text{NO})$ ，接着在步骤 211 中通过将 $Q(\text{NO})$ 累加到 $\Sigma Q(\text{NO})$ 上而计算出累计量 $\Sigma Q(\text{NO})$ 。接着在步骤 212 中判定累计量 $\Sigma Q(\text{NO})$ 是否超过允许量 (MAX)，当 $\Sigma Q(\text{NO}) > \text{MAX}$ 时进入步骤 213，计算出应提供的还原剂量。接着在步骤 215 中将 $\Sigma Q(\text{NO})$ 清零。

不过如上文所述，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 高于基准温度 T_s 时，可根据 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 的升高程度相应减少加浓空燃比时的还原剂量 Q_r 。这意味着，在还原剂量 Q_r 大体恒

定的情况下，可根据 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 的升高程度相应延长加浓空燃比之后到下次加浓空燃比为止的时间间隔。

因而如图 14 所示，在采用本发明的第 3 实施例中，将为了清除保持在 NO_x 吸收分解催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 而加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比之后到下次加浓燃烧室 5 内的空燃比或废气的空燃比的时间间隔 tX 随着 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 的升高程度相应增大。

图 15 表示用于实行第 3 实施例的还原剂的供给控制过程。

从图 15 可知，首先在步骤 220 中判定 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 是否高于基准温度 Ts 。当 $TC > Ts$ 时进入步骤 221，将从上次处理循环到此次处理循环的时间 Δt 累加到 Σt 上，由此计算出经过时间 Σt 。接着在步骤 222 中根据图 13 计算出目标经过时间 tX 。接着在步骤 223 中判定经过时间 Σt 是否超过目标经过时间 tX ，当 $\Sigma t > tX$ 时进入步骤 224，计算出应提供的还原剂量。接着在步骤 225 中通过提供还原剂进行加浓空燃比的处理，接着在步骤 226 中将 Σt 清零。

另外，当在步骤 220 中判定为 $TC \leq Ts$ 时，进入步骤 208，实施图 13 所示的 NO 还原处理。

图 16 示出第 4 实施例。如图 16 所示，在该实施例中，在处于 NO_x 吸收分解催化剂 20 下游的排气管 43 内配置用于检测 NO_x 吸收分解催化剂 20 的废气中的 NO_x 浓度的 NO_x 浓度传感器 44。

在 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点尚未被氧离子 (O^-) 掩埋的期间内，由于废气中所含的 NO_x 被 NO_x 吸收分解催化剂 20 捕获，因而从 NO_x 吸收分解催化剂 20 中流出的废气中几乎不含 NO_x 。然而，一旦 NO_x 吸收分解催化剂 20 的超强碱性点中有相当一部分被氧离子 (O^-) 掩埋，那么 NO_x 将不再被捕获，从而导致从催化剂 20 中流出的废气中含有的 NO_x 浓度增加。

O^- 掩埋，则未被 NO_x 吸收分解催化剂 20 捕获，而直接通过 NO_x 吸收分解催化剂 20 的 NO_x 量会逐渐增大。因而在该第 4 实施例中，当从 NO_x 吸收分解催化剂 20 中流出的废气中的 NO_x 浓度超过允许值时，则判断为超强碱性点有相当一部分已被氧离子 (O^-) 掩埋，使流入 NO_x 吸收分解催化剂 20 的废气的空燃比以尖峰脉冲状由稀变浓。

图 17 表示用于实施该第 4 实施例的还原剂的供给控制过程。

从图 17 可知，首先在步骤 230 中利用 NO_x 浓度传感器 44 检测出从 NO_x 吸收分解催化剂 20 中流出的废气中的 NO_x 浓度 D_e 。接着在步骤 231 中判定 NO_x 浓度传感器 44 所检测出的 NO_x 浓度 D_e 是否大于允许值 D_X 。当 $D_e \leq D_X$ 时结束该处理循环。与之相反，当 $D_e > D_X$ 时，则进入步骤 232，判定 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 是否高于基准温度 T_s 。当 $T_C > T_s$ 时进入步骤 233，计算出应提供的还原剂量。接着在步骤 234 中通过提供还原剂进行加浓空燃比的处理。此时提供的还原剂的量少于当量比 = 1 时。

另一方面，当在步骤 232 中判断出 $T_C \leq T_s$ 时，则进入步骤 235，计算出应提供的还原剂量。接着，在步骤 236 中通过提供还原剂进行加浓空燃比的处理。此时提供的还原剂的量多于当量比 = 1 时。

图 18 示出另一实施例。在本实施例中，如虚线所示，将 NO_x 吸收分解催化剂 50 载持在汽缸盖 3 的内壁面以及活塞 4 的顶面等燃烧室 5 的内壁面上，或将 NO_x 吸收分解催化剂 51 载持在排气口 11 的内壁面以及排气歧管 19 的内壁面等排气通道的内壁面上。当将 NO_x 吸收分解催化剂 50 载持在燃烧室 5 的内壁面上时，燃烧室 5 内的燃烧气体或已燃气体中与 NO_x 吸收分解催化剂 50 接触，上述燃烧气体或已燃气体中所含的氮氧化物，主要是一氧化氮 NO，吸附到 NO_x 吸收分解催化剂 50 上之后分解为氮 (N) 和氧 (O)，当将 NO_x 吸收分解催化剂 51 载持于排气通道的内壁面上时，从燃烧室 5 排出的废气与 NO_x 吸收分解

催化剂 51 接触，该废气中所含的一氧化氮（NO）吸附到 NO_x 吸收分解催化剂 51 上之后分解为氮（N）和氧（O）。

在图 19 所示的实施例中，在 处于 NO_x 吸收分解催化剂 20 上游排气歧管 19 内配置还原剂供给阀 52，当需要加浓废气的空燃比时，由该还原剂供给阀 52 向废气提供还原剂。

20 表示将本发明应用于压燃式内燃机时的情况。在图 20 中，以相同标号表示与图 1 所示的火花点火式内燃机相同的构成。在图 20 中，1 是内燃机主体，5 是各汽缸的燃烧室，6 是用于分别向各个燃烧室 5 内喷射燃料的电控式燃料喷射阀，13a 是进气歧管，19 是排气歧管。进气歧管 13a 经由进气管道 14 与排气涡轮增压器 53 的压缩机 53a 的出口连接，压缩机 53a 的入口与空气过滤器 15 连接。在进气管道 14 内配置节气门 17，并在进气管道 14 周围配置用于冷却在进气管道 14 内流动的吸入空气的冷却装置 54。另外，排气歧管 19 与排气涡轮增压器 53 的排气涡轮 53b 的入口连接，排气涡轮 53b 的出口与内置有 NO_x 吸收分解催化剂 20 的催化净化器 21 连接。在排气歧管 19 的集合部出口上配置还原剂供给阀 55，为了加浓废气的空燃比而提供由烃之类构成的还原剂。排气歧管 19 和进气歧管 13a 经由 EGR 通道 22 彼此连接，在 EGR 通道 22 内配置电控式 EGR 控制阀 23。而且，在 EGR 通道 22 周围配置用于冷却在 EGR 通道 22 内流动的 EGR 气体的冷却装置 24。另外，各燃料喷射阀 6 经由燃料供给管 25 与公共供油管 26 连接，由排出量可变的电控式燃料泵 27 向该公共供油管 26 内提供燃料。

在该压燃式内燃机中，在稀空燃比状态下持续进行燃烧，当为了恢复 NO_x 吸收分解催化剂 20 的净化性能而使废气的空燃比以周期性尖峰信号状加浓时，由还原剂供给阀 55 向废气中提供还原剂。

而在该压燃式内燃机中，当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 TC 高于由 NO_x 吸收分解催化剂 20 决定的基准温度 Ts 时，周期性提供的还

原剂的量少于还原从上次提供还原剂之后到此次提供还原剂的期间内流入 NO_x 吸收分解催化剂 20 的 NO_x 所需的还原剂量；当 NO_x 吸收分解催化剂 20 的温度 T_C 低于由 NO_x 吸收分解催化剂 20 决定的基准温度 T_s 时，周期性提供的还原剂的量多于还原从上次提供还原剂之后到此次提供还原剂的期间内流入 NO_x 吸收分解催化剂 20 的 NO_x 所需的还原剂量。

下面对图 20 所示的实施例加以说明，其中，配置微粒过滤器以代替 NO_x 吸收分解催化剂 20，在该微粒过滤器上形成 NO_x 吸收分解催化剂层。

图 21A 及图 21B 示出该微粒过滤器的结构。图 21A 是微粒过滤器的正面图，图 21B 是微粒过滤器的侧剖面图。如图 21A 及图 21B 所示，微粒过滤器具有蜂窝式结构，具有彼此平行延伸的多个排气通道 60、61。这些排气通道包括：下游端被旋塞 62 封闭的废气流入通道 60 和上游端被旋塞 63 封闭的废气流出通道 61。图 21A 中带剖面线的部分表示旋塞 63。因此废气流入通道 60 和废气流出通道 61 彼此通过薄壁的隔板 64 交替配置。换言之，配置废气流入通道 60 和废气流出通道 61，使得各个废气流入通道 60 被 4 个废气流出通道 61 包围，各个废气流出通道 61 同样被 4 个废气流入通道 60 包围。

微粒过滤器例如由堇青石之类的多孔质材料形成，因此，如图 21 中箭头所示，流入到废气流入通道 60 内的废气穿过周围的隔板 64 后，从相邻的废气流出通道 61 中流出。在该实施例中，在各废气流入通道 60 以及各废气流出通道 61 的周围壁面，即各隔板 64 的两侧表面上以及隔板 64 内的微孔内壁面上均形成 NO_x 吸收分解催化剂层。

