

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77888

(P2010-77888A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/20 (2006.01)	FO1N 3/20 N	3G044
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/36 ZABB	3G091
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/36 1O3Z	3G092
BO1J 23/42 (2006.01)	BO1J 23/42 A	3G093
BO1J 23/44 (2006.01)	BO1J 23/44 A	3G144
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-246741 (P2008-246741)
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)

(71) 出願人 000003137
 マツダ株式会社
 広島県安芸郡府中町新地3番1号
 (74) 代理人 100077931
 弁理士 前田 弘
 (74) 代理人 100110939
 弁理士 竹内 宏
 (74) 代理人 100110940
 弁理士 嶋田 高久
 (74) 代理人 100113262
 弁理士 竹内 祐二
 (74) 代理人 100115059
 弁理士 今江 克実
 (74) 代理人 100115691
 弁理士 藤田 篤史

最終頁に続く

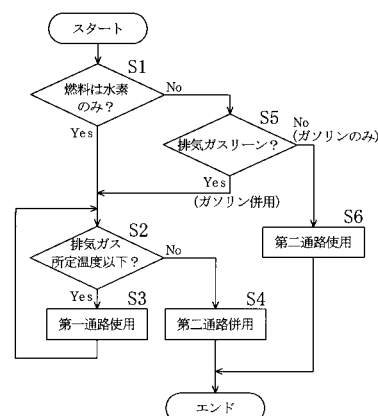
(54) 【発明の名称】 エンジンの排気ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 エンジンが水素燃料でリーンバーン運転されているときに蒸発燃料のパージが行なわれても、エミッションが悪化しないようにする。

【解決手段】 エンジンの排気通路を第一通路と第二通路とに分岐させ、第一通路には、Pt担持アルミナとPt担持CeZr系複合酸化物とからなるグループの触媒材を配置し、第二通路には、Pd担持アルミナ、Rh担持CeZr系複合酸化物、Rh担持アルミナ及びPd担持CeZr系複合酸化物からなるグループの触媒材を配置し、水素燃料でリーンバーン運転され、且つ排気ガスの温度が所定温度以下であるときは、排気ガスが第一通路に優先的に流入し、ガソリン燃料でストイキ運転されているときは、排気ガスが第2通路に優先的に流入するようにする。

【選択図】 図10



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガソリンを含む燃料を使用した運転と、水素燃料を使用した運転とが行なわれるエンジンの排気ガス浄化装置であって、

上記ガソリンを含む燃料を貯蔵する燃料タンク内に発生した蒸発燃料を吸着するキャニスタと、該キャニスタに吸着された蒸発燃料をエンジンの吸気系にパージするパージ通路とを有し、

上記エンジンの排気通路は第一通路と第二通路とに分岐し、第一通路に第一触媒が配置され、第二通路に第二触媒が配置され、

上記第一触媒は、アルミナ系サポート材に Pt を担持してなる Pt 担持アルミナと、Ce Zr 系複合酸化物サポート材に Pt を担持してなる Pt 担持 Ce Zr 系複合酸化物とからなるグループより選ばれる少なくとも 1 種を含み、

上記第二触媒は、アルミナ系サポート材に Pd を担持してなる Pd 担持アルミナと、Ce Zr 系複合酸化物サポート材に Rh を担持してなる Rh 担持 Ce Zr 系複合酸化物と、アルミナ系サポート材に Rh を担持してなる Rh 担持アルミナと、Ce Zr 系複合酸化物サポート材に Pd を担持してなる Pd 担持 Ce Zr 系複合酸化物とからなるグループより選ばれる少なくとも 1 種とを含み、

上記ガソリンを含む燃料及び水素燃料のうち、少なくとも水素燃料が使用されて上記エンジンがリーンバーン運転され、且つ排気ガスの温度が所定温度以下であるときは、上記排気ガスが上記第一通路に優先的に流入し、上記ガソリンを含む燃料が使用されて上記エンジンがストイキ運転されているときは、上記排気ガスが上記第二通路に優先的に流入するように、上記第一通路及び第二通路に流入する排気ガス流量を制御する制御手段を備えていることを特徴とするエンジンの排気ガス浄化装置。

【請求項 2】

請求項 1 において、

上記第二触媒は、上記 Pd 担持アルミナ及び Rh 担持 Ce Zr 系複合酸化物より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とするエンジンの排気ガス浄化装置。

【請求項 3】

請求項 2 において、

上記制御手段は、上記リーンバーン運転時において、上記排気ガスの温度が上記所定温度よりも高いときは、該排気ガス温度が高くなるほど上記第二通路に流入する排気ガス流量を増大させることを特徴とするエンジンの排気ガス浄化装置。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、

上記エンジンは、電気モータで駆動することができるハイブリッド車両に搭載され、上記電気モータのための発電機の駆動に用いられることを特徴とするエンジンの排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エンジンの排気ガス浄化装置に関する。

【背景技術】

【0002】

環境負荷の軽減、並びに自動車の燃費低減の観点から、ハイブリッド自動車や水素を燃料とする自動車が目されている。

【0003】

乗用車に広く使われるガソリンエンジンは一般に軽負荷での効率が悪くなる。これに対して、ハイブリッド自動車の場合、低速域や軽負荷領域では、効率の低いエンジンではなく、電気モータで走行することができるため、燃費の改善が図れ、また、有害排出物も少ないため、環境負荷の軽減に有利になる。

【0004】

一方、水素のみを燃料とする自動車の場合、ガソリン、軽油、或いはアルコールのようなHC（炭化水素）成分を燃料とする自動車とは違って、HCが排気ガスとして排出されることを避けることができる。しかし、水素燃料の場合、ガソリンに比べて発熱量が少なく、出力面で不利であるとともに、水素を自動車に多量に搭載することが難しいため、走行距離の面で不利になる。

【0005】

そこで、燃料として水素とガソリンとを用いることが提案されている。例えば特許文献1～3には、水素とガソリンとを切り換えてエンジン燃焼室に供給するシステムが開示されている。これら特許文献には、ガソリンを燃料とするときは、エンジンが通常はストイキ運転されるので、排気ガス中のHC、CO及びNO_x（窒素酸化物）を浄化すべく、三元触媒を排気ガス通路に配置することが記載されている。また、水素を燃料とするときにはエンジンからNO_xが排出されるが、特許文献3には、三元触媒とNO_x吸蔵還元触媒やNO_x選択還元触媒とを組み合わせ使用することが開示されている。

【特許文献1】特開2007-51583号公報

【特許文献2】特開2007-51596号公報

【特許文献3】特開2007-269227号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、燃料として水素とガソリンとを用いる場合、三元触媒のみでは、或いは三元触媒とNO_x吸蔵還元触媒やNO_x選択還元触媒とを組み合わせた場合でも、HCが浄化されることなく排出されてしまうことがある。

【0007】

すなわち、ガソリントankには、該タンク内で発生する蒸発燃料の大気への放出を防ぐために、活性炭等の吸着剤を収容したキャニスタが接続されている。その吸着剤の吸着能力には限界があるため、吸着が飽和する前にキャニスタに大気を取り込んで吸着剤から燃料成分を放出させ、エンジンの吸気系に導入するパージ処理が必要となる。ところが、エンジンは水素を燃料とするときはリーンバーン運転され、燃焼室温度が低いため、吸気系にパージされた蒸発燃料は燃焼室で完全に燃焼せず、排気系に排出されるHC量が多くなる。そして、そのときは排気ガス温度が低いことから、三元触媒も温度が低く十分に活性化していない状態にあるため、排気ガス中の上記蒸発燃料に因るHCが酸化浄化されずに、大気中に排出されることになる。

