

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 048 808
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81106184.5

(51) Int. Cl.³: F 01 N 3/20

(22) Anmeldetag: 07.08.81

(30) Priorität: 25.09.80 DE 3036130

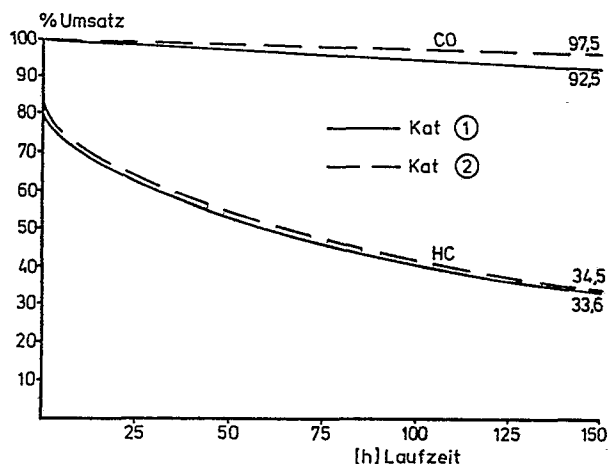
(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft,
Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 07.04.82
Patentblatt 82/14

(72) Erfinder: Bozon, Alfred, Beethovenstrasse 15,
D-6455 Erlensee (DE)
Erfinder: Koberstein, Edgar, Dr., Wolfskernstrasse 8,
D-8755 Aizenau (DE)
Erfinder: Pletka, Hans-Dieter, Dr., Im
Schwalbengrund 20, D-6463 Freigericht 1 (DE)
Erfinder: Völker, Herbert, Bogenstrasse 43,
D-6450 Hanau 11 (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT SE

(54) Verfahren zur Verbesserung des Alterungsverhaltens von Katalysatoren zur oxidativen Reinigung der Abgase von Verbrennungskraftmaschinen bei Einsatz von verbleiten Kraftstoffen.

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung des Alterungsverhaltens von Katalysatoren zur oxidativen Reinigung der Abgase von mit verbleitem Benzin betriebenen Verbrennungsmotoren, wobei die Motoren mit praktisch stöchiometrischem Luft/Kraftstoff-Verhältnis betrieben werden.



EP 0 048 808 A1

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Verbesserung des Alterungs-
ungsverhaltens von Katalysatoren zur
oxidativen Reinigung der Abgase von
Verbrennungskraftmaschinen bei Einsatz
von verbleiten Kraftstoffen

15

20

Die Erfindung betrifft eine Methode zur Verlängerung der
effektiven Lebensdauer von Katalysatoren, insbesondere
auf Edelmetallbasis, zur oxidativen Reinigung der Abgase
von Verbrennungskraftmaschinen bei deren Betrieb mit ver-
bleiten Kraftstoffen.

25

Die Abgase von Verbrennungskraftmaschinen enthalten neben
den für Lebewesen unschädlichen Bestandteilen Stickstoff
und Wasserdampf auch giftige Bestandteile wie Kohlen-
monoxid, Stickoxide, unverbrannte bzw. teiloxidierte bzw.
mehrkernige Kohlenwasserstoffe sowie Aldehyde.

30

Es ist bekannt, diese Schadstoffe in den Abgasen mittels
Edelmetall- und/oder Unedelmetallkatalysatoren weitgehend
abzubauen. Zur Entfernung von Kohlenmonoxid und schäd-
lichen Kohlenwasserstoffen werden u. a. sogenannte Oxi-
dationskatalysatoren eingesetzt, welche unter Zusatz von
Sekundärluft zum Abgas, also einer Erhöhung der Luftzahl

35

1 Lambda auf Werte über 1,01, diese Umweltgifte in Wasserdampf und Kohlendioxid umwandeln. Dies gelingt aber auf die Dauer nur, wenn zum Betreiben einer Verbrennungskraftmaschine
5 ein Kraftstoff ohne bleihaltiges Antiklopffmittel eingesetzt wird.

