

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6536623号
(P6536623)

(45) 発行日 令和1年7月3日(2019.7.3)

(24) 登録日 令和1年6月14日(2019.6.14)

(51) Int.Cl.			F I		
FO1N	3/08	(2006.01)	FO1N	3/08	A
FO1N	11/00	(2006.01)	FO1N	11/00	
BO1D	53/94	(2006.01)	BO1D	53/94	2 2 2
BO1J	23/63	(2006.01)	BO1J	23/63	A
FO1N	3/20	(2006.01)	FO1N	3/20	C

請求項の数 6 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2017-104886 (P2017-104886)
 (22) 出願日 平成29年5月26日 (2017.5.26)
 (65) 公開番号 特開2018-200021 (P2018-200021A)
 (43) 公開日 平成30年12月20日 (2018.12.20)
 審査請求日 平成30年6月22日 (2018.6.22)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
 (74) 代理人 100144417
 弁理士 堂垣 泰雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NOx吸蔵還元触媒の劣化診断装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内燃機関からの排ガスを浄化するNOx吸蔵還元触媒の劣化診断装置であって、
 前記内燃機関への吸入空気量を検出する吸入空気量検出装置と、
 前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度を検出する排ガス温度検出装置と、
 前記NOx吸蔵還元触媒に流入する排ガス及び前記NOx吸蔵還元触媒から流出する排ガスのNOxを検出し、それによってNOx浄化率を検出する、NOx浄化率検出装置と

、
 前記内燃機関への前記吸入空気量の流量の増加に続いて、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの前記温度が上昇し、それによって前記NOx吸蔵還元触媒の温度が第一の所定の閾値よりも大きく上昇するときに、このNOx吸蔵還元触媒の温度の上昇の前後の前記NOx浄化率の差を算出し、このNOx浄化率の差が第二の所定の閾値よりも大きい場合に、前記NOx吸蔵還元触媒が劣化していると診断する診断装置とを備える劣化診断装置。

【請求項2】

前記診断装置が、
 前記内燃機関への吸入空気量の流量の増加に続いて前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度が上昇し、かつ前記内燃機関への吸入空気量の流量が最大のときの前記温度と、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度が最高になるときの前記温度との差が、所定の閾値よりも大きくなるときに、

前記内燃機関への吸入空気量の流量が最大のときのNOx浄化率と、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度が最高になるときのNOx浄化率との差を算出し、このNOx浄化率の差が所定の閾値よりも大きい場合に、前記NOx吸蔵還元触媒が劣化していると診断する、
請求項1に記載の劣化診断装置。

【請求項3】

前記排ガス温度検出装置が、触媒の上流側に配置された入ガス温度センサである、請求項1に記載の劣化診断装置。

【請求項4】

前記NOx浄化率検出装置が、下式によってNOx浄化率を算出する、請求項1に記載の劣化診断装置：

$$\text{NOx浄化率} = [(\text{入ガスNOx濃度} - \text{出ガスNOx濃度}) / \text{入ガスNOx濃度}] \times 100$$

【請求項5】

前記第一の閾値が25以上である、請求項1に記載の劣化診断装置。

【請求項6】

前記第二の閾値が50%である、請求項1に記載の劣化診断装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、NOx吸蔵還元触媒の劣化診断装置に関する。

【背景技術】

【0002】

排ガス中の窒素酸化物(NOx)を浄化する触媒として、この排ガス中のNOxを吸蔵して除去するNOx吸蔵還元触媒(以下NSR触媒とする)が知られている。このNSR触媒は、供給される排ガスの空燃比が所定値(典型的には理論空燃比)よりリーンであるとき、すなわち酸素過剰雰囲気であるときには、供給される排ガス中のNOxを吸蔵材により硝酸塩の形で吸蔵し、供給される排ガスの空燃比が所定値よりリッチであるとき、すなわち酸素不足雰囲気であるときには、吸蔵したNOxを放出し、白金等の触媒により炭化水素(HC)と反応させ、N₂に還元して外気に排出するという、NOxの吸蔵放出作用を有している。

