



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 16 312 T2 2005.03.17**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 128 895 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 16 312.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/03281**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 947 745.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/21647**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.10.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.09.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **07.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.03.2005**

(51) Int Cl.7: **B01D 53/94**

F01N 3/02, F01N 3/08, F01N 3/20

(30) Unionspriorität:

9822083	12.10.1998	GB
9917042	21.07.1999	GB

(73) Patentinhaber:

Johnson Matthey Public Ltd., Co., London, GB

(74) Vertreter:

Spott & Weinmiller, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

TWIGG, Vincent, Martyn, Cambridge CB3 8PQ, GB

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR BEHANDLUNG VON VERBRENNUNGSABGASEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Abgas- bzw. Emissionskontrolle insbesondere für Dieselmotor-Abgas.

[0002] EP-A-0 341 832 und das entsprechende US-A-4 902 487 beschreiben ein Verfahren und ein Behandlungssystem zur Entfernung von Ruß aus Dieselaabgas, das NO enthält, durch Überleiten dieses unfiltrierten Gases über einen Oxidationskatalysator, um NO in NO₂ umzuwandeln, Sammeln des Rußes auf einem Filter und Verwendung des resultierenden Gases, das NO₂ enthält, zum Verbrennen des gesammelten Rußes, wobei die Menge des in NO₂ umgewandelten NO ausreicht, um diese Verbrennung bei einer Temperatur von weniger als 400°C ablaufen zu lassen. Diese Dokumente beschreiben eine Anordnung, die von der Firma Johnson Matthey Plc unter der Bezeichnung CRT® auf den Markt gebracht worden ist.

[0003] In EP-A-0 758 713 ist ein Verfahren beschrieben, bei dem auf eine solche Rußverbrennungsstufe folgt die Entfernung von NO_x aus dem Verbrennungs-Auslassgas mittels eines festen Absorbens und die Regenerierung des Absorbens durch intermittierende Motor-Treibstoff-Einlasseinstellung oder Injektion eines Reduktionsmittels in den Abgasstrom stromaufwärts von dem Oxidationskatalysator. Dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile, beispielsweise den, dass eine Motor-Modifizierung erforderlich ist.

[0004] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung eines Verbrennungs-Abgases, das CO, Kohlenwasserstoffe (HC), NO, O₂, Ruß und nicht-reaktionsfähige Gase enthält, wobei das Verfahren die Stufen umfasst:

- (i) Katalysieren der Oxidation von NO zu NO₂;
- (ii) Sammeln von Ruß auf einem Filter;
- (iii) Verbrennen des gesammelten Rußes durch Umsetzung mit NO₂ und möglicherweise auch mit O₂, das nach der Stufe (i) übrig geblieben ist;
- (iv) Entfernen von NO_x aus dem in der Stufe (iii) erhaltenen Gas durch Kontaktieren desselben mit einem regenerierbaren NO_x-Absorbens;
- (v) intermittierendes Regenerieren des Absorbens durch Injektion eines NO_x-spezifischen Reaktanten stromaufwärts von dem Absorbens; und
- (vi) Inkontaktbringen eines selektiven katalytischen Reduktions(SCR)-Katalysators zumindest während der Stufe (v) mit dem Gas, das in der Stufe (v) erhalten wird.

[0005] Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein System für die Behandlung von Verbrennungsabgas, das umfasst:

einen Katalysator für die Oxidation von NO zu NO₂; einen stromabwärts von dem Oxidationskatalysator angeordneten Filter zum Sammeln von Ruß und zum Zurückhalten desselben für die Verbrennungsreaktion mit dem NO₂; einen NO_x-Absorber stromabwärts von dem Filter, wobei der NO_x-Absorber ein festes Absorbens umfasst; Einrichtungen (**18**, **22**, **24**) zum intermittierenden Einführen eines NO_x-spezifischen Reaktanten stromaufwärts von dem NO_x-Absorber, um den NO_x-Absorber zu regenerieren; und einen selektiven katalytischen Reduktions(SCR)-Katalysator stromabwärts von der Einführungseinrichtung.

[0006] Zusätzlich kann das System übliche Merkmale umfassen, wie z. B. Einrichtungen zur Einstellung der Temperatur des Gases auf den in der nächsten stromabwärts gelegenen chemischen Stufe erforderlichen Wert.

[0007] Das System kann in einem einzigen Gehäuse ("Behälter") angeordnet sein oder es kann in getrennten Gehäusen angeordnet sein entsprechend dem Motoraufbau und Unterflur- oder anderen räumlichen Erwägungen. So können beispielsweise für V-Motor-Konfigurationen einige oder alle Elemente des Systems parallel zueinander angeordnet sein.