在该实施例中，当需要恢复 NO_x 吸收分解催化剂的 NO_x 净化性能时，同样可加浓废气的空燃比。而且，在该实施例中，废气中所含的微粒被微粒过滤器捕获，可利用废气的热量使被捕获的微粒依次燃烧。

当有大量的微粒堆积在微粒过滤器上时，则提供还原剂并使废气升温，由此使堆积的微粒点火燃烧。

下面说明一种低温燃烧法，该低温燃烧法适用于在压燃式内燃机中为了恢复 NO_x 吸收分解催化剂的 NO_x 净化性能而加浓燃烧室内的空燃比时。

在图 20 所示的压燃式内燃机中，若增大 EGR 率（EGR 气体量 / (EGR 气体量 + 吸入空气量)），则烟雾的发生量逐渐增大并达到峰值，若进一步提高 EGR 率，则烟雾的发生量反而急剧下降。参照图 22 进行说明，图 22 表示 EGR 气体的冷却程度改变时的 EGR 率与烟雾之间的关系。图 22 中的曲线 A 表示强力冷却 EGR 气体并将 EGR 气体温度维持在 90°C 左右时的情况，曲线 B 表示利用小型冷却装置来冷却 EGR 气体时的情况，曲线 C 表示未强制冷却 EGR 气体时的情况。

如图 22 的曲线 A 所示，在强力冷却 EGR 气体的情况下，在 EGR 率稍微低于 50% 的位置上，烟雾发生量达到峰值；这时若将 EGR 率大致设定在 55% 以上，则几乎不产生烟雾。另外，如图 22 的曲线 B 所示，在稍微冷却 EGR 气体的情况下，在 EGR 率稍高于 50% 的位置上烟雾发生量达到峰值；这时若将 EGR 率大致设定在 65% 以上，则几乎不产生烟雾。此外，如图 22 的曲线 C 所示，在未强制冷却 EGR 气体的情况下，在 EGR 率为 55% 的位置附近，烟雾发生量达到峰值；此时若将 EGR 率大致设定在 70% 以上，则几乎不产生烟雾。

如上所述，若将 EGR 率设定为 55% 以上则几乎不产生烟雾，其原因在于，由于 EGR 气体的吸热作用，燃烧时的燃料及周围的气体温度并不太高，即，进行低温燃烧，其结果是，碳氢化合物未能生成煤烟。

该低温燃烧具有下述特征：与空燃比无关，可以抑制煤烟产生，并可以减少 NO_x 的产生量。也就是说，当加浓空燃比时虽然燃料过剩，

但由于将燃烧温度控制在低温，因而过剩的燃料不产生煤烟，所以不会产生烟雾。而且，这时， NO_x 的产生量也极少。另外，当平均空燃比稀薄时，或者当空燃比为理论空燃比时，虽然随着燃烧温度的升高而产生少量的煤烟，但是由于在低温燃烧下可以将燃烧温度控制在较低温度，因而完全不产生烟雾， NO_x 也产生极少。

另外，当进行该低温燃烧时，虽然燃料及其周围的气体温度变低，但是废气的温度却升高。参照图 23A 及图 23B 对此进行说明。

图 23A 的实线表示进行低温燃烧时的燃烧室 5 内的平均气体温度 T_g 与曲轴转角之间的关系；图 23A 的虚线表示进行正常燃烧时的燃烧室 5 内的平均气体温度 T_g 与曲轴转角之间的关系。图 23B 的实线表示进行低温燃烧时的燃料及其周围的气体温度 T_f 与曲轴转角之间的关系；图 23B 的虚线表示进行正常燃烧时的燃料及其周围的气体温度 T_f 与曲轴转角之间的关系。

进行低温燃烧时与进行正常燃烧时相比，EGR 气体量大，因此如图 23A 所示，在压缩上止点之前，即压缩行程期间，以实线表示的低温燃烧时的平均气体温度 T_g 高于以虚线表示的正常燃烧时的平均气体温度 T_g 。而此时，如图 23B 所示，燃料及其周围的气体温度 T_f 与平均气体温度 T_g 大体相同。

接着在压缩上止点附近开始燃烧，当在此情况下进行低温燃烧时，如图 23B 的实线所示，由于 EGR 气体的吸热作用，燃料及其周围的气体温度 T_f 并不太高。与之相反，在进行正常燃烧的情况下，由于燃料周围存在大量氧，所以如图 23B 的虚线所示，燃料及其周围的气体温度 T_f 极高。如上所述，虽然正常燃烧时燃料及其周围的气体温度 T_f 比低温燃烧时高出许多，但占大部分的其余气体的温度反而是正常燃烧时低于低温燃烧时，因此如图 23A 所示，压缩上止点附近的燃烧室 5 内的平均气体温度 T_g ，在低温燃烧时高于正常燃烧时。其结果是，

如图 23A 所示，燃烧结束后的燃烧室 5 内的已燃气体温度，在低温燃烧时高于正常燃烧时，因而在进行低温燃烧时废气温度上升。

不过，若内燃机的要求转矩 TQ 变高，即燃料喷射量增加，则由于燃烧时的燃料及周围的气体温度升高，因而很难进行低温燃烧。也就是说，低温燃烧仅限于燃烧产生的发热量较少的内燃机中低负载运转时。在图 24 中，区域 I 表示可以进行第 1 燃烧即低温燃烧的运转区域，其中所述第 1 燃烧为，燃烧室 5 的非活性气体量多于煤烟产生量达到峰值时的非活性气体量；区域 II 表示只能进行第 2 燃烧即正常燃烧的运转区域，其中所述第 2 燃烧为，燃烧室的非活性气体量少于煤烟产生量达到峰值时的非活性气体量。

图 25 示出在运转区域 I 中进行低温燃烧时的目标空燃比 A/F ，图 26 示出在运转区域 I 中进行低温燃烧时与要求转矩 TQ 对应的节气门 17 的开度、EGR 控制阀 23 的开度、EGR 率、空燃比、喷射开始时间 θS 、喷射结束时间 θE 以及喷射量。另外，在图 26 中还一并表示出在运转区域 II 内进行正常燃烧时的节气门 17 的开度等。

从图 25 及图 26 可知，当在运转区域 I 内进行低温燃烧时，可以将 EGR 率设定在 55% 以上，空燃比 A/F 可设定为 15.5 到 18 左右的稀空燃比。如上述，在运转区域 I 内进行低温燃烧时，即使加浓空燃比也几乎不产生烟雾。

如上所述，当进行低温燃烧时，可以加浓空燃而几乎不产生烟雾。因此，当为恢复 NO_x 吸收分解催化剂的 NO_x 净化作用而需要加浓空燃比时，可进行低温燃烧，从而在低温燃烧状态下加浓空燃比。

