



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009118911/05, 19.10.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.10.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

20.10.2006 GB 0620883.9

17.07.2007 GB 0713869.6

(43) Дата публикации заявки: 27.11.2010 Бюл. № 33

(45) Опубликовано: 20.12.2011 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2004076829 A, 10.09.2004. RU 2252064 C2, 20.05.2005. RU 2040312 C1, 25.07.1995. RU 2278281 C2, 20.06.2006. EP 1027919 A, 16.08.2000.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 20.05.2009

(86) Заявка РСТ:
GB 2007/050648 (19.10.2007)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/047170 (24.04.2008)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент", Е.В.Воробьевой

(72) Автор(ы):

**МЕЛВИЛЛ Джоанн Элизабет (GB),
БРИСЛИ Роберт Джеймс (GB),
КИН Орла (GB),
ФИЛЛИПС Пауль Ричард (GB),
МАУНТСТИВЕНС Элизабет Хазель (GB)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)****(54) ТЕРМИЧЕСКИ РЕГЕНЕРИРУЕМЫЙ АДСОРБЕНТ ОКСИДОВ АЗОТА**

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для восстановления оксидов азота и может быть использовано для очистки отходящих газов, образующихся в процессе сгорания. Способ восстановления оксидов азота (NO_x), присутствующих в потоке отработавшего газа, содержащего оксид азота (NO), включает следующие стадии. Осуществляют адсорбирование NO из потока отработавшего газа на адсорбенте, включающем палладий и оксид церия, при температуре ниже 200°C. Далее термически десорбируют NO из

адсорбента NO в потоке отработавшего газа при температуре 200°C и выше и осуществляют каталитическое восстановление NO_x на катализаторе ином, чем адсорбент NO. Восстановитель выбирают из группы, состоящей из углеводородного восстановителя, азотсодержащего восстановителя, водорода и смеси любых двух или более из них. Также раскрыта система для восстановления оксидов азота в соответствии с указанным способом и двигатель внутреннего сгорания на ее основе. Способ и система позволяют более эффективно очищать отходящие газы от оксидов азота. 3 н.

R U 2 4 3 6 6 2 1 C 2

R U 2 4 3 6 6 2 1 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009118911/05, 19.10.2007**

(24) Effective date for property rights:
19.10.2007

Priority:

(30) Priority:
20.10.2006 GB 0620883.9
17.07.2007 GB 0713869.6

(43) Application published: **27.11.2010 Bull. 33**

(45) Date of publication: **20.12.2011 Bull. 35**

(85) Commencement of national phase: **20.05.2009**

(86) PCT application:
GB 2007/050648 (19.10.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/047170 (24.04.2008)

Mail address:

103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", E.V.Vorob'evoy

(72) Inventor(s):

MELVILL Dzhоann Ehlizabet (GB),
BRISLI Robert Dzhejms (GB),
KIN Orla (GB),
FILLIPS Paul' Richard (GB),
MAUNTSTIVENS Ehlizabet Khazel' (GB)

(73) Proprietor(s):

DZhONSON MEHTTEJ PABLIK LIMITED
KOMPANI (GB)

(54) THERMALLY REGENERATED ADSORBENT OF NITROGEN OXIDES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: invention is designed to restore nitrogen oxides and may be used to treat waste gas produced during combustion. The method to restore nitrogen oxides (NO_x), present in waste gas flow, containing nitrogen oxide (NO), includes the following stages. NO is adsorbed from waste gas flow on adsorbent containing palladium and cerium oxide, at the temperature below 200°C. Further NO is thermally desorbed from adsorbent of NO in waste water flow at temperature of 200°C and higher, and

catalytic recovery of NO_x is carried out on a catalyst that is different from NO adsorbent. A reducing agent is selected from a group made of a hydrocarbon reducer, a nitrogen-containing reducer, hydrogen and mixture of any two or more of them. Also a system is disclosed for recovery of nitrogen oxides in compliance with the specified method and an internal combustion engine on its basis.

EFFECT: method and system make it possible to more efficiency treat waste gas from nitrogen oxides.
29 cl, 9 dwg, 4 ex

Настоящее изобретение относится к способу снижения оксидов азота (NO_x), присутствующих в газовом потоке, включающем оксид азота (NO), и к устройству для осуществления такого способа.