[0008] Die Katalysatoren und das Absorbens sind zweckmäßig auf einen Keramik- oder Metall-Wabenkörper aufgebracht, wobei die Keramik umfasst einen oder mehrere Vertreter aus der Gruppe Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Cordierit, Cerdioxid, Zirkoniumdioxid, Siliciumcarbid oder irgendein anderes, im Allgemeinen oxidisches Material. Der Wabenkörper trägt einen Washcoat und in Form einer oder mehrerer Schichten darauf das aktive katalytische und/oder absorptionsfähige Material, das weiter unten näher beschrieben wird. Der Wabenkörper weist in der Regel mindestens 7,8 Zellen/cm² (50 cells/in²), beispielsweise 7,8 bis 62,0 Zellen/cm² (50–400 cells/in²), möglicherweise mehr, beispielsweise bis zu 124 Zellen/cm² (800 cells/in²) oder bis zu 186 Zellen/cm² (1 200 cells/in²) auf, wenn er strukturell aus Metall besteht. Im Allgemeinen ist der Bereich von 31 bis 124 Zellen/cm² (200–800 cells/in²) für die Katalysatoren und das Absorbens bevorzugt.

[0009] In dem Oxidationskatalysator umfasst das aktive Material im Allgemeinen ein Platingruppenmetall ("PGM"), insbesondere Platin und/oder Palladium, gegebenenfalls zusammen mit anderen PGMs, beispielsweise Rhodium, und andere katalytische oder Promotor-Komponenten. Die genauen Zusammensetzungen und die Struktur des Oxidationskatalysators sind nicht kritisch für die Durchführung der Erfindung und können daher je nach den Erfordernissen der Situation variiert werden. Eine Niedertemperatur-Starterformulierung ist im Allgemeinen bevorzugt. Es können konventionelle Herstellungsverfahren angewendet werden. Der Katalysator sollte natürlich in Bezug auf Größe und Zusammensetzung so gestaltet sein, dass die erforderlichen Umwandlungen erzielt werden, und das Design sollte das Abscheiden (Einfangen) von Ruß innerhalb seines Wabenkörpers minimieren.

[0010] Der Filter kann irgendeiner sein, der in der Lage ist, den Ruß abzuscheiden (einzufangen), ohne einen übermäßigen Staudruck zu erzeugen. Im Allgemeinen können Keramik; gesinterte Metall- oder gewebte oder nichtgewebte Drahtfilter verwendet werden und Wandströmungs-Wabenstrukturen können besonders geeignet sein. Das Strukturmaterial des Filters ist vorzugsweise ein poröses Keramikoxid, Siliciumcarbid oder ein gesintertes Metall. Es kann ein Überzug beispielsweise aus Aluminiumoxid und auch ein Katalysator, beispielsweise aus einem oder mehreren PGMs (z. B. Pt mit MgO) oder La/Cs/V₂O₅ vorhanden sein. Der Ruß besteht im Allgemeinen aus Kohlenstoff und/oder schweren Kohlenwasserstoffen und er wird in Kohlenstoffoxide und H₂O umgewandelt. Bestimmte Ausführungsformen dieses Prinzips werden kommerziell angewendet in der Continuous Regenerating Trap (CRT) (in der sich kontinuierlich regenerierenden Fallen-Technologie) der Firma Johnson Matthey und sie sind in den oben genannten Druckschriften EP-A-0 341 832 und US-A-4 902 487 beschrieben.

[0011] Das NO_x-Absorbens (nachstehend auch als "NO_x-Falle" bezeichnet), das weiter unten näher beschrieben wird, kann in einer Einheit oder in einer Aufeinanderfolge von getrennten Einheiten angeordnet sein. Es kann in Form von aktiven Schichten auf einem konventionellen Wabenkörper-Substrat vorliegen oder es kann in Form von seriellen Ablagerungen auf einem einzigen Wabenkörper oder möglicherweise mehreren Wabenkörpern vorliegen.

[0012] Das Absorbens kann ausgewählt werden aus einer Gruppe, die besteht aus:

- (a) Verbindungen von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Metallen der Seltenen Erden und Übergangsmetallen, die Nitrate und/oder Nitrite mit einer ausreichenden Stabilität unter Absorptionsbedingungen bilden können und Stickstoffoxide und/oder Stickstoff unter Regenerations-Bedingungen entwickeln können; und/oder
- (b) adsorptionsfähigen Materialien, wie z. B. Zeolithen, Kohlesorten und Oxiden mit großer Oberfläche.

