

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4361629号  
(P4361629)

(45) 発行日 平成21年11月11日(2009.11.11)

(24) 登録日 平成21年8月21日(2009.8.21)

(51) Int. Cl.		F I			
FO1N	3/20	(2006.01)	FO1N	3/20	C
FO1N	3/08	(2006.01)	FO1N	3/08	B
FO2D	41/04	(2006.01)	FO2D	41/04	305A

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平11-4320	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成11年1月11日(1999.1.11)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平11-257065		Umicore AG & Co. KG
(43) 公開日	平成11年9月21日(1999.9.21)		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバッハー ショセー 4
審査請求日	平成17年10月5日(2005.10.5)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
(31) 優先権主張番号	19800665.9	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成10年1月10日(1998.1.10)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物貯蔵触媒の作動方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

収着段階の間には触媒上に貯蔵されかつ脱着段階の間には遊離される窒素酸化物を、脱着段階の間に内燃機関から放出された還元性排ガス成分の使用下に貯蔵触媒により還元するための、1を超える排ガスの空気過剰率(収着段階)から1未満の空気過剰率(脱着及び反応段階)への循環的变化によって窒素酸化物貯蔵触媒を作動させる方法であって、該方法が下記のステップ:

- a) 1よりも大きい空気過剰率での収着段階の間に貯蔵触媒上で理論的に吸着される窒素酸化物の量Mを、エンジン電子装置に記録された触媒の温度従属貯蔵容量及び同様にエンジン電子装置に記録されかつエンジンの各動作点(回転モメント、回転数、空気過剰率)で放出される窒素酸化物量を使用しながら時間に関して計算により調整し、
- b) 窒素酸化物の脱着及び反応のために、補正率Kを乗じた、窒素酸化物の理論的貯蔵量M(K・M)に対する目標値を得た後、空気過剰率を1未満の値に下げ、
- c) 貯蔵される窒素酸化物の目標値及び排ガス浄化系に貯蔵された酸素から、反応化学量論、エンジン電子装置に一時的動作点に関して記録された排ガス流量、温度及び還元性排ガス成分の含分を考慮しながら脱着段階T<sub>D</sub>の予想持続時間を計算し、
- d) 脱着段階の間貯蔵触媒の後の排ガスの空気過剰率を監視し、空気過剰率がその時間後に所定の限界値よりも下がる時間の長さTを測定しかつ1よりも大きい空気過剰率に再び切り換えるか又は他の動作状態に移行させ、
- e) ステップb)で使用される補正率Kを、予想脱着時間T<sub>D</sub>と測定脱着時間Tとの比(

$K = T_D / T$ )として計算しかつ

f) 前記の方法ステップを循環的に繰返す

を包含し、その際、補正率  $K$  が所定の限界値を超えると、損傷された貯蔵触媒の交換のための信号が発信される、窒素酸化物貯蔵触媒の作動方法。

【請求項 2】

ステップ b) による窒素酸化物の貯蔵量の目標値が、触媒の貯蔵容量未満である予め一度設定された値である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

ステップ b) による窒素酸化物の貯蔵量の目標値が、その都度のエンジンの動作点に依る、触媒の有効貯蔵容量である、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 4】

ステップ e) による補正率が所定の限界値を超えると、600 を超える温度及び 0.95 ~ 1 の空気過剰率で吸着された硫黄成分の熱脱着が所定の時間にわたって開始されて、貯蔵触媒の一時的損傷が吸着された硫黄成分によって回復される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の熱脱着が補正率の減少をもたらさない場合には、貯蔵触媒の交換のための信号が発信される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

ステップ b) による窒素酸化物の貯蔵量の目標値が、触媒の貯蔵容量未満である予め一度設定された値である、請求項 5 記載の方法。

20

【請求項 7】

ステップ b) による窒素酸化物の貯蔵量の目標値が、その都度のエンジンの動作点に依る、触媒の有効貯蔵容量である、請求項 5 記載の方法。

【請求項 8】

貯蔵触媒前の空気過剰率が脱着段階の間 0.6 ~ 1 の値に調節される、請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

貯蔵触媒後の排ガス組成が飛躍ラムダゾンデによって測定されかつ予め設定された遮断値への到達が脱着段階の終了のために利用される、請求項 8 記載の方法。

30

【請求項 10】

補正率  $K$  がエンジン運転の終了後に次ぎの運転のためにエンジン電子装置にファイルされる、請求項 9 記載の方法。

【請求項 11】

貯蔵触媒後の排ガス組成が、炭化水素 - 又は一酸化炭素センサーによって測定されかつ予め設定された遮断値への到達が脱着段階の終了のために利用される、請求項 8 記載の方法。

