



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102791971 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201080019386. 0

F01N 3/24(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 03. 15

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 31

CN 101175904 A, 2008. 05. 07, 全文.

CN 101018597 A, 2007. 08. 15, 全文.

WO 2009/031471 A1, 2009. 03. 12, 全文.

EP 0878609 A2, 1998. 11. 18, 全文.

JP 特开 2009-191823 A, 2009. 08. 27, 全文.

US 2007/0277507 A1, 2007. 12. 06, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/054729 2010. 03. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/114498 JA 2011. 09. 22

(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 美才治悠树 吉田耕平

井上三树男

审查员 樊锦涛

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 李伟 王轶

(51) Int. Cl.

F01N 3/08(2006. 01)

B01D 53/94(2006. 01)

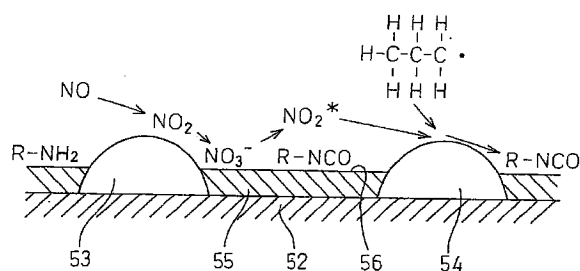
权利要求书2页 说明书11页 附图12页

(54) 发明名称

内燃机的排气净化装置

(57) 摘要

在内燃机排气通路内从上游侧依次配置有烃供给阀 (16)、氧化催化剂 (13)、排气净化催化剂 (14)、和 NO_x 选择还原催化剂 (15)。通过使流入到排气净化催化剂 (14) 的废气的空燃比维持为稀空燃比, 并且以预先决定的周期降低, 来使得 NO_x 在排气净化催化剂 (14) 中被还原, 在排气净化催化剂 (14) 中未被还原的 NO_x 被在 NO_x 选择还原催化剂 (15) 中吸附的氨还原。流入到排气净化催化剂 (14) 的废气的空燃比偶尔被从稀空燃比切换到浓空燃比, 此时在排气净化催化剂 (14) 中生成的氨被 NO_x 选择还原催化剂 (15) 吸附。



1. 一种内燃机的排气净化装置, 其中,

在内燃机排气通路内配置有用于供给烃的烃供给阀, 在烃供给阀下游的内燃机排气通路内配置有用于使从烃供给阀喷射出并且被部分氧化的烃与废气中含有的 NO_x 发生反应的排气净化催化剂, 在该排气净化催化剂的废气流通表面上担载有贵金属催化剂, 并且在该贵金属催化剂周围形成有碱性的废气流通表面部分, 该排气净化装置具备用于使流入到该排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比、且在废气中产生氢的氢产生单元, 该排气净化催化剂具有如果在将流入到排气净化催化剂的废气的空燃比维持为稀空燃比的状态下以预先决定的供给间隔从烃供给阀喷射烃, 则将废气中含有的 NO_x 还原, 且如果使烃的供给间隔比该预先决定的供给间隔长, 则废气中含有的 NO_x 的吸留量增大的性质, 并且具有如果在流入到该排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比的状态下供给氢, 则产生氨的性质, 在内燃机排气通路内配置有对在排气净化催化剂中生成的氨进行吸附保持的 NO_x 选择还原催化剂, 当内燃机运转时, 该排气净化装置使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比维持为稀空燃比, 同时以上述预先决定的供给间隔从烃供给阀喷射烃, 并且以比该预先决定的供给间隔长的间隔, 利用上述氢产生单元来使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比暂时为浓空燃比且在废气中产生氢, 由此在排气净化催化剂中对废气中含有的 NO_x 进行还原, 并且利用在 NO_x 选择还原催化剂中吸附的氨来使在排气净化催化剂中未被还原的 NO_x 还原。

2. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置, 其中,

在烃供给阀下游的内燃机排气通路内, 配置上述排气净化催化剂与能够对从烃供给阀喷射出的烃进行部分氧化的烃部分氧化用催化剂, 使得在烃部分氧化用催化剂中被部分氧化后的烃流入到排气净化催化剂。

3. 根据权利要求 2 所述的内燃机的排气净化装置, 其中,

上述烃部分氧化用催化剂包括在上述排气净化催化剂上游的内燃机排气通路内配置的氧化催化剂。

4. 根据权利要求 2 所述的内燃机的排气净化装置, 其中,

上述烃部分氧化用催化剂包括小型氧化催化剂, 该小型氧化催化剂与上述排气净化催化剂相比体积小且流入到排气净化催化剂的废气的一部分流过该小型氧化催化剂, 从上述烃供给阀向该小型氧化催化剂的上游侧端面喷射烃。

5. 根据权利要求 2 所述的内燃机的排气净化装置, 其中,

在包括上述排气净化催化剂的下部涂层上形成有包括上述烃部分氧化用催化剂的上部涂层。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的内燃机的排气净化装置, 其中,

废气中含有的 NO_x 与部分氧化后的烃由于上述贵金属催化剂而发生反应, 从而生成含有氮以及烃的还原性中间体, 并且所生成的还原性中间体被保持在上述碱性的废气流通表面部分上, NO_x 由于被保持在该碱性的废气流通表面部分上的还原性中间体的还原作用而被还原, 上述烃的预先决定的供给间隔是使还原性中间体持续存在于该碱性的废气流通表面部分上所需的供给间隔。

7. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置, 其中,

上述 NO_x 选择还原催化剂被配置在上述排气净化催化剂的下游。

8. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
在包括上述 NO_x 选择还原催化剂的下部涂层上形成有包括上述排气净化催化剂的上部涂层。
9. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
上述贵金属催化剂由铑 Rh 及钯 Pd 中的至少一种和铂 Pt 构成。
10. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
在上述排气净化催化剂的废气流通表面上形成有含有碱金属、或碱土类金属、或稀土类、或者能够对 NO_x 提供电子的金属的碱性层,该碱性层的表面形成上述碱性的废气流通表面部分。
11. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
上述氢产生单元通过使燃烧室内的燃烧气体的空燃比为浓空燃比,来使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比,且通过水煤气生成反应来产生氢。
12. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
上述氢产生单元通过从上述烃供给阀供给使废气的空燃比为浓空燃比所需的量的烃,使该烃在内燃机排气通路内燃烧,从而使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比,且通过水煤气生成反应或者水蒸气重整作用来产生氢。
13. 根据权利要求 12 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
在上述排气净化催化剂上游的内燃机排气通路内配置有烃部分氧化用催化剂,该烃部分氧化用催化剂包括小型氧化催化剂,该小型氧化催化剂与该排气净化催化剂相比体积小且流入到排气净化催化剂的废气的一部分流过该小型氧化催化剂,通过从上述烃供给阀向该小型氧化催化剂供给烃,来使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比且产生氢。
14. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
上述氢产生单元以根据内燃机的运转状态而预先决定的间隔,来使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比暂时为浓空燃比且产生氢。
15. 根据权利要求 1 所述的内燃机的排气净化装置,其中,
在上述排气净化催化剂内蓄积含有氮以及烃而成为氨产生源的还原性中间体,并且该排气净化装置具备计算出该还原性中间体的蓄积量的计算单元,上述氢产生单元在该还原性中间体的蓄积量超过了预先决定的允许值时,使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比暂时为浓空燃比且产生氢。

内燃机的排气净化装置

技术领域

[0001] 本发明涉及内燃机的排气净化装置。

背景技术

[0002] 已知有一种如下所述的内燃机：在内燃机排气通路内配置有 NO_x 吸留催化剂，该 NO_x 吸留催化剂在流入的废气的空燃比为稀空燃比时吸留废气中包含的 NO_x ，在流入的废气的空燃比为浓空燃比时释放出所吸留的 NO_x ，在 NO_x 吸留催化剂上游的内燃机排气通路内，配置有具有吸附功能的氧化催化剂，当要从 NO_x 吸留催化剂中释放出 NO_x 时，向氧化催化剂上游的内燃机排气通路内供给烃，从而使流入到 NO_x 吸留催化剂的废气的空燃比变成浓空燃比（例如参照专利文献 1）。

[0003] 在该内燃机中，要从 NO_x 吸留催化剂释放出 NO_x 时被供给的烃在氧化催化剂中成为气体状的烃，气体状的烃被送入到 NO_x 吸留催化剂。其结果，从 NO_x 吸留催化剂释放出的 NO_x 被良好地还原。

[0004] 专利文献 1：日本专利第 3969450 号

[0005] 但是，存在若 NO_x 吸留催化剂处于高温，则 NO_x 净化率降低这一问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于，提供一种内燃机的排气净化装置，其即使在排气净化催化剂的温度处于高温时，也能够得到高 NO_x 净化率。

[0007] 根据本发明，提供了一种内燃机的排气净化装置，其中，在内燃机排气通路内配置有用于供给烃的烃供给阀，在烃供给阀下游的内燃机排气通路内配置有用于使从烃供给阀喷射出且被部分氧化的烃与废气中含有的 NO_x 发生反应的排气净化催化剂，在排气净化催化剂的废气流通表面上搭载有贵金属催化剂，并且在贵金属催化剂周围形成有碱性的废气流通表面部分，排气净化装置具备用于使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比、且在废气中产生氢的氢产生单元，排气净化催化剂具有如果在将流入到排气净化催化剂的废气的空燃比维持为稀空燃比的状态下以预先决定的供给间隔从烃供给阀喷射烃，则将废气中含有的 NO_x 还原，且如果使烃的供给间隔比该预先决定的供给间隔长，则废气中含有的 NO_x 的吸留量增大的性质，并且具有如果在流入到排气净化催化剂的废气的空燃比为浓空燃比的状态下供给氢，则产生氨的性质，在内燃机排气通路内配置有对在排气净化催化剂中生成的氨进行吸附保持的 NO_x 选择还原催化剂，当内燃机运转时，排气净化装置使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比维持为稀空燃比、同时以上述的预先决定的供给间隔从烃供给阀喷射烃，并且以比该预先决定的供给间隔长的间隔，利用氢产生单元来使流入到排气净化催化剂的废气的空燃比暂时为浓空燃比、且在废气中产生氢，由此在排气净化催化剂中对废气中含有的 NO_x 进行还原，并且利用在 NO_x 选择还原催化剂中吸附的氨来使在排气净化催化剂中未被还原的 NO_x 还原。

[0008] 通过在排气净化催化剂中将废气中含有的 NO_x 还原，并且在 NO_x 选择还原催化剂

中将在排气净化催化剂中未被还原的 NO_x 还原,能够与内燃机的运转状态无关地得到高 NO_x 净化率。

附图说明

- [0009] 图 1 是压缩点火式内燃机的整体图。
- [0010] 图 2 是对催化剂载体的表面部分进行图解表示的图。
- [0011] 图 3 是用于说明氧化催化剂中的氧化反应的图。
- [0012] 图 4 是表示向排气净化催化剂流入的废气的空燃比的变化图。
- [0013] 图 5 是表示 NO_x 净化率的图。
- [0014] 图 6 是用于说明排气净化催化剂中的氧化还原反应的图。
- [0015] 图 7 是用于说明排气净化催化剂中的氧化还原反应的图。
- [0016] 图 8 是表示向排气净化催化剂流入的废气的空燃比的变化等的图。
- [0017] 图 9 是表示 NO_x 净化率的图。
- [0018] 图 10 是用于说明排气净化催化剂中氨的生成反应的图。
- [0019] 图 11 是表示燃料喷射时间的图。
- [0020] 图 12 是表示执行本发明涉及的 NO_x 净化控制所用的废气的空燃比 (A/F) in 的变化时间图。
- [0021] 图 13 是用于执行图 12 所示的排气净化控制的流程图。
- [0022] 图 14 是表示烃供给量 Q 的映射的图。
- [0023] 图 15 是表示还原性中间体的蓄积量的图。
- [0024] 图 16 是表示执行本发明涉及 NO_x 净化控制所用的其他实施例的废气的空燃比 (A/F) in 的变化时间图。
- [0025] 图 17 是用于执行图 16 所示的排气净化控制的流程图。
- [0026] 图 18 是用于净化 NO_x 的其他催化剂的局部放大剖视图。
- [0027] 图 19 是用于净化 NO_x 的其他催化剂的局部放大剖视图。
- [0028] 图 20 是用于对小型氧化催化剂进行说明的图。