【0003】

このNSR触媒は、排ガス中に含まれる硫黄成分による被毒や、異常発熱等によりその還元能力が劣化する傾向がある。そこで、NSR触媒の劣化を検出し、適切な処理を施すために、様々な触媒劣化の診断技術が開発されている。

【0004】

例えば、特許文献1には、NSR触媒の温度を検出する温度検出装置を配置し、NSR触媒を通過する排ガスの空燃比を1.4以下となるようにリッチ制御し、そのときのNSR触媒の温度の上昇量が閾値未満であるときに、このNSR触媒が劣化していると判断する、触媒劣化判定システムが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2013-019401号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の特許文献1に記載のシステムでは、劣化判断の際にリッチ制御を行い、すなわち排気通路に燃料を噴射しているため、燃費が悪化するという問題がある。また、現在、燃費向上により排気温度が低下し、NSR触媒は低い温度域で使用される頻度が増加してい

10

20

30

40

50

る。このような低い温度域では触媒の活性が不十分であるため、従来のリッチ制御では添加したHC成分がスリップし、排気を悪化させてしまうことがある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、NSR触媒の劣化がNOx吸蔵材の劣化に起因する高温でのNOx吸蔵性能の低下が大きく起因していることに着目し、加速時の吸入空気量が最大のときのNOx浄化率と、加速後の触媒温度が最大のときのNOx浄化率を算出し、これらの差分が閾値より高い場合にNSR触媒が劣化していると検出することができることを見出し、本発明に至ったものである。

【0008】

本発明によれば、下記の劣化診断装置が提供される。

【0009】

[1] 内燃機関からの排ガスを浄化するNOx吸蔵還元触媒の劣化診断装置であって、前記内燃機関への吸入空気量を検出する吸入空気量検出装置と、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度を検出する排ガス温度検出装置と、前記NOx吸蔵還元触媒に流入する排ガス及び前記NOx吸蔵還元触媒から流出する排ガスのNOxを検出し、それによってNOx浄化率を検出する、NOx浄化率検出装置と

、前記内燃機関への前記吸入空気量の流量の増加に続いて、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの前記温度が上昇し、それによって前記NOx吸蔵還元触媒の温度が第一の所定の閾値よりも大きく上昇するときに、このNOx吸蔵還元触媒の温度の上昇の前後の前記NOx浄化率の差を算出し、このNOx浄化率の差が第二の所定の閾値よりも大きい場合に、前記NOx吸蔵還元触媒が劣化していると診断する診断装置とを備える劣化診断装置。

【0010】

[2] 前記診断装置が、

前記内燃機関への吸入空気量の流量の増加に続いて前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度が上昇し、かつ前記内燃機関への吸入空気量の流量が最大のときの前記温度と、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度が最高になるときの前記温度との差が、所定の閾値よりも大きくなるときに、

前記内燃機関への吸入空気量の流量が最大のときのNOx浄化率と、前記NOx吸蔵還元触媒を流通する排ガスの温度が最高になるときのNOx浄化率との差を算出し、このNOx浄化率の差が所定の閾値よりも大きい場合に、前記NOx吸蔵還元触媒が劣化していると診断する、上記[1]に記載の劣化診断装置。

【0011】

[3] 前記排ガス温度検出装置が、触媒の上流側に配置された入ガス温度センサである、上記「1」に記載の劣化診断装置。

【0012】

[4] 前記NOx浄化率検出装置が、下式によってNOx浄化率を算出する、上記[1]に記載の劣化診断装置：

$$\text{NOx浄化率} = [(\text{入ガスNOx濃度} - \text{出ガスNOx濃度}) / \text{入ガスNOx濃度}] \times 100$$

【0013】

[5] 前記第一の閾値が25以上である、上記[1]に記載の劣化診断装置。

【0014】

[6] 前記第二の閾値が50%である、上記[1]に記載の劣化診断装置。

【発明の効果】

【0015】

本発明の劣化診断装置においては、劣化判断時のリッチ制御が不要であるため、燃費低下を防ぐことができ、また頻繁に繰り返される加減速パターンにおいて劣化を検出できる

10

20

30

40

50

ため、検出頻度を上げることができ、診断精度が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明が適用される内燃機関とその排気系の構成を示す概略図である。

