

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年10月9日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/083274 A1

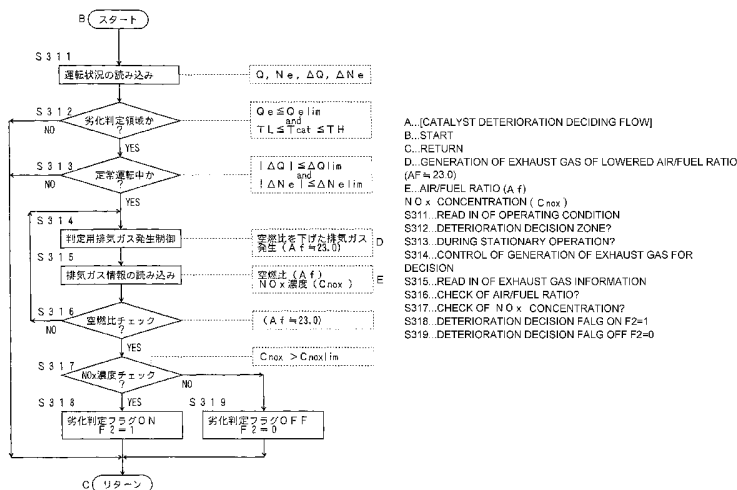
- (51) 国際特許分類: F01N 3/20 千140-0013 東京都品川区南大井6丁目26番1号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03938
- (22) 国際出願日: 2003年3月28日 (28.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-93884 2002年3月29日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): いすゞ自動車株式会社 (ISUZU MOTORS LIMITED) [JP/JP]; (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎和広 (ENOKI, Kazuhiro) [JP/JP]; 千252-8501 神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社いすゞ中央研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小川 信一, 外 (OGAWA, Shin-ichi et al.); 千105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目22番13号 秋山ビル 小川・野口・斎下特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF DECIDING ON CATALYST DETERIORATION AND MEANS FOR DECIDING ON CATALYST DETERIORATION IN NO_x PURGING SYSTEM

(54) 発明の名称: NO_x 浄化システムの触媒劣化判定方法及び触媒劣化判定手段

A [触媒劣化判定フロー]



(57) Abstract: A method of deciding on catalyst deterioration in an exhaust gas decontamination system, which method enables making an accurate decision on the state of deterioration of catalyst caused by sulfur poisoning in a NO_x purging system using a direct reduction type NO_x catalyst in the purging of NO_x from exhaust gas. In particular, a method of deciding on catalyst deterioration in a NO_x purging system (10) comprising exhaust gas passage (2) and, arranged therein, direct reduction type NO_x catalyst (3), wherein when the operating condition of engine (1) is within a deterioration decision zone and is of stationary operation, an exhaust gas for decision is generated and wherein when the concentration of NO_x in exhaust gas (Cnox) resulting from pass of the exhaust gas for decision through the direct reduction type NO_x catalyst (3) is not below given decision level (Cnoxlim), the direct reduction type NO_x catalyst (3) is judged as being deteriorated.

(57) 要約: 本発明は、排気ガス中のNO_xの浄化に直接還元型NO_x触媒を用いるNO_x浄化システムにおいて、触媒の硫黄被毒による劣化状態を的確に判定できる排気ガス浄化システムの触媒劣化判定方法を提供するためのもので、直接還元型NO_x触媒(3)を排気ガス通路(2)内に配置したNO_x浄化システム(10)の触媒劣化判定方法を、エンジン(1)の運転状況が劣化

[続葉有]



WO 03/083274 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

判定領域にあり、かつ、定常運転である場合に、判定用排気ガスを発生させて、該判定用排気ガスが前記直接還元型NO_x触媒(3)を通過した排気ガス中のNO_x濃度(C_{nox})が所定の判定値(C_{noxlim})以上であった場合に、前記直接還元型NO_x触媒(3)が劣化していると判定する方法として構成する。

明細書

NO_x浄化システムの触媒劣化判定方法及び触媒劣化判定手段

技術分野

本発明は、内燃機関や燃焼装置等の排気ガス中のNO_xを還元して浄化する排気ガスのNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法と触媒劣化判定手段に関するものである。

より詳細には、直接還元型NO_x触媒を用いたNO_x浄化システムにおいて、使用される触媒の硫黄被毒による劣化状態の判定を的確に行うことができるNO_x浄化システムの触媒劣化判定に関する。

背景技術

自動車の内燃機関や据置式の内燃機関等の排気ガスから、NO_x（窒素酸化物）を還元して除去するための触媒型の排気ガス浄化装置について種々の研究や提案がなされており、特に、自動車等の排気ガスを浄化するために、NO_x還元触媒や三元触媒が使用されている。

その一つに、特開2000-274279号公報等に記載されているような、NO_x吸蔵還元触媒を機関の排気通路に配置した内燃機関の排気浄化装置がある。この排気浄化装置では、流入する排気ガスの空燃比がリーンである時にNO_xをNO_x吸蔵還元触媒に吸収させ、NO_x吸収能力が飽和に近くなると、排気ガスの空燃比を理論空燃比やリッチにして、流入する排気ガスの酸素濃度を低下させることにより吸収したNO_xを放出させて、この放出されたNO_xを併設した貴金属触媒により還元させる再生操作を行っている。

このNO_x吸蔵還元触媒では、触媒担体上に白金（Pt）等の貴金属触媒とバリウム（Ba）等のアルカリ土類等を担持しており、高酸素濃度雰囲気下では、排気ガス中のNOは白金の触媒作用により酸化されてNO₂となり、NO₃⁻の形で触媒内に拡散し硝酸塩の形で吸収される。

そして、空燃比がリッチになり酸素濃度が低下するとNO₃⁻がNO₂の形で放出され、排気ガス中に含まれている未燃HCやCOやH₂等の還元剤により白金の触媒作用を受けて、NO₂はN₂に還元される。この還元作用により、大気中にNO_xが放出されるのを阻止することができる。

しかしながら、このNO_x吸蔵還元触媒を使用した排気浄化装置では、NO_x吸蔵還元触媒の再生時に短時間に極めて大量のNO_xが放出されるので、これらを貴金属触媒により還元する必要があるが、適量の還元剤を供給しても、NO_xの全量を確実に還元剤と貴金属触媒に接触させて、NO_xの全量をN₂に還元することは難しく、一部のNO_xが漏出してしまうので、NO_xの低減に限界が生じるという問題がある。

また、ディーゼルエンジンの燃料に含まれている硫黄分によって触媒機能が劣化してしまうので、長時間にわたってNO_xの浄化率を高く維持することが難しいという硫黄被毒の問題があり、特開2000-274279号公報の排気浄化装置では、吸蔵物質による多量のNO_xの溜め込み、及び吐き出しという吸蔵触媒の特性に基づいて、NO_xの吐き出しの終了時のNO_x濃度が予め定めた劣化判定値以上である場合に、NO_x吸蔵還元触媒が劣化したとする劣化判定を行っている。

一方、このNO_x吸蔵還元触媒とは別に、フィンランド共和国への特許出願NO. 19992481やNO. 20000617に記載されているNO_xを直接還元する触媒（以下、直接還元型NO_x触媒という。）がある。

