



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0126735
(43) 공개일자 2011년11월23일

(51) Int. Cl.

F01N 3/08 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7023054

(22) 출원일자(국제출원일자) 2011년03월15일

심사청구일자 2011년09월30일

(85) 번역문제출일자 2011년09월30일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/054729

(87) 국제공개번호 WO 2011/114498

국제공개일자 2011년09월22일

(71) 출원인

도요타지도샤가부시킴이샤

일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1

(72) 발명자

비사이지 유키

일본 4718571 아이찌켄 도요따시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시킴이샤 내

요시다 고헤이

일본 4718571 아이찌켄 도요따시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시킴이샤 내

이노우에 미끼오

일본 4718571 아이찌켄 도요따시 도요따쵸 1반지
도요타지도샤가부시킴이샤 내

(74) 대리인

양영준, 김명곤

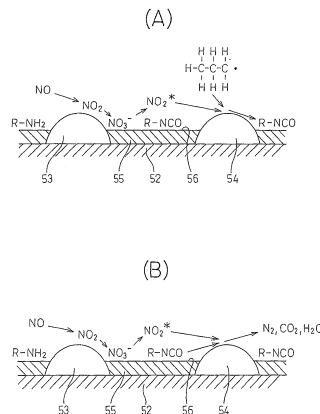
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 내연 기관의 배기 정화 장치

(57) 요약

기관 배기 통로 내에 상류측으로부터 차례로 탄화수소 공급 밸브(16)와, 산화 촉매(13)와, 배기 정화 촉매(14)와, NO_x 선택 환원 촉매(15)가 배치된다. 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지하면서 미리 정해진 주기로 저하시킴으로써 NO_x가 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되고, 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되지 않은 NO_x가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원된다. 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비가 가끔 린으로부터 리치로 전환되고, 이때 배기 정화 촉매(14)에 있어서 생성된 암모니아가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 흡착된다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

탄화수소를 공급하기 위한 탄화수소 공급 밸브를 기관 배기 통로 내에 배치하고, 탄화수소 공급 밸브로부터 분사되고 또한 부분 산화된 탄화수소와 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 를 반응시키기 위한 배기 정화 촉매를 탄화수소 공급 밸브 하류의 기관 배기 통로 내에 배치하고, 상기 배기 정화 촉매의 배기 가스 유통 표면 상에는 귀금속 촉매가 담지되어 있는 동시에 상기 귀금속 촉매 주위에는 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분이 형성되어 있고, 상기 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 배기 가스 중에 수소를 발생시키기 위한 수소 발생 수단을 구비하고 있고, 상기 배기 정화 촉매는, 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지한 상태에서 탄화수소 공급 밸브로부터 탄화수소를 미리 정해진 공급 간격으로 분사하면 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 를 환원하고 또한 탄화수소의 공급 간격을 상기 미리 정해진 공급 간격보다도 길게 하면 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 의 흡장량이 증대되는 성질을 갖는 동시에, 상기 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비가 리치인 상태에서 수소가 공급되면 암모니아를 발생시키는 성질을 갖고 있고, 기관 배기 통로 내에는 배기 정화 촉매에 있어서 생성된 암모니아를 흡착하여 지지하는 NO_x 선택 환원 촉매가 배치되어 있고, 기관 운전시에는 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지하면서 탄화수소 공급 밸브로부터 탄화수소가 상기 미리 정해진 공급 간격으로 분사되는 동시에, 상기 미리 정해진 공급 간격보다도 긴 간격으로 상기 수소 발생 수단에 의해 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비가 일시적으로 리치로 되고 또한 배기 가스 중에 수소가 발생되고, 그것에 의해 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 를 배기 정화 촉매에 있어서 환원하는 동시에, 배기 정화 촉매에 있어서 환원되지 않은 NO_x 를 NO_x 선택 환원 촉매에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원하도록 한, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄화수소 공급 밸브 하류의 기관 배기 통로 내에 상기 배기 정화 촉매와 탄화수소 공급 밸브로부터 분사된 탄화수소를 부분 산화할 수 있는 탄화수소 부분 산화용 촉매를 탄화수소 부분 산화용 촉매에 있어서 부분 산화된 탄화수소가 배기 정화 촉매에 유입되도록 배치한, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 탄화수소 부분 산화용 촉매가 상기 배기 정화 촉매 상류의 기관 배기 통로 내에 배치된 산화 촉매로 이루어지는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 탄화수소 부분 산화용 촉매가 상기 배기 정화 촉매보다도 체적이 작고 또한 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 일부가 유통하는 소형 산화 촉매로 이루어지고, 상기 탄화수소 공급 밸브로부터 탄화수소가 상기 소형 산화 촉매의 상류측 단부면을 향해 분사되는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 배기 정화 촉매로 이루어지는 하부 코트층 상에 상기 탄화수소 부분 산화용 촉매로 이루어지는 상부 코트층이 형성되어 있는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 귀금속 촉매에 의해 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 와 부분 산화된 탄화수소가 반응하여 질소 및 탄화수소를 포함하는 환원성 중간체가 생성되는 동시에 생성된 환원성 중간체가 상기 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분 상에 지지되고, 상기 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분 상에 지지된 환원성 중간체의 환원 작용에 의해 NO_x 가 환원되고, 상기 탄화수소의 미리 정해진 공급 간격은 상기 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분 상에 환원성 중간체를 계속 존재시키는 데 필요한 공급 간격인, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 NO_x 선택 환원 촉매가 상기 배기 정화 촉매의 하류에 배치되어 있는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 NO_x 선택 환원 촉매로 이루어지는 하부 코트층 상에 상기 배기 정화 촉매로 이루어지는 상부 코트층이 형성되어 있는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 귀금속 촉매는 백금(Pt)과, 로듐(Rh) 및 팔라듐(Pd) 중 적어도 한쪽에 의해 구성되는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 배기 정화 촉매의 배기 가스 유통 표면 상에 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 또는 희토류 또는 NO_x에 전자를 공여할 수 있는 금속을 포함하는 염기성층이 형성되어 있고, 상기 염기성층의 표면이 상기 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분을 형성하고 있는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 수소 발생 수단은, 연소실 내에 있어서의 연소 가스의 공연비를 리치로 함으로써 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고, 또한 수성 가스 생성 반응에 의해 수소를 발생시키는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 수소 발생 수단은, 배기 가스의 공연비를 리치로 하는 데 필요한 양의 탄화수소를 상기 탄화수소 공급 밸브로부터 공급하여 상기 탄화수소를 기관 배기 통로 내에서 연소시킴으로써 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 수성 가스 생성 반응 또는 수증기 개질 작용에 의해 수소를 발생시키는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 배기 정화 촉매 상류의 기관 배기 통로 내에 탄화수소 부분 산화용 촉매가 배치되어 있고, 상기 탄화수소 부분 산화용 촉매가 상기 배기 정화 촉매보다도 체적이 작고 또한 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 일부가 유통하는 소형 산화 촉매로 이루어지고, 상기 탄화수소 공급 밸브로부터 탄화수소를 상기 소형 산화 촉매에 공급함으로써 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 수소를 발생시키도록 한, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 수소 발생 수단은, 기관의 운전 상태에 따라서 미리 정해져 있는 간격으로 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 일시적으로 리치로 하고 또한 수소를 발생시키는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 배기 정화 촉매 내에, 질소 및 탄화수소를 포함하고 있어 암모니아 발생원으로 되는 환원성 중간체가 축적되는 동시에, 상기 환원성 중간체의 축적량을 산출하는 산출 수단을 구비하고 있고, 상기 수소 발생 수단은, 상기 환원성 중간체의 축적량이 미리 정해진 허용값을 초과하였을 때에 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 일시적으로 리치로 하고 또한 수소를 발생시키는, 내연 기관의 배기 정화 장치.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 내연 기관의 배기 정화 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기관 배기 통로 내에, 유입되는 배기 가스의 공연비가 린(lean)일 때에는 배기 가스 중에 포함되는 NO_x를 흡장하고, 유입되는 배기 가스의 공연비가 리치(rich)로 되면 흡장한 NO_x를 방출하는 NO_x 흡장 촉매를 배치하고, NO_x 흡장 촉매 상류의 기관 배기 통로 내에 흡착 기능을 갖는 산화 촉매를 배치하고, NO_x 흡장 촉매로부터 NO_x를 방출해야 할 때에는 산화 촉매 상류의 기관 배기 통로 내에 탄화수소를 공급하여 NO_x 흡장 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하도록 한 내연 기관이 공지이다(예를 들어, 특허 문헌 1을 참조).

[0003] 이 내연 기관에서는 NO_x 흡장 촉매로부터 NO_x를 방출해야 할 때에 공급된 탄화수소가 산화 촉매에 있어서 가스상의 탄화수소로 되고, 가스상의 탄화수소가 NO_x 흡장 촉매에 송입된다. 그 결과, NO_x 흡장 촉매로부터 방출된 NO_x가 양호하게 환원되게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3969450호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나 NO_x 흡장 촉매는 고온으로 되면 NO_x 정화율이 저하된다고 하는 문제가 있다.

[0006] 본 발명의 목적은, 배기 정화 촉매의 온도가 고온으로 되어도 높은 NO_x 정화율을 얻을 수 있는 내연 기관의 배기 정화 장치를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따르면, 탄화수소를 공급하기 위한 탄화수소 공급 밸브를 기관 배기 통로 내에 배치하고, 탄화수소 공급 밸브로부터 분사되고 또한 부분 산화된 탄화수소와 배기 가스 중에 포함되는 NO_x를 반응시키기 위한 배기 정화 촉매를 탄화수소 공급 밸브 하류의 기관 배기 통로 내에 배치하고, 배기 정화 촉매의 배기 가스 유통 표면 상에는 귀금속 촉매가 담지되어 있는 동시에 귀금속 촉매 주위에는 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분이 형성되어 있고, 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 배기 가스 중에 수소를 발생시키기 위한 수소 발생 수단을 구비하고 있고, 배기 정화 촉매는, 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지한 상태에서 탄화수소 공급 밸브로부터 탄화수소를 미리 정해진 공급 간격으로 분사하면 배기 가스 중에 포함되는 NO_x를 환원하고 또한 탄화수소의 공급 간격을 상기 미리 정해진 공급 간격보다도 길게 하면 배기 가스 중에 포함되는 NO_x의 흡장량이 증대되는 성질을 갖는 동시에, 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비가 리치인 상태에서 수소가 공급되면 암모니아를 발생시키는 성질을 갖고 있고, 기관 배기 통로 내에는 배기 정화 촉매에 있어서 생성된 암모니아를 흡착하여 지지하는 NO_x 선택 환원 촉매가 배치되어 있고, 기관 운전 시에는 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지하면서 탄화수소 공급 밸브로부터 탄화수소가 상술한 미리 정해진 공급 간격으로 분사되는 동시에, 이 미리 정해진 공급 간격보다도 긴 간격으로 수소 발생 수단에 의해 배기 정화 촉매에 유입되는 배기 가스의 공연비가 일시적으로 리치로 되고 또한 배기 가스 중에 수소가 발생되고, 그것에 의해 배기 가스 중에 포함되는 NO_x를 배기 정화 촉매에 있어서 환원하는 동시에, 배기 정화 촉매에 있어서 환원되지 않은 NO_x를 NO_x 선택 환원 촉매에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원하도록 한 내연 기관의 배기 정화 장치가 제공된다.