【0008】

そこで、本発明は、エンジンがガソリンを燃料としてストイキ運転されるときに排気ガスの効率良い浄化を図りながら、エンジンが水素を燃料としてリーンバーン運転されているときに、蒸発燃料のパージが行なわれても、エミッションが悪化しないようにすることを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、上記課題を解決するために、エンジンの排気通路を第一通路と第二通路とに分岐させ、第一通路には排気ガスがリーン且つ低温であるときのHC浄化性能が良い触媒を配置し、第二通路には三元触媒としての性能が良い第二触媒を配置し、エンジンから排出される排気ガスの性状に応じて第一通路及び第二通路に流入する排気ガス流量を制御するようにした。

【0010】

請求項1に係る発明は、ガソリンを含む燃料を使用した運転と、水素燃料を使用した運転とが行なわれるエンジンの排気ガス浄化装置であって、

上記ガソリンを含む燃料を貯蔵する燃料タンク内に発生した蒸発燃料を吸着するキャニスタと、該キャニスタに吸着された蒸発燃料をエンジンの吸気系にパージするパージ通

10

20

30

40

50

路とを有し、

上記エンジンの排気通路は第一通路と第二通路とに分岐し、第一通路に第一触媒が配置され、第二通路に第二触媒が配置され、

上記第一触媒は、アルミナ系サポート材にPtを担持してなるPt担持アルミナと、CeZr系複合酸化物サポート材にPtを担持してなるPt担持CeZr系複合酸化物とからなるグループより選ばれる少なくとも1種を含み、

上記第二触媒は、アルミナ系サポート材にPdを担持してなるPd担持アルミナと、CeZr系複合酸化物サポート材にRhを担持してなるRh担持CeZr系複合酸化物と、アルミナ系サポート材にRhを担持してなるRh担持アルミナと、CeZr系複合酸化物サポート材にPdを担持してなるPd担持CeZr系複合酸化物とからなるグループより選ばれる少なくとも1種とを含み、

10

上記ガソリンを含む燃料及び水素燃料のうち、少なくとも水素燃料が使用されて上記エンジンがリーンバーン運転され、且つ排気ガスの温度が所定温度以下であるときは、上記排気ガスが上記第一通路に優先的に流入し、上記ガソリンを含む燃料が使用されて上記エンジンがストイキ運転されているときは、上記排気ガスが上記第2通路に優先的に流入するように、上記第一通路及び第二通路に流入する排気ガス流量を制御する制御手段を備えていることを特徴とする。

【0011】

ここに、上記第一触媒のグループに属する触媒材であるPt担持アルミナ及びPt担持CeZr系複合酸化物と、第二触媒のグループに属する触媒材であるPd担持アルミナ、Rh担持CeZr系複合酸化物、Rh担持アルミナ及びPd担持CeZr系複合酸化物とを、排気ガス浄化性能に関して比較すると、後に実験データで明らかにするが、次のようになる。

20

【0012】

すなわち、第一触媒グループの触媒材は、Ptを触媒金属として有することから、PdやRhを触媒金属とする第二触媒グループの触媒材よりも、低温域でのHC浄化性能及びNO_x浄化性能が高い。特に、排気ガスの空燃比がリーンであるときの低温域でのHC及びNOの浄化に関して、第一触媒グループの触媒材は優れており、HC浄化に関しては400℃以下において、NO浄化に関しては300℃以下において、第一触媒グループの触媒材は第二触媒グループの触媒材よりも浄化性能が良い。

30

【0013】

一方、排気ガスの空燃比が理論空燃比付近であるときのHC及びNOの浄化に関しては、第一触媒グループの触媒材よりも、第二触媒グループの触媒材の方が浄化性能が良い。特に、第二触媒グループの触媒材は、第一触媒グループの触媒材に比べて、ライトオフ温度が低いという特性を有する。

【0014】

そうして、本発明にあっては、少なくとも水素燃料が使用されてエンジンがリーンバーン運転され、且つ排気ガスの温度が所定温度以下であるときは、排気ガスが第一通路に優先的に流入するから、上記第一触媒グループの触媒材により、排気ガス中のHC及びNOが効率良く浄化される。すなわち、蒸発燃料の吸気系へのバージによって排気ガス中に含まれてくるHCが第一触媒グループの触媒材によって浄化され、未浄化のまま大気中に排出されることが抑制される。また、上記水素燃料によるリーンバーン運転時に発生し易いNOが第一触媒グループの触媒材によって浄化され、未浄化のまま大気中に排出されることが抑制される。

40

【0015】

一方、ガソリンを含む燃料が使用されてエンジンがストイキ運転されているときは、排気ガスが上記第2通路に優先的に流入するから、上記第二触媒グループの触媒材により、排気ガス中のHC及びNOが効率良く浄化され、未浄化のまま大気中に排出されることが抑制される。

【0016】

50

請求項 2 に係る発明は、請求項 1 において、

上記第二触媒は、上記 P d 担持アルミナ及び R h 担持 C e Z r 系複合酸化物より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする。

【0017】

すなわち、上記第二触媒グループに属する上記 4 種類の触媒材のなかでも、P d 担持アルミナ及び R h 担持 C e Z r 系複合酸化物は、排気ガスの空燃比が理論空燃比付近であるときの H C 及び N O の浄化に関するライトオフ温度が低いことから、ガソリンを含む燃料が使用されてエンジンがストイキ運転されているときの H C 及び N O の低温での浄化に有利になる。

【0018】

請求項 3 に係る発明は、請求項 2 において、

上記制御手段は、上記リーンバーン運転時において、上記排気ガスの温度が上記所定温度よりも高いときは、該排気ガス温度が高くなるほど上記第二通路に流入する排気ガス流量を増大させることを特徴とする。

【0019】

すなわち、上述の P d 担持アルミナ及び R h 担持 C e Z r 系複合酸化物は、排気ガスの空燃比がリーンであるときの H C 及び N O の浄化に関しては、排気ガス温度が高くなると、上記第一触媒グループの触媒材よりも、H C 浄化性能が高くなる。従って、排気ガス温度が高くなるほど第二通路に流入する排気ガス流量を増大させるという制御により、第一触媒と第二触媒とを利用して、低温から高温にわたって排気ガス中の H C を効率良く浄化することができる。

【0020】

請求項 4 に係る発明は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一において、

上記エンジンは、電気モータで駆動することができるハイブリッド車両に搭載され、上記電気モータのための発電機の駆動に用いられることを特徴とする。

【0021】

従って、当該ハイブリッド車両のエンジンを水素燃料によってリーンバーン運転しているときにおいて、蒸発燃料の吸気系へのパージによって排気ガス中に含まれてくる H C を第一触媒によって効率良く浄化することができ、未浄化のまま大気中に排出されることが抑制される。