К сожалению, NO_x могут образовываться во множестве различных процессов, включая процессы сгорания. Например, NO_x вырабатываются двигателями внутреннего сгорания (как мобильными, так и стационарными), газовыми турбинами и угольными или нефтяными электростанциями, процессами очистки, нагревателями и котлами очистительных заводов, печами, процессами химической перерабатывающей промышленности, коксовыми печами, муниципальными заводами и установками сжигания отходов, заводами обжаривания кофейных зерен и т.д.

Один способ обработки NO_x в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания состоит в том, чтобы поглощать NO_x из отработавшего газа в основном материале и затем выделять NO_x из основного материала и восстанавливать, используя стехиометрический или обогащенный газ. Такой способ раскрыт в EP 0560991. В EP 0560991 поглотитель NO_x включает оксид алюминия, несущий основной материал, такой как щелочной металл, щелочноземельный металл или редкоземельный металл, и благородный металл, такой как платина. Механизм, описанный в EP 0560991, для поглощения NO_x из богатого кислородом газа состоит в том, что кислород (O_2) осаждается на поверхности платины в форме O_2^- , и оксид азота (NO) в газе реагирует с O_2^- на поверхности платины и превращается в NO_2 ($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$). Согласно описанному механизму, затем часть NO_2 окисляется на платине и поглощается в поглотителе, например оксиде бария (BaO). Связываясь с BaO , NO_x диффундирует в поглотитель в форме ионов азотной кислоты NO_3^- . Данное описание поясняет, что, хотя данный механизм объяснен, используя платину и барий, нанесенные на носитель, «подобный механизм получен, даже если используются другие благородный металл, щелочной металл, щелочноземельный металл или редкоземельный металл». Данное сочетание основного материала, такого как щелочной металл, щелочноземельный металл или редкоземельный металл, и благородного металла, такого как платина, и, возможно, также компонента катализатора восстановления, такого как родий, обычно упоминается, как уловитель NO_x или катализатор поглощения NO_x (NO_x absorber catalyst, NAC).

WO 2004/030798 раскрывает выхлопную систему для дизельных двигателей, включающую компонент, поглощающий NO_x , который лишен платины, за которым следует уловитель NO_x , включающий, по меньшей мере, один поглотитель NO_x и платину. Не содержащий платину компонент, поглощающий NO_x , может быть выбран из соединений щелочноземельных металлов (упомянуты кальций, магний, стронций и барий), соединений щелочных металлов (например, калия и/или цезия) и соединений редкоземельных металлов (таких как церий, иттрий или празеодим). Не содержащий платину поглотитель NO_x может быть нанесен на подходящий носитель, такой как оксид алюминия в форме частиц, диоксид кремния, диоксид циркония, диоксид титана, оксид церия, или смесь или смешанный оксид из любых двух или более из них. В качестве альтернативы, не содержащий платину поглотитель NO_x может включать носитель как таковой, такой как оксид церия или оксид алюминия. В дополнение к компоненту, поглощающему NO_x , не содержащий платину поглотитель NO_x может включать основной металлический катализатор для окисления монооксида азота до диоксида азота в бедных выхлопных газах, и специально упомянутыми являются соединение марганца, соединение кобальта и соединение меди.

WO 2004/079170 раскрывает выхлопную систему для двигателей внутреннего сгорания на бедных смесях, включающую фильтр для улавливания частиц, первый поглотитель NO_x , расположенный выше по потоку от фильтра, и второй поглотитель NO_x , расположенный ниже по потоку от фильтра. Первый поглотитель NO_x может быть выбран таким образом, чтобы освобождать накопленные NO_x при условиях лямбда >1 , примерно при 300°C и выше, и подходящие в этом отношении компоненты, поглощающие NO_x , включают, по меньшей мере, один из церия, лантана, оксида алюминия, железа, цинка, кальция, натрия, магния и смеси любых двух или более из них.

EP 1054722 раскрывает систему SCR (селективного каталитического восстановления) для обработки выхлопного газа сгорания, содержащего NO_x и частицы, включающую, в сочетании и по порядку, катализатор окисления, эффективный для того, чтобы превращать в NO_2 , по меньшей мере, часть NO в указанных NO_x и увеличивать содержание NO_2 в выхлопном газе, уловитель частиц, источник текучей среды восстановителя, средства инъекции для такой текучей среды восстановителя, расположенные ниже по потоку от указанного уловителя частиц, и катализатор SCR.

