

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101636564 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200780051684. 6

(22) 申请日 2007. 12. 21

(30) 优先权数据

60/876, 284 2006. 12. 21 US

60/876, 970 2006. 12. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2007/050781 2007. 12. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02008/075111 EN 2008. 06. 26

(73) 专利权人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 陈海鹰 H·S·赫斯三世

A·P·沃克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 韦欣华

(51) Int. Cl.

F01N 3/08(2006. 01)

F01N 3/20(2006. 01)

B01D 53/94(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1972864 A, 2007. 05. 30, 全文.

US 6375910 B1, 2002. 04. 23, 全文.

W0 2004061278 A1, 2004. 07. 22, 全文.

US 20040139737 A1, 2004. 07. 22,

US 7063642 B1, 2006. 06. 20,

US 7063642 B1, 2006. 06. 20,

US 2005160720 A1, 2005. 07. 28, 全文.

审查员 霍登武

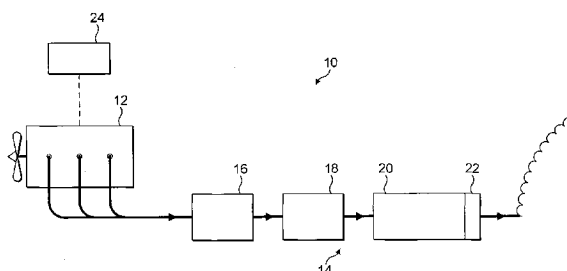
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

包括贫燃内燃发动机和用于其的废气系统的装置

(57) 摘要

本发明提供了装置,其包括:(i) 贫燃内燃发动机;(ii) 用于处理从该发动机中流出的废气的废气系统,该系统包括:(a) 包含 NO_x 吸附剂催化剂(NAC) 的第一基质整体块;和(b) 包含过滤基质的催化的烟灰过滤器(CSF);和(iii) 用于富集废气的设备,以在正常贫燃运行操作期间间歇地提供富集的废气组合物,用于除去吸附在 NAC 之上的硫酸盐,其中该废气系统包括:(c) 位于至少一些 NAC 下游的化合物,该化合物有效地除去和/或转化衍生自除去吸附在 NAC 之上的硫酸盐的富集废气中的至少一些硫化氢。



1. 一种装置,其包括:

(i) 贫燃内燃发动机;

(ii) 用于处理从该发动机中流出的废气的废气系统,该系统包括:

(a) 包含 NO_x 吸附剂催化剂 (NAC) 的第一基质整体块;和

(b) 包含过滤基质的催化的烟灰过滤器 (CSF),该过滤基质包括铂族金属氧化催化剂组分和有效地除去和/或转化在富集废气中的至少一些硫化氢的化合物,该过滤基质具有入口端和出口端,其中该过滤基质的入口端位于废气流动方向上第一基质整体块的下流;和

(iii) 用于富集废气的设备,以在正常贫燃运行操作期间间歇地提供富集的废气组合物,用于除去吸附在 NAC 之上的硫酸盐,

其中该过滤基质具有从其入口端到出口端延伸的长度,其中该有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着过滤基质长度从入口端测量的多于一半路程的点限定的和在下流端由过滤基质本身的出口端限定的基本上均匀长度的区中,并且其中该有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物有效地除去和/或转化衍生自除去吸附在 NAC 之上的硫酸盐的至少一些硫化氢。

2. 权利要求 1 的装置,其中包括有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物的第四基质整体块被布置在过滤基质的下流。

3. 权利要求 1 的装置,其中该废气系统包括布置在发动机和 NAC 之间的氧化催化剂。

4. 权利要求 1 的装置,其中用于富集废气的设备选自下列:

(a) 发动机管理单元,其被配置为间歇地导致发动机排出富集的废气;

(b) 喷射器,用于将还原剂喷射到发动机下流的废气系统所携带的流动废气之中;和

(c) 重整催化剂,用于由废气和柴油燃料产生包含 H_2 和 CO 的气体混合物。

5. 权利要求 1 的装置,其中除去和/或转化硫化氢的化合物选自 NiO 、 CaO 、 Fe_2O_3 和 BaO 。

6. 权利要求 1 的装置,其中该富集设备包括用于控制富集期间 NAC 的温度以从 NAC 中除去和/或转化硫酸盐的设备。

7. 权利要求 6 的装置,其中该富集设备提供净富废气组合物 ($\lambda < 1$),且其中温度控制设备包括用于在废气富集期间间歇地将该废气组合物调节到贫燃侧 ($\lambda > 1$) 以除去和/或转化吸附在 NAC 之上的硫酸盐的设备。

8. 权利要求 7 的装置,其中用于间歇地将废气组合物调节到贫燃侧 ($\lambda > 1$) 的设备控制如下之一或二者:发动机空气/燃料比例;和用于将空气喷射到发动机下流废气中的喷射器。