발명의 효과

[0008] 배기 가스 중에 포함되는 NO_x를 배기 정화 촉매에 있어서 환원하고, 또한 배기 정화 촉매에 있어서 환원되지 않은 NO_x를 NO_x 선택 환원 촉매에 있어서 환원함으로써 기관의 운전 상태에 관계없이 높은 NO_x 정화율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 압축 착화식 내연 기관의 전체도이다.
 도 2는 촉매 담체의 표면 부분을 도해적으로 도시하는 도면이다.
 도 3은 산화 촉매에 있어서의 산화 반응을 설명하기 위한 도면이다.
 도 4는 배기 정화 촉매에의 유입 배기 가스의 공연비의 변화를 나타내는 도면이다.
 도 5는 NO_x 정화율을 나타내는 도면이다.
 도 6은 배기 정화 촉매에 있어서의 산화 환원 반응을 설명하기 위한 도면이다.
 도 7은 배기 정화 촉매에 있어서의 산화 환원 반응을 설명하기 위한 도면이다.
 도 8은 배기 정화 촉매에의 유입 배기 가스의 공연비의 변화 등을 나타내는 도면이다.
 도 9는 NO_x 정화율을 나타내는 도면이다.
 도 10은 배기 정화 촉매에 있어서의 암모니아의 생성 반응을 설명하기 위한 도면이다.
 도 11은 연료 분사 시기를 나타내는 도면이다.
 도 12는 본 발명에 따른 NO_x 정화 제어를 실행하기 위한 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}의 변화를 나타내는 타임차트이다.
 도 13은 도 12에 나타내어지는 배기 정화 제어를 실행하기 위한 흐름도이다.
 도 14는 탄화수소 공급량 Q의 맵을 나타내는 도면이다.
 도 15는 환원성 중간체의 축적량을 나타내는 도면이다.
 도 16은 본 발명에 따른 NO_x 정화 제어의 다른 실시예를 실행하기 위한 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}의 변화를 나타내는 타임차트이다.
 도 17은 도 16에 나타내어지는 배기 정화 제어를 실행하기 위한 흐름도이다.
 도 18은 NO_x를 정화하기 위한 다른 촉매의 일부를 확대한 단면도이다.
 도 19는 NO_x를 정화하기 위한 다른 촉매의 일부를 확대한 단면도이다.
 도 20은 소형 산화 촉매를 설명하기 위한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 도 1에 압축 착화식 내연 기관의 전체도를 도시한다.

[0011] 도 1을 참조하면, 부호 1은 기관 본체, 2는 각 기통의 연소실, 3은 각 연소실(2) 내에 각각 연료를 분사하기 위한 전자 제어식 연료 분사 밸브, 4는 흡기 매니폴드, 5는 배기 매니폴드를 각각 나타낸다. 흡기 매니폴드(4)는 흡기 덕트(6)를 통해 배기 터보 차저(7)의 컴프레서(7a)의 출구에 연결되고, 컴프레서(7a)의 입구는 흡입 공기량 검출기(8)를 통해 에어 클리너(9)에 연결된다. 흡기 덕트(6) 내에는 스텝 모터에 의해 구동되는 스로틀 밸브(10)가 배치되고, 또한 흡기 덕트(6) 주위에는 흡기 덕트(6) 내를 흐르는 흡입 공기를 냉각하기 위한 냉각 장치(11)가 배치된다. 도 1에 도시되는 실시예에서는 기관 냉각수가 냉각 장치(11) 내로 유도되어, 기관 냉각수에 의해 흡입 공기가 냉각된다.

- [0012] 한편, 배기 매니폴드(5)는 배기 터보 차저(7)의 배기 터빈(7b)의 입구에 연결되고, 배기 터빈(7b)의 출구는 배기관(12)을 통해 탄화수소(HC)를 부분 산화할 수 있는 탄화수소 부분 산화 촉매(13)의 입구에 연결된다. 도 1에 도시되는 실시예에서는 이 탄화수소 부분 산화용 촉매(13)는 산화 촉매로 이루어진다. 탄화수소 부분 산화용 촉매, 즉 산화 촉매(13)의 출구는 배기 정화 촉매(14)의 입구에 연결되고, 배기 정화 촉매(14)의 출구는 배기 가스 중에 포함되는 암모니아를 흡착하여 지지할 수 있는 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 연결된다. 산화 촉매(13) 상류의 배기관(12) 내에는 압축 착화식 내연 기관의 연료로서 사용되는 경유 그 밖의 재료로 이루어지는 탄화수소를 공급하기 위한 탄화수소 공급 밸브(16)가 배치된다. 도 1에 도시되는 실시예에서는 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 공급되는 탄화수소로서 경유가 사용되고 있다. 또한, 본 발명은 린 공연비의 것으로 연소가 행해지는 불꽃 점화식 내연 기관에도 적용할 수 있다. 이 경우, 탄화수소 공급 밸브(16)로부터는 불꽃 점화식 내연 기관의 연료로서 사용되는 가솔린 그 밖의 연료로 이루어지는 탄화수소가 공급된다.
- [0013] 한편, 배기 매니폴드(5)와 흡기 매니폴드(4)는 배기 가스 재순환(이하, EGR이라 칭함) 통로(17)를 통해 서로 연결되고, EGR 통로(17) 내에는 전자 제어식 EGR 제어 밸브(18)가 배치된다. 또한, EGR 통로(17) 주위에는 EGR 통로(17) 내를 흐르는 EGR 가스를 냉각하기 위한 냉각 장치(19)가 배치된다. 도 1에 도시되는 실시예에서는 기관 냉각수가 냉각 장치(19) 내로 유도되어, 기관 냉각수에 의해 EGR 가스가 냉각된다. 한편, 각 연료 분사 밸브(3)는 연료 공급관(20)을 통해 커먼 레일(21)에 연결되고, 이 커먼 레일(21)은 전자 제어식의 토출량 가변의 연료 펌프(22)를 통해 연료 탱크(23)에 연결된다. 연료 탱크(23) 내에 저장되어 있는 연료는 연료 펌프(22)에 의해 커먼 레일(21) 내에 공급되고, 커먼 레일(21) 내에 공급된 연료는 각 연료 공급관(20)을 통해 연료 분사 밸브(3)에 공급된다.
- [0014] 전자 제어 유닛(30)은 디지털 컴퓨터로 이루어지고, 양방향성 버스(31)에 의해 서로 접속된 ROM(리드 온리 메모리)(32), RAM(랜덤 액세스 메모리)(33), CPU(마이크로프로세서)(34), 입력 포트(35) 및 출력 포트(36)를 구비한다. 산화 촉매(13)에는 산화 촉매(13)의 온도를 검출하기 위한 온도 센서(24)가 장착되어 있고, 이 온도 센서(24) 및 흡입 공기량 검출기(8)의 출력 신호는 각각 대응하는 AD 변환기(37)를 통해 입력 포트(35)에 입력된다. 또한, 액셀러레이터 페달(40)에는 액셀러레이터 페달(40)의 답입량(L)에 비례한 출력 전압을 발생시키는 부하 센서(41)가 접속되고, 부하 센서(41)의 출력 전압은 대응하는 AD 변환기(37)를 통해 입력 포트(35)에 입력된다. 또한 입력 포트(35)에는 크랭크 샤프트가 예를 들어 15° 회전할 때마다 출력 펄스를 발생시키는 크랭크각 센서(42)가 접속된다. 한편, 출력 포트(36)는 대응하는 구동 회로(38)를 통해 연료 분사 밸브(3), 스로틀 밸브(10)의 구동용 스텝 모터, 탄화수소 공급 밸브(16), EGR 제어 밸브(18) 및 연료 펌프(22)에 접속된다.
- [0015] 도 2의 (a)는 산화 촉매(13)의 기체(基體) 상에 담지된 촉매 담체의 표면 부분을 도해적으로 도시하고 있다. 도 2의 (a)에 도시되는 바와 같이, 예를 들어 알루미늄으로 이루어지는 촉매 담체(50) 상에는 백금(Pt)과 같은 귀금속, 또는 은(Ag)이나 구리(Cu)와 같은 천이 금속으로 이루어지는 촉매(51)가 담지되어 있다.
- [0016] 한편, 도 2의 (b)는 배기 정화 촉매(14)의 기체 상에 담지된 촉매 담체의 표면 부분을 도해적으로 도시하고 있다. 이 배기 정화 촉매(14)에서는 도 2의 (b)에 도시되는 바와 같이 예를 들어 알루미늄으로 이루어지는 촉매 담체(52) 상에는 귀금속 촉매(53, 54)가 담지되어 있고, 또한 이 촉매 담체(52) 상에는 칼륨(K), 나트륨(Na), 세슘(Cs)과 같은 알칼리 금속, 바륨(Ba), 칼슘(Ca)과 같은 알칼리 토류 금속, 란타노이드와 같은 희토류 및 은(Ag), 구리(Cu), 철(Fe), 이리듐(Ir)과 같은 NO_x에 전자를 공여할 수 있는 금속으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 염기성층(55)이 형성되어 있다. 배기 가스는 촉매 담체(52) 상을 따라 흐르므로 귀금속 촉매(53, 54)는 배기 정화 촉매(14)의 배기 가스 유통 표면 상에 담지되어 있다고 할 수 있다. 또한, 염기성층(55)의 표면은 염기성을 나타내므로 염기성층(55)의 표면은 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(56)이라 칭해진다.
- [0017] 도 2의 (b)에 있어서 귀금속 촉매(53)는 백금(Pt)으로 이루어지고, 귀금속 촉매(54)는 로듐(Rh)으로 이루어진다. 즉, 촉매 담체(52)에 담지되어 있는 귀금속 촉매(53, 54)는 백금(Pt) 및 로듐(Rh)으로 구성되어 있다. 또한, 배기 정화 촉매(14)의 촉매 담체(52) 상에는 백금(Pt) 및 로듐(Rh)에 더하여 또한 팔라듐(Pd)을 담지시킬 수 있고, 혹은 로듐(Rh) 대신에 팔라듐(Pd)을 담지시킬 수 있다. 즉, 촉매 담체(52)에 담지되어 있는 귀금속 촉매(53, 54)는 백금(Pt)과 로듐(Rh) 및 팔라듐(Pd) 중 적어도 한쪽에 의해 구성된다.
- [0018] 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 배기 가스 중에 탄화수소가 분사되면 이 탄화수소는 산화 촉매(13)에 있어서 산화된다. 본 발명에서는 이때 탄화수소를 산화 촉매(13)에 있어서 부분 산화시키고, 부분 산화된 탄화수소를 사용하여 배기 정화 촉매(14)에 있어서 NO_x를 정화하도록 하고 있다. 이 경우, 산화 촉매(13)의 산화력을 지나치게 강하게 하면, 탄화수소는 산화 촉매(13)에 있어서 부분 산화되지 않고 산화되어 버려, 탄화수소를 부분 산화

시키기 위해서는 산화 촉매(13)의 산화력을 약화시킬 필요가 있다. 따라서 본 발명에 따른 실시예에서는 산화 촉매(13)로서 귀금속 촉매의 담지량이 적은 촉매나, 비금속을 담지한 촉매나, 용량이 작은 촉매가 사용되고 있다.