【発明の効果】

【0022】

以上のように、本発明によれば、エンジンの排気通路を第一通路と第二通路とに分岐させ、第一通路には、P t 担持アルミナと P t 担持 C e Z r 系複合酸化物とからなるグループより選ばれる少なくとも 1 種を含む第一触媒を配置し、第二通路には、P d 担持アルミナ、R h 担持 C e Z r 系複合酸化物、R h 担持アルミナ及び P d 担持 C e Z r 系複合酸化物からなるグループより選ばれる少なくとも 1 種を含み第二触媒を配置し、ガソリンを含む燃料及び水素燃料のうち、少なくとも水素燃料が使用されてエンジンがリーンバーン運転され、且つ排気ガスの温度が所定温度以下であるときは、排気ガスが第一通路に優先的に流入し、ガソリンを含む燃料が使用されてエンジンがストイキ運転されているときは、排気ガスが第 2 通路に優先的に流入するようにしたから、上記リーンバーン運転時に蒸発燃料の吸気系へのパージによって排気ガス中に含まれてくる H C や、リーンバーンによって生じ易い N O を効率良く浄化できるとともに、上記ストイキ運転時の H C 及び N O の浄化も効率良く行なうことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。尚、以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本発明、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

【0024】

＜ハイブリッド自動車の概略構成＞

図 1 は、本発明の実施形態に係るハイブリッド自動車の概略構成図である。この自動車は、エンジン 1 及びモータ 2 を動力源として備えているが、エンジン 1 は発電にのみ使用し、自動車が動くための動力は全てモータ 2 に頼る所謂シリーズハイブリッド自動車である。エンジン 1 は、ガソリンと水素とを切換えて、さらにはガソリンと水素とを混合して燃料として使用するように構成されているデュアルフューエルエンジンである。

【0025】

ハイブリッド自動車は、エンジン 1 にガソリンを供給するガソリン燃料タンク 3、エンジン 1 に水素を供給する水素燃料タンク 4、エンジン 1 の出力軸 5 によって駆動されるジェネレータ（発電機） 6、並びにモータ駆動用の電力を蓄えるバッテリー（高電圧バッテリー） 7 を備えている。

【0026】

バッテリー 7 は、モータ 2 及びジェネレータ 6 にそれぞれ、DC-AC コンバータ 11 及び AC-DC コンバータ 12 を介して接続されていて、ジェネレータ 6 からの発電電力及びモータ 2 からの回生電力が供給されることで充電される。また、バッテリー 7 は、電力をモータ 2 及びジェネレータ 6 に供給する。モータ 2 の出力軸は、駆動輪 13 にディファレンシャルギア 14 を介して連結されている。

【0027】

ジェネレータ 6 で発生する交流電力は AC-DC コンバータ 12 により直流電力に変換され、さらに DC-AC コンバータ 11 により交流電力に変換されてモータ 2 へと供給される。バッテリー 7 の直流電力は DC-AC コンバータ 11 により所定の周波数の交流電力に変換されてモータ 2 に供給される。ジェネレータ 6 で発生する交流電力は AC-DC コンバータ 12 により直流電力に変換されてバッテリー 7 に供給される。

【0028】

ガソリン燃料タンク 3 には、該タンク内で発生した蒸発燃料（ガソリン）を吸着するキャニスタ 15 が蒸発燃料通路 16 を介して接続されている。キャニスタ 15 は、その底部に大気取入口を有し、活性炭等を充填した通気性のある部材で構成される。キャニスタ 15 はパージ通路 17 を介してエンジン 1 のスロットル弁下流側の吸気通路に接続され、パージ通路 17 の途中にはパージ制御弁 18 が配設されている。パージ制御弁 18 はその開閉動作が電磁式に制御され、開弁により、キャニスタ 15 に吸着された蒸発燃料が空気と共に吸気通路に供給（パージ）される。

【0029】

この場合、ガソリン燃料タンク 3 の温度、パージを実行していない時間等に基づいて、キャニスタ 15 の蒸発燃料吸着量を推定し、該推定量が所定値以上となったとき、パージ制御弁 18 を所定時間の開弁する。なお、蒸発燃料吸着量を推定せずに定期的にパージ制御弁 18 を所定時間開弁するようにしてもよい。

【0030】

エンジン 1 の排気通路 21 は、第一通路 22 と第二通路 23 とに分岐し、第一通路 22 に第一触媒 24 が配置され、第二通路 23 に第二触媒 25 が配置されている。排気通路 21 の分岐部には、第一通路 22 と第二通路 23 とに流れる排気ガスの流量を制御する流量制御弁 26 が配置されている。流量制御弁 26 よりも上流側の排気通路 21 には、第一触媒 24 又は第二触媒 25 に流入する排気ガスの温度を検出する温度センサ 27 と、該排気ガスの酸素濃度を検出する酸素センサ 28 とが配置されている。第一触媒 24 及び第二触媒 25 の具体的な構成については後述する。

【0031】

＜エンジン及び制御系の構成＞

本例のエンジン 1 は、図 2 に示すように、一対のロータハウジング 31、32 と、その内周面に沿い、出力軸（エキセントリックシャフト） 5 に支持されて回転する 2 つのロータ 33、34 とを備えた 2 ロータのロータリーピストンエンジンである。図 2 では一対のロータハウジング 31、32 を左右に展開して模式的に示している。

【0032】

エンジン1の吸気通路35には、その上流側の共通通路部位にアクチュエータ37で駆動されるスロットル弁36が設けられている。吸気通路35の下流側の分岐した2つの独立通路部位には、ポート噴射を行なうガソリン用燃料噴射弁38、39が設けられ、また、ロータハウジング31、32に、燃焼室内に燃料を噴射する水素用燃料噴射弁40、41が設置されている。また、各ロータハウジング31、32にはそれぞれ2つずつ点火プラグ42～45が設置されている。これらスロットル弁アクチュエータ37、燃料噴射弁38～41及び点火プラグ42～45、並びにDC-ACコンバータ11、AC-DCコンバータ12及び流量制御弁26は、コンピュータを用いた制御手段（PCM（パワートレインコントロールモジュール））46によって制御される。

10

【0033】

制御手段46には、上記制御のために、バッテリー電流・電圧センサ47、ガソリン燃料タンク3のガソリン残量を検出する燃料センサ48、水素燃料タンク4の水素残量を検出する圧力センサ49、自動車のインストルメントパネルに設けられた使用燃料の切換えスイッチ50、車速センサ51、アクセル開度センサ52、温度センサ27、酸素センサ28等の各検出信号が入力される。バッテリー電流・電圧センサ47は、バッテリー7に付設されたもので、バッテリー7に入ってくる電力、並びにバッテリー7から出て行く電力を、電流と電圧から求め、バッテリー7の蓄電量を検出するためのものである。

【0034】

以下、制御について具体的に説明する。エンジン1の運転に関しては、車速センサ51及びアクセル開度センサ52の検出信号に基いて、モータ2に要求される出力トルク（以下、「要求トルク」という。）が所定値以上であるときに、並びに、バッテリー電流・電圧センサ47の検出信号に基いて、バッテリー7の蓄電量が所定値以下であるときに、エンジン1の運転要と判定する。そして、モータ2の要求トルク及びバッテリー7の蓄電量に基いて、必要なエンジントルクが算出され、エンジン1が運転される。

