

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

F01N 3/20

F02D 41/14



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99809452.8

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110620C

[22] 申请日 1999.6.24 [21] 申请号 99809452.8

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 7 [33] DE [31] 19835808.3

[32] 1998. 10. 24 [33] DE [31] 19849082.8

[86] 国际申请 PCT/EP99/04397 1999.6.24

[87] 国际公布 WO00/08312 德 2000.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.7

[71] 专利权人 大众汽车有限公司

地址 德国沃尔夫斯堡

[72] 发明人 E·波特

[56] 参考文献

EP0244127 1987.11.04

WO9812423 1998.03.26

审查员 肖光庭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 苏娟 黄力行

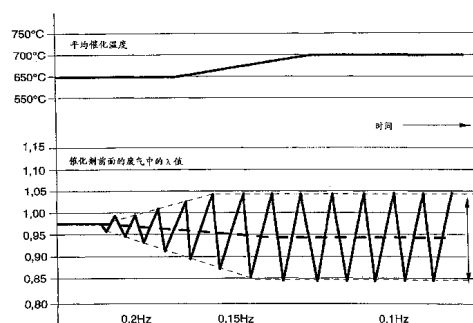
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 NO_x 存储催化剂的一种与温度和 λ 值有关的脱硫方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在稀薄燃烧的内燃机后面连接的 NO_x 存储器或 NO_x 存储催化剂的脱硫方法。根据这种方法,在预定的相对低的脱硫温度大约 600℃ 调节后, λ 值首先在一定的时间间隔下降到一个大约 0.98 的恒定值,然后该 λ 值围绕一个平均 λ 值波动,该平均 λ 值从首先调节的起始值作为时间的函数下降到大约 0.93 ~ 0.95。其中,振幅最好增加到一个最大值 ± 0.1 ,与此同时,振动频率则大约从 0.2 赫兹下降到大约 0.1 赫兹。此外,为了提高脱硫速度,平均催化温度也作为时间的函数上升到大约 700 ~ 720℃。给定的工艺参数总是根据所用的相应催化剂系统这样进行选择的,即在抑制不希望有的硫化氢排放的过程中,沉积的硫主要以二氧化硫的形式释放,并达到尽可能短的脱硫时间。这些参数的变化既可与时间有一定的相互关联又可与时间相互无关的方式进行。

知识产权出版社出版



ISSN 1008-4274

1. 一种在稀薄燃烧的内燃机后面连接的 NO_x 存储催化剂的脱硫方法, 通过调节预定的脱硫温度和断续的浓-稀工况来实现, 该工况包括一种在一定时间间隔内具有一个恒定的 λ 值 <1 的运行方式, 在该时间间隔内基本上抑制硫化氢的排放, 并包括一个紧接着的周期性运行方式, 此时的 λ 值围绕一个平均值波动, 该平均值从起初调节成的恒定 λ 值开始作为时间的函数进行下降, 其中, λ 值通过振荡周期性地总是迅速下降到低于 0.98, 以基本上抑制硫化氢的排放。

2. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 该时间间隔为 5~50 秒。

3. 按权利要求 2 的方法, 其特征为, 该时间间隔为 5~20 秒。

4. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 起初调节成的恒定的 λ 值介于 0.95 和 1 之间。

5. 按权利要求 4 的方法, 其特征为, 起初调节成的恒定的 λ 值为 0.98。

6. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 在周期性的工况过程中, λ 值围绕一个平均的 λ 值波动, 该平均 λ 值从起初调节成的恒定 λ 值作为时间的函数下降。

7. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 该平均值下降到一个介于 0.90 和 0.96 之间的值。

8. 按权利要求 7 的方法, 其特征为, 该平均值下降到一个介于 0.93 和 0.95 之间的值。

9. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 下降速度为每分钟 0.01~0.2。

10. 按权利要求 9 的方法, 其特征为, 下降速度为每分钟 0.03~0.07。

11. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 该平均 λ 值在达到第一次最小值后相对时间来说保持恒定。

12. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振幅作为时间的函数进行增加。

13. 按权利要求 12 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动

的振幅在达到一个最大值后相对时间来说保持恒定。

14. 按权利要求 12 的方法, 其特征为, 振幅 $\leq \pm 0.1$ 。

15. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率为 0.05 ~ 0.5 赫兹。

16. 按权利要求 15 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率为 0.1 ~ 0.2 赫兹。

17. 按权利要求 15 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率作为时间的函数进行减小。

18. 按权利要求 17 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率由 0.2 赫兹减小到 0.1 赫兹。

19. 按权利要求 17 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率以每分钟 0.01 ~ 0.5 赫兹进行减小。

20. 按权利要求 19 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率以每分钟 0.05 ~ 0.2 赫兹进行减小。

21. 按权利要求 17 的方法, 其特征为, λ 值围绕平均值波动的振动频率在达到第二次最小值后相对时间来说保持恒定。

22. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 在 5 ~ 50 秒后, 在周期性运行方式中稀薄燃烧的时间百分数达到了 5% ~ 50%。

23. 按权利要求 22 的方法, 其特征为, 在 10 ~ 20 秒后, 在周期性运行方式中稀薄燃烧的时间百分数达到了 5% ~ 50%。

24. 按权利要求 22 的方法, 其特征为, 在周期性运行方式中稀薄燃烧的时间百分数为 10% ~ 20%。

25. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 调节的脱硫温度介于 580℃ 和 620℃ 之间。

26. 按权利要求 25 的方法, 其特征为, 调节的脱硫温度为 600℃。

27. 按权利要求 1 的方法, 其特征为, 调节的脱硫温度作为时间的函数进行增加。

28. 按权利要求 27 的方法, 其特征为, 脱硫温度增加到 680 ~ 760℃。

29. 按权利要求 28 的方法, 其特征为, 脱硫温度增加到 700 ~

720℃。

30. 按权利要求 27 的方法，其特征为，脱硫温度以 20~200℃/分钟进行增加。

31. 按权利要求 30 的方法，其特征为，脱硫温度以 50~100℃/分钟进行增加。

32. 按权利要求 27 至 31 任一项的方法，其特征为，在脱硫过程开始和/或结束时，脱硫温度在一定的时间间隔保持恒定。

NO_x 存储催化剂的一种与温度
和 λ 值有关的脱硫方法

5 本发明涉及权利要求 1 前序部分所述的一种连接在内燃机后面的 NO_x 存储器或 NO_x 存储催化剂的脱硫方法。

NO_x 存储催化剂用来存储稀薄燃烧的内燃机的氮氧化物 NO_x。但在用含硫的燃料时，在催化的有效表面上总是生成一些稳定的硫酸盐，这些硫酸盐导致催化剂的慢性中毒并逐渐降低它的 NO_x 淀积能力。但
10 与三元催化剂中的铅中毒不同的是，只要足够高的催化剂温度高于 550℃ 左右并在很小的剩余含氧量时存在足够高的有害物质放量，NO_x 存储催化剂的这种硫化物中毒是完全可逆的或者至少大多数是可逆的。

所以在 NO_x 存储催化剂中，实际上是通过调节适当的脱硫温度和降低含氧量即减小 λ 值在周期间隔内进行去硫或脱硫。在这种情况下， λ 值一般低于 1.05，亦即在内燃机的浓燃烧工作区甚至最好低于 1，因为在 λ 值较高时，势必以太低的反应速度进行脱硫，从而造成不希望有的长的脱硫时间。
15

在 NO_x 存储催化剂脱硫时，淀积的硫主要以 SO₂ 和 H₂S 的形式释放，其中很小的量也会继续形成含硫的分子。虽然脱硫速度随较浓的废气即随 λ 值的下降而增加，但在增加的过程中，产生 SO₂ 较少，而产生 H₂S 则较多，后者的生成是不受欢迎的，因为它产生难闻的气味。为避免这种难闻的气味，先有技术在 λ 值大于 0.98 左右的情况下进行 NO_x 存储催化剂的脱硫，因为这时只生成可以忽略不计的微量的
20 H₂S。当然这个优点始终与仍然相当长的脱硫时间、从而又与相当高的油耗联系在一起。
25

