

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480034776.X

[51] Int. Cl.

B01J 23/58 (2006.01)

B01J 23/62 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100586559C

[22] 申请日 2004.10.14

[21] 申请号 200480034776.X

[30] 优先权

[32] 2003.10.24 [33] JP [31] 364852/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/015575 2004.10.14

[87] 国际公布 WO2005/039759 日 2005.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.24

[73] 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县丰田市

[72] 发明人 竹岛伸一 山下哲也 田中俊明

[56] 参考文献

CN1038032A 1989.12.20

EP1172139A1 2002.1.16

CN1316296A 2001.10.10

CA2234355 A 1998.10.9

JP2003001109 2003.1.7

CN1018048A 1988.5.4

CA2036006A 1991.8.10

审查员 吕慧敏

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 陆 弋 王海川

权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 24 页

[54] 发明名称

废气净化用催化剂

[57] 摘要

提供一种在高温也能发挥净化性能的废气净化用催化剂。该催化剂在结晶性的锆复合氧化物上载持碱金属和贵金属，上述锆复合氧化物被选自碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的至少一种元素置换一部分锆，通过该元素置换，晶格的延伸大致变为理论值。

1.一种废气净化用催化剂，在结晶性的锆复合氧化物上载持碱金属和贵金属，其特征在于，上述锆复合氧化物被选自三价的稀土金属的至少一种元素置换一部分锆，通过该元素置换，晶格的延伸大致变为理论值。

2. 如权利要求 1 所述的废气净化用催化剂，所述选自三价的稀土金属的至少一种元素，以锆复合氧化物中的所有金属元素的总摩尔数为基准，存在 5~50 摩尔%。

3. 如权利要求 1 所述的废气净化用催化剂，一部分锆被镧置换。

4. 如权利要求 1 所述的废气净化用催化剂，锆复合氧化物上载持的所述碱金属是铯。

5. 如权利要求 1 所述的废气净化用催化剂，锆复合氧化物上载持的所述贵金属是铂。

6. 一种权利要求 1 所述的废气净化用催化剂的制造方法，制造在结晶性的锆复合氧化物上载持碱金属和贵金属的废气净化用催化剂，其特征在于，通过使水解而生成锆的氢氧化物的有机化合物溶解后的有机相，与将选自三价的稀土金属的第二元素作为离子包括在内的水相接触，在通过其界面的锆有机化合物的水解反应来生成锆的氢氧化物的过程中，向该生成物中引入第二元素，烧成得到的复合氢氧化物，得到锆和第二元素的复合氧化物，进而使其载持碱金属和贵金属。

7. 根据权利要求 6 所述的废气净化用催化剂的制造方法，所述水解而生成锆的氢氧化物的有机化合物是选自锆醇盐、乙酰丙酮锆络合物中的一种。

8. 根据权利要求 6 所述的废气净化用催化剂的制造方法，所述水解而生成锆的氢氧化物的有机化合物是四正丁氧基锆。

9. 根据权利要求 6 所述的废气净化用催化剂的制造方法，所述第二元素为镧。

废气净化用催化剂

技术领域

本发明涉及一种用于净化汽车等的内燃机废气的废气净化用催化剂。

背景技术

一般地，从汽车用发动机等内燃机排出的废气中含有碳氢化合物（以下称为 HC）、一氧化碳（CO）、氮氧化物（NO_x）等物质（排放物）。为了减少这些物质的排出量，除了使排放物的空燃比等的燃烧条件最适化之外，一般还使用利用废气净化用催化剂去除废气中含有的物质的方法。

作为该废气净化用催化剂，一般有在氧化铝等多孔质金属氧化物载体中载持了铂（Pt）、铑（Rh）、钯（Pd）等贵金属的所谓三元催化剂。公知的是，该三元催化剂氧化 CO 和 HC，并且具有将 NO_x 还原成 N₂ 的能力。

另一方面，近年来，从地球环境保护的观点出发，抑制从汽车用发动机等内燃机排出的二氧化碳（CO₂）的产生量已经成为课题，作为其对策，开发了在氧过剩（稀混合气体）氛围内进行稀薄燃烧的稀薄混合气发动机。在该稀薄混合气发动机中，降低了燃料的使用量，其结果是能够抑制作为燃烧废气的 CO₂ 的产生。

对此，以往的三元催化剂是，空燃比为理论空燃比（化学计量比）时，废气中的 HC、CO、NO_x 同时进行氧化/还原，在上述稀混合气燃烧时废气的氧过剩氛围中，可以氧化去除 HC 和 CO，但是对于 NO_x 的还原去除没有显示出充分的净化性能。

因此，开发了一种在稀混合气体燃烧中，经常在氧过剩的稀混合气体条件下进行燃烧，在短时间内从化学计量比~浓条件，由此使废气作为还原气氛还原净化 NO_x 的系统。并且，开发了一种最适于该系统的、利用在稀混合气体氛围中吸收 NO_x 、在化学计量比~浓混合氛围中放出被吸收了的 NO_x 的 NO_x 吸收材料的 NO_x 吸收还原型废气净化用催化剂。

该 NO_x 吸收还原型的废气净化用催化剂构成为，在氧化铝等的多孔质金属氧化物的载体上形成碱金属、碱土金属或稀土金属构成的 NO_x 吸收材料的层，并将铂等的贵金属催化剂载持在载体表面上。在该催化剂中，废气的空燃比为稀混合气体时，废气中含有的 NO_x 通过贵金属催化剂被氧化，以硝酸盐的形势被 NO_x 吸收材料吸收。其次，废气的空燃比在短时间内变浓时，该期间内放出吸收在 NO_x 吸收材料中的 NO_x ，并与 HC 或 CO 的还原性成分反应而被净化，其次再将废气的空燃比返回稀混合气体时，开始向 NO_x 吸收材料的 NO_x 吸收，即使是来自稀薄混合气发动机的废气也能够高效率地净化 NO_x 。

但是，该 NO_x 吸收还原性的废气净化用催化剂有废气温度特别是在 500°C 以上的高温时， NO_x 净化能力大幅下降的问题。因此，提案了一种在高温区域也具有较高 NO_x 净化能力、由钙钛矿型复合氧化物构成的废气净化用催化剂。（例如参照特开 2002-143684 号公报）

在该废气净化用催化剂中，具有钙钛矿性复合氧化物促进的 NO_x 直接分解作用，因此与以往相比，在更广的温度范围内具有较高的 NO_x 净化性能，但是在大概 700°C 时 NO_x 吸收达到极限，在更高的温度时无法保持 NO_x 。并且，在实用条件下不能达到充分的 NO_x 净化率。

因此，本发明的目的在于提供一种废气净化用催化剂，作为催化剂载体，利用在结晶结构内具有特定元素的锆复合氧化物，由此能够

在高达 1000℃ 的高温达到 NO_x 净化。

发明内容

为了解决上述问题点，根据本发明的第一方式，一种废气净化用催化剂，在结晶性的锆复合氧化物上载持碱金属和贵金属，上述锆复合氧化物被选自碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的至少一种元素置换一部分锆，通过该元素置换，晶格的延伸大致变为理论值。

根据第二方式，在第一方式中，上述选自碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的至少一种元素，以锆复合氧化物中的所有金属元素的总摩尔数为基准，存在 5~50 摩尔%。

根据第三方式，在第一方式中，一部分锆被镧置换。

根据第四方式，在第一方式中，锆复合氧化物上载持的上述碱金属是铯。

根据第五方式，在第一方式中，锆复合氧化物上载持的上述贵金属是铂。

附图说明

图 1 是用于说明发现本发明的催化剂的超强碱性点的情况的图，图 1 (A) 表示氧化锆的结晶结构，图 1 (B) 表示用镧置换了氧化锆的一部分锆的结晶结构，图 1 (C) 表示本发明的锆复合氧化物的结晶结构。

图 2 是用于说明本发明的催化剂的制造工序的图。

图 3 是火花点火式内燃机的整体图。

图 4 是用于说明一氧化氮的吸附和分解的情况的图，图 4 (A) 和图 4 (B) 表示在具有超强碱性点的载体上吸附了一氧化氮的状态，图 4 (C) 表示氮分解了的状态，图 4 (D) 表示氧脱离了的状态。

图 5 是表示应提供的能量的量和废气净化用催化剂的温度的关系的图。

图 6 是表示废气中的一氧化氮量的变换的图。

图 7 是表示提供的能量的量的图。

图 8 是用于控制能量的提供的流程图。

图 9 是表示空燃比的加浓控制的图。

图 10 是表示氧浓度与 NO_x 浓度的变化的时间表。

图 11 是表示应供给的还原剂量与废气净化用催化剂的温度的关系的图。

图 12 是表示空燃比的加浓控制的图。

图 13 是用于控制还原剂的供给的流程图。

图 14 是用于进行硝酸离子和一氧化氮的还原处理的流程图。

图 15 是表示经过时间的图。

图 16 是用于控制还原剂供给的流程图。

图 17 是表示火花点火式内燃机的另一实施例的整体图。

图 18 是用于控制还原剂供给的流程图。

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 是表示火花点火式内燃机的又一实施例的整体图。

图 21 是表示压燃式内燃机的整体图。

图 22 是表示微粒过滤器的图，图 22 (A) 是主视图，图 22 (B) 是侧剖视图。

图 23 是表示烟雾产生量的图。

图 24 (A) 是表示燃烧室内的平均气温和曲轴转角的关系的图表，图 24 (B) 是表示燃料及其周围的气温与曲轴转角的关系的图表。

图 25 是表示运转区域 I、II 的图。

图 26 是表示空燃比 A / F 的图。

图 27 是表示节气门开度等的变化的图。

图 28 是表示镧锆氧化物的晶格间隔的图表。

图 29 是表示催化剂的高温 NO_x 吸收性能的图表。

具体实施方式

本发明的废气净化用催化剂是在结晶性的锆复合氧化物载体上载持碱金属和贵金属的催化剂。作为该碱金属，可以使用锂、钠、钾、铷、铯、钫，作为贵金属，可以使用铂、钯、铑等。优选的是，碱金属的载持量为 0.05~0.3 摩尔/升，贵金属的载持量为 1~5 克/升。

本发明的废气净化用催化剂的载体，如图 1（A）所示，基本上具有氧化锆的结晶结构，该结晶结构中的锆的一部分被选自碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的至少一种元素置换的锆复合氧化物。在此，作为碱土金属，可以使用铍、镁、钙、锶、钡。作为稀土金属，可以使用钪、钇、镧、铈、铉、钐、铕、钆、铽、镱、铟、铊、镓、铷、铯、钫。作为 IIIB 族元素，可以使用硼、铝、镓、铟、铊。选自该碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的至少一种元素的含量，以锆复合氧化物中的所有金属元素的总摩尔数为基准，存在 5~50 摩尔%。

构成结晶性氧化锆的氧化锆为 4 价，因此，其被 2 价的碱土金属、3 价的稀土金属或 IIIB 族元素，例如镧置换时，如图 1 (B) 所示，在晶格内形成不存在氧的氧缺陷。

并且，在该复合氧化物中，如上所述，碱金属例如铯被载持，通过该铯，如图 1 (C) 所示，电子 e^- 被提供到氧缺陷中。被提供了该电子的氧缺陷显示出非常强的碱性，因此，被提供了电子的氧缺陷以下称为超强碱性点。

在本发明的废气净化用催化剂中，作为载体的锆复合氧化物在整体都具有图 1 (C) 所示结晶结构，并且，整体上均匀分布无数超强碱性点。利用通过镧等置换了氧化锆中的一部分锆的载体的以往的催化剂，是由共沉淀法或者醇盐法这种以往的复合氧化物的制造方法制造的，不能充分使镧置换锆，没有足够的超强碱性点，并且也不能使这些超强碱性点均匀分布。对此，本发明的催化剂的载体中，通过使用

规定方法，能够使足够量的镧等与锆置换，使足够量的超强碱性点均匀分布。该足够量的镧等的置换可以由元素置换引起的锆氧化物的晶格的延伸大致为理论值这一点反映。

由此，通过选自碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的至少一种金属来置换一部分锆、该元素置换引起的晶格的延伸大致为理论值的锆复合氧化物可以利用以下方法进行制造。

即，通过使水解而生成锆的氢氧化物的有机化合物溶解后的有机相、与将选自碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素中的第二元素作为离子包括在内的水相接触，在通过其界面的锆有机化合物的水解反应来生成锆的氢氧化物的过程中，向该生成物中引入第二元素，烧成得到的复合氢氧化物（前驱物），得到锆和第二元素的复合氧化物。

在此，水解生成锆的氢氧化物的有机化合物是公知的，在本发明中可以使用其中任意一个。例如，可以列举出锆醇盐、乙酰丙酮锆络合物。

锆 $Zr(OR)_4$ 的水解反应也是公知的，形式上可以表达为： $Zr(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Zr(OH)_4 + 4ROH$ ，其次， $Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + 2H_2O$ 。

乙酰丙酮锆络合物 $(CH_3COCH_2COCH_3)_4Zr$ 的水解反应也是公知的，可以表示为 $(CH_3COCH_2COCH_3)_4Zr + 4ROH \rightarrow 4CH_3COCH_2C(OH)CH_3 + Zr(OH)_4$ ，其次， $Zr(OH)_4 \rightarrow ZrO_2 + 2H_2O$ 。

如果从极性有机溶剂、无极性有机溶剂等之中选择适当的溶剂，则锆醇盐或乙酰丙酮锆络合物等的有机金属化合物能够相对容易地溶解。作为有机溶剂的例子，有环己烷、苯等的碳氢化合物、己醇等直链醇、丙酮等的酮类。作为有机溶剂的选择标准，有形成表面活性剂的溶解度的其他微乳剂的区域的大小（水/表面活性剂的摩尔比较大）

