

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101896701 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 200880120383. 9

(22) 申请日 2008. 06. 11

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 06. 11

(86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/061064 2008. 06. 11

(87) PCT申请的公布数据
W02009/150752 JA 2009. 12. 17

(71) 申请人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县

(72) 发明人 柴田大介 泽田裕 木所彻

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李洋

(51) Int. Cl.

F01N 3/20 (2006. 01)

F02D 45/00 (2006. 01)

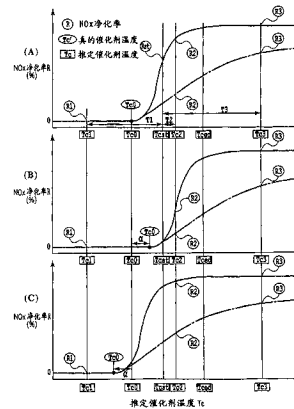
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 4 页

(54) 发明名称

NOx 催化剂的异常诊断装置及异常诊断方法

(57) 摘要

本发明的 NOx 催化剂的异常诊断装置测量与 NOx 催化剂的 NOx 净化能力相关的指标值 (R)，根据分别在 NOx 催化剂的活性度较低的时刻 (Tc1) 及较高的时刻 (Tc2) 测量的指标值 (R1、R2) 判定 NOx 催化剂的异常。由于利用在 NOx 催化剂的活性度较低的时刻、即 NOx 催化剂根本就没有足够的 NOx 净化能力的时刻的指标值，所以，不特意地使废气排放恶化即可实施 NOx 催化剂的异常诊断。



1. 一种 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:具有 NO_x 催化剂、测量单元、异常判定单元;

该 NO_x 催化剂设在内燃机的排气通道中;

该测量单元测量与上述 NO_x 催化剂的 NO_x 净化能力相关的指标值;

该异常判定单元根据在上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻由上述测量单元测量的指标值和在上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻由上述测量单元测量的指标值,判定上述 NO_x 催化剂的异常。

2. 根据权利要求 1 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:

上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻由第一时刻构成,

上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻由催化剂活性度比上述第一时刻高的第二时刻和催化剂活性度比上述第二时刻高的第三时刻构成,

当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指标值之间的变化量为规定值以下时,上述异常判定单元根据在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测量的指标值之间的变化量,判定上述 NO_x 催化剂的异常。

3. 根据权利要求 2 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:还具有催化剂温度推定单元和还原剂添加控制单元;

该催化剂温度推定单元推定上述 NO_x 催化剂的催化剂温度;

该还原剂添加控制单元根据由上述催化剂温度推定单元推定的催化剂温度,控制还原剂向上述 NO_x 催化剂的添加;

当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指标值之间的变化量比规定值大时,上述还原剂添加控制单元使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更低温侧改变。

4. 根据权利要求 3 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:

当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测量的指标值之间的变化量比规定值大时,上述还原剂添加控制单元使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更高温侧改变。

5. 根据权利要求 1 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:

上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻,上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻为上述催化剂温度在活性开始温度以上那样的时刻。

6. 根据权利要求 2 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:

上述第一时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻,上述第二时刻为催化剂温度在活性开始温度以上且不到活性结束温度那样的时刻,上述第三时刻为催化剂温度在活性结束温度以上那样的时刻。

7. 根据权利要求 1 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:上述指标值为 NO_x 净化率。

8. 一种 NO_x 催化剂的异常诊断方法,诊断设于内燃机的排气通道中的 NO_x 催化剂的异常;其特征在于:包括:

在上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻测量与上述 NO_x 催化剂的净化能力相关的指标值的步骤,

在上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻测量上述指标值的步骤，
根据这些测量的指标值判定上述 NO_x 催化剂的异常的步骤。

9. 根据权利要求 8 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断方法，其特征在于：

上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻由第一时刻构成，

上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻由催化剂活性度比上述第一时刻高的第二时刻
和催化剂活性度比上述第二时刻高的第三时刻构成，

在上述异常判定步骤中，当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指
标值之间的变化量为规定值以下时，根据在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻
测量的指标值之间的变化量，判定上述 NO_x 催化剂的异常。

10. 根据权利要求 9 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断方法，其特征在于：

还具有推定上述 NO_x 催化剂的催化剂温度的步骤，和

根据该推定的催化剂温度，控制还原剂向上述 NO_x 催化剂的添加的步骤；

在上述还原剂添加控制步骤中，当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测
量的指标值之间的变化量比规定值大时，使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更低温
侧改变。

11. 根据权利要求 10 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断方法，其特征在于：

在上述还原剂添加控制步骤中，当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测
量的指标值之间的变化量比规定值大时，使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更高温
侧改变。

12. 根据权利要求 8 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断方法，其特征在于：

上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻，上
述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻为催化剂温度在活性开始温度以上那样的时刻。

13. 根据权利要求 9 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断方法，其特征在于：

上述第一时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻，上述第二时刻为催化剂温
度在活性开始温度以上且不到活性结束温度那样的时刻，上述第三时刻为催化剂温度在活
性结束温度以上那样的时刻。

14. 根据权利要求 8 所述的 NO_x 催化剂的异常诊断方法，其特征在于：上述指标值为
NO_x 净化率。

NO_x 催化剂的异常诊断装置及异常诊断方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于设在内燃机的排气通道中的 NO_x 催化剂的异常诊断的装置及方法。

背景技术

[0002] 一般,作为配置在柴油发动机等内燃机的排气系统中的排气净化装置,已知有用于对包含于废气中的 NO_x(氮氧化物)进行净化的 NO_x 催化剂。另一方面,若 NO_x 催化剂发生劣化、故障等异常,则 NO_x 净化能力恶化,向大气中排出比正常时多的 NO_x,所以,为了防止这一问题的发生,对 NO_x 催化剂的异常进行诊断。特别是在搭载于机动车的发动机的场合,要求实施车载状态(在车上)下的催化剂异常诊断。

[0003] 例如,在日本特开平 11-93647 号公报中,公开了在供给还原剂时还原 NO_x 的选择还原型 NO_x 催化剂的劣化诊断装置。这样,检测将还原剂供给到了 NO_x 催化剂时的催化剂下游侧的 NO_x 浓度和未将还原剂供给到 NO_x 催化剂时的催化剂下游侧的 NO_x 浓度,根据这些 NO_x 浓度诊断催化剂的劣化。

[0004] 在日本特开 2003-214153 号公报中公开了这样的技术,该技术在吸附还原型 NO_x 催化剂达到了点火判定温度的时候添加还原剂,根据此时的催化剂上下游的排气温差判定 NO_x 催化剂的劣化。在日本特开平 7-26944 号公报中公开了这样的技术,该技术比较与发动机运转状态对应的催化剂劣化判定基准和从催化剂温度计算出的劣化度,判断催化剂的劣化。

[0005] 可是,在记载于日本特开平 11-93647 号公报的装置中,存在在 NO_x 催化剂的劣化诊断时废气排放恶化的问题。即,为了进行 NO_x 催化剂的劣化诊断,特意地形成不供给还原剂的状态,由此使得在该还原剂非供给时 NO_x 催化剂不能还原 NO_x,排出了 NO_x。

发明内容

[0006] 因此,本发明的目的在于提供一种能够防止异常诊断时的废气排放恶化的 NO_x 催化剂的异常诊断装置及异常诊断方法。

[0007] 为了达到上述目的,根据本发明的第一方式,

[0008] 提供一种 NO_x 催化剂的异常诊断装置,其特征在于:具有 NO_x 催化剂、测量单元、异常判定单元;

[0009] 该 NO_x 催化剂设在内燃机的排气通道中;