此外，如上所述，当进行低温燃烧时，则废气温度上升。因而，当为了使堆积的微粒点火燃烧而需要升高废气温度时，也可以进行低温燃烧。

如上所述，若采用本发明，既可确保节约燃油费用又可得到高的
NO_x净化率。

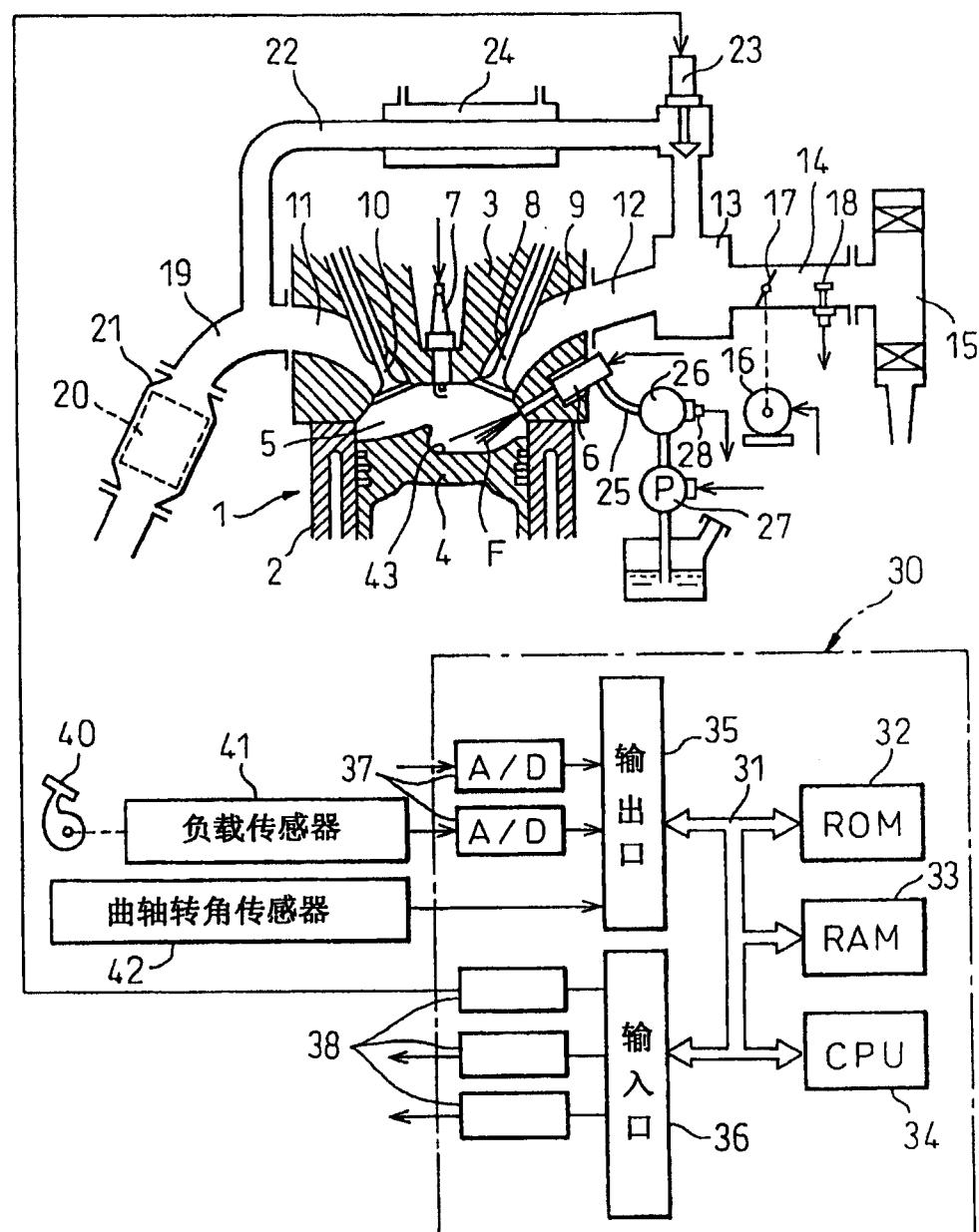


图1

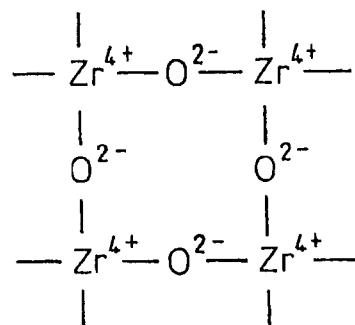


图2A

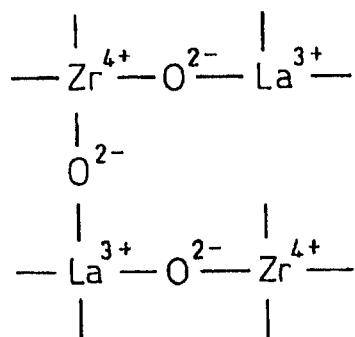


图2B

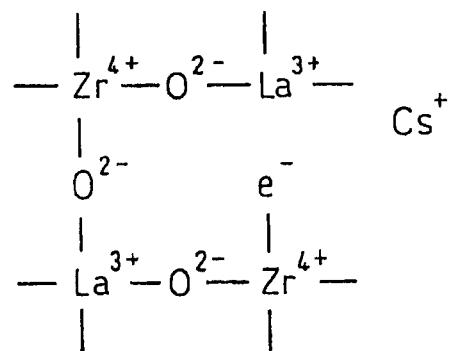


图2C