具体实施方式

- [0029] 图 1 表示了压缩点火式内燃机的整体图。
- [0030] 参照图 1 可知,1 表示内燃机主体,2 表示各汽缸的燃烧室,3 表示用于向各燃烧室 2 内分别喷射燃料的电子控制式燃料喷射阀,4 表示进气岐管,5 表示排气岐管。进气岐管 4 经由进气管道 6 与排气涡轮增压器 7 的压缩机 7a 的出口连结,压缩机 7a 的入口经由进气量检测器 8 与空气过滤器 9 连结。在进气管道 6 内配置有被步进电动机驱动的节气门 10,并且在进气管道 6 周围配置有用于对在进气管道 6 内流过的进气进行冷却的冷却装置 11。在图 1 所示的实施例中,内燃机冷却水被导入到冷却装置 11 内,进气被内燃机冷却水冷却。
- [0031] 另一方面,排气岐管 5 与排气涡轮增压器 7 的排气涡轮 7b 的入口连结,排气涡轮 7b 的出口经由排气管 12 与能够对烃 HC 部分氧化的烃部分氧化催化剂 13 的入口连结。在图 1 所示的实施例中,该烃部分氧化用催化剂 13 包括氧化催化剂。烃部分氧化用催化剂、即氧化催化剂 13 的出口与排气净化催化剂 14 的入口连结,排气净化催化剂 14 的出口与能够

对废气中含有的氨进行吸附保持的 NO_x 选择还原催化剂 15 连结。在氧化催化剂 13 上游的排气管 12 内配置有用于供给烃的烃供给阀 16, 该烃由被用作压缩点火式内燃机的燃料的轻油等燃料构成。在图 1 所示的实施例中, 作为从烃供给阀 16 供给的烃, 使用了轻油。另外, 本发明也能够应用于在稀空燃比的基础上进行燃烧的火花点火式内燃机。该情况下, 从烃供给阀 16 供给由作为火花点火式内燃机的燃料而使用的汽油等燃料构成的烃。

[0032] 另一方面, 排气歧管 5 和进气歧管 4 经由废气再循环 (以下称为 EGR) 通路 17 相互连结, 在 EGR 通路 17 内配置有电子控制式 EGR 控制阀 18。另外, 在 EGR 通路 17 周围, 配置有用于对在 EGR 通路 17 内流动的 EGR 气体进行冷却的冷却装置 19。在图 1 所示的实施例中, 内燃机冷却水被导入到冷却装置 19 内, EGR 气体被内燃机冷却水冷却。另一方面, 各燃料喷射阀 3 经由燃料供给管 20 与共轨 21 连结, 该共轨 21 经由电子控制式的喷出量可变的燃料泵 22 与燃料贮藏罐 23 连结。燃料贮藏罐 23 内贮藏的燃料通过燃料泵 22 被供给至共轨 21 内, 被供给到共轨 21 内的燃料经由各燃料供给管 20 被供给至燃料喷射阀 3。

[0033] 电子控制单元 30 由数字计算单元成, 具备通过双方向性总线 31 相互连接的 ROM (只读存储器) 32、RAM (随机存取存储器) 33、CPU (微处理器) 34、输入端口 35 和输出端口 36。对氧化催化剂 13 安装有用于检测氧化催化剂 13 的温度的温度传感器 24, 该温度传感器 24 以及进气量检测器 8 的输出信号经由各自对应的 AD 转换器 37 被输入至输入端口 35。另外, 加速器踏板 40 连接有产生与加速器踏板 40 的踏入量 L 成比例的输出电压的负载传感器 41, 负载传感器 41 的输出电压经由对应的 AD 转换器 37 被输入至输入端口 35。并且, 输入端口 35 上连接有曲轴转角传感器 42, 该曲轴转角传感器 42 每当曲轴旋转例如 15° 时就产生输出脉冲。另一方面, 输出端口 36 经由对应的驱动电路 38 与燃料喷射阀 3、节气门 10 的驱动用步进电动机、烃供给阀 16、EGR 控制阀 18 及燃料泵 22 连接。

[0034] 图 2(A) 对氧化催化剂 13 的基体上搭载的催化剂载体的表面部分进行了图解表示。如图 2(A) 所示, 例如在包括氧化铝的催化剂载体 50 上搭载有包括如铂 Pt 那样的贵金属、或者如银 Ag、铜 Cu 那样的过渡金属的催化剂 51。

[0035] 另一方面, 图 2(B) 对排气净化催化剂 14 的基体上搭载的催化剂载体的表面部分进行了图解表示。在该排气净化催化剂 14 中, 如图 2(B) 那样, 例如在包括氧化铝的催化剂载体 52 上搭载有贵金属催化剂 53、54, 并且在该催化剂载体 52 上形成有含有从如钾 K、钠 Na、铯 Cs 那样的碱金属、如钡 Ba、钙 Ca 那样的碱土类金属、如镧系元素那样的稀土类以及如银 Ag、铜 Cu、铁 Fe、铱 Ir 那样的能够对 NO_x 供给电子的金属中选择出的至少一种的碱性层 55。由于废气沿着催化剂载体 52 上流动, 所以可以说贵金属催化剂 53、54 被搭载于排气净化催化剂 14 的废气流通表面上。另外, 由于碱性层 55 的表面呈碱性, 所以碱性层 55 的表面被称为碱性的废气流通表面部分 56。

[0036] 在图 2(B) 中, 贵金属催化剂 53 包括铂 Pt, 贵金属催化剂 54 包括铑 Rh。即, 催化剂载体 52 上搭载的贵金属催化剂 53、54 由铂 Pt 及铑 Rh 构成。另外, 除了铂 Pt 以及铑 Rh 之外, 还可以在排气净化催化剂 14 的催化剂载体 52 上搭载钯 Pd, 或者可以取代铑 Rh 而搭载钯 Pd。即, 催化剂载体 52 上搭载的贵金属催化剂 53、54 由铑 Rh 及钯 Pd 中的至少一方和铂 Pt 构成。

[0037] 如果从烃供给阀 16 向废气中喷射烃, 则该烃在氧化催化剂 13 中被氧化。在本发明中, 此时使烃在氧化催化剂 13 中部分氧化, 使用被部分氧化后的烃来在排气净化催化剂

14 中对 NO_x 进行净化。该情况下,如果氧化催化剂 13 的氧化能力过强,则会导致烃在氧化催化剂 13 中不被部分氧化而被氧化,为了使烃部分氧化,需要减弱氧化催化剂 13 的氧化能力。因此,在本发明的实施例中,作为氧化催化剂 13,可使用贵金属催化剂的担载量少的催化剂、或担载有贵金属的催化剂、或容量小的催化剂。

[0038] 图 3 对在氧化催化剂 13 中执行的氧化反应进行了图解表示。如图 3 所示,从烃供给阀 16 喷射出的烃 HC 由于催化剂 51 而成为碳数少的自由基状的烃 HC。其中,此时一部分的烃 HC 与 NO 结合,如图 3 所示那样成为亚硝基化合物,另一部分的烃 HC 与 NO_2 结合,成为硝基化合物。在氧化催化剂 13 中生成的这些自由基状的烃 HC 等被送入到排气净化催化剂 14。

[0039] 另一方面,图 4 表示了向排气净化催化剂 14 流入的废气的空燃比 $(\text{A/F})_{\text{in}}$ 的变化,图 5 针对排气净化催化剂 14 的各催化剂温度 TC,表示了如图 4 所示那样使向排气净化催化剂 14 流入的废气的空燃比 $(\text{A/F})_{\text{in}}$ 变化时的由排气净化催化剂 14 实现的 NO_x 净化率。本发明人长期间不断进行与 NO_x 净化相关的研究,在该研究课程中获知:如果使图 4 所示那样的流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 $(\text{A/F})_{\text{in}}$,隔开后面说明的某一时间间隔,在为稀空燃比的范围内间歇地降低,则如图 5 所示那样,即使在 400°C 以上的高温区域也能获得极其高的 NO_x 净化率。

[0040] 并且获知:此时含有氮以及烃的大量还原性中间体被保持或者持续吸附在碱性层 55 的表面上、即排气净化催化剂 14 的碱性废气流通表面部分 56 上,该还原性中间体在获得高 NO_x 净化率上起着核心作用。接下来,参照图 6(A) 及 (B) 对该情况进行说明。其中,这些图 6(A) 以及 (B) 对排气净化催化剂 14 的催化剂载体 52 的表面部分进行了图解表示,这些图 6(A) 以及 (B) 中表示推测在使图 4 所示那样的流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 $(\text{A/F})_{\text{in}}$ 在为稀空燃比的范围内间歇地降低时产生的反应。

[0041] 即,从图 4 可知:由于流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比被维持为稀空燃比,所以流入到排气净化催化剂 14 的废气成为氧过剩的状态。因此,废气中含有的 NO 如图 6(A) 所示那样在铂 53 上被氧化而成为 NO_2 。接下来,该 NO_2 被进一步氧化而成为稳定的硝酸离子 NO_3^- 。

[0042] 另一方面,如果生成硝酸盐 NO_3^- ,则该硝酸盐 NO_3^- 由于被送到碱性层 55 的表面上,烃 HC 而被拉回还原的方向,氧被脱离而成为不稳定的 NO_2^* 。该不稳定的 NO_2^* 活性强,以下将该不稳定的 NO_2^* 称为活性 NO_2^* 。该活性 NO_2^* 如图 6(A) 所示,与在碱性层 55 的表面上或者铑 Rh54 上附着的主要为自由基状的烃 HC、或者与废气中含有的主要为自由基状的烃 HC 在铑 Rh54 上反应,由此生成还原性中间体。该还原性中间被体附着或吸附在碱性层 55 的表面上。

[0043] 其中,此时可以认为最初生成的还原性中间体是硝基化合物 R-NO_2 。如果生成该硝基化合物 R-NO_2 ,则成为腈化合物 R-CN ,但由于该腈化合物 R-CN 在该状态下只能瞬间存续,所以立即成为异氰酸盐化合物 R-NCO 。该异氰酸盐化合物 R-NCO 如果水解,则成为胺化合物 R-NH_2 。不过在该情况下,认为被水解的是异氰酸盐化合物 R-NCO 的一部分。因此,可以认为如图 6(A) 所示那样在碱性层 55 的表面上保持或吸附的还原性中间体的大部分是异氰酸盐化合物 R-NCO 以及胺化合物 R-NH_2 。

[0044] 另一方面,如图 6(B) 所示那样,生成的活性 NO_2^* 在铑 Rh54 上与还原性中间体

R-NCO、R-NH₂反应,成为 N₂、CO₂、H₂O,这样一来,NO_x 被净化。即,如果碱性层 55 上没有保持或者吸附还原性中间体 R-NCO、R-NH₂,则不进行 NO_x 的净化。因此,为了得到高的 NO_x 净化率,需要总是在碱性层 55 上、即碱性废气流通表面部分 26 上持续存在为了使生成的活性 NO₂^{*}成为 N₂、CO₂、H₂O 所足够的量的还原性中间体 R-NCO、R-NH₂。

[0045] 即,如图 6(A) 以及 (B) 所示,为了在铂 Pt53 上氧化 NO,废气的空燃比 (A/F)_{in} 必须为稀空燃比,为了使生成的活性 NO₂^{*}成为 N₂、CO₂、H₂O,必须在碱性层 55 的表面上保持足够量的还原性中间体 R-NCO、R-NH₂,即为了保持还原性中间体 R-NCO、R-NH₂,必须设置碱性的废气流通表面部分 26。