【請求項 12】

補正率  $K$  がエンジン運転の終了後に次ぎの運転のためにエンジン電子装置にファイルされる、請求項 11 記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、収着段階の間には触媒上に貯蔵されかつ脱着段階の間には遊離される窒素酸化物を、脱着段階の間に内燃機関から放出された還元性排ガス成分の使用下に貯蔵触媒により還元するための、1 を超える排ガスの空気過剰率（収着段階）から 1 未満の空気過剰率（脱着 - 及び反応段階）への循環的变化によって窒素酸化物貯蔵触媒を作動させる方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

窒素酸化物貯蔵触媒は、特に不十分に運転された内燃機関の排ガス浄化のために開発された。不十分に運転される内燃機関の種類には、不十分に運転されたガソリンエンジン、いわゆる希薄エンジン (Magermotor) 及びディーゼルエンジンが属する。特にガソリンの直接注入口を有する希薄エンジンは、自動車建造においてますます使用されている、それというのも希薄エンジンが化学量論的に運転された内燃機関に対して25%までの理論的燃料節約率を可能にするからである。

【0003】

内燃機関の排ガス中には、主要な有害物質として一酸化炭素CO、未燃焼炭化水素HC及び窒素酸化物NO<sub>x</sub>が存在する。さらに排ガスは少量の水素も含有している。内燃機関の化学量論的運転における有害物質は現代の排ガス浄化触媒によって高いパーセントで無害な成分である水、二酸化炭素及び窒素に変化されうる。化学量論的に運転される内燃機関の排ガス浄化のために開発された触媒は三元触媒と称する。

10

【0004】

化学量論的條件は1の空気過剰率で存在する。空気過剰率は化学量論的條件に標準化された空燃比である。空燃比は燃料1キログラムの完全燃焼に対して必要な空気のキログラム数を示す。通常の燃料の場合には化学量論的空燃比は14.6の値である。

【0005】

化学量論的運転は内燃機関に指示された空燃比の調節によって保たれる。この調節のためには酸素センサー、すなわち内燃機関の排ガス中の酸素含量を確定するいわゆるラムダゾンデを用いる。このためには主としてλ=1で飛躍的に変化するゾンデ信号を有する飛躍特性曲線を有するラムダゾンデを使用する。

20

【0006】

その運転の主要持続時間の間1.3よりも大きい空気過剰率で動作する希薄エンジンの排ガスの浄化は著しく困難である。同排ガスは酸素約3~15容量%を含有する。したがって排ガス中には強酸化性条件が存在する。このような条件下では排ガス中の窒素酸化物はもはや簡単には還元され得ない。この難点を解決するためになかなく前記の窒素酸化物貯蔵触媒が開発された。希薄運転の調節は、排ガスの酸素含量に対するゾンデ信号の一次従属関係を有するラムダゾンデで行われる。このようなゾンデは広帯域ゾンデと称される。飛躍ゾンデ (Sprungsonde) 及び広帯域ゾンデの機能法はBoschのKrafftfahrtechnisches Taschenbuch, VDI-Verlag, 20版 (1995)、490~492頁に記載されている。

30

【0007】

窒素酸化物貯蔵触媒は、広い温度範囲で酸化性排ガス条件下で、つまり希薄運転で窒素酸化物を貯蔵する能力を有する。したがってこの運転段階を以下では収着段階と称する。貯蔵触媒の貯蔵容量は限定されているので、同触媒は時々再生されなければならない。このためにエンジンに供給された空気/燃料-混合気の空気過剰率、したがってまたエンジンを出る排ガスの空気過剰率を短時間1未満の値に下げる。これはまた、空気/燃料-混合気又は排ガスの濃厚化とも称する。したがってこの短い運転段階の間には貯蔵触媒中に入る前の排ガス中には還元性条件が存在する。

【0008】

貯蔵された窒素酸化物は濃厚化段階の間の還元性条件下で遊離されかつ貯蔵触媒により、従来の三方触媒の場合と同様に一酸化炭素、炭化水素及び水素の同時的酸化の下で窒素に還元される。貯蔵触媒のこの運転段階は以下ではまた脱着-及び反応段階と称する。貯蔵触媒、酸素センサー及びエンジン電子装置から成る全装置が正しく機能する場合には、脱着段階の間の貯蔵触媒の後にはほぼ化学量論的條件が存在する、つまり脱着段階の間の貯蔵触媒の前に過剰に存在する炭化水素及び一酸化炭素は貯蔵触媒により遊離された窒素酸化物によって酸化される。