EP 1559892 раскрывает устройство очистки выхлопных газов для двигателей внутреннего сгорания, имеющих выхлопную систему. Данное устройство очистки выхлопных газов включает катализатор для поглощения NO_x в выхлопных газах. Когда соотношение воздуха к топливу устанавливается при величине, находящейся с «обогащенной» стороны относительно стехиометрического соотношения, поглощенные NO_x восстанавливаются до аммиака, и полученный аммиак удерживается в катализаторе. Когда соотношение воздуха к топливу возвращается к величине, соответствующей «обедненной» стороне относительно стехиометрического соотношения, катализатор восстанавливает NO_x с помощью удержанного аммиака. Иллюстративный катализатор включает платину на оксиде алюминия, смешанном с оксидом церия (CeO_2), или платину на оксиде церия, в качестве поглотителя NO_x в первом слое, и цеолит, подвергнутый ионному обмену на переходный металл, в качестве поглощающего аммиак второго слоя, покрывающего первый слой (см. также «Система восстановления NO_x , использующая удерживание аммиака - селективное каталитическое восстановление при функционировании в обогащенной и обедненной средах», представленную Н. Сато и др. на 15-м Коллоквиуме в Ахене «Технология автомобилей и двигателей» 9 - 11 октября 2006 г., «A NO_x Reduction System Using Ammonia Storage-Selective Catalytic Reduction in Rich and Lean Operations», N. Satoh et al. presented at the 15th Aachen Colloquium «Automobile and Engine Technology», 9-11th October 2006).

Mercedes недавно объявил о запуске в США модели E320 Bluetech™. Сообщение вебсайта Dieselnets о запуске (доступное на: <http://www.dieselnets.com/news/2006/09daimler.php>) включает следующее объяснение:

«В то время как маркетинговое наименование "Bluetec" - называемое в Европе AdBlue - происходит от технологии селективного каталитического восстановления (selective catalytic reduction, SCR) с использованием мочевины, в компоновку Bluetec введены две другие опции контроля NO_x : катализатор поглощения NO_x (NO_x adsorber catalyst, NAC) и SCR с использованием мочевины (urea-SCR). В 2007 модельном году система контроля эмиссии E320 включает объединенные катализатор окисления для дизельных двигателей (diesel oxidation catalyst, DOC), за

которым следуют нейтрализатор NAC, фильтр для улавливания частиц для дизельных двигателей и катализатор SCR. Поглотитель NO_x накапливает NO_x , испускаемые в течение функционирования в условиях обедненной среды, вслед за чем следует восстановление в условиях обогащенного выхлопа, которые периодически достигаются посредством стратегии управления двигателем. Восстановление в дизельных катализаторах NAC типично выполняется с периодичностью порядка 2 минут и продолжается несколько секунд. Во время восстановления катализатор NAC образует некоторое количество аммиака, который задерживается в расположенном ниже по потоку катализаторе SCR и используется далее, чтобы усилить восстановление NO_x посредством реакции SCR.»

Патент US №5656244 раскрывает устройство для снижения эмиссии NO_x , монооксида углерода и углеводородов при холодном старте из выхлопа мобильных источников, в котором молекулы NO_x адсорбируются на регенерируемом сорбирующем материале в течение неэффективного периода прогрева трехходового каталитического нейтрализатора. Когда каталитический нейтрализатор достигает рабочих температур, молекулы NO_x термически десорбируются из сорбирующего материала и поступают в каталитический нейтрализатор для эффективного восстановления до молекулярного азота.