[0010] 该测量单元测量与上述 NO_x 催化剂的 NO_x 净化能力相关的指标值;

[0011] 该异常判定单元根据在上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻由上述测量单元测量的指标值和在上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻由上述测量单元测量的指标值,判定上述 NO_x 催化剂的异常。

[0012] 在 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻和较高的时刻,NO_x 催化剂的 NO_x 净化能力存在差别或变化。另外,该差别或变化量相应于 NO_x 催化剂的劣化度而变化。因此,在两时刻测

量与 NO_x 催化剂的 NO_x 净化能力相关的指标值, 判别这些指标值的差别或变化量的大小, 从而能够判别 NO_x 催化剂是正常还是异常。特别是使用在 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻、换言之催化剂温度还未充分达到活性温度区域那样的时刻测量的指标值。在这样的时刻, NO_x 催化剂根本就没有足够的 NO_x 净化能力。因此, 通过利用在该时刻测量的指标值, 不需要如例如日本特开平 11-93647 号公报那样即使 NO_x 催化剂的活性度高也特意地形成 NO_x 净化能力低的状态。因此, 不特意地使废气排放恶化就能够实施 NO_x 催化剂的异常诊断。

[0013] 另外, 本发明的第二方式在第一方式的基础上还具有这样的特征:

[0014] 上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻由第一时刻构成,

[0015] 上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻由催化剂活性度比上述第一时刻高的第二时刻和催化剂活性度比上述第二时刻高的第三时刻构成,

[0016] 当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指标值之间的变化量为规定值以下时, 上述异常判定单元根据在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测量的指标值之间的变化量, 判定上述 NO_x 催化剂的异常。

[0017] 另外, 本发明的第三方式在第二方式的基础上还具有这样的特征:

[0018] 还具有催化剂温度推定单元和还原剂添加控制单元;

[0019] 该催化剂温度推定单元推定上述 NO_x 催化剂的催化剂温度;

[0020] 该还原剂添加控制单元根据由上述催化剂温度推定单元推定的催化剂温度, 控制还原剂向上述 NO_x 催化剂的添加;

[0021] 当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指标值之间的变化量比规定值大时, 上述还原剂添加控制单元使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更低温度侧改变。

[0022] 另外, 本发明的第四方式在第三方式的基础上还具有这样的特征:

[0023] 当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测量的指标值之间的变化量比规定值大时, 上述还原剂添加控制单元使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更高温侧改变。

[0024] 另外, 本发明的第五方式在第一~第四中的任一方式的基础上还具有这样的特征:

[0025] 上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻, 上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻为上述催化剂温度在活性开始温度以上那样的时刻。

[0026] 另外, 本发明的第六方式在第二方式的基础上还具有这样的特征:

[0027] 上述第一时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻, 上述第二时刻为催化剂温度在活性开始温度以上且不到活性结束温度那样的时刻, 上述第三时刻为催化剂温度在活性结束温度以上那样的时刻。

[0028] 另外, 本发明的第七方式在第一~第六中的任一方式的基础上还具有这样的特征:

[0029] 上述指标值为 NO_x 净化率。

[0030] 根据本发明的第八方式,

[0031] 提供一种 NO_x 催化剂的异常诊断方法, 诊断设于内燃机的排气通道中的 NO_x 催化

剂的异常 ;其特征在于 :包括 :

[0032] 在上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻测量与上述 NO_x 催化剂的净化能力相关的指标值的步骤,

[0033] 在上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻测量上述指标值的步骤,

[0034] 根据这些测量的指标值判定上述 NO_x 催化剂的异常的步骤。

[0035] 另外,本发明的第九方式在第八方式的基础上还具有这样的特征 :

[0036] 上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻由第一时刻构成,

[0037] 上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻由催化剂活性度比上述第一时刻高的第二时刻和催化剂活性度比上述第二时刻高的第三时刻构成,

[0038] 在上述异常判定步骤中,当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指标值之间的变化量为规定值以下时,根据在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测量的指标值之间的变化量,判定上述 NO_x 催化剂的异常。

[0039] 另外,本发明的第十方式在第九方式的基础上还具有这样的特征 :

[0040] 还具有推定上述 NO_x 催化剂的催化剂温度的步骤,和

[0041] 根据该推定的催化剂温度,控制还原剂向上述 NO_x 催化剂的添加的步骤 ;

[0042] 在上述还原剂添加控制步骤中,当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第二时刻测量的指标值之间的变化量比规定值大时,使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更低温侧改变。

[0043] 另外,本发明的第十一方式在第十方式的基础上还具有这样的特征 :

[0044] 在上述还原剂添加控制步骤中,当在上述第一时刻测量的指标值与在上述第三时刻测量的指标值之间的变化量比规定值大时,使开始上述还原剂的添加的催化剂温度向更高温侧改变。

[0045] 另外,本发明的第十二方式在第八~第十一中的任一方式的基础上还具有这样的特征 :

[0046] 上述 NO_x 催化剂的活性度较低的时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻,上述 NO_x 催化剂的活性度较高的时刻为催化剂温度在活性开始温度以上那样的时刻。

[0047] 另外,本发明的第十三方式在第九方式的基础上还具有这样的特征 :

[0048] 上述第一时刻为催化剂温度不到活性开始温度那样的时刻,上述第二时刻为催化剂温度在活性开始温度以上且不到活性结束温度那样的时刻,上述第三时刻为催化剂温度在活性结束温度以上那样的时刻。

[0049] 另外,本发明的第十四方式在第八~第十三中的任一方式的基础上还具有这样的特征 :

[0050] 上述指标值为 NO_x 净化率。

[0051] 根据本发明,能够发挥这样的优良的效果,即,提供能够防止异常诊断时的废气排放恶化的 NO_x 催化剂异常诊断装置及异常诊断方法。

附图说明

[0052] 图 1 为本发明实施方式的内燃机的概略的系统图。

[0053] 图 2 为用于说明催化剂温度的推定方法的参考图。

[0054] 图 3 为表示推定催化剂温度与 NO_x 催化剂的 NO_x 净化率的关系的图表, (A) 表示推定催化剂温度与真实的催化剂温度相等的场合, (B) 表示推定催化剂温度比真实的催化剂温度低的场合, (C) 表示推定催化剂温度比真实的催化剂温度高的场合。

[0055] 图 4 为表示 NO_x 净化率的实际上升的图表。

[0056] 图 5 为异常诊断处理的流程图。

具体实施方式

[0057] 下面, 参照附图说明用于实施本发明的最佳方式。

[0058] 图 1 为本发明实施方式的内燃机的概略的系统图。在图中, 符号 10 为机动车用的压燃式内燃机即柴油发动机, 符号 11 为与进气口连通的进气歧管, 符号 12 为与排气口连通的排气歧管, 符号 13 为燃烧室。在本实施方式中, 从未图示的燃料箱供给到高压泵 17 的燃料由高压泵 17 压送到共轨 18, 在高压状态下蓄压, 该共轨 18 内的高压燃料从喷射器 14 直接喷射供给到燃料室 13 内。来自发动机 10 的废气从排气歧管 12 经过涡轮增压器 19 后, 流到其下游的排气通道 15, 在如后述那样被净化处理后, 排出到大气中。而且, 作为柴油发动机的形式, 不限于这样的具有共轨式燃料喷射装置的情形。也可任意地包含 EGR 装置等其它排气净化装置。

[0059] 另一方面, 从空气滤清器 20 导入到进气通道 21 内的吸入空气依次通过空气流量计 22、涡轮增压器 19、内部冷却器 23、节流阀 24, 到达进气歧管 11。空气流量计 22 为用于检测吸入空气量的传感器, 具体地说输出与吸入空气的流量相应的信号。在节流阀 24 中采用电子控制式的节流阀。