等。

公知的是，在溶解了这种水解生成氢氧化物的有机金属化合物的有机相中添加水时，有机金属化合物的水解反应开始，并进行。一般地，在溶解了有机金属化合物的有机相中添加水，并搅拌，能够得到金属氢氧化物。

并且，公知的是，在有机相（油相）中形成用表面活性剂使水相微细地分散的油中水型乳剂、微乳剂，在该有机相（油相）中添加有机金属化合物（将有机金属化合物溶解到有机溶剂中的溶液），并进行搅拌，生成微细的金属氢氧化物或氧化物。虽然并不仅限于此，但可以考虑由表面活性剂围住的水相所构成的许多胶粒表面变为反应核，或者使表面活性剂生成的氢氧化物的微粒子稳定，由此得到微细的生成物粒子。

公知的是，如上所述，在水解反应中，多个水解性有机金属化合物溶解到有机相中，由此，使其与水接触时，该多个有机金属化合物水解，多个金属的氢氧化物同时生成。

在本发明中，其特征在于，使该水解性有机金属化合物中的一种（含锆的化合物）存在于有机相中，该有机相与水相接触时，从碱土金属、稀土金属以及 IIIB 族元素所构成的群中选出第二金属元素，并且第三以后的金属元素不是像以往那样存在于有机相中，而是在水相中作为离子存在。

使其在水相中作为离子存在，可以使用水溶性金属盐，特别是，硝酸盐、氯化物等无机酸盐，还有乙酸盐、乳酸盐、草酸盐等有机酸盐。存在于水相中的第二元素的离子除了可以是金属的单体离子之外，还可以是包括第二元素的络离子。第三以后的元素的离子也是同样的。

使有机相与水相接触时，有机相中的有机锆化合物与水接触，由此引起水解反应，生成锆的氢氧化物或氧化物，但此时，根据本发明，可以发现存在于水相中的金属离子被吸入作为水解生成物的锆的氢氧化物（或氧化物）中。该现象是以往不知道的。虽然没有充分理解水相中的离子即使不做特别的沉淀操作也能被吸入氢氧化物中的理由，但以有机锆化合物为醇盐的情形为例进行说明时，可以理解为，醇盐被水解时，水相中的第二金属离子诱导醇盐，进行水解，或者醇盐进行了水解的微小的氢氧化物捕获水相中规定量的金属离子，并凝集而成。

根据本发明，尤其是在本新制造方法中，存在于水相中的第二金属元素的离子被吸入到有机相中的锆的有机锆化合物水解得到的氢氧化物中，可以获得得到的氢氧化物中的锆和第二金属元素非常均匀地分散了的氢氧化物，可以发现与以往的醇盐法、即有机相中存在多个金属醇盐的情况相比，能够得到显著优秀的均匀度。即使在比较低的烧成温度下，也能得到烧成后的复合氧化物的锆和第二金属元素以原子水平理想混合的复合氧化物（固溶体）。这是以往的金属醇盐法无法达到的。在以往的金属醇盐法中，由于根据金属醇盐的种类不同，稳定性也不同，第一金属元素和第二金属元素之间只能得到不均匀的生成物。

本发明中所用的复合氧化物中的锆及第二金属元素的相对比可以根据有机相中的锆的量和水相中的第二金属元素的量的比进行调整。

在本发明中，优选的是，反应体系是油中水型乳剂类或者微乳剂类。这种情况下，可以考虑为，第一，微乳剂直径小至数 nm~十数 nm，油相-水相界面非常宽大（直径为 10nm 的情况下为 8000m²/升左右）而引起的水解速度的高速化，第二，水相被分壳化，每个仅含有极少量的金属离子（大概 100 个左右）而引起的均匀化的效果。

在这种目的下，微乳剂的水相的直径为 2~40nm，优选的是 2~15nm，更优选的是 2~10nm。

形成油中水型乳剂类或微乳剂类的方法是公知的。作为有机相介质，可以使用环己烷、苯等碳氢化合物、己醇等直链醇、丙酮等的酮类等与上述有机溶剂同样的物质。在本方案中使用的表面活性剂可以是非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂等多种活性剂根据用途与有机相（油相）成分组合使用。

作为非离子型表面活性剂，可以使用以聚氧化乙烯（n=5）壬基苯基醚为代表的聚氧化乙烯壬基苯基醚类，聚氧化乙烯（n=10）辛基苯基醚为代表的聚氧化乙烯辛基苯基醚类，聚氧化乙烯（n=7）十六烷基醚等为代表的聚氧化乙烯烷基醚类表面活性剂，聚氧化乙烯山梨糖醇三油酸酯为代表的聚氧化乙烯山梨糖醇类表面活性剂等。

作为阴离子型表面活性剂，可以使用双-2-亚乙基己基硫代琥珀酸钠等，阳离子型表面活性剂可以使用氯化十六烷基三甲基胺或溴化十六烷基三甲基胺等。

优选的是，使用油中水型乳剂类或微乳剂类，但也可以使用水中油型乳剂类。

在本发明中，在制造三种以上元素的复合氧化物的情况下，使第三以后的元素存在于水相中。这是由于使有机相中存在多个水解性有机金属化合物时，有机相中的水解性有机金属化合物间的稳定性存在差异，因而产生不均匀的生成物。但是，虽然锆和第二金属元素间必须均匀，但锆和第三金属元素间均匀性不重要时，有机相中也可以存在第三元素的有机金属化合物。

如上所述，使有机相和水相接触并进行水解反应时，一般生成氢

氧化物（前驱物）。根据本发明，总之在生成物干燥后进行烧成，制造复合氧化物。生成物的分离、干燥方法与以往同样即可。

烧成条件也可以与以往同样地，烧成温度、烧成氛围等根据特定的复合氧化物的种类选择即可。但是，一般来说，可以以与以往相比更低的温度烧成。可以看作是，由于金属元素预先均匀分散，因此，使得金属元素在固体中扩散的能量少也是可以的。

图 2 以利用微乳剂合成镧锆氧化物为例示意性地表示了上述锆复合氧化物的制造方法。参照图 2，微乳剂 ME 的水相中溶解有硝酸镧等，向其中添加并混合锆醇盐，由此合成镧锆氧化物。即，向微乳剂的有机相中仅添加一种金属醇盐，即锆醇盐。由于有机相中存在多个金属醇盐时其稳定性有差异，因此，相对于有机相与水接触时不能得到均匀的水解生成物，根据本发明方法能够解决该问题。因此，在合成三种以上的金属元素的复合氧化物时，第三元素以后添加到水相中。

水解性有机金属化合物的水解反应是公知的。可以看出，根据本发明，使有机相中的水解性有机锆化合物与水相接触，进行水解反应时，在水相中，第二元素作为离子存在时，第二元素被吸入作为水解反应生成物的氢氧化物中。该反应是：水相中的第二元素离子被表面活性剂的亲水基电吸引，有机锆、化合物被水解时同时被吸入，由此变为含有第二元素的复合氧化物。并且，可以看出，由于该反应，有机锆化合物中含有的锆和水相中的第二元素可以均匀地分散、混合在水解反应生成物、甚至复合氧化物中。

将这样得到锆复合氧化物作为载体使用，通过使用与以往同样的方法，将碱金属和贵金属载持在该载体上，得到本发明的废气净化用催化剂。

对于利用这样得到的本发明的废气净化用催化剂进行的、以稀空

燃比进行燃烧时净化 NO_x 的作用进行说明。图 3 表示将本发明的废气净化用催化剂应用于火花点火式内燃机的情况。另外，本发明也可以应用于压燃式内燃机。

参照图 3，1 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 是废气阀、11 是废气口。进气口 9 通过所对应的进气支管 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的质量流量的吸入空气量传感器 18。另一方面，废气口 11 通过废气歧管 19 与内置有本发明的废气净化用催化剂 20 的催化转化器 21 连接。

废气歧管 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、即所谓的共轨 26 连接。由排出量可变的电控式燃料泵 27 向该共轨 26 内提供燃料，提供给共轨 26 内的燃料通过各燃料供给管 25 提供给燃料喷射阀 6。在共轨 26 上安装了用于检测共轨 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，以便使共轨 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 40 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 的底壁面引导而朝向火花塞 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 5 内的平均空燃比仍然稀薄, 因而废气的空燃比自然也稀薄。

另一方面, 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。

当在稀空燃比状态下进行燃烧时, 利用废气净化用催化剂 20 净化从燃烧室 5 排出的 NO_x , 但关于该废气净化用催化剂 20 的 NO_x 净化作用的机理虽然尚不十分明了, 但至今为止分析的结果可以认为是通过下述机理来净化 NO_x 的。

即, 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，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，本发明中的废气净化用催化剂 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 不论废气净化用催化剂 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 4A 或图 4B 所示的某种形式被废气净化用催化剂 20 的超强碱性点所捕获。在此情况下，由于上述废气净化用催化剂 20 的整个载体上均匀布满无数个超强碱性点，因而废气净化用催化剂 20 可吸附极大数量的一氧化氮 NO 。

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) 受废气净化用催化剂 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 $\text{N}-\text{O}$ 键产生分解，在此情况下，废气净化用催化剂 20 的温度越高，该 $\text{N}-\text{O}$ 键越容易断裂。事实上，一氧化氮 (NO) 一吸附到超强碱性点上，该 $\text{N}-\text{O}$ 键很快就会断裂，并分解为氮 (N) 和氧 (O)，这时，如图 4 (C) 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废气净化用催化剂 20 上移动。

在废气净化用催化剂 20 上移动的氮 (N) 与被废气净化用催化剂 20 的其它超强碱性点吸附的一氧化氮 (NO) 的氮 (N) 或在废气净化用催化剂 20 上移动的其它氮 (N) 结合后生成氮分子 (N_2)，脱离废气净化用催化剂 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（O）以氧离子（ O^- ）的形式被超强碱性点捕获，因而存在于废气净化用催化剂 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 N_2O 。

下面对废气净化用催化剂 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（ $N-O^-$ ）被该过剩氧（ O_2 ）所氧化，并因此形成硝酸根离子（ NO_3^- ）。即，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+} ）上的形式保持在废气净化用催化剂 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，废气净化用催化剂 20 的温度一升高，则在废气净化用催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子（ NO_3^- ）。因此，若把废气净化用催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子（ NO_3^- ）时的废气净化用催化剂 20 的下限温度称为基准温度，则该基准温度由废气净化用催化剂 20 决定，在本发明的废气净化用催化剂 20 的情况下，该基准温度大体为 600℃，即，当废气净化用催化剂 20 的温度低于该基准温度时，废气净化用催化剂 20 上就会生成硝酸根离子（ NO_3^- ），当废气净化用催化剂 20 的温度高于该基准温度时，则废气净化用催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子（ NO_3^- ）。

另一方面，当在稀空燃比状态下进行燃烧时，载持在废气净化用催化剂 20 上的铈（Ce）之类的金属被废气中含有的过剩氧（ O_2 ）氧化（ $Ce_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2CeO_2$ ），因而氧可储存在废气净化用催化剂 20 上。由于该储存的氧稳定进入了晶构之内，因而即使废气净化用催化剂 20 的温度上升，该储存的氧也不会从废气净化用催化剂 20 上脱离。

综上所述，当在稀空燃比状态下进行燃烧且废气净化用催化剂 20 的温度高于基准温度时，废气净化用催化剂 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，在废气净化用催化剂 20 上还保持着所储存的氧。但此时，在废气净化用催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子（ NO_3^- ）。

相对于此，即使在稀空燃比状态下进行燃烧且废气净化用催化剂 20 的温度低于基准温度时，在废气净化用催化剂 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，废气净化用催化剂 20 上还保持着所储存的氧。但此时，在废气净化用催化剂 20 上生成了大量的硝酸根离子（ NO_3^- ）。

即，换言之，当废气净化用催化剂 20 的温度低于基准温度时，废气中的一氧化氮（NO）在废气净化用催化剂 20 上变为硝酸根离子（ NO_3^- ），因此，虽然这时在废气净化用催化剂 20 上存在大量的硝酸根离子（ NO_3^- ），但是保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子（ O^- ）相对较少。

与之相反，当废气净化用催化剂 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，因而废气净化用催化剂 20 上几乎不存在硝酸根离子（ NO_3^- ）。此外，由于这时吸附到废气净化用催化剂 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。

下面对废气净化用催化剂 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废气净化用催化剂 20 的温度而变化，因而首先对废气净化用催化剂 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废气净化用催化剂 20 的温度高于基准温度时，如上所述，在废气净化用催化剂 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，则废气净化用催化剂 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^-)，则废气净化用催化剂 20 就会变为如图 4 (D) 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 4 (C) 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废气净化用催化剂 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并清除其余的氧离子 (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^-) 一并清除掉的。事实上，已通过实验证明了，通过向废气净化用催化剂 20 提供将保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 从废气净化

用催化剂 20 上清除所需的能量，从而将保持在废气净化用催化剂 20 上的部分氧离子从废气净化用催化剂 20 上清除，则在该清除作用激发下将保持在废气净化用催化剂 20 上的其余氧离子 (O^-) 一并从废气净化用催化剂 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。

即，为了清除保持在废气净化用催化剂 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。

另外，作为应提供的能量有各种能量。例如若提高废气的温度或废气净化用催化剂 20 的温度，则可以清除保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-)。因此，作为可提供的能量，可使用热能。