Wie allgemein bekannt ist, bewirken die während des Verbrennungsprozesses aus Bleitetraalkylen gebildeten Verbindungen bei herkömmlicher Betriebsweise eines mit Oxidationskatalysator und Sekundärluftzufuhr ausgerüsteten Verbrennungsmotors eine rasche Desaktivierung des Katalysators. Je höher die Bleikonzentration im Kraftstoff ist, desto schneller verliert der Katalysator seine Fähigkeit,
15 Kohlenmonoxid und unverbrannte Kohlenwasserstoffe sowie Aldehyde in ausreichendem Maße zu konvertieren.

In der DE-OS 28 28 805 wird zwar zur Vermeidung von Vergiftungen des Katalysators durch Bleiverbindungen empfohlen, den Katalysator bei möglichst hohen Temperaturen zu betreiben, um die auf ihm niedergeschlagenen Bleiverbindungen wieder zu verdampfen. In oxidierender Atmosphäre werden jedoch das bei der Verbrennung von Bleitetraalkyl entstehende Bleioxid und die durch Reaktion mit Halogenalkylen, wie Dibromethan und Dichlorethan, den sogenannten
25 "Scavengern", entstehenden Bleihalogenide durch Schwefeloxide größtenteils in Bleisulfat (PbSO_4) bzw. Bleioxisulfate ($n\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$) umgewandelt. Diese sind selbst durch hohe, für den Katalysator noch verträgliche Temperaturen
30 nicht mehr von diesem wegzubringen, da die Zersetzungstemperatur speziell des Bleisulfates PbSO_4 bei 1100°C liegt. Erhöhte Temperaturen am Katalysator beschleunigen aber den Aktivitätsabfall, und zwar durch thermische Schädigung und durch die thermodynamische Begünstigung
35 der Bleisulfatbildung.

1 Die US-PS 3 072 457 beschreibt ein Verfahren, mit welchem
mit Blei vergiftete Katalysatoren teilweise wieder reak-
tiviert werden können. Der Katalysator wird nach diesem
5 Verfahren abwechselnd nach einer oxidierenden Periode mit
reduzierenden Gasen beaufschlagt. Dies wird erreicht, in-
dem bei einem sehr fett eingestellten Motor (Luft/Kraft-
stoff-Verhältnis = 12) für eine gewisse Zeitperiode die
Sekundärluft abgeschaltet und die Katalysatorfunktion einem
10 zweiten Katalysator übertragen wird. Diese Methode setzt
jedoch eine aufwendige Apparatur und eine recht komplizier-
te Schaltung voraus. Außerdem führt die benötigte sehr
fette Einstellung des Motors zu einem sehr hohen Kraft-
stoffverbrauch.

15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Weg zu er-
schließen, auf dem beim Beaufschlagen eines Katalysators
mit Abgasen aus verbleiten Kraftstoffen eine zu schnelle
Desaktivierung des Katalysators verhindert und daneben
20 die besprochenen Nachteile vermieden werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß eine Be-
triebsweise eines mit verbleitem Kraftstoff betriebenen
Verbrennungsmotors mit stöchiometrischem oder nahezu
25 stöchiometrischem Luft/Kraftstoff-Verhältnis eine wesent-
lich geringere Desaktivierung eines Oxidationskatalysators
verursacht als eine oxidierende Betriebsweise im bisherigen
Rahmen. Der Katalysator kann dabei außerdem in dem für ihn
günstigsten Temperaturbereich von ca. 400 - 850, vorzugs-
30 weise 500 - 700° C, betrieben werden und muß nicht Tempe-
raturen über 800° C, welche an und für sich schon verkür-
zend auf die Dauerstandsfestigkeit wirken, zum Abdampfen
von Bleiverbindungen ausgesetzt werden.