所以，为了减少脱硫时间，在未提前公开的德国专利申请号 198 27 195.6 或 WO 99/66185 中，即由本申请人公开的一种方法中，建议周期性地降低 λ 值到低于 0.98，周期性的下降时间每次都很短，所以在很大程度上抑制了不希望有的硫化氢的生成。这种方法基于这样的认识，即在 λ 值下降到低于 0.98 时，沉积在催化剂中的硫的一部分首先加速地以表征 SO₂ 排放峰值的形式释放，而硫化氢的生成则以一定
30

的时间延迟才开始, 总的来说, 明显慢于 SO_2 的生成, 而且持续较长的时间间隔。所以通过及时增加 λ 值可在同时加速 SO_2 生成的情况下大大抑制不希望有的硫化氢的生成。

作为工艺背景, 英国专利 GB-A-2318418 也公开了一种借助于在 NO_x 再生过程中废气组分的变化来对设置在一个稀薄燃烧的内燃机废气气路中的存储器功能或存储器效率进行监视的方法和系统。在存储器效率下降到低于一个预定的最小值时进行稀薄燃烧时间的缩短。在低于一个预定的最小稀薄燃烧时间时, 通过把废气温度升高到超过 550°C 和废气的浓化开始脱硫。测出脱硫过程之间的持续时间并与一个预定的最小持续时间比较, 当其低于后者时, 给出一个适当的显示, 并转变成化学计量的工作状况。

本发明旨在提出一种改进的脱硫方法, 该方法在同时抑制不希望有的硫化氢生成的情况下实现带硫的 NO_x 存储催化剂的更快的再生。这种改进的方法的特点尤其表现在沉积的硫的最后 20% 的尽快释放, 这种释放一般只以相当小的再生速度进行, 因为不再是洗涤涂层表面附近的区域而是内部区域必须进行清洁。

根据本发明, 这个目的是这样实现的, 即在周期的运行状况开始之前, λ 值首先在一定的时间间隔调到一个恒定的值 $\lambda < 1$, 与选择的脱硫温度和设定的 λ 值有关的这个时间间隔在时间上是很短的, 基本上抑制了硫化氢的排放。优选的时间间隔为 5 至 50 秒之间, 实际表明, 5~20 秒的范围特别有利。在这种情况下, 设定的 λ 值最好大致在 0.95 和 1 之间, 特别是大致 0.98 的范围。在这些工艺条件下, 在抑制不希望有的硫化氢排出的情况下, 沉积的硫的至少大约 50% 以二氧化硫的形式释放, 所以在紧接着的周期性工况中只释放残留余量, 因而该工况相应地较快进行。

在紧接着的周期性工况中, 使 λ 值在平均的 λ 值上下波动, 该平均 λ 值从首先设定的恒定的 λ 值开始作为时间的函数。下降可连续进行到脱硫过程结束, 也可只进行到一定的最小值, 然后该最小值一直保持到要求的脱硫率达到为止。此外, 也可在一定的时间延迟后才开始下降。下降速度最好在每分钟 0.01 和 0.2 之间, 其中每分钟 0.03~0.07 的范围是特别有利的。平均 λ 值的下降的下限最好在 0.90 和 0.96 之间, 特别是 0.93 和 0.95 之间。

在 λ 值随时间变化的过程中, 振幅或摆幅最好作为时间的函数不断增加。这种增加同样可连续进行到脱硫过程结束为止, 但也可只进行到一定的最大值达到为止, 然后该最大值一直保持到脱硫过程结束。最大振幅值最好小于大约 0.1。

- 5 振动或摆动频率最好为 0.05 赫兹和 0.5 赫兹之间, 其中 0.1~0.2 赫兹的范围特别有利。选择的起始频率在脱硫过程中最好以每分钟 0.05~0.5 赫兹进行下降, 其中采用 0.05 和 0.2 之间的优选值。频率的下降可连续进行到脱硫过程结束为止, 但也可只进行到预定的极

小值达到为止，然后该最小值保持在脱硫过程的持续时间内。此外，频率变化也可首先以一定的时间延迟才开始。

在周期性的工况时，给定的工艺参数最好这样选择，即在 5~50 秒后，稀薄燃烧时的最小时间百分数达到 5%~50%，特别是达到 10%~20%。其中，如果在 10~20 秒后就达到了稀薄燃烧时的这个最小时间百分数，则是特别有利的。