废气净化用催化剂 20 的温度越高，保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 越容易脱离。因而如图 5 所示，将保持在废气净化用催化剂 20 上的一部分氧离子 (O^-) 从废气净化用催化剂 20 上清除所需的能量 E，随着废气净化用催化剂 20 的温度 TC 升高而减少。

如上所述，当废气净化用催化剂 20 的温度高于基准温度时，若在稀空燃比状态下继续燃烧，则废气净化用催化剂 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，周期性地向废气净化用催化剂 20 提供能量，以便在废气净化用催化剂 20 被氧离子 (O^-) 掩埋之前将保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 从废气净化用催化剂 20 上清除掉。

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，可以随着废气净化用催化剂 20 的温度升高而加大向废气净化用催化剂 20 提高能量之后到下次提供能量间的时间间隔。

此外，还可推算出保持在废气净化用催化剂 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。即，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^-) 的形式保持在废气净化用催化剂 20 上。因此，保持在废气净化用催化剂 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 6 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，保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的总量可根据图 6 所示的一氧化氮量 $Q(NO)$ 的累计值推算出。因此在本发明中，把图 6 所示的一氧化氮量 $Q(NO)$ 的累计值作为保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的推算总量使用。

图 7 示出废气净化用催化剂 20 的温度高于基准温度时的图 6 所示的 $Q(NO)$ 的累计值 ΣQ 、废气净化用催化剂 20 的温度 TC 以及所提供的能量之间的关系。

从图 7 可知，当保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 的累计量 ΣQ 超过设定量 QX 时则提供能量。这时即可将保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 清除掉。此外，一提供能量，则促进吸附在废气净化用催化剂 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，由于废气净化用催化剂 20 的温度越高，提供能量时氧离子 (O^-) 越容

易被清除，因此当保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 的数量相同的情况下，废气净化用催化剂 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 7 所示，提供给废气净化用催化剂 20 的能量的量，随着废气净化用催化剂 20 的温度 TC 升高而减少。

图 8 示出能量的供给控制过程。

从图 8 可知，首先在步骤 100 中根据图 6 所示的图像计算出一氧化氮量 $Q(NO)$ 。接着在步骤 101 中通过在 ΣQ 上累加 $Q(NO)$ 而计算出累计量 ΣQ 。接着在步骤 102 中判断累计量 ΣQ 是否超过设定量 QX ，当 $\Sigma Q > QX$ 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，且废气净化用催化剂 20 温度高于由废气净化用催化剂 20 决定的基准温度时，在从废气净化用催化剂 20 上清除保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 时，通过向燃烧室 5 内或废气中提供还原剂，以尖峰状加浓燃烧室 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废气净化用催化剂 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 9 示出进行此种加浓控制时的情况。

即,如图9所示,当保持在废气净化用催化剂20上的氧离子(O^-)和一氧化氮(NO)的累加总量 ΣQ 超过设定量 QX 时,则通过向燃烧室5内或废气中提供还原剂而以尖峰状加浓燃烧室5内或废气的空燃比 A/F ,这样即可清除保持在废气净化用催化剂20上的氧离子(O^-)。

在该实施例中,作为还原剂使用了含碳氢化合物等的燃料,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。即,就图9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 Qr 。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,且废气净化用催化剂20的温度高于由废气净化用催化剂20决定的基准温度时,若向废气净化用催化剂20提供使保持在废气净化用催化剂20上的部分氧脱离废气净化用催化剂20所需的还原剂,则可将保持在废气净化用催化剂20上的其余氧从废气净化用催化剂20上清除掉。参照图10更为详细地对此时的现象进行说明。

图10示出当把流入废气净化用催化剂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状加浓时从废气净化用催化剂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,废气净化用催化剂20的温度高于基准温度时,废气净化用催化剂20上保持着氧离子(O^-)和一氧化氮(NO),此外,废气净化用催化剂20上还保持着所储存的氧。但在废气净化用催化剂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,则保持在废气净化用催化

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废气净化用催化剂 20, 由于将空燃比 A/F 由稀切换为浓时, 保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 脱离, 因而此时从废气净化用催化剂 20 流出的废气中的氧浓度如图 10 所示, 受脱离的氧离子 (O^-) 的影响并不为零。即, 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) 的形式从废气净化用催化剂 20 中排出, 因而如图 10 所示, 当把空燃比 A/F 从稀切换为浓时, 从废气净化用催化剂 20 中流出的废气中的氧浓度为一定量。接着, 由于脱离的氧离子 (O^-) 的量随着时间变少, 其氧浓度如图 10 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, 氧浓度维持在零上。

另一方面, 当将空燃比 A/F 由稀切换为浓时, 保持在废气净化用催化剂 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, 储存在废气净化用催化剂 20 中的氧 (O^{2-}) 也被还原剂还原。因而如图 10 所示, 在空燃比处于浓空燃比的期间内, 从废气净化用催化剂 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^-) 从废气净化用催化剂 20 上清除, 在该清除作用的激发下, 也可将保持在废气净化用催化剂 20 上的其余氧离子 (O^-) 从废气净化用催化剂 20 上一并清除。此外, 一提供还原剂, 即可将吸附在废气净化用催化剂 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 11 表示以当量比表示的还原剂量 Q_r 与废气净化用催化剂 20 的温度 TC 之间的关系，用于为了恢复废气净化用催化剂 20 的净化性能而加浓空燃比时。其中，在利用还原剂还原一氧化氮（NO）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^- ）的形式被废气净化用催化剂 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 11 可知，当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 高于基准温度 T_s 时，还原剂量的当量比小于 1.0。换言之，当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 高于基准温度 T_s 时，为了清除保持在废气净化用催化剂 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。

在使用本发明的废气净化用催化剂的实施例中，可在废气净化用催化剂 20 的温度 TC 为 1000°C 左右的高温下净化 NO_x ，当在废气净化用催化剂 20 的温度 TC 为 1000°C 左右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废气净化用催化剂 20 的净化性能。即，通过提供少于还原进入废气净化用催化剂 20 中的一氧化氮（NO）所需量的还原剂即可恢复废气净化用催化剂 20 的 NO_x 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 11 可知，加浓空燃比时应提供的还原剂的量 Q_r ，当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 为 800°C 左右时，只需要还原流入废

气净化用催化剂 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, 当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 为 900°C 左右时只需要还原流入废气净化用催化剂 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, 当废气净化用催化剂 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。即, 从图 9 及图 11 可知, 为了清除保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 而提供的还原剂量 Q_r 可随着废气净化用催化剂 20 的温度 TC 升高而减少。

另一方面, 当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 低于基准温度 T_s 时, 如图 10 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。即, 如上文所述, 当在稀空燃比状态下进行燃烧且废气净化用催化剂 20 的温度 TC 低于基准温度 T_s 时, 在废气净化用催化剂 20 的超强碱性点上仍保持着氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO), 此外, 在废气净化用催化剂 20 上仍保持着储存的氧。不过, 这时废气中的一氧化氮 (NO) 在废气净化用催化剂 20 上变成硝酸根离子 (NO_3^-), 因此, 废气净化用催化剂 20 上有大量硝酸根离子 (NO_3^-), 而保持在废气净化用催化剂 20 上的氧离子 (O^-) 和一氧化氮 (NO) 很少。即, 当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 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^-) 的形式被废气净化用催化剂 20 所吸收, 因而, 可净化废气中的 NO_x 。

这时若加浓空燃比, 则可将废气净化用催化剂 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%, 因而为了还原废气净化用催化剂 20 所吸收的硝酸根离子 (NO_3^-) 需要比还原废气净化用催化剂 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。

即使在废气净化用催化剂 20 的温度 TC 低于基准温度 T_s 时仍可累加根据图 6 所示的图像计算出的一氧化氮量 $Q(NO)$ ，如图 12 所示，当该累计量 $\Sigma Q(NO)$ 超出允许量 MAX 时，可暂时加浓空燃比 A/F。这样即可恢复废气净化用催化剂 20 的净化性能。比较图 12 及图 9 可知，此时的还原剂量 Q_r 与图 9 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 并不依赖于废气净化用催化剂 20 的温度 TC。

图 13 表示还原剂的供给控制过程。

参照图 13，首先在步骤 200 中判断废气净化用催化剂 20 上的温度 TC 是否高于基准温度 T_s 。当 $TC > T_s$ 时则进入步骤 201，清除保持在废气净化用催化剂 20 上的氧。即在步骤 201 中根据图 6 所示的图像计算出一氧化氮量 $Q(NO)$ 。接着在步骤 203 中通过将 $Q(NO)$ 累加到 ΣQ 上而计算出累计量 ΣQ 。接着在步骤 204 中判断累计量 ΣQ 是否超过设定量 QX，当 $\Sigma Q > QX$ 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。

另一方面，当在步骤 200 中判断为 $TC \leq T_s$ 时，则进入步骤 209，进行 NO 还原处理，以还原废气净化用催化剂 20 所吸收的硝酸根离子 (NO_3^-) 以及一氧化氮 (NO)。该 NO 还原处理如图 14 所示。参照图 14，首先在步骤 210 中根据图 6 所示的图像累加一氧化氮量 $Q(NO)$ ，接着在步骤 211 中通过将 $Q(NO)$ 累加到 $\Sigma Q(NO)$ 上而计算出累计量 $\Sigma Q(NO)$ 。接着在步骤 212 中判断累计量 $\Sigma Q(NO)$ 是否超过允许量 (MAX)，当 $\Sigma Q(NO) > MAX$ 时进入步骤 213，计算出应提供的还原剂量。接着，通过在步骤 214 中供给还原剂来进行加浓空燃比处理，接着在步骤 215 中将 $\Sigma Q(NO)$ 清零。

如上文所述，当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 高于基准温度 T_s

时, 可根据废气净化用催化剂 20 的温度 TC 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, 可根据废气净化用催化剂 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 15 所示, 在采用本发明的废气净化用催化剂的第 3 实施例中, 将为了清除保持在废气净化用催化剂 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 t_X 随着废气净化用催化剂 20 的温度 TC 的升高程度相应增大。

图 16 表示用于实行第 3 实施例的还原剂的供给控制过程。

参照图 16, 首先在步骤 220 中判断废气净化用催化剂 20 的温度 TC 是否高于基准温度 T_s 。当 $TC > T_s$ 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 t_X 。接着在步骤 223 中判断经过时间 Σt 是否超过目标经过时间 t_X , 当 $\Sigma t > t_X$ 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。

另一方面, 当在步骤 220 中判断为 $TC \leq T_s$ 时, 进入步骤 208, 实施图 14 所示的 NO 还原处理。

图 17 示出第 4 实施例。如图 17 所示, 在该实施例中, 在处于废气净化用催化剂 20 下游的排气管 43 内配置用于检测废气净化用催化剂 20 的废气中的 NO_x 浓度的 NO_x 浓度传感器 44。

在废气净化用催化剂 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 被废气净化用催化剂 20 捕获, 因而从

废气净化用催化剂 20 中流出的废气中几乎不含 NO_x 。然而，一旦废气净化用催化剂 20 的超强碱性点中有相当一部分被氧离子 (O^-) 掩埋，则未被废气净化用催化剂 20 捕获，而直接通过废气净化用催化剂 20 的 NO_x 量会逐渐增大。因而在该第 4 实施例中，当从废气净化用催化剂 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，使流入废气净化用催化剂 20 的废气的空燃比以尖峰状由稀变浓。

图 18 表示用于实施该第 4 实施例的还原剂的供给控制过程。

参照图 18，首先在步骤 230 中利用 NO_x 浓度传感器 44 检测出从废气净化用催化剂 20 中流出的废气中的 NO_x 浓度 De 。接着在步骤 231 中判断 NO_x 浓度传感器 44 所检测出的 NO_x 浓度 De 是否大于允许值 DX 。当 $\text{De} \leq \text{DX}$ 时结束该处理循环。与之相反，当 $\text{De} > \text{DX}$ 时，则进入步骤 232，判断废气净化用催化剂 20 的温度 TC 是否高于基准温度 Ts 。当 $\text{TC} > \text{Ts}$ 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 $\text{TC} \leq \text{Ts}$ 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 19 示出另一实施例。在本实施例中，如虚线所示，将废气净化用催化剂 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，或将废气净化用催化剂 51 载持在废气口 11 的内壁面以及废气歧管 19 的内壁面等废气通道的内壁面上。当将废气净化用催化剂 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与废气净化用催化剂 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 ，吸附到废气净化用催化剂 50 上之后分解

为氮(N)和氧(O),当将废气净化用催化剂51载持于废气通道的内壁面上时,从燃烧室5排出的废气与废气净化用催化剂51接触,该废气中所含的一氧化氮(NO)吸附到废气净化用催化剂51上之后分解为氮(N)和氧(O)。

在图20所示的实施例中,在处于废气净化用催化剂20上游的废气歧管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。

图21表示将本发明应用于压燃式内燃机时的情况。在图21中,以相同标号表示与图3所示的火花点火式内燃机相同的构成。在图21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是废气歧管。进气歧管13a经由进气管道14与废气涡轮增压器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。另一方面,废气歧管19与废气涡轮增压器53的废气涡轮53b的入口连接,废气涡轮53b的出口与内置有废气净化用催化剂20的催化转化器21连接。在废气歧管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碳氢化合物之类构成的还原剂。废气歧管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与共轨26连接,由排出量可变的电控式燃料泵27向该共轨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,当为了恢复废气净化用催化剂20的净化性能而使废气的空燃比以周期性尖峰状加浓时,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,当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 高于由废气净化用催化剂 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废气净化用催化剂 20 的 NO_x 所需的还原剂量;当废气净化用催化剂 20 的温度 TC 低于由废气净化用催化剂 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废气净化用催化剂 20 的 NO_x 所需的还原剂量。