[0060] 在排气通道 15 中设有还原包含于该通道内的废气中的 NO_x、对其进行净化的 NO_x 催化剂 34。本实施方式的 NO_x 催化剂 34 为选择还原型 NO_x 催化剂, 当添加了还原剂时, 能够连续地还原 NO_x。

[0061] 在 NO_x 催化剂 34 的上游侧的排气通道 15 中, 设有用于选择性地在 NO_x 催化剂 34 中添加作为还原剂的尿素的添加阀 40。尿素以尿素水溶液的形式使用, 从添加阀 40 向下游侧的 NO_x 催化剂 34 喷射供给到排气通道 15 内。在添加阀 40 上连接有用于向其供给尿素水溶液的供给装置 42, 在供给装置 42 上连接有储存尿素水溶液的容器 44。

[0062] 另外, 设有作为实施发动机整体的控制的控制装置, 的电子控制单元 (以下称为 ECU) 100。ECU100 包含 CPU、ROM、RAM、输入输出端口及存储装置等。ECU100 以根据各种传感器类的检测值等实施所期望的发动机控制的方式控制喷射器 14、高压泵 17、节流阀 24 等。另外, ECU100 为了控制尿素添加量, 控制添加阀 40 及供给装置 42。作为与 ECU100 连接的传感器类, 除了上述空气流量计 22 外, 还包含设于 NO_x 催化剂 34 的下游侧的 NO_x 传感器即催化剂后 NO_x 传感器 50、分别设置在 NO_x 催化剂 34 的上游侧和下游侧的催化剂前排气温度传感器 52 及催化剂后排气温度传感器 54。催化剂后 NO_x 传感器 50 将与其设置位置处的废气的 NO_x 浓度即催化剂后 NO_x 浓度相对应的信号输出到 ECU100。催化剂前排气温度传感器 52 及催化剂后排气温度传感器 54 将与它们的设置位置处的废气温度相对应的信号输出到 ECU100。

[0063] 另外, 作为其它的传感器类, 曲柄角传感器 26 及加速器开度传感器 27 连接到 ECU100。曲柄角传感器 26 在曲柄角旋转时将曲柄脉冲信号输出到 ECU100, ECU100 根据该

曲柄脉冲信号检测发动机 10 的曲柄角,并且,计算发动机 10 的旋转速度。加速器开度传感器 27 向 ECU100 输出与由使用者操作的加速踏板的开度(加速器开度)相对应的信号。

[0064] 选择还原型 NO_x 催化剂(SCR:Selective Catalytic Reduction)34 可以例示出在沸石或氧化铝等基材表面承载了 Pt 等贵金属的催化剂、在该基材表面进行离子交换而承载了 Cu 等的过渡性金属的催化剂、在该基材表面承载了二氧化钛/钨催化剂(V₂O₅/WO₃/TiO₂)的催化剂等。选择还原型 NO_x 催化剂 34 在催化剂温度(催化剂床温)处于活性温度区域而且添加了作为还原剂的尿素时对 NO_x 进行还原净化。若在催化剂中添加尿素,则将在催化剂上生成氨,该氨与 NO_x 反应、还原 NO_x。

[0065] 对 NO_x 催化剂 34 的尿素添加量根据由催化剂后 NO_x 传感器 50 检测出的催化剂后 NO_x 浓度,由 ECU100 控制。具体地说,以使催化剂后 NO_x 浓度的检测值一直为零的方式控制来自添加阀 40 的尿素喷射量。在该场合,可仅根据催化剂后 NO_x 浓度的检测值设定尿素喷射量,或者也可根据催化剂后 NO_x 传感器 50 的检测值对基于发动机运转状态(例如,发动机旋转速度和加速器开度)的基本尿素喷射量进行反馈修正。NO_x 催化剂 34 仅在添加尿素时能够对 NO_x 进行还原,所以,通常一直添加尿素。另外,进行控制以便仅按对从发动机排出的 NO_x 进行还原所需要的最小限度的量添加尿素。若过剩地添加尿素,则氨排出到催化剂下游(所谓的 NH₃ 逃逸),成为产生异味等的原因。

[0066] 在这里,若设对从发动机排出的 NO_x 的全部量进行还原所需要的最小的尿素量为 A,实际添加了的尿素量为 B,则它们的比 B/A 被称为当量比。尽管以使当量比尽可能接近 1 的方式实施尿素添加控制,但实际上由于发动机的运转状态时刻产生变化,所以,实际的当量比未必成为 1。在当量比小于 1 的场合,尿素供给量不足,NO_x 被排出到催化剂下游侧,所以,用催化剂后 NO_x 传感器 50 对其进行检测,增大尿素供给量。在当量比大于 1 时,尿素供给量过剩。添加了的尿素有时也附着在 NO_x 催化剂 34 上,在该场合,即使停止尿素的添加,也能够由附着了的尿素在短暂的期间对 NO_x 进行还原。

[0067] NO_x 催化剂 34 的温度也可由埋设在催化剂中的温度传感器直接检测,但在本实施方式中对其进行推定。具体地说,ECU100 根据由催化剂前排气温度传感器 52 及催化剂后排气温度传感器 54 分别检测出的催化剂前排气温度及催化剂后排气温度,推定催化剂温度。

[0068] 在这里,参照图 2 说明催化剂温度的推定方法。设流入到 NO_x 催化剂 34 的催化剂上游侧的废气的温度为 Tf(°C),该废气的气体量为 Ga(g/s)。在这里,废气的气体量看成与吸入到发动机的空气量相等,所以设该吸入空气量 Ga 为废气量。该废气量为单位时间(在这里为 1 秒)流入到催化剂的废气量。另一方面,设 NO_x 催化剂 34 的催化剂温度为 Tc(°C),NO_x 催化剂 34 的重量为 Mc(g)。设从 NO_x 催化剂 34 排出的催化剂下游侧的废气的温度为 Tr(°C)。

[0069] 设催化剂上游侧的废气所具有的热能为 Ef,NO_x 催化剂 34 所具有的热能为 Ec。这些热能 Ef、Ec 能够由下式(1)、(2)表达。其中,Cg 为废气的比热容比,Cc 为 NO_x 催化剂 34 的比热容比,两者为一定值。

$$[0070] \quad E_f = G_a \times T_f \times C_g (\text{J/s}) \dots (1)$$

$$[0071] \quad E_c = M_c \times T_c \times C_c (\text{J}) \dots (2)$$

[0072] 可是,考虑向具有热能 Ec 的 NO_x 催化剂 34 供给了具有热能 Ef 的废气的场合的热平衡。考虑从废气的供给开始时刻起经过单位时间后 NO_x 催化剂 34 及废气形成为热平衡

状态,若设热平衡后的两者的温度为 T_m ,则热平衡的式子由下式 (3) 表达。

$$[0073] \quad E_f + E_c = G_a \times T_m \times C_g + M_c \times T_m \times C_c \dots (3)$$

[0074] 该温度 T_m 为 NO_x 催化剂 34 的推定温度的基本值。然而,实际上,在废气与 NO_x 催化剂 34 之间并没有达到完全的热平衡状态,温度 T_r 的废气排出到 NO_x 催化剂 34 的下游侧,热能逃逸。因此,根据该温度 T_r 计算逃逸到了下游侧的热能 E_r ,这样,NO_x 催化剂 34 的基本推定温度 T_m 得到反馈修正,计算出最终的推定催化剂温度。