[0019] 도 3은 산화 촉매(13)에 있어서 행해지는 산화 반응을 도해적으로 도시하고 있다. 도 3에 도시되는 바와 같이 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 분사된 탄화수소(HC)는 촉매(51)에 의해 탄소수가 적은 라디칼상의 탄화수소(HC)로 된다. 또한, 이때 일부의 탄화수소(HC)는 NO와 결합하여 도 3에 도시되는 바와 같이 니트로소 화합물로 되고, 또한 일부의 탄화수소(HC)는 NO₂와 결합하여 니트로 화합물로 된다. 산화 촉매(13)에 있어서 생성된 이들 라디칼상의 탄화수소(HC) 등은 배기 정화 촉매(14)에 송입된다.

[0020] 한편, 도 4는 배기 정화 촉매(14)에의 유입 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}의 변화를 나타내고 있고, 도 5는 도 4에 나타내어지는 바와 같이 배기 정화 촉매(14)에의 유입 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}을 변화시켰을 때의 배기 정화 촉매(14)에 의한 NO_x 정화율을 배기 정화 촉매(14)의 각 촉매 온도 TC에 대해 나타내고 있다. 본 발명자는 오랜 기간에 걸쳐 NO_x 정화에 관한 연구를 거듭하고 있고, 그 연구 과정에 있어서, 도 4에 나타내어지는 바와 같이 배기 정화 촉매(14)에의 유입 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}을 이후에 설명하는 어느 시간 간격을 두고 된 공연비의 범위 내에서 간헐적으로 저하시키면, 도 5에 나타내어지는 바와 같이 400℃ 이상의 고온 영역에 있어서도 극히 높은 NO_x 정화율이 얻어지는 것이 판명된 것이다.

[0021] 또한 이때에는 질소 및 탄화수소를 포함하는 다량의 환원성 중간체가 염기성층(55)의 표면 상에, 즉 배기 정화 촉매(14)의 염기성 배기 가스 유통 표면 부분(56) 상에 지지 또는 계속 흡착되고 있어, 이 환원성 중간체가 고(高)NO_x 정화율을 얻는 데 있어서 중심적 역할을 하고 있는 것이 판명된 것이다. 다음에 이것에 대해 도 6의 (a) 및 (b)를 참조하면서 설명한다. 또한, 이들 도 6의 (a) 및 (b)는 배기 정화 촉매(14)의 촉매 담체(52)의 표면 부분을 도해적으로 도시하고 있고, 이들 도 6의 (a) 및 (b)에는 도 4에 나타내어지는 바와 같이 배기 정화 촉매(14)에의 유입 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}이 된 공연비의 범위 내에서 간헐적으로 저하되었을 때에 발생할 것이라 추측되는 반응이 나타내어져 있다.

[0022] 즉, 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비는 린으로 유지되어 있으므로 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스는 산소 과잉의 상태에 있다. 따라서 배기 가스 중에 포함되는 NO는 도 6의 (a)에 도시되는 바와 같이 백금(53) 상에 있어서 산화되어 NO₂로 된다. 이어서 NO₂는 다시 산화되어 안정된 질산 이온(NO₃⁻)으로 된다.

[0023] 한편, 질산염(NO₃⁻)이 생성되면 이 질산염(NO₃⁻)은 염기성층(55)의 표면 상에 송입되어 있는 탄화수소(HC)에 의해 환원되는 방향으로 복귀되어, 산소가 이탈되어 불안정한 NO₂^{*}로 된다. 이 불안정한 NO₂^{*}는 활성이 강해, 이하 이 불안정한 NO₂^{*}를 활성 NO₂^{*}라고 칭한다. 이 활성 NO₂^{*}는 도 6의 (a)에 도시되는 바와 같이 염기성층(55)의 표면 상 혹은 로듐(Rh)(54) 상에 부착되어 있는 주로 라디칼상의 탄화수소(HC)와, 혹은 배기 가스 중에 포함되는 주로 라디칼상의 탄화수소(HC)와 로듐(Rh)(54) 상에 있어서 반응하고, 그것에 의해 환원성 중간체가 생성된다. 이 환원성 중간체는 염기성층(55)의 표면 상에 부착 또는 흡착된다.

[0024] 또한, 이때 처음에 생성되는 환원성 중간체는 니트로 화합물(R-NO₂)이라고 생각된다. 이 니트로 화합물(R-NO₂)은 생성되면 니트릴 화합물(R-CN)로 되지만 이 니트릴 화합물(R-CN)은 그 상태로는 순간적으로밖에 존속할 수 없으므로 즉시 이소시아네이트 화합물(R-NCO)로 된다. 이 이소시아네이트 화합물(R-NCO)은 가수 분해하면 아민 화합물(R-NH₂)로 된다. 단, 이 경우, 가수 분해되는 것은 이소시아네이트 화합물(R-NCO)의 일부라고 생각된다. 따라서 도 6의 (a)에 도시되는 바와 같이 염기성층(55)의 표면 상에 지지 또는 흡착되어 있는 환원성 중간체의 대부분은 이소시아네이트 화합물(R-NCO) 및 아민 화합물(R-NH₂)이라고 생각된다.

[0025] 한편, 도 6의 (b)에 도시되는 바와 같이 생성된 활성 NO₂^{*}는 로듐(Rh)(54) 상에 있어서 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)와 반응하여 N₂, CO₂, H₂O로 되고, 이리하여 NO_x가 정화되게 된다. 즉, 염기성층(55) 상에 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)가 지지 또는 흡착되어 있지 않으면 NO_x의 정화가 행해지지 않는다. 따라서 높은 NO_x 정화율을

연기 위해서는 생성된 활성 NO_2^* 를 N_2 , CO_2 , H_2O 로 하는 데 충분한 양의 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)를 항상 염기성층(55) 상에, 즉 염기성 배기 가스 유통 표면 부분(26) 상에 계속 존재시킬 필요가 있다.

[0026] 즉, 도 6의 (a) 및 (b)에 도시되는 바와 같이 백금(Pt)(53) 상에 있어서 NO를 산화시키기 위해 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}은 린이어야 해, 생성된 활성 NO_2^* 를 N_2 , CO_2 , H_2O 로 하기 위해 염기성층(55)의 표면 상에 충분한 양의 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)를 지지해 두어야 한다. 즉, 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)를 지지해 두기 위해 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(26)을 형성해 두어야 하는 것으로 된다.

[0027] 따라서 본 발명에 따른 실시예에서는, 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 와 부분 산화된 탄화수소를 반응시켜 질소 및 탄화수소를 포함하는 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)를 생성하기 위해 배기 정화 촉매(14)의 배기 가스 유통 표면 상에는 귀금속 촉매(53, 54)가 담지되어 있고, 생성된 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)를 배기 정화 촉매(14) 내에 지지해 두기 위해 귀금속 촉매(53, 54) 주위에는 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(26)이 형성되어 있고, 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(26) 상에 지지된 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)의 환원 작용에 의해 NO_x 가 환원되고, 탄화수소 공급 밸브(16)로부터는 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지하면서 탄화수소(HC)가 미리 정해진 공급 간격으로 간헐적으로 공급되고, 이 탄화수소(HC)의 미리 정해진 공급 간격은 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(56) 상에 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)를 계속 존재시키는 데 필요한 공급 간격으로 된다.

[0028] 이 경우, 탄화수소의 공급량이, 이론상 NO_x 의 환원에 필요해지는 양에 비해 약간 과잉일 때에 배기 가스 유통 표면 부분(56) 상에 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)가 계속 존재하고, 이때 NO_x 정화율은 최대로 된다. 따라서 본 발명에서는 탄화수소의 공급량이 이론상 NO_x 의 환원에 필요해지는 양에 비해 약간 과잉으로 되고, 그것에 의해 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(26) 상에 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)가 계속 존재하도록 탄화수소의 분사량과 분사 간격이 설정되어 있다. 덧붙여 말하면 도 4에 나타내어지는 예에서는 분사 간격이 3초로 되어 있다.

[0029] 탄화수소(HC)의 공급 간격을 상술한 미리 정해진 공급 간격보다도 길게 하면 염기성층(55)의 표면 상으로부터 탄화수소(HC)나 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)가 소멸되고, 이때 백금(Pt)(53) 상에 있어서 생성된 질산 이온(NO_3^-)에는 질산 이온(NO_3^-)을 환원하는 방향으로 복귀시키는 힘은 작용하지 않는다. 따라서 이때에는 질산 이온(NO_3^-)은 도 7의 (a)에 도시되는 바와 같이 염기성층(55) 내에 확산되어, 질산염으로 된다. 즉, 이때에는 배기 가스 중의 NO_x 는 질산염의 형태로 염기성층(55) 내에 흡수되게 된다.