9. 权利要求 1 的装置,其中该富集设备包括微处理器 (ECU)。

10. 权利要求 1 的装置,其中该贫燃内燃发动机是柴油机,任选地重型柴油机。

11. 包括依据任一前述权利要求的装置的机动车。

12. 一种使贫燃内燃发动机的废气系统中的 NO_x 吸附剂催化剂 (NAC) 脱硫酸盐的方法,该废气系统包括包含 NO_x 吸附剂催化剂 (NAC) 的第一基质整体块;和包含过滤基质的催化的烟灰过滤器 (CSF),该过滤基质包括铂族金属氧化催化剂组分和有效地除去和/或转化在富集废气中的至少一些硫化氢的化合物,该过滤基质具有入口端和出口端,其中该过滤基质的入口端位于废气流动方向上第一基质整体块的下流,该过滤基质具有从其入口端到

出口端延伸的长度,其中该有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着过滤基质长度从入口端测量的多于一半路程的点限定的和在下游端由过滤基质本身的出口端限定的基本上均匀长度的区中,该方法包括如下步骤:

(i) 使硫酸盐化的 NAC 与富集的废气在一定温度下接触一定时间,足以使吸附在其上的含硫物质解吸,由此产生硫化氢;和

(ii) 使含硫化氢的废气与有效地从该富废气中除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物接触,

其中至少一些有效地从废气中除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物被布置在 NAC 的下游。

13. 权利要求 12 的方法,其包括步骤:通过在步骤 (i) 期间间歇地使有效地从富集的废气中除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物与更贫的废气接触,从所述化合物中释放二氧化硫。

包括贫燃内燃发动机和用于其的废气系统的装置

[0001] 本发明涉及包括贫燃内燃发动机、特别是柴油机（且特别是用于车辆应用的）和用于处理从该发动机中流出的废气的废气系统的装置。特别地，本发明涉及包括废气系统的装置，该废气系统包括 NO_x 吸附剂催化剂（NAC）和催化的烟灰过滤器（CSF）。

[0002] NAC 公开于例如 US 5 473 887（其全部内容通过引用而被引入本文），且设计用于吸附来自贫燃发动机（ $\lambda > 1$ ）的氮氧化物（ NO_x ）和在废气中氧浓度降低时使 NO_x 解吸。解吸的 NO_x 可以用适宜还原剂（例如柴油燃料）还原为 N_2 ，通过 NAC 自身的或者位于 NAC 下游的催化剂组分（如铈）加以促进。实际中，随计算的 NAC 剩余 NO_x 吸附容量间歇地使氧浓度适应于期望的氧化还原组合物，例如比正常发动机运行操作更富有（但是仍是未达到化学计量的或者 $\lambda = 1$ 的组合物）、化学计量的或者超过化学计量的（ $\lambda < 1$ ）。氧浓度可以通过许多方式来调节，例如节流、将额外的烃燃料喷射到发动机汽缸内（诸如在排气冲程期间）或者将烃燃料直接喷射到发动机歧管下游的废气中。柴油机中更加复杂的共轨燃料喷射器系统可以用于计量进料非常精确数量的燃料以调节废气组合物。

[0003] 典型 NAC 配方包括催化氧化组分（如铂）、 NO_x - 储存组分（如钡）、和还原催化剂（例如铈）。对于这种配方的贫燃废气之中 NO_x 储存通常给出的一种机理是：

[0004] $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ (1) ; 和

[0005] $\text{BaO} + \text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (2),

[0006] 其中反应 (1) 中，一氧化氮与氧在铂上活性氧化位点上反应以形成 NO_2 。反应 (2) 涉及通过储存材料以无机硝酸盐形式吸附 NO_2 。

[0007] 在更低的氧浓度下和 / 或在升高的温度下，硝酸盐物质变为热动力学上不稳定的且分解，依据如下反应 (3) 产生 NO 或 NO_2 。在适宜还原剂的存在下，这些氮氧化物随后被一氧化碳、氢气和烃还原为 N_2 ，其可以在还原催化剂之上发生（参见反应 (4)）。

[0008] $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO} + 3/2\text{O}_2$ 或者 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ (3) ; 和

[0009] $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ (以及其它反应) (4)

[0010] 在上述反应 (1) ~ (4) 中，反应性钡物质给定为氧化物。但是理解，在空气存在下，大多数钡是碳酸盐或者可能地氢氧化物的形式。本领域技术人员可以使上述反应式相应地适合于氧化物之外的钡物质。

[0011] NAC 使用中的问题，例如在柴油机应用中，是柴油机燃料也含有硫，且其在燃料燃烧期间转化为二氧化硫（ SO_2 ）。 SO_2 通过 NAC 的氧化催化剂组分氧化为 SO_3 ，且 SO_3 通过类似于 NO_2 的机理吸附在 NO_x 吸附剂之上。当然，在用于吸附 NO_x 的 NO_x 储存组分上存在有限数量的活性位点，且由此在 NO_x 储存组分上存在的硫酸盐降低了 NO_x 储存组分吸附 NO_x 总的容量。由此，为了保持足够的 NO_x 储存容量，必须定期从 NAC 中除去硫。但是， NO_x 储存组分如钡的硫酸盐在贫燃废气中比硝酸盐更稳定，且通常比解吸 NO_x 需要更长时间的更高温度和 / 或更富的条件。

[0012] 采用比正常更富的废气组合物将 NAC 脱硫酸盐的主要问题是，将硫酸盐以硫化氢除去。这种化合物具有独特且令人不愉快的臭鸡蛋气味，且由此期望地防止其排放到大气中。