[0046] 鉴于此,在本发明的实施例中,为了使废气中含有的 NO_x 与部分氧化后的烃发生反应从而生成含有氮以及烃的还原性中间体 R-NCO、R-NH₂,在排气净化催化剂 14 的废气流通表面上搭载有贵金属催化剂 53、54,为了将生成的还原性中间体 R-NCO、R-NH₂ 保持在排气净化催化剂 14 内,在贵金属催化剂 53、54 周围形成碱性的废气流通表面部分 26,NO_x 由于碱性的废气流通表面部分 26 上所保持的还原性中间体 R-NCO、R-NH₂ 的还原作用而被还原,将从烃供给阀 16 流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比维持为稀空燃比,并且以预先决定的供给间隔间歇性地供给烃 HC,该烃 HC 被预先决定的供给间隔是使碱性的废气流通表面部分 56 上持续存在还原性中间体 R-NCO、R-NH₂ 所需的供给间隔。

[0047] 该情况下,当烃的供给量与理论上 NO_x 的还原所需的量相比过剩若干时,废气流通表面部分 56 上持续存在还原性中间体 R-NCO、R-NH₂,此时 NO_x 净化率最大。鉴于此,在本发明中,按照烃的供给量与理论上 NO_x 的还原所需的量相比过剩若干,由此来设定烃的喷射量与喷射间隔,从而使得在碱性的废气流通表面部分 26 上持续存在还原性中间体 R-NCO、R-NH₂。顺便说明,在图 4 所示的例子中,喷射间隔被设为 3 秒。

[0048] 如果使烃 HC 的供给间隔比上述的预先决定的供给间隔长,则烃 HC、还原性中间体 R-NCO、R-NH₂ 从碱性层 55 的表面上消失,此时使硝酸离子 NO₃⁻向还原的方向返回的力不对在铂 Pt53 上生成的硝酸离子 NO₃⁻发挥作用。因此,此时硝酸离子 NO₃⁻会如图 7(A) 所示那样扩散到碱性层 55 内,成为硝酸盐。即,此时废气中的 NO_x 以硝酸盐的形式被吸收到碱性层 55 内。

[0049] 另一方面,图 7(B) 表示了在 NO_x 如此地以硝酸盐的形式被吸收到碱性层 55 内时,流入到排气净化催化剂 14 内的废气的空燃比为理论空燃比或者浓空燃比的情况。该情况下,由于废气中的氧浓度降低,所以反应向相反方向 (NO₃⁻ → NO₂) 进行,这样一来,被吸收到碱性层 55 内的硝酸盐依次成为硝酸离子 NO₃⁻,如图 7(B) 所示那样被以 NO₂ 的形式从碱性层 55 释放出。接下来,释放出的 NO₂ 被废气中含有的烃 HC 以及 CO 还原。

[0050] 图 8 表示了碱性层 55 的 NO_x 吸收能力刚刚饱和之前,使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 (A/F)_{in} 暂时为浓空燃比的情况。其中,在图 8 所示的例子中,该浓空燃比控制的时间间隔为 1 分钟以上。该情况下,废气的空燃比 (A/F)_{in} 为稀空燃比时被吸收到碱性层 55 内的 NO_x,在废气的空燃比 (A/F)_{in} 暂时为浓空燃比时,从碱性层 55 一气释放出而被还原。因此,该情况下,碱性层 55 起到用于暂时吸收 NO_x 的吸收剂的作用。此外,此时还存在碱性层 55 暂时吸附 NO_x 的情况,因此,如果使用吸留这一用语作为包括吸收以及吸附这双方的用语,则此时碱性层 55 起到用于暂时吸留 NO_x 的 NO_x 吸留剂的作用。

[0051] 即,如果将向内燃机进气通路、燃烧室 2 以及排气净化催化剂 14 上游的排气通路

内供给的空气与燃料（烃）之比称为废气的空燃比，则该情况下排气净化催化剂 14 在废气的空燃比为稀空燃比时吸留 NO_x ，如果废气中的氧浓度降低，则作为将吸留的 NO_x 释放出的 NO_x 吸留催化剂发挥功能。

[0052] 图 9 表示了使排气净化催化剂 14 如此地作为 NO_x 吸留催化剂发挥功能时的 NO_x 净化率。其中，图 9 的横轴表示了排气净化催化剂 14 的催化剂温度 TC。在使排气净化催化剂 14 作为 NO_x 吸留催化剂发挥功能的情况下，如图 9 所示，当催化剂温度 TC 为 300°C 到 400°C 时，可获得极高的 NO_x 净化率，但如果催化剂温度 TC 成为 400°C 以上的高温，则 NO_x 净化率降低。

[0053] 这样当催化剂温度 TC 变为 400°C 以上时 NO_x 净化率降低，其原因在于，如果催化剂温度 TC 变为 400°C 以上，则硝酸盐热分解，被以 NO_2 的形式从排气净化催化剂 14 释放出。即，只要以硝酸盐的形式吸留 NO_x ，则在催化剂温度 TC 高时便难以得到高的 NO_x 净化率。但是，在图 4～图 6(A)、6(B) 所示的新的 NO_x 净化方法中，由图 6(A)、6(B) 可知，不生成硝酸盐或者即使生成也极其微量，这样一来，即使如图 5 所示那样催化剂温度 TC 高时，也能获得高的 NO_x 净化率。

[0054] 即，可以说图 4～图 6(A)、6(B) 所示的 NO_x 净化方法是在使用了形成有担载贵金属催化剂且能够吸留 NO_x 的碱性层的排气净化催化剂时，几乎不形成硝酸盐地对 NO_x 进行净化的新的 NO_x 净化方法。实际上，在采用了该新的 NO_x 净化方法的情况下，与使用了图 7(A)、(B) 所示的基于 NO_x 的吸留还原的 NO_x 净化方法的情况相比，从碱性层 55 只检测出极其微量的硝酸盐。

[0055] 本发明人在对该新的 NO_x 净化方法进行研究时发现：如果使燃烧室 2 内的燃烧气体的空燃比暂时为浓空燃比，则会从排气净化催化剂 14 流出氨 NH_3 。该氨的产生原理虽然不十分明确，但大概可以认为以下述那样的原理产生了氨 NH_3 。

[0056] 即，如果使燃烧室 2 内的燃烧气体的空燃比为浓空燃比、即如果在燃烧室 2 内使燃料以氧不足的状态燃烧，则会产生大量的一氧化碳 CO。该氧化碳 CO 在氧化催化剂 13 的催化剂 51 上、或者在排气净化催化剂 14 的贵金属催化剂 53、54 上与废气中含有的水分发生水煤气生成反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)，结果可产生氢 H_2 。该氢 H_2 如图 10 所示那样，与排气净化催化剂 14 的碱性层 55 上存在的胺化合物 R-NH_2 反应，这样一来，产生氨 NH_3 。另外，由于该氢 H_2 而促进了碱性层 55 上存在的异氰酸盐化合物 R-NCO 的水解作用，这样一来，就产生氨 NH_3 。

[0057] 即，即使在废气的空燃比为稀空燃比时废气中存在氢 H_2 ，该氢 H_2 与碱性中间体 R-NCO 、 R-NH_2 相比也会优先和废气中的氧反应，这样一来，不生成氨 NH_3 。但是，如果在燃烧气体的空燃比为浓空燃比时生成氢 H_2 ，则该氢 H_2 存在于几乎不存在氧的浓空燃比的废气中。因此，此时由于氢 H_2 一方面与胺化合物 R-NH_2 反应，另一方面促进异氰酸盐化合物 R-NCO 的水解作用，所以会产生氨 NH_3 。

[0058] 由于如此在排气净化催化剂 14 中产生氨 NH_3 ，所以需要使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比为浓空燃比，并且在废气中产生氢。即，需要具备用于使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比为浓空燃比、且在废气中产生氢的氢产生单元。该氢产生方法（单元）之一如上所示，是使燃烧室 2 内的燃烧气体的空燃比暂时为浓空燃比的方法，图 11 中表示了用于执行该方法的一个例子。

[0059] 即,在图 11 所示的例子中,按照从燃料喷射阀 3 向燃烧室 2 内添加燃烧用燃料 M,喷射成追加的燃料 W 以氧不足的状态燃烧。即,通过喷射追加的燃料 W,使得燃烧室 2 内的燃烧气体成为浓空燃比,其结果流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比成为浓空燃比,并且通过水煤气生成反应来生成氢。其中,图 11 的横轴表示曲柄角。该追加的燃料 W 在虽然燃烧但没有成为内燃机输出而展现的时期、即在压缩上死点后 ATDC 为 90° 的稍微近前被喷射。

[0060] 如果采用本发明涉及的新的 NOx 净化方法,则在排气净化催化剂 14 的大温度范围,可获得接近于百分百的极高的 NOx 净化率。但是,该情况下,即便说 NOx 净化率极高,也不是百分之一百,因此,少量的 NOx 未被净化而从排气净化催化剂 14 排出。

[0061] 鉴于此,在本发明中,利用由本发明人发现的现象、即在排气净化催化剂 14 中能够生成氨 NH_3 ,在排气净化催化剂 14 的下游配置对氨进行吸附保持的 NOx 选择还原催化剂 15,以便使从排气净化催化剂 14 排出的 NOx 由于被吸附在该 NOx 选择还原催化剂 15 中的氨而还原。在本发明的实施例中,该 NOx 选择还原催化剂 15 由 Fe 沸石形成。

[0062] 为了如此在 NOx 选择还原催化剂 15 中将 NOx 还原,需要使 NOx 选择还原催化剂 15 总是吸附氨 NH_3 。鉴于此,在本发明中,从表示向排气净化催化剂 14 流入的废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 的变化的图 12 可知,使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 偶尔为浓空燃比,来在排气净化催化剂 14 中产生氨 NH_3 ,并将该氨 NH_3 送入到 NOx 选择还原催化剂 15 中,使 NOx 选择还原催化剂 15 对其进行吸附。

[0063] 即,在本发明中,在排气净化催化剂 14 的废气流通表面上担载有贵金属催化剂 53、54,并且在贵金属催化剂 53、54 周围形成有碱性的废气流通表面部分 56,设置有用于使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比为浓空燃比并在废气中产生氢的氢产生单元,排气净化催化剂 14 具有如果在将流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比维持为稀空燃比的状态下从烃供给阀 16 以预先决定的供给间隔喷射烃,则将废气中含有的 NOx 还原,且如果使烃的供给间隔比该预先决定的供给间隔长,则废气中含有的 NOx 的吸留量增大的性质,并且具有如果在流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比为浓空燃比的状态下供给氢,则产生氨的性质。

[0064] 并且,在本发明中,在内燃机排气通路内配置有对排气净化催化剂 14 中生成的氨进行吸附保持的 NOx 选择还原催化剂 15,在内燃机运转时,将流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比维持为稀空燃比,且从烃供给阀 16 以上述预先决定的供给间隔喷射烃,同时以比该预先决定的供给间隔长的间隔利用氢产生单元使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比暂时为浓空燃比,并且在废气中产生氢。由此,废气中含有的 NOx 在排气净化催化剂 14 中被还原,并且在排气净化催化剂 14 中未被还原的 NOx 被在 NOx 选择还原催化剂 15 中吸附的氨还原。

[0065] 在图 12 所示的例子中,每当预先决定的时间 t_X 经过,废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 便变为浓空燃比。图 13 表示了用于执行图 12 所示的排气净化控制的排气净化控制程序。

[0066] 参照图 13,首先在步骤 60 中判别从废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 变成浓空燃比起是否经过了 t_X 时间。在没有经过 t_X 时间时,进入到步骤 61,进行从烃供给阀 16 对烃的喷射作用。此时的每单位时间的烃的喷射量 Q 如图 14 所示,作为内燃机负载 L 以及内燃机转速 N 的函数被以映射的形式存储在 ROM32 内,控制烃的喷射时间或者喷射间隔,以便使其成为