[0030] 한편, 도 7의 (b)는 이와 같이 NO_x 가 질산염의 형태로 염기성층(55) 내에 흡수되어 있을 때에 배기 정화 촉매(14) 내에 유입되는 배기 가스의 공연비가 이론 공연비 또는 리치로 된 경우를 나타내고 있다. 이 경우에는 배기 가스 중의 산소 농도가 저하되므로 반응이 역방향($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$)으로 진행되고, 이리하여 염기성층(55) 내에 흡수되어 있는 질산염은 순차 질산 이온(NO_3^-)으로 되어 도 7의 (b)에 도시되는 바와 같이 NO_2 의 형태로 염기성층(55)으로부터 방출된다. 이어서 방출된 NO_2 는 배기 가스 중에 포함되는 탄화수소(HC 및 CO)에 의해 환원된다.

[0031] 도 8은 염기성층(55)의 NO_x 흡수 능력이 포화되기 조금 전에 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}을 일시적으로 리치로 하도록 한 경우를 나타내고 있다. 또한, 도 8에 나타내는 예에서는 이 리치 제어의 시간 간격은 1분 이상이다. 이 경우에는 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}이 린일 때에 염기성층(55) 내에 흡수된 NO_x 는, 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}이 일시적으로 리치로 되었을 때에 염기성층(55)으로부터 단번에 방출되어 환원된다. 따라서 이 경우에는 염기성층(55)은 NO_x 를 일시적으로 흡수하기 위한 흡수제의 역할을 하고 있다. 또한, 이때 염기성층(55)이 NO_x 를 일시적으로 흡착하는 경우도 있고, 따라서 흡수 및 흡착의 양쪽을 포함하는 용어로서 흡장이라고 하는 용어를 사용하면 이때 염기성층(55)은 NO_x 를 일시적으로 흡장하기 위한 NO_x 흡장제의 역할을 하고 있는 것으로 된다.

- [0032] 즉, 기관 흡기 통로, 연소실(2) 및 배기 정화 촉매(14) 상류의 배기 통로 내에 공급된 공기 및 연료(탄화수소)의 비를 배기 가스의 공연비가 칭하면, 이 경우에는 배기 정화 촉매(14)는, 배기 가스의 공연비가 린일 때에는 NO_x를 흡장하고, 배기 가스 중의 산소 농도가 저하되면 흡장한 NO_x를 방출하는 NO_x 흡장 촉매로서 기능하고 있다.
- [0033] 도 9는 배기 정화 촉매(14)를 이와 같이 NO_x 흡장 촉매로서 기능시켰을 때의 NO_x 정화율을 나타내고 있다. 또한, 도 9의 횡축은 배기 정화 촉매(14)의 촉매 온도 TC를 나타내고 있다. 배기 정화 촉매(14)를 NO_x 흡장 촉매로서 기능시킨 경우에는 도 9에 나타내어지는 바와 같이 촉매 온도 TC가 300℃ 내지 400℃일 때에는 극히 높은 NO_x 정화율이 얻어지지만, 촉매 온도 TC가 400℃ 이상의 고온으로 되면 NO_x 정화율이 저하된다.
- [0034] 이와 같이 촉매 온도 TC가 400℃ 이상으로 되면 NO_x 정화율이 저하되는 것은, 촉매 온도 TC가 400℃ 이상으로 되면 질산염이 열분해되어 NO₂의 형태로 배기 정화 촉매(14)로부터 방출되기 때문이다. 즉, NO_x를 질산염의 형태로 흡장하고 있는 한, 촉매 온도 TC가 높을 때에 높은 NO_x 정화율을 얻는 것은 곤란하다. 그러나 도 4 내지 도 6의 (a), (b)에 나타내어지는 새로운 NO_x 정화 방법에서는 도 6의 (a), (b)로부터 알 수 있는 바와 같이 질산염은 생성되지 않거나 혹은 생성되어도 극히 미량이며, 이리하여 도 5에 나타내어지는 바와 같이 촉매 온도 TC가 높을 때라도 높은 NO_x 정화율이 얻어지게 된다.
- [0035] 즉, 도 4 내지 도 6의 (a), (b)에 나타내어지는 NO_x 정화 방법은, 귀금속 촉매를 담지하고 또한 NO_x를 흡수할 수 있는 염기성층을 형성한 배기 정화 촉매를 사용한 경우에 있어서, 거의 질산염을 형성하는 일 없이 NO_x를 정화하도록 한 새로운 NO_x 정화 방법이라고 할 수 있다. 실제로, 이 새로운 NO_x 정화 방법을 사용한 경우에는 도 7의 (a), (b)에 나타내어지는 NO_x의 흡장 환원에 의한 NO_x 정화 방법을 사용한 경우에 비해, 염기성층(55)으로부터 극히 미량의 질산염이 검출될 뿐이다.
- [0036] 그런데, 본 발명자는 이 새로운 NO_x 정화 방법에 대해 검토하고 있을 때에, 연소실(2) 내에 있어서의 연소 가스의 공연비를 일시적으로 리치로 하면 배기 정화 촉매(14)로부터 암모니아(NH₃)가 유출되는 것을 발견한 것이다. 이 암모니아의 발생 메커니즘은 반드시 명확한 것은 아니지만, 아마 다음과 같은 메커니즘에 의해 암모니아(NH₃)가 발생되고 있는 것이라 생각된다.
- [0037] 즉, 연소실(2) 내에 있어서의 연소 가스의 공연비를 리치로 하면, 즉 연소실(2) 내에서 연료를 산소 부족하에서 연소시키면 다량의 일산화탄소(CO)가 발생한다. 이 일산화탄소(CO)는 산화 촉매(13)의 촉매(51) 상, 혹은 배기 정화 촉매(14)의 귀금속 촉매(53, 54) 상에 있어서 배기 가스 중에 포함되는 수분과 수성 가스 생성 반응(CO+H₂O→H₂+CO₂)을 발생하고, 그 결과 수소(H₂)가 발생된다. 이 수소(H₂)는 도 10에 도시되는 바와 같이 배기 정화 촉매(14)의 염기성층(55) 상에 존재하는 아민 화합물(R-NH₂)과 반응하고, 이리하여 암모니아(NH₃)가 발생된다. 또한, 이 수소(H₂)에 의해 염기성층(55) 상에 존재하는 이소시아네이트 화합물(R-NCO)의 가수 분해 작용이 촉진되고, 이리하여 암모니아(NH₃)가 발생된다.
- [0038] 즉, 배기 가스의 공연비가 린일 때에 배기 가스 중에 수소(H₂)가 존재하고 있었다고 해도 이 수소(H₂)는 염기성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)보다도 배기 가스 중의 산소와 우선적으로 반응하여, 이리하여 암모니아(NH₃)가 생성되는 일은 없다. 그러나 연소 가스의 공연비가 리치로 되었을 때에 수소(H₂)가 생성되면 이 수소(H₂)는 산소가 거의 존재하지 않는 리치 공연비의 배기 가스 중에 존재하게 된다. 따라서 이때에는 수소(H₂)가 한쪽에서는 아민 화합물(R-NH₂)과 반응하고, 다른 쪽에서는 이소시아네이트 화합물(R-NCO)의 가수 분해 작용을 촉진시키므로 암모니아(NH₃)가 발생되게 된다.
- [0039] 이와 같이 배기 정화 촉매(14)에 있어서 암모니아(NH₃)를 발생시키기 위해서는 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 배기 가스 중에 수소를 발생시키는 것이 필요하다. 즉, 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 배기 가스 중에 수소를 발생시키기 위한 수소 발생 수단을 구비하는 것이 필요해진다. 이 수소 발생 수단 중 하나가 상술한 바와 같이 연소실(2) 내에 있어서의

연소 가스의 공연비를 일시적으로 리치로 하는 방법이며, 이 방법을 실행하기 위한 일례가 도 11에 나타내어져 있다.

[0040] 즉, 도 11에 나타내어지는 예에서는 연소실(2) 내에 연료 분사 밸브(3)로부터 연소용 연료(M)에 더하여, 추가의 연료(W)가 산소 부족 상태에서 연소되도록 분사된다. 즉, 추가의 연료(W)를 분사함으로써 연소실(2) 내에 있어서의 연소 가스가 리치로 되고, 그 결과 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비가 리치로 되는 동시에 수성 가스 생성 반응에 의해 수소가 생성된다. 또한, 도 11의 횡측은 크랭크각을 나타내고 있다. 이 추가의 연료(W)는 연소는 하지만 기관 출력으로 되어 나타나지 않는 시기에, 즉 압축 상사점(上死点) 후 ATDC 90°의 약간 전방에서 분사된다.

[0041] 그런데, 본 발명에 따른 새로운 NO_x 정화 방법을 사용하면 배기 정화 촉매(14)의 넓은 온도 범위에 걸쳐 100퍼센트에 가까운 극히 높은 NO_x 정화율을 얻을 수 있다. 그러나 이 경우, NO_x 정화율이 극히 높다고 해도 100퍼센트는 아니고, 따라서 소량의 NO_x가 정화되는 일 없이 배기 정화 촉매(14)로부터 배출되게 된다.

[0042] 따라서 본 발명에서는 본 발명자에 의해 발견된 현상, 즉 배기 정화 촉매(14)에 있어서 암모니아(NH₃)를 생성할 수 있는 것을 이용하여, 배기 정화 촉매(14)의 하류에 암모니아를 흡착하여 지지하는 NO_x 선택 환원 촉매(15)를 배치하여 배기 정화 촉매(14)로부터 배출된 NO_x를 이 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 흡착된 암모니아에 의해 환원시키도록 하고 있다. 본 발명에 따른 실시예에서는 이 NO_x 선택 환원 촉매(15)는 Fe 제올라이트로 형성되어 있다.

[0043] 그런데 이와 같이 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 NO_x를 환원하기 위해서는 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 상시 암모니아(NH₃)를 흡착시켜 둘 필요가 있다. 따라서 본 발명에서는 배기 정화 촉매(14)에의 유입 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}의 변화를 나타내는 도 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}을 가끔 리치로 하여 배기 정화 촉매(14)에 있어서 암모니아(NH₃)를 발생시키고, 이 암모니아(NH₃)를 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 송입하여 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 흡착시키도록 하고 있다.

[0044] 즉, 본 발명에서는, 배기 정화 촉매(14)의 배기 가스 유통 표면 상에는 귀금속 촉매(53, 54)가 담지되어 있는 동시에 귀금속 촉매(53, 54) 주위에는 염기성의 배기 가스 유통 표면 부분(56)이 형성되어 있고, 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 리치로 하고 또한 배기 가스 중에 수소를 발생시키기 위한 수소 발생 수단이 설치되어 있고, 배기 정화 촉매(14)는, 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지한 상태에서 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 탄화수소를 미리 정해진 공급 간격으로 분사하면 배기 가스 중에 포함되는 NO_x를 환원하고 또한 탄화수소의 공급 간격을 이 미리 정해진 공급 간격보다도 길게 하면 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 흡장량이 증대되는 성질을 갖는 동시에, 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비가 리치인 상태에서 수소가 공급되면 암모니아를 발생시키는 성질을 갖고 있다.