EP 1027919 раскрывает устройство для обработки выхлопных газов, образованных дизельным двигателем, с помощью расположения двух каталитических компонентов в канале для выхлопных газов двигателя. Первый каталитический компонент, который подвергается воздействию окисляющего выхлопа дизельного двигателя, расположен в непосредственной близости к двигателю и представляет собой абсорбент оксидов азота, сделанный из материала носителя, несущего благородный металл, который поглощает оксиды азота при низкой температуре и десорбирует их, когда температура повышается при работе двигателя. Материал, поглощающий оксиды азота, включает (а) пористый материал носителя, выбранный из группы, состоящей из оксида алюминия, цеолита, диоксида циркония, диоксида титана, оксида лантана и смесей любых из них, и (б) по меньшей мере, 0,1 мас.% благородного металла, выбранного из группы, состоящей из платины, палладия и родия или смеси любых из них, по отношению к массе носителя благородного металла; в качестве примера приведена платина, нанесенная на оксид алюминия. Второй компонент представляет собой катализатор, такой как катализатор обедненных NO_x или катализатор селективного восстановления, который способен к преобразованию выхлопных газов, проходящих над ним, включая восстановление оксидов азота, десорбированных из первого компонента, до азота (N_2) или закиси азота (N_2O). Вблизи от второго каталитического компонента могут быть инжектированы такие материалы, как углеводороды, или аммиак, или мочевины, чтобы помочь восстановлению.

EP 1203611 раскрывает устройство обработки выхлопных газов для селективного каталитического восстановления оксидов азота выхлопных газов двигателя, работающего на обедненной топливной смеси, которое содержит, по меньшей мере, один катализатор с каталитически активными компонентами для селективного каталитического восстановления (компонентами SCR). Данное устройство обработки выхлопных газов характеризуется тем, что катализатор также содержит, в дополнение к компонентам SCR, по меньшей мере, один компонент удерживания оксидов азота (компонентов NO_x). Компоненты удерживания NO_x , предпочтительно, содержат, по меньшей мере, одно соединение элементов, выбранных из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных металлов и церия в сочетании с

катализатором окисления монооксида азота, по меньшей мере, из одного из платины, палладия, родия и иридия. В качестве альтернативы или дополнительно, катализатор может содержать каталитически активные компоненты, основанные на оксидных носителях из группы оксида алюминия, диоксида кремния, оксида церия, оксида циркония, оксида титана или их смешанных оксидов, катализированные, по меньшей мере, одним из металлов платиновой группы платины, палладия, родия и иридия. Платина на активном оксиде алюминия идентифицирована, как предпочтительный катализатор окисления.

WO 00/29726 раскрывает устройство для обработки потоков выхлопных газов, включая выхлопные газы дизельных двигателей, каковое устройство в одном варианте воплощения включает катализатор, включающий цериевый компонент и, необязательно, нанесенный металл платиновой группы, причем за потоком через монолитный субстрат следует каталитический фильтр, включающий металл платиновой группы, первый цериевый компонент и, предпочтительно, циркониевый компонент.

WO 2004/025096 раскрывает двигатель с компрессионным воспламенением, в котором, по существу, все топливо для сжигания инжектируют в камеру сгорания до начала сжигания, где двигатель содержит выхлопную систему, включающую катализатор с нанесенным палладием (Pd). Катализатор с нанесенным Pd может включать, по меньшей мере, один промотор из основного металла, такой, как восстановимый оксид или основной металл. Восстановимый оксид может быть оксидом марганца, железа, кобальта, меди, олова или церия. Основной металл может быть щелочным металлом, щелочноземельным металлом или лантанидным металлом. Катализатор может также включать нанесенный платиновый компонент. В иллюстративном варианте воплощения катализатор с нанесенным Pd является палладием, нанесенным на оксид церия (CeO_2). Также раскрыт катализатор, включающий физическую смесь Pd/ CeO_2 и Pt/носитель на основе оксида алюминия.

WO 2004/025093 раскрывает двигатель с компрессионным воспламенением, действующий в первом, нормальном способе работы, и во втором способе, производящем выхлопные газы, включающие повышенный уровень монооксида углерода относительно первого способа, и средства, которые используются, чтобы переключать работу двигателя между данными двумя способами, каковой двигатель включает выхлопную систему, включающую катализатор с нанесенным палладием (Pd), связанный, по меньшей мере, с одним промотором из основного металла, и, необязательно, катализатор с нанесенной платиной (Pt), связанный с катализатором Pd и/или расположенный от него ниже по потоку. Промотор из основного металла может быть любым из тех, которые раскрыты в WO 2004/025096, упомянутом выше. В одном варианте воплощения выхлопная система включает катализатор для катализа селективного каталитического восстановления (SCR) NO_x , по меньшей мере, одним реагентом, специфичным для NO_x , расположенным ниже по потоку от катализатора с нанесенным Pd. Переключение между первым и вторым способами работы, таким образом, чтобы промотировать экзотермический эффект для нагревания катализатора SCR ниже по потоку, может быть сделано, чтобы поддерживать катализатор SCR в пределах его оптимального температурного диапазона для восстановления NO_x . Реагенты, специфичные для NO_x , как описано в WO 2004/025096, включают азотсодержащие соединения, например гидрид азота, аммиак и предшественник аммиака, например мочевины, карбамат аммония и гидразин.