该存储的喷射量 Q 。此时流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 以被维持为稀空燃比的状态间歇性降低,由此,废气中含有的 NO_x 在排气净化催化剂 14 中被还原,并且在排气净化催化剂 14 中未被还原的 NO_x 被在 NO_x 选择还原催化剂 15 中吸附的氨还原。

[0067] 另一方面,当在步骤 60 中判别为从废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 成为浓空燃比起经过了 t_X 时间时,进入到步骤 62,例如通过将追加的燃料 W 向燃烧室 2 内喷射,来使燃烧气体的空燃比为浓空燃比。此时在排气净化催化剂 14 中产生的氨 NH_3 被 NO_x 选择还原催化剂 15 吸附。对废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 的浓空燃比控制的间隔进行表示的 t_X 时间可以恒定,也可以根据图 14 所示的映射中存储的喷射量 Q 而发生变化。因此,通过图 12 所示的例子中的氢产生单元,以根据内燃机的运转状态而预先决定的间隔使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 暂时为浓空燃比,并且通过水煤气生成反应来产生氢。

[0068] 图 15 ~ 图 17 中表示了排气净化控制的其他实施例。

[0069] 如前所述, NO_x 净化率在来自烃供给阀 16 的烃的供给量与理论上 NO_x 的还原所需的量相比过剩若干时最大。因此,在本发明中,为了获得最大的 NO_x 净化率,使烃的供给量与理论上 NO_x 的还原所需的量相比过剩若干。

[0070] 然而,若如此使烃的供给量与理论上 NO_x 的还原所需的量相比过剩若干,则还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 也过剩生成,这些过剩的还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 被依次蓄积在排气净化催化剂 14 中,直到排气净化催化剂 14 能够吸附这些还原性中间体的限度。但一般而言,催化剂的温度越低,被具有吸附能力的催化剂吸附的最大吸附量越增大,这对于本发明中的排气净化催化剂 14 也同样。即,在排气净化催化剂 14 中,也是排气净化催化剂 14 的温度越低,针对还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 的最大吸附量、即最大蓄积量越增大。

[0071] 在图 15 中,实线表示了排气净化催化剂 14 能够蓄积的还原性中间体的最大蓄积量 W_{max} 与排气净化催化剂 14 的温度 TC 的关系。从图 15 可知,排气净化催化剂 14 的温度 TC 越低,最大蓄积量 W_{max} 越增大。其中,可确认如果催化剂温度 TC 变高,则还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 不被蓄积,因此,如图 15 所示,如果催化剂温度 TC 变高,则最大蓄积量 W_{max} 变为零。

[0072] 这样,在本发明中,在排气净化催化剂 14 内蓄积含有氮以及烃并成为氨产生源的还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 。该情况下,如果还原性中间体的蓄积量 W 超过最大蓄积量 W_{max} ,则超过了最大蓄积量 W_{max} 的量被白白消耗,因此,需要还原性中间体的蓄积量 W 不超过最大蓄积量 W_{max} 。鉴于此,在该实施例中,如图 15 中用虚线表示那样,预先决定比最大蓄积量 W_{max} 小的值的允许值 W_0 ,当还原性中间体的蓄积量 W 超过了该允许值 W_0 时,由还原性中间体生成氨 NH_3 。

[0073] 即,在该实施例中,设置有计算出还原性中间体的蓄积量 W 的计算单元,当如图 16 所示那样还原性中间体的蓄积量 W 超过了预先决定的允许值 W_0 时,利用氢产生单元使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 $(A/F)_{in}$ 暂时为浓空燃比、且产生氢。

[0074] 图 17 表示了用于执行图 16 所示的排气净化控制的排气净化控制程序。

[0075] 参照图 17,首先在步骤 70 中根据图 14 所示的映像计算出每单位时间的烃的喷射量 Q 。接下来,在步骤 71 中,例如通过对该喷射量 Q 乘以常量 K 来计算出每单位时间蓄积在排气净化催化剂 14 中的还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 的量 $K \cdot Q$,该量 $K \cdot Q$ 被加到还原性中间体的蓄积量 W 上。接着,在步骤 72 中,判别还原性中间体的蓄积量 W 是否超过了图 15 中

用实线表示的最大蓄积量 $W_{\max}$ 。当 $W > W_{\max}$ 时,进入到步骤 73,假设 $W = W_{\max}$,则接着进入到步骤 74。

[0076] 在步骤 74 中,计算出图 15 中用虚线表示的允许值 W_0 。从图 15 可知,该允许值 W_0 是催化剂温度 TC 的函数。接着,在步骤 75 中判别蓄积量 W 是否超过了允许值 W_0 ,当 $W \leq W_0$ 时,进入到步骤 76,基于从图 14 的映像计算出的每单位时间的烃的喷射量 Q ,进行从烃供给阀 16 对烃的喷射作用。此时,废气中含有的 NOx 在排气净化催化剂 14 中被还原,并且在排气净化催化剂 14 中未被还原的 NOx 由于吸附在 NOx 选择还原催化剂 15 中的氨而被还原。

[0077] 另一方面,当在步骤 75 中判别为 $W > W_0$ 时,进入到步骤 77,例如通过向燃烧室 2 内喷射追加的燃料 W ,使燃烧气体的空燃比为浓空燃比,蓄积量 W 被清零。此时在排气净化催化剂 14 中产生的氨 NH_3 被 NOx 选择还原催化剂 15 吸附。

[0078] 图 18 表示了由一个催化剂形成图 1 所示的烃部分氧化用催化剂 13 和排气净化催化剂 14 的情况。该催化剂例如具备向废气的流动方向延伸的多个废气流通路,图 18 表示了该催化剂的废气流通路的内周壁 80 的表面部分的放大剖视图。如图 18 所示,在废气流通路的内周壁 80 的表面上形成有下部涂层 81,在下部涂层 81 上形成有上部涂层 82。在图 18 所示的例子中,所有涂层 81、82 都包括粉体的集合体,在图 18 中表示了构成各涂层 81、82 的粉体的放大图。从这些粉体的放大图可知,上部涂层 82 由图 2(A) 所示的烃部分氧化用催化剂,例如包括氧化催化剂,下部涂层 81 包括图 2(B) 所示的排气净化催化剂。

[0079] 在使用了图 18 所示的催化剂的情况下,如图 18 所示,废气中含有的烃 HC 扩散到上部涂层 82 内而被部分氧化,部分氧化后的烃扩散到下部涂层 81 内。即,在图 18 所示的例子中,也和图 1 所示的例子同样,烃部分氧化用催化剂与排气净化催化剂被配置成在烃部分氧化用催化剂中部分氧化后的烃流入到排气净化催化剂。另一方面,废气中含有的 NOx 扩散到下部涂层 81 内而成为活性 NO_2^* 。在下部涂层 81 内,由活性 NO_2^* 与部分氧化后的烃生成还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$,进而活性 NO_2^* 与还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 反应而成为 N_2 、 CO_2 、 H_2O 。

[0080] 另一方面,如图 2(B) 所示,在排气净化催化剂 14 的催化剂载体 52 上担载有贵金属 53、54,因此,在排气净化催化剂 14 内也可以将烃重整成碳数少的自由基状的烃 HC。该情况下,如果在排气净化催化剂 14 内能够对烃充分重整、即在排气净化催化剂 14 内能够将烃充分部分氧化,则在排气净化催化剂 14 的上游不需要如图 1 所示那样配置氧化催化剂 13。因此,在本发明的一个实施例中,在内燃机排气通路内不安装氧化催化剂 13,因此,在该实施例中,从烃供给阀 16 喷射出的烃被直接向排气净化催化剂 14 供给。

[0081] 在该实施例中,从烃供给阀 16 喷射出的烃在排气净化催化剂 14 内被部分氧化,进而在排气净化催化剂 14 内由废气中含有的 NOx 生成活性 NO_2^* 。在排气净化催化剂 14 内,由这些活性 NO_2^* 与部分氧化后的烃生成还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$,进而活性 NO_2^* 与还原性中间体 $R-NCO$ 、 $R-NH_2$ 反应而成为 N_2 、 CO_2 、 H_2O 。即,在该实施例中,将用于使从烃供给阀 16 喷射出并且被部分氧化的烃与废气中含有的 NOx 反应的排气净化催化剂 14,配置在烃供给阀 16 下游的内燃机排气通路内。

[0082] 图 19 表示了由一个催化剂形成该排气净化催化剂 14 与 NOx 选择还原催化剂 15 的情况。该催化剂例如也具备向废气的流动方向延伸的多个废气流通路,图 19 表示了该催化剂的废气流通路的内周壁 83 的表面部分的放大剖视图。如图 19 所示,在废气流通路的

内周壁 83 的表面上形成有下部涂层 84, 在下部涂层 84 上形成有上部涂层 85。在图 19 所示的例子中, 所有的涂层 84、85 也都包括粉体的集合体。在该催化剂中, 下部涂层 84 包括 NO_x 选择还原催化剂 15, 上部涂层 85 包括排气净化催化剂 14。

[0083] 在使用了图 19 所示的催化剂的情况下, 在上部涂层 85 内产生的氨 NH₃ 被吸附到下部涂层 84 内, 在上部涂层 85 中未被还原的 NO_x 被在下部涂层 84 内吸附的氨还原。另外, 也可以取代图 18 或图 19 所示的催化剂, 而使用包括 NO_x 选择还原催化剂 15 的下部涂层、包括排气净化催化剂 14 的中间涂层、和包括烃部分氧化用催化剂 13 的上部涂层所形成的三层结构的催化剂。

[0084] 图 20(A) 表示了其他实施例中的排气管 12 的周围的放大图, 图 20(B) 表示了沿着图 20(A) 的 B-B 线观察的剖视图。如图 20(A) 及 (B) 所示, 在该实施例中, 烃部分氧化用催化剂 13 包括与排气净化催化剂 14 相比体积小、且流入到排气净化催化剂 14 的废气的一部分流通的小型氧化催化剂, 从烃供给阀 16 向该小型氧化催化剂 13 的上游侧端面喷射烃。

[0085] 在图 20(A) 及 (B) 所示的实施例中, 小型氧化催化剂 13 具有包括金属薄壁平板与金属薄壁波形板的层叠构造的基体, 在该基体的表面上形成有例如包括氧化铝的催化剂载体的层, 并且在该催化剂载体上担载有如铂 Pt 那样的贵金属, 或者如银 Ag、铜 Cu 那样的过渡金属。由图 20(A) 及 (B) 可知, 该小型氧化催化剂 13 具有朝向排气净化催化剂 14 的比废气的整个流路剖面小的剖面、即比排气管 12 的剖面小的剖面, 并且构成在排气管 12 内的中央向废气的流动方向延伸的筒状。其中, 在图 20(A) 以及 (B) 所示的实施例中, 该小型氧化催化剂 13 被配置在圆筒状外框 90 内, 该圆筒状外框 90 被多个支柱 91 支承在排气管 12 内。

[0086] 在该实施例中, 也在内燃机运转时通常将流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比维持为稀空燃比, 并且从烃供给阀 16 以预先决定的供给间隔对烃进行喷射。此时, 废气中含有的 NO_x 在排气净化催化剂 14 中被还原, 在排气净化催化剂 14 中未被还原的 NO_x 被在 NO_x 选择还原催化剂 15 中吸附的氨还原。

[0087] 另一方面, 在该实施例中, 当要在排气净化催化剂 14 中产生氨 NH₃ 时, 从烃供给阀 16 朝向小型氧化催化剂 13 的上游端喷射大量的烃, 以使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比 (A/F)_{in} 成为浓空燃比。若如此从烃供给阀 16 向小型氧化催化剂 13 的上游端喷射大量的烃, 则小型氧化催化剂 13 由于烃的氧化反应热而成为高温。其结果, 从烃供给阀 16 喷射出的烃在小型氧化催化剂 13 内以氧不足的状态燃烧, 这样一来, 会生成大量的一氧化碳 CO。