[0075] 如从上述说明能够理解的那样,在本实施方式中,作为 NO_x 催化剂上游侧的废气温度的催化剂前排气温度 T_f 由催化剂前排气温度传感器 52 检测,作为 NO_x 催化剂下游侧的废气温度的催化剂后排气温度 T_r 由催化剂后排气温度传感器 54 检测。然后,看成与废气量等价的吸入空气量 G_a 由空气流量计 22 检测。根据这些检测值,ECU100 推定 NO_x 催化剂 34 的催化剂温度 T_c 。

[0076] 另一方面,向 NO_x 催化剂 34 的尿素添加由 ECU100 根据推定催化剂温度 T_c 控制。当推定催化剂温度 T_c 达到了使 NO_x 催化剂 34 成为活性那样的规定的添加开始温度 T_{cst} (例如 200℃左右) 以上时实施尿素添加,当推定催化剂温度 T_c 不到该添加开始温度 T_{cst} 时停止尿素添加 (详细情况在后面说明)。这是因为,即使在 NO_x 催化剂的活性前进行尿素添加,也不能还原 NO_x。另外,当推定催化剂温度 T_c 成为了比添加开始温度 T_{cst} 高得多的规定的上限温度 T_{max} (例如 600℃左右) 以上时,也停止尿素添加。这是因为,在该场合,即使实施尿素添加,也不能按良好效率还原 NO_x。特别是在一般柴油发动机的场合,排气温度比汽油发动机低,催化剂温度达到那样的上限温度的频度较少。结果,在催化剂温度 T_c 在添加开始温度 T_{cst} 以上而且不到上限温度 T_{max} 时实施尿素添加,当不处于该温度区域时停止尿素添加。

[0077] 在发动机暖机时,NO_x 催化剂 34 因来自发动机的排气热而升温,而催化剂后 NO_x 传感器 50 由内置加热器的加热而较早地升温。因此,通常催化剂后 NO_x 传感器 50 比 NO_x 催化剂 34 更早活性化。ECU100 检测催化剂后 NO_x 传感器 50 的阻抗,同时,以使该阻抗成为与催化剂后 NO_x 传感器 50 的活性温度相对应的规定值的方式控制加热器。

[0078] 下面,说明 NO_x 催化剂 34 的异常诊断。

[0079] 总的来说,本实施方式的 NO_x 催化剂 34 的异常诊断的特征在于,分别在 NO_x 催化剂 34 的活性度较低的时刻和较高的时刻测量与 NO_x 催化剂 34 的 NO_x 净化能力相关的指标值,根据这些测量得到的指标值判定 NO_x 催化剂 34 的异常。在这里,NO_x 催化剂的活性度能够由作为其相关值的催化剂温度表达。另外,作为与 NO_x 催化剂 34 的 NO_x 净化能力相关的指标值,在本实施方式中使用 NO_x 净化率。但是,也可使用其它的值作为这些值。

[0080] 在 NO_x 催化剂 34 的活性度较低的时刻和较高的时刻,NO_x 催化剂 34 的 NO_x 净化率存在差别或变化。另外,这些差别或变化量相应于 NO_x 催化剂 34 的劣化度变化。因此,通过判别该差别或变化量的大小,能够判明 NO_x 催化剂 34 是正常还是异常。特别是使用在 NO_x 催化剂 34 的活性度较低的时刻,换言之,在催化剂温度还未达到足够活性温度区域那样的时刻的 NO_x 净化率测量值。在这样的时刻,即使添加还原剂,NO_x 催化剂 34 也根本没有足够的 NO_x 净化能力。因此,通过利用该时刻的 NO_x 净化率测量值,不进行如下操作也可,所述操作为:如例如日本特开平 11-93647 号公报那样即使 NO_x 催化剂 34 的活性度高也形成 NO_x 净化能力低的状态。因此,不特意地使废气排放恶化即可实施异常诊断。

[0081] 若设流入到 NO_x 催化剂 34 的催化剂上游侧的 NO_x 量为 N₁, 从 NO_x 催化剂 34 排出的催化剂下游侧的 NO_x 量为 N₂, 则 NO_x 催化剂 34 的 NO_x 净化率 R 用 $R = N_2/N_1$ 表达。催化剂下游侧的 NO_x 量 N₂ 根据由催化剂后 NO_x 传感器 50 检测出的催化剂后 NO_x 浓度 Cr 由 ECU100 计算。

[0082] 另一方面, 催化剂上游侧的 NO_x 量 N₁ 在本实施方式中使用由 ECU100 推定的值。即, ECU100 根据表示发动机运转状态的参数 (例如发动机旋转速度 NE 及加速器开度 AC) 的检测值, 按照规定的图谱或函数计算出作为推定值的催化剂上游侧 NO_x 量 N₁。也可附加或替代地在 NO_x 催化剂 34 的上游侧设置催化剂前 NO_x 传感器, 根据由该催化剂前 NO_x 传感器检测出了的 NO_x 浓度计算出催化剂上游侧的 NO_x 量 N₁。ECU100 使用这样获得的催化剂上游侧的 NO_x 量 N₁ 和催化剂下游侧的 NO_x 量 N₂ 计算 NO_x 净化率 R。

[0083] 在这里, 参照图 3 说明本实施方式的催化剂异常诊断的详细内容。图 3(A) ~ (C) 分别表示 NO_x 催化剂 34 的 NO_x 净化率 R (纵轴) 相对于推定催化剂温度 T_c (横轴) 的关系。实线为正常催化剂的场合, 点划线为异常催化剂的场合。特别是表示在 NO_x 催化剂 34 的暖机过程中随着催化剂温度的上升、NO_x 催化剂逐渐活性化、NO_x 净化率逐渐上升的状态。在图中, 用四边框围住的值为推定催化剂温度 T_c, 用椭圆框围住的值为真实的催化剂温度 T_c' , 用圆围住的值为 NO_x 净化率 R。其中, 图表示一直添加尿素的场合, 随着催化剂温度的上升, NO_x 净化率 R 从 0 平滑地上升, 不久收敛于与催化剂的劣化度相对应的最大的净化率。然而, 在实际控制的场合, 在推定催化剂温度 T_c 达到了规定的添加开始温度 T_{cst} 的时候开始尿素的添加, 在此之前, 净化率 R = 0。因此, 实际上如图 4 所示那样, 成为在尿素添加开始的同时 NO_x 净化率 R 急剧上升的台阶状线图。

[0084] 如图 3 所示, 在用实线表示的正常催化剂的场合, 在催化剂活性后获得大的 NO_x 净化率 R。而在用点划线表示的异常催化剂的场合, 即使催化剂活性化, 也仅获得比正常催化剂小的 NO_x 净化率 R。

[0085] 将 NO_x 催化剂 34 从未活性变化到活性时的催化剂温度, 换言之, 将 NO_x 净化率 R 从 0 变得比 0 大的时候的催化剂温度称为活性开始温度, 用 T_{c0} 表示。另外, 将 NO_x 催化剂 34 的活性化大体结束时的催化剂温度, 换言之, 将 NO_x 净化率 R 大体收敛为最大净化率的时候的催化剂温度称为活性结束温度, 用 T_{ced} 表示。

[0086] 图 3(A) 表示推定催化剂温度 T_c 与真实的催化剂温度 T_c' 不偏移地相等的场合。推定催化剂温度 T_c = T_{c0} 的时刻与真实的催化剂温度 T_c' = T_{c0} 的时刻相同。图 3(B) 及图 3(C) 表示推定催化剂温度 T_c 从真实的催化剂温度 T_c' 偏移的场合。图 3(B) 表示推定催化剂温度 T_c 比真实的催化剂温度 T_c' 响低温侧偏移了 α 的场合, 例如 T_c = T_{c0} 的时刻与 T_c' = T_{c0} - α 的时刻相同。线图自身比图 3(A) 的情形往右侧移动 α。另一方面, 图 3(C) 为推定催化剂温度 T_c 比真实的催化剂温度 T_c' 向高温侧偏移 α 的场合, 例如 T_c = T_{c0} 的时刻与 T_c' = T_{c0} + α 的时刻相同。线图自身比图 3(A) 的情形往左侧移动 α。