Катализатор SCR по WO 2004/025096 может включать Pt катализатор. В качестве альтернативы, катализатор SCR может быть основанным на ванадии, например V_2O_5/TiO_2 , или цеолитом, например ZSM-5, морденитом, гамма-цеолитом или бета-цеолитом. Цеолит может включать, по меньшей мере, один металл, выбранный из группы, состоящей из Cu, Ce, Fe и Pt, каковой металл может быть введен посредством ионного обмена или импрегнирован в цеолит. В одном варианте воплощения средства для переключения между двумя способами переключают между первым способом и вторым способом, когда Pt катализатор находится при $<$ чем $250^\circ C$, например менее чем $200^\circ C$ или менее чем $150^\circ C$.

WO 2004/076829 раскрывает систему очистки выхлопных газов для селективного каталитического восстановления оксидов азота. Система включает, по меньшей мере, один катализатор, имеющий каталитически активные компоненты для селективного каталитического восстановления (компоненты SCR). Катализатор удерживания NO_x расположен выше по потоку от катализатора SCR в системе очистки выхлопных газов. Для выполнения селективного каталитического восстановления между катализатором удерживания NO_x и катализатором SCR предусмотрены измерительные средства для подачи соединения, которое разлагается с образованием аммиака. При низких температурах выхлопных газов катализатор удерживания NO_x адсорбирует оксиды азота, содержащиеся в выхлопных газах, и десорбирует их только при повышении температур выхлопных газов, так, чтобы они могли быть преобразованы катализатором SCR, когда он является активным. Катализатор удерживания NO_x включает, по меньшей мере, одно щелочное соединение элементов, выбранных из группы, состоящей из щелочных металлов, щелочноземельных металлов и редких земель, которые покрыты или активированы, по меньшей мере, одним из металлов платиновой группы платины, палладия, родия и иридия. Окислительная активность катализатора для монооксида азота может быть повышена, кроме того, если катализатор удерживания NO_x дополнительно включает каталитически активные компоненты, основанные на оксидных носителях, выбранных из группы, состоящей из оксида алюминия, диоксида кремния, оксида церия, оксида циркония, оксида титана и их смешанных оксидов, которые покрыты, по меньшей мере, одним из металлов платиновой группы платины, палладия, родия и иридия. Особенно предпочтительный катализатор удерживания NO_x включает удерживающий компонент, основанный на оксиде церия, покрытом платиной, и, дополнительно, платину как катализатор окисления на носителе, основанном на оксиде алюминия.

SAE 2000-01-1847 сообщает о результатах использования Pt/CeO_2 и Pt/SnO_2 для обработки выхлопных газов двигателя HCCI.

H.Cordatos et al., Journal of Catalysis 159 (1996) 112-118 сообщают, что в идеализированных лабораторных условиях NO адсорбируется палладием, нанесенным на оксид церия, и что подавляющая часть адсорбированного NO восстанавливается до N_2 в вакууме при повышении температуры (температурно заданной десорбции): наблюдались минимальная десорбция NO и образование N_2O .

В настоящее время авторы обнаружили, очень удивительно, что специфический адсорбент является более эффективным, чем предпочтительный катализатор удерживания NO_x , раскрытый в WO 2004/076829. В частности, авторы определили, что одна причина этого преимущества состоит в том, что адсорбент адсорбирует сам оксид азота (NO), вместо того, чтобы требовать сначала окисления NO до диоксида азота.

Согласно одному аспекту, в настоящем изобретении предлагается способ

восстановления оксидов азота (NO_x), присутствующих в потоке отработавшего газа, включающем оксид азота (NO), каковой способ включает стадии:

(i) суммарного адсорбирования самого NO из потока отработавшего газа на адсорбенте, включающем палладий и оксид церия, ниже 200°C ;

(ii) термического суммарного десорбирования NO из адсорбента NO в потоке отработавшего газа при около 200°C и выше; и

(iii) каталитического восстановления NO_x на катализаторе, отличном от адсорбента NO , восстановителем, выбранным из группы, состоящей из углеводородного восстановителя, азотсодержащего восстановителя, водорода и смеси любых двух или более из них.