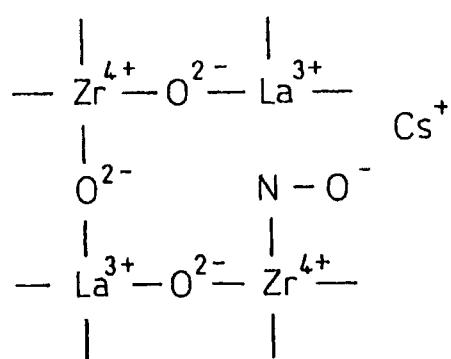


图3A

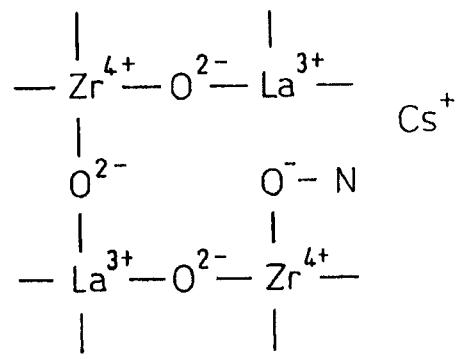


图3B

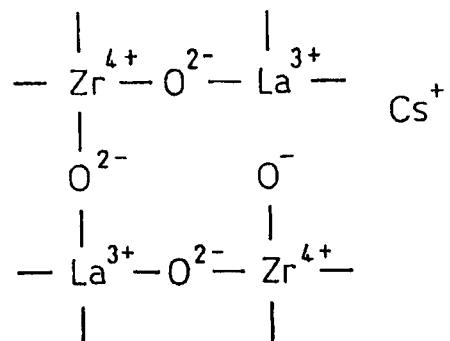


图3C

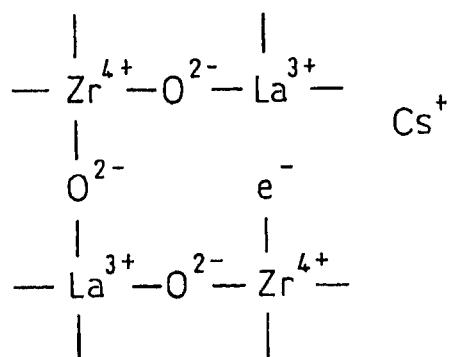


图3D

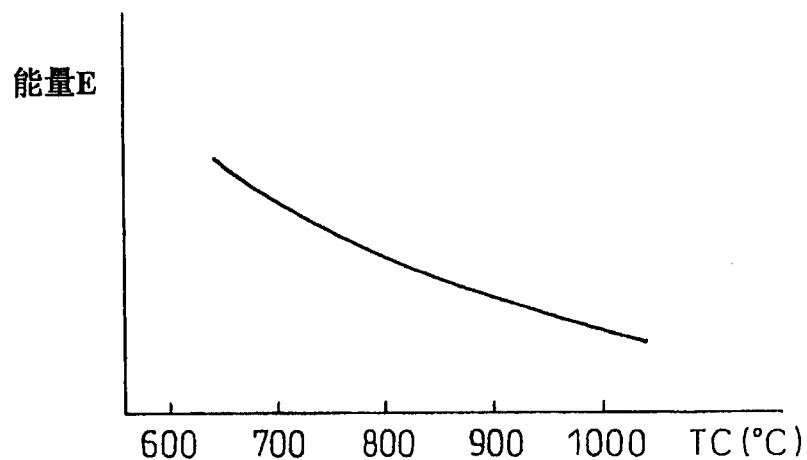


图4

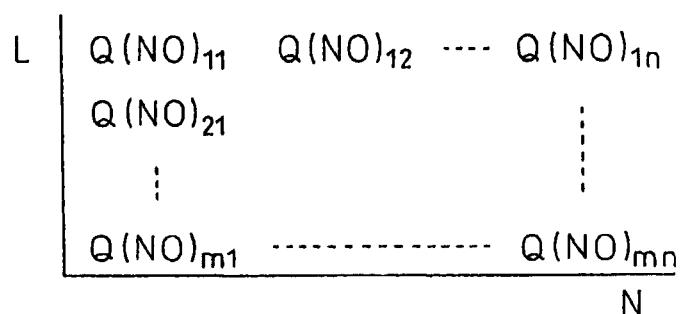


图5