下面对图 21 所示的实施例加以说明,其中,配置微粒过滤器以代替废气净化用催化剂 20,在该微粒过滤器上形成废气净化用催化剂层。

图 22 (A) 及图 22 (B) 示出该微粒过滤器的结构。图 22 (A) 是微粒过滤器的主视图,图 22 (B) 是微粒过滤器的侧剖视图。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废气通道 60、61。这些废气通道包括: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 22(A) 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 22 (B) 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废气净化用催化剂层。

在该实施例中,当需要恢复废气净化用催化剂的 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，该低温燃烧法应用于在压燃式内燃机中为了恢复废气净化用催化剂的 NO_x 净化性能而加浓燃烧室内的空燃比时。

在图 21 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 23 进行说明，图 23 表示 EGR 气体的冷却程度改变时的 EGR 率与烟雾之间的关系。而图 23 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 23 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 23 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 23 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，可以抑制烟雾产生，并可以减少 NO_x 的产生量。即，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 24 (A) 及图 24 (B) 对此进行说明。

图 24 (A) 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 24 (A) 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。并且，图 24 (B) 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 24 (B) 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 24 (A) 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 24 (B) 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 24 (B) 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 24 (B) 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 24 (A) 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 24 (A) 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。即,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 25 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 26 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 27 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 27 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 26 及图 27 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,当为恢复废气净化用催化剂的 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。

实施例

实施例 1

在容积为 3L 的烧杯中制作表面活性剂溶液，在其中滴下将 0.03 摩尔硝酸镧溶解到蒸馏水 140 份中的水溶液，并进行搅拌，调制微乳剂液。接着，滴下将 0.12 摩尔四正丁氧基锆溶解到环己烷 200 份中的溶液，进行四正丁氧基锆的水解。立刻生成白色的沉淀物。其后，为了控制沉淀的凝集，利用氨水将 pH 值调节到 8.5。其后连续搅拌 1 小时，进行生成物的熟化。过滤母液，将得到的沉淀在乙醇中清洗三次，在 80℃ 的状态下干燥一晚后，在空气中以 200℃ 烧成 2 小时，得到包括镧和锆的复合氧化物（镧锆氧化物）。该复合氧化物的 La/Zr 的摩尔比是 1/4。

通过 X 线衍射法测量这样得到的镧锆氧化物，求出 (111) 面的面间隔。其结果如图 28 所示。并且，为了进行比较，图 28 还是出了以往方法的共沉淀法和醇盐法所制造的同样的镧锆氧化物的对应数据。

在图 28 中，实线所示直线是连接在 ZrO_2 (La 含有率为 0) 和 $\text{LaZrO}_{3.5}$ (La 含有率 50%) 的组成中的理论晶格的 (111) 面间隔的值之间的直线，表示各组成 (La 含有率) 的计算上的面间隔。共沉淀法或以往的醇盐法得到的是比理论值短的晶格常数，表示大部分 La 没有置换到 ZrO_2 晶格。对此，本发明的镧锆氧化物是完全按照理论值的面间隔， La^{3+} 离子几乎完全置换到 ZrO_2 晶格。

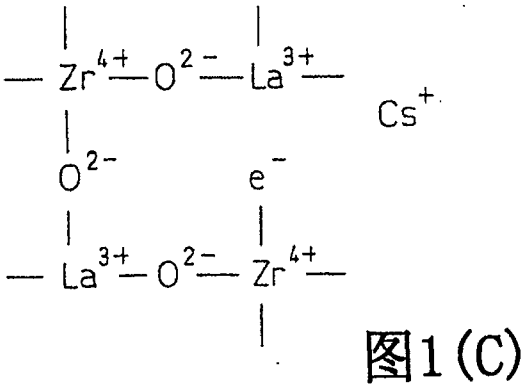
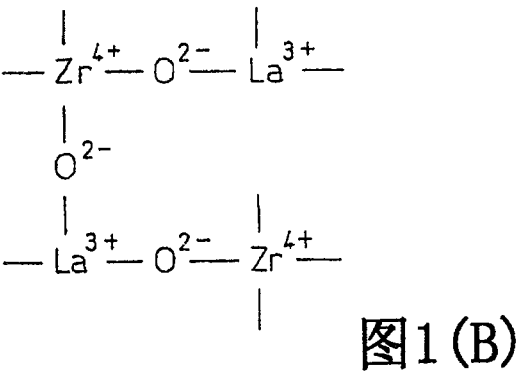
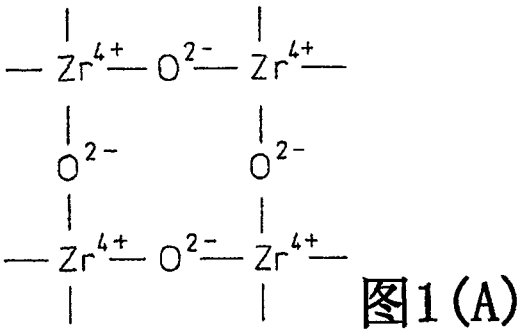
实施例 2

其次，对于实施例 1 中制造的镧锆氧化物，利用普通方法涂布在单片基板上，并使其载持 1 重量%的铂，并载持与镧同摩尔数的铯作为碱金属，得到本发明的废气净化用催化剂。并且，作为比较，使用通

过共沉淀法和醇盐法得到的铟钨氧化物，并同样使其载持铂和铯。

对于这些催化剂的高温 NO_x 吸收性能进行讨论。实验是在 600°C 的还原气氛中还原催化剂后，在 $\text{NO}714\text{ppm}+\text{O}_23\%/\text{N}_2$ 平衡导通下，以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度从 750°C 降温到 100°C ，测量 NO_x 的降低率。结果如图 29 所示。

如图 29 所示，很明显，利用以往的催化剂时，在 700°C 以上时 NO_x 的保持能力突然消失，相对于此，利用本发明的催化剂时，即使在 1000°C 的高温也能保持 NO_x 。



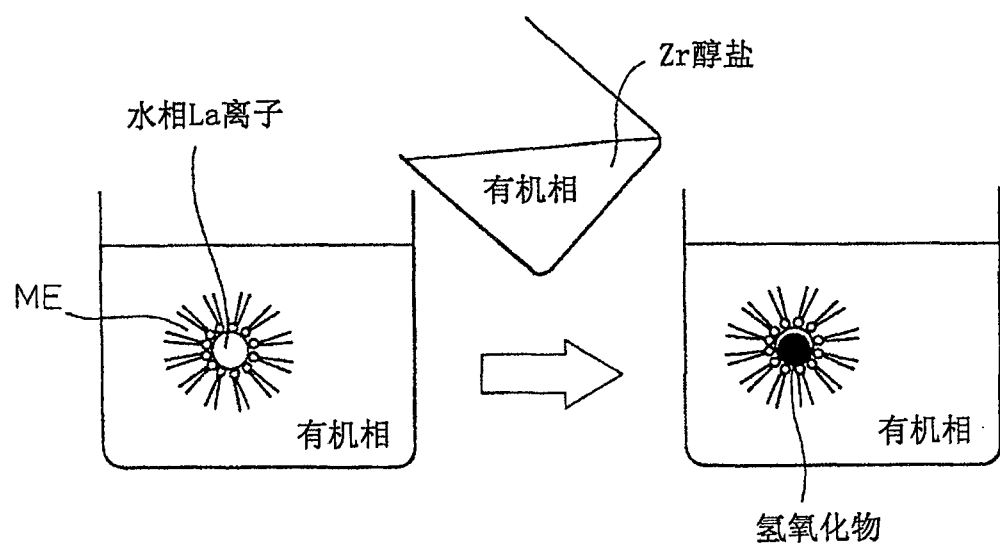


图2

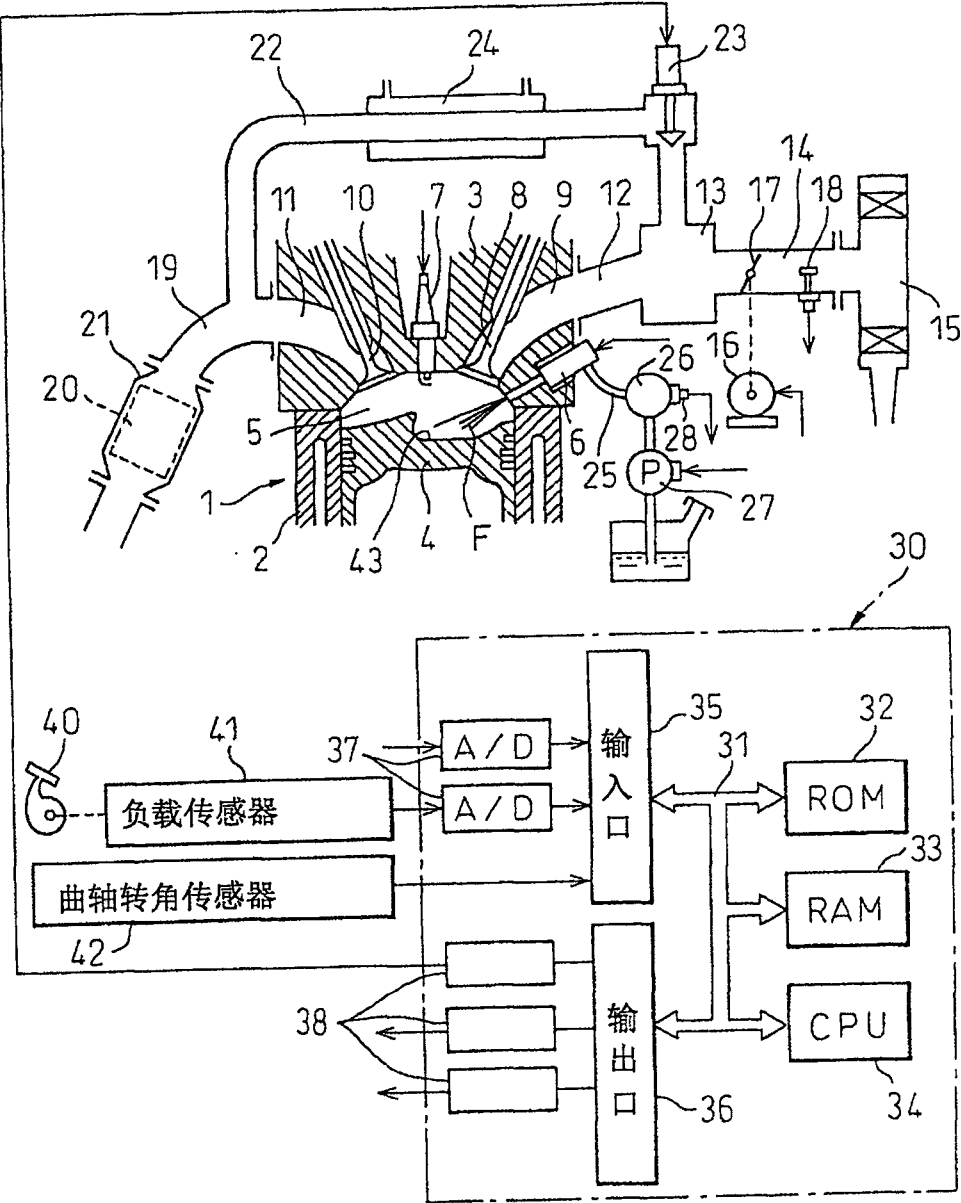


图3

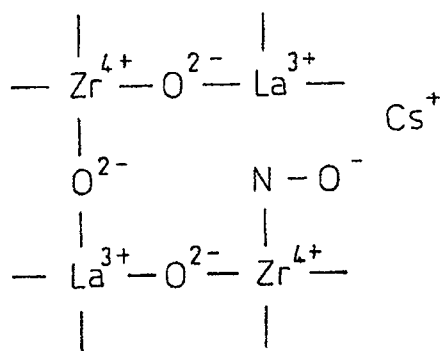


图4(A)

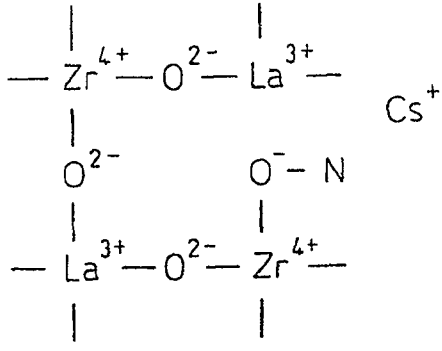


图4(B)

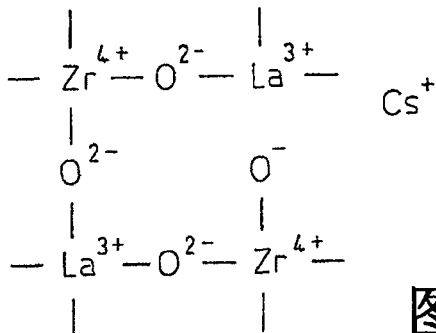


图4(C)

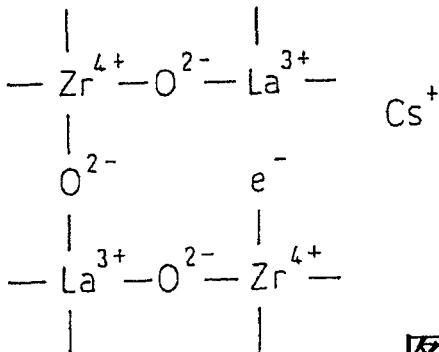


图4(D)