[0087] 这样, 推定催化剂温度 T_c 有时从真实的催化剂温度 T_c' 偏移。如上述那样, 推定催化剂温度 T_c 从催化剂前排气温度传感器 52、催化剂后排气温度传感器 54 及空气流量计 22 的检测值求出, 但由于传感器的劣化等原因, 有时这些各检测值从真实的值偏移。由于这一原因, 有时推定催化剂温度 T_c 从真实的催化剂温度 T_c' 偏移。

[0088] 下面, 参照图 3(A) 进行说明, 在本实施方式的场合, 尿素的添加在推定催化剂温

度 T_c 达到了添加开始温度 T_{cst} 的时刻开始。该添加开始温度 T_{cst} 被预先设定为催化剂温度（真实的催化剂温度）处于活性开始温度 T_{c0} 以上而且不到活性结束温度 T_{ced} 那样的值。特别是在暖机过程中尽可能早地开始尿素的添加，尽可能早地使 NO_x 催化剂工作对排放有利，所以，进行尽可能地使添加开始温度 T_{cst} 向低温侧改变那样的控制。这一点在后面说明。

[0089] 为了进行 NO_x 催化剂的异常诊断，在推定催化剂温度 T_c 达到了规定值 T_{c1} 的时刻，测量第一次的 NO_x 净化率 R_1 。将该测量时刻称为第一时刻，将规定值 T_{c1} 称为第一规定值。在本实施方式的场合，第一时刻被设定为推定催化剂温度 T_c 不到规定的活性开始温度 T_{c0} 那样的时刻，即 NO_x 净化率 R 成为 0 那样的时刻。另外，第一规定值 T_{c1} 以能够改变的添加开始温度 T_{cst} 为基准进行确定，确定为 $T_{c1} = T_{cst} - T_1$ (T_1 为规定的一定值，例如 30°C)。第一规定值 T_{c1} 即使考虑催化剂温度的推定值 T_c 的偏差也仍然以使第一时刻的 NO_x 净化率 R 成为 0 的方式进行确定。

[0090] 而且，第一时刻也可替代性地设定为推定催化剂温度 T_c 在活性开始温度 T_{c0} 以上、例如成为比活性开始温度 T_{c0} 稍高的温度的时刻（即， NO_x 净化率比 0 稍大的时刻）。

[0091] 然后，在推定催化剂温度 T_c 达到了规定值 T_{c2} 的时候，测量第二次的 NO_x 净化率 R_2 。将该时刻称为第二时刻，将规定值 T_{c2} 称为第二规定值 ($T_{c2} > T_{c1}$)。在本实施方式的场合，第二时刻被设定为推定催化剂温度 T_c 在可改变的添加开始温度 T_{cst} 以上且不到规定的活性结束温度 T_{ced} 那样的时刻。换言之，第二时刻被设定为 NO_x 净化率 R_2 在尿素添加开始时的 NO_x 净化率 R_{st} 以上而且不到最大净化率那样的时刻。该第二规定值 T_{c2} 也将能够改变的添加开始温度 T_{cst} 作为基准确定，确定为 $T_{c2} = T_{cst} + T_2$ (T_2 为规定的一定值，例如 30°C)。

[0092] 这样，在 NO_x 催化剂 34 的活性度较低的第一时刻和较高的第二时刻测量 NO_x 净化率 R_1 、 R_2 。然后，基本上将这些净化率的差 $\Delta R_{12} = R_2 - R_1$ 与规定值 ΔR_{12s} 进行比较，若差 ΔR_{12} 比规定值 ΔR_{12s} 大，则能够判定为催化剂正常（参照图中实线），若差 ΔR_{12} 在规定的规定值 ΔR_{12s} 以下，则能够判定催化剂异常（参照图中点划线）。通过这样获取差，具有能够吸收传感器的偏置误差的优点。

[0093] 可是，若存在上述那样的催化剂温度的推定偏差，则仅由该方法未必能够正确地判断催化剂的正常·异常。即，如图 3(B) 所示那样，若推定催化剂温度 T_c 比真实的催化剂温度 T_c 响低温侧偏移，则第二时刻 ($T_c = T_{c2}$) 的 NO_x 净化率 R_2 在表观上变少，与第一时刻 ($T_c = T_{c1}$) 的 NO_x 净化率 R_1 的差 ΔR_{12} 变小，结果，即使催化剂正常，也存在误判定为催化剂异常的可能性。

[0094] 因此，在本实施方式中，还在推定催化剂温度 T_c 成为第三规定值 T_{c3} ($T_{c3} > T_{c2}$) 的第三时刻测量 NO_x 净化率 R_3 。第三时刻被设定为推定催化剂温度 T_c 在活性结束温度 T_{ced} 以上那样的时刻，换言之，被设定为 NO_x 净化率 R 处于最大净化率附近那样的时刻。第三规定值 T_{c3} 也能够以可改变的添加开始温度 T_{cst} 为基准进行确定，确定为 $T_{c3} = T_{cst} + T_3$ (T_3 为规定的一定值，例如 60°C)。

[0095] 该第三时刻为没有催化剂温度的推定偏差的影响那样的足够高温侧的时刻。在该第三时刻，在正常催化剂（参照图中实线）与异常催化剂（参照图中点划线）之间 NO_x 净化率 R_3 产生明显的差。在第一时刻与第二时刻之间的 NO_x 净化率的差 ΔR_{12} 处于规定

值 $\Delta R12s$ 以下的场合,计算第一时刻与第三时刻之间的 NO_x 净化率 $R1$ 、 $R3$ 的差 $\Delta R13 (= R3-R1)$,将该差 $\Delta R13$ 与规定值 $\Delta R13s$ 进行比较。另外,若差 $\Delta R13$ 比规定值 $\Delta R13s$ 大,则最终判定催化剂正常,若差 $\Delta R13$ 在规定的 $\Delta R13s$ 以下,则最终判定催化剂异常。

[0096] 可是,如图 3(C) 所示,在推定催化剂温度 Tc 比真实的催化剂温度 Tc' 更往高温侧偏移的场合,第二时刻 ($Tc = Tc2$) 的 NO_x 净化率 $R2$ 比没有推定偏移的场合(图 3(A)) 变大,因此,与第一时刻 ($Tc = Tc1$) 的 NO_x 净化率 $R1$ 的差 $\Delta R12$ 也变大。因此,正确地判定为催化剂正常,所以,不成为问题。应看成问题的是图 3(B) 所示那样的、推定催化剂温度 Tc 比真实的催化剂温度 Tc' 往低温侧偏移的场合。

[0097] 下面,参照图 5 说明用于实施上述那样的异常诊断的处理。图示的程序由 ECU100 按规定周期(例如 16msec)反复实施。

[0098] 在最初的步骤 S101 中,判断现在是否达到了第一时刻,具体地说,判断推定催化剂温度 Tc 是否达到了第一规定值 $Tc1 (= Tcst-T1)$ 以上。在判断未达到的场合,结束本程序。另一方面,在判断达到的场合,在步骤 S102 中,测量 NO_x 净化率,该测量值作为 $R1$ 存储。在本实施方式中, $R1 = 0(\%)$ 。