[0013] 近年来已一定程度上减少了该问题,因为超低硫柴油机(最大硫含量 15ppm(wt)的燃料)现在在美国正变为可获得。在欧洲,最大硫含量 50ppm 的柴油机燃料自 2005 年开始已可获得,并且“无硫的”10ppm 硫柴油机燃料在瑞典自 1991 年且最近在丹麦和英国已可获得。

[0014] CSF 公开于例如 US 5 100 632(将其全部内容通过引用而引入本文)。通常,CSF 与混合的被动-主动再生一起使用,其中过滤器在一些操作条件下(例如在高发动机负荷下)被动地再生。在其它操作条件下,例如轻负荷操作,废气温度主动地增加-典型地到约 550 ~ 600℃-以触发定期再生,无论在过滤器中达到给定的烟灰负荷(例如采用被压传感器检测)或是在机动车行驶预定距离之后。通过诸如发动机控制或者燃料注入废气、随后在升温的催化剂之上 HC 氧化(其可以在 CSF 自身之上)的方式,实现升温。

[0015] 包含 NAC 和下游 CSF 的柴油机废气系统公开于例如 SAE2001-01-2065,标题为“Cummins Light Truck Diesel Engine ProgressReport”(将其全部内容通过引用而引入本文)。

[0016] WO 01/12320(将其全部内容通过引用而引入本文)公开了用于内燃发动机的废气系统的壁流式过滤器,该壁流式过滤器包括在上游过滤器末端处基本上气体不可渗透的区域之上的氧化催化剂。任选地,NO_x 吸附剂可以位于在下游过滤器末端处的基本上不可渗透的区域中。

[0017] 存在对于用于贫燃内燃发动机、特别是用于柴油机的废气系统的需求,该发动机排出碳质烟灰颗粒和 NO_x,该废气系统将 NAC 功能与用于处理这些碳质烟灰颗粒的设备集成在一起,且能使 NAC 任选地在富条件下脱硫酸盐,同时减少或抑制 H₂S 排放。我们已研究了包含 NAC 和 CSF 二者的用于贫燃内燃发动机的废气系统,且现在已设计出满足这些要求的排列。

[0018] 依据一方面,本发明提供了包括下列的装置:

[0019] (i) 贫燃内燃发动机;

[0020] (ii) 用于处理从该发动机中流出的废气的废气系统,该系统包括:

[0021] (a) 包含 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)的第一基质整体块(substratemonolith);和

[0022] (b) 包含过滤基质(filter substrate)的催化的烟灰过滤器(CSF);和

[0023] (iii) 用于富集废气的设备,以在正常贫燃运行操作期间间歇地提供富集的废气组合物,用于除去吸附在 NAC 之上的硫酸盐,其中该废气系统包括:

[0024] (c) 位于至少一些 NAC 下游的化合物,该化合物有效地除去和/或转化衍生自除去吸附在 NAC 之上的硫酸盐的富集废气中的至少一些硫化氢。

[0025] 本文中“富集的”表示“相对于正常运行操作”。富集的废气组合物由此可以是仅不足化学计量的(即 $\lambda > 1$)、净化学计量的($\lambda = 1$)或者净富的(即 $\lambda < 1$),其中 λ = 实际空气-燃料比例/化学计量空气-燃料比例。但是,优选地,富集状态是净富的,即 $\lambda < 1$ 。

[0026] 过滤基质可以适用于俘获和保持柴油机颗粒物质的目的的任何类型,包括壁流式过滤器、烧结金属过滤器和部分过滤器,如 EP 1276549 和 EP 1057519 中公开的那些(将两个文献的全部内容通过引用而被引入本文)。该第一基质整体块可以是流通式基质整体块或过滤基质,如部分过滤基质。

[0027] CSF 催化剂可以是适用于该目的的任意类型,包括负载在适宜载体材料(包括氧化铝和氧化铈或混合氧化物或者氧化铈和氧化锆的复合氧化物)之上的铂和/或钯。但是,在依据本发明的第二种实施方式中(参见下面),该第一基质整体块是过滤基质,且 NAC 组合物起到 CSF 催化剂的作用。

[0028] 典型地, NAC 将包含催化氧化组分(如铂、钯或者铂和钯二者), NO_x 储存组分(如碱土金属氧化物、碱金属氧化物或者铜系金属的氧化物,例如氧化铜、氧化钼,或者这些氧化物的任意两种或多种的混合物),和还原催化剂(例如铈),但是铈可以位于过滤器的出口通道上或者完全在过滤器的下游,例如位于下游流通式基质上。虽然 NAC 典型地以涂层施用到蜂窝式基质整体块上,也能够以挤出型蜂窝提供第一基质整体块。当 NAC 以挤出物存在时,能够将其他催化剂涂料涂布到该挤出物上以在单“块”上组合催化剂功能。

[0029] 期望地,富集设备包括微处理器(ECU),其可以包括发动机控制单元的一部分。

[0030] 在依据本发明的第一种实施方式中,过滤基质位于第一基质整体块的下游。特定实施方式中,该第一基质整体块包括 NAC 和有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物。例如,排列可以是使得,第一基质整体块具有在其入口端和出口端之间延伸的长度,其中该 NAC 位于在上游端由第一基质整体块的入口端和在下游端由沿着第一基质整体块从入口端测量的多于一半路程的点所限定的、基本上均匀长度的第一区中,且该有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着第一基质整体块长度从入口端测量的多于一半路程的点和在下游端由第一基质整体块的出口端限定的、基本上均匀长度的第二区中。