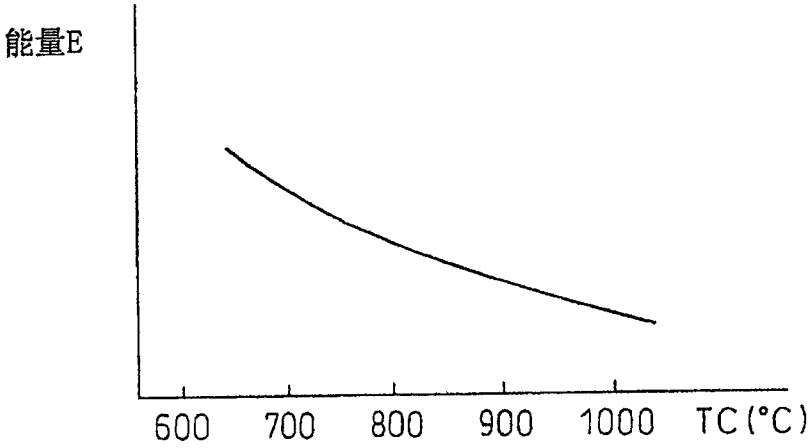


图5

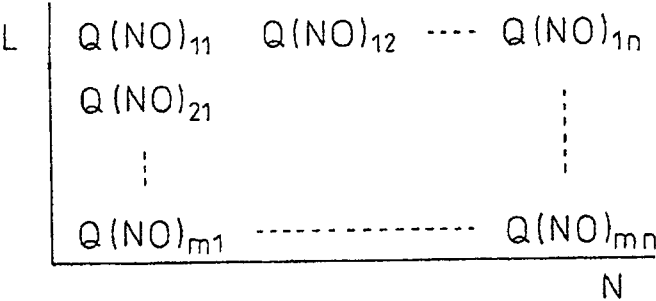


图6

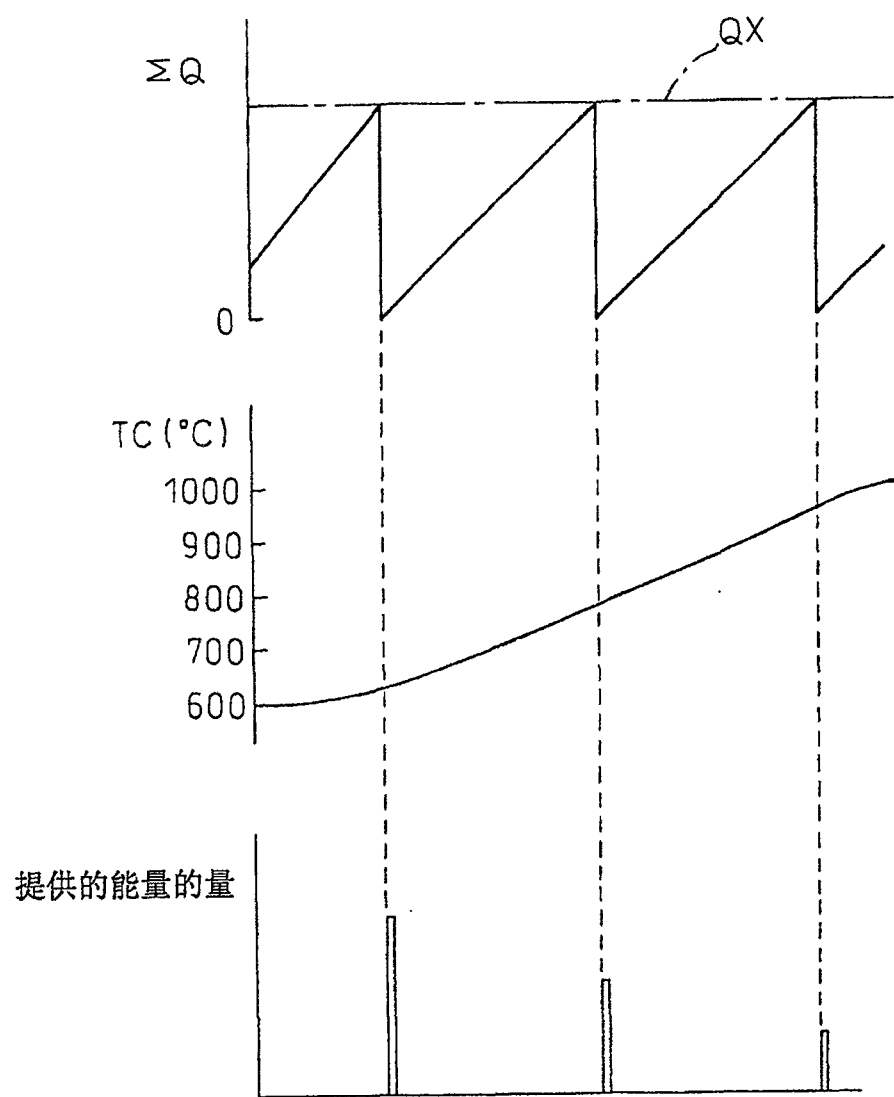


图7

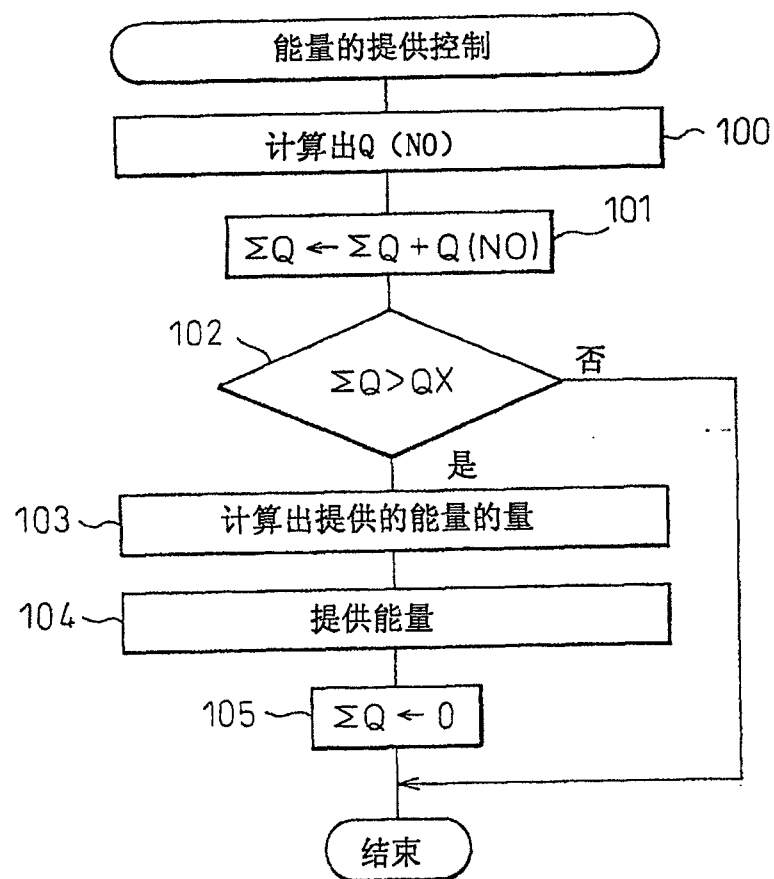


图8

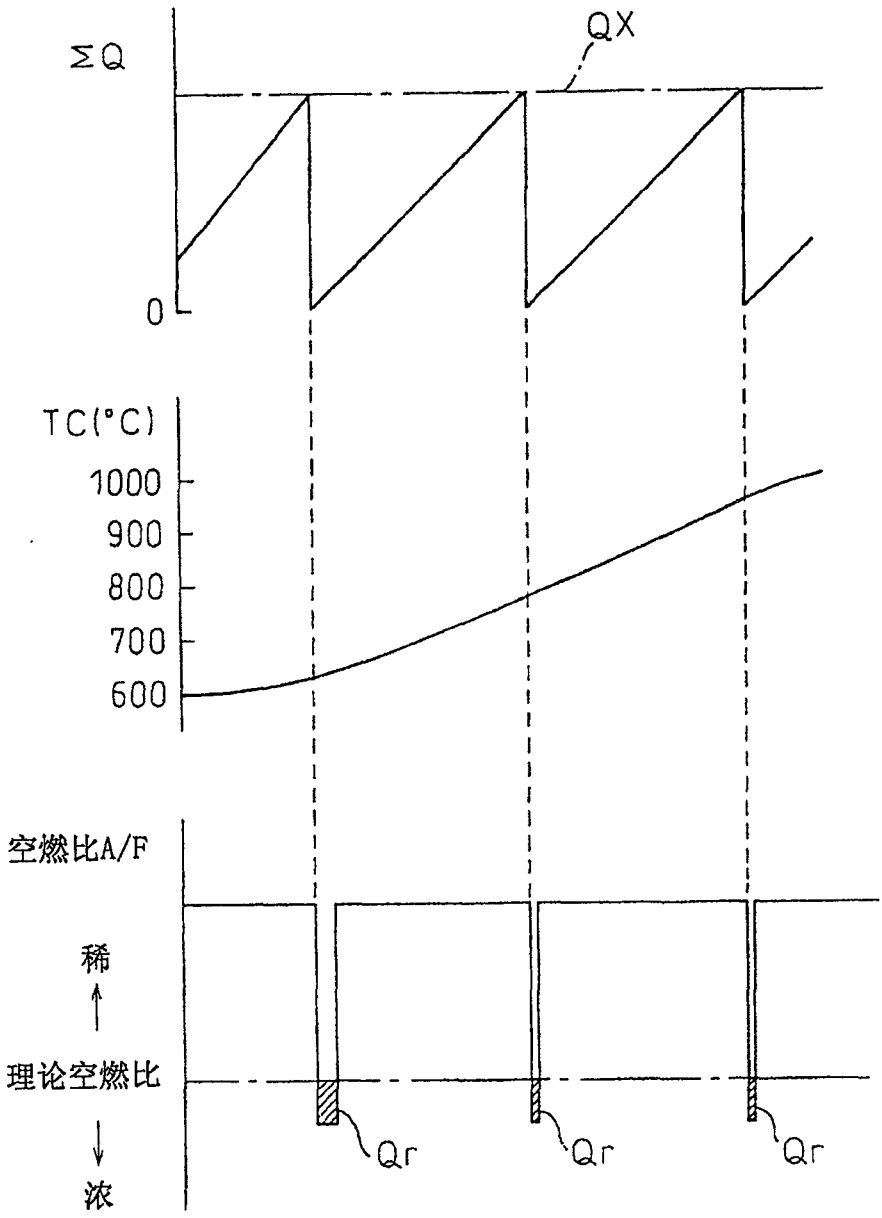


图9

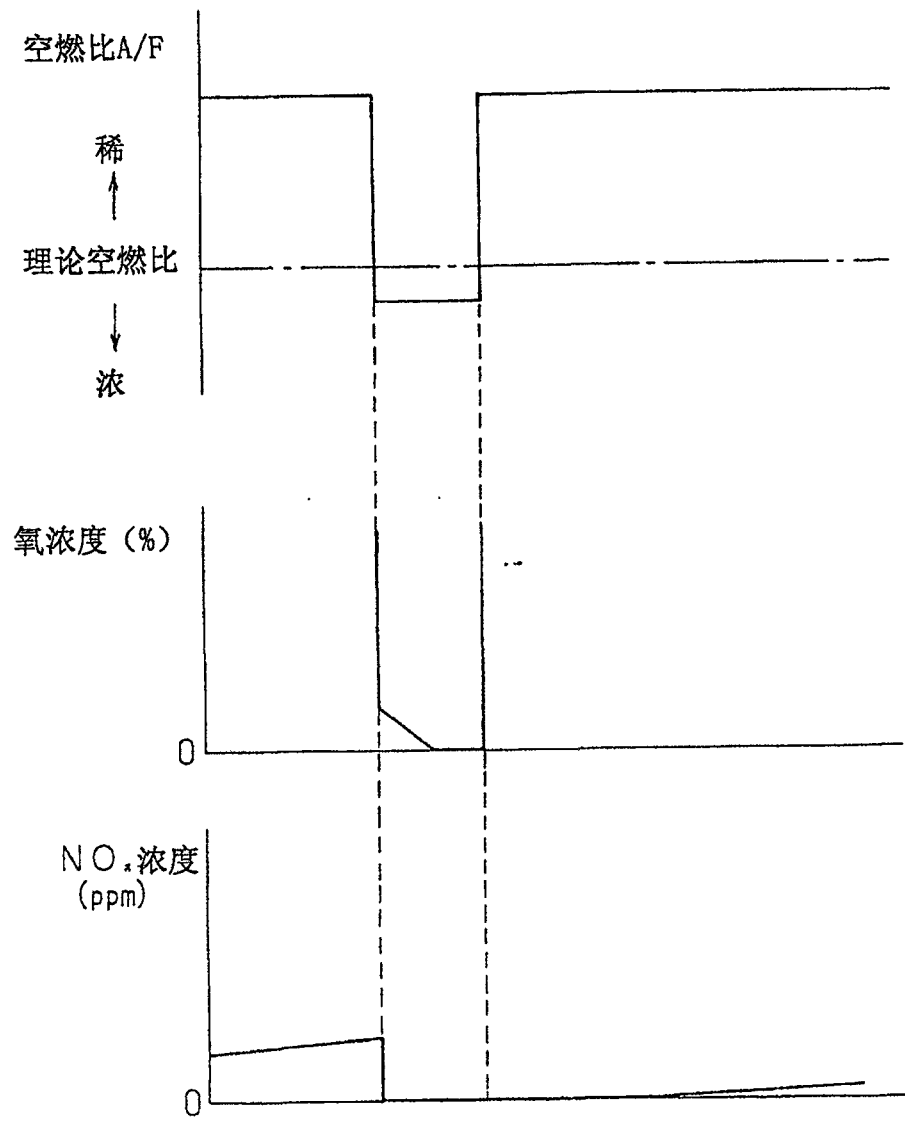


图10

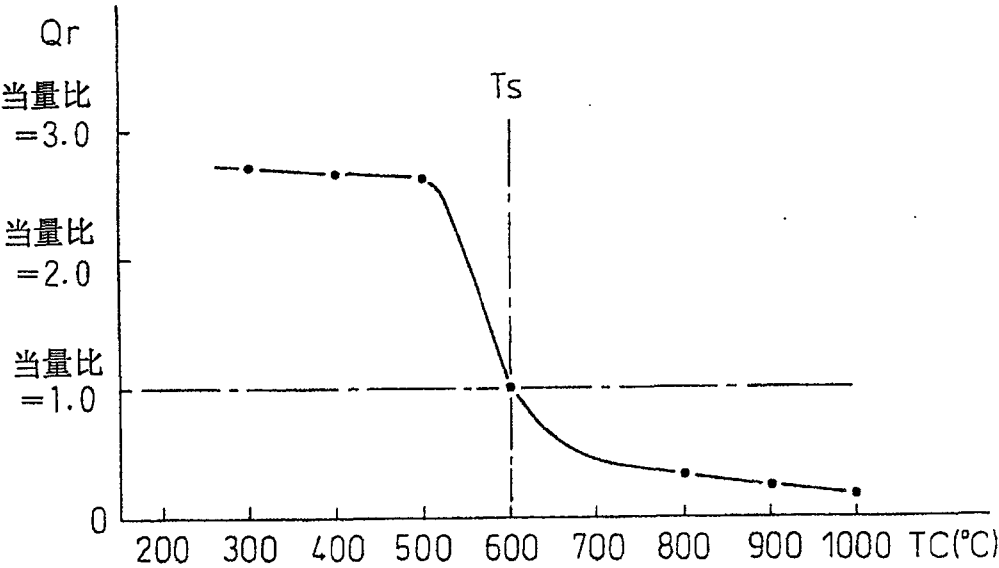