[0099] 在下面的步骤 S103 中,判断现在是否达到了尿素添加开始时刻,具体地说,判断推定催化剂温度 Tc 是否达到了添加开始温度 $Tcst$ 以上。在判断为未达到的场合,本程序结束。另一方面,在判断为已达到的场合,在步骤 S104 中开始尿素(还原剂)的添加。

[0100] 在接下来的步骤 S105 中,判断现在是否达到了第二时刻,具体地说,判断推定催化剂温度 Tc 是否达到了第二规定值 $Tc2 (= Tcst+T2)$ 以上。在判断为未达到的场合,结束本程序。另一方面,在判断为达到的场合,在步骤 S106 中测量 NO_x 净化率,将该测量值作为 $R2$ 存储。

[0101] 此后,在步骤 S107 中,计算这些第一时刻及第二时刻的 NO_x 净化率的差 $\Delta R12 (= R2-R1)$ 。然后,在步骤 S108 中将该差 $\Delta R12$ 与规定值 $\Delta R12s$ 进行比较。

[0102] 在差 $\Delta R12$ 比规定值 $\Delta R12s$ 大的场合,在步骤 S109 中判定为 NO_x 催化剂正常,将 NO_x 催化剂异常标志关闭。然后,前进到步骤 S110,从现在的添加开始温度 $Tcst$ 减去规定的一定值 Ta (例如 1°C),将该结果作为新的添加开始温度 $Tcst$ 存储。这样,添加开始温度 $Tcst$ 被向更低温度侧的值改变或更新,尿素添加开始及催化剂工作开始时刻提前,结果,实现了排放特别是起动后排放的改善。这样,结束本程序。而且,若这样将添加开始温度 $Tcst$ 改变 Ta ,则跟随其将规定第一~第三时刻的第一~第三规定值 $Tc1 \sim Tc3$ 也改变 Ta 。若反复实施该步骤 S110,则添加开始温度 $Tcst$ 每次按规定值 Ta 逐渐地向低温侧移动。

[0103] 另一方面,在步骤 S108 中,在差 $\Delta R12$ 处于规定值 $\Delta R12s$ 以下的场合,存在 NO_x 催化剂异常的可能性,但由于也存在催化剂温度推定偏移的可能性,所以,不直接判定为异常,而是前进到步骤 S111。在步骤 S111 中,判断现在是否达到了第三时刻,具体地说,判断推定催化剂温度 Tc 是否达到了第三规定值 $Tc3 (= Tcst+T3)$ 以上。在判断为未达到的场合,本程序结束。另一方面,在判断为达到的场合,在步骤 S112 中,测量 NO_x 净化率,将该测量值作为 $R3$ 存储。

[0104] 此后,在步骤 S113 中,计算第一时刻及第三时刻的 NO_x 净化率的差 $\Delta R13 (= R3-R1)$ 。然后,在步骤 S114 中,将该差 $\Delta R13$ 与规定值 $\Delta R13s$ 比较。

[0105] 在差 $\Delta R13$ 比规定值 $\Delta R13s$ 大的场合,在步骤 S115 中,判定为 NO_x 催化剂正常,

将 NO_x 催化剂异常标志关闭。即,第一时刻及第二时刻的 NO_x 净化率的差 $\Delta R12$ 小,并不是因为 NO_x 催化剂异常,主要原因是催化剂温度推定偏移,从而最终判定 NO_x 催化剂为正常。

[0106] 然后,前进到步骤 S116,从现在的添加开始温度 Tcst 加上规定的一定值 Tb(例如 5°C),将该结果作为新的添加开始温度 Tcst 存储。这样,添加开始温度 Tcst 被改变或更新为更高温侧的值。这样做的理由如下。如在步骤 S110 中进行的那样,添加开始温度 Tcst 逐渐地向低温侧前进,与此相伴,第二规定值 Tc2 向低温侧移动,第二时刻的 NO_x 净化率 R2 变低,第一及第二时刻的 NO_x 净化率的差 $\Delta R12$ 变小。即,若添加开始温度 Tcst 过度地向低温侧偏移,则由于这一原因使净化率差 $\Delta R12$ 过度变小,存在误进行异常判定的危险。另外,若添加开始温度 Tcst 过度地向低温侧偏移,则也存在在 NO_x 催化剂没有足够的 NO_x 净化能力的状态下添加还原剂、还原剂未反应就穿过催化剂的危险。因此,为了防止这样的事态,使添加开始温度 Tcst 向更高温侧的值改变。如本实施方式那样,添加开始温度 Tcst 向高温侧的步幅 Tb 最好比向低温侧的步幅 Ta 大。这样,添加开始温度 Tcst 向低温侧的移动细微地逐渐进行,在过度地使添加开始温度 Tcst 向低温侧偏移了的场合,能够立即使添加开始温度 Tcst 返回高温侧。而且,若这样使添加开始温度 Tcst 向高温侧改变 Tb,则跟随其,规定第一~第三时刻的第一~第三规定值 Tc1 ~ Tc3 也按 Tb 向高温侧改变。这样,一旦结束步骤 S116 的实施,则本程序结束。

[0107] 另一方面,在步骤 S114 中,在差 $\Delta R13$ 处于规定值 $\Delta R13s$ 以下的场合,在步骤 S117 中判定 NO_x 催化剂异常,NO_x 催化剂异常标志打开。即,在即使在第三时刻净化率差 $\Delta R13$ 也小的场合,才开始确定 NO_x 催化剂的异常,最终判定 NO_x 催化剂异常。这样,结束本程序。

[0108] 这样,根据本实施方式的异常诊断,能够与催化剂温度的推定偏移区别地判定 NO_x 催化剂的异常,能够提高异常诊断的可靠性。另外,能够使 NO_x 催化剂开始 NO_x 净化的时刻、即开始尿素添加的时刻逐渐向低温侧移动,所以,对排放的改善特别是发动机起动后的冷排放的提高非常有利。在一般情况下,还原剂添加开始时刻考虑到传感器误差等各种各样的偏差,被设定为安全侧即高温侧的一定值,但在本实施方式的场合,能够相应于个体将还原剂添加开始时刻调节为最佳的时刻。另外,在使该时刻过度地向低温侧前进的场合,能够使该时刻向高温侧返回,能够防止时刻过度地前进,并且能够区别该过度的前进与催化剂异常,提高催化剂异常诊断的可靠性。此外,由于在发动机及 NO_x 催化剂的暖机中能够实施异常诊断,所以,具有能够确保诊断频度的优点。

[0109] 如在以上的说明中能够理解的那样,在本实施方式中,NO_x 净化率测量单元由催化剂后 NO_x 传感器 50、ECU100、加速器开度传感器 27 及曲柄角传感器 26 构成,异常判定单元由 ECU100 构成。另外,催化剂温度推定单元由 ECU100、加速器开度传感器 27 及曲柄角传感器 26 构成,还原剂添加控制单元由添加阀 40、供给装置 42 及 ECU100 构成。

[0110] 以上说明了本发明的实施方式,但本发明也能够采用其它实施方式。例如作为还原剂也能够使用尿素以外的还原剂,例如能够使用氨、碳化氢(HC)、乙醇、氢、一氧化碳等。

[0111] 在上述实施方式中,根据第一时刻的 NO_x 净化率 R1 和第二时刻的 NO_x 净化率 R2 进行最初的异常判定,在存在该结果为异常的可能性的场合,根据第一时刻的 NO_x 净化率 R1 和第三时刻的 NO_x 净化率 R3 进行最终的异常判定。然而,不限于此,例如也可仅根据第一时刻的 NO_x 净化率 R1 和第三时刻的 NO_x 净化率 R3 进行异常判定。另外,在第一时刻及第