[0031] 在依据本发明的第一种实施方式的另一特定实施方式中,第二基质整体块位于第一基质整体块的下游,该第二基质整体块包括有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物。

[0032] 依据本发明的前述第二种实施方式,第一基质整体块是过滤基质。这种废气系统特征的组合有利于废气系统之内的空间节省,其适用于机动车应用,以及过滤基质之内的热量保持,其可以促进其中催化的化学反应。特定实施方式中,该过滤基质包括 NAC 和有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物二者。如此,在一种这样特定的实施方式中,排列使得,过滤基质具有在其入口端和出口端之间延伸的长度,其中该 NAC 位于在上游端由过滤基质的入口端和在下游端由沿着过滤基质从入口端测量的多于一半路程的点所限定的、基本上均匀长度的区中,且该有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着过滤基质长度从入口端测量的多于一半路程的点和在下游端由过滤基质的出口端自身限定的、基本上均匀长度的第四区中。

[0033] 依据本发明的第二种实施方式的另一特定实施方式中,第二基质整体块可以位于过滤基质的下游,该第二基质整体块包括有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物。

[0034] 依据本发明的第三种实施方式中,过滤基质具有入口端和出口端,且该过滤基质的入口端位于废气流动方向上第一基质整体块的下游。该有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物位于布置在第一基质整体块与过滤基质之间的第三基质整体块之上,和/或该第一基质整体块包括 NAC 和有效地除去和/或转化至少一些硫化氢的化合物。依据后一种排列的实施方式中,该第一基质整体块具有在其入口端和出口端之间延伸的长度,其

中该 NAC 位于在上游端由第一基质整体块的入口端和在下游端由沿着第一基质整体块长度从入口端测量的多于一半路程的点所限定的、基本上均匀长度的第一区中,且该有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着第一基质整体块长度从入口端测量的多于一半路程的点和在下游端由第一基质整体块的出口端限定的、基本上均匀长度的第二区中。

[0035] 依据本发明第三种实施方式的另一实施方式中,该过滤基质包括有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物。实施方式中,可以将该化合物涂布在过滤基质的整个长度之上,在上游段由过滤基质的入口端限定的区中,在下游端由过滤基质的出口端限定的区中,或者在过滤基质的入口端与出口端之间任意位置处由入口端本身或者出口端本身限定的区中。特定实施方式中,该过滤基质具有从其入口端到出口端延伸的长度,该有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由入口端自身和在下游由沿着过滤基质长度从入口端测量的至多一半路程的点限定的、基本上均匀长度的第五区中。

[0036] 依据另一特定实施方式,该过滤基质具有从其入口端到出口端延伸的长度,其中该有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着过滤基质长度从入口端测量的多于一半路程的点限定的和在下游端由过滤基质本身的出口端限定的基本上均匀长度的区中。

[0037] 除了上文中与本发明的第二种或第三种实施方式相关联地公开的有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物的位置或每个位置之外,第四基质整体块包括有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物,可以布置在过滤基质的下游。

[0038] 总之,该有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物位于废气系统中下列位置的一处:

[0039] (1) NAC 和过滤基质之间;

[0040] (2) NAC 下游的第一基质之上;

[0041] (3) 过滤基质之上;

[0042] (4) 过滤基质和废气系统大气出口之间;

[0043] (5) 位置 (1) 和 (2) 二者;

[0044] (6) 位置 (2) 和 (3) 二者;

[0045] (7) 位置 (1) 和 (3) 二者;和

[0046] (8) 全部位置 (1)、(2) 和 (3)。

[0047] 该废气系统包括布置在发动机和 NAC 之间的氧化催化剂。该氧化催化剂可以氧化吸附在柴油烟灰颗粒上的未燃烧的烃和可溶性有机部分烃以及废气中的一氧化碳。这种氧化催化剂的组成是本领域中众所周知的,且包括例如 US 5 491 120 (将其全部内容通过引用而引入本文)。氧化催化剂也可以配置成氧化一氧化氮,除了氧化 HC 和 CO 之外。通常,将 DOC 涂布在流通式基质整体块上,但是它们也可以涂布在柴油机粒子过滤器上以形成催化的烟灰过滤器 (CSF)。在依据本发明的第二种实施方式中,其中该过滤基质包括 NAC,该氧化催化剂可以将 NO 氧化为 NO₂,且可以将过滤基质中夹带的粒子物质在 NO₂ 氧化,如 WO 01/12320 中所述。

[0048] 在一组实施方式中 (其可以本发明的第一种、第二种和第三种实施方式组合使用),该氧化催化剂位于布置在发动机和第一基质整体块之间的单独的基质整体块之上。

[0049] 替换地,其中该第一基质整体块具有在其入口端和出口端之间延伸的长度,且该氧化催化剂位于上游端由第一基质整体块的入口端和在下游端由 NAC 限定的、基本上均匀长度的第六区中,即包含 NAC 的区,可以在上游端由包含氧化催化剂的区的下游端限定。这种排列也可以与本发明的第一种、第二种和第三种实施方式的任一种一起使用。