图11

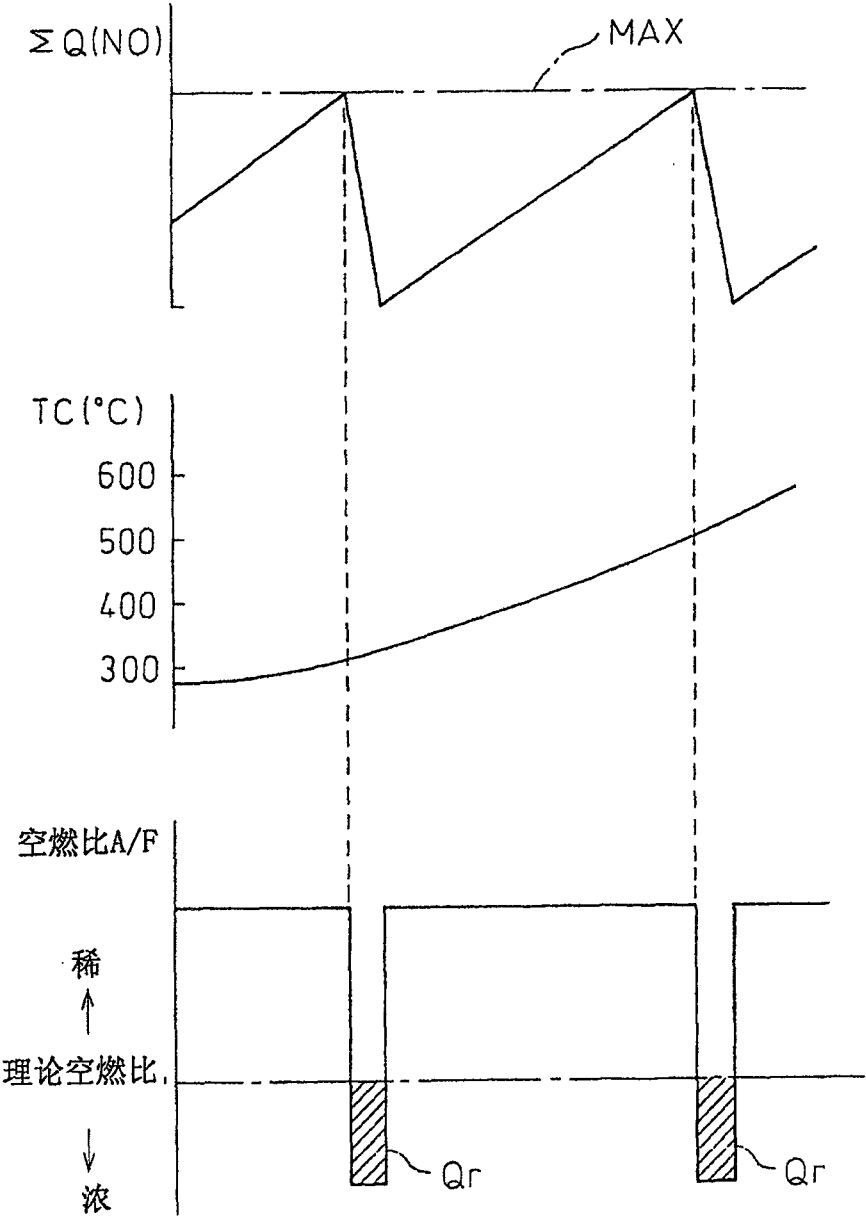


图12

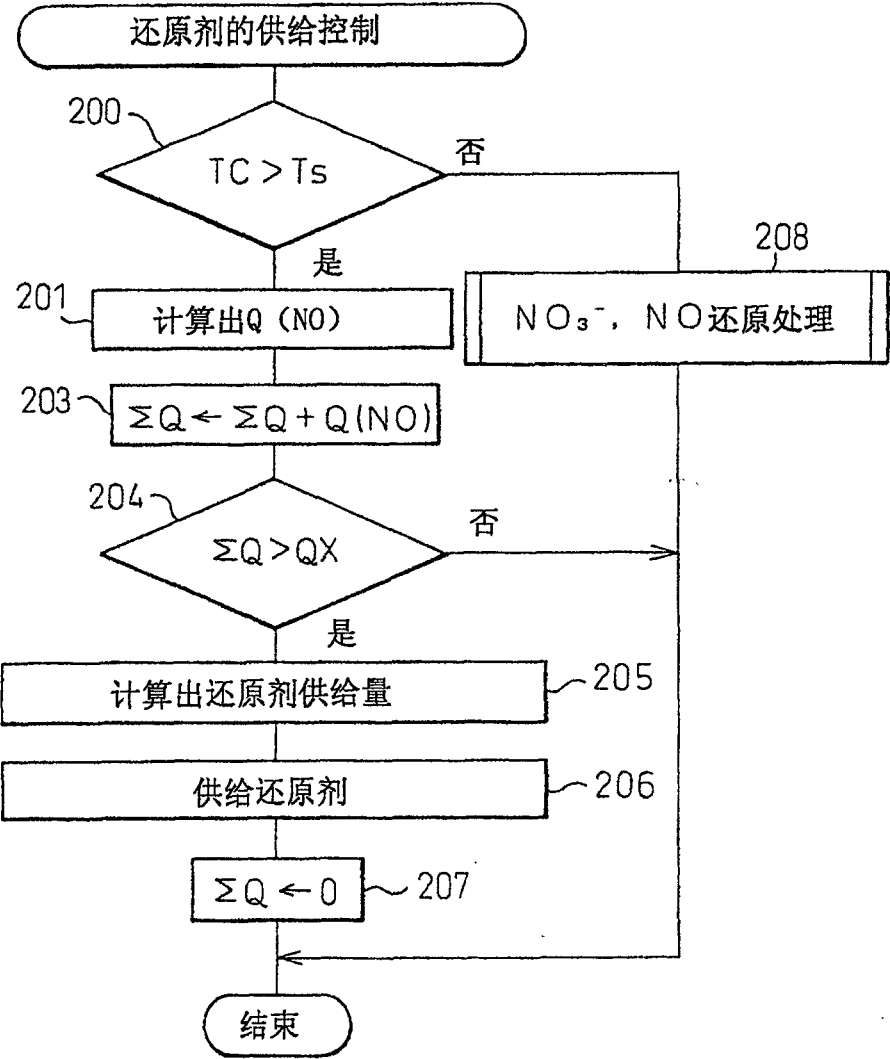


图13

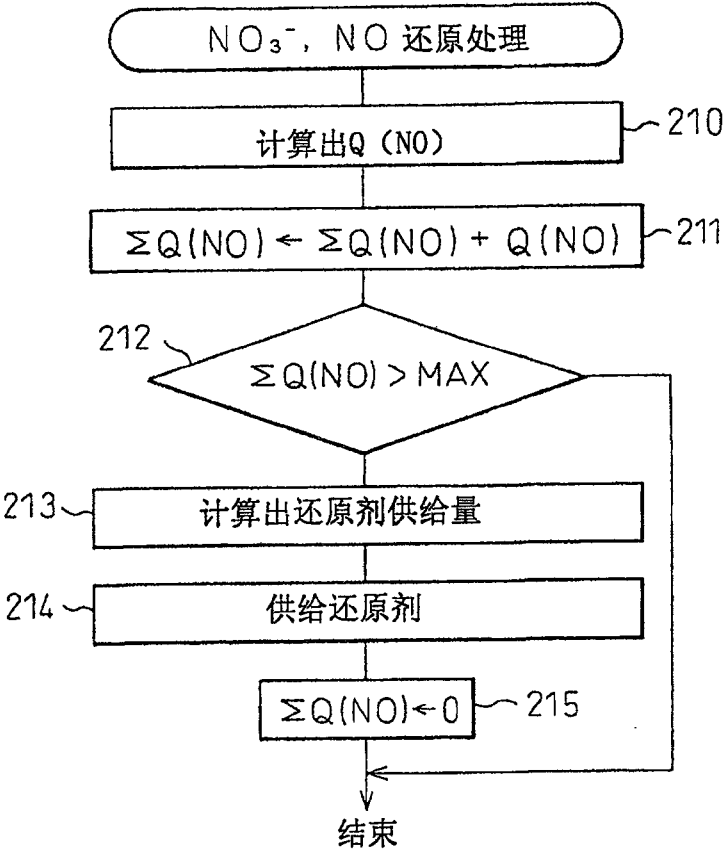


图14

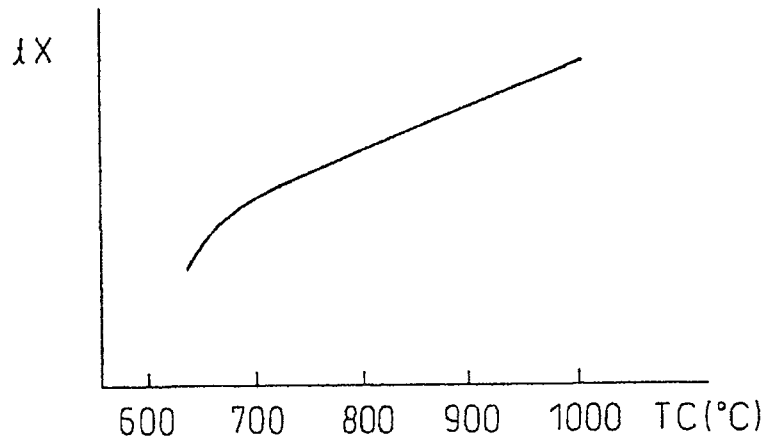


图15

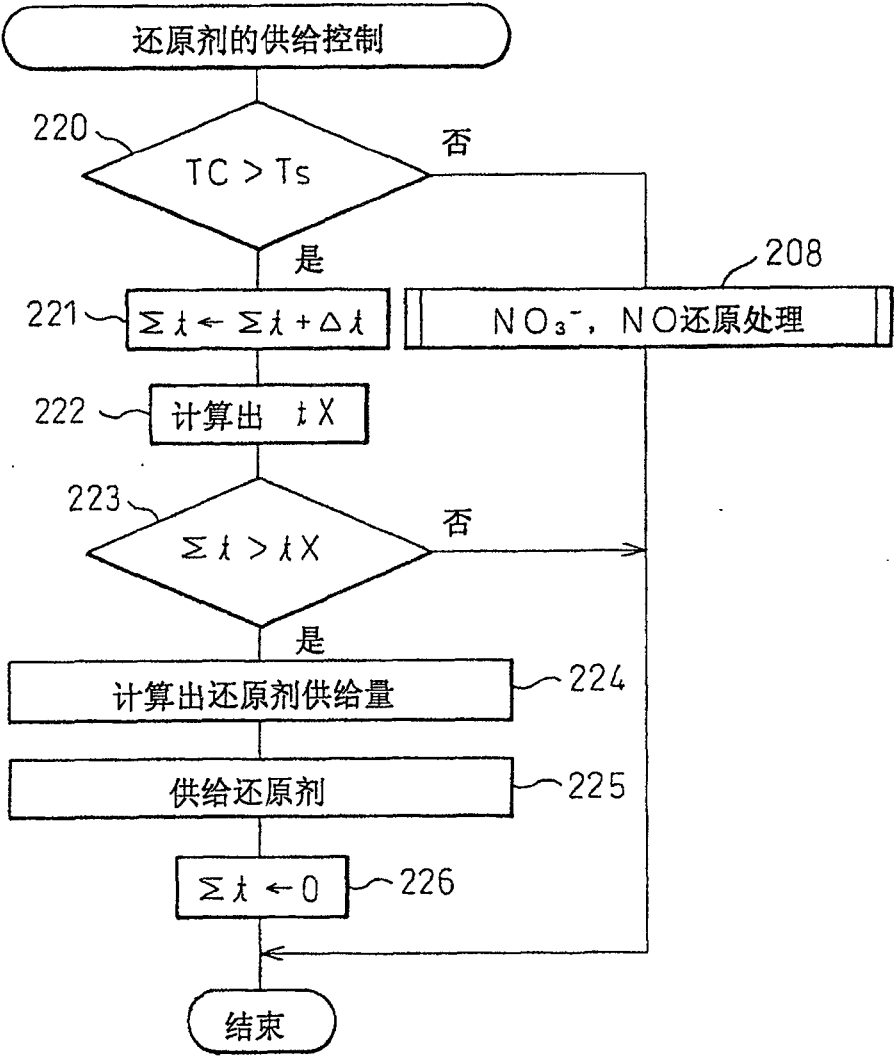


图16

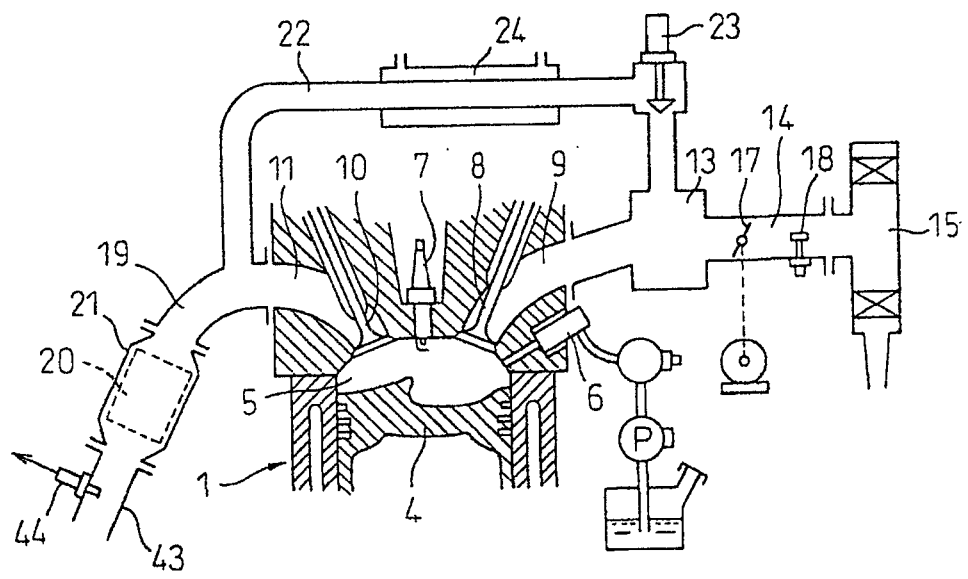