【図2】加速運転のときの触媒温度と吸入空気量との関係を示すグラフである。

【図3】吸入空気量最大のときのNOx浄化率算出工程を示すフローチャートである。

【図4】触媒温度最大のときのNOx浄化率算出工程を示すフローチャートである。

【図5】得られたNOx浄化率に基づいて触媒劣化を診断する工程を示すフローチャートである。

【図6】実施例において測定した、触媒の吸入空気量差分と温度差分の関係を示すグラフである。

10

【図7】実施例において測定した、触媒のNOx浄化率差分と温度差分の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、図面を参照して本発明を実施するための形態を説明する。図1は本発明が適用される内燃機関とその排気系の構成を示す概略図である。図中、1は内燃機関、例えばリーンバーンエンジン又はディーゼルエンジンである。内燃機関1には排気通路8が接続されており、内燃機関1からの排ガスが排気通路を流れる。この排気通路8は、下流にて大気へと通じており、排気通路8の途中には、NSR触媒2が備えられている。

20

【0018】

NSR触媒は、例えば、アルミナ等の酸化物からなる担体と、この担体上に白金のような触媒成分と、NOx吸蔵材を担持することにより構成されている。NOx吸蔵材としては、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属、バリウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、ランタン、イットリウム等の希土類を用いることができる。そしてこのNSR触媒は、流入する排ガスの空燃比が理論空燃比よりリーンであるときには排ガス中のNOxを硝酸塩の形で吸蔵し、流入する排ガスの空燃比が理論空燃比又はそれよりリッチであるときには吸蔵していたNOxを放出するというNOxの吸蔵放出作用を行う。また、NSR触媒の下流には、還元ガス成分を使用してNOxを選択的に還元する機能を有する触媒(SCR)3を設けてもよい。

30

【0019】

また、エンジン全体の制御を図る制御手段として、電子制御ユニット(以下ECUとする)7が配置されている。このECU7は、CPU、ROM、RAMなどからなる算術論理演算回路であり、内燃機関1の運転条件や運転者の要求に応じて内燃機関1の運転状態を制御するユニットである。

【0020】

ECUには、入ガス温度センサ4、NOxセンサ5、空気量センサ6などの各種センサが電気配線を介して接続されており、各種センサの出力信号がECU7に入力されるようになっている。

【0021】

40

このような排気系において、上記NSR触媒2は、劣化によってNOx吸蔵能が低下するが、このNSR触媒2の劣化は、高温側のNOx吸蔵能から低下していく。それは、NOx吸蔵能に関係するNOx吸蔵材、例えばバリウムが熱により凝集を受けるとともに、粗大化したバリウムへ燃料中の硫黄が付着し、強固な化学結合を形成し、硫酸塩になることが主な要因であると考えられる。

【0022】

ところで、本発明者は、図2に示すように、加減速を伴う運転条件では、加速時にワントン遅れて触媒温度が上昇することを見出した。劣化触媒においては、上記理由により温度が上がったときの触媒性能が低いため、本発明では、加速時の触媒温度が低い条件における浄化性能と、加速後の触媒温度が上昇したときの触媒性能の差分より、劣化診断を

50

行う。すなわち、劣化触媒は正常触媒と比較して、触媒温度が最大のときの触媒性能（NOx浄化率）が低いため、NOx吸蔵が最大である吸入空気量が最大のときの触媒性能との差分が大きくなり、この差分が閾値以上の場合に触媒は劣化していると診断する。但し、この検出精度を確保するために、触媒温度が最大のときの触媒温度と、吸入空気量が最大のときの触媒温度との差分が、閾値以上であることを条件とする。

【0023】

図3は、ECU7によって実行される、吸入空気量最大のときのNOx浄化率算出工程を示すフローチャートである。図4は、触媒温度最大のときのNOx浄化率算出工程を示すフローチャートである。図5は、得られたNOx浄化率に基づいて触媒劣化を診断する工程を示すフローチャートである。