20

【0035】

エンジン1に使用するガソリンと水素との間の燃料切換えは、温度センサ27によって検出される第二触媒25の温度（触媒活性度）、燃料センサ48によってされるガソリン燃料タンク3のガソリン残量、圧力センサ49によって検出される水素燃料タンク4の水素残量、並びに使用燃料の切換えスイッチ50によって運転者が選択する燃料の種類に基いて実行される。すなわち、エンジン始動時、第二触媒25が活性化するまでは、排気エミッション性能を高めるため自動的に水素が使用される。第二触媒25の活性化後は、運転者がガソリンを選択しているときはガソリンが使用され、水素を選択しているときは水素が使用される。但し、水素及びガソリンのいずれか一方の残量が所定値未満になったときは、水素とガソリンとが所定の混合比で併用され、水素の燃料切れを生じているときは、エンジン始動時を含めて、ガソリンが使用され、ガソリンの燃料切れを生じているときは、水素が使用される。

30

【0036】

エンジン1の目標空燃比（目標空気過剰率 λ ）は、ガソリン使用時と水素使用時とは異なり、ガソリン使用時は $\lambda = 1$ に設定され（ストイキ運転）、水素使用時は NO_x 排出量が略零で最適な燃費率に最も近い $\lambda = 2.0$ 近傍に設定され（リーンバーン運転）、水素及びガソリンの併用時もリーンバーン運転される。水素使用時にエンジン1がリーンバーン運転されることによって、燃焼温度の上昇が抑えられ、 NO_x の排出が抑制される。但し、水素使用時でもエンジン1に対する要求トルクが大きいとき（バッテリー7の充電時や車両電気負荷が大きいとき）は目標空燃比のリーン度合いを適宜弱めてリーンバーン運転される。エンジン1の空燃比は、酸素センサ28の検出信号に基いてフィードバック制御される。

40

【0037】

制御手段46は、DC-ACコンバータ11及びAC-DCコンバータ12を制御し、バッテリー7、ジェネレータ13、及びモータ17の相互間での電力の授受及び変換を制

50

御する。この場合、モータ 2 は、自動車の定速運転時等のように要求トルクが低い低トルク運転時や自動車始動時にはバッテリー 7 から供給される電力により駆動され、中トルク運転時にはエンジン 1 により駆動されるジェネレータ 6 から供給される電力によって駆動され、急加速時等の要求トルクが高い高トルク運転時には該ジェネレータ 6 及びバッテリー 7 の双方から供給される電力により駆動される。バッテリー 7 の蓄電量が少ないときには、エンジン 1 によって、モータ 2 に必要な電力よりも大きな電力を該ジェネレータ 6 に発生させ、余分な電力がバッテリー 7 に供給されて充電が行なわれる。

【0038】

制御手段 4 6 による流量制御弁 2 6 の制御については、触媒の構成を説明した後に詳述する。

【0039】

＜第一触媒・第二触媒に使用する触媒材について＞

次の 1 2 種類の触媒材を準備し、各々の排気ガス空燃比リーンでの飽和 H C 浄化率及び N O x 浄化率を測定した。ここに、蒸発燃料（エバポガス）中には飽和炭化水素（H C）が多く含まれるので、飽和 H C 浄化率を測定するようにした。なお、飽和炭化水素はその化学構造の安定さから不飽和炭化水素よりも酸化されにくく、従って、飽和炭化水素が酸化されるのであれば、不飽和炭化水素も酸化され则认为てよい。

【0040】

ーサポート材が O S C I である触媒材 3 種ー

この O S C（酸素吸蔵放出材）I は、C e、Z r 及び N d が結晶を構成する C e Z r N d 複合酸化物（C e Z r 系複合酸化物）であり、その組成は、10% C e O₂－80% Z r O₂－10% N d₂ O₃（質量%）である。

【0041】

C e Z r 系複合酸化物系サポート材としての上記 O S C I 粒子に P d を担持させた P d / O S C I 触媒材（P d 担持 C e Z r 系複合酸化物触媒材）、O S C I 粒子に R h を担持させた R h / O S C I 触媒材（R h 担持 C e Z r 系複合酸化物触媒材）、並びに O S C I 粒子に P t を担持させた P t / O S C I 触媒材（P t 担持 C e Z r 系複合酸化物触媒材）の 3 種を準備した。触媒金属 P d、R h 及び P t 各々の O S C I 粒子への担持には蒸発乾固法を採用し、500℃の温度で 2 時間の焼成を行なうことにより、各触媒材を得た。なお、上記各触媒金属の担持量は、各サポート材に対して 1.0 質量%で一定とした。

【0042】

ーサポート材が O S C II である触媒材 3 種ー

この O S C（酸素吸蔵放出材）II は、C e Z r 系複合酸化物としての、C e、Z r 及び N d が結晶を構成する C e Z r N d 複合酸化物（C e Z r 系複合酸化物）であり、その組成は、35% C e O₂－55% Z r O₂－10% N d₂ O₃（質量%）である。

【0043】

C e Z r 系複合酸化物系サポート材としての上記 O S C II 粒子に P d を担持させた P d / O S C II 触媒材（P d 担持 C e Z r 系複合酸化物触媒材）、O S C II 粒子に R h を担持させた R h / O S C II 触媒材（R h 担持 C e Z r 系複合酸化物触媒材）、並びに O S C II 粒子に P t を担持させた P t / O S C II 触媒材（P t 担持 C e Z r 系複合酸化物触媒材）の 3 種を準備した。触媒金属 P d、R h 及び P t 各々の O S C II 粒子への担持には蒸発乾固法を採用し、500℃の温度で 2 時間の焼成を行なうことにより、各触媒材を得た。なお、上記各触媒金属の担持量は、各サポート材に対して 1.0 質量%で一定とした。

【0044】

ーサポート材が活性アルミナである触媒材 3 種ー

活性アルミナ系サポート材としての活性アルミナ粒子に P d を担持させた P d / A l₂ O₃ 触媒材（P d 担持アルミナ触媒材）、活性アルミナ粒子に R h を担持させた R h / A l₂ O₃ 触媒材（R h 担持アルミナ触媒材）、並びに活性アルミナ粒子に P t を担持させた P t / A l₂ O₃ 触媒材（P t 担持アルミナ触媒材）の 3 種を準備した。触媒金属 P d、R h 及び P t 各々の活性アルミナ粒子への担持には蒸発乾固法を採用し、500℃の

10

20

30

40

50

温度で2時間の焼成を行なうことにより、各触媒材を得た。なお、上記各触媒金属の担持量は、各サポート材に対して1.0質量%で一定とした。

【0045】

ーサポート材がZrO₂被覆La含有アルミナである触媒材3種ー

ZrO₂被覆La含有アルミナは、La₂O₃を4質量%含有する活性アルミナ粒子の表面を10質量%の酸化ジルコニウムで被覆してなる。この活性アルミナ系サポート材としてのZrO₂被覆La含有アルミナ粒子にPdを担持させたPd/ZrLa-Al₂O₃触媒材(Pd担持ZrO₂被覆アルミナ触媒材)、ZrO₂被覆La含有アルミナ粒子にRhを担持させたRh/ZrLa-Al₂O₃触媒材(Rh担持ZrO₂被覆アルミナ触媒材)、並びにZrO₂被覆La含有アルミナ粒子にPtを担持させたPt/ZrLa-Al₂O₃触媒材(Pt担持ZrO₂被覆アルミナ触媒材)の3種を準備した。これら触媒材は、触媒金属Pd、Rh及びPt各々の硝酸溶液をZrO₂被覆La含有アルミナ粉末に滴下し、500℃で乾燥・焼成することによって得た。なお、上記各触媒金属の担持量は、各サポート材に対して1.0質量%で一定とした。