[0088] 如果生成大量的一氧化碳 CO, 则通过水煤气生成反应而生成氢 H₂, 这样一来, 在排气净化催化剂 14 中产生氨 NH₃。另外, 如果对小型氧化催化剂 13 供给烃, 则通过水蒸气重整作用 ($\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \dots$) 也会产生氢 H₂, 通过该氢 H₂ 也会在排气净化催化剂 14 中产生氨 NH₃。

[0089] 这样, 在该实施例的氢产生单元中, 从烃供给阀 16 供给将废气的空燃比为浓空燃比所需的量的烃, 该烃在内燃机排气通路内燃烧, 由此使流入到排气净化催化剂 14 的废气的空燃比为浓空燃比, 通过水煤气生成反应或者水蒸气重整作用来产生氢。

[0090] 此外, 由于小型氧化催化剂 13 的容量小, 所以如果被供给烃, 则温度会由于氧化反应热而迅速上升, 其结果流入到排气净化催化剂 14 的废气温度上升。因此, 在使用了小

型氧化催化剂 14 的情况下,具有能够促进排气净化催化剂 14 以及 NO_x 选择还原催化剂 15 预热的优点。

[0091] 附图标记说明:4…进气岐管;5…排气岐管;7…排气涡轮增压器;12…排气管;13…烃部分氧化用催化剂;14…排气净化催化剂;15…NO_x 选择还原催化剂;16…烃供给阀。