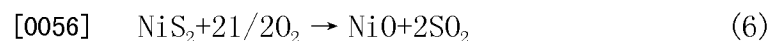
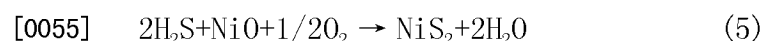
[0050] 由此,一种特定实施方式中,该有效地除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物位于在上游端由沿着第一基质整体块长度或过滤基质长度从入口端测量的多于一半路程的点限定的且在下游端由第一基质整体块或过滤基质的出口端自身限定的、基本上均匀长度的第七区中。

[0051] 用于富集废气的设备可以包括管理单元,使其配置成间歇地导致发动机排出富集的废气。替换地,或者额外地,其可以包括喷射器,用于将还原剂喷射到发动机下游的废气系统所携带的流动废气之中。替换地,或者额外地,可以用形成的氢气和一氧化碳来富集该废气,例如通过进料发动机燃料和一部分废气到重整催化剂中,并随后将获得的混合物进料回到 NAC 上游的废气中。适用于该反应的催化剂公知为重整催化剂,其示例性实例包括基于铂族金属 (PGM) 和镍 (Ni) 的催化剂。关于进一步详细内容,可以参照 D. L. Trimm 和 Z. I. Onsan 在 *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 第 43 卷 (2001) 第 31 ~ 84 页 (将其全部内容通过引用而引入本文)。

[0052] 依据本发明的这种实施方式,其它适宜的重整催化剂包括分散在难熔氧化物载体材料 (其包括铈和锆的阳离子) 之上高达 2wt% (例如 1wt%) 的铑 - 例如参见我们的 W099/48805,将其全部内容通过引用而引入本文。除了负载高达 2wt% Rh,如高达 1wt% Rh,其它催化剂包括低含量的 Pt (高达 0.5wt%,例如 0.1wt%),和 Rh-Pt 包含高达 2wt% Rh (例如高达 1wt% Rh) 和高达 0.5wt% Pt (例如高达 0.1wt%)。用于 Rh、Pt、Rh-Pt 和 Ni 的载体包括氧化铝、二氧化钛、氧化铈、氧化锆、氧化硅、氧化硅 - 氧化铝以及含有其两种或多种的混合物和混合氧化物。

[0053] 除去和 / 或吸附硫化氢的化合物可以是能够在富条件下储存和 / 或转化硫化氢的任意材料。一种实施方式中,该除去和 / 或转化硫化氢的化合物选自 NiO、CaO、Fe₂O₃ 和 BaO。

[0054] 反应式 (5) 中阐述了 H₂S 在除去和 / 或转化硫化氢的化合物中的吸附,且反应 (6) 中阐述了贫条件下的解吸:



[0057] 虽然除去和 / 或转化硫化氢的化合物可以与 NAC 和 / 或 CSF 的铂族金属氧化物催化剂组分 (例如铂和 / 或钯) 一起存在,但优选的化合物 NiO 可以使 PGM 催化剂的烃和一氧化碳活性中毒。由此,期望地通过使材料位于单独的决然不同的区或基质中使这种除去和 / 或转化硫化氢的化合物分离。

[0058] 富集设备可以包括用于控制富集期间 NAC 的温度以从 NAC 中除去硫酸盐的设备。

[0059] 一种实施方式中,其中该富集设备提供净富废气组合物 ($\lambda < 1$),且温度控制设备包括用于在废气富集期间间歇地将该废气组合物调节到贫燃侧 ($\lambda > 1$) 以除去和 / 或转化吸附在 NAC 之上的硫酸盐的设备。该用于间歇地将废气组合物调节到贫燃侧 ($\lambda > 1$) 的设备可以控制如下之一或二者:发动机空气 / 燃料比例;用于将空气喷射到发动机下游废气中的喷射器;和 / 或柴油燃料和废气供给重整催化剂。这样具有额外的益处,储存在除

去和 / 或转化硫化氢的化合物之上的硫以二氧化硫释放,其可以如此排放到大气中,特别是在除去和 / 或转化硫化氢的化合物位于 CSF 的下游端上或者置于 CSF 下游的单独的基质整体块上的时候。在 CSF 上游释放的二氧化硫可以在 CSF 催化剂上氧化为三氧化硫,该三氧化硫在与废气中的水(蒸汽)结合时可以形成硫酸细颗粒,其可以有助于在用于满足相关排放标准的试验循环中检测到的全部粒子。

[0060] 实际中,使 NAC 与富废气组合物进行接触,随后可以以循环模式或者非循环模式实现贫燃废气,例如通过负反馈来控制,使得 NAC 保持在期望的温度窗口之内以实现最佳的脱硫酸盐,同时限制了 NAC 本身的任意水热失活。

[0061] 该贫燃内燃发动机可以是柴油机,如轻型柴油机或重型柴油机,如相关法规所定义。但是,期望时,其也可以是汽油贫燃发动机。

[0062] 依据第二方面,本发明提供了包括依据本发明的装置的机动车。

[0063] 依据第三方面,本发明提供了使贫燃内燃发动机的废气系统中的 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)脱硫酸盐的方法,该废气系统包括包含 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)的第一基质整体块;和包含过滤基质的催化的烟灰过滤器(CSF),该方法包括如下步骤:

[0064] (i) 使硫酸盐化的 NAC 与富集的废气在一定温度下接触一定时间,足以使吸附在其上的含硫物质解吸,由此产生硫化氢;和

[0065] (ii) 使含硫化氢的废气与有效地从该富废气中除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物接触,

[0066] 其中至少一些有效地从废气中除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物布置在 NAC 的下游。

[0067] 一种实施方式中,该方法包括步骤:通过在步骤(i)期间间歇地使有效地从富集的废气中除去和 / 或转化至少一些硫化氢的化合物与贫废气接触,从所述化合物中释放二氧化硫。

[0068] 为了更全面地理解本发明,现在将参照附图来描述其实施方式,其中:

[0069] 图 1 是显示依据本发明的装置的第一种实施方式的示意图;

[0070] 图 2 是显示依据本发明的装置的第二种实施方式的示意图;和

[0071] 图 3 是显示在合成催化剂活性试验(SCAT)装置中试验的 33% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 堇青石催化剂粉末样品之上富 / 贫循环制度期间下游检测的 H_2S 和 SO_2 的图表。

[0072] 图 1 显示了装置 10,其包括燃料喷射式涡轮增压柴油发动机 12 和废气系统 14,该废气系统 14 包括位于涡轮增压(涡轮增压未显示)下游的柴油机氧化催化剂(DOC)16,在流动方向上(箭头所示)之后又是 NO_x 吸附剂催化剂(NAC)18、和催化的烟灰过滤器(CSF)20,其中该过滤基质是如 EP1276549 中所述的部分过滤器。在截然不同的区 22 中位于部分过滤器出口端之上的是包含镍的涂层(在富条件下,该镍可以以镍金属存在,且可能地在贫运行条件下以碳酸盐存在),用于吸附富废气中的硫化氢。由此,“包含镍”表示用于吸附富废气中的硫化物的镍化合物。将 DOC 和 NAC 各自涂布在流通式陶瓷基质整体块上。

[0073] 常规操作中,包括微处理器的发动机控制单元 24 间歇地(例如 2~3 分钟)控制发动机的燃料喷射制度,以在正常贫运行操作期间瞬时(例如高达几秒钟)富集废气系统的废气,当检查到 NAC 18 吸附 NO_x 的容量降低且需要再生时。

[0074] 在例如几千公里的机动车服务期间,燃料和润滑油中的硫可以变为吸附在 NAC

上,降低了 NAC 吸附 NO_x 的有限容量。当检测到应将 NAC 脱硫酸盐时,发动机控制单元启动例如高达 10 分钟持续时间的脱硫酸盐制度,其中控制发动机燃料喷射以使废气变富 ($\lambda < 1$)。DOC16 之上未燃烧的烃和 CO 的燃烧以及 NAC 本身的氧化催化剂组分使 NAC 的温度升高到将富废气中的硫以硫化氢从 NAC 中除去。在过滤器 20 下游端上从在区 22 中接触含镍的涂层组分的废气中除去至少一些硫化氢。

[0075] 为了通过将储存的硫以二氧化硫释放以在区 22 中使硫化氢吸附剂再生并防止对 NAC 的过度水热损伤,在脱硫酸盐制度期间控制废气组成以简要地返回到贫燃侧 ($\lambda > 1$)。本实施方式中,通过发动机控制单元 24 的方式控制发动机空气 / 燃料比例,获得贫废气组合物。但是,也可以通过提供用户喷射空气到发动机控制单元 24 控制的发动机下游的废气中的喷射器,获得贫废气。

[0076] 图 2 显示了依据本发明的装置的替换的实施方式,其中相同标号组件表示如图 1 中所公开的不同组件。装置 30 包括废气系统 32,其中 34 是流通式陶瓷基质整体块,从其入口端到整个长度“L”的少于一半路程上,在区 36 中涂布有氧化催化剂组合物,且在上游端由区 36 和在下游端由基质整体块的出口端限定的区 38 中涂布有 NAC 组合物。基质整体块 34 的下游是单独的、相对短的流通式基质整体块 40,涂布有基于氧化钙的硫化氢吸附剂组合物。基质整体块 40 的下游是包含陶瓷壁流式过滤基质的 CSF。

[0077] 参考数字 44 表示燃料喷射器,配置其以从容器 46 喷射烃还原剂供给到在废气系统 30 中在发动机 12 与基质整体块 34 之间流动的废气中。通过致动器 48 控制还原剂到喷射器喷嘴的流动,其又通过发动机控制单元 24 来控制。提供空气喷射器 28 以将空气喷射到在废气系统 30 中在基质整体块 34 与涂布有硫化氢吸附剂的基质整体块 40 之间流动的废气中。控制喷射通过空气泵 52 开动,其通过发动机控制单元 24 来控制。

[0078] 图 2 中显示的实施方式的使用非常类似于上文中关于第一种实施方式(图 1 中所示)所述的使用,除了出于 NAC 再生和 NAC 脱硫酸盐的目的采用燃料喷射器 44 来进行废气富集,且出于防止 NAC 过热和出于再生硫化氢吸附剂的目的,通过控制致动器 48 和空气泵 52 的相互作用且由此控制还原组分和空气进入废气之中来进行废气的氧化还原组成。