因为在低的脱硫温度时硫化氢的生成进行得相当缓慢，所以脱硫过程开始时，最好在 580℃和 620℃之间调节相对低的平均催化温度或脱硫温度，其中大约 600℃的温度值是特别有利的。然后，为了增加反应速度和加速再生过程，平均催化温度在脱硫过程中最好作为时间的函数增加。其中达到的最终温度最好在大约 680℃和大约 760℃之间的范围，但特别是大约 700℃和 720℃之间的范围。在最终温度大约为 700℃时获得特别有利的脱硫特性。在这种情况下，温度的变化速度最好为每分钟大约 20~200℃，特别是每分钟 50~100℃，其中，也可这样进行变化，即平均催化温度在脱硫过程开始和/或结束时分别在一定的时间间隔内保持不变。最佳的温度变化和其余工艺参数的相应调节取决于存储器材料和洗涤涂层、载体、催化剂体积和催化剂位置、脱硫开始时已存储的硫量、储氧能力和有害物质与氧的比例。

催化温度、振幅、振动频率和相应的平均 λ 值随时间的变化可以线性的、递减的、递增的或自由的形式进行，例如也可以具有一定的不连续性。原则上由于不需要这些变化的相互依赖性，所以这些变化既可与时间有一定的关联性又可与时间无关的方式进行。但给定的工艺参数总是这样进行选择，即沉积的硫主要以 SO_2 的形式释放，且硫化氢或其他副产品的生成被大大地抑制。

本发明的其他特征和优点不但可从各项从属权利要求—单独和/或组合—中得知，而且还可以附图 1 所示的一个特殊实施例的下列阐述中得知。

图 1 表示在本发明脱硫过程中平均催化温度和 λ 值作为时间函数的曲线。

在所示实施例中， λ 值从稀薄燃烧区首先在大约 12.5 秒时下降到一个 0.98 的恒定值。与此同时，平均催化温度调到一个 600℃的相

对低的值，所以沉积的硫的一定的百分数首先以二氧化硫的形式排放，同时大大地抑制了不希望有的硫化氢的生成和其他副产品的生成。

紧接着可使 λ 值周期性地围绕一个平均的 λ 值波动，该平均值从首先调节的 λ 值 0.98 开始随不断增加的脱硫时间逐渐下降到一个 0.94 的值，其中下降速度大约为每分钟 0.035。上述 λ 值大约在 80 秒以后达到并一直保持到脱硫过程结束即一直保持到达到要求的再生率为止。

在周期性的工况过程中，振幅或摆幅逐渐增加到一个 ± 0.1 的最大值，该最大值大约在 70 秒后达到并一直保持到脱硫过程结束为止。与此同时，振动频率或摆动频率从开始的 0.2 赫兹逐渐减小到一个 0.1 赫兹的最终值，该最终值大致与最小的平均 λ 值同时达到。

此外，为了增加再生速度，平均催化温度在大约 38 秒以后随大约 110℃/分钟的速度直线增加直到达到大约 700℃最终值为止，然后在脱硫过程和剩余时间中保持恒定。

在这样选择工艺参数的情况下，催化剂中沉积的硫几乎完全以二氧化硫的形式释放，同时大大地抑制了不希望有的硫化氢的生成和其他副产品的生成。此外，由于脱硫速度随 λ 值的不断下降和平均催化温度的不断增加而急剧加速，所以与常规方法比较，本发明方法还可明显缩短脱硫时间，直到达到要求的脱硫率即要求的催化活性为止，这又相应地降低了油耗。与保持 λ 和温度的起始值的脱硫比较，本发明方法可缩短脱硫时间 10% ~ 50%。

如前所述，一种给定的中毒 NO_x 存储催化剂脱硫所用的工艺参数分别取决于所用的贵金属材料和存储器材料、洗涤涂层的储氧能力、催化剂体积、空间速度、浓燃烧和稀薄燃烧时的废气组分以及平均的存储催化温度，所以为了达到最佳的工艺流程，在本实施例中给出的参数值必须根据相应所用的催化剂系统在一定限度由相应匹配。适合的参数范围和选定值的优选的时间关系例如可从各项从属权利要求中得知。