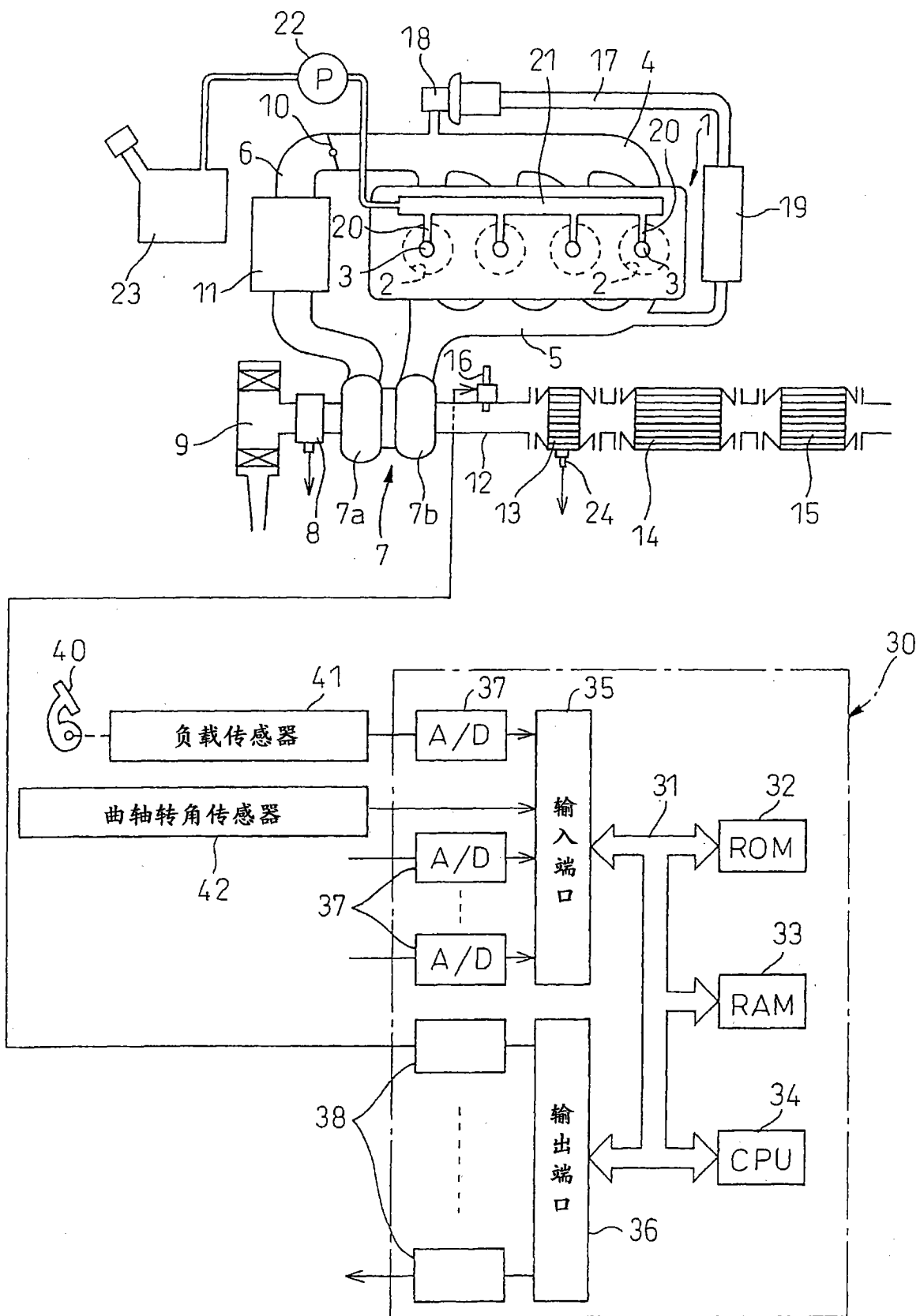


图 1

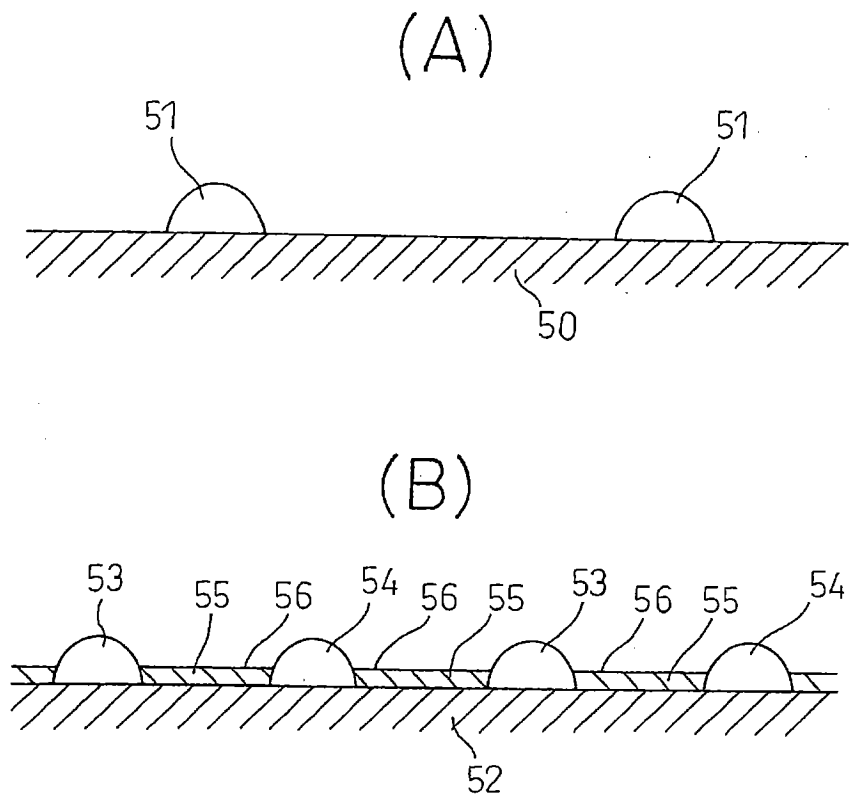


图 2

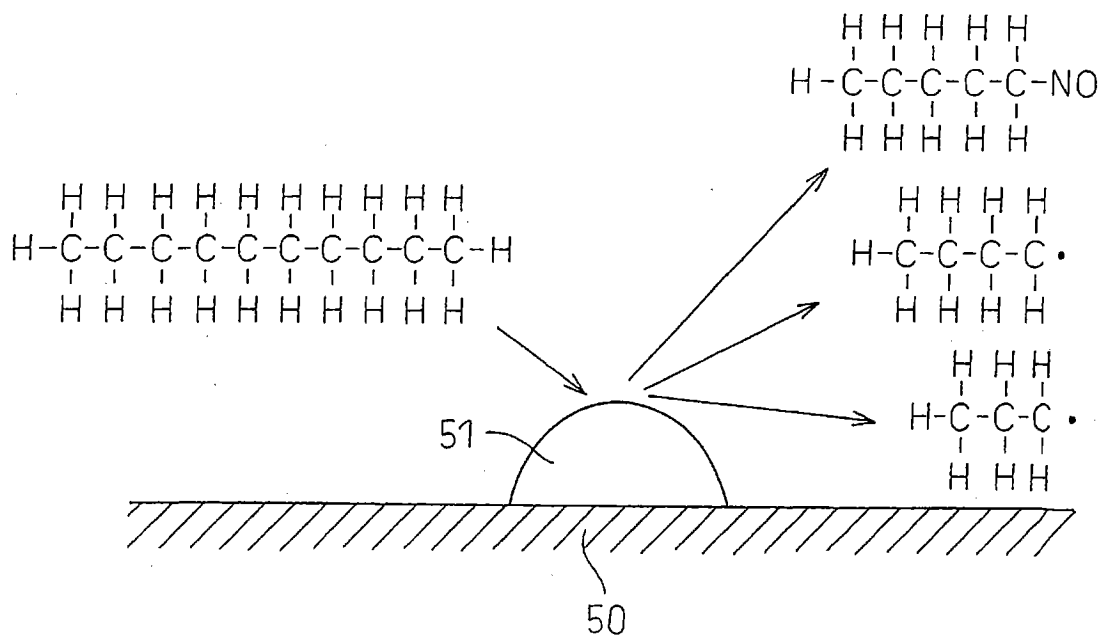


图 3

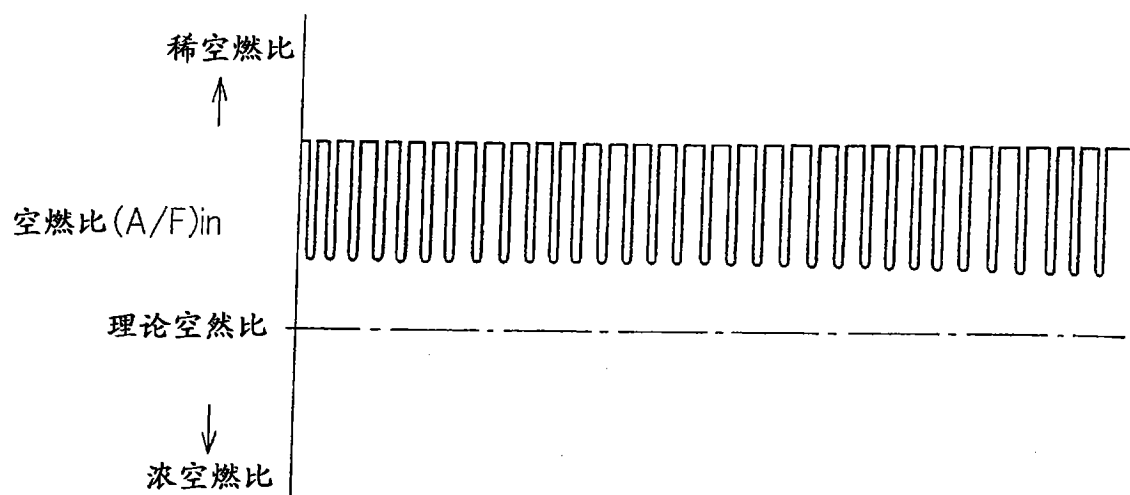


图 4

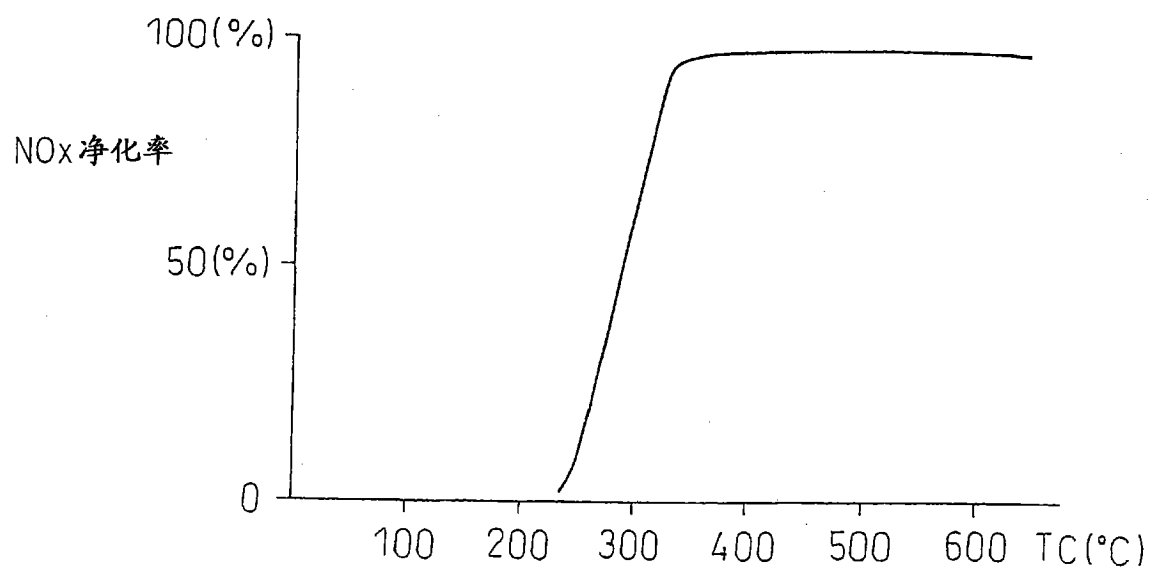
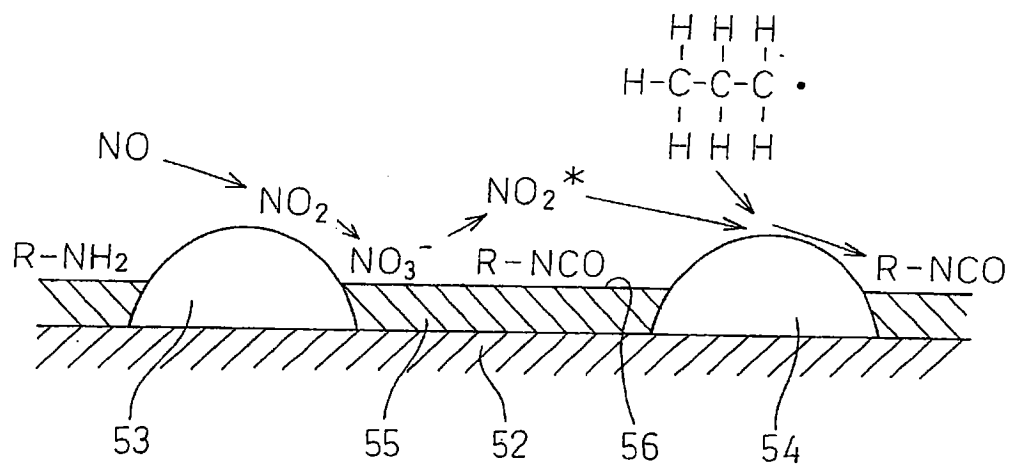


图 5

(A)



(B)