二时刻进行比较时和在第一时间及第三时刻进行比较时,第一时刻的催化剂活性度(催化剂温度)最好如上述实施方式那样相同,但未必一定相同,也可不同。

[0112] 在上述实施方式中,将各时刻间的 NO_x 净化率的差与规定值进行比较,进行异常判定,但比较方法不限于此,例如也可将各时刻间的 NO_x 净化率的比与规定值比较,进行异常判定。

[0113] 本发明也能够适用于吸附还原型的 NO_x 催化剂,该吸附还原型的 NO_x 催化剂当流入废气为氧浓度过剩(稀)时,吸附废气中的 NO_x,当流入废气为氧浓度稀薄(浓)时将吸附的 NO_x 排出。在该场合,NO_x 催化剂的 NO_x 净化开始时刻主要依存于催化剂温度,所以,虽然不能进行上述实施方式那样的 NO_x 净化开始时刻的控制(步骤 S110、S116),但即使这样,也能够根据催化剂活性度较低的时刻和较高的时刻的 NO_x 净化率判定 NO_x 催化剂的异常。

[0114] 也可任意地在排气通道上设置其它排气净化装置,例如氧化催化剂、柴油微粒过滤器(Diesel Particulate Filter;DPF)。本发明也能够适用于压燃式内燃机以外的内燃机,例如火花点火式内燃机,特别是直喷稀燃汽油发动机。

[0115] 本发明的实施方式不限于上述实施方式,包含于由权利要求规定的本发明思想的所有变形例、应用例、等同物包含于本发明。因此,本发明不应被限定性地进行解释,还能够适用于归属在本发明思想的范围内的其它任意的技术。