10

【0024】

吸入空気量最大のときのNOx浄化率算出工程を説明すると、まず、図3に示すように、空気量センサ6により吸入空気量を確認する。そして吸入空気量が最大のときの値をGa(1)に設定する。次いでGa(1)におけるNOx浄化率(1)を算出する。このNOx浄化率は、NOxセンサ5によって測定された入ガスと出ガス中のNOx濃度から、下式によって求める。

$$\text{NOx浄化率} = [(\text{入ガスNOx濃度} - \text{出ガスNOx濃度}) / \text{入ガスNOx濃度}] \times 100$$

ここで、入ガスNOx濃度 - 出ガスNOx濃度はNSR触媒に吸蔵されたNOx濃度を意味する。

20

【0025】

次に、入ガス温度センサ4により入ガス温度を確認し、触媒温度（触媒中心温度）を推定する。この触媒温度は、NSR触媒の温度を直に検出する温度検出装置を用いて検出してもよい。

【0026】

最後に、Ga(1)における触媒温度をT(1)と設定し、終了する。

【0027】

次に、触媒温度最大のときのNOx浄化率算出工程を説明する。まず、図4に示すように、Ga(1)におけるNOx浄化率(1)を算出後、入ガス温度センサ4により入ガス温度を確認し、温度低下の有無を調べ、温度低下検出されれば、入ガス温度から、触媒温度（触媒中心温度）を推定し、この時の温度を触媒温度最大値としてT(2)に設定する。次いでT(2)におけるNOx浄化率(2)を、1と同様にして算出する。さらにT(2)における吸入空気量をGa(2)と設定し、終了する。

30

【0028】

最後に、触媒の劣化診断の工程を説明する。図5に示すように、触媒温度最大値であるT(2)とGa(1)における触媒温度をT(1)の温度差分(T)を求め、閾値より高いか否かを判断する。この閾値は、十分な触媒劣化が認められる温度差であり、あらかじめ実験により求めてECUに記憶させておく。図5では閾値が34であり、この温度差分が34より高い場合、Ga(1)におけるNOx浄化率(1)とT(2)におけるNOx浄化率(2)の差分(1-2)を求め、この差分が閾値(図5では0.5)より高い場合に触媒は劣化していると診断する。この閾値もあらかじめ実験により求めてECUに記憶させておく。

40

【0029】

以上のような構成により、過渡運転時において、吸入空気量、触媒温度、NOx濃度を測定することにより、ECUにおいて触媒劣化を診断することができる。

【実施例】

【0030】

触媒の調製

(下層コート用スラリーの調製)

200gのイオン交換水に、Pt量で2g分のジニトロジアンモン白金硝酸溶液と、P

50

d量で0.2g分の硝酸パラジウム溶液を混合させた後、65gのアルミナ粉末を攪拌しながら混合した。次いで攪拌しながら加熱し、水分がなくなるまで蒸発させた後、得られた粉末を500℃にて2時間電気炉で焼成して、PtPd担持アルミナ粉末(1)を得た。

【0031】

また、300gのイオン交換水に酢酸バリウム28.1gを溶解させた後、5%ランタン添加酸化セリウム170gを加えて、攪拌しながら加熱し、水分がなくなるまで蒸発させ、得られた粉末を500℃にて2時間電気炉で焼成して、Ba担持CeO₂粉末(2)を得た。

【0032】

300gのイオン交換水に、上記で得られたPtPd担持アルミナ粉末(1)67.2g及びBa担持CeO₂粉末(2)191.72gを懸濁させ、アルミナバインダーを加えて、スラリーAを調製した。

【0033】

(上層コート用スラリーの調製)

100gのイオン交換水に、Pt量で0.6g分のジニトロジアンモン白金硝酸溶液と、Pd量で0.3g分の硝酸パラジウム溶液を混合させた後、30gのアルミナ粉末を攪拌しながら混合した。次いで攪拌しながら加熱し、水分がなくなるまで蒸発させた後、得られた粉末を500℃にて2時間電気炉で焼成して、PtPd担持アルミナ粉末(3)を得た。