[0045] 또한, 본 발명에서는 기관 배기 통로 내에 배기 정화 촉매(14)에 있어서 생성된 암모니아를 흡착 지지하는 NO_x 선택 환원 촉매(15)가 배치되어 있고, 기관 운전시에는 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지하면서 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 탄화수소가 상술한 미리 정해진 공급 간격으로 분사되는 동시에, 이 미리 정해진 공급 간격보다도 긴 간격으로 수소 발생 수단에 의해 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비가 일시적으로 리치로 되고 또한 배기 가스 중에 수소가 발생된다. 그것에 의해 배기 가스 중에 포함되는 NO_x가 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되는 동시에, 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되지 않은 NO_x가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원된다.

[0046] 도 12에 나타내어지는 예에서는 미리 정해진 시간 tX가 경과할 때마다 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}이 리치로 된다. 도 13은 도 12에 나타내어지는 배기 정화 제어를 실행하기 위한 배기 정화 제어 루틴을 나타내고 있다.

[0047] 도 13을 참조하면, 우선 처음에 스텝 60에 있어서 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}이 리치로 되고 나서 tX 시간 경과하였는지 여부가 판별된다. tX 시간 경과되어 있지 않을 때에는 스텝 61로 진행하여 탄화수소 공급 밸브(16)로부터의 탄화수소의 분사 작용이 행해진다. 이때의 단위 시간당 탄화수소의 분사량 Q는 도 14에 나타내어지는 바와 같이 기관 부하 L 및 기관 회전수 N의 함수로서 맵의 형태로 ROM(32) 내에 기억되어 있고, 이 기억된 분사량 Q로 되도록 탄화수소의 분사 시간 혹은 분사 간격이 제어된다. 이때 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배

기 가스의 공연비 $(A/F)_{in}$ 은 린으로 유지된 상태에서 간헐적으로 저하되고, 그것에 의해 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 가 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되는 동시에, 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되지 않은 NO_x 가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원된다.

[0048] 한편, 스텝 60에 있어서 배기 가스의 공연비 $(A/F)_{in}$ 이 리치로 되고 나서 tX 시간 경과하였다고 판별되었을 때에는 스텝 62로 진행하여, 예를 들어 추가의 연료(W)를 연소실(2) 내에 분사함으로써 연소 가스의 공연비가 리치로 된다. 이때 배기 정화 촉매(14)에 있어서 발생한 암모니아(NH_3)가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 흡착된다. 배기 가스의 공연비 $(A/F)_{in}$ 의 리치 제어의 간격을 나타내는 tX 시간은 일정하게 할 수도 있고, 도 14에 나타내는 맵에 기억되어 있는 분사량 Q에 따라서 변화시킬 수도 있다. 따라서 도 12에 나타내는 예에 있어서의 수소 발생 수단에서는, 기관의 운전 상태에 따라서 미리 정해져 있는 간격으로 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비 $(A/F)_{in}$ 이 일시적으로 리치로 되고 또한 수성 가스 생성 반응에 의해 수소가 발생되게 된다.

[0049] 도 15 내지 도 17에 배기 정화 제어의 다른 실시예를 나타낸다.

[0050] 진술한 바와 같이 NO_x 정화율은 탄화수소 공급 밸브(16)로부터의 탄화수소의 공급량이, 이론상 NO_x 의 환원에 필요해지는 양에 비해 약간 과잉일 때에 최대로 된다. 따라서 본 발명에서는 최대의 NO_x 정화율이 얻어지도록 탄화수소의 공급량이 이론상 NO_x 의 환원에 필요해지는 양에 비해 약간 과잉으로 되어 있다.

[0051] 그런데 이와 같이 탄화수소의 공급량이, 이론상 NO_x 의 환원에 필요해지는 양에 비해 약간 과잉으로 되어 있으면 환원성 중간체($R-NCO$ 나 $R-NH_2$)도 과잉으로 생성되고, 이들 과잉의 환원성 중간체($R-NCO$ 나 $R-NH_2$)는 배기 정화 촉매(14)가 이들 환원성 중간체를 흡착할 수 있는 한도까지 배기 정화 촉매(14)에 점차 축적되게 된다. 그런데 일반적으로 말해서 흡착 능력이 있는 촉매에의 최대 흡착량은 촉매의 온도가 낮아질수록 증대되고, 동일한 것을 본 발명에 있어서의 배기 정화 촉매(14)에 대해서도 말할 수 있다. 즉, 배기 정화 촉매(14)에 있어서도 배기 정화 촉매(14)의 온도가 낮아질수록 환원성 중간체($R-NCO$ 나 $R-NH_2$)에 대한 최대 흡착량, 즉 최대 축적량이 증대된다.

[0052] 도 15에 있어서 실선은 배기 정화 촉매(14)가 축적할 수 있는 환원성 중간체의 최대 축적량 W_{max} 와 배기 정화 촉매(14)의 온도 TC의 관계를 나타내고 있다. 도 15로부터 배기 정화 촉매(14)의 온도 TC가 낮아질수록 최대 축적량 W_{max} 가 증대되는 것을 알 수 있다. 또한, 촉매 온도 TC가 높아지면 환원성 중간체($R-NCO$ 나 $R-NH_2$)가 축적되지 않는 것이 확인되고 있고, 따라서 도 15에 나타내어지는 바와 같이 촉매 온도 TC가 높아지면 최대 축적량 W_{max} 는 0으로 된다.

[0053] 이와 같이 본 발명에서는, 배기 정화 촉매(14) 내에 질소 및 탄화수소를 포함하고 있어 암모니아 발생원으로 되는 환원성 중간체($R-NCO$ 나 $R-NH_2$)가 축적된다. 이 경우, 환원성 중간체의 축적량 W가 최대 축적량 W_{max} 를 초과하면 최대 축적량 W_{max} 를 초과한 분에 대해서는 불필요하게 소비되어, 따라서 환원성 중간체의 축적량 W가 최대 축적량 W_{max} 를 초과하지 않도록 할 필요가 있다. 따라서 이 실시예에서는 도 15에 있어서 과선으로 나타내어지는 바와 같이 최대 축적량 W보다도 작은 값의 허용값 W_0 이 미리 정해져 있고, 환원성 중간체의 축적량 W가 이 허용값 W_0 을 초과하였을 때에는 환원성 중간체로부터 암모니아(NH_3)를 생성하도록 하고 있다.

[0054] 즉, 이 실시예에서는 환원성 중간체의 축적량 W를 산출하는 산출 수단이 설치되어 있고, 도 16에 나타내어지는 바와 같이 환원성 중간체의 축적량 W가 미리 정해진 허용값 W_0 을 초과하였을 때에는 수소 발생 수단에 의해 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비 $(A/F)_{in}$ 이 일시적으로 리치로 되고 또한 수소가 발생된다.

[0055] 도 17은 도 16에 나타내어지는 배기 정화 제어를 실행하기 위한 배기 정화 제어 루틴을 나타내고 있다.

[0056] 도 17을 참조하면, 우선 처음에 스텝 70에 있어서 도 14에 나타내는 맵으로부터 단위 시간당의 탄화수소의 분사량 Q가 산출된다. 이어서 스텝 71에서는 예를 들어 이 분사량 Q에 상수 K를 승산함으로써 단위 시간당 배기 정화 촉매(14)에 축적되는 환원성 중간체($R-NCO$ 나 $R-NH_2$)의 양 $K \cdot Q$ 가 산출되고, 이 양 $K \cdot Q$ 가 환원성 중간체의 축적량 W에 가산된다. 이어서 스텝 72에서는 환원성 중간체의 축적량 W가 도 15에 있어서 실선으로 나타내어지는 최대 축적량 W_{max} 를 초과하였는지 여부가 판별된다. $W > W_{max}$ 로 되었을 때에는 스텝 73으로 진행하여 $W = W_{max}$ 로 되고, 이어서 스텝 74로 진행한다.