[0013] Die Verbindungen (a) können (vor der NO_x-Absorption) in Form von zusammengesetzten Oxiden, wie z. B. in Form von Erdalkalimetall- und Kupferoxiden, wie Ba-Cu-O oder MnO₂-BaCuO₂, möglicherweise mit zugesetztem Ce-Oxid, oder in Form von Y-Ba-Cu-O und Y-Sr-Co-O vorliegen (die Oxide werden der Einfachheit halber genannt, in der Praxis liegen jedoch Hydroxide, Carbonate und Nitrate vor, je nach Temperatur und Gaszusammensetzung). Unabhängig davon, welche Verbindungen verwendet werden, können auch ein oder mehrere katalytische Agentien, wie z. B. Edelmetalle, vorhanden sein, welche diese Reaktionen als Austauschreaktionen zwischen den Stickstoffoxiden und die Wirkung des Reduktionsmittels und/oder eines NO_x-spezifischen Reaktanten fördern.

[0014] Der SCR-Katalysator für die Stufe (vi) kann irgendein solcher sein, der bei der vorherrschenden Temperatur aktiv ist und durch die Einwirkung eines mageren Gases zwischen den Regenerierungsperioden nicht in nachteiliger Weise beeinflusst wird. Er kann mit dem Absorbens kombiniert sein oder er kann alternativ oder zusätzlich in einem getrennten Bett vorliegen. In der Regel umfasst er ein oder mehrere PGMs, insbesondere Pt, Rh, Pd und Kombinationen davon, auf einem Washcoat mit großer Oberfläche auf einer Wabenkörperstruktur, wie vorstehend beschrieben. Viele SCR-Katalysatoren sind in der Literatur beschrieben und dem Fachmann bekannt.

[0015] Wenn der SCR-Katalysator mit dem Absorbens kombiniert ist, d. h. wenn der Absorber "katalysiert" ist, kann das katalytische Material beispielsweise kopräzipitiert oder coimprägniert oder gleichzeitig abgeschieden werden mit dem NO_x-Absorbens oder es kann in einer oder mehreren Sandwich-Schichten oder in Form von feinen Teilchen (einer Größe von beispielsweise 10 bis 500 µm) auf oder in einer Absorbens-Schicht oder zwischen den Absorbens-Teilchen vorliegen.

[0016] Für die Regenerierung des NO_x-Absorbens wird ein NO_x-spezifischer Reaktant verwendet, insbesondere ein Stickstoffwasserstoff, wie z. B. Ammoniak oder Hydrazin. Dieser kann als solcher oder in Form einer

Lösung beispielsweise in Wasser oder in Form einer Vorläufer-Verbindung, beispielsweise in Form von Harnstoff oder einer wässrigen Harnstoff-Lösung, injiziert werden, wobei unter den Abgas-Behandlungsbedingungen der Reaktant gebildet wird. Diese Verbindungen werden hier in den Stufen nach der Injektion als "Ammoniak" bezeichnet. Injektoren für solche Reaktanten oder Verbindungen, in denen möglicherweise ein Trägergas wie Luft verwendet wird, sind bereits publiziert worden.

[0017] Für die Regenerierung unter Verwendung eines NO_x -spezifischen Reaktanten kann der Oxidationsmittel-Gehalt, wenn überhaupt, weniger gesenkt werden als bei Verwendung des Reduktionsmittels. Tatsächlich kann der Reaktant insbesondere unter Magerbedingungen verwendet werden, beispielsweise:

- (a) wenn das Abgas gerade durch den Motor gebildet worden ist oder aus einer vorhergehenden Abgas-Behandlungsstufe stammt;
- (b) für ein solches Gas, dem ein Reduktionsmittel in einer Menge von etwas weniger als dem Äquivalent zugesetzt worden ist oder zugesetzt wird;
- (c) wenn das Gas magerer gemacht worden ist, beispielsweise wenn der Reaktant mit Hilfe von Luft injiziert wird.

Die Regenerierung unter Verwendung eines NO_x -spezifischen Reaktanten ist auch wirksam in:

- (d) einem reichen oder äquivalenten Gas und auch in einem Gas, in welches das Reduktionsmittel eingeführt worden ist, beispielsweise um eine die Gastemperatur erhöhende Reaktion zu erzielen, wobei jedoch das Gas in Bezug auf seine Zusammensetzung insgesamt mager bleibt.