[0116] 产业上利用的可能性

[0117] 本发明能够适用于设在内燃机的排气通道中的 NO_x 催化剂。

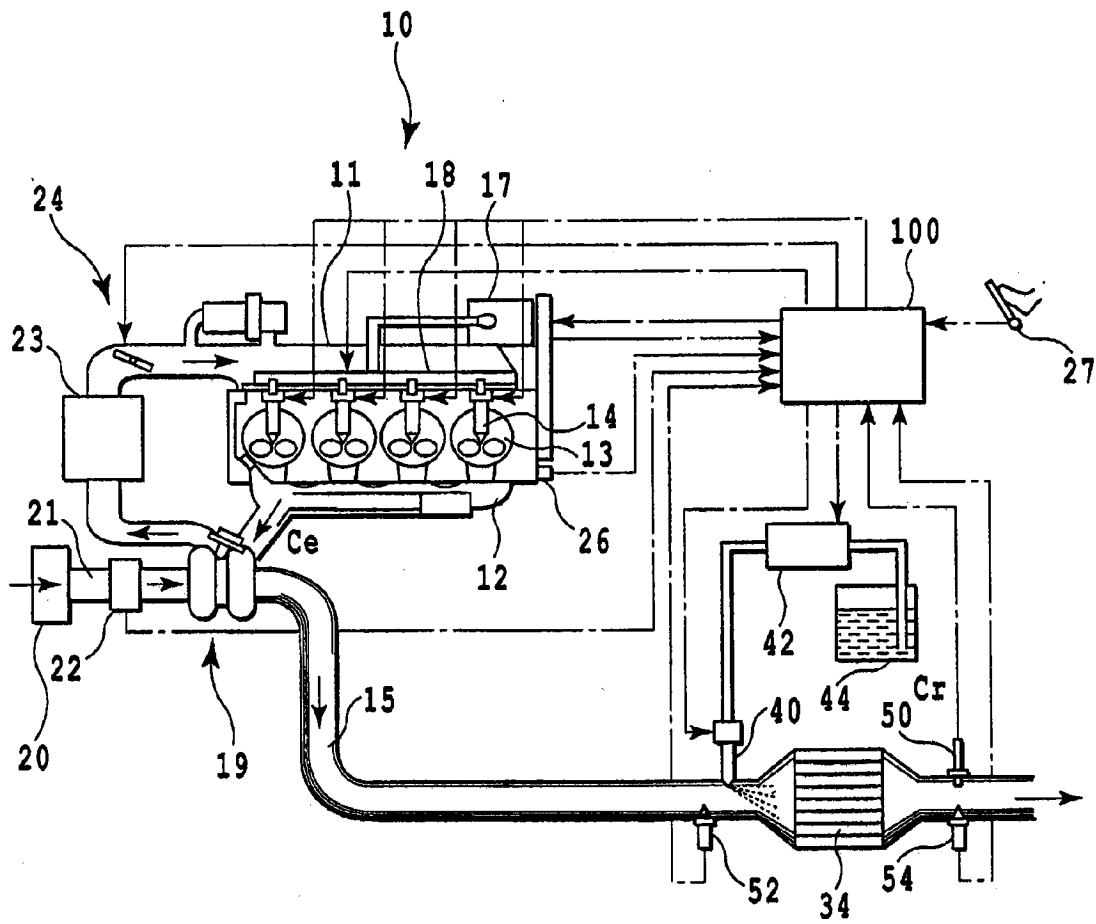


图 1

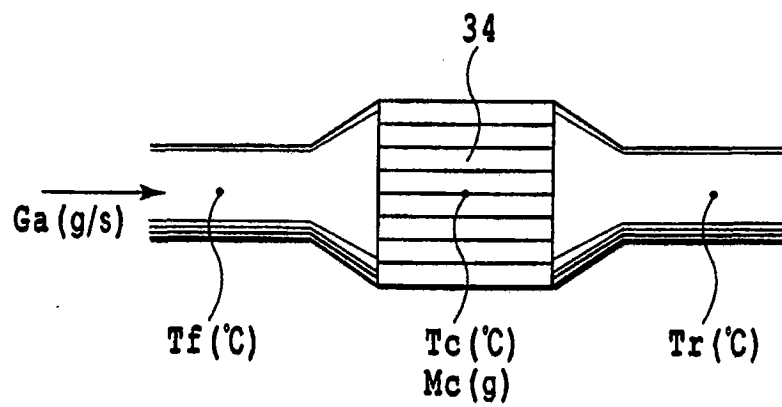


图 2

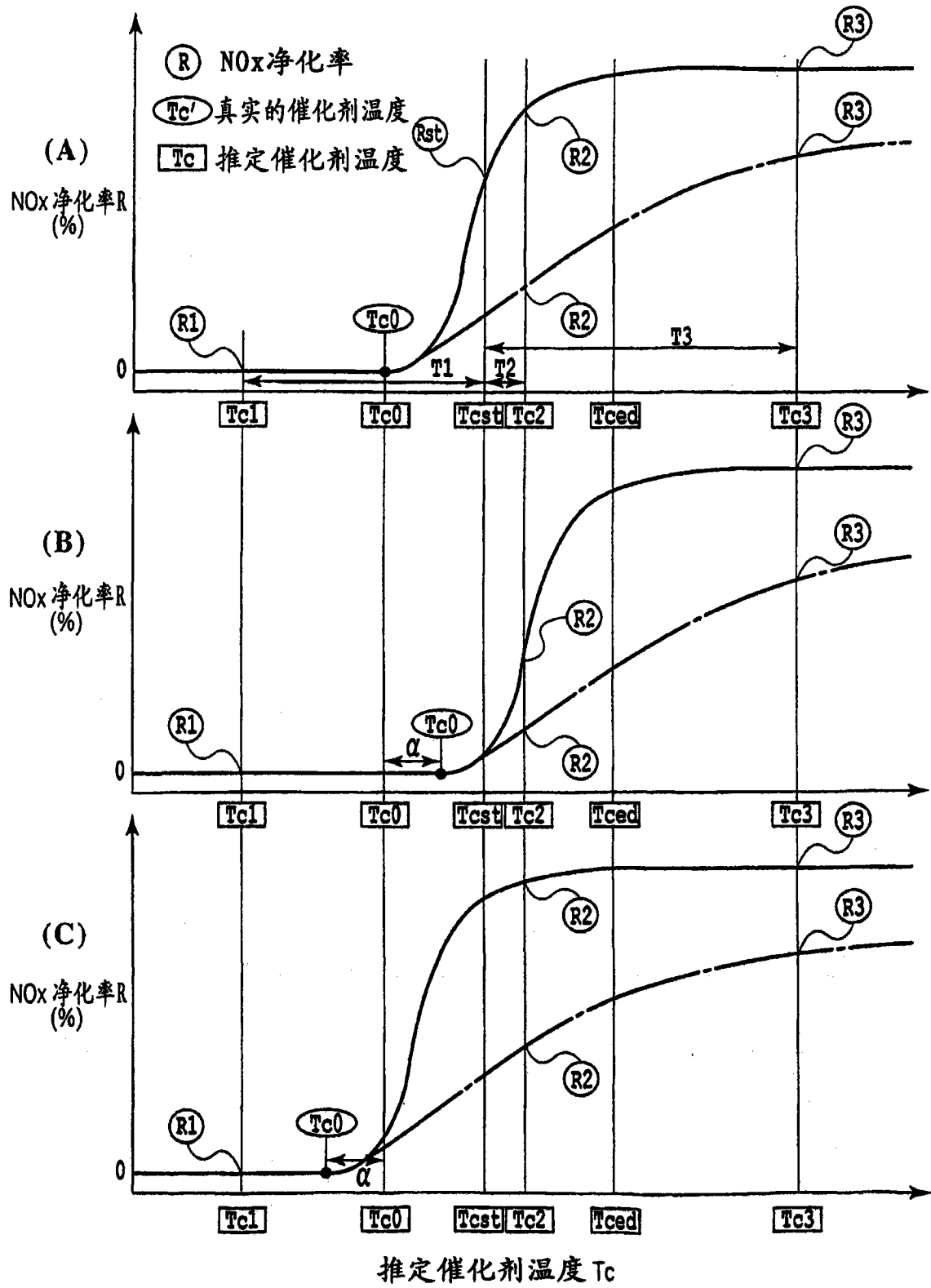


图 3

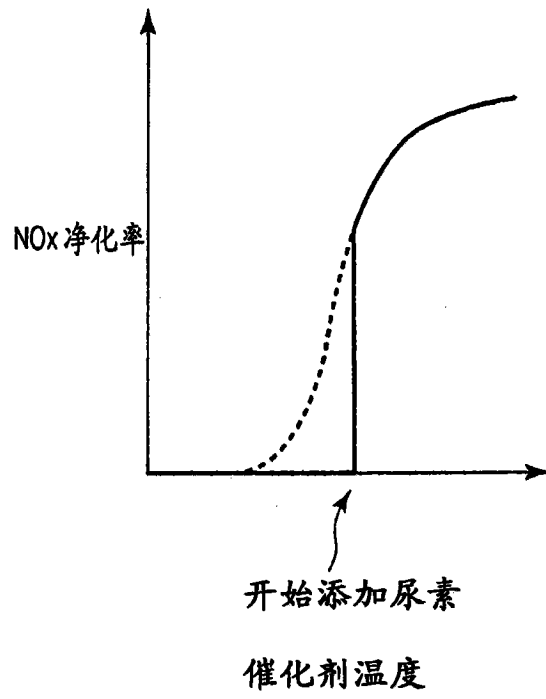


图 4

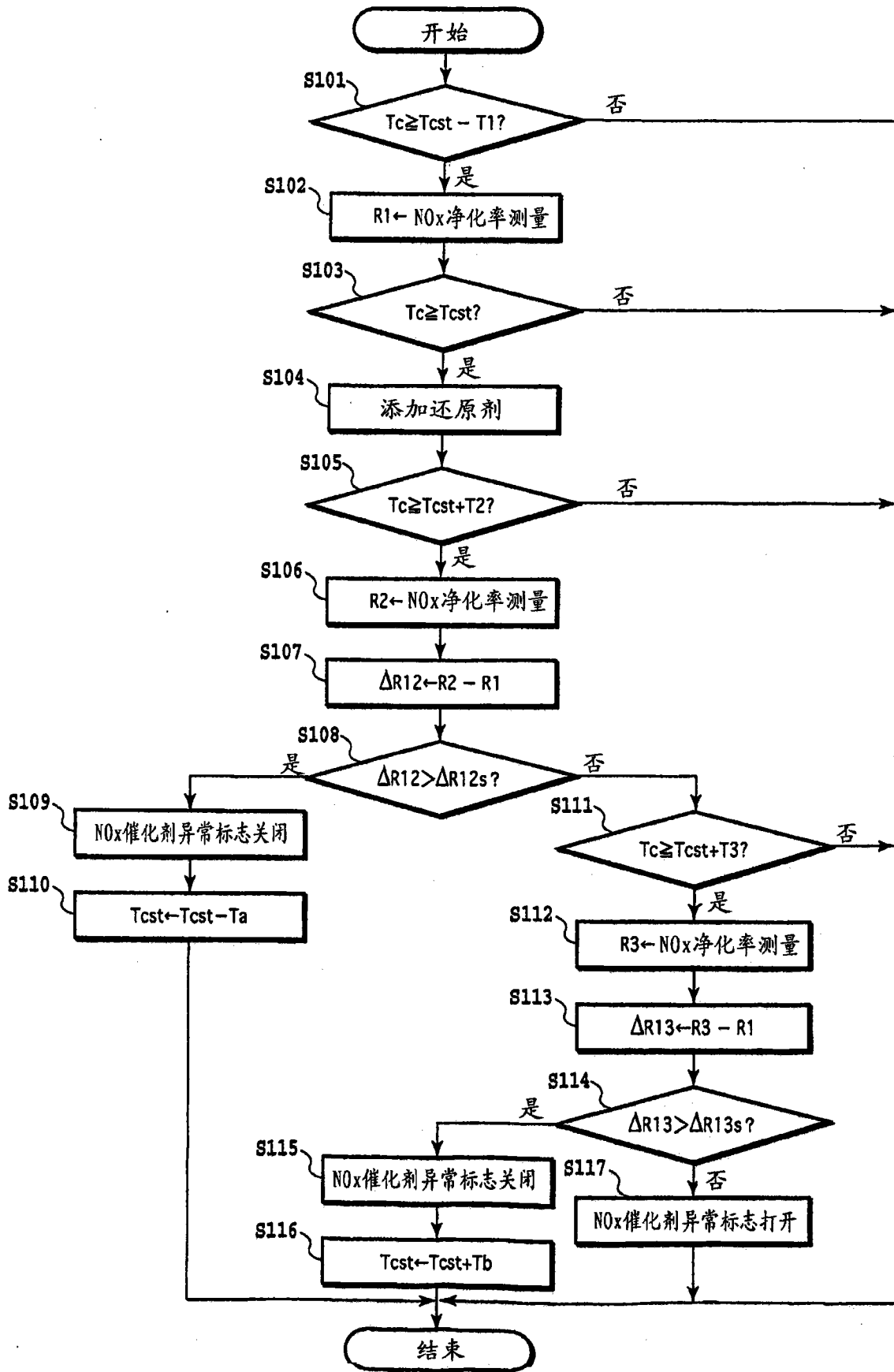


图 5