- [0057] 스텝 74에서는 도 15에 있어서 과선으로 나타내어지는 허용값 W_0 이 산출된다. 도 15로부터 알 수 있는 바와 같이 이 허용값 W_0 은 촉매 온도 TC의 함수이다. 이어서 스텝 75에서는 측정량 W 가 허용값 W_0 을 초과하였는지 여부가 판별된다. $W \leq W_0$ 일 때에는 스텝 76으로 진행하여, 도 14의 맵으로부터 산출된 단위 시간당의 탄화수소의 분사량 Q 에 기초하여 탄화수소 공급 밸브(16)로부터의 탄화수소의 분사 작용이 행해진다. 이때 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 가 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되는 동시에, 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되지 않은 NO_x 가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원된다.
- [0058] 한편, 스텝 75에 있어서 $W > W_0$ 으로 되었다고 판별되었을 때에는 스텝 77로 진행하여, 예를 들어 추가의 연료 (W)를 연소실(2) 내에 분사함으로써 연소 가스의 공연비가 리치로 되어, 측정량 W 가 클리어된다. 이때 배기 정화 촉매(14)에 있어서 발생한 암모니아(NH_3)가 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 흡착된다.
- [0059] 도 18은 도 1에 도시되는 탄화수소 부분 산화용 촉매(13)와 배기 정화 촉매(14)를 하나의 촉매로 형성한 경우를 도시하고 있다. 이 촉매는 예를 들어 배기 가스의 흐름 방향으로 연장되는 다수의 배기 가스 유통로를 구비하고 있고, 도 18은 이 촉매의 배기 가스 유통로의 내주벽(80)의 표면 부분의 확대 단면도를 도시하고 있다. 도 18에 도시되는 바와 같이 배기 가스 유통로의 내주벽(80)의 표면 상에는 하부 코트층(81)이 형성되어 있고, 하부 코트층(81) 상에는 상부 코트층(82)이 형성되어 있다. 도 18에 도시되는 예에서는 코트층(81, 82) 모두 분체(粉體)의 집합체로 이루어지고, 도 18에는 각 코트층(81, 82)을 구성하는 분체의 확대도가 도시되어 있다. 이들 분체의 확대도로부터 상부 코트층(82)은 도 2의 (a)에 도시되는 탄화수소 부분 산화용 촉매, 예를 들어 산화 촉매로 이루어지고, 하부 코트층(81)은 도 2의 (b)에 도시되는 배기 정화 촉매로 이루어지는 것을 알 수 있다.
- [0060] 도 18에 도시되는 촉매가 사용된 경우에는 도 18에 도시되는 바와 같이 배기 가스 중에 포함되는 탄화수소(HC)는 상부 코트층(82) 내에 확산되어 부분 산화되고, 부분 산화된 탄화수소가 하부 코트층(81) 내에 확산된다. 즉, 도 18에 도시되는 예에서도 도 1에 도시되는 예와 마찬가지로 탄화수소 부분 산화용 촉매와 배기 정화 촉매는, 탄화수소 부분 산화용 촉매에 있어서 부분 산화된 탄화수소가 배기 정화 촉매에 유입되도록 배치되어 있다. 한편, 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 는 하부 코트층(81) 내로 확산되어 활성 NO_2^* 로 된다. 하부 코트층(81) 내에서는 활성 NO_2^* 와 부분 산화된 탄화수소로부터 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)가 생성되고, 또한 활성 NO_2^* 는 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)와 반응하여 N_2 , CO_2 , H_2O 로 된다.
- [0061] 한편, 도 2의 (b)에 도시되는 바와 같이 배기 정화 촉매(14)의 촉매 담체(52) 상에는 귀금속(53, 54)이 담지되어 있고, 따라서 배기 정화 촉매(14) 내에 있어서도 탄화수소를 탄소수가 적은 라디칼상의 탄화수소(HC)로 개질할 수 있다. 이 경우, 배기 정화 촉매(14) 내에 있어서 탄화수소를 충분히 개질할 수 있으면, 즉 배기 정화 촉매(14) 내에 있어서 탄화수소를 충분히 부분 산화할 수 있으면 배기 정화 촉매(14)의 상류에 도 1에 도시되는 바와 같이 산화 촉매(13)를 배치할 필요가 없어진다. 따라서 본 발명에 따른 일 실시예에서는 기관 배기 통로 내에 산화 촉매(13)가 장착되어 있지 않고, 따라서 이 실시예에서는 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 분사된 탄화수소가 직접 배기 정화 촉매(14)에 공급된다.
- [0062] 이 실시예에서는 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 분사된 탄화수소는 배기 정화 촉매(14) 내에 있어서 부분 산화되고, 또한 배기 정화 촉매(14) 내에 있어서 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 로부터 활성 NO_2^* 가 생성된다. 배기 정화 촉매(14) 내에서는 이들 활성 NO_2^* 와 부분 산화된 탄화수소로부터 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)가 생성되고, 또한 활성 NO_2^* 는 환원성 중간체(R-NCO나 R-NH₂)와 반응하여 N_2 , CO_2 , H_2O 로 된다. 즉, 이 실시예에서는 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 분사되고 또한 부분 산화된 탄화수소와 배기 가스 중에 포함되는 NO_x 를 반응시키기 위한 배기 정화 촉매(14)를 탄화수소 공급 밸브(16) 하류의 기관 배기 통로 내에 배치하고 있는 것으로 된다.
- [0063] 도 19는 이 배기 정화 촉매(14)와 NO_x 선택 환원 촉매(15)를 하나의 촉매로 형성한 경우를 도시하고 있다. 이 촉매도 예를 들어 배기 가스의 흐름 방향으로 연장되는 다수의 배기 가스 유통로를 구비하고 있고, 도 19는 이 촉매의 배기 가스 유통로의 내주벽(83)의 표면 부분의 확대 단면도를 도시하고 있다. 도 19에 도시되는 바와 같이 배기 가스 유통로의 내주벽(83)의 표면 상에는 하부 코트층(84)이 형성되어 있고, 하부 코트층(84) 상에는

상부 코트층(85)이 형성되어 있다. 도 19에 도시되는 예에 있어서도 코트층(84, 85) 모두 본체의 집합체로 이루어진다. 이 촉매에서는 하부 코트층(84)이 NO_x 선택 환원 촉매(15)로 이루어지고, 상부 코트층(85)이 배기 정화 촉매(14)로 이루어진다.

[0064] 도 19에 도시되는 촉매가 사용된 경우에는 상부 코트층(85) 내에 있어서 발생한 암모니아(NH₃)가 하부 코트층(84) 내에 흡착되고, 상부 코트층(85)에 있어서 환원되지 않은 NO_x가 하부 코트층(84) 내에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원된다. 또한, 도 18 혹은 도 19에 도시되는 촉매 대신에, NO_x 선택 환원 촉매(15)로 이루어지는 하부 코트층과, 배기 정화 촉매(14)로 이루어지는 중간 코트층과, 탄화수소 부분 산화용 촉매(13)로 이루어지는 상부 코트층으로 이루어지는 3층 구성의 촉매를 사용할 수도 있다.

[0065] 도 20의 (a)는 다른 실시예에 있어서의 배기관(12)의 주위의 확대도를 도시하고 있고, 도 20의 (b)는 도 20의 (a)의 B-B선을 따라 본 단면도를 도시하고 있다. 도 20의 (a) 및 (b)에 도시되는 바와 같이 이 실시예에서는 탄화수소 부분 산화용 촉매(13)가 배기 정화 촉매(14)보다도 체적이 작고 또한 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 일부가 유통하는 소형 산화 촉매로 이루어지고, 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 탄화수소가 이 소형 산화 촉매(13)의 상류측 단부면을 향해 분사된다.

[0066] 도 20의 (a) 및 (b)에 도시되는 실시예에서는 소형 산화 촉매(13)는 금속 박육 평판과 금속 박육 파형판의 적층 구조로 이루어지는 기체를 갖고 있고, 이 기체의 표면 상에 예를 들어 알루미늄으로 이루어지는 촉매 담체의 층이 형성되어 있는 동시에 이 촉매 담체 상에는 백금(Pt)과 같은 귀금속, 또는 은(Ag)이나 구리(Cu)와 같은 천이 금속이 담지되어 있다. 도 20의 (a) 및 (b)로부터 알 수 있는 바와 같이 소형 산화 촉매(13)는 배기 정화 촉매(14)를 향하는 배기 가스의 전체 유로 단면보다도 작은 단면, 즉 배기관(12)의 단면보다도 작은 단면을 갖고 있는 동시에, 배기관(12) 내의 중앙에 있어서 배기 가스의 흐름 방향으로 연장되는 통 형상을 이루고 있다. 또한, 도 20의 (a) 및 (b)에 도시되는 실시예에서는 이 소형 산화 촉매(13)는 원통 형상 외측 프레임(90) 내에 배치되어 있고, 이 원통 형상 외측 프레임(90)은 복수의 스테이(91)에 의해 배기관(12) 내에 지지되어 있다.

[0067] 이 실시예에 있어서도 기관 운전시에는 통상, 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비를 린으로 유지하면서 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 탄화수소가 미리 정해진 공급 간격으로 분사된다. 이때 배기 가스 중에 포함되는 NO_x는 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되고, 배기 정화 촉매(14)에 있어서 환원되지 않은 NO_x는 NO_x 선택 환원 촉매(15)에 있어서 흡착되어 있는 암모니아에 의해 환원된다.

[0068] 한편, 이 실시예에서는 배기 정화 촉매(14)에 있어서 암모니아(NH₃)를 발생해야 할 때에는 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비 (A/F)_{in}이 리치로 되도록 다량의 탄화수소가 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 소형 산화 촉매(13)의 상류 단부를 향해 분사된다. 이와 같이 다량의 탄화수소가 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 소형 산화 촉매(13)의 상류 단부를 향해 분사되면 탄화수소의 산화 반응열에 의해 소형 산화 촉매(13)는 고온으로 된다. 그 결과, 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 분사된 탄화수소는 소형 산화 촉매(13) 내에 있어서 산소 부족 상태로 연소되고, 이리하여 다량의 일산화탄소(CO)가 생성되게 된다.

[0069] 다량의 일산화탄소(CO)가 생성되면 수성 가스 생성 반응에 의해 수소(H₂)가 생성되고, 이리하여 배기 정화 촉매(14)에 있어서 암모니아(NH₃)가 발생된다. 또한, 소형 산화 촉매(13)에 탄화수소가 공급되면 수증기 개질 작용(HC+H₂O→H₂+...)에 의해서도 수소(H₂)가 발생되고, 수소(H₂)에 의해서도 배기 정화 촉매(14)에 있어서 암모니아(NH₃)가 발생된다.

[0070] 이와 같이 이 실시예에 의한 수소 발생 수단에서는, 배기 가스의 공연비를 리치로 하는 데 필요한 양의 탄화수소가 탄화수소 공급 밸브(16)로부터 공급되어 이 탄화수소가 기관 배기 통로 내에서 연소되고, 그것에 의해 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스의 공연비가 리치로 되고, 수성 가스 생성 반응 또는 수증기 개질 작용에 의해 수소가 발생된다.

[0071] 또한, 소형 산화 촉매(13)는 용량이 작으므로 탄화수소가 공급되면 산화 반응열에 의해 급속하게 온도 상승하고, 그 결과 배기 정화 촉매(14)에 유입되는 배기 가스 온도가 상승한다. 따라서 소형 산화 촉매(14)를 사용한 경우에는 배기 정화 촉매(14) 및 NO_x 선택 환원 촉매(15)의 난기(暖機)를 촉진할 수 있다고 하는 이점이 있다.