【0046】

ー飽和HC浄化率及びNO_x浄化率の測定ー

上記12種の触媒材各々をコーゼライト製ハニカム担体(容量25mL;直径25.4mm,長さ50mm)に担持させた触媒サンプルを調製し、模擬排気ガス流通反応装置及び排気ガス分析装置を用いて、空燃比リーンでの飽和HC浄化率及びNO_x浄化率を測定した。模擬排気ガスの組成は、O₂=9.6%、CO₂=0.56%、CO=0.01%、H₂=1.0%、C₄H₁₀(ブタン)=0.05%、NO=0.001%、H₂O=18.6%、残りN₂とした。この場合、C₄H₁₀(ブタン)が飽和炭化水素である。空間速度は6000/hとし、触媒入口ガス温度の昇温速度は30℃/分とした。

【0047】

ーHC及びNO_xの浄化特性についてー

図3はリーン飽和HC浄化率の測定結果を示す。同図によれば、上記12種類の触媒材は、触媒入口ガス温度が200℃に達する前から飽和HCの浄化が始まり、400℃以下での活性が高いグループAと、上記ガス温度が300℃を越えた後に飽和HCの浄化が始まり、且つ400℃を越えた高温域での活性がグループAよりも高いグループBと、上記ガス温度が400℃付近から飽和HCの浄化が始まるグループCとに分けることができる。

【0048】

グループAには、Pt担持CeZr系複合酸化物触媒材としてのPt/OSCI触媒材及びPt/OSCI触媒材、並びにPt担持アルミナ触媒材としてのPt/Al₂O₃触媒材及びPt/ZrLa-Al₂O₃触媒材が属し、グループBには、Rh担持CeZr系複合酸化物触媒材としてのRh/OSCI触媒材及びRh/OSCI触媒材、並びにPd担持アルミナ触媒材としてのPd/Al₂O₃触媒材及びPd/ZrLa-Al₂O₃触媒材が属し、グループCには、Pd担持CeZr系複合酸化物触媒材としてのPd/OSCI触媒材及びPd/OSCI触媒材、並びにRh担持アルミナ触媒材としてのRh/Al₂O₃触媒材及びRh/ZrLa-Al₂O₃触媒材が属する。

【0049】

図4乃至図7はリーンNO浄化率の測定結果を示す。グループAの触媒材をみると、Pt/Al₂O₃触媒材については350℃付近でNO浄化率の落ち込みが見られるものの(図6)、他の3種はいずれも低温域から高温域にわたる広い温度範囲で比較的高いNO浄化率を示している(図4, 5, 7参照)。特に、Pt/OSCI触媒材及びPt/OSCI触媒材のNO_x浄化性能が高い。グループBの触媒材をみると、250℃~500℃においてNO浄化率が比較的高くなる傾向がある。100℃~200℃付近にNO浄化率の落ち込みが見られるのは、低温時に吸着したNO_xの放出を生じているものと考えられる。グループCの触媒材をみると、300℃~400℃付近にNO浄化率の落ち込みが見られ、これは低温側で吸着されたNO_xの放出を生じているものと考えられる。また、

グループ A の触媒材はいずれも 300℃以下での NO 浄化率がグループ B, C の触媒材よりも高くなっている。

【0050】

以上の飽和 HC 及び NO の浄化率データから、グループ B, C の飽和 HC の浄化開始温度が高くなっているのは、グループ B, C の触媒金属 Pd 又は Rh は、Pt に比べて、NOx 浄化に関するライトオフ温度が高く、飽和 HC 浄化に有効な活性サイトに吸着した NOx が飽和 HC の浄化を妨げているためと考えられる。そして、グループ B の場合は、吸着 NOx の放出が 300℃付近で終了するために、飽和 HC の浄化開始温度が 300℃よりも高温側にずれ込み、グループ C の場合は、吸着 NOx の放出が 400℃付近で終了するために、飽和 HC の浄化開始温度がさらに高温側にずれ込んでいると考えられる。

10

【0051】

これに対して、グループ A では、150℃以下の低温域で NOx の吸着を生じているものの、触媒金属 Pt は、飽和 HC 存在下での NOx 浄化に関するライトオフ温度が比較的 low、そのために、吸着 NOx が比較的早めに分解され、飽和 HC の浄化開始温度が上述の如く低くなっていると考えられる。

【0052】

上記 12 種類の触媒材の飽和 HC 浄化開始温度及び NO 放出温度をまとめると、表 1 のようになる。

【0053】

【表 1】

20

	サポート材	触媒材	飽和 HC 浄化 開始温度	NO 放出温度
グループ A	OSC 系	Pt / OSC I	160℃付近	—
		Pt / OSC II	160℃付近	—
	活性 アルミナ系	Pt / Al ₂ O ₃	160℃付近	—
		Pt / ZrLa-Al ₂ O ₃	160℃付近	—
グループ B	OSC 系	Rh / OSC I	350℃付近	200℃付近まで
		Rh / OSC II	325℃付近	220℃付近まで
	活性 アルミナ系	Pd / Al ₂ O ₃	350℃付近	200℃付近まで
		Pd / ZrLa-Al ₂ O ₃	360℃付近	250℃付近まで
グループ C	OSC 系	Pd / OSC I	360℃付近	400℃付近まで
		Pd / OSC II	360℃付近	400℃付近まで
	活性 アルミナ系	Rh / Al ₂ O ₃	390℃付近	400℃付近まで
		Rh / ZrLa-Al ₂ O ₃	400℃付近	400℃付近まで

30

40

【0054】

＜グループ A～C の触媒材の理論空燃比付近での排気ガス浄化性能＞

ーグループ A に係る触媒サンプルー

コーゼライト製ハニカム担体（容量 25 mL；直径 25.4 mm，長さ 50 mm）に、グループ A の Pt / OSC I 触媒材及び Pt / Al₂O₃ 触媒材を、前者が上層に、

50

後者が下層になるように担持させた触媒サンプルを調製した。担体 1 L 当たりの担持量は、OSC I 及び Al_2O_3 いずれも 50 g/L、Pt は上層及び下層共に 2.5 g/L (トータルで 5 g/L) である。

【0055】

ーグループ B に係る触媒サンプルー

グループ A に係る触媒サンプルと同じハニカム担体に、グループ B の Rh/OSC I 触媒材及び Pd/ Al_2O_3 触媒材を、前者が上層に、後者が下層になるように担持させた触媒サンプルを調製した。担体 1 L 当たりの担持量は、OSC I 及び Al_2O_3 いずれも 50 g/L、上層の Rh が 1.0 g/L、下層の Pd が 4 g/L (トータルで 5 g/L) である。

10

【0056】

ーグループ C に係る触媒サンプルー

グループ A に係る触媒サンプルと同じハニカム担体に、グループ C の Rh/ Al_2O_3 触媒材及び Pd/OSC I 触媒材を、前者が上層に、後者が下層になるように担持させた触媒サンプルを調製した。担体 1 L 当たりの担持量は、OSC I 及び Al_2O_3 いずれも 50 g/L、上層の Rh が 1.0 g/L、下層の Pd が 4 g/L (トータルで 5 g/L) である。