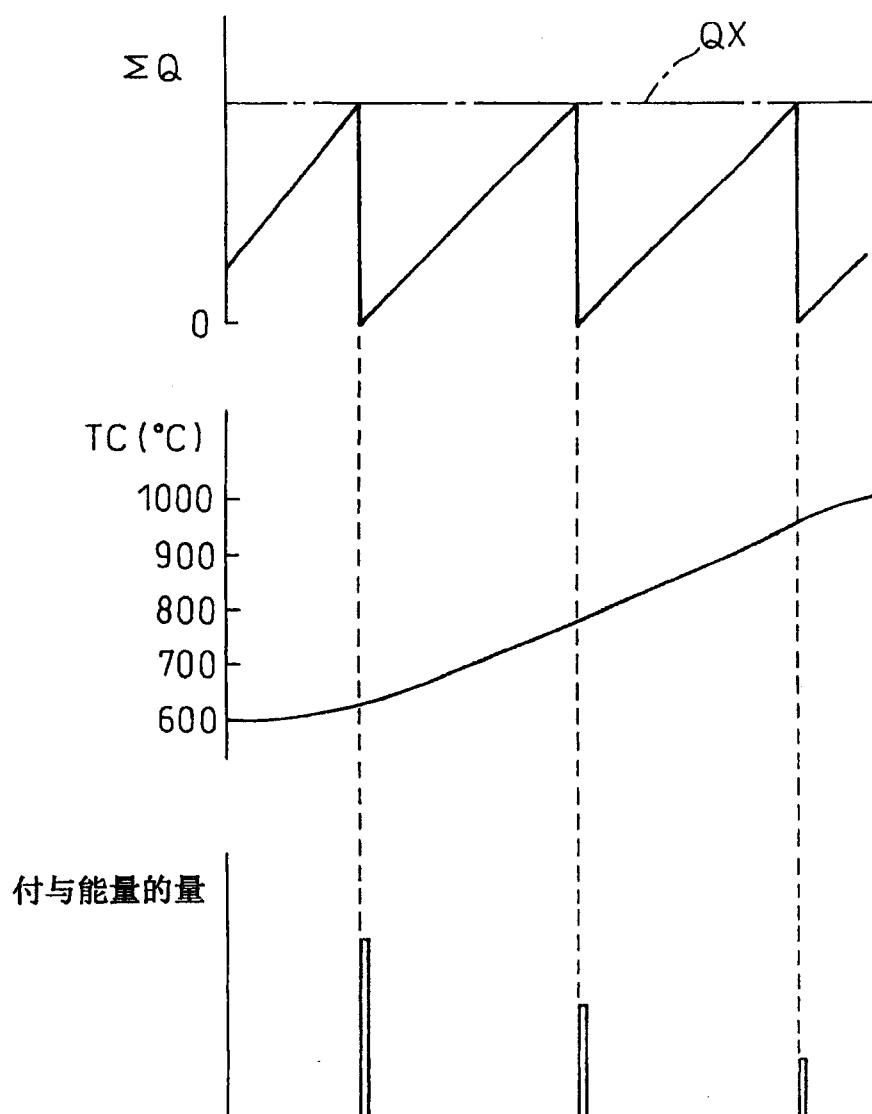


图6

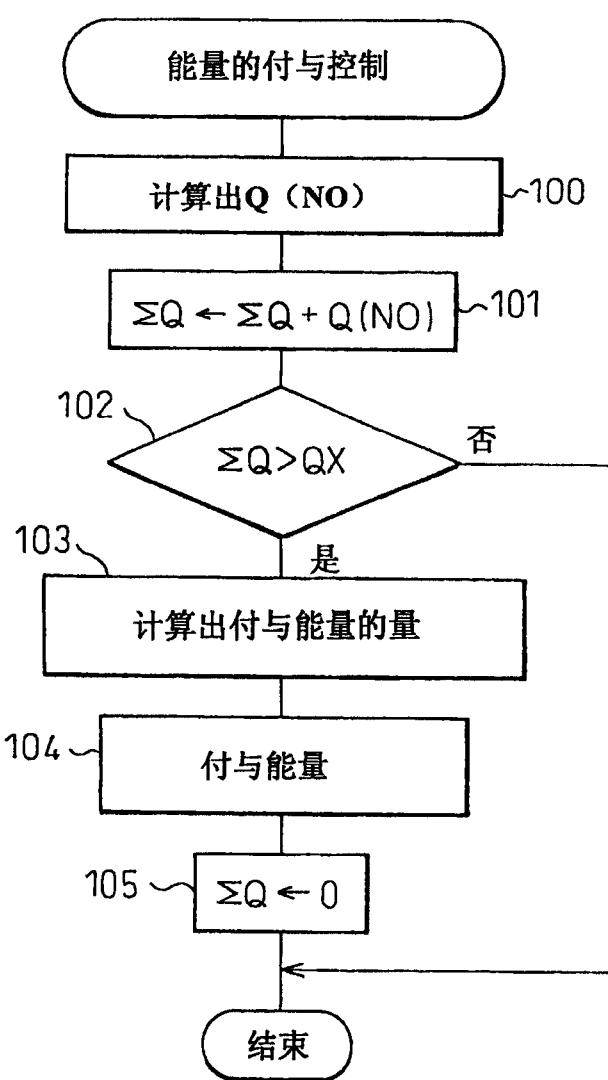


图7

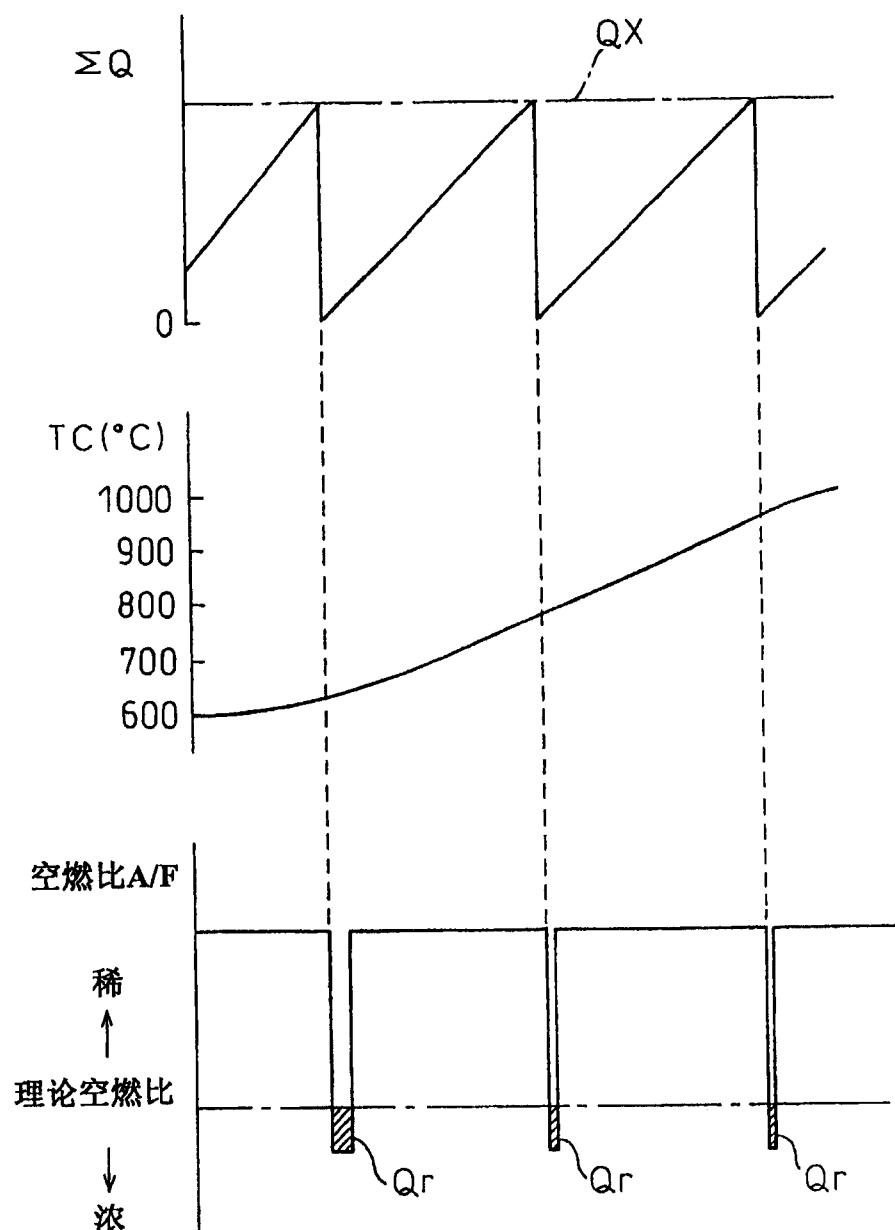


图8

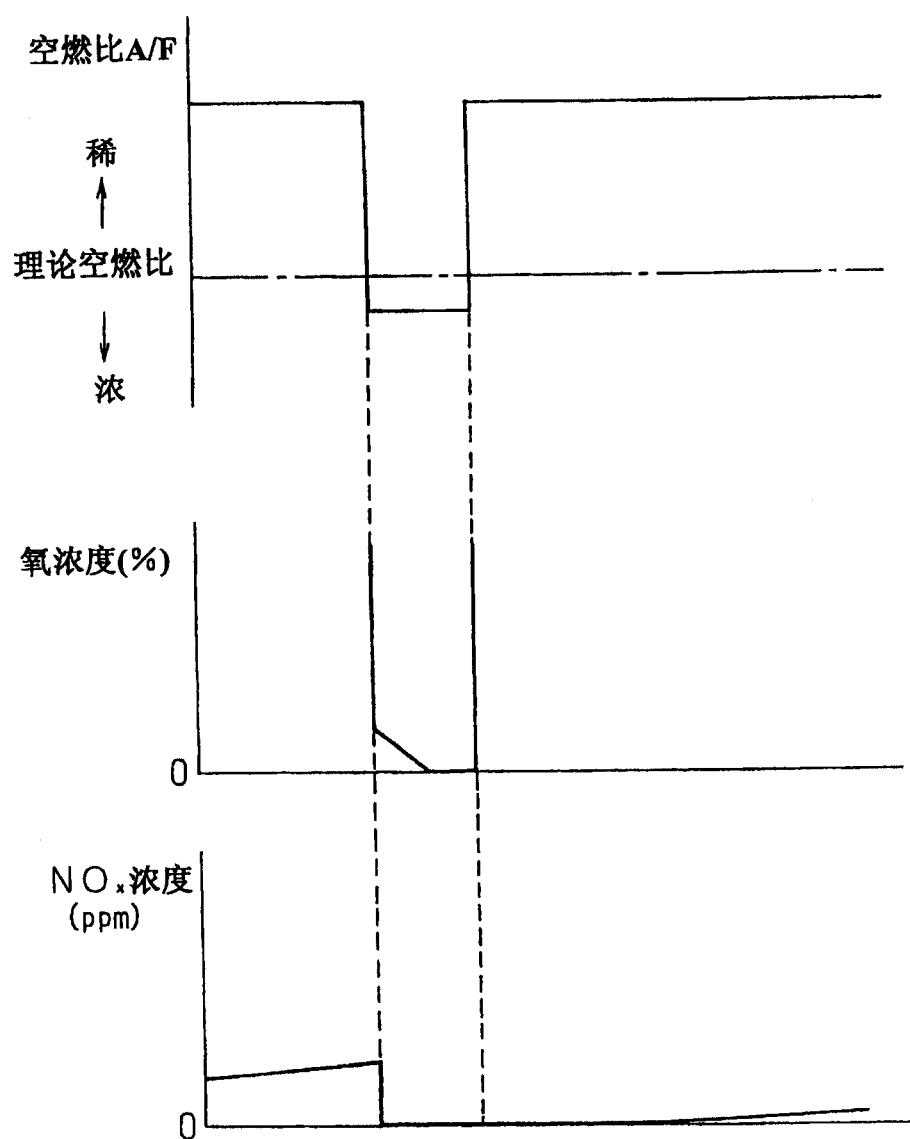


图9

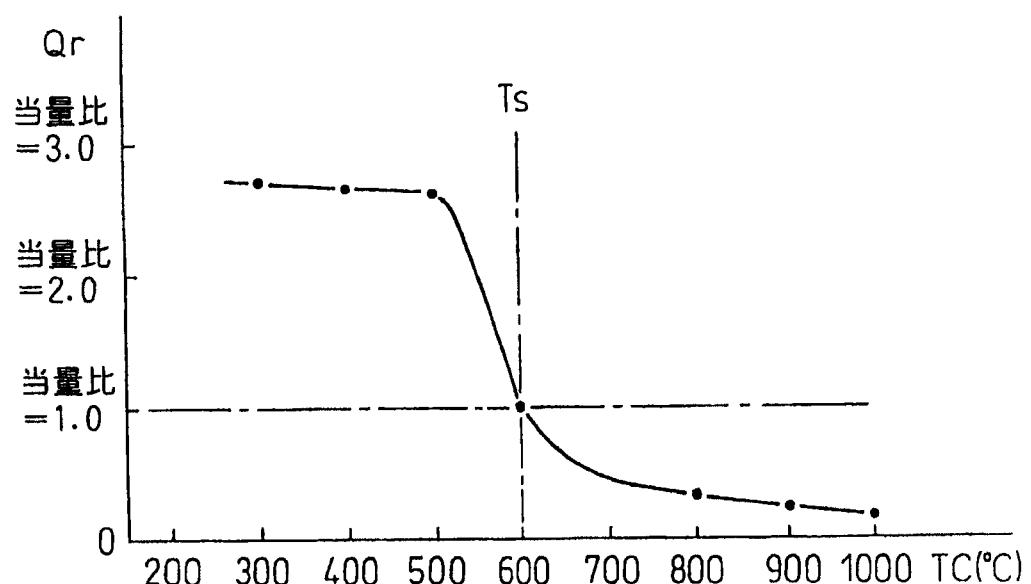


图10

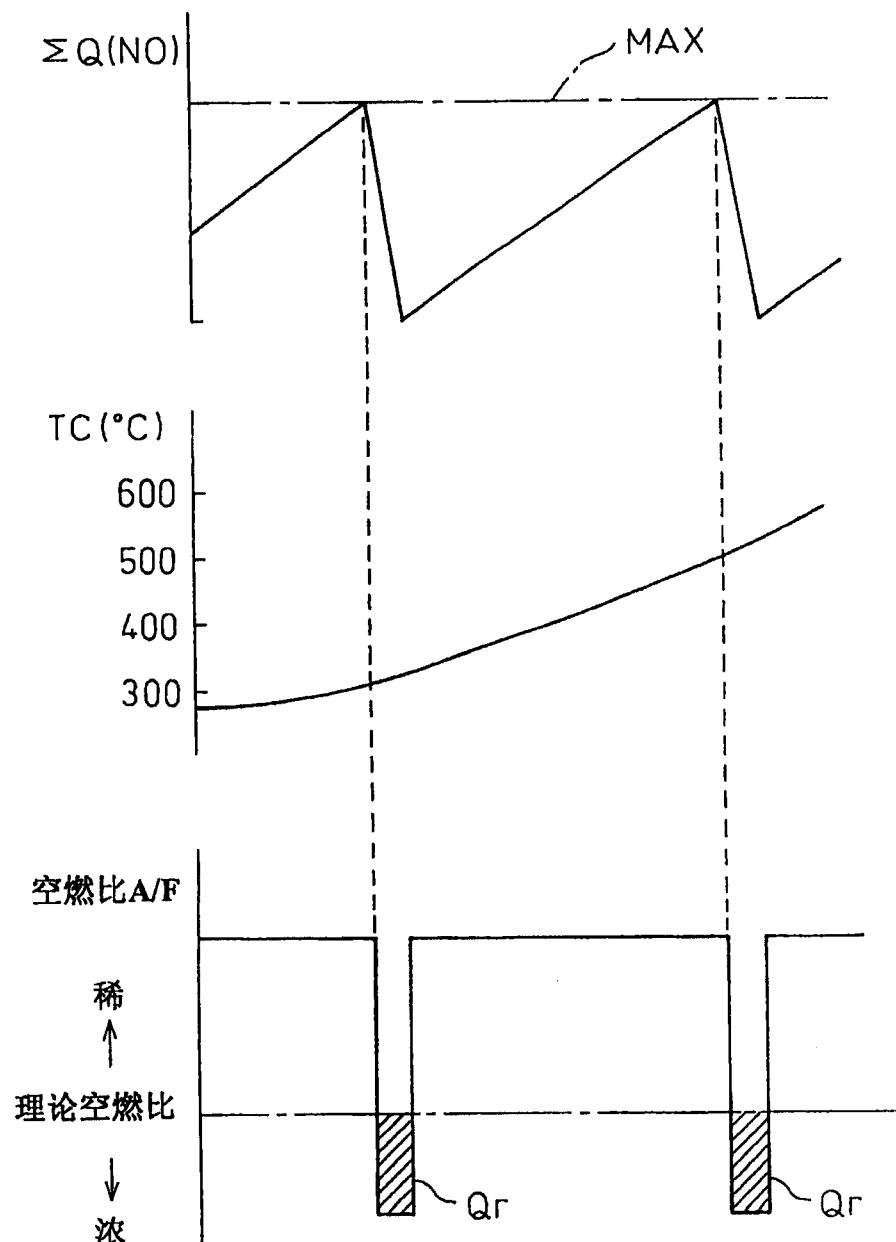


图11