35 Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur
Verbesserung des Alterungsverhaltens von Katalysatoren

1 zur oxidativen Reinigung der Abgase von Verbrennungskraft-
maschinen bei Einsatz von verbleiten Kraftstoffen, welches
dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Verbrennungskraft-
5 maschine mit im wesentlichen stöchiometrischem Luft/Kraft-
stoff-Verhältnis betreibt.

Das Luft/Kraftstoff-Verhältnis wird dabei zweckmäßiger-
weise im Bereich von $\lambda = 0,98 - 1,015$, insbesondere
10 $0,99 - 1,00$ gehalten.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens
liegt auch in der Einsparung der aufwendigen Vorrichtung
für die Sekundärluftversorgung des Abgassystems. Ist dies
15 eine mechanische Luftpumpe, welche durch den Motor ange-
trieben wird, so bedeutet die Einsparung derselben einen
Gewinn an nutzbarer Leistung und damit eine Verminderung
des Kraftstoffverbrauchs.

20 Verfährt man gemäß der Erfindung, so kann insbesondere
auch auf eine komplizierte Vorrichtung zum zyklischen
Regenerieren des verwendeten Katalysators durch alternie-
renden Fett- und Magerbetrieb sowie auf den dazu benötig-
ten zweiten Katalysator, welcher in der Regenerations-
25 phase die katalytische Funktion übernimmt, verzichtet
werden. Eine Erhöhung des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses
von 12 in Richtung Stöchiometrie, also eine Abmagerung,
vermindert außerdem den Kraftstoffverbrauch um ein be-
trächtliches. Dies geht auch aus der Publikation "Abgas-
30 emissionen von Kraftfahrzeugen in Großstädten und indu-
striellen Ballungsgebieten" von Prof. Dr. Ing. Hans May,
1973, Verlag TÜV Rheinland GmbH, Köln, hervor.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Folgenden anhand
35 von Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

In den Abgasstrom eines Ottomotors wurde ein auf einem metallenen Verstärker mit bienenwabenartiger Struktur einer Zellenzahl von 400 Zellen/inch² aufgezogener Edelmetallkatalysator (Pt) mit einer Gesamtedelmetallbeladung von 70 g/ft³ und aktivem Aluminiumoxid als Träger platziert und 150 h gealtert. Die Parameter für das Altern waren folgende:

- 4 Zylinder Einspritzmotor mit K-Jetronic
- Temperatur am Katalysatoreingang: 630° C
- Raumgeschwindigkeit 108 000 h⁻¹
- Lambda = 0,990
- Benzin 0,4 g Pb/l, Motormix

Die Ergebnisse dieses Tests sind in Fig. 1 mit "Katalysator (1)" bezeichnet. Die Messung der Konvertierung als Funktion der Laufzeit erfolgte alle 25 Stunden bei einer Luftzahl von Lambda = 1.00.

Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 wurde ein ähnlicher Katalysator in den Abgasstrom eines Ottomotors platziert, jedoch wurde dieses Mal als Edelmetallkomponente eine Mischung aus Platin/Rhodium verwendet. Alle anderen Katalysator- und Betriebsparameter blieben gleich. Die Ergebnisse sind aus der Fig. 1 zu entnehmen und die Alterungskurve für diesen Katalysator ist mit (2) bezeichnet.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Die gleichen Katalysatoren wie in Beispiel 1 und 2 verwendet, wurden einem Alterungstest bei einer Luftzahl

1

von Lambda = 1,015 unterworfen, alle anderen Betriebsparameter blieben gleich. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 zusammengefaßt.

5

10

Wie aus den Fig. (1) und (2) deutlich zu erkennen ist, bringt der Betrieb bei Lambda = 0,990 ein wesentlich besseres Dauerstandsverhalten der Katalysatoren, als im Betrieb bei Lambda = 1,015. Während im Falle der Beispiele 1 und 2 über einen Alterungszeitraum von 150 h kaum ein Abfall der CO-Aktivität zu sehen ist, sinkt sie beim Vergleichsbeispiel auf Werte um 65 % ab. Auch bei der HC-Aktivität ist, wenn auch nicht ganz so deutlich, derselbe Trend erkennbar.