この直接還元型NO_x触媒は、第7図や第8図に示すように、β型ゼオライト等の担体Tに触媒成分であるロジウム（Rh）やパラジウム（Pd）等の金属Mを担持させたもので、ディーゼルエンジン等の内燃機関の空燃比がリーン状態の排気ガスのように酸素濃度が高い雰囲気では、第7図に示すように、NO_xと接触して、NO_xをN₂に還元すると共にこの触媒成分自体が酸化して酸化ロジウム等の酸化金属MO_xとなる。この金属Mが全部酸化してしまうとNO_xの還元能力が無くなるので、ある程度酸化された時点で再生させる必要がある。

この再生は、空燃比が理論空燃比やリッチ状態の時のように、排気ガス中の酸素濃度を略ゼロ%の低い状態にして、第8図に示すように、この酸化ロジウム等の酸化金属MO_xを還元雰囲気、未燃HCやCOやH₂等の還元剤と接触させて還元して金属Mに戻すことにより行なう。

なお、この直接還元型NO_x触媒においては、酸化金属MO_xを還元する反応は他の触媒に比較して低温（例えば200℃以上）でも迅速に行なわれ、しかも、

硫黄被毒の問題が少ないという利点がある。

そして、更に、金属Mの酸化作用を軽減し、NO_x還元能力の保持に寄与するセリウム（Ce）を配合し、下層に三元触媒を設けて酸化還元反応、特にリッチ状態におけるNO_xの還元反応を促進するようにしている。また、NO_xの浄化率を向上させるために担体に鉄（Fe）を加える等している。

しかしながら、硫黄被毒がNO_x吸蔵還元触媒に比べて少ないとはいえないものの、燃料中の硫黄分により徐々に硫黄被毒して劣化する。即ち、担体に加えた鉄に、排気ガス中の硫黄分がSO₂として吸収されるので、この鉄によるNO_xの浄化性能の向上が阻害され、更に、還元剤を含まない一定の温度の酸化雰囲気中で鉄からSO₂がSO₃として排出され、セリウムと化合するので、このセリウムによるNO_x還元能力の保持に対する寄与が減少し、NO_xの浄化率が低下する。

この劣化が直接還元型NO_x触媒で進展すると、排気ガスの空燃比がリーン状態で酸素濃度が高い雰囲気であっても、NO_xをN₂に還元する能力が低下しているためNO_xの浄化率の低下し、また、すぐにNO_x還元能力が限界に近くまで低下するため、リッチ燃焼による再生処理を頻繁に行う必要が生じるので、燃費の悪化となる。

そのため、直接還元型NO_x触媒において、酸化金属MO_xを還元雰囲気中で、還元剤と接触させて還元して金属Mに戻す再生処理の他に、この硫黄被毒による劣化の進展状態を監視し、劣化がある程度進んだ段階で、低酸素状態で触媒の温度を400℃以上にして硫黄分を除去する硫黄パージによる劣化回復処理を行う必要がある。

一方、この直接還元型NO_x触媒においては、劣化時の特性として、50000/h以下の低SV（Space Velocity：空間速度）において、触媒温度が250℃～350℃の範囲内であって、しかも、定常運転時に、空燃比を2.3前後に下げると、硫黄被毒によって劣化している状態時だけNO_xが大量に排出される現象があることが実験により分かった。

発 明 の 開 示

本発明は、上述の知見を得て、上記の問題を解決するためになされたものであり、その目的は、排気ガス中のNO_xの浄化に直接還元型NO_x触媒を用いるN

NO_x浄化システムにおいて、触媒の硫黄被毒による劣化状態を適切に判定できる排気ガス浄化システムの触媒劣化判定方法と触媒劣化判定手段を提供することにある。

5 以上のような目的を達成するためのNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法は、エンジンの排気ガス中の酸素濃度が高い時に、触媒成分がNO_xを窒素に還元すると共に該触媒成分が酸化され、且つ、排気ガス中の酸素濃度が低下した時に前記触媒成分が還元される直接還元型NO_x触媒を排気ガス通路内に配置したNO_x浄化システムにおいて、エンジンの運転状況が劣化判定領域にあり、かつ、定常運転である場合に、判定用排気ガスを発生させて、該判定用排気ガスが前記直接還元型NO_x触媒を通過した排気ガス中のNO_x濃度が所定の判定値以上であった場合に、前記直接還元型NO_x触媒が劣化していると判定する方法である。

10 この直接還元型NO_x触媒は、β型ゼオライト等の担体に触媒成分であるロジウム（Rh）やパラジウム（Pd）等の特別な金属を担持させて構成することができる。そして、更に、この触媒成分の金属の酸化作用を軽減し、NO_x還元能力の保持に寄与させるためにセリウム（Ce）を配合し、酸化還元反応、特にリッチ状態における放出されたNO_xの還元反応を促進するために、下層に白金（Pt）等を有する三元触媒を設けたり、また、NO_xの浄化率を向上させるために担体に鉄（Fe）を加えたりして形成することができる。

20 なお、排気ガス中の酸素濃度が高い時に、触媒成分がNO_xをN₂に還元すると共にこの触媒成分が酸化され、且つ、排気ガス中の酸素濃度が低下した時に、この触媒成分が還元される触媒のことを、他の従来技術で使用されている触媒と区別するために、ここでは「直接還元型NO_x触媒」ということにする。

また、NO_x濃度に関する所定の判定値は、実験等により求められる数値やマップデータ等であり、予め設定される値である。

25 そして、NO_x浄化システムの触媒劣化判定方法において、前記エンジンの運転状況が劣化判定領域にあるとの判定を、排気ガス量が所定の判定排気ガス量以下であり、かつ、触媒温度が所定の判定下限温度と所定の判定上限温度の間にある場合に行う。

この所定の判定排気ガス量は、直接還元型NO_x触媒に対する空間速度（SV）

が50000/h以下となるような上限の排気ガス量であり、所定の判定下限温度と所定の判定上限温度としては実験的に250℃と350℃の値が得られている。

また、定常運転状態にあることの判定は、トルク Q の変化量 ΔQ の絶対値が所定の判定値 ΔQ_{lim} 以下で、かつ、エンジン回転数 N_e の変化量 ΔN_e の絶対値が所定の判定値 ΔN_{elim} 以下である時に定常運転状態にあるとすることを行うことができる。

また、 NO_x 浄化システムの触媒劣化判定方法において、前記判定用排気ガスを、排気ガス中の空燃比が、通常のエンジン運転における排気ガスの空燃比と、前記直接還元型 NO_x 触媒の再生用排気ガスの空燃比との間の値になるように発生させる。

この判定用排気ガスの空燃比は、再生用排気ガスの空燃比の1.4～1.7以下に対して、ベースの空燃比が2.7程度の場合に、2.3前後の値、好ましくは2.2～2.5であり、この排気ガスは、再生処理用排気ガス発生のためのリッチスパイクと同様に、燃料噴射制御や吸気量制御やEGR制御等のいずれか一つまたはその組み合わせで行うことができる。

なお、ここでいう通常のエンジン運転とは、触媒等の再生や劣化回復のための制御運転ではなく、エンジンに要求されるトルクやエンジン回転数で運転する運転のことをいい、この通常のエンジン運転では、排気ガス中の空燃比は、劣化判定領域において2.7程度であり、排気ガス中の NO_x は直接還元型 NO_x 触媒により、直接 N_2 に還元され浄化される。