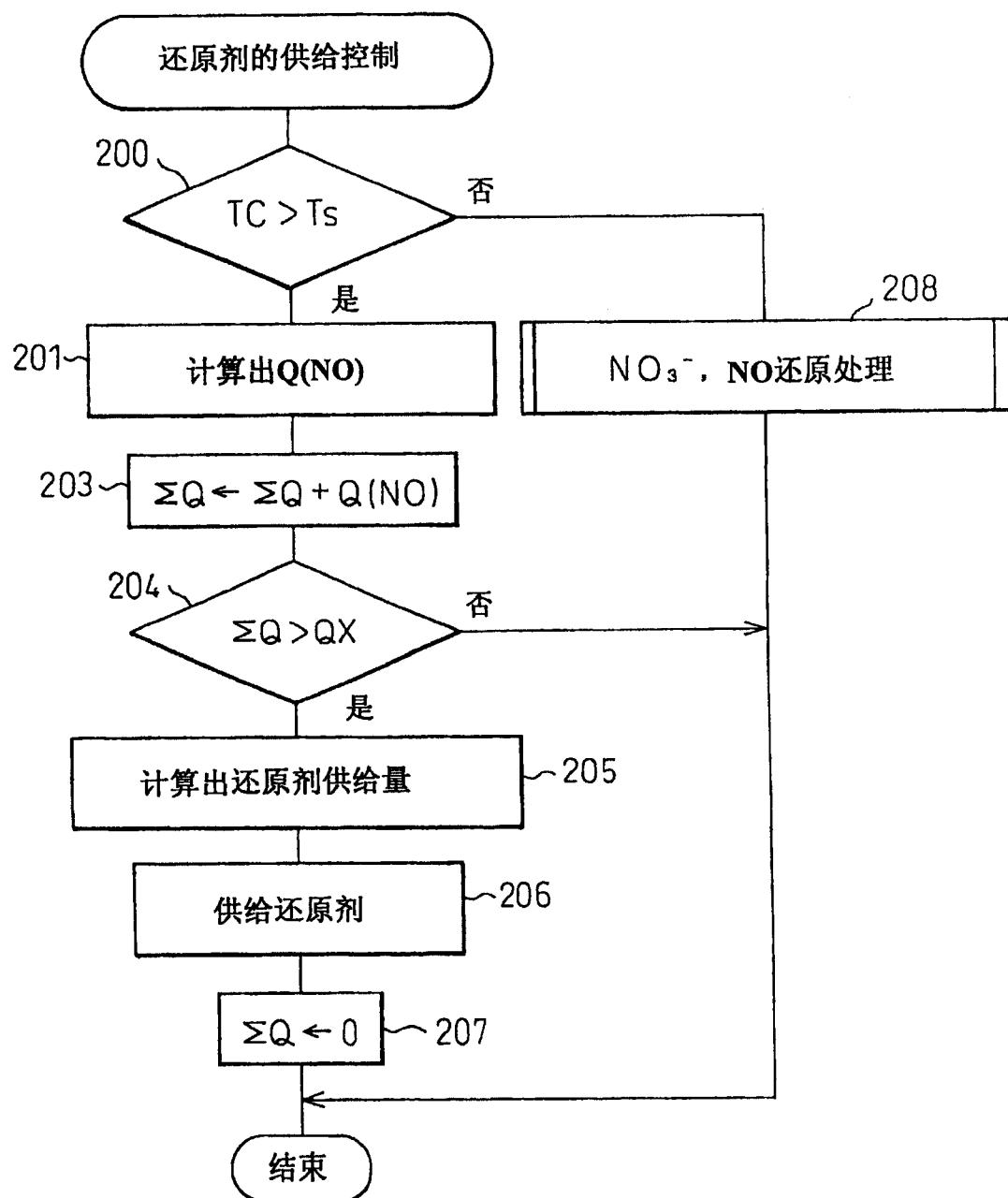


图12

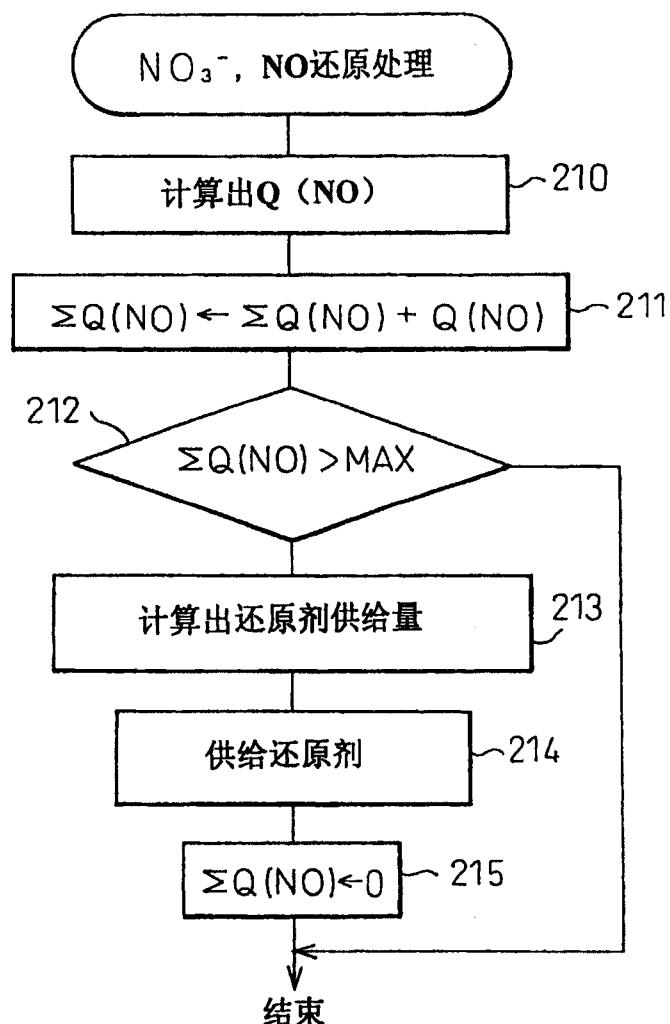


图13

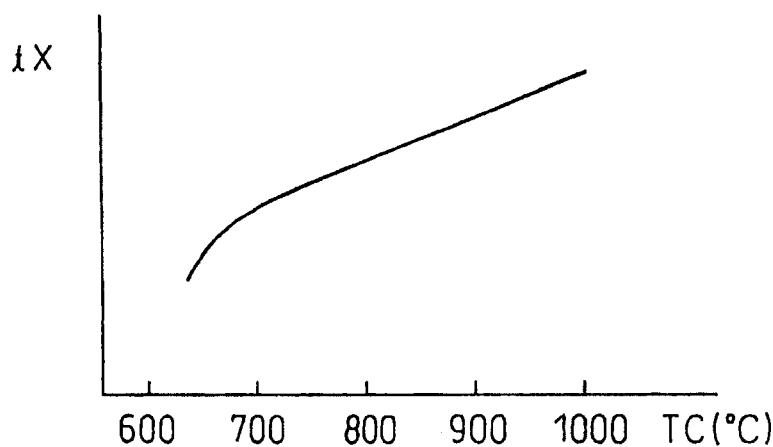


图14

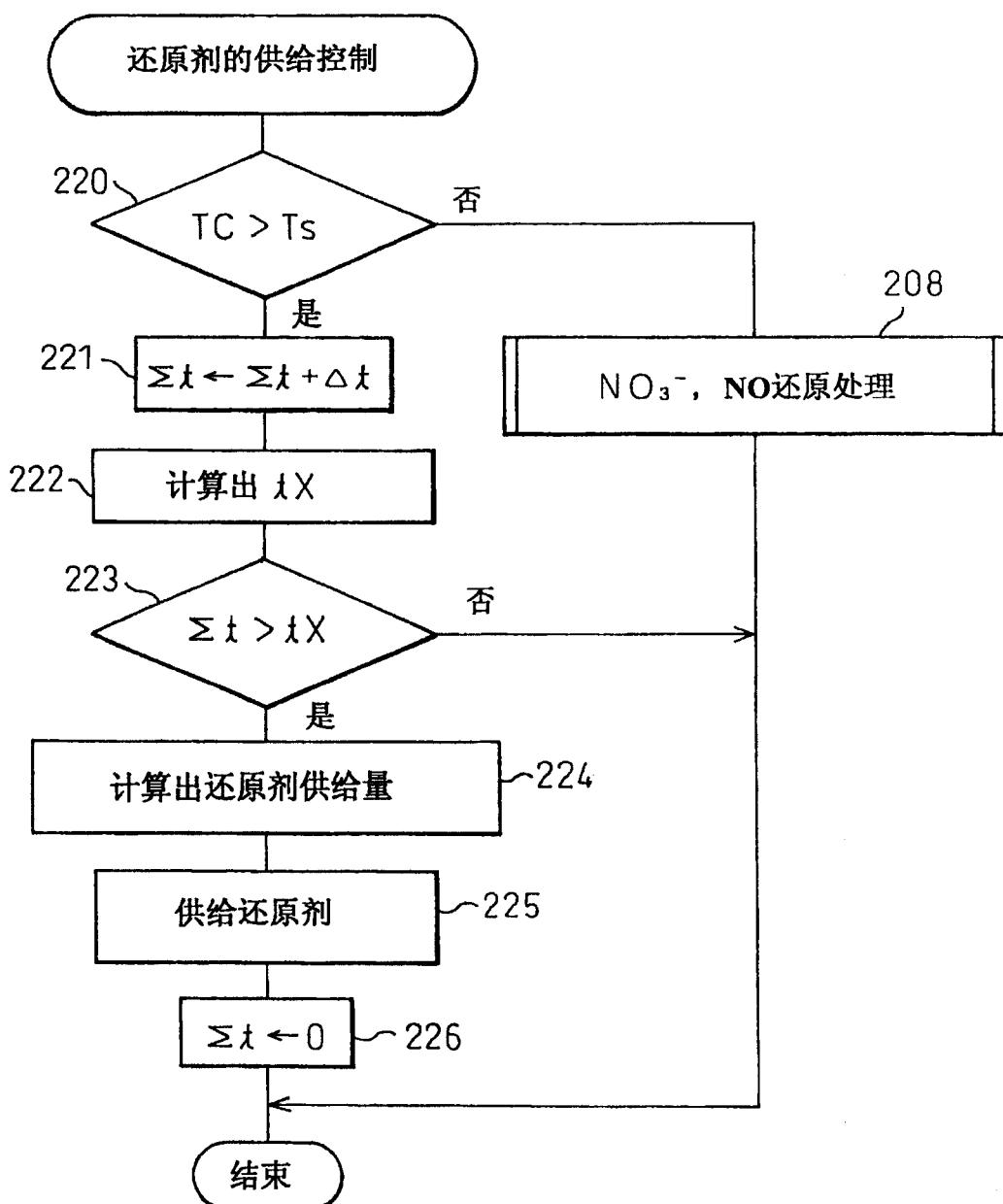


图15

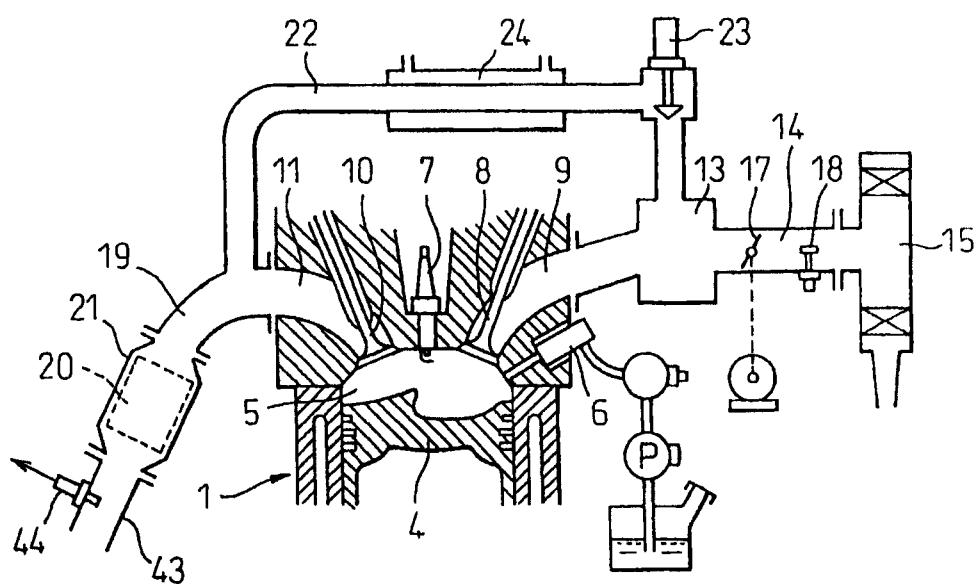


图16

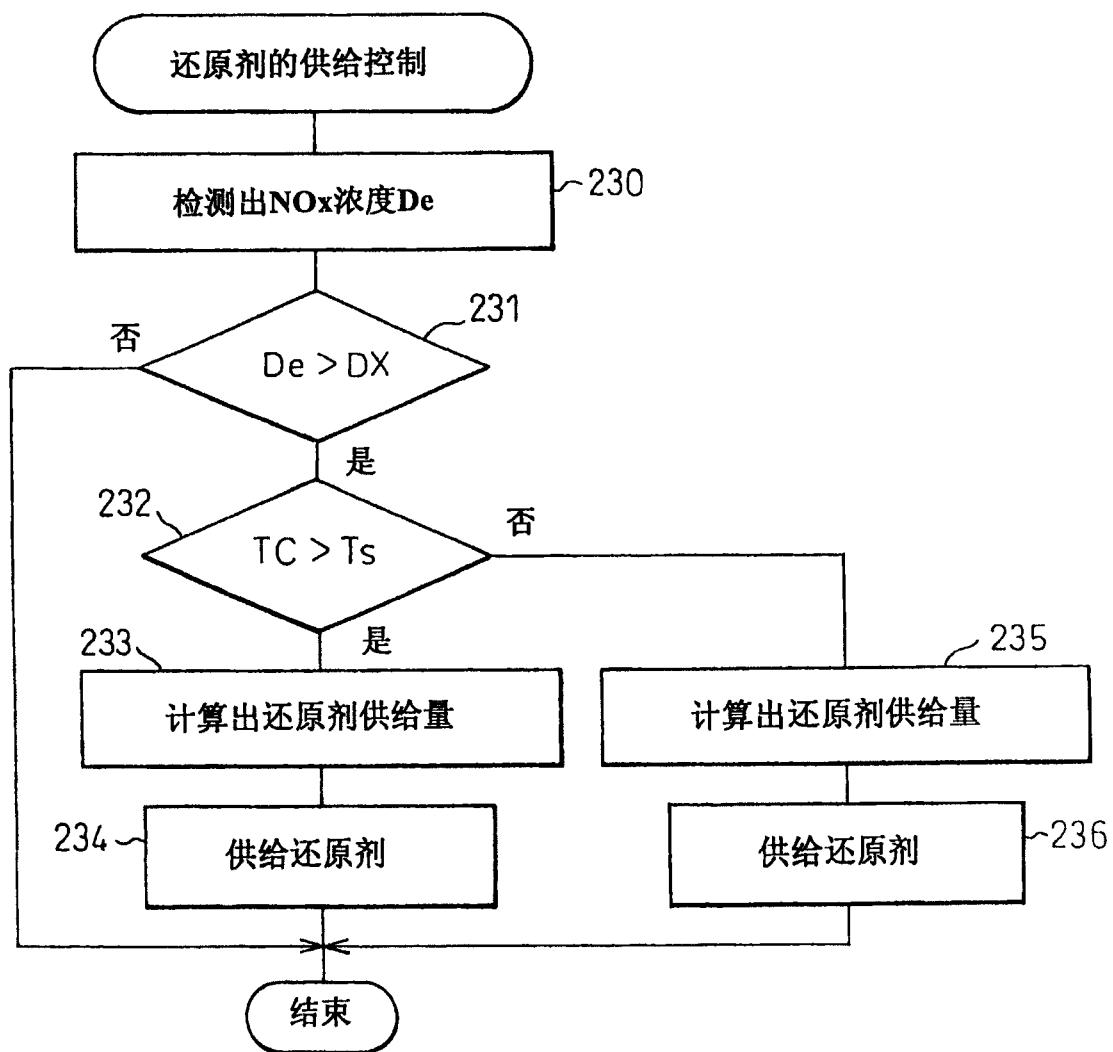


图17