15

Beispiel 4

20

Der gleiche Katalysator wie in Beispiel 1, dieses Mal aber auf einen Verstärker aus Cordierit mit bienenwabenartiger Struktur und einer Zellenzahl von 400 Zellen/inch² aufgezogen, wurde den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 ausgesetzt. Die Testergebnisse sind aus Fig. 3 ersichtlich, worin die Alterungskurve des Katalysators aus diesem Beispiel mit Katalysator (3) bezeichnet ist.

25

Beispiel 5

30

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Beispiel 1 wurde der Katalysator von Beispiel 4, aber mit einer Platin/Rhodium-Mischung als Edelmetallkomponente, dem Alterungsprozeß unterworfen. Aus Fig. 3 ist das Alterungsverhalten dieses Katalysators (4) bei einer Luftzahl von Lambda = 0,990 ersichtlich.

35

1 Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

5 Die gleichen Katalysatoren wie in den Beispielen 4 und 5 wurden nun der Alterung bei einer Luftzahl von $\lambda = 1,015$ ausgesetzt. Die Umsatzkurven von CO und HC sind über einen Zeitraum von über 150 h. in der Fig. 4 aufgezzeichnet.

10 Auch bei der Verwendung von keramischen Verstärkerformen ergibt sich für die Luftzahl $\lambda = 0,990$ und $1,015$ das gleiche Alterungsverhalten wie bei der Verwendung von metallenen Verstärkern.

15

20

25

30

35

1

5

D e g u s s a Aktiengesellschaft
Weißfrauenstraße 9, 6000 Frankfurt/Main

10

Verfahren zur Verbesserung des Alterungs-
ungsverhaltens von Katalysatoren zur
oxidativen Reinigung der Abgase von
Verbrennungskraftmaschinen bei Einsatz
von verbleiten Kraftstoffen