图17

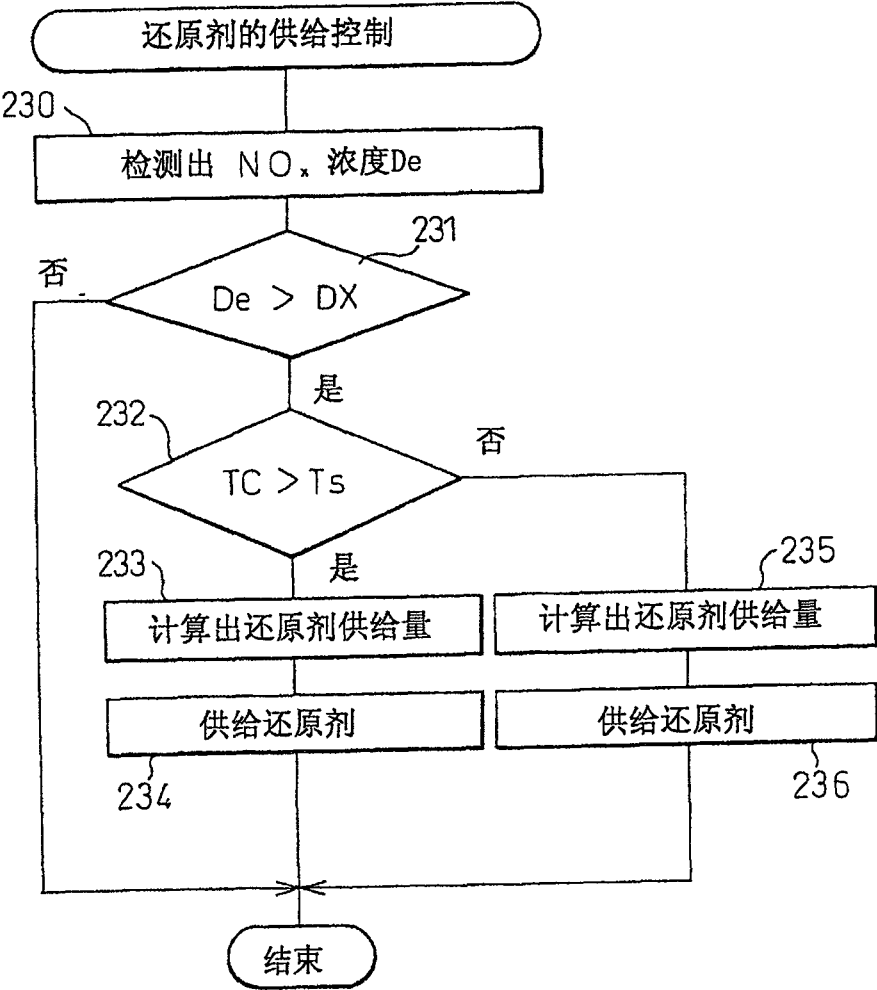


图18

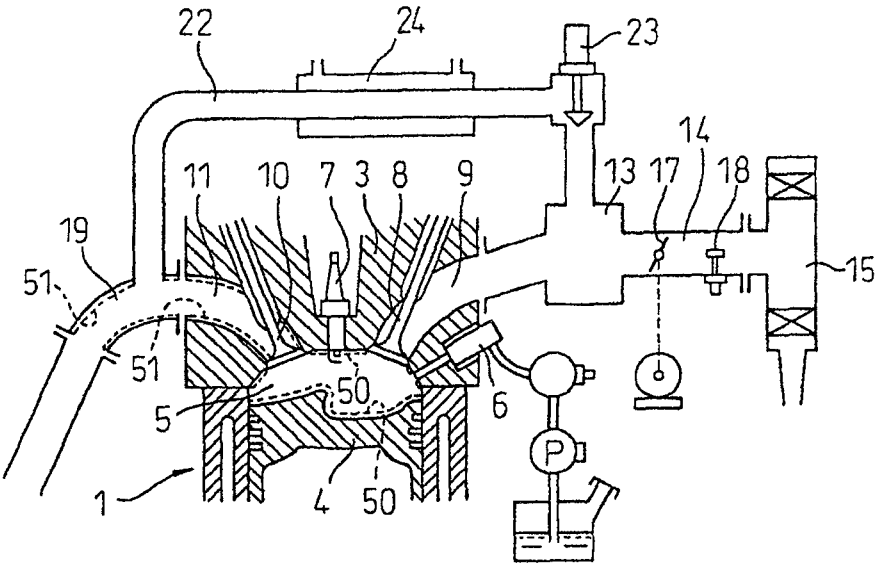


图19

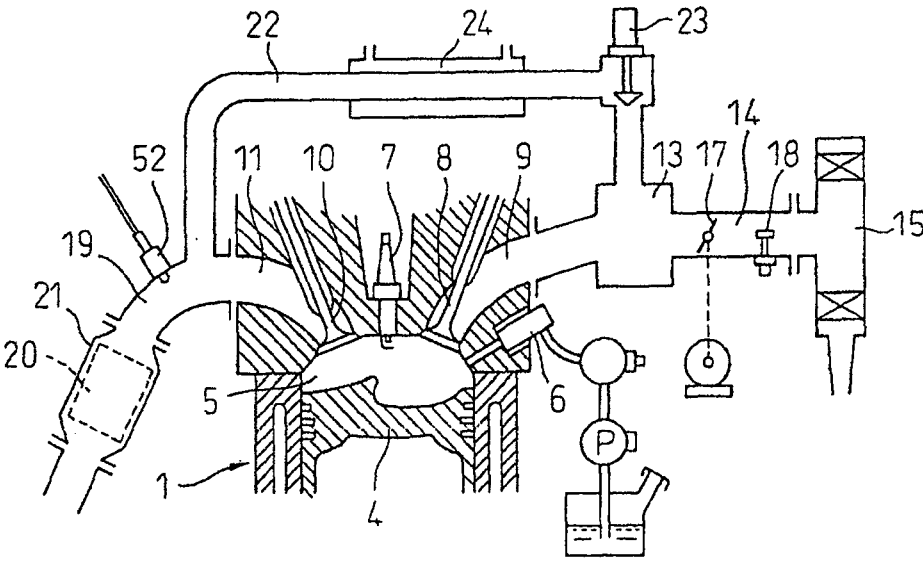


图20

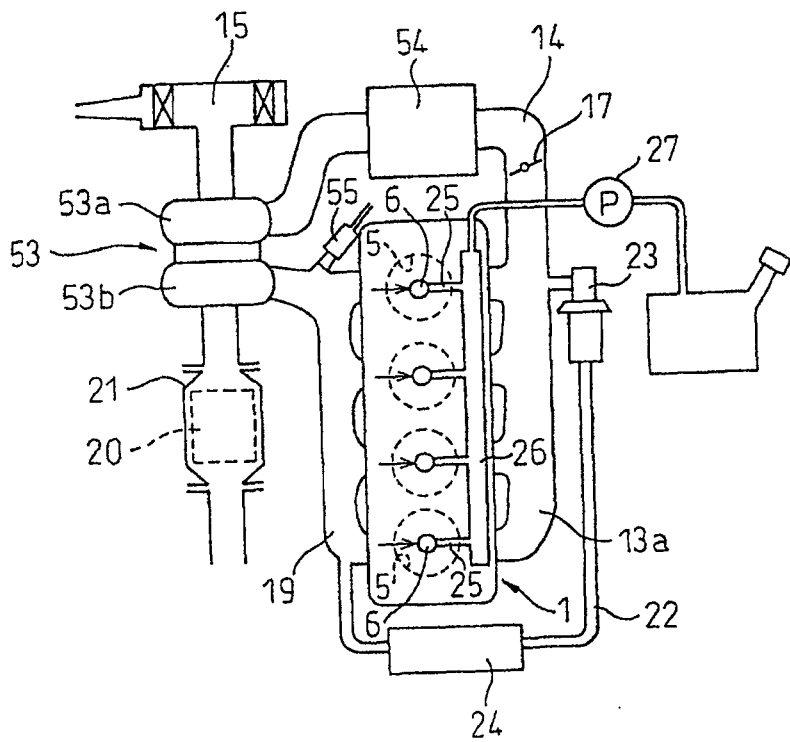


图21

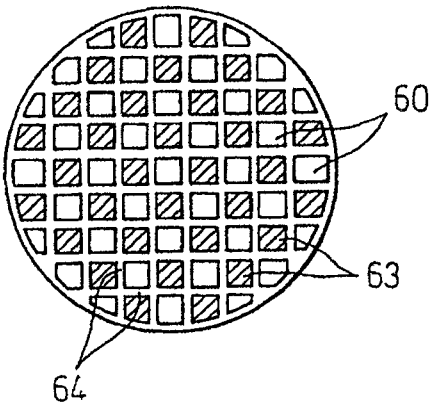


图22 (A)

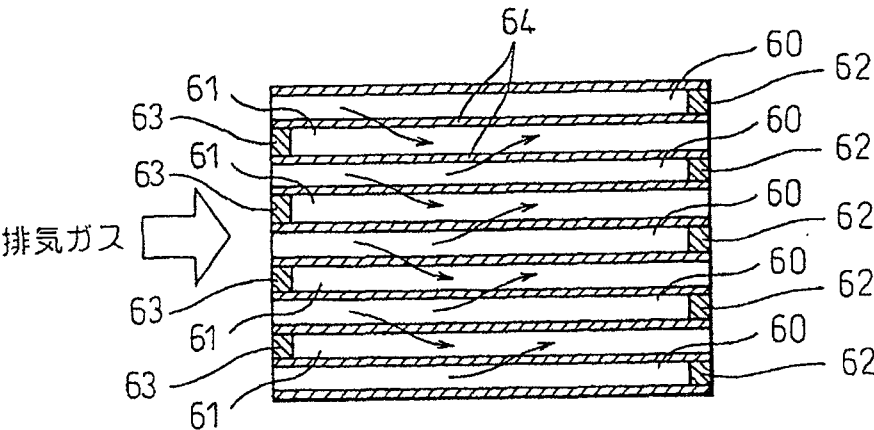


图22 (B)