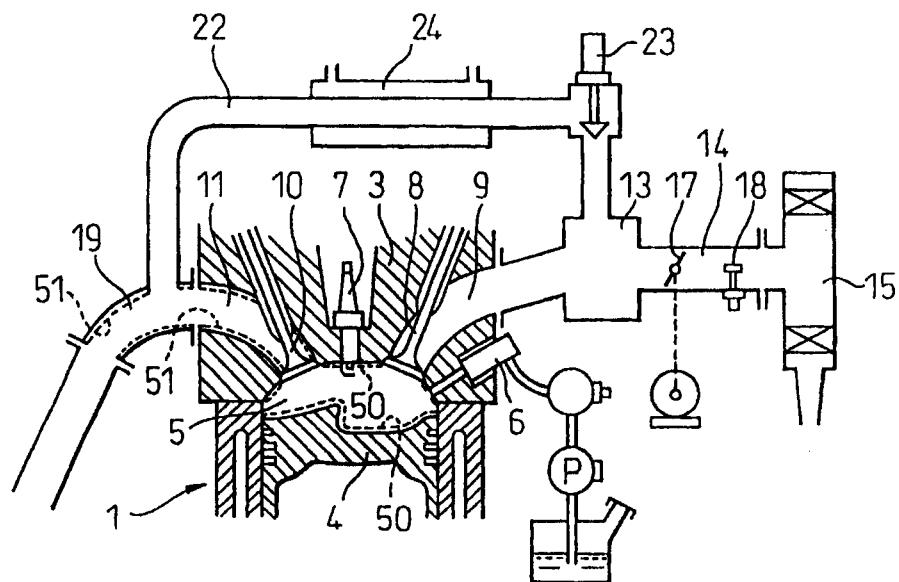


图18

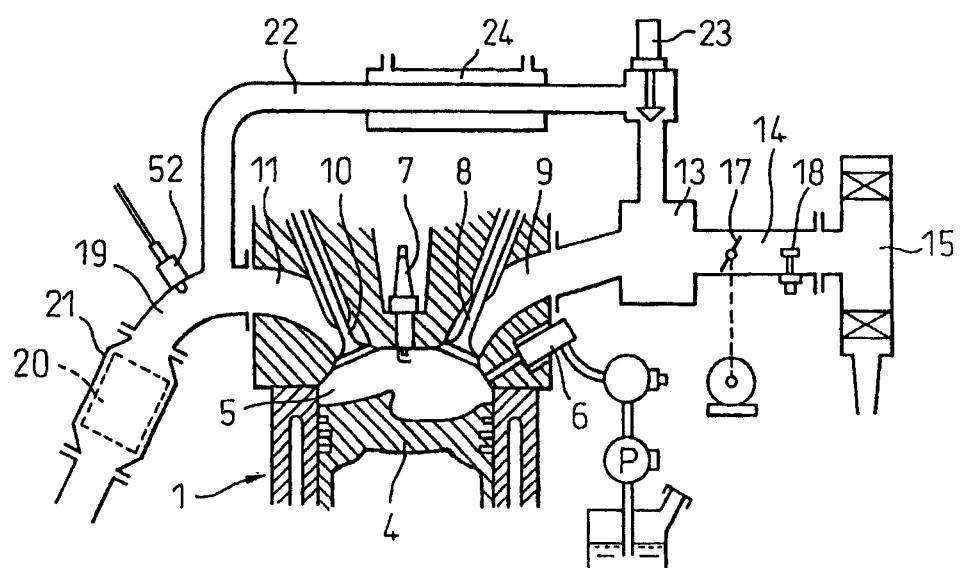


图19

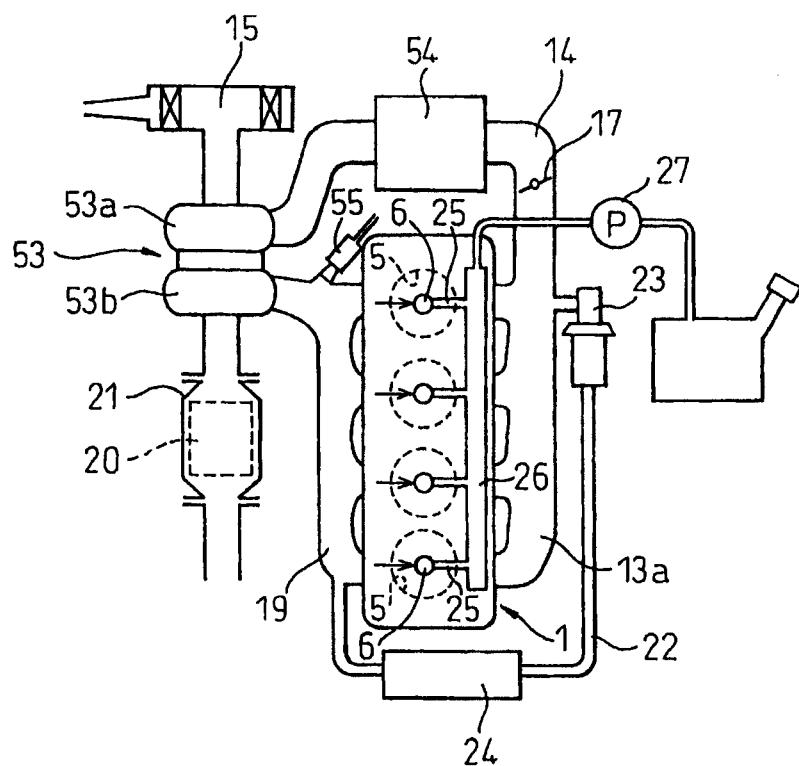


图20

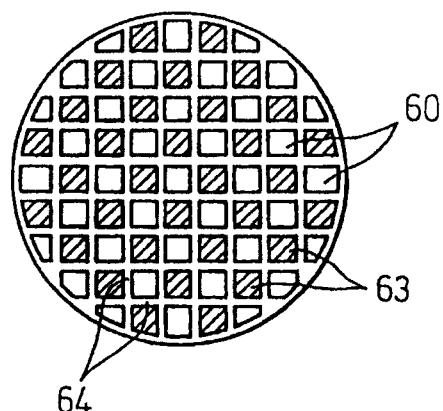


图21A

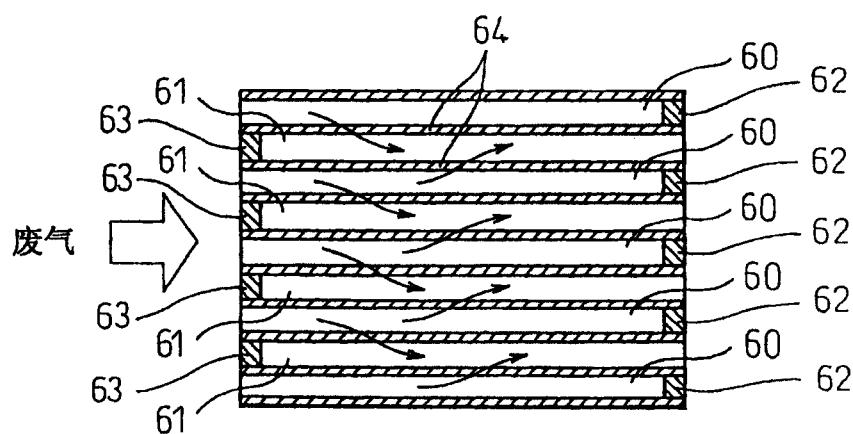


图21B

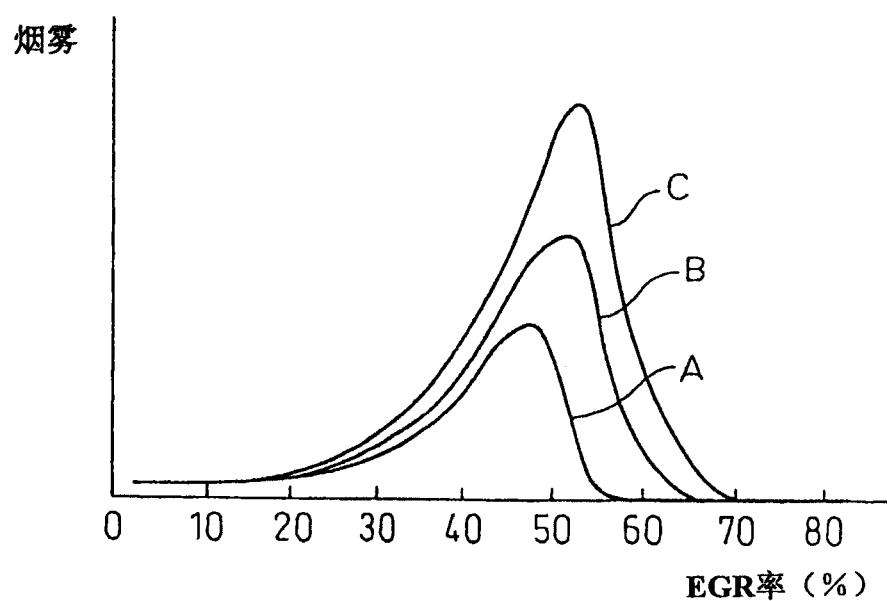


图22