40

【0009】

貯蔵触媒を作動させるためのこのような方法は、ヨーロッパ特許第0560991号及びヨーロッパ特許出願公開第0597106号明細書からすでに公知である。収着段階の持

50

続時間はこれらの刊行物によれば脱着 - 及び反応段階の持続時間の50倍よりも長い。収着 - 及び脱着段階の間空燃比はヨーロッパ特許第0560991号明細書によれば空燃比のためのセンサーによって調節することができる。このセンサーは貯蔵触媒前の内燃機関の排ガスレーン (Abgasstrang) に配置されている。貯蔵触媒によって吸着された窒素酸化物化合物の量は吸引された空気及びエンジン負荷によって計算される。貯蔵触媒によって貯蔵された窒素酸化物化合物の所定の限界量を超えると、内燃機関には窒素酸化物化合物の脱着のための濃厚混合気が供給される。脱着段階の持続時間は5~20秒の予備調整された値を有する。

【0010】

WO97/31704には窒素酸化物貯蔵触媒の再生方法が記載されており、窒素酸化物貯蔵触媒の動作状態により再生段階が開始され、この段階で1未満の空気過剰率を有する燃料混合気が内燃機関に供給される。再生段階は、貯蔵触媒の動作状態が貯蔵触媒から放出される窒素酸化物化合物の少なくとも1つの限界量に対応すると開始される。貯蔵触媒の老化は、すでに行われた再生段階の数により貯蔵効率を補正することによって改良される。

【0011】

ヨーロッパ特許出願公開第0690213号明細書には、同様に窒素酸化物貯蔵触媒を含有する排ガス浄化系が記載されている。該排ガス浄化系は貯蔵触媒の老化の増大と共に減少する貯蔵容量を測定することを可能にする。このために貯蔵触媒の後の排ガスの酸素濃度が、排ガス中の酸素濃度に依存して線形信号を発信する酸素センサーで測定される。窒素酸化物の脱着のために内燃機関に供給された空気/燃料混合気が予め一定に設定された時間の間に濃厚化される。この時間の間に貯蔵触媒の後の排ガスが先ず化学量論的に組成される、それというのも濃厚排ガスの還元性成分が貯蔵触媒から遊離された窒素酸化物によって補償されるからである。すべての窒素酸化物が脱着されている場合には、排ガスの空気過剰率は貯蔵触媒の後で下がり、線形 (linear) 酸素センサーが相応の信号を発信する。この信号の脱着段階の間のピーク値は触媒の貯蔵容量を表す。

【0012】

ヨーロッパ特許出願公開第0735250号明細書 (サーチレポート付き) には、窒素酸化物貯蔵触媒を有する他の排ガス浄化系が記載されている。触媒の貯蔵容量の劣化を測定するために、貯蔵触媒の後に線形酸素センサーが配置されている。同センサーは空気/燃料 - 混合気の濃厚化の間に貯蔵触媒上に貯蔵された酸素量を測定するために役立つ。この酸素量を使用して貯蔵触媒の窒素酸化物貯蔵容量が求められうる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、“オンボードダイアグノーシス (略語OBD)” の将来の諸要求に応じるために窒素酸化物貯蔵触媒を作動させかつ同触媒の貯蔵能力の永久損失を認識するための簡素化された方法を提供することである。該方法は貯蔵能力の徐々に進行する損失を補償することができかつ触媒の交換を必要とする触媒の一定の最小貯蔵能力を下回るのを表示すべきものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

前記課題は、収着段階の間には触媒上に貯蔵されかつ脱着段階の間には遊離される窒素酸化物を、脱着段階の間に内燃機関から放出された還元性排ガス成分の使用下に貯蔵触媒により還元するための、1を超える排ガスの空気過剰率 (収着段階) から1未満の空気過剰率 (脱着 - 及び反応段階) への循環的变化によって窒素酸化物貯蔵触媒を作動させる方法によって解決される。

【0015】

該方法は、下記のステップを包含する：

a) 1よりも大きい空気過剰率での収着段階の間に貯蔵触媒上で理論的に吸着される窒素

10

20

30

40

50

酸化物の量  $M$  を、エンジン電子装置にファイルされた触媒の温度従属貯蔵容量及び同様にエンジン電子装置に記録されかつエンジンの各動作点（回転モメント、回転数、空気過剰率）で放出される窒素酸化物量を使用しながら時間に関して計算により調整し、

b) 窒素酸化物の脱着及び反応のために、補正率  $K$  を乗じた、窒素酸化物の理論的貯蔵量  $M (K \cdot M)$  に対する目標値に到達後、空気過剰率を 1 未満の値に下げ、

c) 貯蔵される窒素酸化物の目標値及び排ガス浄化系に貯蔵された酸素から、反応化学量論、エンジン電子装置に一時的動作点に関してファイルされた排ガス流量 ( $A b g a s m a s s e n s t r o m$ )、温度及び還元性排ガス成分の含分を考慮しながら脱着段階  $T_D$  の予想持続時間を計算し、

d) 脱着段階の間貯蔵触媒の後の排ガスの空気過剰率を監視し、空気過剰率がその時間後に所定の限界値よりも下がる時間の長さ  $T$  を測定しかつ 1 よりも大きい空気過剰率に再び切り換えるか又は他の動作状態に移行させ、