Термины «поглощать» («абсорбировать») и «адсорбировать» и любые их производные, как они используются здесь, используются взаимозаменяемо, и технические условия следует понимать соответствующим образом.

Известно, например, из EP 0560991, что NO_x адсорбируется на подходящем для NO_x адсорбенте в виде NO_2 более легко, чем в виде NO . Однако NO_2 предпочтительно реагирует с несгоревшими углеводородами в выхлопных газах над подходящим для окисления NO катализатором, таким как платина, и температура запуска (light-off temperature) (определенная здесь, если не установлено иначе, как температура, при которой катализатор катализирует преобразование NO в NO_2 с эффективностью $>50\%$)

для окисления NO на катализаторе, в общем, выше, чем температуры выхлопных газов, в которых требуется контролирование NO_x . Удивительно, и в противоположность компонентам адсорбентов NO_x , таким как BaO , раскрытым в предшествующем уровне, результаты авторов показывают, что адсорбент NO , включающий палладий и оксид церия, адсорбирует сам NO из газового потока при относительно низких температурах, так, что не является необходимым включать в адсорбент компонент катализатора окисления, чтобы окислять NO до NO_2 . Авторы полагают, что пока адсорбент NO для использования по настоящему изобретению будет адсорбировать NO_2 как таковой так же, как NO как таковой, не является существенным окислять NO до NO_2 .

Более того, адсорбенты NO_x по предшествующему уровню, такие как те, что проиллюстрированы в EP 0560991, включают щелочные и щелочноземельные металлы, такие как барий, стронций, калий и цезий, и является известным, что нитраты таких металлов будут термически разлагаться в обедненных выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания, если температура выхлопных газов будет достаточно высокой, например примерно при 400°C и выше. Однако адсорбенты NO , включающие палладий и оксид церия, для использования по настоящему изобретению выбраны таким образом, чтобы NO десорбировался из них чистым в обедненные выхлопные газы при температурах значительно более низких, чем для типичных компонентов адсорбентов NO_x , т.е. при около 195°C и выше, например при около 200°C и выше, например при около 210°C и выше, например при около 215°C и выше или при около 220°C и выше.

Хотя предполагалось, что NO_x могут освобождаться из известных адсорбентов NO_x , таких как BaO , по сути, как смесь NO и NO_2 , в зависимости от содержания кислорода в газовом потоке (см., например, JP-B-2722987), авторы нашли, что NO десорбируется из адсорбента NO , включающего палладий и оксид церия, почти полностью как сам NO с очень небольшим количеством NO_2 , десорбированного при низких температурах. Однако при более высоких температурах авторы увидели, что десорбируется NO_2 , возможно, благодаря «перемещению» кислорода из оксида церия.

В одном варианте воплощения адсорбент NO состоит из палладия и оксида церия или смешанного оксида или сложного оксида, содержащего церий и, по меньшей мере, один другой переходный металл, тогда как в другом варианте воплощения адсорбент NO включает палладий, диспергированный на оксиде церия или смешанном оксиде или сложном оксиде, содержащем церий и, по меньшей мере, один другой переходный металл. В специфическом варианте воплощения, по меньшей мере, один другой переходный металл в смешанном оксиде или сложном оксиде представляет собой цирконий.

Подходящие загрузки палладия в адсорбенте NO могут быть от 0,1 до 200 г/фут³ (от $3,5 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ г/см³). В одном варианте воплощения загрузка палладия на оксиде церия или сложный оксид, содержащий церий, составляет от 0,1 до 200 г/фут³ (от $3,5 \cdot 10^{-6}$ до $7 \cdot 10^{-3}$ г/см³), например от 0,5 до 150 г/фут³ (от $1,8 \cdot 10^{-5}$ до $5,3 \cdot 10^{-3}$ г/см³) или от 1 до 120 г/фут³ (от $3,5 \cdot 10^{-5}$ до $4,2 \cdot 10^{-3}$ г/см³).

«Сложный оксид» («composite oxide»), как определено здесь, означает в значительной степени аморфный оксидный материал, включающий оксиды, по меньшей мере, двух элементов, который не является смешанными оксидами, состоящими, по меньшей мере, из двух элементов.