【0057】

ー排気ガス浄化性能の測定ー

上記グループ A～C の各触媒サンプルをモデル排気ガス流通反応装置にセットし、排気ガス浄化性能 (ライトオフ温度 T50 及び排気ガス浄化率 C400) を評価した。モデル排気ガスは $A/F = 14.7 \pm 0.9$ とした。すなわち、 $A/F = 14.7$ のメインストリームガスを定常的に流しつつ、所定量の変動用ガスを 1 Hz でパルス状に添加することにより、 A/F を ± 0.9 の振幅で強制的に振動させた。 $A/F = 14.7$ 、 $A/F = 13.8$ 及び $A/F = 15.6$ のときのガス組成を表 2 に示す。また、空間速度 SV は 60000/h、昇温速度は 30 °C/分とした。

20

【0058】

【表 2】

A/F	13.8	14.7	15.6
C_3H_6 (ppm)	541	555	548
CO (%)	2.35	0.60	0.59
NO (ppm)	975	1000	980
CO ₂ (%)	13.55	13.90	13.73
H ₂ (%)	0.85	0.20	0.20
O ₂ (%)	0.58	0.60	1.85
H ₂ O (%)	10	10	10

30

【0059】

ライトオフ温度 T50 は、モデル排気ガス温度の上昇により、触媒下流で検出されるガスの各成分 (HC 及び NO) 濃度が、触媒に流入するガスの各成分 (HC 及び NO) 濃度の半分になった時点 (すなわち浄化率が 50 % になった時点) の触媒入口ガス温度である。排気ガス浄化率 C400 は、触媒入口でのモデル排気ガス温度が 400 °C であるときのガスの各成分 (HC 及び NO) の浄化率である。T50 の結果を図 8 に示し、C400

40

50

の結果を図 9 に示す。

【0060】

ライトオフ温度 T50 (図 8) をみると、グループ B が最も良く、これにグループ C 及びグループ A が順に続いている。排気ガス浄化率 C400 (図 9) に関しても、グループ B が最も良く、これにグループ C 及びグループ A が順に続いている。

【0061】

＜第一触媒・第二触媒の構成及び排気ガスの流通路制御＞

上記グループ A～C の触媒材についての性能評価結果を踏まえ、第一通路 22 に配置する第一触媒 24 には、上記グループ A の触媒材を採用し、第二通路 23 に配置する第二触媒 25 には、上記グループ B 及びグループ C から選ばれる少なくとも 1 種の触媒材を採用するものである。

10

【0062】

好ましい実施形態は、第二触媒 25 を、グループ B のアルミナ系サポート材に Pd を担持させてなる Pd/A1₂O₃ 触媒材及び Pd/ZrLa-A1₂O₃ 触媒材の少なくとも一方と、OSC 系サポート材に Rh を担持させてなる Rh/OSCI 触媒材及び Rh/OSCI 触媒材の少なくとも一方とを組み合わせる（前者を下層とし、後者を上層とする層状構造）ことである。或いは、第二触媒 25 を、グループ B の Pd 系触媒材とグループ C の Rh 系触媒材との組み合わせ、又はグループ B の Rh 系触媒材とグループ C の Pd 系触媒材との組み合わせとすることも好ましい実施形態である（Pd 系触媒材を下層とし、Rh 系触媒材を上層とする）。

20

【0063】

第二触媒 25 にグループ C の触媒材のみを採用する場合においても、Pd 系触媒材を下層とし、Rh 系触媒材を上層とすることが好ましい。

【0064】

そうして、エンジン 1 に使用する燃料の種類、温度センサ 27 で検出される排気ガス温度、並びに酸素センサ 28 によって得られる排気ガスの空燃比に応じて、制御手段 46 により、流量制御弁 26 を制御するようにした。

【0065】

図 10 は当該制御の態様を示すフロー図である。スタート後のステップ S1 において、エンジン 1 の使用燃料が水素のみであるか否かを判定する。燃料として水素のみを使用しているときはステップ S2 に進み、排気ガスが所定温度以下か否かを判定する。この所定温度は、第一触媒 24 と第二触媒 25 とに使用する触媒材の飽和 HC 浄化の温度特性に基いて、第一触媒 24 の飽和 HC 浄化率と第二触媒 25 の飽和 HC 浄化率とが同一になる温度に設定する。例えば、第二触媒 25 にグループ B の触媒材を採用する場合は、所定温度を 400℃ 付近に設定すればよく、第二触媒 25 にグループ C の触媒材を採用する場合は、所定温度を 500℃ 付近に設定すればよい。

30

【0066】

ステップ S2 において排気ガス温度が所定温度以下であると判定されたときはステップ S3 に進んで、排気ガスの全量が第一通路 22 に流入するように流量制御弁 26 を制御する。ステップ S2 において排気ガス温度が所定温度よりも高いと判定されたときはステップ S4 に進んで、排気ガスの一部が第二通路 23 に流入するように流量制御弁 26 を制御する。この場合、排気ガス温度が高くなるに従って、第二通路 23 に流入する排気ガス流量が増大するように、流量制御弁 26 を制御する。なお、ステップ S4 に進むための条件である上記所定温度は、第二通路 23 に排気ガスを流し始める時点では、第二触媒 25 が前記 400℃ 又は 500℃ には達していない場合があるので、これよりも、数十℃ 高い（例えば 50℃ 程度高い）温度に設定されてもよい。

40

【0067】

ステップ S1 においてエンジン 1 の使用燃料が水素のみではないときはステップ S5 に進み、排気ガスの空燃比がリーンであるか否かを判定する。その空燃比がリーンであるときは、燃料として水素とガソリンとが併用されているときであり、このときは水素ステ

50

ップS 2に進み、燃料として水素のみを使用している場合と同様に流量制御弁26による排気ガスの流路制御を行なう。上記空燃比がリーンでないときは、すなわち、燃料としてガソリンのみを使用するストイキ運転であり、このときはステップS 6に進み、排気ガスの全量が第二通路23に流入するように流量制御弁26を制御する。

【0068】

以上の構成において、エンジン1が燃料として水素のみを使用してリーンバーン運転されるとき、或いは燃料として水素とガソリンとを併用してリーンバーン運転されるときは、燃焼室温度が低い。このため、キャニスタ15から吸気通路35に蒸発燃料がパージされたとき、その蒸発燃料は燃焼室で完全に燃焼せず、排気通路に排出されるHC量が多くなる。そのときは排気ガス温度も低い。

10

【0069】

これに対して、上記好ましい実施形態では、上記リーンバーン運転において排気ガス温度が所定温度（例えば400℃）以下であるときは、排気ガスの全量が第一通路22に流入する。この第一通路22に設けられた第一触媒24には、図3に示す、低温での飽和HC浄化率が高いグループAの触媒材が採用されているから、上記蒸発燃料に因る排気ガス中の飽和HCは、このグループAの触媒材によって効率良く浄化され、この蒸発燃料に因るHCが未浄化のまま大気中に排出される量が少なくなる。また、グループAの触媒材は低温でのNOx浄化率も比較的高いから、NOxの大気中への排出も抑制される。