e) ステップ b) で使用される補正率  $K$  を、予想脱着時間  $T_D$  と測定脱着時間  $T$  との比 ( $K = T_D / T$ ) として計算しかつ

f) 前記の方法ステップを循環的に繰返す。

#### 【0016】

該方法のためには、従来の技術水準から公知の貯蔵触媒が適当である。同触媒は一般に担体としての高表面積の酸化アルミニウムから成り、この上にアルカリ金属（例えばカリウム、ナトリウム、リチウム及びセシウム）、アルカリ土類金属（例えばバリウム及びカルシウム）及び希土類金属（例えばランタン）の群からの少なくとも 1 種の化合物が施されている。貯蔵成分としては好ましくは窒素酸化物を硝酸バリウムの形で貯蔵する酸化バリウムを使用する。吸着段階の間の  $NO$  から  $NO_2$  への酸化のため及び脱着 - 及び反応段階の間の  $NO_2$  から  $N_2$  への還元のための触媒的に活性の成分としては、好ましくは白金を、場合によりパラジウム、ロジウム及び / 又はイリジウムとの組み合わせで使用する。触媒的に活性の成分も同様に担体物質上に高分散の形で貯蔵成分に密接して施される。

#### 【0017】

該方法は、いわゆるエンジン電子装置によってその運転が調節される現代の内燃機関から出発する。このようなエンジン電子装置は、内燃機関の運転状態の特性域 ( $K e n n l i n i e n f e l d e r$ ) がその中にファイルされている電子データ記憶装置を有する。“ファイルされている ( $h i n t e r l e g t$ ) ” という表現はここでは、排ガス系中で進行する化学的及び物理学的貯蔵過程に対する明瞭な識別を行うためにエンジン電子装置に電子的に記憶されたデータに関して使用される。

#### 【0018】

方法の実施のために必要でありかつ温度に依存する新しい貯蔵触媒の貯蔵挙動のための及びエンジンのその都度の運転状態に依存する排ガス組成のためのデータが先ず特定されかつ同様に触媒の特性域の形でエンジン電子装置にファイルされる。

#### 【0019】

このために、エンジンの運転中に生じる全温度範囲に関する新しい窒素酸化物貯蔵触媒の受容能力が正確に測定される。したがって、回転モメント、回転数、排ガス流量、排ガス温度及び排ガス中の窒素酸化物濃度を特徴としている、エンジンの各動作点に関して触媒上に貯蔵された窒素酸化物量が測定されかつエンジン電子装置にファイルされる。

#### 【0020】

ファイルされたデータにより、貯蔵触媒上に貯蔵される窒素酸化物をエンジンの経過した運転状態により計算的に調整しかつ所定の目標値に到達したら濃厚排ガス条件に切換えることによって脱着 - 及び反応段階を開始することが可能になる。脱着段階の必要な持続時間は反応化学量論 ( $NO_x + H_2 + CO + HC = H_2O + CO_2 + N_2$ ) を考慮しつつ予め計算される。

#### 【0021】

ステップ b) の貯蔵容量の目標値は要求窒素酸化物変換率を得るために有効な貯蔵容量の部分の意味する。この目標値又は換言すれば有効な貯蔵容量は触媒の最大貯蔵容量よりも

10

20

30

40

50

小さい。つまり特定の窒素酸化物変換率を保証するためには、触媒の最大貯蔵容量を全部使用しなくてもよい。それというのも窒素酸化物の貯蔵速度は貯蔵触媒の負荷の増大と共に減少するからである。したがって貯蔵段階は、全貯蔵容量が消耗してしまう前にすでに終了されなければならない。したがって触媒の有効貯蔵容量は所望の窒素酸化物変換率に依存する。さらにまた有効貯蔵容量はエンジンの動作点にも依存している。どのエンジン動作点に関してても有効な貯蔵容量が先ず特定され、本発明方法で使用するためにエンジン電子装置にファイルされうる。しかし簡単であるためには、各動作点に関してエンジン電子装置にファイルされた有効貯蔵容量（目標値）の代わりにまた、貯蔵触媒の最大貯蔵容量未満であり、所望の窒素酸化物変換率を保証する、先ず特定された一定の値も使用される。

10

**【0022】**

目標値に到達した後、エンジンの運転は1未満の空気過剰率に変換される。これによって窒素酸化物の吸着及び貯蔵触媒による窒素酸化物の反応が開始される。吸着段階は1分の大きさの持続時間を包含するけれども、脱着段階の持続時間は秒範囲のみにある。その持続時間 $T_D$ はエンジン電子装置によって予め計算される。この計算にはステップa)で計算された、貯蔵触媒上で吸着された窒素酸化物の量、反応化学量論及び瞬間的動作点に関してファイルされた排ガス流量、排ガスの温度及び排ガスの還元性成分（一酸化炭素、炭化水素、水素）含量が入る。この場合考慮されなければならないもう1つの量は吸着段階（酸素の多い排ガス）の間の排ガス系で貯蔵された酸素量である。酸素の貯蔵は例えば触媒被覆のいわゆる酸素貯蔵成分において行なわれる。これらの成分は主として酸化セリウムを基剤とする物質である。