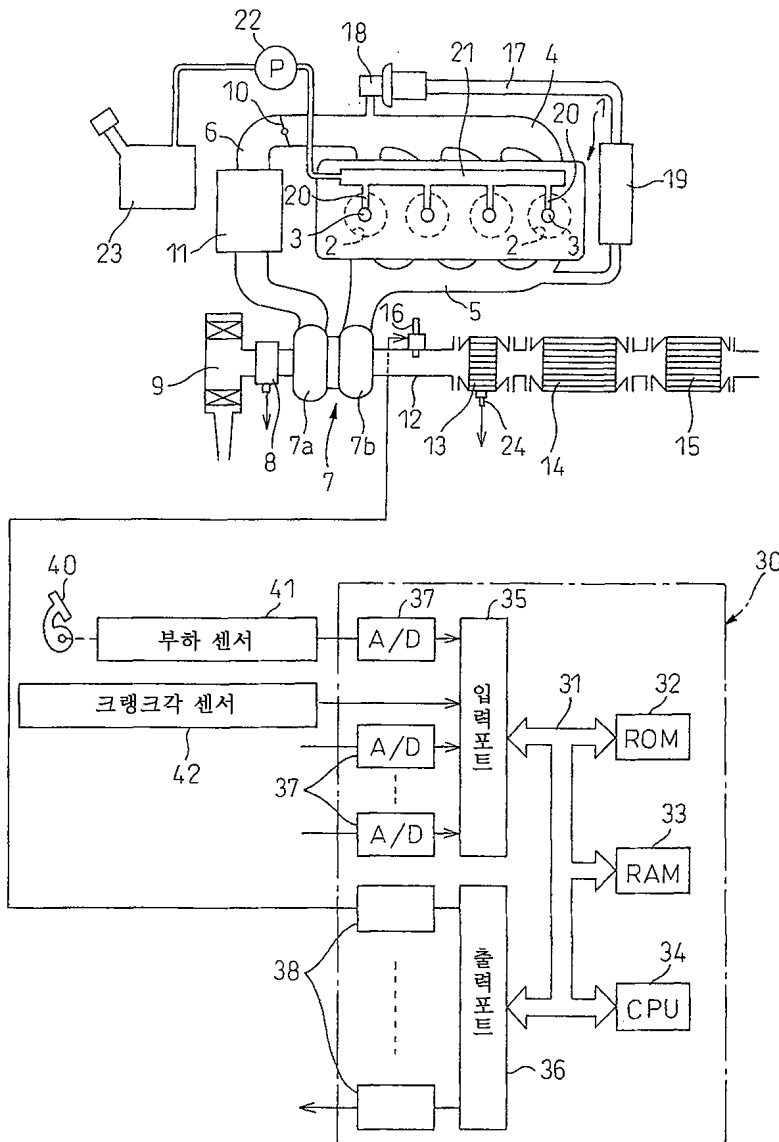
부호의 설명

[0072]

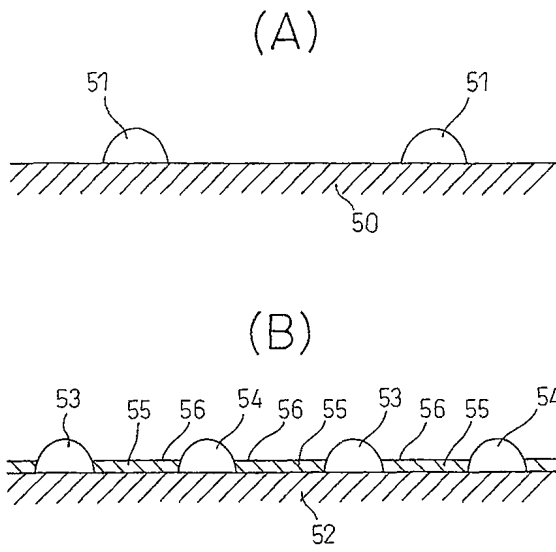
- 4 : 흡기 매니폴드
- 5 : 배기 매니폴드
- 7 : 배기 터보 차저
- 12 : 배기관
- 13 : 탄화수소 부분 산화용 촉매
- 14 : 배기 정화 촉매
- 15 : NO_x 선택 환원 촉매
- 16 : 탄화수소 공급 밸브