15

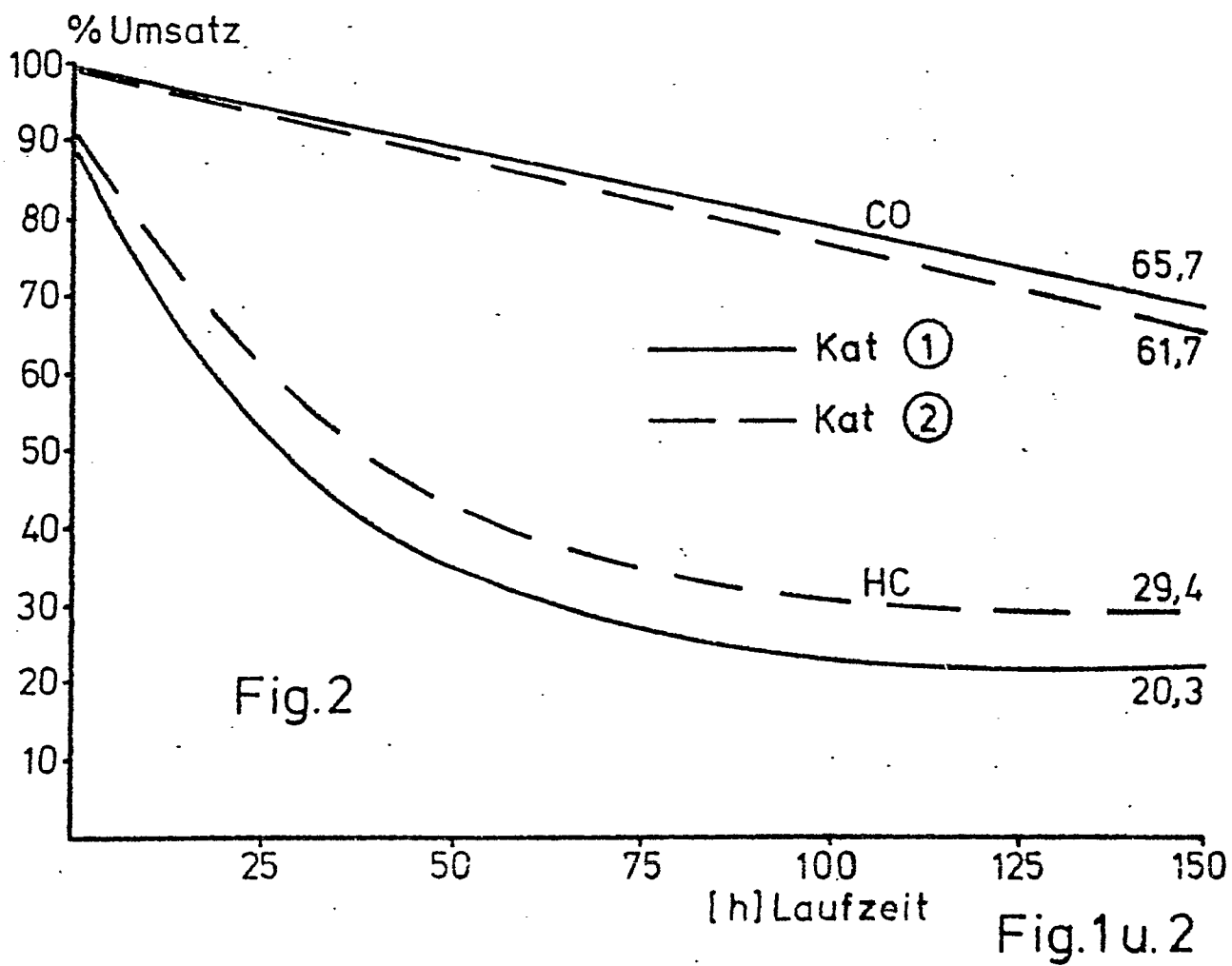
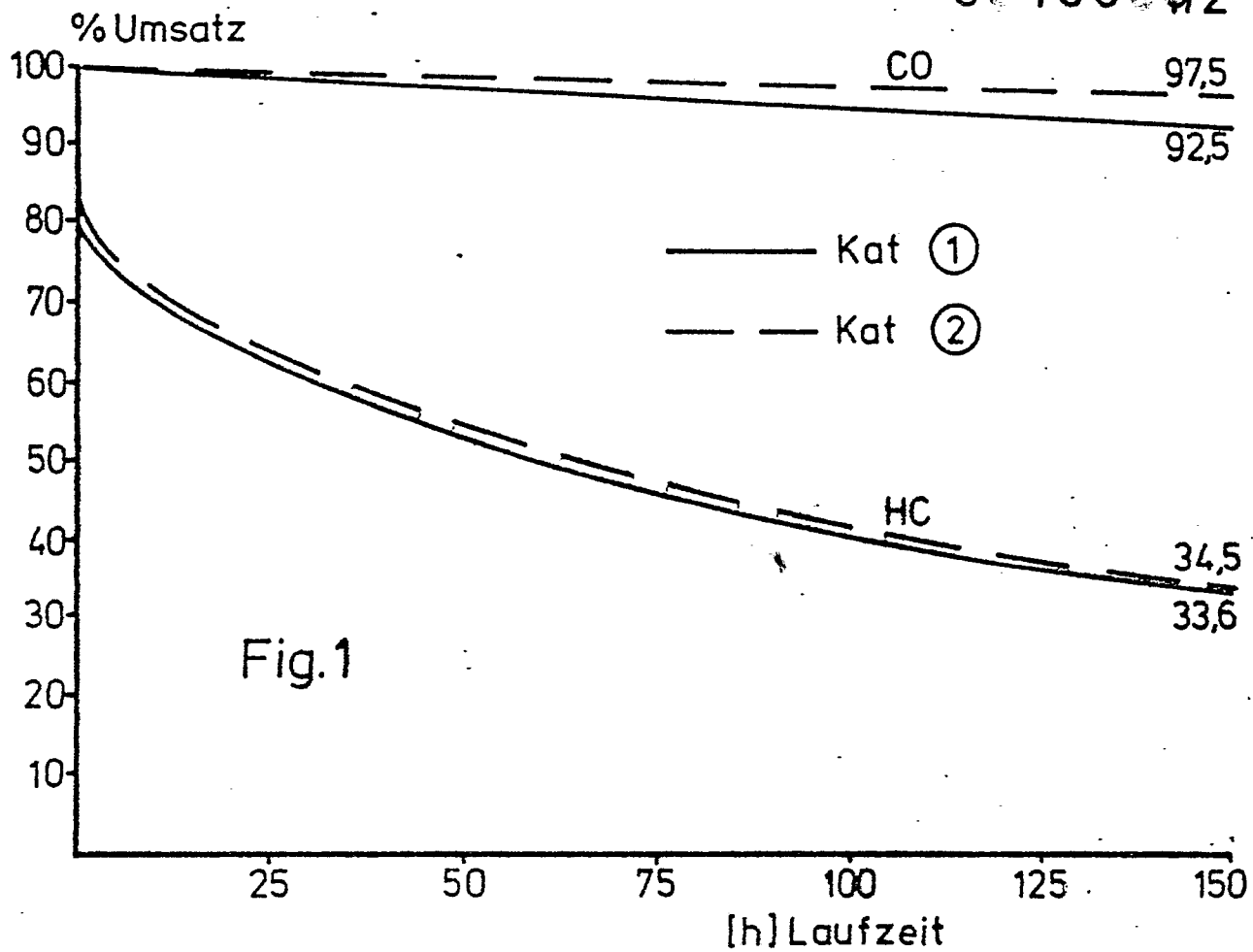
20