【0070】

上記リーンバーン運転において、排気ガス温度が所定温度を越えて高くなると、排気ガスの一部が第二通路23に流入する。この第二通路23に設けられている第二触媒25には、図3に示す、高温での飽和HC浄化率が高いグループBの触媒材が採用されているから、上述の蒸発燃料に因るHCが未浄化のまま大気中に排出されることを抑制する上で有利になる。また、排気ガス温度が上記所定温度を超えて上昇するに従って、第二通路23への排気ガス流入量が増大するから、上記蒸発燃料によるHCの浄化にさらに有利になる。また、排気ガスは第一通路22にも流入するから、グループAの触媒材によるNOxの浄化も図れる。

20

【0071】

第二触媒25にグループCの触媒材のみを採用する場合においても、所定温度を500℃付近に設定すれば、第二触媒25にグループBの触媒材を採用する場合と同様の効果が得られる。

30

【0072】

一方、エンジン1がガソリンを燃料としてストイキ運転されるときは、排気ガスの全量が第二通路23に流入する。この第二通路23の第二触媒25には、グループB及びグループCの中から選ばれるPd系触媒材とRh系触媒材とが組み合わせて採用されているから、排気ガスはこの第二触媒25によって効率良く浄化される。第二触媒25にグループCの触媒材のみを採用する場合においても、グループAの触媒材によってストイキ運転の排気ガスを浄化する場合に比べれば、該排気ガスを効率良く浄化することができる。

【0073】

なお、上記実施形態のエンジンはロータリーピストンエンジンであるが、本発明はこれに限定するものではなく、レシプロエンジンであってもよい。

40

【0074】

また、上記実施形態はシリーズハイブリッド自動車に係るものであるが、パラレルハイブリッド自動車やシリーズパラレルハイブリッド自動車、さらには、モータによらず、エンジンのみで駆動される自動車にも本発明は適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明に係るバイブリッド車両の構成図である。

【図2】同車両のエンジン及び制御系の構成図である。

【図3】各種触媒材のリーン飽和HC浄化率と排気ガス温度との関係を示すグラフ図であ

50

る。

【図 4】サポート材が O S C I である触媒材 3 種のリーン N O 浄化率と排気ガス温度との関係を示すグラフ図である。

【図 5】サポート材が O S C II である触媒材 3 種のリーン N O 浄化率と排気ガス温度との関係を示すグラフ図である。

【図 6】サポート材が活性アルミナである触媒材 3 種のリーン N O 浄化率と排気ガス温度との関係を示すグラフ図である。

【図 7】サポート材が ZrO_2 被覆 La 含有アルミナである触媒材 3 種のリーン N O 浄化率と排気ガス温度との関係を示すグラフ図である。

【図 8】グループ A ~ C の各触媒の理論空燃比付近での排気ガスの浄化に関するライトオフ温度 T 5 0 を示すグラフ図である。

【図 9】グループ A ~ C の各触媒の理論空燃比付近での排気ガス温度 4 0 0 °C における排気ガス浄化率を示すグラフ図である。

【図 1 0】本発明に係る制御のフロー図である。

【符号の説明】

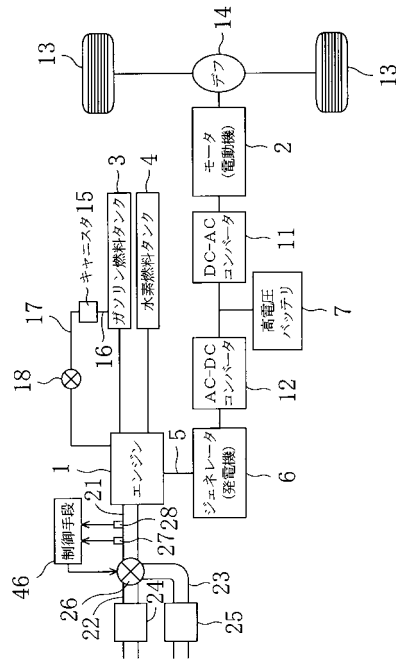
【0 0 7 6】

- 1 エンジン
- 2 モータ
- 3 ガソリン燃料タンク
- 4 水素燃料タンク
- 6 ジェネレータ（発電機）
- 1 5 キャニスタ
- 1 6 蒸発燃料通路
- 1 7 パージ通路
- 2 1 排気通路
- 2 2 第一通路
- 2 3 第二通路
- 2 4 第一触媒
- 2 5 第二触媒