そして、上記の触媒劣化判定方法を実施するための NO_x 浄化システムの触媒劣化判定手段は、エンジンの排気ガス中の酸素濃度が高い時に、触媒成分が NO_x を窒素に還元すると共に該触媒成分が酸化され、且つ、排気ガス中の酸素濃度が低下した時に前記触媒成分が還元される直接還元型 NO_x 触媒を排気ガス通路内に配置した NO_x 浄化システムにおける触媒劣化判定手段であって、該触媒劣化判定手段が、排気ガスの状態が劣化判定を行うことができる領域にあるか否かを判定する劣化領域判定手段と、エンジンの運転状態が定常運転状態にあるか否かを判定する定常運転判定手段と、劣化判定用排気ガスを発生させるために浅い

リッチスパイクを行う判定用排気ガス発生手段と、前記劣化判定用排気ガスが前記直接還元型NO_x触媒を通過した後の排気ガス中のNO_x濃度が所定の判定値よりも大きい場合に前記直接還元型NO_x触媒が劣化していると判定するNO_x濃度判定手段を有して構成される。

- 5 そして、上記のNO_x浄化システムの触媒劣化判定手段において、前記劣化領域判定手段が、排気ガス量が所定の判定排気ガス量以下であり、かつ、触媒温度が所定の判定下限温度と所定の判定上限温度の間にある場合にエンジンの運転状況が劣化判定領域にあるとの判定を行うように構成される。

- 10 また、上記のNO_x浄化システムの触媒劣化判定手段において、判定用排気ガス発生手段が、排気ガス中の空燃比が、通常のエンジン運転の排気ガス中の空燃比と、前記直接還元型NO_x触媒の再生用排気ガスの空燃比との間にある判定用排気ガスを発生させるように構成される。

- 15 以上の構成のNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法と触媒劣化判定手段によれば、排気ガス中のNO_xの浄化に直接還元型NO_x触媒を用いるNO_x浄化システムにおいて、触媒の硫黄被毒による劣化状態を的確に判定できるので、適正な時期に触媒の劣化に対する劣化回復処理を行うことができる。

- 20 従って、直接還元型NO_x触媒におけるNO_x還元や再生時期等に関する触媒の劣化の影響を減少でき、高い浄化性能で効率的にNO_xの浄化を行なうことができるようになるので、NO_x排出量をより低減でき、NO_x浄化性能をより向上することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施の形態のNO_x浄化システムの構成を示す図である。

第2図は、本発明の実施の形態のNO_x浄化システム制御手段の構成を示す図である。

- 25 第3図は、本発明の実施の形態のNO_x浄化システム制御フローの一例を示すフローチャートである。

第4図は、第3図の触媒再生制御フローの一例を示すフローチャートである。

第5図は、第3図の触媒劣化回復制御フローの一例を示すフローチャートである。

第6図は、本発明の実施の形態の第3図の触媒劣化判定フローの一例を示すフローチャートである。

第7図は、直接還元型NO_x触媒の高酸素濃度状態における反応を示す模式図である。

5 第8図は、直接還元型NO_x触媒の低酸素濃度状態における反応を示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を用いて、本発明に係る実施の形態のNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法及び触媒劣化判定手段について説明する。

10 最初に、この触媒劣化判定方法及び触媒劣化判定手段が使用されるNO_x浄化システムについて説明する。

第1図に示すように、このNO_x浄化システム10は、エンジン本体1の排気通路（排気ガス通路）2に直接還元型NO_x触媒3を配置して構成される。

この直接還元型NO_x触媒3は、第7図や第8図に示すように、β型ゼオライト等の担体Tにロジウム（Rh）やパラジウム（Pd）等の特別な金属Mを担持させて構成される。そして、更に、金属Mの酸化作用を軽減し、NO_x還元能力の保持に寄与するセリウムCeを配合し、下層に白金（Pt）等を有する三元触媒を設けて酸化還元反応、特にリッチ状態におけるNO_xの還元反応を促進するようにし、また、NO_xの浄化率を向上させるために担体に鉄（Fe）を加えて
20 いる。

そして、この直接還元型NO_x触媒3は、第7図に示すように、ディーゼルエンジン等の内燃機関の空燃比がリーンな排気ガスのように酸素濃度が高い雰囲気では、NO_xと接触して、NO_xをN₂に還元すると共にこの金属M自体が酸化して酸化ロジウム（RhO_x）等の酸化金属MO_xとなり、第8図に示すように、
25 空燃比が理論空燃比やリッチ状態の時のように排気ガス中の酸素濃度が略ゼロ%の低い還元雰囲気の場合には、酸化金属MO_xが、未燃HCやCOやH₂等の還元剤と接触して還元されてロジウム（Rh）等の元の金属Mに戻る性質を有するものである。

そして、エンジンの運転状態、主にトルクQとエンジン回転数Neを検出する

トルクセンサや回転数センサ等からなる運転状況検出装置 5 が設けられる。また、排気通路 2 の直接還元型 NO_x 触媒 3 の上流側には空燃比 A_f を検知するための空燃比センサ 6 が、また、直接還元型 NO_x 触媒 3 には触媒温度 T_{cat} を検知するための触媒温度センサ 7 が、更に、下流側には NO_x 濃度 C_{nox} を検知する NO_x センサ 8 が設けられる。

そして、運転状況検出装置 5 等から得られるエンジン 1 のトルク（負荷） Q やエンジン回転数 N_e 等を入力とし、燃料噴射制御等のエンジン全般の制御を行うエンジンコントロールユニット（ECU）と呼ばれる制御装置 4 を有して構成され、この制御装置 4 に直接還元型 NO_x 触媒 3 の触媒再生制御や触媒劣化回復制御等を行なう NO_x 浄化システム制御手段が設けられる。

第 2 図に示すように、この NO_x 浄化システム制御手段 200 は、触媒再生手段 210 と触媒劣化回復手段 220 を有して構成され、触媒再生手段 210 は再生時期判定手段 211 や再生処理手段 212 を有し、また、触媒劣化回復手段 220 は、触媒劣化判定手段 221 と回復処理手段 222 を有して構成される。

触媒再生手段 210 は、排気ガスの空燃比がリーン状態の酸素濃度が高い通常の運転状態で、 NO_x と接触して NO_x を N_2 に還元して酸化金属 MO_x となった直接還元型 NO_x 触媒 3 を再生する手段であり、再生時期判定手段 211 でこの再生を行うタイミングを判定し、再生時期であると判定した時に、再生処理手段 212 で、空燃比が理論空燃比やリッチ状態の酸素濃度が略ゼロ%の状態の排気ガスを発生し、酸化金属 MO_x を還元雰囲気中で未燃 HC や CO や H_2 等の還元剤と接触させて還元して金属 M に戻す。

この再生時期判定手段 211 は、 NO_x を還元している時の直接還元型 NO_x 触媒 3 の後流側の排気ガス中の NO_x 濃度 C_{nox} で判定したり、酸素濃度が高い状態の経過時間で判定したり、 NO_x を還元している時に直接還元型 NO_x 触媒 3 によって還元される NO_x 量を推定演算し、この推定演算量で判定したりして、再生時期であるか否かを判定する。

また、再生処理手段 212 は、排気ガス中の酸素濃度を低下させる手段、即ち、空燃比 A_f が 14.7 以下のリッチスパイクを行う手段であり、内燃機関の燃焼室に供給される燃料の噴射を制御する燃料噴射制御や、吸入空気量を制御する吸

気量制御や、EGR装置のEGRガスを制御するEGR制御等のいずれか一つ
またはその組み合わせで行い、空燃比センサ6の検出値Afに基づいて、この検
出値Afが所定の設定範囲内に入るようにフィードバック制御する。