【0034】

また、100gのイオン交換水にRh量で0.3g分の硝酸ロジウム溶液を混合させた後、30gのアルミナ粉末を攪拌しながら混合した。次いで攪拌しながら加熱し、水分がなくなるまで蒸発させ、得られた粉末を500℃にて2時間電気炉で焼成して、Rh担持アルミナ粉末(4)を得た。

【0035】

また、100gのイオン交換水に酢酸バリウム12.77gを溶解させた後、5%ランタン添加酸化セリウム45gを加えて、攪拌しながら加熱し、水分がなくなるまで蒸発させ、得られた粉末を500℃にて2時間電気炉で焼成して、Ba担持CeO₂粉末(5)を得た。

【0036】

300gのイオン交換水に、上記で得られたPtPd担持アルミナ粉末(3)30.9g、Rh担持アルミナ粉末(4)30.3g及びBa担持CeO₂粉末(5)54.87gを懸濁させ、アルミナバインダーを加えて、スラリーBを調製した。

【0037】

(触媒のコーティング)

コージェライト製ハニカム基材(1.38L、400セル、4ミル)の上流側の一端から上記スラリーAを用いて全長の100%にあたる部分にウォッシュコートをし、乾燥焼成することで下層コート部を形成した。さらにスラリーBを用いて、全長の100%にあたる部分にウォッシュコートをし、乾燥焼成することで上層コート部を形成した。

【0038】

(触媒の耐久)

2Lのディーゼルエンジンを用い、触媒温度680℃、62時間にてPM再生と硫黄被毒再生処理の繰り返し処理を行い、触媒の耐久処理を行い、正常触媒を得た。一方、触媒の劣化を判定するための触媒として、上記耐久処理を行った後、さらに浄化性能が低下するまで200時間耐久を継続し、劣化触媒を得た。

【0039】

(触媒の評価)

得られた触媒を2Lのディーゼルエンジンの排気系に装着し、FTPモードに記載される加減速運転パターンにて過渡評価を行った。センサでの劣化判断と実際の触媒性能が一

10

20

30

40

50

致することを確認するため、エンジン出の排ガスとNSR触媒出側の排ガスに含まれるNOx濃度を、ホリバ製、MEXA9100にて計測した。

【0040】

正常触媒及び劣化触媒についての測定結果を以下の表1及び2に示す。

【0041】

【表1】

正常触媒	$\eta 1$ 計測時に おける触媒 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\eta 2$ 計測時に おける触媒 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT (温度差分 : $T(\eta 2) -$ $T(\eta 1)$)	$\eta 1$ 計測時に おける吸入 空気量	$\eta 2$ 計測時に おける吸入 空気量	Δga (吸入空気量 差分: $Ga(\eta 1)$ - $Ga(\eta 2)$)	$\Delta \eta$ (吸蔵効率差分) ($\eta 1 - \eta 2$)
正常触媒例1	258	350	92	55	12	43	15
正常触媒例2	277	345	68	58	22	36	0
正常触媒例3	243	277	34	32	13	19	15
正常触媒例4	248	288	40	25	17	8	35
正常触媒例5	262	280	18	35	16	19	45
正常触媒例6	242	285	43	40	8	32	0
正常触媒例7	175	255	80	52	30	22	30
正常触媒例8	290	388	98	65	22	43	30
正常触媒例9	191	210	19	35	12	23	70
正常触媒例10	126	180	54	35	14	21	40
正常触媒例11	63	100	37	43	9.7	33.3	50