20

**【0023】**

脱着段階の必要な持続時間の計算の際には、触媒の老化ならびに老化を原因とするエンジンの特性域における諸変化によって誤差が生じる。計算された時間が短すぎると、貯蔵されたすべての窒素酸化物が触媒表面から除去されず、窒素酸化物の変換率が低下する。長すぎる脱着段階の場合には貯蔵触媒の後で炭化水素及び一酸化炭素が発生する。それというの遊離された窒素酸化物の必要量は酸化剤としては不十分だからである。この場合には貯蔵触媒の後の空気過剰率は先ず1に近い値を有し、脱着段階の終わりには1よりも小さい値をとる。貯蔵触媒の後の空気過剰率がその後から予め設定された限界値を下回るその時間間隔 $T$ がエンジン電子装置によって測定されかつステップa)で必要な補正率 $K$ の計算のために利用される。補正率 $K$ は、理論的脱着時間 $T_D$ 及び測定された脱着時間 $T$ から得られる商（ $K = T_D / T$ ）に等しい。

30

**【0024】**

脱着時間があまりに短く計算されると、つまり貯蔵されたる窒素酸化物量が低く見積もられると、1よりも小さい補正率が得られる。次ぎの吸着段階の間に計算により調整された、貯蔵窒素酸化物の量 $M$ を $K$ に乗じると、 $K \cdot M$ の目標値が後になって初めて得られるという結果になる。したがって吸着段階が長くなる。もっと多くの窒素酸化物が貯蔵される。

**【0025】**

しかし一般には測定脱着時間は、貯蔵触媒の老化のために計算脱着時間よりも短くなる。この場合には1よりも大きい補正率が得られ、これによって次ぎの貯蔵サイクルの間の吸着段階は一層短くなり、したがって老化を原因とする触媒の貯蔵容量が考慮されることになる。

40

**【0026】**

過剰の炭化水素放出を避けるためには、脱着段階が貯蔵触媒の後の空気過剰率の所定の限界値を下回った後、内燃機関に供給された空気/燃料-混合気を希薄混合気（1よりも大きい空気過剰率）に切換えることによって中断されて、次ぎの貯蔵サイクルが開始される。したがってヨーロッパ特許出願公開第0690213号明細書により知られた炭化水素放出は脱着段階の間、減少された触媒の貯蔵容量を測定するために甘受されるけれども、本発明方法はこのような放出なしに成功する。減少された貯蔵容量はむしろ簡単な時間測

50

定によって求められる。さらにこの時間測定のためには比較的安価な飛躍ゾンデで十分である、それというのも空気過剰率の所定の限界値に到達する時点しか測定される必要がないからである。これに対してヨーロッパ特許出願公開第0690213号明細書によれば脱着段階の一定の持続時間の間の空気過剰率のピーク値の振幅を精密に測定するために高価な広帯域ゾンデが必要になる。

**【0027】**

貯蔵触媒の後の空気過剰率の所定の限界値は有利には1~0.95の範囲から選択される。炭化水素放出を最小にするためにはもちろんこの限界値は化学量論的値のできるだけ近くに存在すべきであろう。この場合偶然的な誤遮断(Fehlabschaltungen)は甘受することができる、それというのも誤遮断は該方法に対して持続的な不利な影響を与えず、補正率を求める選択された方法によって自動的に補整されるからである。

10

**【0028】**

本発明方法は、前記のように排ガス中の窒素酸化物の減少を短時間に調節することも、触媒の貯蔵容量の長時間の損失を補償することもできる。

**【0029】**

貯蔵触媒の貯蔵容量は可逆的にも、永久的にも損失をうける可能性がある。触媒の永久的損失は熱過負荷の場合に起こる。700よりも高い温度は貯蔵成分及び触媒活性貴金属成分の比表面積の不可逆的減少をもたらす、ひいては貯蔵容量の減少をもたらす。

**【0030】**

これに対して燃料中に含有された硫黄は、硫酸塩の形で硫黄の蓄積による可逆的損失の原因となる。硫酸塩に変えられた貯蔵成分は窒素酸化物の貯蔵のためにはもはや用いられない。しかし窒素酸化物貯蔵容量のこの減少は600~700の温度処理によって再び回復される。この温度範囲で硫酸塩は分解するが、この際触媒は永久的には損傷されないであろう。ここに挙げた温度範囲は基準値と解すべきであり、貯蔵触媒の組成に応じて一定の範囲で変化することができる。