5 なお、燃料噴射制御には、エンジンの燃焼室に噴射する燃料の主噴射のタイミ
ングを変更する主噴射タイミング制御や主噴射の後に後噴射（ポスト噴射）を行
なう後噴射制御等があり、吸気量制御には、図示しない吸気スロットル弁の開
度を制御する吸気スロットル弁制御や、図示しないターボチャージャのコンプレ
ッッサからの吸気量を制御するターボチャージャ吸気量制御等がある。

10 そして、触媒劣化回復手段220の触媒劣化判定手段221は、本発明に係る
もので、回復処理の時期であるか否かの判定として、劣化した直接還元型NOx
触媒3の劣化状態の判定を行う手段であり、劣化領域判定手段221a、定常運
転判定手段221b、判定用排気ガス発生手段221c、NOx濃度判定手段2
21dを有して構成される。

15 この劣化領域判定手段221aは、排気ガスの状態が劣化判定を行うことがで
きる領域にあるか否かを判定する手段であり、排気ガス量Qeが、判定排気ガス
量Qelim以下であり、かつ、触媒温度Tcatが判定下限温度TLと判定上限温
度THの間にある場合に劣化判定領域にあると判定する。

20 この判定排気ガス量Qelimは、これ以下であると直接還元型NOx触媒3に
対する空間速度（SV）の値が5000/h以下の低SV状態となるような値
として予め設定される。また、実験結果から判定下限温度TLは250℃、判定
上限温度THは350℃の値が得られている。

なお、このSVの値は、排気ガス流量を触媒の装置の体積で割った値で通過速
度となる値である。

25 定常運転判定手段221bは、エンジンの運転状態が定常運転状態にあるか否
かを判定する手段であり、トルクQの変化量ΔQやエンジン回転数Neの変化量
ΔNeの各絶対値がそれぞれ所定の判定値ΔQlim、ΔNelim以下である場合
に定常運転であると判定する。

判定用排気ガス発生手段221cは、空燃比Afが2.3前後である劣化判定用
の排気ガスを発生させる手段であり、空燃比センサー6で検出される空燃比Af

の値でフィードバック制御を行い、所定の空燃比の排気ガスを発生させる。この排気ガスは、再生処理のリッチスパイクと同様に、燃料噴射制御や吸気量制御やEGR制御等のいずれか一つまたはその組み合わせで行う。

5 そして、NO_x濃度判定手段221dは、排気ガスの状態が空燃比A_fが劣化判定用の排気ガス状態になっている時のNO_x濃度C_{nox}が所定の判定値C_{noxlim}よりも大きい場合に直接還元型NO_x触媒3が劣化していると判定し、劣化フラグF₂を1にしてリターンする。なお、NO_x濃度C_{nox}が所定の判定値C_{noxlim}よりも小さければ劣化していないと判定し、劣化フラグF₂を0にしてリターンする。

10 また、触媒劣化回復手段220の回復処理手段222は、硫黄被毒により劣化した直接還元型NO_x触媒3を硫黄パージして回復させる手段であり、排気ガス中の酸素濃度をゼロ%に近い状態にしながらか触媒温度T_{cat}を400℃以上に昇温させる制御を行う。

15 次に、上記の構成のNO_x浄化システム10を、NO_x浄化システム制御手段200により制御して、排気ガス中のNO_x除去を行なうNO_x浄化システム制御フローについて説明する。この制御フローは第3図～第6図に例示するフローチャート等に基づいて行なわれる。

20 なお、この第3図～第6図に例示するNO_x浄化システム制御フローは、エンジン全般を制御する全体のフローの一部として構成されるものであり、メインのエンジン制御フローで呼ばれて、エンジン制御フローと並行して実行され、実行された後はメインのエンジン制御フローに戻ることを繰り返し、エンジンのエンジン制御フローの終了に伴って、終了するものとして示してある。

25 この第3図のNO_x浄化システム制御フローでは、ステップS100で直接還元型触媒3によりNO_xを浄化する通常運転制御を所定の時間（例えば、触媒再生制御や触媒劣化回復制御を行うか否かを判定する時間間隔）の間行い、ステップS200で、第4図の触媒再生制御フローに示すように、ステップS210で直接還元型NO_x触媒3が再生時期にあるか否かを判定し、ステップS220のチェックで再生時期であれば（F₁=1）、ステップS230の再生処理制御を行い、再生時期でなければ（F₁=0）、そのまま戻って第3図の次のステップ

S 3 0 0 の触媒劣化回復制御に行く。

この触媒劣化回復制御では、第 5 図の触媒劣化回復制御フローに示すように、ステップ S 3 1 0 で直接還元型 NO_x 触媒 3 が劣化しているか否かの劣化判定を行い、ステップ S 3 2 0 のチェックで劣化状態にあれば (F 2 = 1)、ステップ
5 S 3 3 0 の劣化回復処理制御を行い、劣化状態になければ (F 2 = 0)、そのままリターンして、第 3 図の NO_x 浄化システム制御フローに戻る。

そして、第 3 図の NO_x 浄化システム制御フローでリターンに行き、図示しないメインのエンジン制御フローに戻り、再度、このエンジン制御フローから呼ばれてこの NO_x 浄化システム制御フローを繰り返す。

10 そして、本発明の排気ガス浄化システム 1 0 においては、直接還元型 NO_x 触媒 3 の触媒劣化判定 (ステップ S 3 1 0) は、第 6 図に例示するような触媒劣化判定フローに基づいた触媒劣化判定方法によって行われる。

この第 6 図の触媒劣化判定フローがスタートすると、まず、ステップ S 3 1 1 で運転状況検出装置 5 からトルク Q、エンジン回転数 N_e 等の運転状況を表す検
15 出値や制御用数値等を読み込む。そして、ステップ S 3 1 2 で、排気ガス量 Q_e が、直接還元型 NO_x 触媒 3 に対する空間速度 (S V) の値が 5 0 0 0 0 / h 以下の低 S V 状態となる判定排気ガス量 Q_{e lim} 以下であり、かつ、触媒温度 T_{cat} が判定下限温度 T_L (2 5 0 °C) と判定上限温度 T_H (3 5 0 °C) の間にあるか否かを判定する。

20 ステップ S 3 1 2 で運転状況が劣化判定領域にないと判定された場合はリターンし、劣化判定領域にあると判定された場合は、ステップ S 3 1 3 で、定常運転状態にあるか否かを、トルク Q の変化量 ΔQ の絶対値が所定の判定値 ΔQ_{lim} 以下で、かつ、エンジン回転数 N_e の変化量 ΔN_e の絶対値が所定の判定値 ΔN_{e lim} 以下であるか否かで判定する。

25 このステップ S 3 1 3 の定常運転中か否かの判定で定常運転中でないと判定された場合はリターンし、定常運転中であると判定された場合は、ステップ S 3 1 4 で、空燃比が 2 3 前後である劣化判定用排気ガスを発生させ、次のステップ S 3 1 5 で空燃比センサー 6 と NO_x センサー 8 の検出値の排気ガス情報の読み込みを行う。

ステップS 3 1 6では、空燃比センサー6で検出された空燃比 A_f が所定の空燃比の範囲内、即ち、劣化判定用の排気ガスの2 3前後の範囲内の値で有るか否かを判定し、否で有れば、ステップS 3 1 4に戻り、所定の範囲内になるまで待ち、所定の範囲内になるとステップS 3 1 7に行く。