[0018] Der Punkt der Injektion des Reaktanten kann am einfachsten stromabwärts von dem Filter liegen; in diesem Fall liegt die Temperatur in der Regel in dem Bereich von 150 bis 300°C. Die Injektion kann aber auch früher erfolgen, wenn stromaufwärts von dem Filter, jedoch stromabwärts von dem Oxidationskatalysator die Temperatur in der Regel am Filtereinlass in dem Bereich von 250 bis 350°C liegt, wie für eine Rußverbrennung erforderlich. Außerdem kann der Reaktant stromaufwärts von dem Oxidationskatalysator injiziert werden. Da bei dieser früheren Injektion der zugeführte Reaktant in einer "Spike"-Konzentration vorliegt für die Reaktion mit NO_x , das über die kurze Zeitspanne der Regenerierung des Absorbers entwickelt werden soll, liegt es in einem beträchtlichen Überschuss gegenüber dem NO_x in dem strömenden Abgas vor und darf als Folge davon durch die Umsetzung mit NO_x keine großen Verluste erleiden. Wenn es in einem Extremfall mit dem gesamten strömenden NO_x umgesetzt werden soll zur Bildung von N_2 oder N_2O , würde dadurch die Verbrennung von Ruß auf dem Filter gestoppt: wegen der Kürze der Ammoniak-Injektion wäre jedoch irgendeine Anreicherung des Rußes zu gering und die Verbrennung würde wieder aufgenommen werden, bevor eine Blockierung stattfindet. Die Temperatur darf nicht hoch genug sein, um eine beträchtliche Oxidation von Ammoniak zu NO_x über dem Oxidationskatalysator zu ergeben. Um unerwünschte Nebenreaktionen des Ammoniaks zu begrenzen, kann es in Form einer Vorläufer-Verbindung eingeführt werden, wodurch die Verfügbarkeit des Ammoniaks hinausgezögert wird. Eine solche Begrenzung kann auch erzielt werden durch geeignete Formulierung des Oxidationskatalysators und/oder Filters. Insbesondere kann der Filter ein solcher vom nicht-katalysierten Typ sein, der frei von absichtlich eingeführtem katalytischem Material, wie z. B. PGM, ist. Eine zufällige katalytische Aktivität des Filters als Folge beispielsweise seines Strukturmaterials oder der angereicherten Ablagerungen, wie z. B. Kohlenstoff, scheint diese Nebenreaktionen nicht stark zu fördern.

[0019] Die Rate der Zuführung des Reaktanten sollte so nahe wie möglich bei der stöchiometrischen Menge, bezogen auf die Menge des umzusetzenden NO_x , liegen. Insbesondere dann, wenn die Injektion stromaufwärts von dem Filter erfolgen soll, sollte die Rate eingestellt werden entsprechend den Messwerten des am Ende austretenden NO_x und Ammoniaks.

[0020] Die Abnahme des Gesamtoxidationsmittel-Gehaltes durch Injektion von Reduktionsmittel zwischen dem Oxidationskatalysator und dem Filter oder (vorzugsweise) zwischen dem Filter und dem Absorbens, um die geringste Störung für die Rußverbrennung zu erzielen, führt zweckmäßig zur Bildung einer Gaszusammensetzung, die einem Luft/Treibstoff-Gewichtsverhältnis in dem Bereich von 10 zu 1 (Äquivalent) entspricht.

[0021] In der Regel kann die Regenerierungsphase ein kleiner Bruchteil, beispielsweise 0,1 bis 5%, der Motorlaufzeit sein, je nach Verlauf bei den Betriebsbedingungen.

[0022] Die Erfindung betrifft außerdem einen Motor in Kombination mit dem System und ein Verfahren zum Betreiben eines solchen Motors. Die Kombination kann die anerkannten Geräte umfassen, wie z. B. eine elektrische Heizung, eine Abgas-Rückführung (EGR) oder eine Rückführung des freigesetzten NO_x an einem oder mehreren Punkten stromaufwärts von dem Rußfilter.

[0023] Die Steuerung des Verfahrens und des Motors, insbesondere die Maßnahme zur Regenerierung des

NO_x-Absorbers, umfasst beispielsweise:

1. eine Antwort auf den End-Nachweis einer NO_x- oder Ammoniak-Leckage aus dem Absorber und/oder dem am Ende austretenden Gas;
2. eine Antwort auf eine Vorhersage auf der Basis der Eingabe von Daten bei einer absichtlichen oder belastungsabhängigen Maschinensteuerungsänderung;
3. die Zulässigkeit von Änderungen der Gaszusammensetzung, beispielsweise bei nicht im Gleichgewicht befindlichen Zuständen, wie z. B. einer unvollständigen Aufwärmung oder je nach Witterungsbedingungen. Insbesondere wird die Injektion so gesteuert, dass sie eintritt, wenn die Temperatur sich bei einem Wert befindet, der die Regenerierung erlaubt.