[0079] 仅仅通过例证的方式提供了如下实施例。

实施例

[0080] 通过将浸渍有适当浓度的硝酸镍水溶液的颗粒 Al_2O_3 在空气中 650°C 下煅烧 2 小时制得的 0.01g 粉末化 33% $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与相同重量的粉末化堇青石混合。使所获粉末在合成催化剂活性试验 (SCAT) 装置中重复地暴露于 140ppm H_2S 、1% H_2 、余量 He/N_2 的富废气混合物 41.7 分钟,随后暴露于 0.8% O_2 、余量 He 的贫废气混合物 8.3 分钟。图 3 显示了 450°C 下重复循环之上检测到的催化剂下游气体的 SO_2 和 H_2S 含量。可以从该图中看出,以 NiS_2 储存的硫之间的物料平衡与将入口气体混合物从富转换到贫之后立即以 SO_2 排出的数量相同。在 550°C 和 650°C 下重复该实验,获得相同结果。试验结束时已使相同样品循环了 35 小时以上,不存在吸附 / 解吸活性的损失。

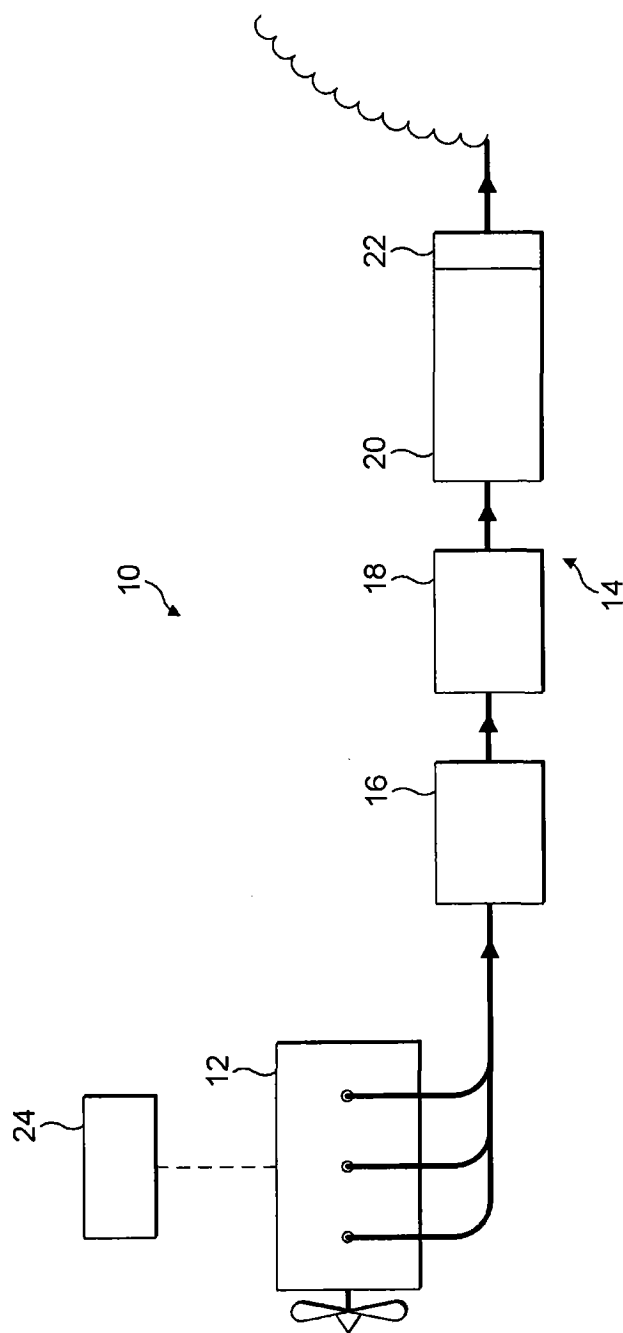


图 1

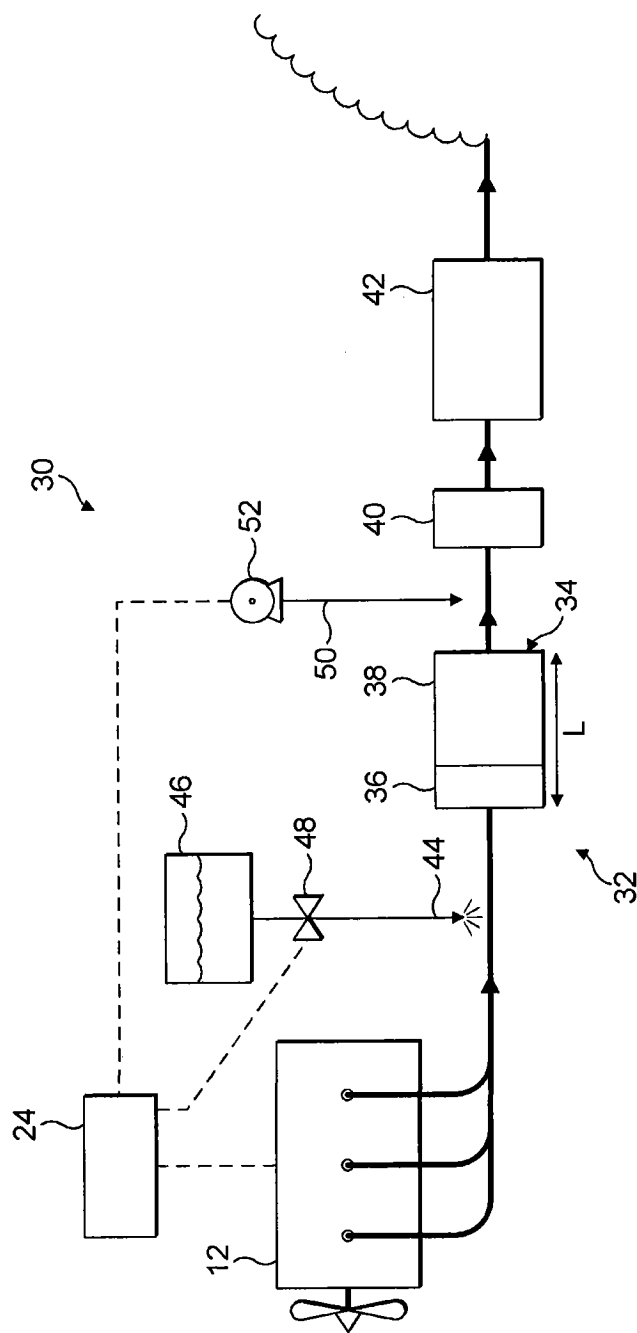


图 2

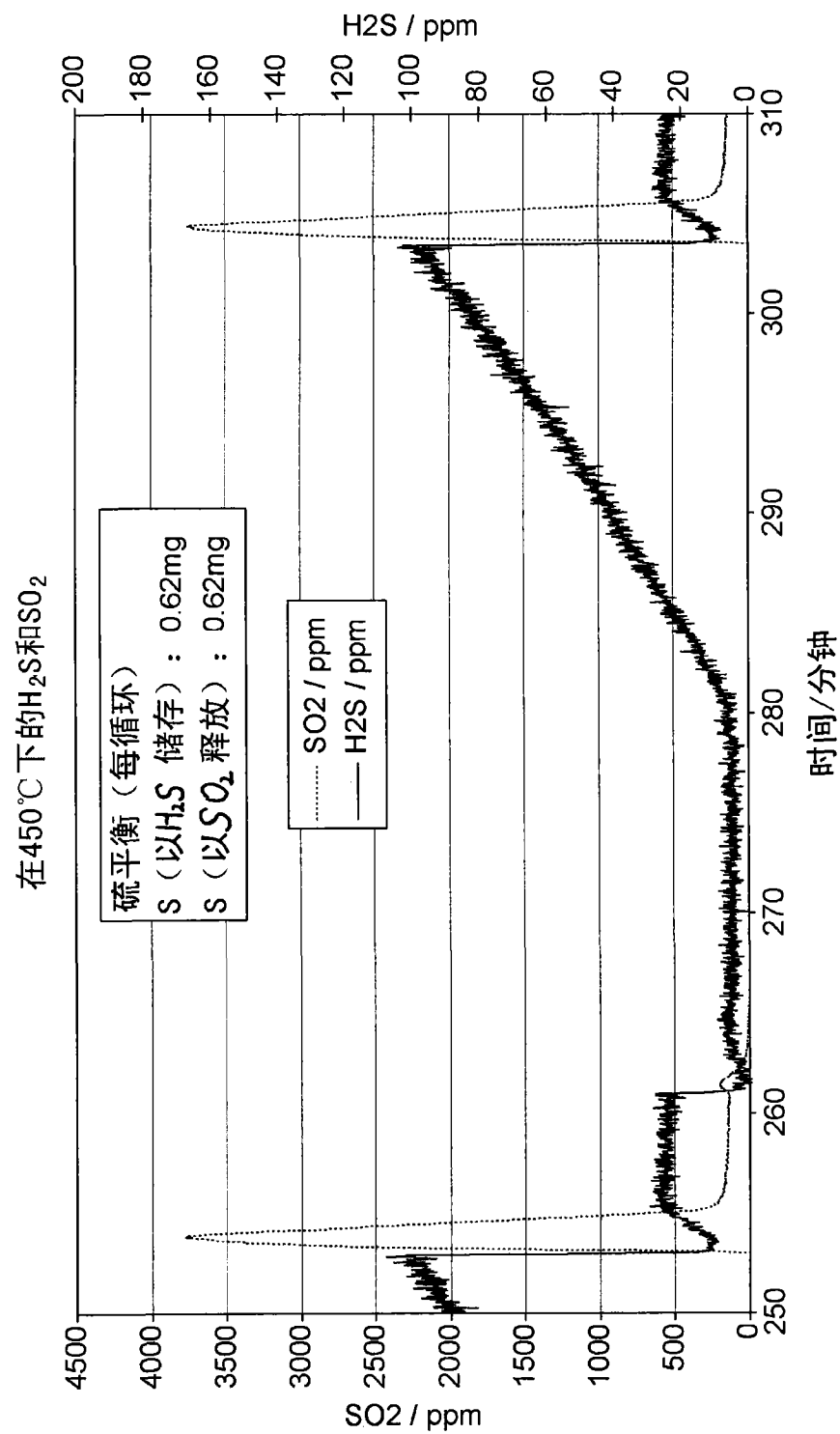


图 3