5 このステップS 3 1 7ではNO_xセンサー8で検出されたNO_x濃度 C_{nox} が所定の判定値 C_{noxlim} よりも大きいか否かを判定する。この所定の判定値 C_{noxlim} は、実験等により求められるデータ（数値やマップデータ）であり、予め制御装置4に入力される。

10 このステップS 3 1 7の判定で、検出NO_x濃度 C_{nox} が判定値 C_{noxlim} よりも大きければ劣化していると判定し、劣化フラグF 2を1にしてリターンし、小さければ劣化していないと判定し、劣化フラグF 2を0にしてリターンする。

そして、この触媒劣化判定フローから戻った第5図のステップS 3 2 0の劣化状態のチェックで、劣化フラグF 2を判定し、F 2 = 1であれば、ステップS 3 3 0の劣化回復処理制御に行き、F 2 = 0であれば、そのままリターンし、第3
15 図のNO_x浄化システム制御フローに戻る。

上記の構成の排気ガス浄化システム1 0の触媒劣化判定方法及び触媒劣化判定手段2 2 1によれば、直接還元型NO_x触媒における劣化時の特性を利用して、劣化している状態であるか否かを、比較的簡便にしかも的確に判定できる。

産業上の利用可能性

20 本発明は、排気ガス中のNO_xの浄化に直接還元型NO_x触媒を用いるNO_x浄化システムにおいて、触媒の硫黄被毒による劣化状態を適切に判定できる排気ガス浄化システムの触媒劣化判定方法と触媒劣化判定手段を提供するものである。

従って、本発明は、排気ガス中のNO_xの浄化に直接還元型NO_x触媒を用いるNO_x浄化システムに利用することができ、これらのNO_x浄化システムを搭載した自動車の内燃機関や据置式の内燃機関等からの排気ガスを効率よく浄化し、
25 大気汚染を防止できる。

請 求 の 範 囲

1. エンジンの排気ガス中の酸素濃度が高い時に、触媒成分（M）がNO_xを窒素に還元すると共に該触媒成分が酸化され、且つ、排気ガス中の酸素濃度が低下した時に前記触媒成分が還元される直接還元型NO_x触媒を排気ガス通路内に配置したNO_x浄化システムにおいて、

5 エンジンの運転状況が劣化判定領域にあり、かつ、定常運転である場合に、判定用排気ガスを発生させて、該判定用排気ガスが前記直接還元型NO_x触媒を通過した排気ガス中のNO_x濃度が所定の判定値以上であった場合に、前記直接還元型NO_x触媒が劣化していると判定するNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法。

10 2. 前記エンジンの運転状況が劣化判定領域にあるとの判定を、排気ガス量が所定の判定排気ガス量以下であり、かつ、触媒温度が所定の判定下限温度と所定の判定上限温度の間にある場合に行う請求の範囲第1項記載のNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法。

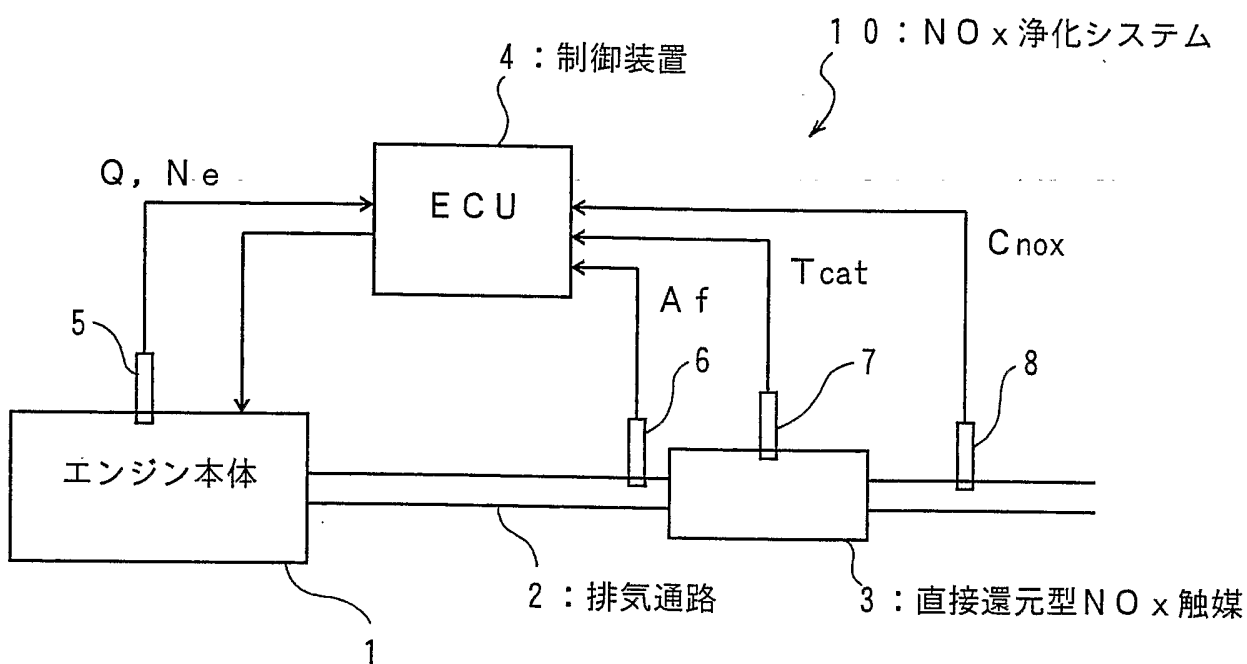
15 3. 前記判定用排気ガスを、排気ガス中の空燃比が、通常のエンジン運転における排気ガスの空燃比と、前記直接還元型NO_x触媒の再生用の排気ガスの空燃比との間の値になるように発生させる請求の範囲第1項又は第2項に記載のNO_x浄化システムの触媒劣化判定方法。

20 4. エンジンの排気ガス中の酸素濃度が高い時に、触媒成分がNO_xを窒素に還元すると共に該触媒成分が酸化され、且つ、排気ガス中の酸素濃度が低下した時に前記触媒成分が還元される直接還元型NO_x触媒を排気ガス通路内に配置したNO_x浄化システムにおける触媒劣化判定手段であって、