[0024] Die Kombination kann somit Sensoren für mindestens eine der folgenden Variablen umfassen: die Treibstoff-Zusammensetzung; das Luft/Treibstoff-Verhältnis am Motoreinlass; die Abgas-Zusammensetzungen und die Temperaturen in kritischen Zuständen; den Druckabfall insbesondere über dem Filter. Sie kann außerdem eine Anzeige-Einrichtung umfassen, die den Betreiber des Motors informiert, sie kann eine Rechner-Einrichtung umfassen, die eine Bewertung der Daten aus dem (den) Sensoren) durchführt, und sie kann Kontroll-Verbindungen umfassen, welche die Einstellung des Motors auf die gewünschten Betriebsbedingungen bewirken unter Berücksichtigung beispielsweise des Starts, der variierenden Belastungs- und Einstellungsschwankungen.

[0025] Vorzugsweise ist der Motor ein Dieselmotor. Der Motor kann die Energiequelle für ein Fahrzeug sein oder er kann eine stationäre Energiequelle oder eine Hilfsenergiequelle sein. Er kann bestimmt sein für einen schweren Lastkraftwagen, d. h. von mindestens 3500 kg, oder für einen leichten Lastkraftwagen, der insbesondere umfasst einen Personenwagen oder einen leichten Van und dgl., die im "Stadtzyklus" betrieben werden.

[0026] Zweckmäßig wird der Motor mit einem Treibstoff mit niedrigem Schwefel-Gehalt, d. h. mit einem solchen mit weniger als 50 Gewichts-ppm Schwefel, berechnet als elementarer Schwefel, betrieben. Für den Betrieb mit Treibstoffen mit einem höheren Schwefel-Gehalt kann ein SO_x-Absorbens an einer Stelle stromaufwärts von dem NO_x-Absorber verwendet werden.

[0027] Die Erfindung wird durch die nachfolgende Beschreibung einer bevorzugten Ausführungsform derselben näher erläutert unter Bezugnahme auf die beiliegende Zeichnung, die in schematischer Form in Form einer einzigen Figur ein System aus Katalysatoren und einem Absorber zeigt, das für die Durchführung der Erfindung geeignet ist.

[0028] Das System besteht aus einem einzigen "Behälter" **10**, der bei **12** mit dem Abgas aus dem Dieselmotor (nicht dargestellt), der mit Dieselöl mit einem Schwefel-Gehalt von weniger als 50 ppm betrieben wird, verbunden ist. An dem Einlassende des Behälters **10** befindet sich der Katalysator **14**, bei dem es sich um einen Niedertemperatur-Starter-Oxidationskatalysator handelt, der auf einen Keramik-Wabenmonolithen mit 62 Zellen/cm² (400 cells/in²) als Träger aufgebracht ist. Der Katalysator **14** ist dazu bestimmt, den Emissionsvorschriften in Bezug auf CO und HC für den Motor und das Fahrzeug zu genügen und er wandelt außerdem mindestens 70% des NO in NO₂ um.

[0029] Das den Katalysator **14** verlassende Gas strömt in den Rußfilter **16**, bei dem es sich um einen solchen vom Keramikwand-Strömungstyp handelt, der Teilchen mit einer Größe von über 50 nm sammelt. Das NO₂ und der überschüssige Sauerstoff in dem Gas oxidieren den Ruß bei einer Temperatur von etwa 250°C, wobei keine Anreicherung oder keine Tendenz zur Blockierung auftritt. Das den Filter **16** verlassende Gas strömt über einen Einspritzinjektor **18**, durch den ein NO_x-spezifischer Reaktant, ein Regenerat-Fluid, wie z. B. gasförmiger Ammoniak oder ein Ammoniak-Vorläufer aus dem Vorratstank **20** durch die Leitung **22** eingeführt wird. Der Injektor **18** wird mittels der Pumpe **24** unter der Kontrolle des Motorsteuerungssystems **26** beschickt. Eine Pumpe **24** arbeitet zweckmäßig in einem Impuls-Modus und führt den NO_x-spezifischen Reaktanten in einer Rate zu, die stöchiometrisch äquivalent zu dem freizusetzenden NO_x ist.

[0030] Das Gas aus dem Injektor **18**, das möglicherweise das Regenerationsfluid trägt, tritt dann in den NO_x Absorber **28** ein. Während des normalen mageren Betriebs des Motors und ohne Injektion bei **18** entfernt der Absorber **28** im Wesentlichen das gesamte strömende NO_x. Wenn jedoch ein Gas, das injiziertes Regenerierungsmittel enthält, diesen erreicht, wird das NO_x freigesetzt und in N₂ umgewandelt in einem Ausmaß, das davon abhängt, ob der Absorber **28** katalysiert ist. Das Gas strömt, wenn es noch Regenerierungsmittel, NO_x und O₂ enthält, in den SCR-Katalysator **30**, in dem diese Reaktanten im Wesentlichen in ein chemisches Gleichgewicht gebracht werden mit den schadstofffreien Gasen. Wenn diese Reaktionen über dem Absorber

28 in ausreichendem Maße ablaufen, wird das den Absorber **28** verlassende Gas in die Atmosphäre abgelassen. Der Absorber **28** und der Katalysator **30** können benachbart zueinander angeordnet sein oder sie können auf einem einzigen Wabenkörper miteinander kombiniert sein.