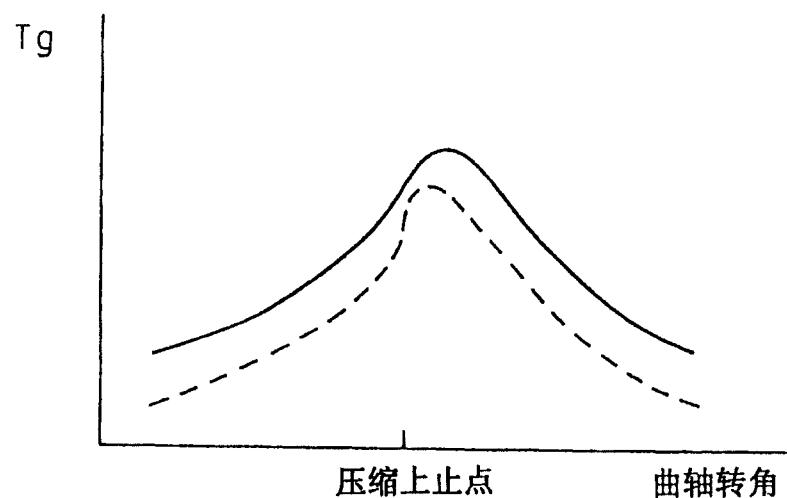


图23A

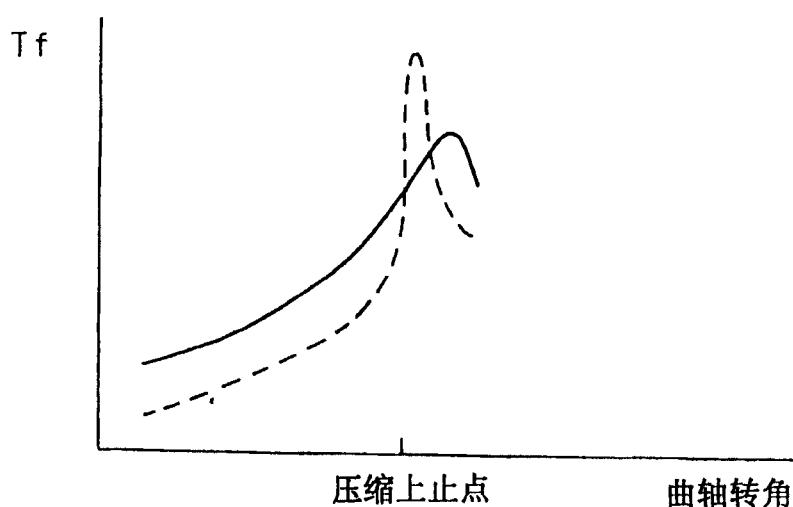


图23B

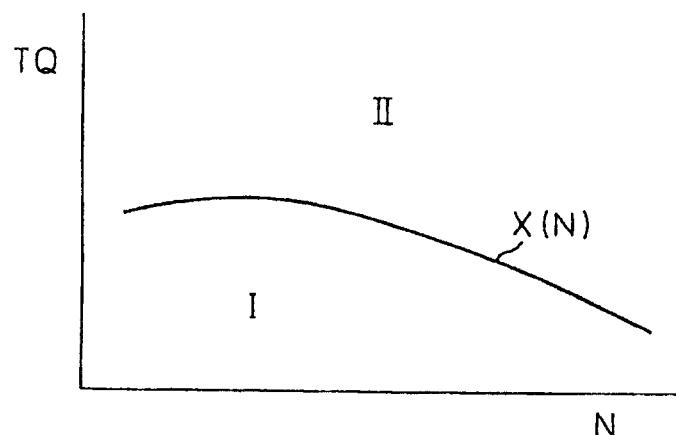


图24

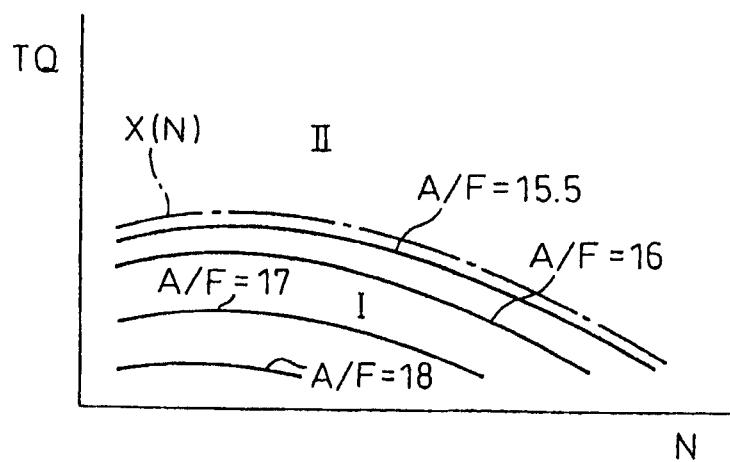


图25

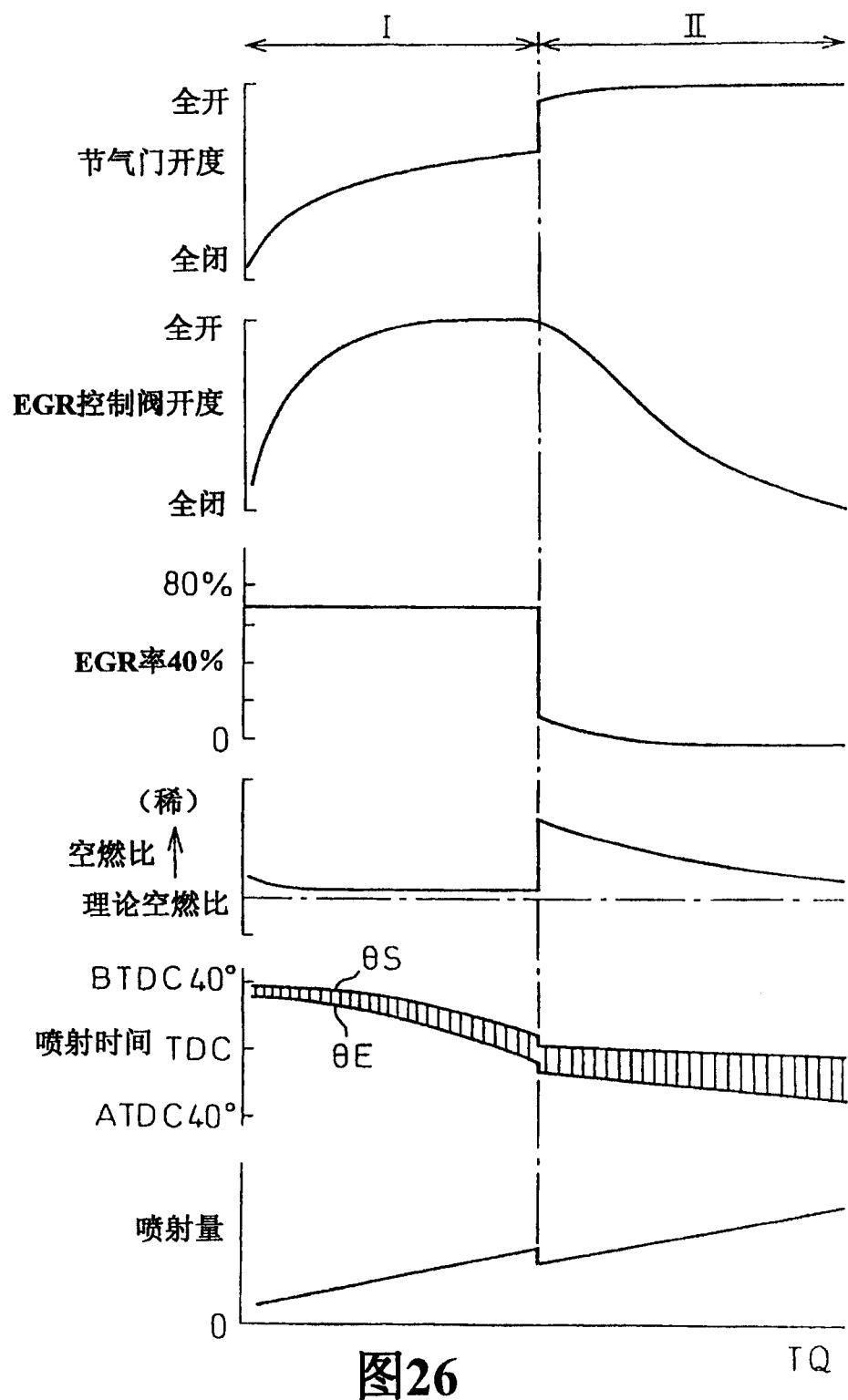


图26

参照标号一览表

- 5 燃烧室
- 6 燃料喷射阀
- 7 火花塞
- 9 进气口
- 11 排气口
- 20 NO_x吸收分解催化剂