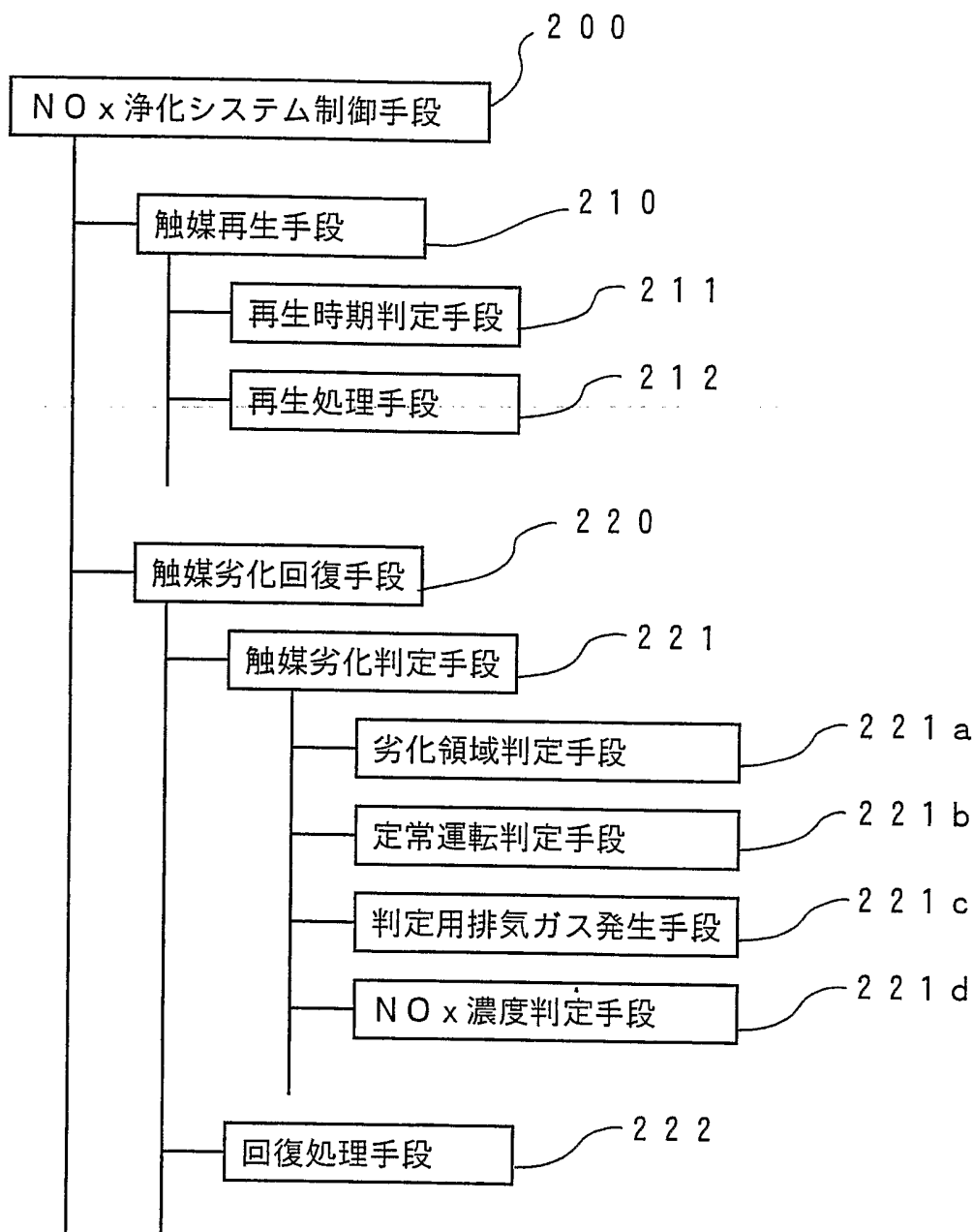
25 該触媒劣化判定手段が、排気ガスの状態が劣化判定を行うことができる領域にあるか否かを判定する劣化領域判定手段と、エンジンの運転状態が定常運転状態にあるか否かを判定する定常運転判定手段と、劣化判定用排気ガスを発生させるための判定用排気ガス発生手段と、前記劣化判定用排気ガスが前記直接還元型NO_x触媒を通過した後の排気ガス中のNO_x濃度が所定の判定値よりも大きい場合に前記直接還元型NO_x触媒が劣化していると判定するNO_x濃度判定手段を有して構成されるNO_x浄化システムの触媒劣化判定手段。

5. 前記劣化領域判定手段が、排気ガス量が所定の判定排気ガス量以下であり、かつ、触媒温度が所定の判定下限温度と所定の判定上限温度の間にある場合にエンジンの運転状況が劣化判定領域にあるとの判定を行う請求の範囲第4項記載のNO_x浄化システムの触媒劣化判定手段。
- 5 6. 判定用排気ガス発生手段が、排気ガス中の空燃比が、通常のエンジン運転における排気ガスの空燃比と、前記直接還元型NO_x触媒の再生用排気ガスの空燃比との間にある判定用排気ガスを発生させる請求の範囲第4項又は第5項に記載のNO_x浄化システムの触媒劣化判定手段。

第1図

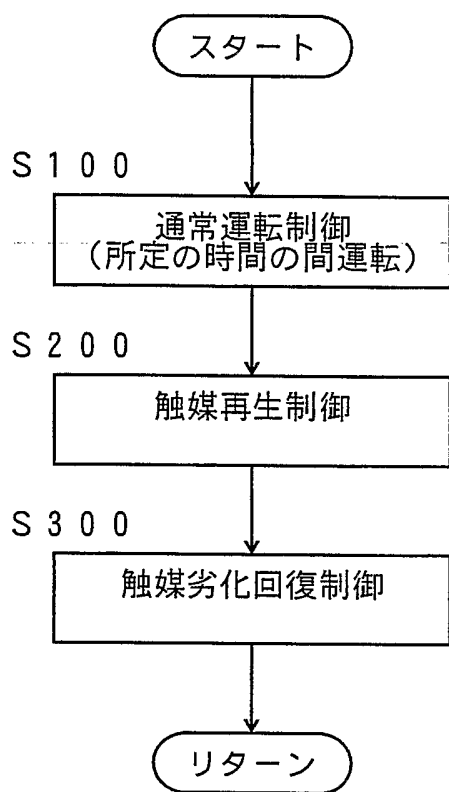


第 2 図



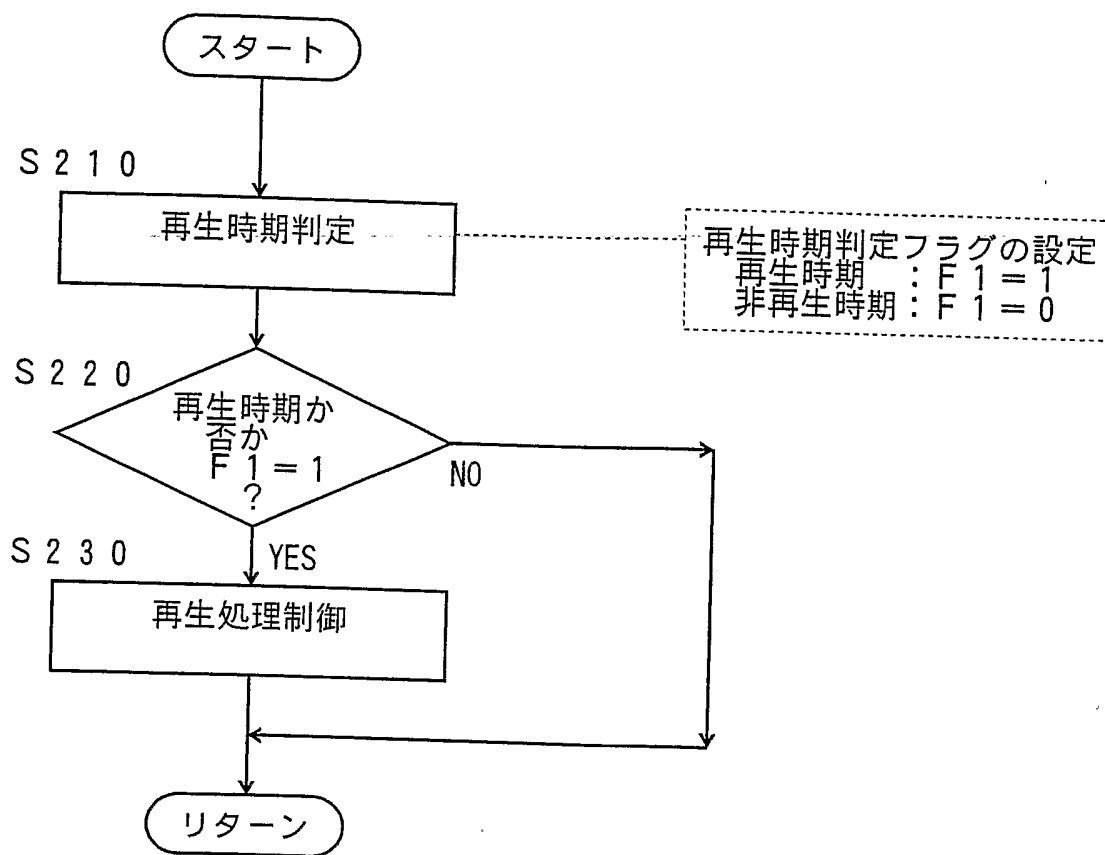
第3図

[NOx浄化システム制御フロー]