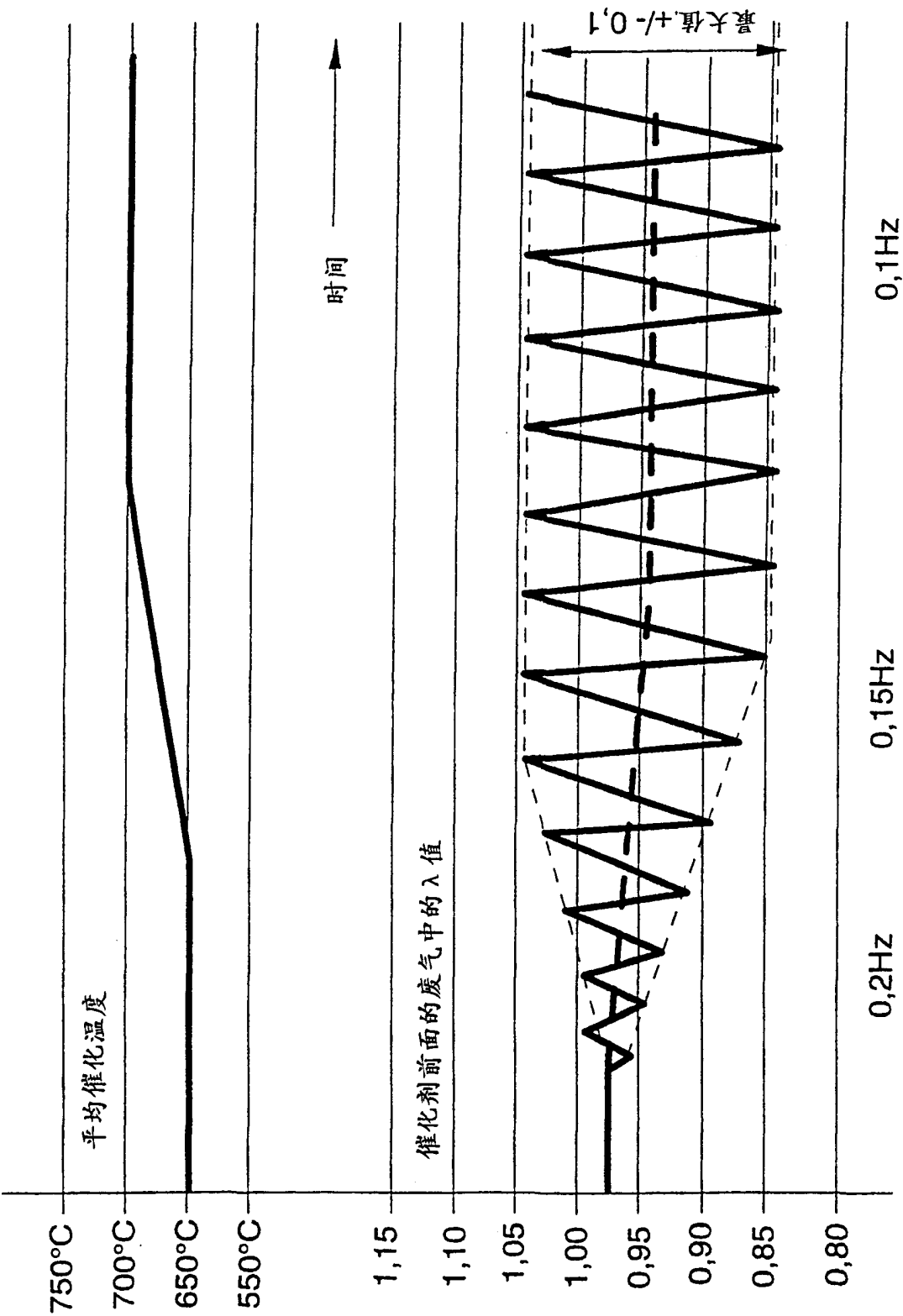


图 1