20

**【0031】**

触媒の損失が増大するにつれて補正率が増大する。これは、補正率の所定の限界値を超えると触媒交換のための信号を発信するために利用される。触媒の損失は吸着された硫黄成分によって部分的に可逆的であるので、同限界値を超えた後では先ず初めに、600を超える温度及び0.95~1の空気過剰率で硫黄成分の熱脱着を所定の時間の間試験することができる。これによって触媒の貯蔵容量が再び増大すると、その後は触媒は通常のように作動される。熱脱着が補正率の減少を生じないと、つまり貯蔵容量の改善を生じないと、触媒交換のための信号が出される。

30

**【0032】**

内燃機関の遮断後には、特定の最終補正率Kを同機関の再スタート後の使用のためにエンジン電子装置にファイルすることができる。

**【0033】**

脱着段階の持続時間は貯蔵触媒前の排ガスの空気過剰率に依存する。0.6~1の空気過剰率が有利である。0.6の空気過剰率で脱着時間が最も短くなり、空気過剰率が化学量論的値に接近するにつれて長くなる。数秒の脱着時間を得るためには、好ましくは脱着の間の貯蔵触媒前の空気過剰率を0.7~0.9の範囲からの値に調節する。0.6(脱着の間の最小値)~約3(収着段階の間の最大値)の空気過剰率を調節するためには、広帯域ラムダゾンデを使用することができる。

40

**【0034】**

貯蔵触媒後の排ガス組成は脱着段階の間は異なった方法で求めることができる。好ましくは飛躍ラムダゾンデを使用するが、これは空気過剰率の所定の限界値への到達を簡単に測定する安価な手段である。これは、下に詳述するように飛躍ラムダゾンデの予め設定された遮断値への到達により確認される。

**【0035】**

上記ゾンデの代わりにまた、還元性排ガス成分のためのセンサー、つまり炭化水素用セン

50

サー又は一酸化炭素用センサーを用いて作業を行うこともできる。この場合にも脱着段階は、予め設定された遮断値が得られると中断される。

【0036】

本発明方法は、内燃機関が150～200 を超える排ガス温度を有する運転熱状態に達した後、部分負荷で運転される場合に使用される。上記の排ガス温度未滿では貯蔵触媒の貯蔵容量は小さく、その結果この運転段階の間には本発明方法は使用することができない。また全負荷の場合には、不十分に運転される内燃機関の場合にも同機関の十分な性能を利用することができるためには、化学量論的又は濃厚な空気/燃料-混合気に切換える。したがってこのような運転段階でも本発明方法は使用することができない。

【0037】

【実施例】

本発明方法をさらに詳述するために図1～3を用いる：

図1は本発明方法による貯蔵触媒の作動の間の窒素酸化物の収着及び脱着の時間的経過を略示している。

【0038】

図2は収着-及び脱着段階の間の貯蔵触媒前の排ガスの空気過剰率を示す。

【0039】

図3は時間に依存した貯蔵触媒の前の排ガスの空気過剰率を示す。

【0040】

図1は本発明方法による貯蔵触媒の作動の間の窒素酸化物の収着及び脱着の時間的経過を略示しており、図2は収着-及び脱着段階の間の貯蔵触媒前の排ガスの空気過剰率を示す。図1には貯蔵すべき窒素酸化物量の目標値が水平線で示してある。貯蔵される窒素酸化物の理論的経過は破線により示してあり、他方実際の経過は実線によって示してある。

【0041】

該方法は、内燃機関の最終作動の際に補正率を記憶することなく補正率1で始まる、すなわちその原貯蔵容量を有する未損傷貯蔵触媒を採る。

【0042】

持続時間 $T_s$ を有する初の収着段階の間に貯蔵触媒前の空気過剰率は例えば1.4の値に調節される。計算により測定された貯蔵窒素酸化物量は収着段階の当初には実際に貯蔵された量とほぼ一致する(図1における曲線部分a)。

【0043】

しかし最大に貯蔵すべき窒素酸化物量は貯蔵容量の予めの損傷のためにすでに仮定された目標値未滿の値に限定されている。したがって実際に貯蔵された量は、収着段階がまだ終わっていなくても、この最大値を超えて増大しない(曲線部分b)。貯蔵される窒素酸化物の計算値が目標値に到達する時初めて、例えば0.7の空気過剰率を有する還元性排ガスに切換えられる。