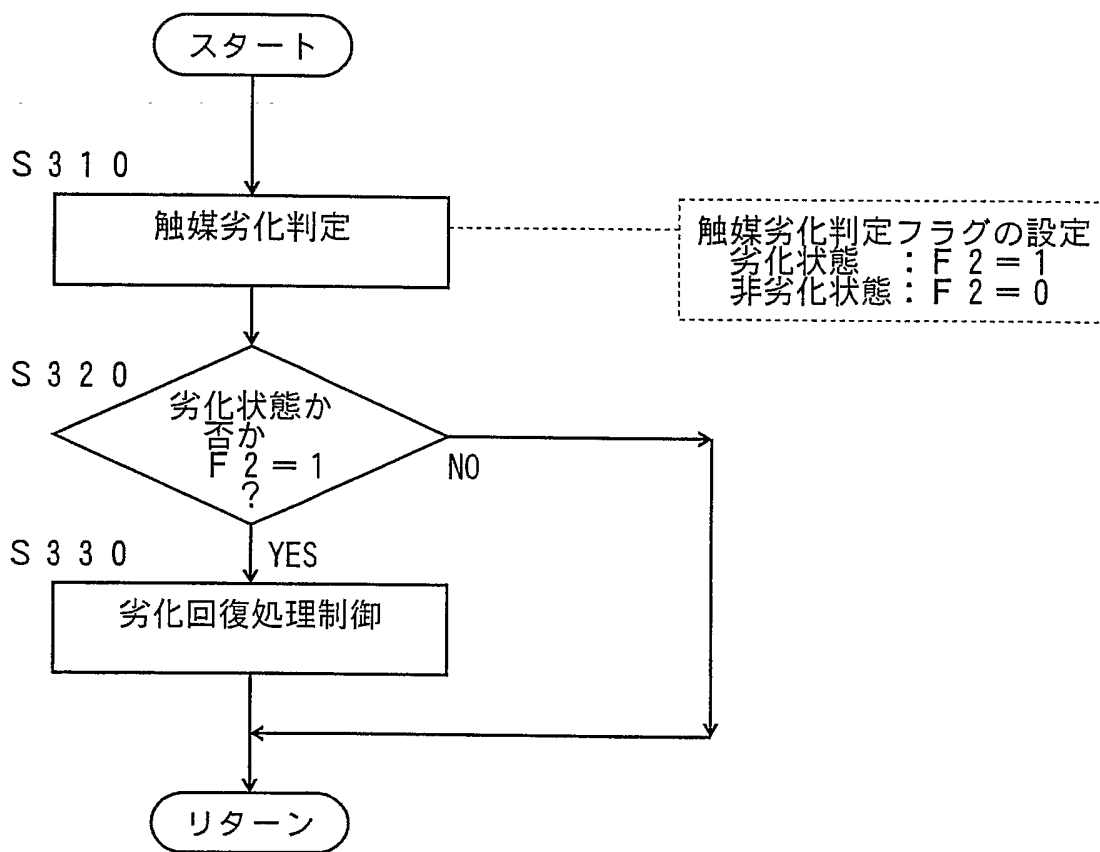
第4図

[触媒再生制御フロー]