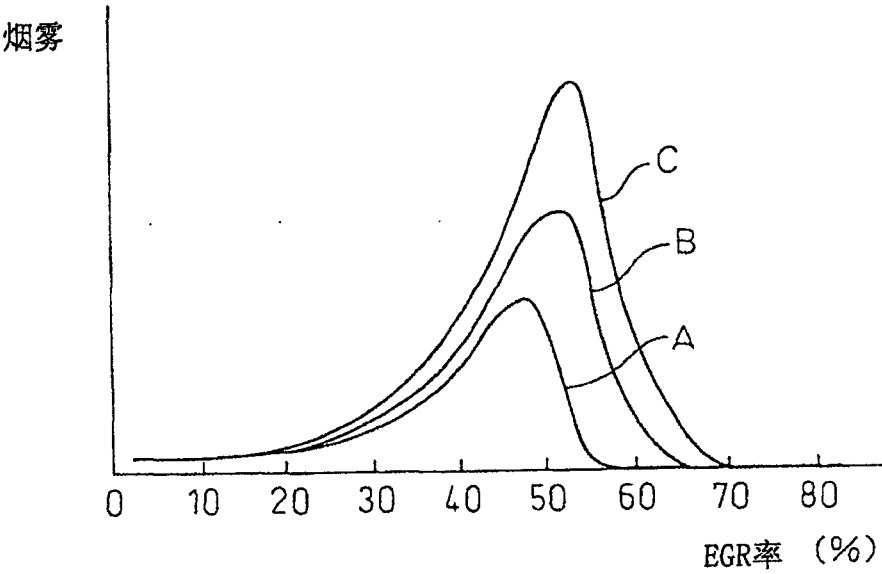


图23

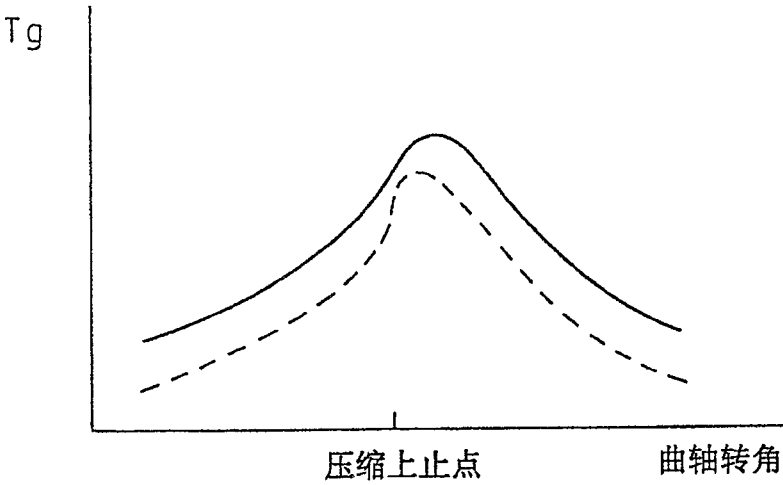


图24(A)

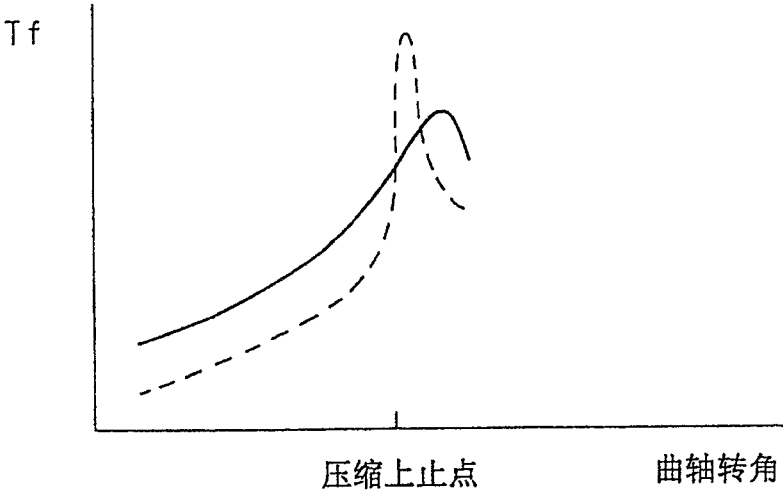


图24(B)

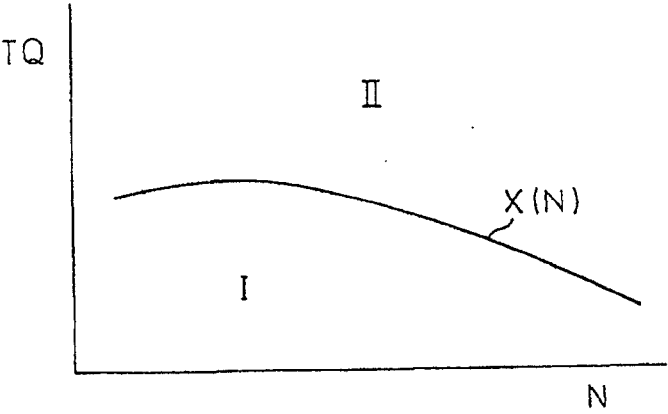


图25

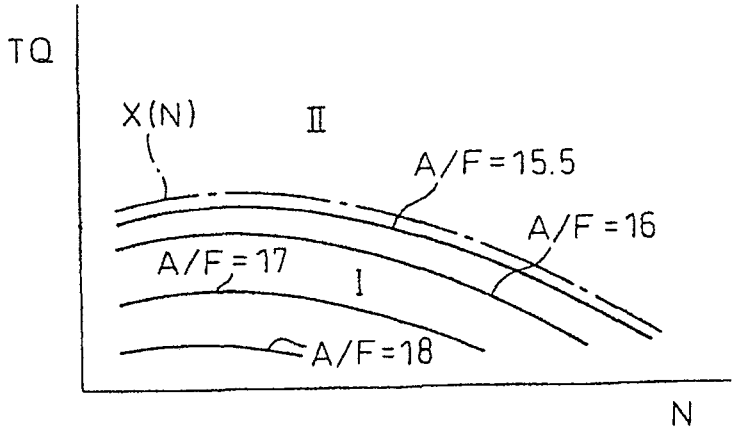


图26

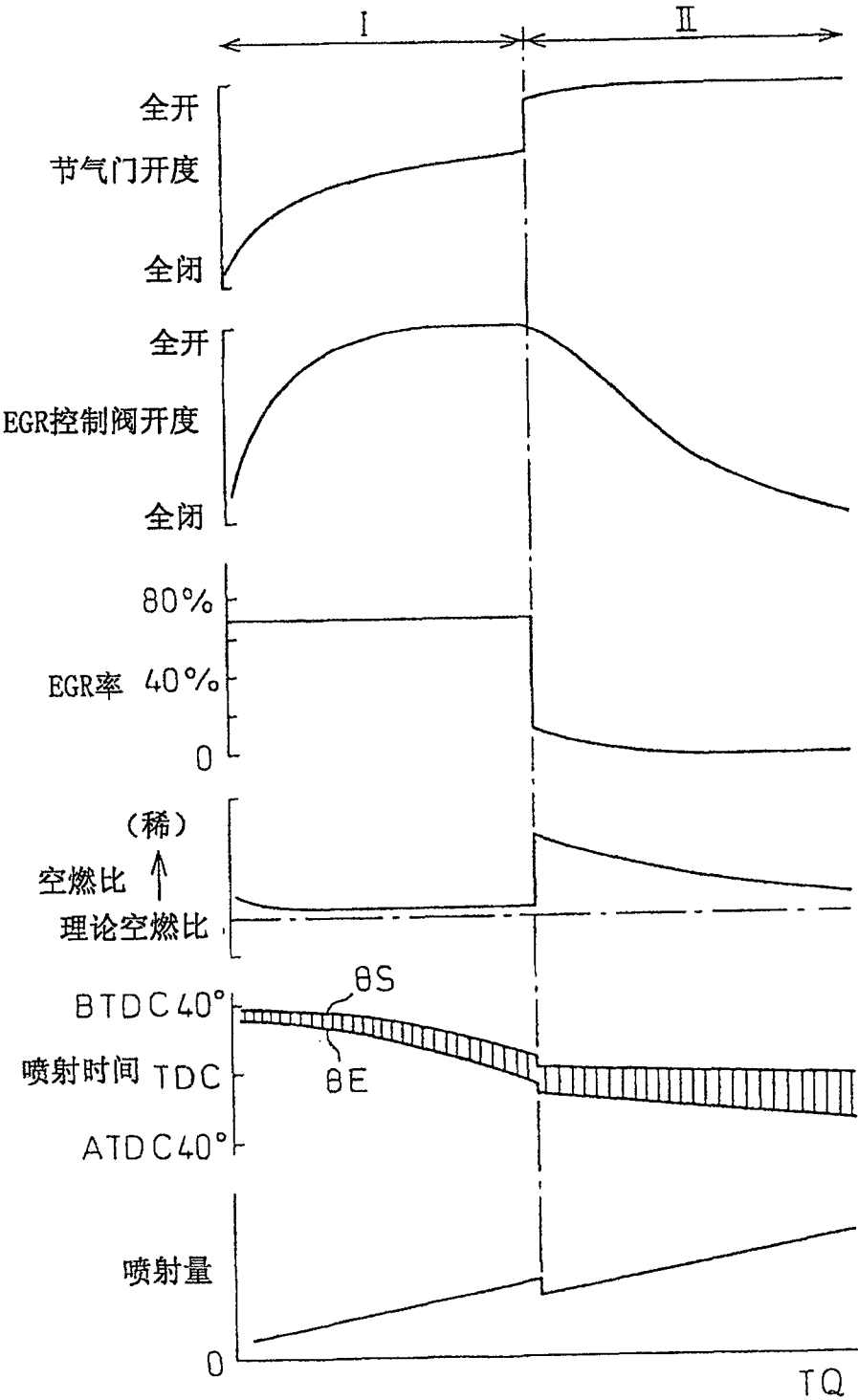


图27

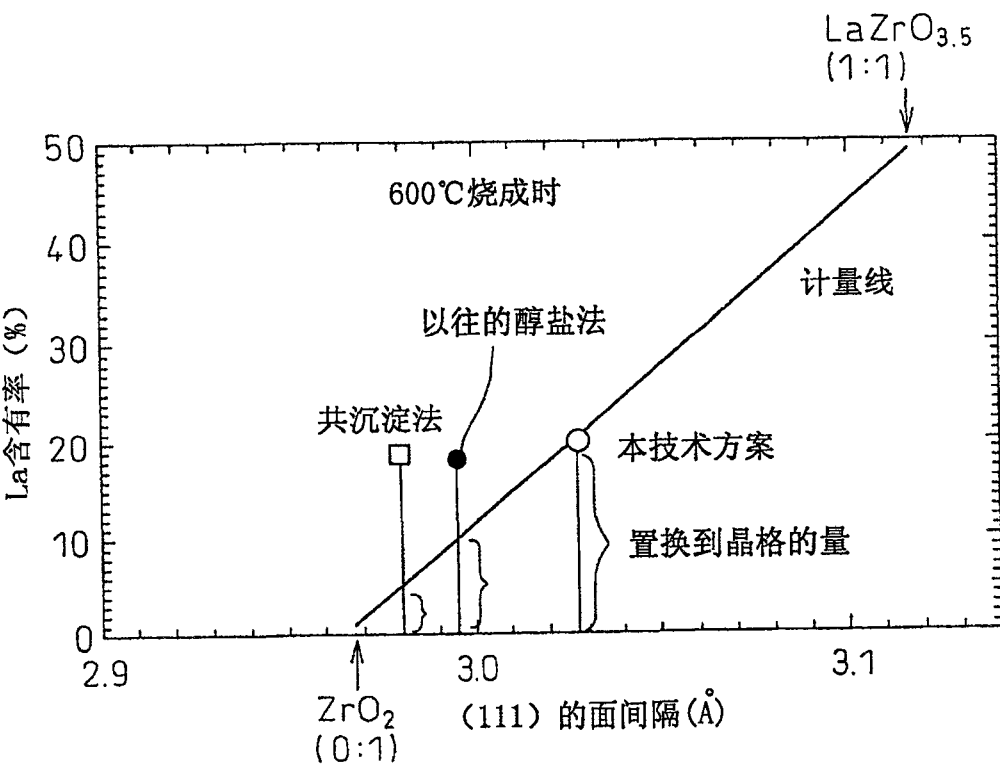


图28

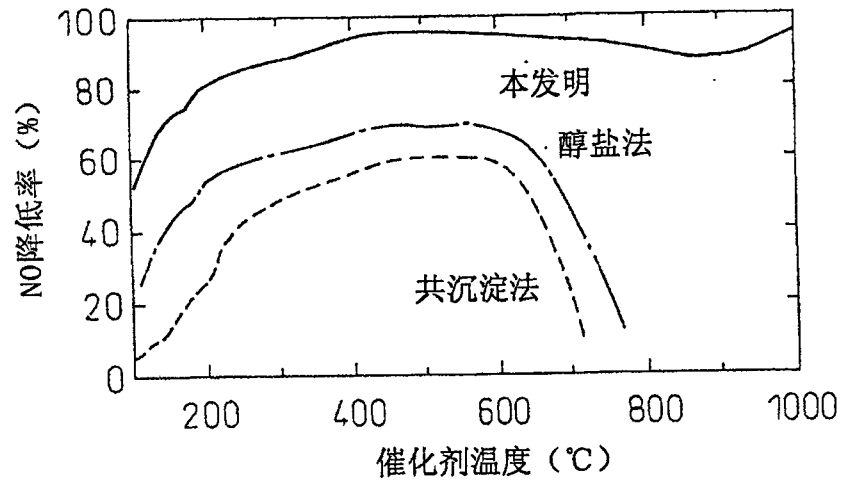


图29