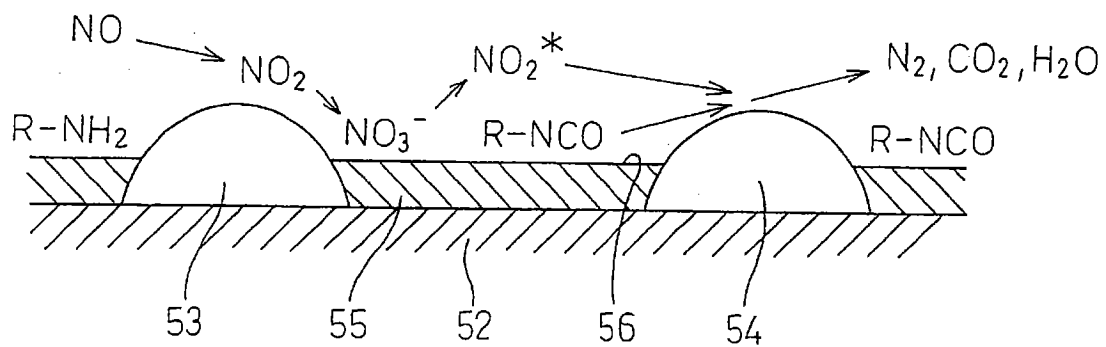


图 6

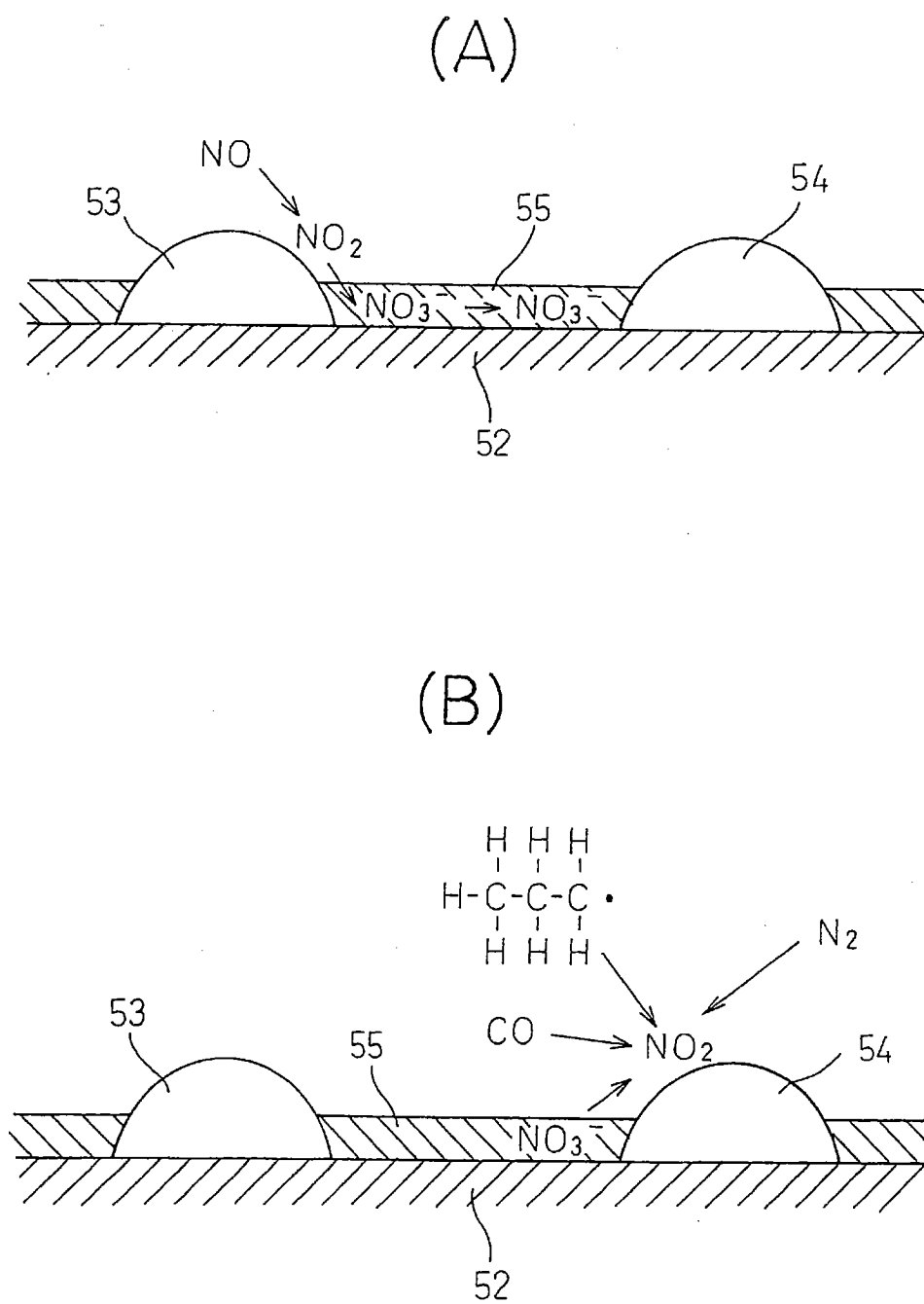


图 7

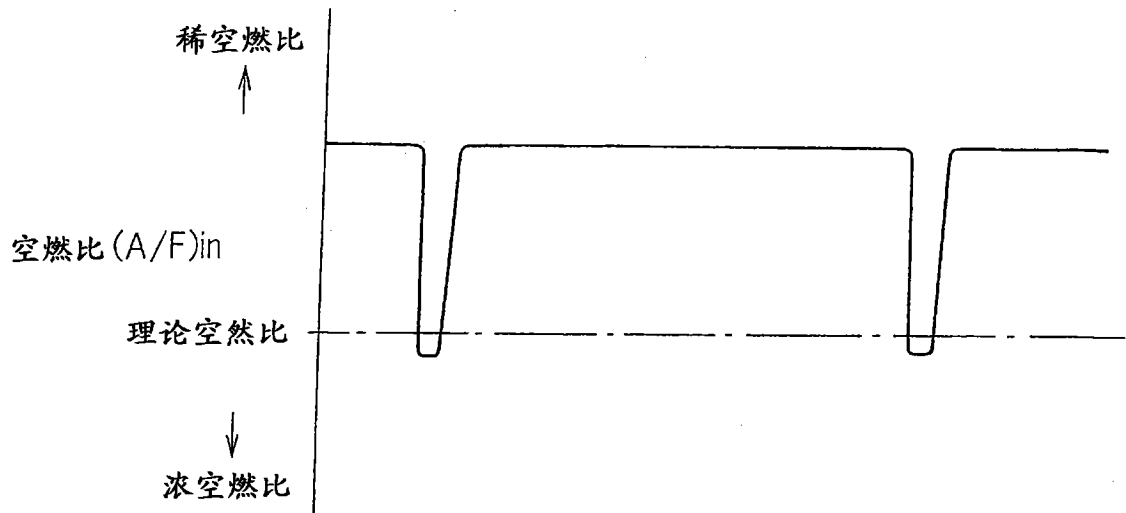


图 8

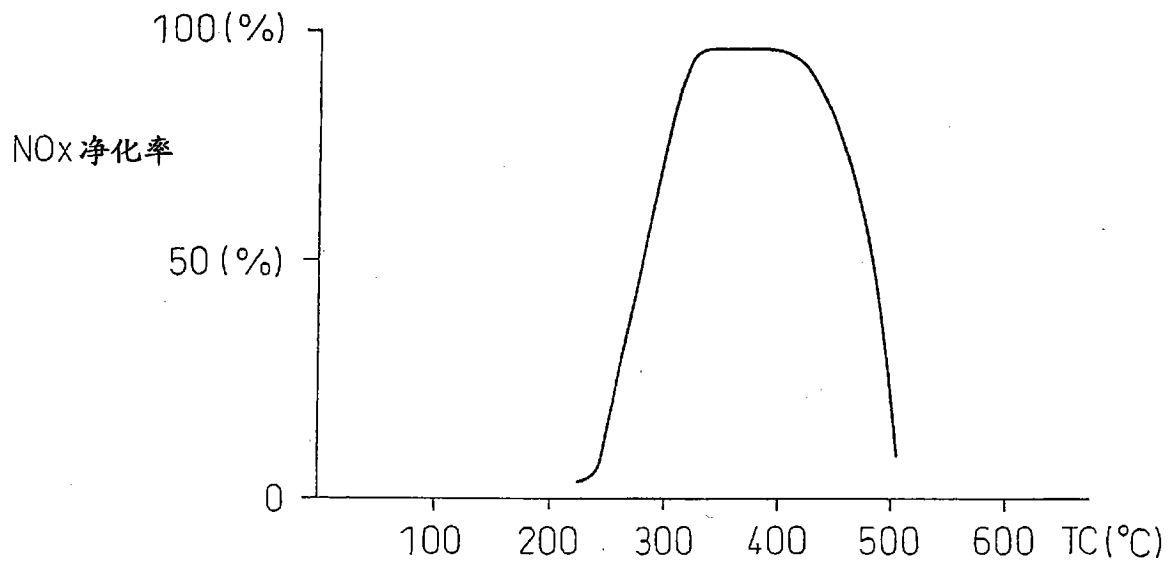


图 9

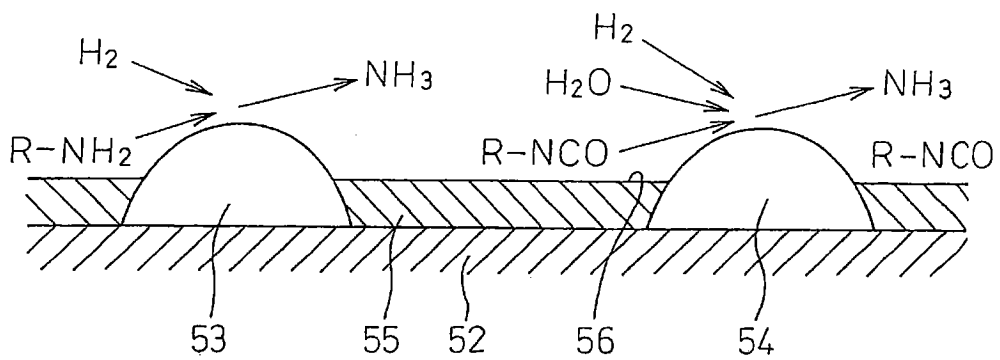


图 10

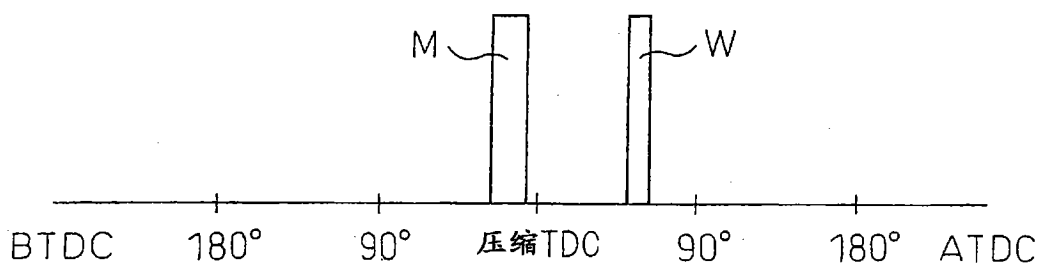


图 11

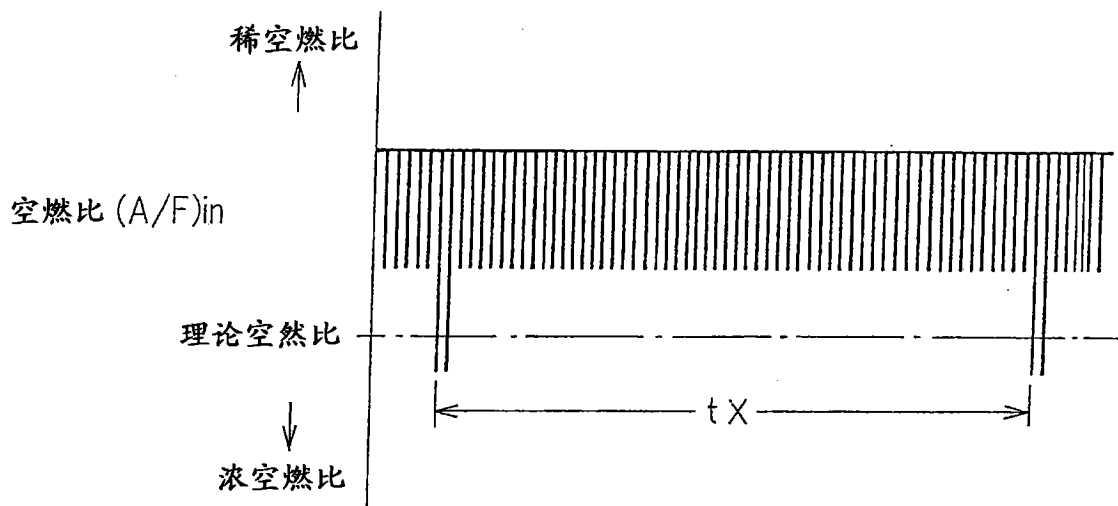


图 12

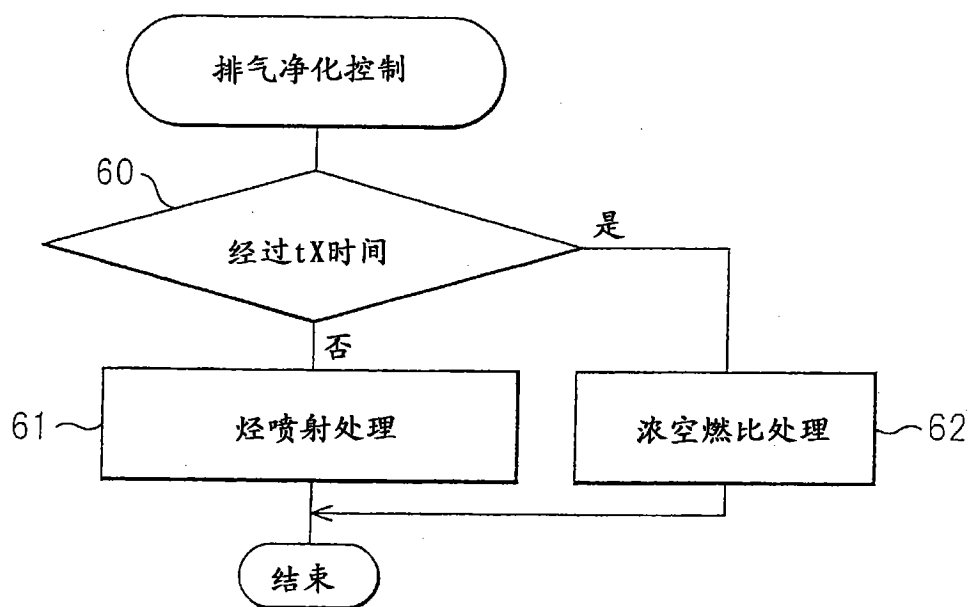