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Verbesserung des Alterungsverhaltens von Katalysatoren zur oxidativen Reinigung der Abgase von Verbrennungskraftmaschinen bei Einsatz von verbleiten Kraftstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbrennungskraftmaschine mit im wesentlichen stöchiometrischem Luft/Kraftstoff-Verhältnis betreibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Luft/Kraftstoff-Verhältnis im Bereich von $\lambda = 0,98 - 1,015$, insbesondere $0,99 - 1,00$, gehalten wird.

35

0048808/2



00488082

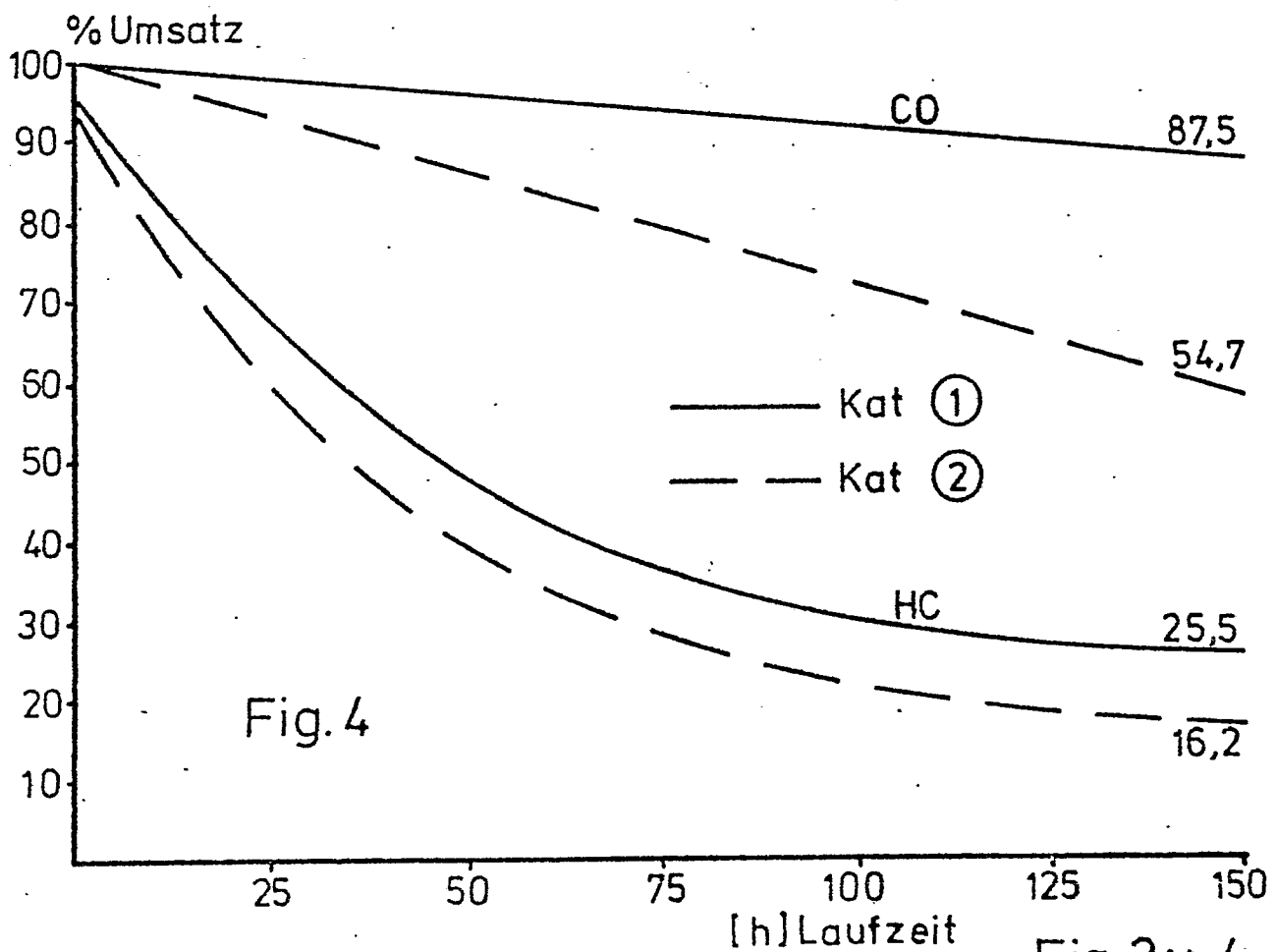
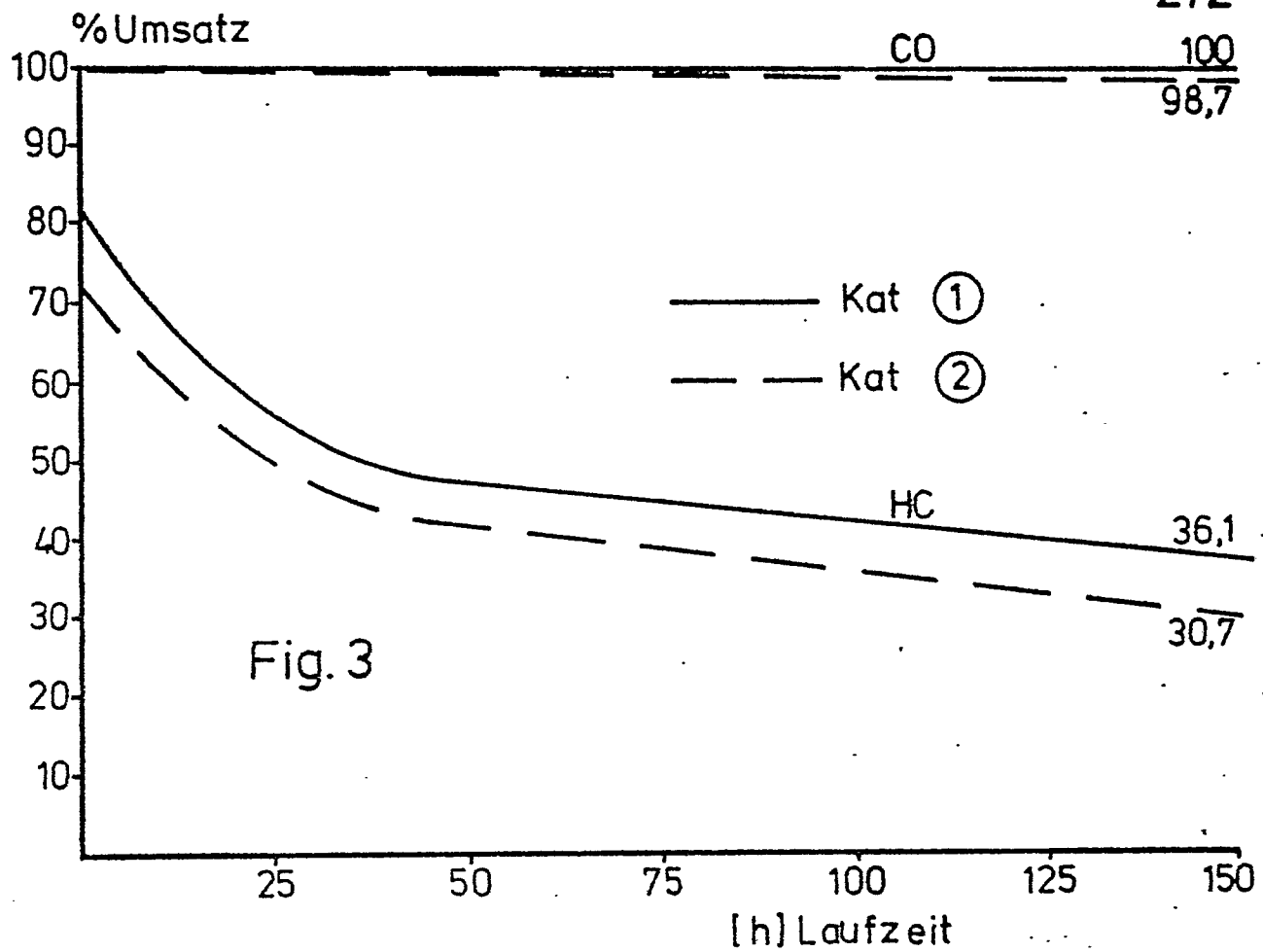