【0042】

10

20

30

40

50

【表 2】

劣化触媒	$\eta 1$ 計測時に おける触媒 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$\eta 2$ 計測時に おける触媒 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT (温度差分 : $T(\eta 2) -$ $T(\eta 1)$)	$\eta 1$ 計測時に おける吸入 空気量	$\eta 2$ 計測時に おける吸入 空気量	Δga (吸入空気量 差分 : $Ga(\eta 1)$ $- Ga(\eta 2)$)	$\Delta \eta$ (吸蔵効率差分) ($\eta 1 - \eta 2$)
劣化触媒例 1	270	350	80	53	12	41	95
劣化触媒例 2	308	380	72	56	22	34	72
劣化触媒例 3	188	295	107	24	10.3	13.7	95
劣化触媒例 4	243	298	55	30	11	19	53
劣化触媒例 5	266	308	42	25	15.5	9.5	75
劣化触媒例 6	239	305	66	34	9.4	24.6	85
劣化触媒例 7	245	299	54	38	10	28	70
劣化触媒例 8	234	280	46	30	17	13	60
劣化触媒例 9	184	210	26	36	15	21	40
劣化触媒例 10	240	260	20	53	51	2	60
劣化触媒例 11	128	178	50	36	32	4	90
劣化触媒例 12	57	105	48	43	35	8	55

10

20

30

40

【0043】

さらに、これらの結果を図6及び図7にまとめる。図6に示すように、正常触媒及び劣化触媒において、触媒の温度差と吸入空気量との関係に相違はみられなかったが、図7に示すように、劣化触媒では、 NO_x 吸蔵還元触媒の触媒中心温度が最大のときの温度と前記吸入空気量が最大のときの前記 NO_x 吸蔵還元触媒の触媒中心温度の差分 (ΔT) が 34 以上のとき、触媒中心温度が最大のときの NO_x 浄化率 ($\eta 2$) と吸入空気量が最

50

大のときのNOx浄化率(1)の差分が50%以上となっていた。

【0044】

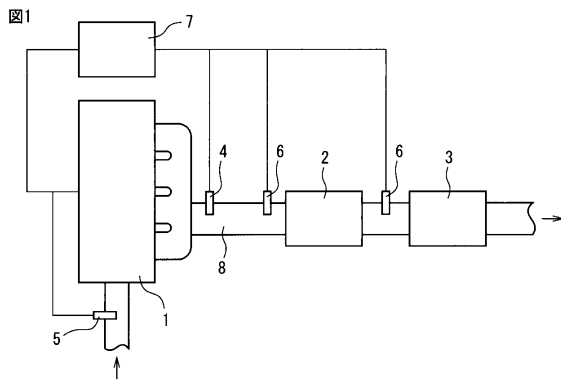
このように、本実施例に係る触媒劣化診断装置によれば、触媒中心温度が最大のときのNOx浄化率(2)と吸入空気量が最大のときのNOx浄化率(1)の差分により触媒劣化を診断することができる。