[0031] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und System ist es möglich, die europäischen Emissionsvorschriften der Stufe IV zu erfüllen, wobei alle eingestellten Emissionen bequem innerhalb der festgelegten Standards liegen.

[0032] Die folgenden Beispiele dienen dem besseren Verständnis der Erfindung und sind nur zur Erläuterung angegeben. Es sei darauf hingewiesen, dass die Beispiele 1 und 2 nicht Teil der Erfindung sind und nur zum Zwecke des Vergleichs angegeben sind.

Beispiel 1

NO_x-Fallen-Regenerierung mit Dieseltreibstoff

[0033] Eine NO_x-Falle, umfassend einen Monolithen mit 62 Zellen/cm² (400 cpsi) und einer Wanddicke von 15×10^{-3} cm (0,006 inch) mit den Maßen 14,4 cm × 15,2 cm (5,66 inch × 6 inch), der einen Überzug trägt, der Barium (13,2%), Platin (1,7%), Rhodium (0,17%) und kleinere Mengenanteile an Aluminiumoxid, Cerdioxid und Zirkoniumdioxid enthält, mit einer Gesamtbeladung von (213,54 g/l (3,5 g/in³)) wurde einem CRT®-behandelten Gasstrom aus einem 1,9 l-Direkteinspritzungs-Ansaugdieselmotor (Schwedischer Kraftstoff MK-1) ausgesetzt, der NO_x (260 ppm) enthielt, bei einer Katalysator-Einlasstemperatur von 310°C für 30 s, wobei während dieser Zeit er begann, mit NO_x gesättigt zu werden. Durch Einleitung von MK-1 Dieseltreibstoff in den Abgasstrom vor der NO_x-Falle mit einer Rate von 1 g/s für 3 s wurde die NO_x-Falle regeneriert, sodass sie in der Lage war, wieder NO_x zu speichern. Die ursprünglichen Betriebsbedingungen wurden wieder hergestellt, wodurch die gleiche Menge an NO_x gespeichert wurde, und dieses Verfahren wurde häufig wiederholt, ohne dass die NO_x-Kapazität der Falle verschlechtert (beeinträchtigt) wurde.

Beispiel 2

NO_x-Fallen-Regenerierung durch EGR + Treibstoff-Injektion

[0034] Eine NO_x-Falle wie in Beispiel 1 wurde einem CRT®-behandelten Gasstrom ausgesetzt, der NO_x (145 ppm) enthielt, bei einer Katalysator-Einlasstemperatur von 220°C für 30 s, wobei er während dieser Zeit NO_x speicherte. Der Motor war der gleiche wie in Beispiel 1 mit EGR, um die Sauerstoff-Konzentration in dem Gasstrom zu verringern. Dem Abgasstrom vor der NO_x-Falle wurde MK-1-Dieseltreibstoff in einer Rate von 1 g/s 1,5 s lang zugeführt, um die NO_x-Falle zu regenerieren; sie war dann in der Lage, wieder NO_x zu speichern. Die ursprünglichen Betriebsbedingungen wurden wieder hergestellt, wodurch die gleiche Menge NO_x gespeichert wurde, und dieses Verfahren wurde mehrfach wiederholt, ohne dass die NO_x-Kapazität der Falle verschlechtert (beeinträchtigt) wurde.

[0035] Analoge erfolgreiche Versuche wurden bei anderen Temperaturen zwischen 180 und 330°C zugeführt, wobei die Treibstoff-Injektion für unterschiedliche Zeitspannen durchgeführt wurde.

Beispiel 3

NO_x-Fallen-Regenerierung mit Ammoniak

[0036] (a) Eine NO_x-Falle wie in Beispiel 1, die jedoch auch Palladium (1,7%) enthielt, wurde einem Gasstrom ausgesetzt, der NO_x (100 ppm), O₂ (9,55%), CO₂ (8,2%) und H₂O (9%) enthielt, bei Katalysator-Einlaßtemperaturen von 200 bis 300°C für 60 s, wobei während dieser Zeit er sich mit gespeichertem NO_x zu sättigen begann. Nach dem Einführen von Ammoniak (500 ppm) und dem Abstellen von O₂ für 60 s war die NO_x-Falle regeneriert, sodass sie in der Lage war, wieder NO_x zu speichern. Die ursprünglichen Betriebsbedingungen wurden wieder hergestellt wie in Beispiel 1.