도면

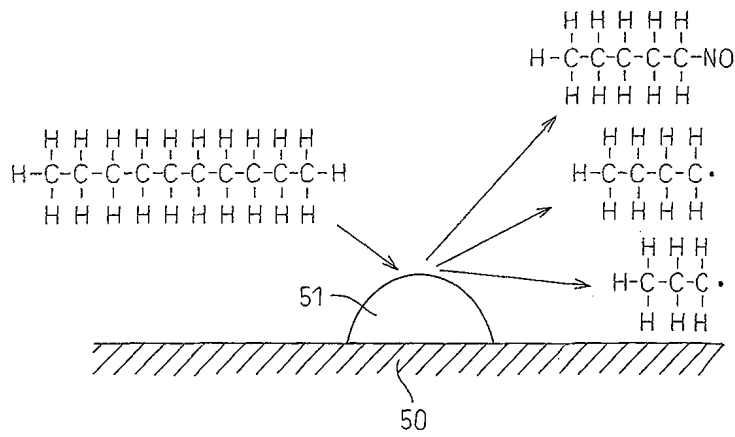
도면1



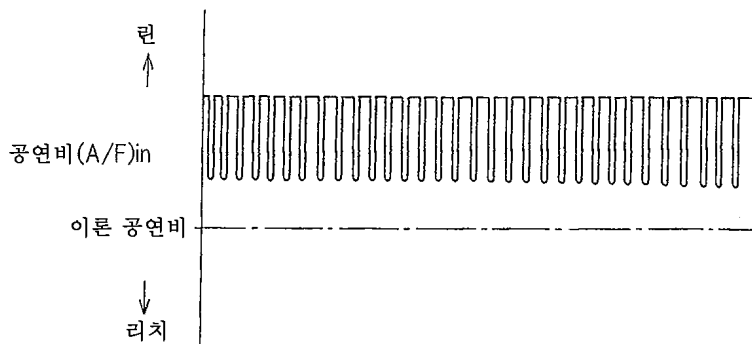
도면2



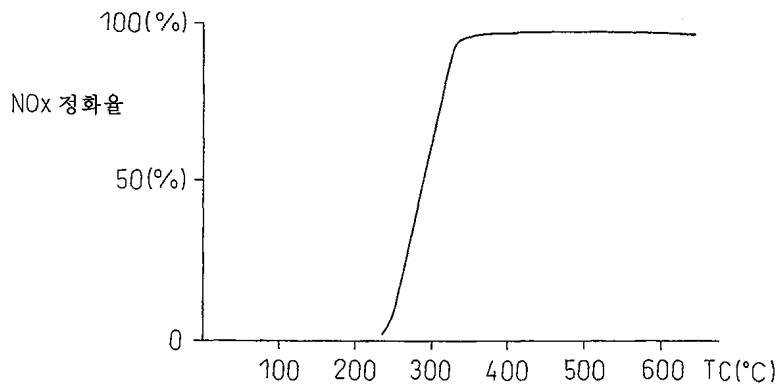
도면3



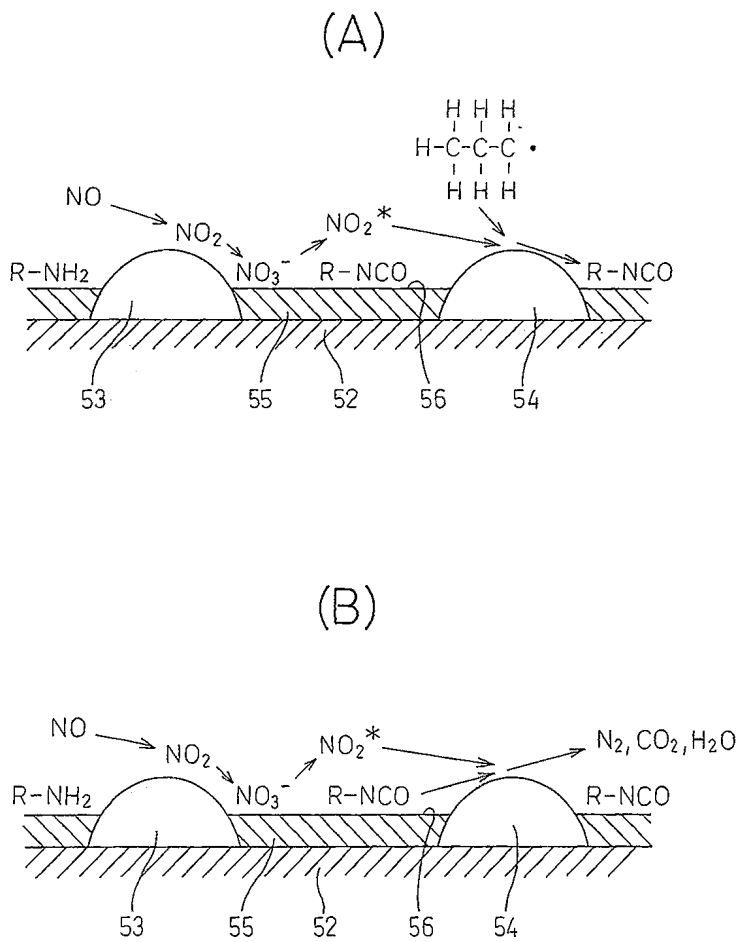
도면4



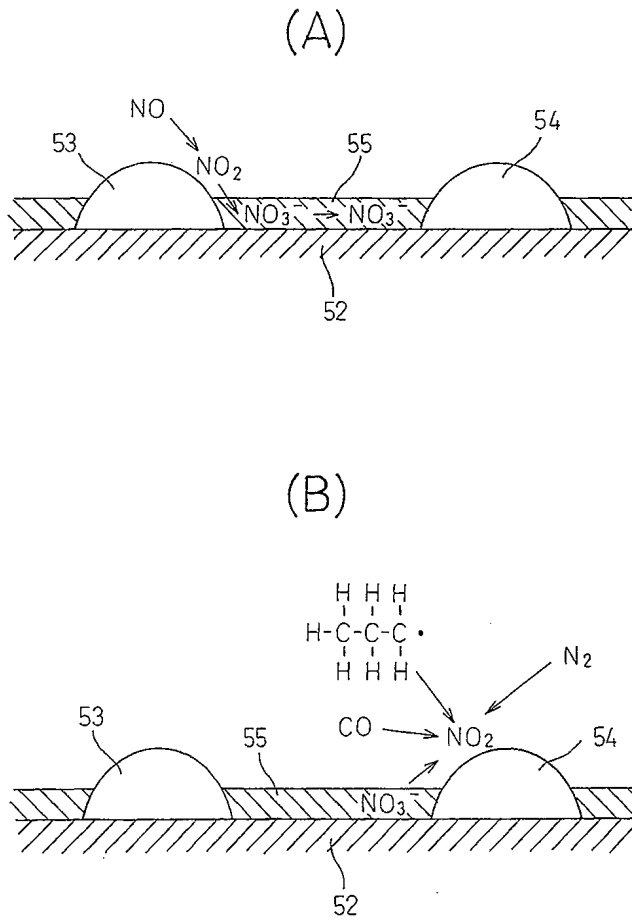
도면5



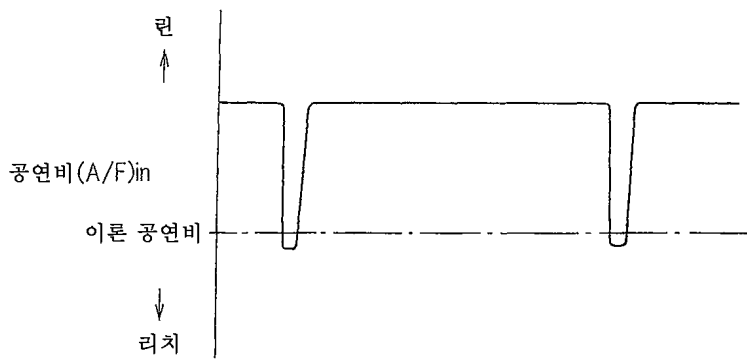
도면6



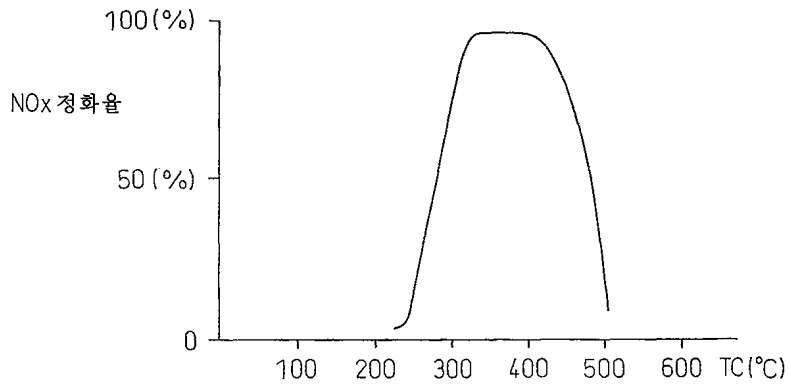
도면7



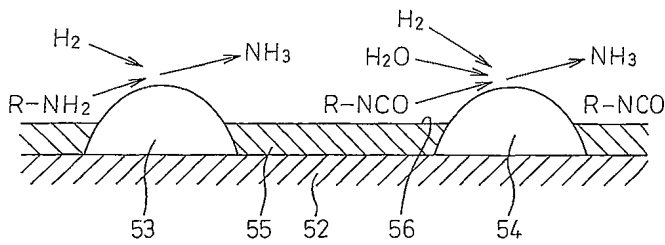
도면8



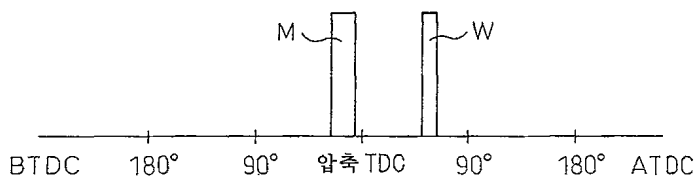
도면9



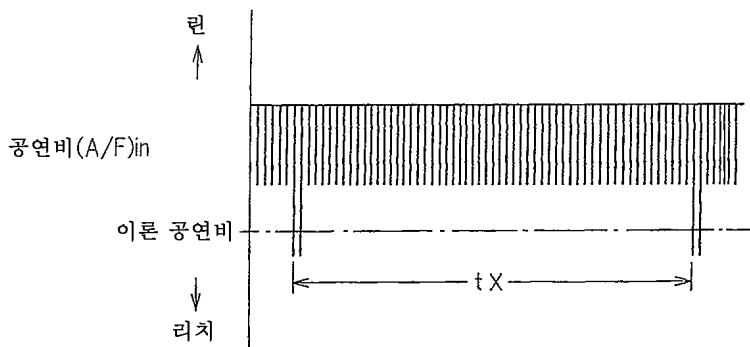
도면10



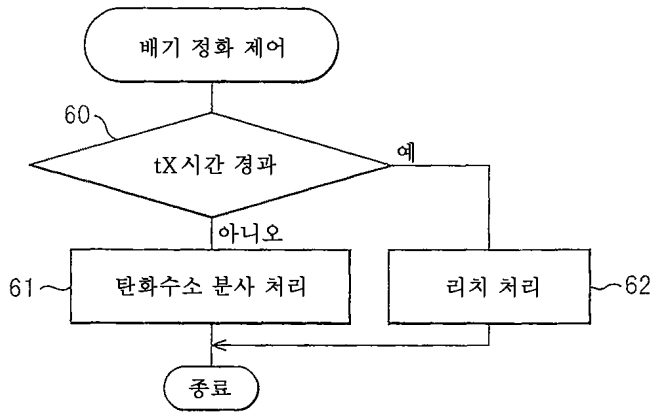
도면11



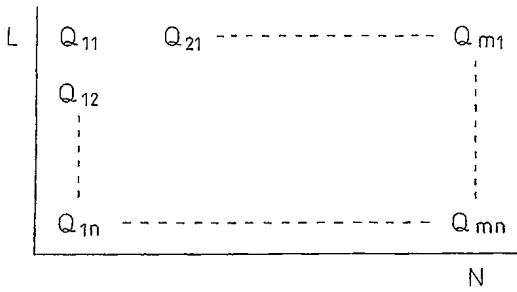
도면12



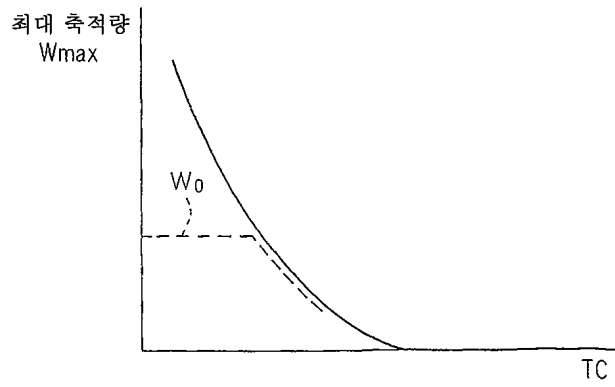
도면13



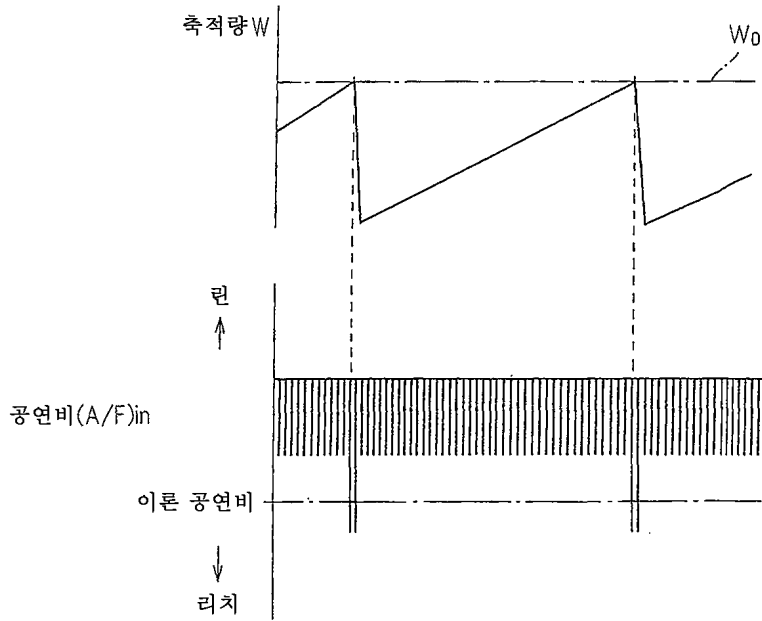
도면14



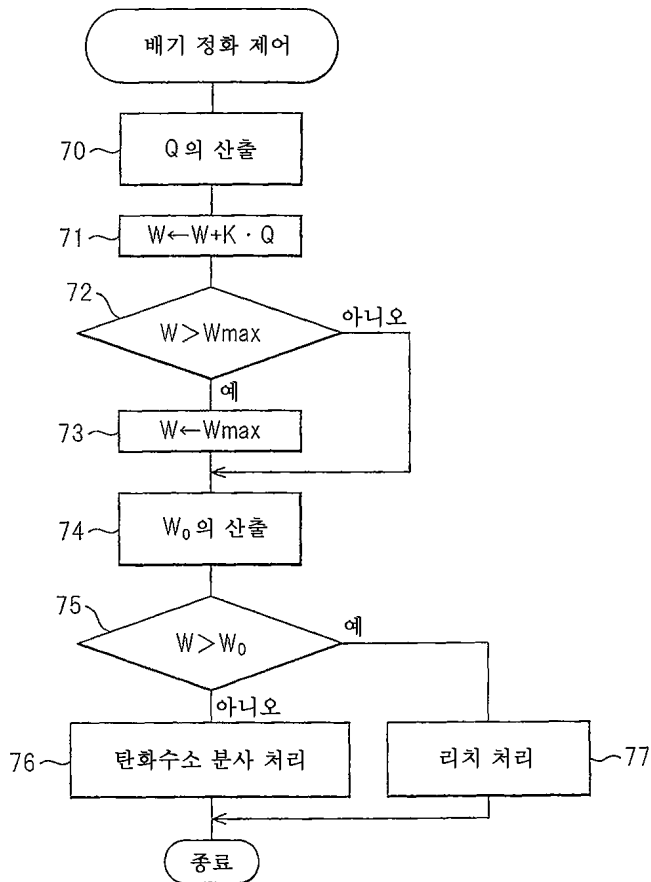
도면15



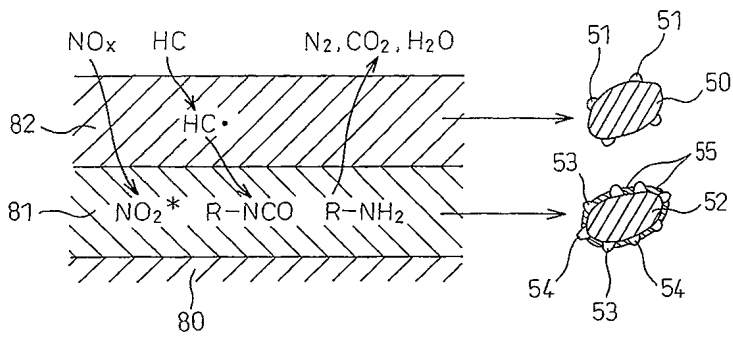
도면16



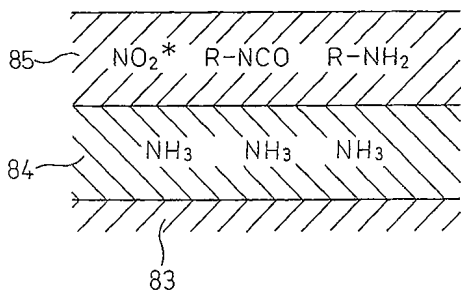
도면17



도면18



도면19



도면20