【符号の説明】

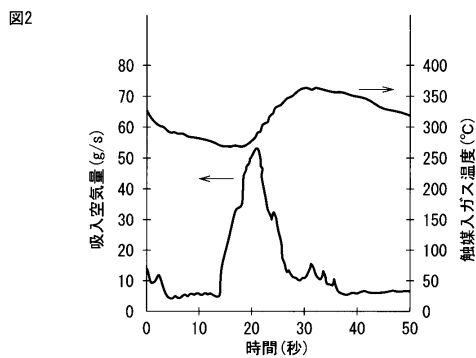
【0045】

- 1 内燃機関
- 2 NSR触媒
- 3 SCR触媒
- 4 入ガス温度センサ
- 5 NOxセンサ
- 6 空気量センサ
- 7 ECU
- 8 排気通路

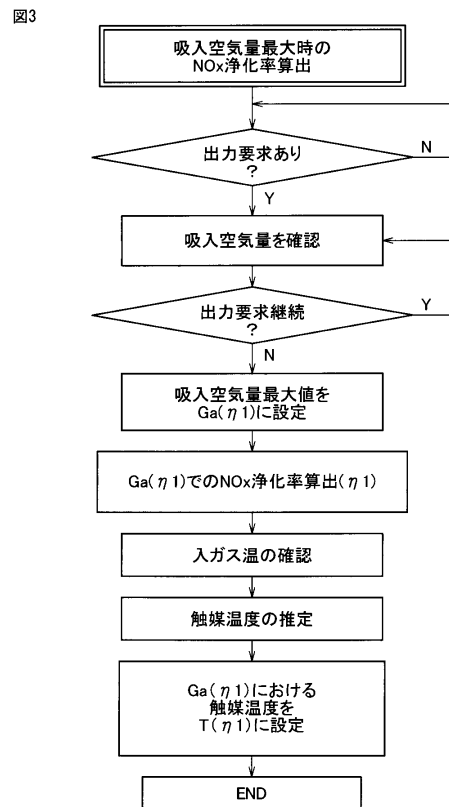
【図1】



【図2】

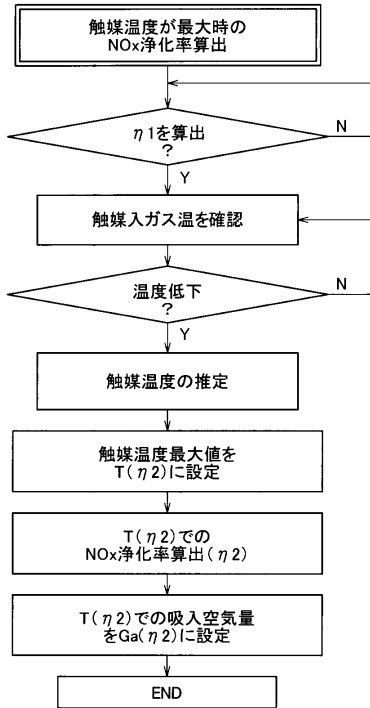


【図3】



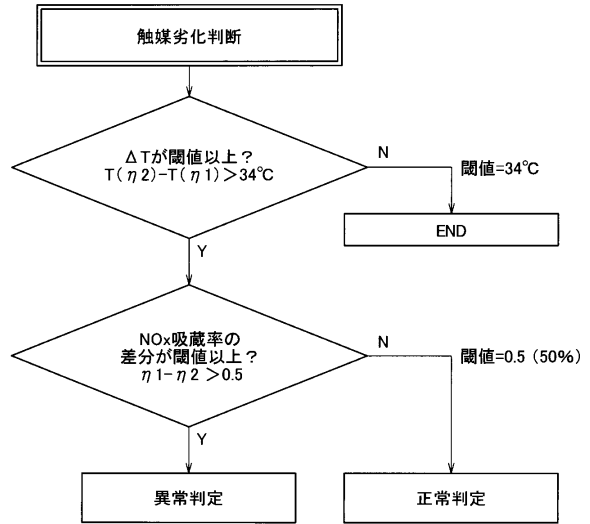
【 図 4 】

図4



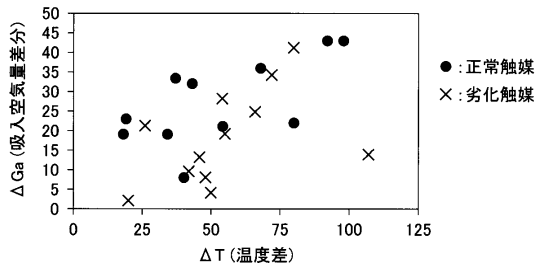
【 図 5 】

図5



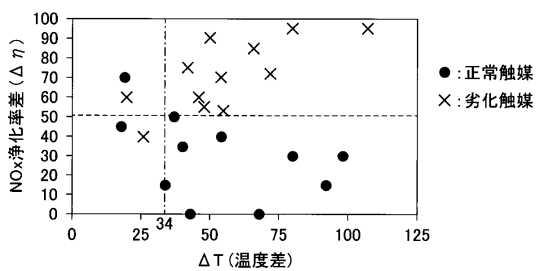
【 図 6 】

図6



【 図 7 】

図7



フロントページの続き

(72)発明者 信川 健

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 相川 智将

愛知県名古屋市熱田区波寄町25-1 名鉄金山第一ビル トータルテクニカルソリューションズ株式会社内

審査官 稲村 正義

(56)参考文献 特開2011-157892(JP,A)

特開2011-220142(JP,A)

特開2013-19401(JP,A)

特開2003-106140(JP,A)

特開2009-209781(JP,A)

米国特許出願公開第2002/0197721(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F01N 3/00 - 3/38, 11/00

B01D 53/94