Fig. 3 u. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0048808
Nummer der Anmeldung
EP 81 10 6184

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	AUTOMOTIVE ENGINEERING, Band 87, Nr. 8, August 1979, Seiten 57-59 New York, U.S.A. "Catalytic converters: current trends" * Seite 58, rechte Spalte, Absatz 5; Figur 5 * --	1,2	F 01 N 3/20
	MOTORTECHNISCHE ZEITSCHRIFT, Band 34, Nr. 1, Januar 1973, Seiten 7-11 Stuttgart, DE. DR.-ING. R. ZECHNALL et al.: "Reines Abgas bei Otto-Motoren durch geschlossenen Regelkreis" * Seite 8, rechte Spalte, Absatz 5; Seite 10, rechte Spalte, Absatz 2; Seite 11, linke Spalte, Absatz 6 * --	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) F 01 N F 02 B F 02 D
	MOTORTECHNISCHE ZEITSCHRIFT, Band 33, Nr. 5, Mai 1972, Seiten 206-213 Stuttgart, DE. DIPL.-ING. K. OBLANDER et al.: "Entwicklungsstand der thermischen und katalytischen Nachverbrennung bei Ottomotoren" * Seite 213, linke Spalte, Absatz 2 * --	1,2	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	US - A - 3 599 427 (JONES) * Spalte 4, Zeilen 43-61 * & DE - A - 2 046 180 -- ./.	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 04-12-1981		Prüfer SCHMID



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 2 615 377 (NISSAN) * Seite 7, Absatz 5 - Seite 9, Zeile 21 *	1,2	
	DE - A - 2 146 084		RECHERCHIERTESACHGEBIETE (Int. Cl.)