【0044】

理論的に貯蔵される窒素酸化物量(目標値)から、反応化学量論、瞬間的動作点に関してエンジン電子装置にファイルされた排ガス流量、排ガスの温度及び排ガスの還元性排ガス成分含量を考慮しながら理論的貯蔵窒素酸化物の完全な脱着には十分な理論的脱着時間 $T_D$ が計算される。脱着の間は貯蔵触媒の後の空気過剰率は先ず1に近い値を有する。しかし実際に貯蔵される窒素酸化物量は理論的に期待されるよりも小さいので、完全な脱着はすでに理論的に期待される脱着時間の経過前に達成される。実際に貯蔵される窒素酸化物の脱着(曲線部分c)は図1の点Pで終わる。

【0045】

貯蔵触媒前の濃厚排ガス条件で内燃機関をさらに継続的に運転する場合には、炭化水素及び一酸化炭素が貯蔵触媒によって発生する。これが起こるのは、触媒中に貯蔵された窒素酸化物及び場合により酸素が炭化水素及び一酸化炭素の酸化のために使用されたからである。この発生の時点は例えば飛躍ラムダゾンデで比較的簡単に測定することができる。ラムダゾンデの信号は希薄排ガス条件又は他の運転状態(例えば加速)に再び切換えるため

10

20

30

40

50

に使用される、つまり脱着段階は早期に中断される。また1未満の空気過剰率に下がるまでの時間間隔Tがエンジン電子装置によって記録されかつ次ぎの貯蔵サイクルのための補正率 $K = T_D / T$ の計算のために使用される。この場合には補正率は1よりも大きい。

【0046】

次ぎの貯蔵サイクルでは、理論的に計算される貯蔵窒素酸化物量Mに補正率Kを乗じる。その積 $K \cdot M$ が目標値と比較される(図1における破線)。これは実際に貯蔵される窒素酸化物の量よりも補正率Kだけ速く増大する。したがって新しい収着段階の持続時間 $T_s$

は初の段階よりも短い。この収着段階は理想的な場合には、損傷された触媒の受容能力が得られた時にまさに終わる。次ぎに脱着段階が再び始まる。すべての他の脱着段階でその都度脱着段階の実際の時間が測定されかつ商 $T_D / T$ を作ることによってそれぞれ新しい補正率Kが計算される。長い運転時間に亘って触媒のさらなる損傷が起こらない場合には、この補正率は変らない。

【0047】

図3は実際の排ガス系により測定された信号の状態を示す。該排ガス系は3個のラムダゾンデ、つまり1個の線形ゾンデ(lineare Sonde)“LSU”及び2個の飛躍ラムダゾンデ“LSF”を備えている。線形ゾンデは排ガス系の貯蔵触媒前に存在する。その信号は図3では“NO<sub>x</sub>-貯蔵触媒前のLSU信号”と表示する。飛躍ラムダゾンデは貯蔵触媒の前及び後に配置されている。

【0048】

図3は、脱着段階の間及び後における3個のゾンデの信号経過を示す。線形ラムダゾンデの信号は図3ではその信号の直線性のために空気過剰率に直接換算される。飛躍ラムダゾンデの信号は電圧値で表示されている。

【0049】

次ぎの説明は、排ガス系中のガス動作時間考慮せずに行う。図3では120~134秒の収着段階の間の空気過剰率は $\lambda = 1.4$ の値を有する。134秒ではエンジン電子装置により $\lambda = 0.8$ の空気過剰率を有する濃厚排ガス組成に切換えられる。希薄排ガスから濃厚排ガスへの移行は全系の遅滞のために約2秒間続く。特定の空気過剰率を下回ると、貯蔵触媒の前の飛躍ラムダゾンデの信号は0.3秒よりも短い間に0mVから800mVを超える電圧値に跳上り、それによって濃厚排ガスを表示する。貯蔵触媒前の飛躍ラムダゾンデの後に、約2.7秒の遅延をもって初めて貯蔵触媒前の飛躍ラムダゾンデが続く。それというのも貯蔵触媒後の排ガスが、窒素酸化物及び酸素の脱着及び炭化水素及び一酸化炭素との反応により差当たって希薄なままだからである。

【0050】

図3では、排ガスは4.3秒の時間後に再び濃厚から希薄に切換えられた。図3は貯蔵触媒の前及び後の過程を示すための測定曲線であるに過ぎないので、この時間は最適脱着時間に一致しない。貯蔵触媒による炭化水素及び一酸化炭素の発生を避けるためには、貯蔵触媒の後の飛躍ラムダゾンデの信号が予め設定された遮断値に到達するか又はそれを超える際に、濃厚から希薄への排ガスの切換えが行われなければならない。図3では最適遮断値は100~800mV、好ましくは100~200mVである。ここに記載した遮断値(Abschaltwert)の概念は、脱着段階を中断するために濃厚から希薄へ切換えるための空気過剰率の限界値に到達した際の飛躍ラムダゾンデの信号を表す。