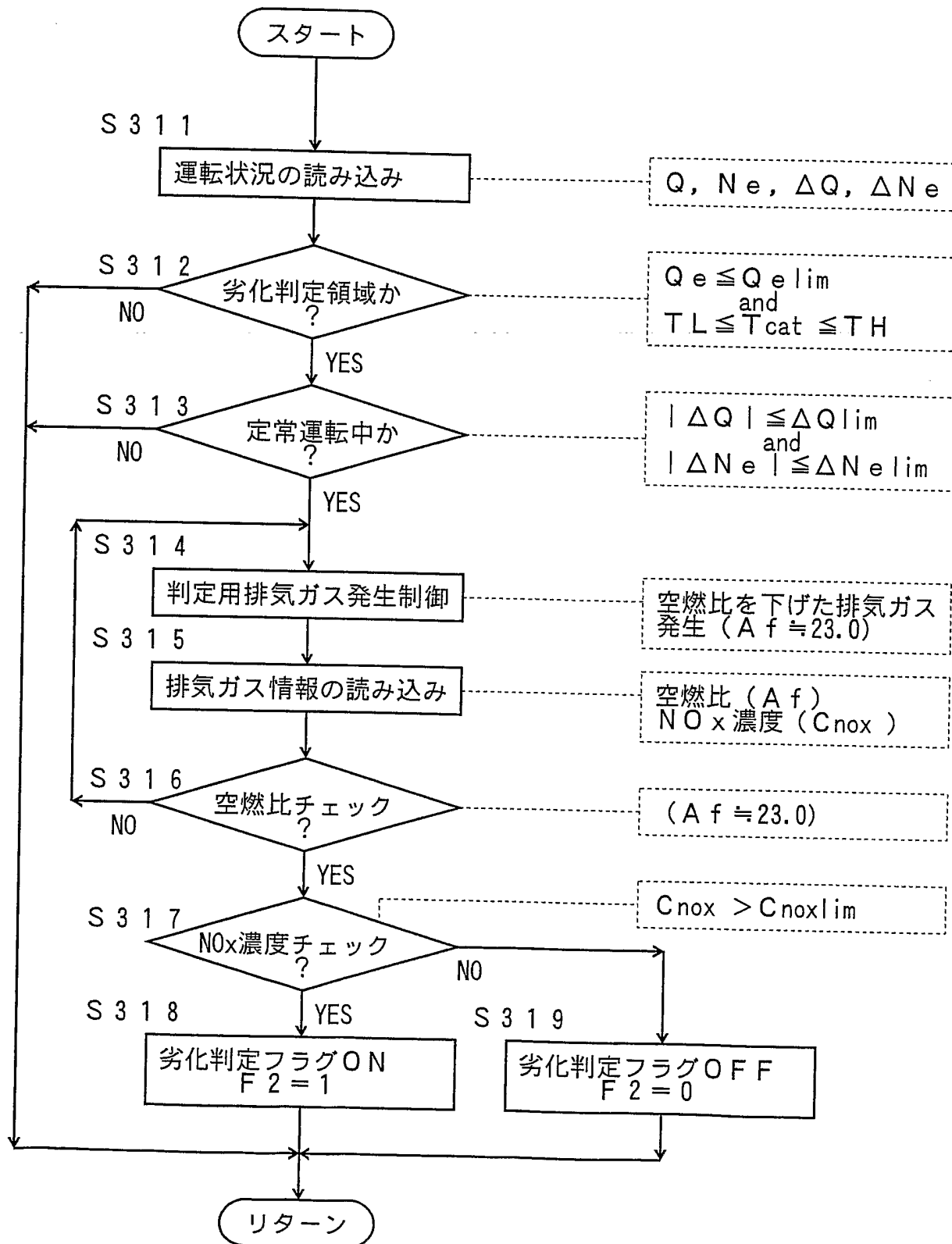
第 5 図

〔触媒劣化回復制御フロー〕



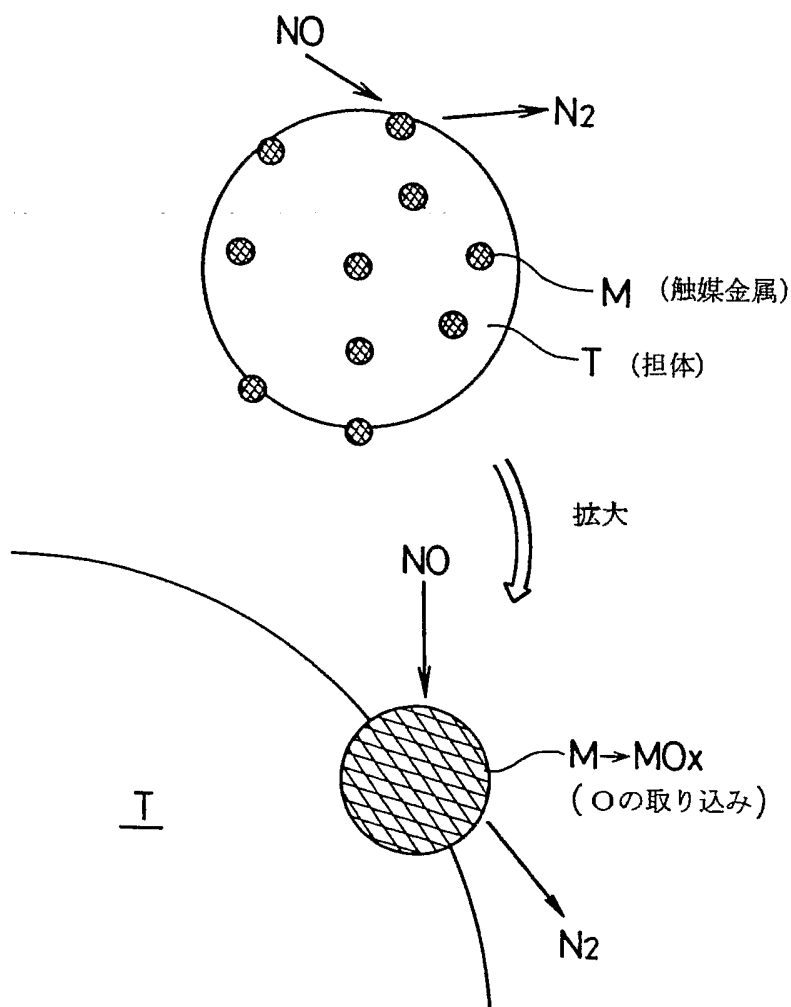
第 6 図

[触媒劣化判定フロー]



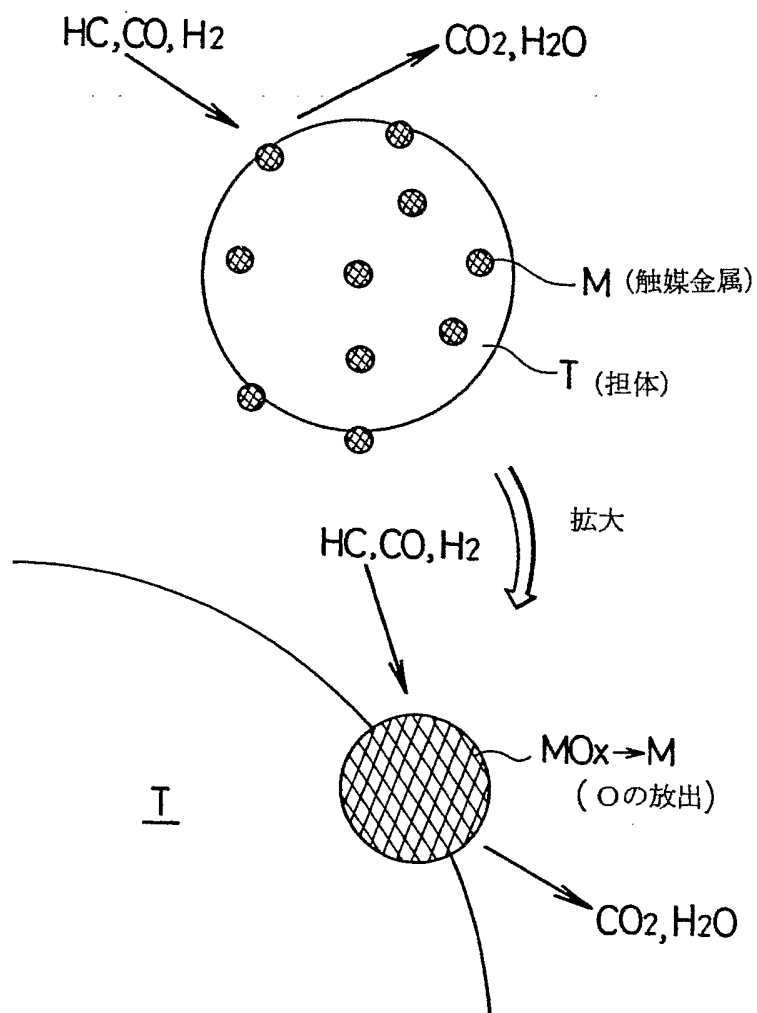
第7図

[高酸素濃度 (リーン空燃比)]



第 8 図

[低酸素濃度 (リッチ空燃比)]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ F01N3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ F01N3/20, F02D41/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 02/022255 A (VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKE SKUS), 21 March, 2002 (21.03.02), Full text; all drawings & JP 2001-149758 A	1, 4 2, 3, 5, 6
Y	JP 62-153546 A (Nippondenso Co., Ltd.), 08 July, 1987 (08.07.87), Page 3, lower right column, line 13 to page 4, lower left column, line 4 (Family: none)	1, 4
Y	JP 5-312025 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 22 November, 1993 (22.11.93), Column 1 (Family: none)	1, 4

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 July, 2003 (01.07.03)	Date of mailing of the international search report 15 July, 2003 (15.07.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03938

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5979160 A (Mazda Motor Corp.), 11 August, 1998 (11.08.98), Full text & JP 10-212935 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ F01N 3/20		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ F01N 3/20, F02D 41/14		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	WO 02/022255 A (VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKE SKUS), 2002.03.21, 全文、全図 & JP 2001-149758 A	1, 4 2, 3, 5, 6
Y	JP 62-153546 A (日本電装株式会社), 1987. 07.08, 第3頁, 右下欄, 第13行-第4頁, 左下欄, 第4行 (ファミリーなし)	1, 4
Y	JP 5-312025 A (日産自動車株式会社), 1993. 11.22, 第1欄 (ファミリーなし)	1, 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.07.03	国際調査報告の発送日 15.07.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 亀田 貴志	3T 9719 電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5979160 A (マツダ株式会社) , 1998. 08. 11, 全文 & JP 10-212935 A	1-6