[0037] In jedem der oben genannten Beispiele wurde das NO_x-Fallen-Auslassgas während der Regenerationsperiode angereichert und für die Zwecke der Beispiele 1 und 2 war das der Fall bei einer Temperatur, bei der der Pt/Rh-3-Wege-Katalysator das darin enthaltene NO_x, HC und CO zersetzen würde.

[0038] (b) Der im Abschnitt (a) beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, dass

für jedes Temperaturniveau der Gasstrom mit abgestellter O₂-Beschickung aufrechterhalten wurde und Ammoniak nur lang genug injiziert wurde, um die Temperatur zu stabilisieren; dadurch wurde ebenfalls der NO_x-Absorber vollständig regeneriert. Dann wurde die O₂-Zuführung wieder aufgenommen, am Anfang für 60 s, ohne Ammoniak-Injektion (NO_x-Absorption), dann für 60 s zusammen mit Ammoniak (Regenerierung); dieser Wechsel wurde 300 s lang aufrechterhalten.

[0039] Aufeinanderfolgende 300 s-Versuche wurden bei abgestuften Temperaturen durchgeführt. Die Auslass-Gehalte an NO_x in Vol./Vol.-ppm betragen:

150–170°C:	30–40
200°C:	30
250°C:	25
300°C:	25 ansteigend auf 45
350°C:	25 ansteigend auf 100

[0040] Daraus geht hervor, dass bei einer Temperatur über 300°C eine beträchtliche Nebenreaktion von Ammoniak zu NO_x auftritt. Bei 150 bis 300°C sind jedoch die Absorption von NO_x und die Regenerierung mit Ammoniak, auch in Abwesenheit von O₂, wirksam.

[0041] In jedem der obigen Beispiele wurde das NO_x-Fallen-Auslassgas während der Regenerierungsperiode angereichert und bei einer Temperatur, bei der ein Pt/Rh-3-Wege-Katalysator das darin enthaltene NO_x, HC und CO zersetzen würde.

[0042] (c) Zur Erläuterung der Injektion von Ammoniak stromaufwärts von dem Filter und der Verwendung des Ammoniak-Vorläufers Harnstoff wurde ein Teil-System, bestehend aus der Einrichtung **14** (Oxidationskatalysator) und der Einrichtungen **16** (nicht-katalysierter Cordierit-Rußfilter) aufgebaut und zwischen **14** und **16** mit einem Sprüh-Injektor ausgestattet, der aus einem Reservoir mit einer 32 gew./gew.-%igen wässrigen Harnstoff-Lösung beschickt wurde. Das System enthielt Sensoren für NO_x und NO am Motorauslass und am Auslass **16**. In den Einlass **14** wurde das Abgas eines 10 l Volvo-Dieselmotors eingeleitet. Die NO_x-Gehalte wurden am Anfang ohne Harnstoff-Injektion gemessen, dann wurden sie in Zeitabständen während der Harnstoff-Injektion in einer ungefähren Äquivalenz zu dem NO_x in dem Gas, in dem es aufgenommen wurde, und dann nach dem Abstoppen der Harnstoff-Injektion gemessen. Die Versuche wurden bei Temperaturen in dem Bereich von 225 bis 350°C durchgeführt. Die Gasanalysen für 290°C können als typisch angesehen werden und sie waren wie folgt, gemessen in Vol/Vol.-ppm:

	NO _x	NO	NO ₂
Motor-Auslass	540	505	35
Auslass von 16 (kein Harnstoff)	525	200	325
Auslass von 16 (Harnstoff)	400	160	240
Auslass von 16 (gestoppter Harnstoff)	520	350	170
*****	Überprüfung	170	350

[0043] Daraus geht hervor, dass die Injektion von Harnstoff den NO_x-Gehalt des Gases um nur etwa 25% gesenkt hat, wobei etwa 75% des aus dem Harnstoff stammenden Ammoniaks für die Verwendung stromabwärts von dem Filter **16** zur Verfügung standen. In einem System, in dem Ammoniak einen NO_x-Absorber regenerieren soll, kann das Verhältnis von Ammoniak zu NO_x am Einlass von **16** auf einen "Wert" eingestellt werden, d. h. auf einen Wert, der viel höher ist als der stöchiometrische Wert und es würde genügend Ammoniak den NO_x-Absorber erreichen. Ein solcher "Spike" von Ammoniak, insbesondere wenn es in Form von Harnstoff zugegeben wird, würde auch in ausreichendem Umfang die Reaktion über dem Oxidationskatalysator **14** abstoppen.