图 13

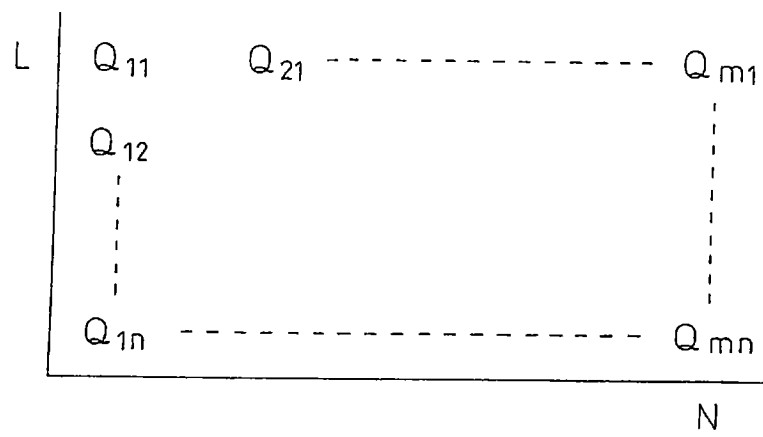


图 14

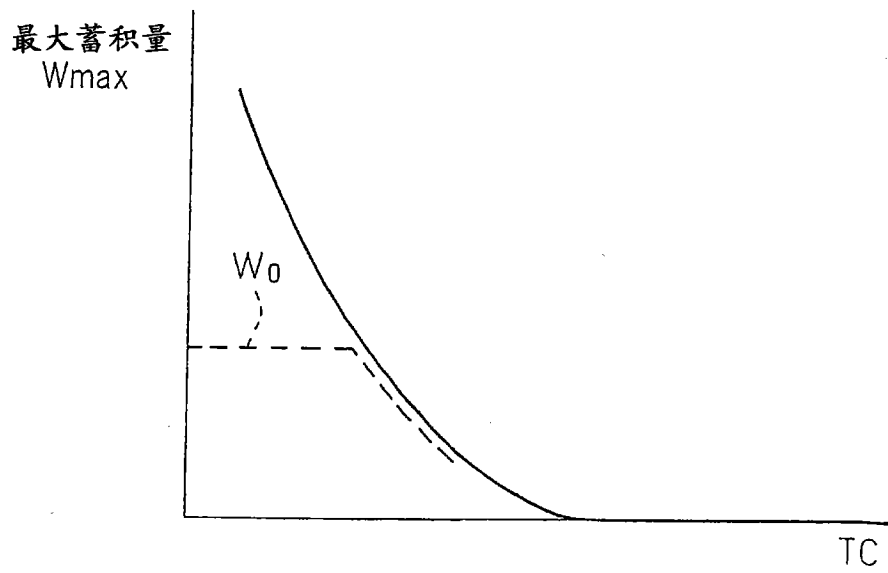


图 15

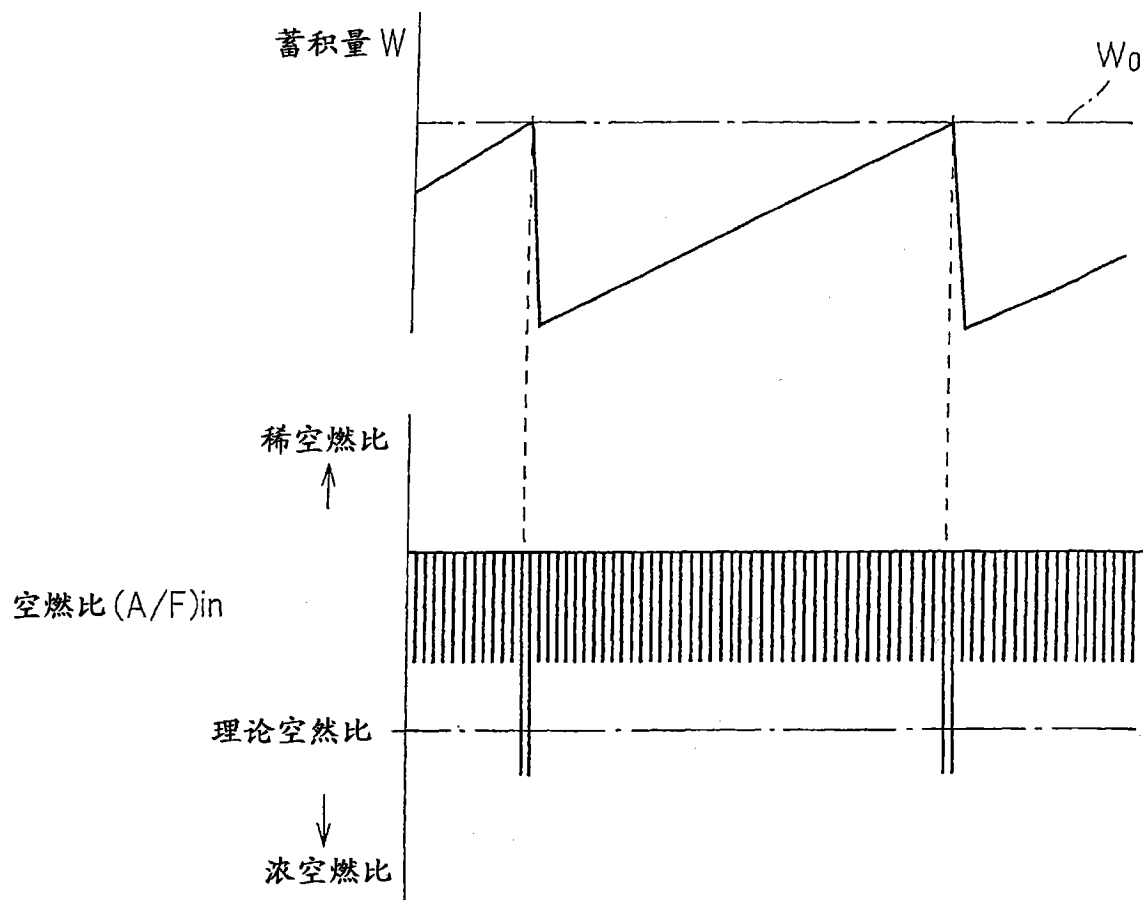


图 16

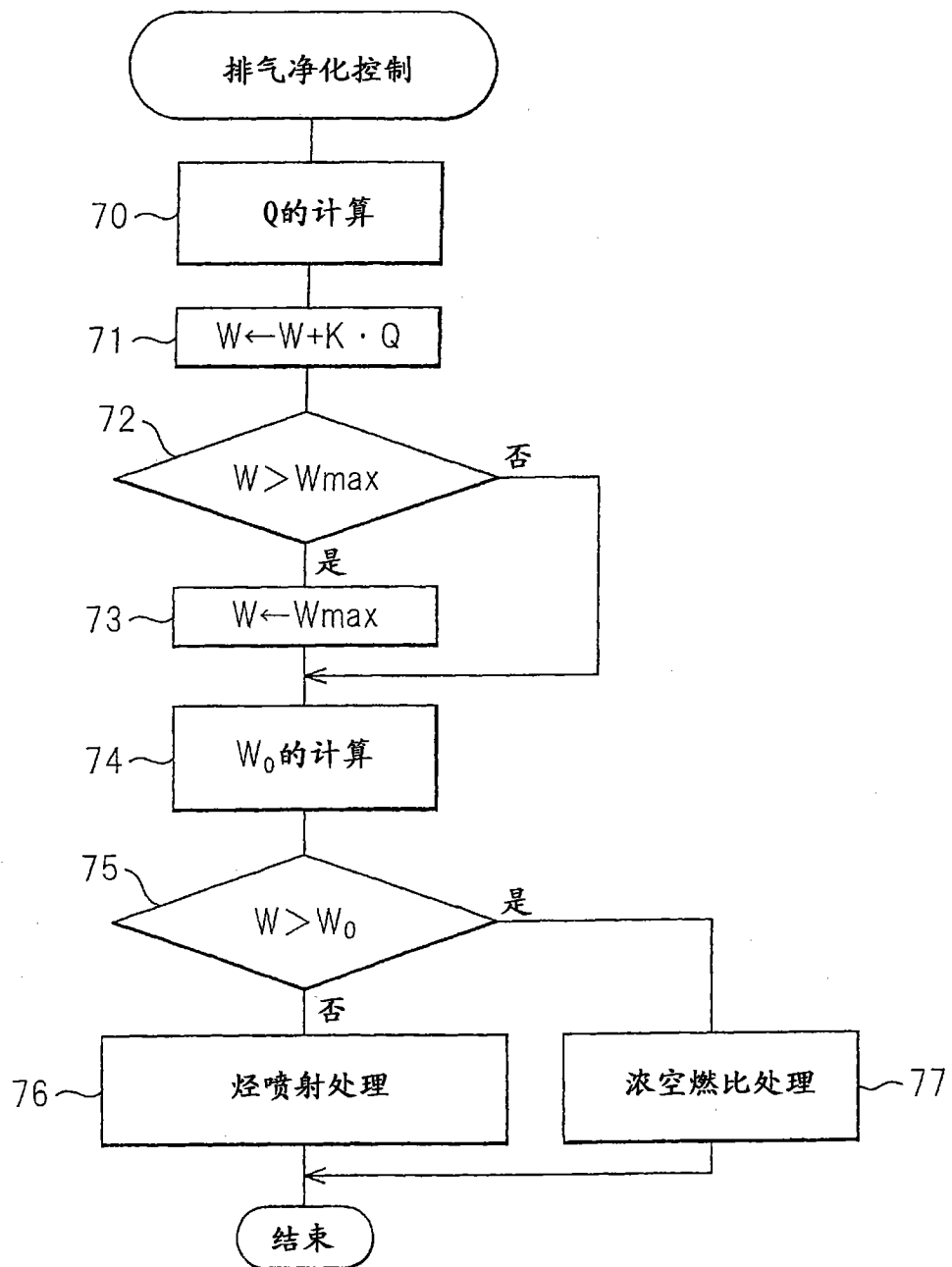


图 17

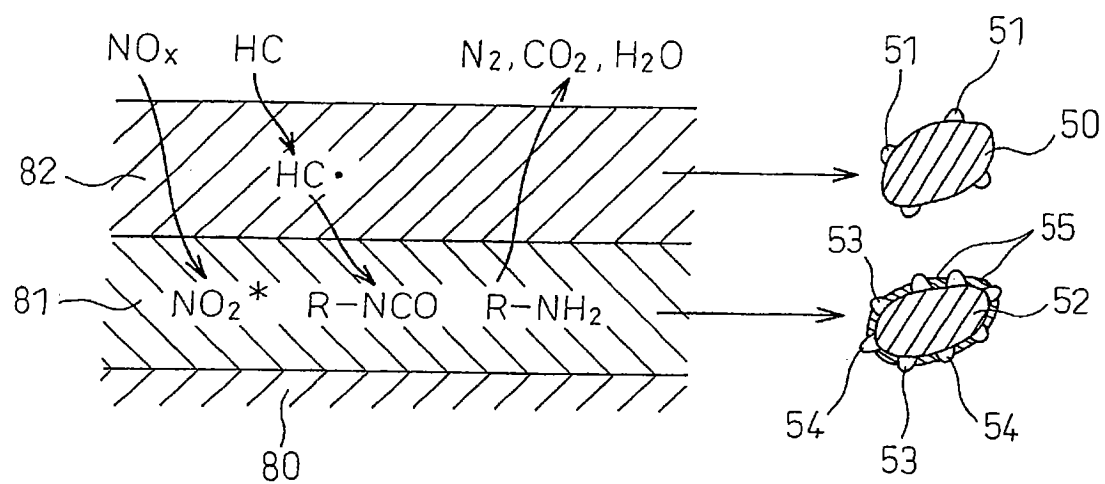


图 18

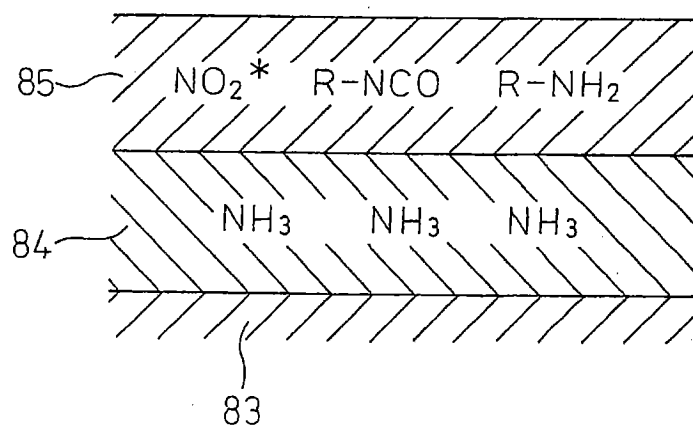


图 19

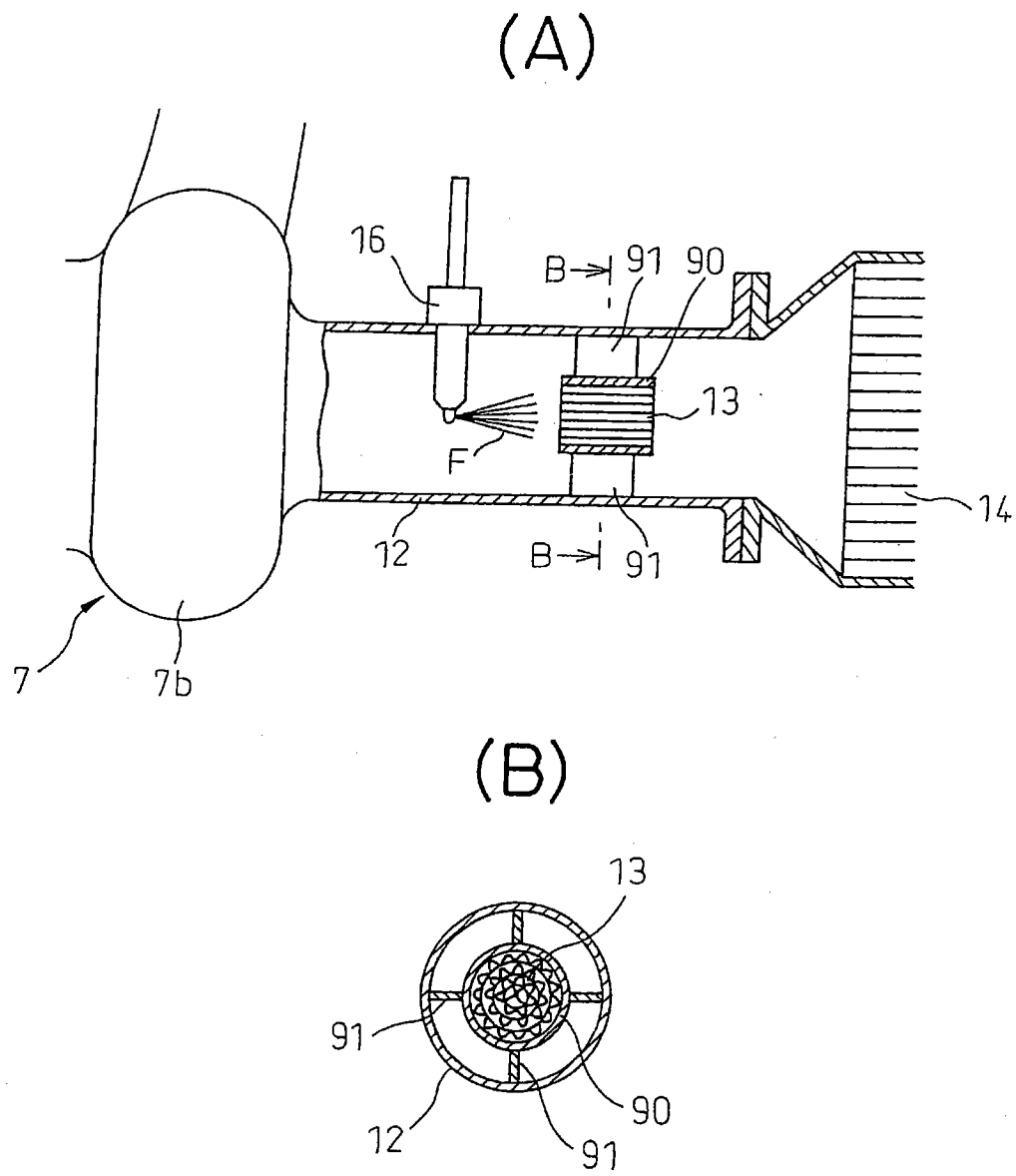


图 20