【0051】

最適遮断値はエンジンの型、使用されるゾンデ及び排ガス系に依存しており、当業者によって適当な測定によって容易に求めることができる。

【0052】

図3の測定を実施するためには、排ガス系に3個のラムダゾンデを備えた。しかし本発明の方法は貯蔵触媒の後の唯1個のラムダゾンデのみでも作動させることができる。この場合には脱着時間Tは、貯蔵触媒の前及び後の2個の飛躍ゾンデの信号の間の時間のずれの代わりに、希薄から濃厚へのエンジン電子装置の切換えと貯蔵触媒の後の飛躍ラムダゾンデの遮断値への到達との間の時間間隔として決定される。この時間は貯蔵触媒までの排ガス

10

20

30

40

50

の動作時間と実際の脱着時間とから成る。

【 0 0 5 3 】

脱着時間 T は、排ガスの動作時間を考慮しながらエンジン電子装置によって測定されかつ次ぎの貯蔵サイクルのための補正率  $K = T_D / T$  を計算するために使用される。

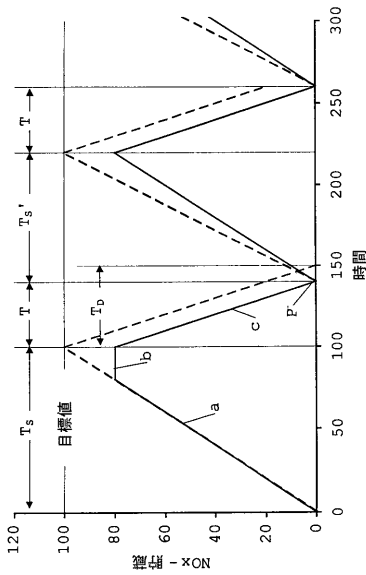
【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明方法による貯蔵触媒の作動時の窒素酸化物の収着及び脱着の時間的経過を略示するグラフを表す図である。

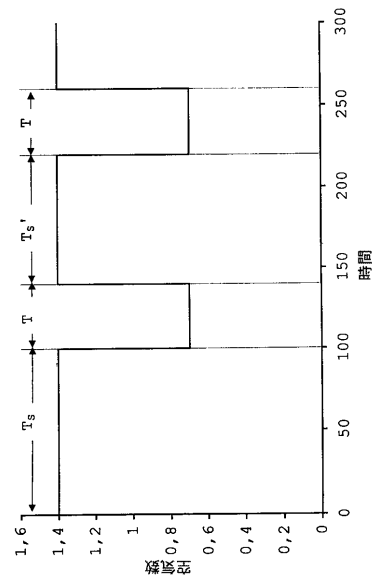
【 図 2 】 収着 - 及び脱着段階の間の貯蔵触媒前の排ガスの空気過剰率を示すグラフを表す図である。

【 図 3 】 貯蔵触媒の前及び後の、時間に従属するゾンデ信号の経過を示すグラフを表す図である。

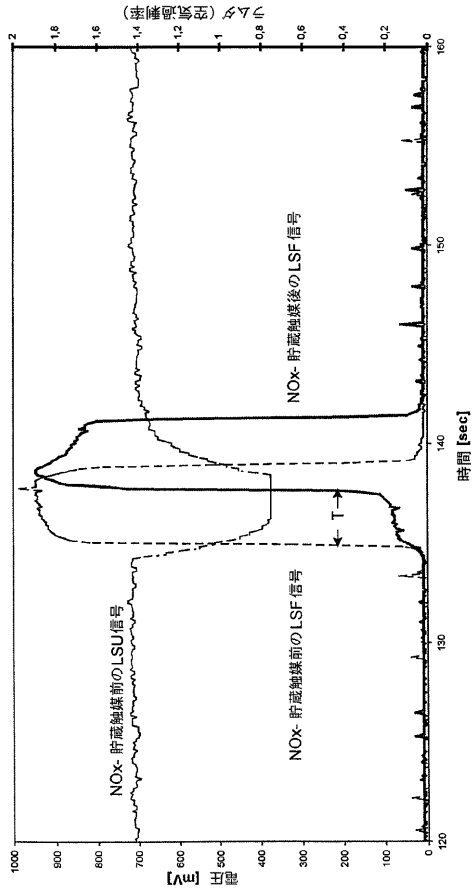
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ユルゲン ヘーネ

ドイツ連邦共和国 ハーナウ フュルステンベルクシュトラッセ 2

(72)発明者 ヴォルフガング シュトレーラウ

ドイツ連邦共和国 グロースクロッツェンブルク オーバーヴァルトシュトラッセ 12

(72)発明者 エクベルト ロックス

ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライフェンハーゲンシュトラッセ 12バー

(72)発明者 トーマス クロイツァー

ドイツ連邦共和国 カルベン フィリップ・ライス・シュトラッセ 13

審査官 前崎 渉

(56)参考文献 特開平08-261041(JP,A)

特開平06-129236(JP,A)

特開平06-093847(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F01N 3/08,20