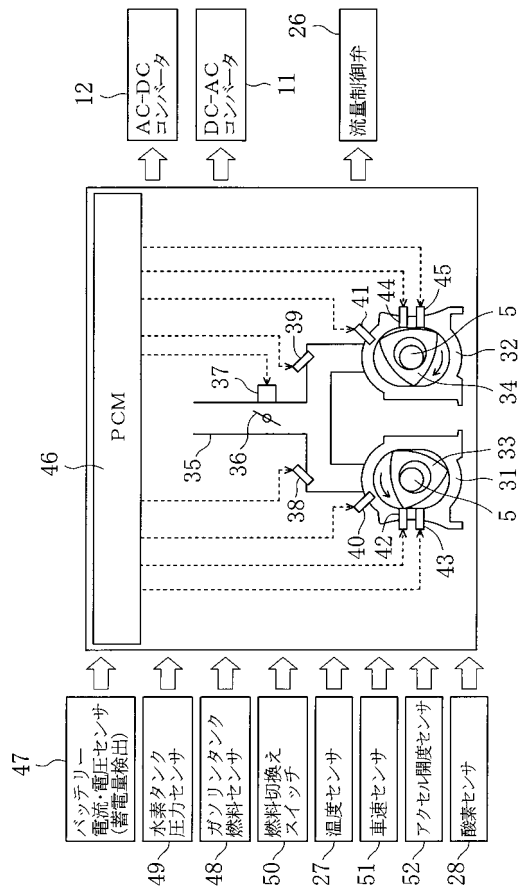
10

20

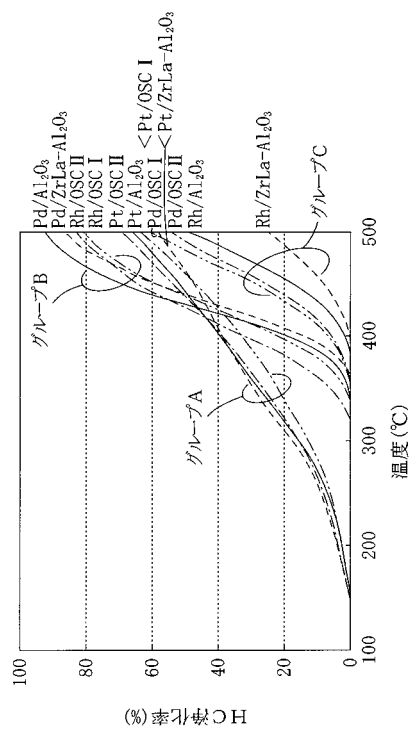
【 図 1 】



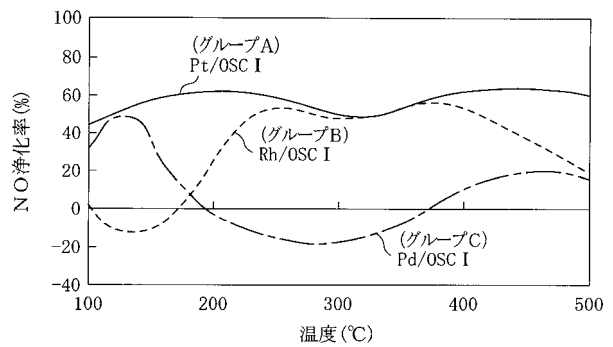
【図 2】



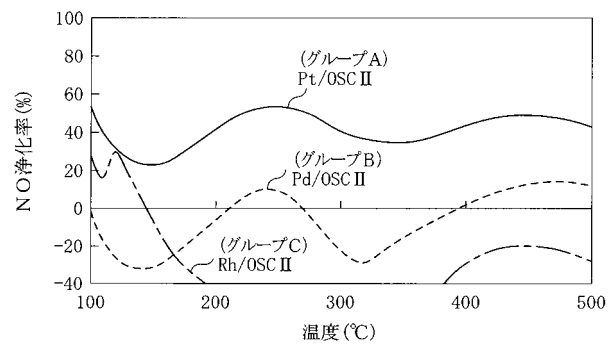
【 図 3 】



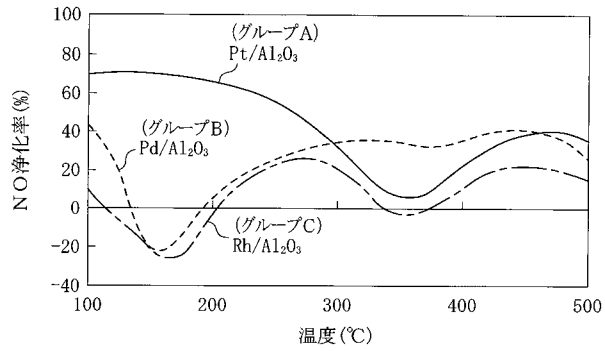
【図 4】



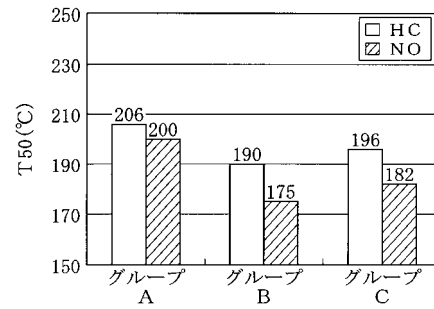
【図 5】



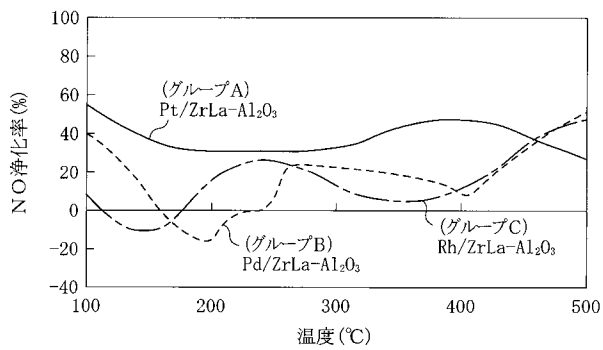
【図 6】



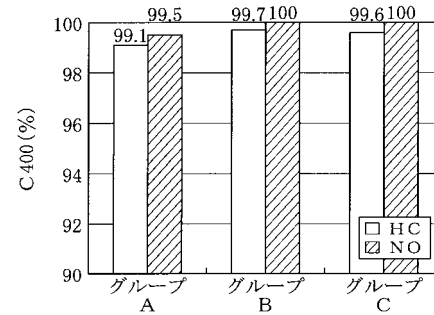
【図 8】



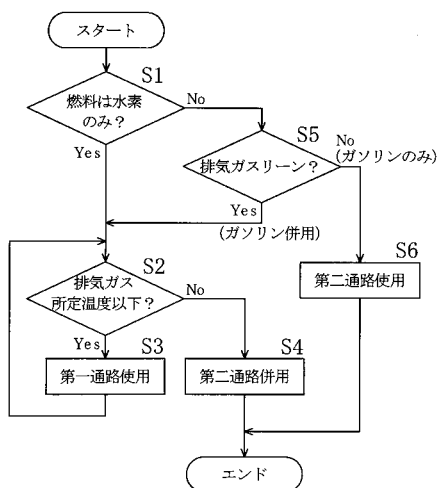
【図 7】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I				テーマコード (参考)
<i>B 0 1 J 23/46 (2006.01)</i>	B 0 1 J	23/46	3 1 1 A	4 D 0 4 8	
<i>B 0 1 J 23/63 (2006.01)</i>	B 0 1 J	23/56	3 0 1 A	4 G 1 6 9	
<i>F 0 1 N 3/10 (2006.01)</i>	F 0 1 N	3/10	Z H V A	5 H 1 1 5	
<i>F 0 1 N 3/24 (2006.01)</i>	F 0 1 N	3/20	R		
<i>F 0 2 D 19/02 (2006.01)</i>	F 0 1 N	3/20	V		
<i>F 0 2 D 19/06 (2006.01)</i>	F 0 1 N	3/24	B		
<i>F 0 2 D 29/06 (2006.01)</i>	F 0 1 N	3/24	U		
<i>F 0 2 M 25/08 (2006.01)</i>	F 0 2 D	19/02	B		
<i>B 6 0 L 11/12 (2006.01)</i>	F 0 2 D	19/06	B		
	F 0 2 D	29/06	D		
	F 0 2 M	25/08	P		
	F 0 2 M	25/08	3 0 1 H		
	B 6 0 L	11/12			

- (74)代理人 100117581
弁理士 二宮 克也
- (74)代理人 100117710
弁理士 原田 智雄
- (74)代理人 100121728
弁理士 井関 勝守
- (74)代理人 100124671
弁理士 関 啓
- (74)代理人 100131060
弁理士 杉浦 靖也
- (72)発明者 赤峰 真明
広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 重津 雅彦
広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内
- (72)発明者 川端 久也
広島県安芸郡府中町新地 3 番 1 号 マツダ株式会社内

F ターム (参考) 3G044 AA05 AA08 AA10 DA10 EA32 FA16

3G091 AA02 AA14 AA17 AA19 AA21 AB02 AB03 BA01 BA14 BA15
BA19 CA11 CA13 EA07 EA11 EA17 EA23 EA28 EA34 EA39
FB01 FB10 FB11 GB04X GB07W GB10X HA11 HA36 HA42 HB02
HB03

3G092 AA09 AB02 AB09 AB12 AC02 BA05 BA06 BA07 DC15 EA01
EA02 EA11 EA28 EA29 FA17 FA18 HB05Z HB09Z HD01Z HD05Z
HE06X HF02Z HF08Z HF21Z

3G093 AA07 AA16 BA20 DA04 DA06 DA11 DB19 EA02 EA04 EA09
EC02 FB01 FB02

3G144 AA05 AA08 AA10 DA10 EA32 FA16

4D048 AA18 AB07 BA03X BA08X BA18X BA19X BA30X BA31X BA33X BA41X
BA42X CC25 CC33 CC46 DA01 DA05 DA06 DA20

4G169 AA03 BA01A BA01B BB06A BB06B BC42B BC43A BC43B BC51A BC51B
BC71A BC71B BC72A BC72B BC75A BC75B CA03 CA15 DA06 EE09

5H115 PC06 PG04 PI16 PI29 PU08 PU26 RE14 SE05 TE07