Patentansprüche

1. System (**10**) zur Behandlung eines Verbrennungsabgases, das umfasst: einen Katalysator (**14**) für die Oxidation von NO zu NO₂; einen Filter (**16**) stromabwärts von dem Oxidationskatalysator zum Abscheiden (Sammeln) von Ruß und zum Zurückhalten desselben für die Verbrennungsreaktion mit dem NO₂; einen NO_x-Absorber (**28**) stromabwärts von dem Filter, wobei der NO_x-Absorber ein festes Absorbens umfasst; Einrichtungen (**18**, **22**, **24**) zur intermittierenden Einführung eines NO_x spezifischen Re-

- aktanten stromaufwärts von dem NO_x-Absorber, um den NO_x-Absorber zu regenerieren; und einen selektiven katalytischen Reduktions (SCR)-Katalysator (30) stromabwärts von den Einführungs-Einrichtungen.
2. System nach Anspruch 1, das einen Vorrat für den NO_x-spezifischen Reaktanten umfasst.
 3. System nach Anspruch 1 oder 2, worin der SCR-Katalysator mit dem NO_x-Absorber kombiniert ist.
 4. System nach Anspruch 1, 2 oder 3, worin der SCR-Katalysator in einem getrennten Bett stromabwärts von dem NO_x-Absorber angeordnet ist.
 5. System nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin der NO_x-Absorber umfasst:
 - (a) Verbindungen von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Metallen der Seltenen Erden und Übergangsmetallen oder ein gemischtes Oxid von jeweils zwei oder mehr derselben; und/oder
 - (b) Zeolithe, absorbierende Kohlearten und/oder Oxide mit einer großen spezifischen Oberfläche.
 6. System nach Anspruch 5, worin die Mischoxide umfassen Ba-Cu-O, MnO₂-BaCuO₂, gegebenenfalls enthaltend CeO₂, Y-Ba-Cu-O oder Y-Sr-Co-O.
 7. System nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der SCR-Katalysator Vanadinoxid/Titandioxid und/oder ein oder mehrere Platingruppenmetalle umfasst.
 8. System nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Einführungseinrichtung so angeordnet ist, dass der Reaktant stromabwärts von dem Filter eingeführt wird.
 9. System nach Anspruch 8, worin die Einführungseinrichtung so angeordnet ist, dass der Reaktant stromabwärts von dem Oxidationskatalysator eingeführt wird.
 10. System nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin die Einführungseinrichtung so angeordnet ist, dass der Reaktant stromabwärts von dem Filter eingeführt wird.
 11. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der Filter katalysiert ist.
 12. System nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der NO_x-spezifische Reaktant Ammoniak oder ein Vorläufer davon oder Hydrazin ist.
 13. System nach Anspruch 12, worin der Ammoniak-Vorläufer Harnstoff oder eine wässrige Harnstoff-Lösung ist.
 14. Dieselmotor, der ein System nach einem der vorhergehenden Ansprüche enthält.
 15. Motor nach Anspruch 14, bei dem es sich um einen Turbo-aufgeladenen Direkteinspritz-Motor handelt.
 16. Verfahren zum Behandeln eines Verbrennungsabgases, das CO, Kohlenwasserstoffe (HC), NO, O₂, Ruß und nicht-reaktionsfähige Gase enthält, wobei das Verfahren die folgenden Stufen umfasst:
 - (i) Katalysieren der Oxidation von NO zu NO₂; (ii) Abscheiden (Sammeln) von Ruß auf einem Filter; (iii) Verbrennen des gesammelten Rußes durch Reaktion mit NO₂ und möglicherweise auch mit O₂, das nach der Stufe (i) übrig geblieben ist; (iv) Entfernen von NO_x aus dem Gas, das am Ende der Stufe (iii) erhalten wird, durch Inkontaktbringen desselben mit einem regenerierbaren NO_x-Absorbens; (v) intermittierendes Regenerieren des Absorbens durch Injizieren eines NO_x-spezifischen Reaktanten stromaufwärts von dem Absorbens; und (vi) Inkontaktbringen eines selektiven katalytischen Reduktions(SCR)-Katalysators mindestens während der Stufe (v) mit dem Gas, das am Ende der Stufe (v) erhalten wird.
 17. Verfahren nach Anspruch 16, worin der NO_x-spezifische Reaktant injiziert wird in:
 - (a) ein mageres Abgas, wie es von dem Motor gebildet wird, oder in das Produkt einer vorhergehenden Stufe der Abgas-Behandlung; oder
 - (b) in ein Gas, das abgemagert wird, wenn der NO_x-spezifische Reaktant zusammen mit Luft injiziert wird.
 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, worin der NO_x-spezifische Reaktant Ammoniak oder Hydrazin ist und als solcher und/oder in Form einer Vorläufer-Verbindung, die in situ dazu zersetzt werden kann, injiziert wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, worin der Vorläufer Harnstoff oder eine wässrige Harnstoff-Lösung ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