Материалы, включающие палладий и оксид церия, могут быть получены известными способами, включая импрегнирование, способ смачивания с зародышами (incipient wetness technique) и соосаждение, но не ограничиваясь ими. Соосажденные материалы могут быть получены согласно способам, раскрытым в EP 0602865 (см. также пример 2 ниже).

В другом варианте воплощения, который может использоваться, хотя не исключительно, при обработке NO_x, выделяемых из двигателей внутреннего сгорания, работающих на обедненной топливной смеси, особенно двигателей транспортных средств, адсорбент NO объединен с термически регенерируемым адсорбентом NO_x для суммарного адсорбирования NO_x приблизительно при 200°C и выше и термического суммарного десорбирования NO_x приблизительно при 250°C и выше (т.е. суммарного адсорбирования приблизительно от 200°C и выше до приблизительно ниже 250°C), причем термически регенерируемый адсорбент NO_x включает платину и оксид металла. В вариантах воплощения термически регенерируемый адсорбент NO_x может включать платину, диспергированную на оксиде алюминия, оксиде церия и/или оксиде циркония. Преимущество данного варианта воплощения состоит в том, что он пролонгирует протекание суммарной десорбции NO_x до более высоких температур (температур приблизительно 250°C и выше, таких как приблизительно 255°C, 260°C, 265°C или 270°C и выше), при которых уместный катализатор восстановления NO (например, катализатор селективного каталитического восстановления, использующий азотсодержащий восстановитель) является более активным (т.е. выше температуры запуска) для восстановления NO, чем при температурах приблизительно 200°C и выше, или которые позволяют использовать предшественники аммиака, такие как мочевины, которая легче подвергается гидролизу или пиролизу при более высоких температурах.

При альтернативных слоистых компоновках мы полагаем, что при определенных обстоятельствах может быть желательным располагать содержащий Pt слой ниже содержащего Pd слоя.

В общем, слоистые системы являются более подходящими для покрытия систем с монолитным субстратом, через который протекает поток, чем с субстратами фильтра,

потому что слоистые системы могут внести свой вклад в проблемы, связанные с противодавлением. В этом отношении и в более свежих разработках авторы определили, что может быть выгодным объединить и компонент Pd, и компонент Pt в одном и том же washcoat-слое (покрывающем слое), особенно (хотя и не
5 исключительно), когда субстрат фильтра должен быть покрытым. Например, и Pt, и Pd могут быть нанесены на CeO_2 или смешанный Ce-ZrO_2 , или сложный оксид в washcoat-покрытии, которое может также включать другие компоненты, например оксид алюминия. В качестве альтернативы, Pd может быть предварительно закреплен
10 на CeO_2 (или Ce-ZrO_2) и объединен в washcoat-покрытии с Pt, предварительно закрепленной на отдельном носителе, например, в виде Pt/Ce-ZrO_2 , Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 или $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$.

Уровень серы в топливе падает во всем мире. Однако признанная проблема с использованием основанных на CeO_2 компонентов в выхлопных системах состоит в том, что они могут становиться сульфатированными, снижая свою активность. Когда
15 цель основанного на CeO_2 компонента состоит в том, чтобы адсорбировать такие частицы, как кислород, водород или NO_x , может быть необходимым обеспечить режим десульфатации, чтобы противодействовать эффектам сульфатации. Полагают, однако, что определенные легированные материалы на основе оксида церия десульфатируются
20 более легко и могут с преимуществом использоваться в настоящем изобретении. В качестве альтернативы, вместо CeO_2 могут использоваться TiO_2 и подобные материалы.

Адсорбент NO и термически регенерируемый адсорбент NO_x могут быть
25 расположены в любой подходящей компоновке, которая обеспечивает данное преимущество. Например, в одном варианте воплощения монолитный субстрат, через который протекает поток, со стороны входа монолитного субстрата покрыт зоной адсорбента NO, а со стороны выхода монолитного субстрата покрыт зоной
30 термически регенерируемого адсорбента NO_x . В качестве альтернативы, адсорбент NO присутствует в нижнем слое на монолитном субстрате, и термически регенерируемый адсорбент NO_x присутствует в слое, покрывающем нижний слой.

Стадия (ii) и/или стадия (iii) способа согласно настоящему изобретению могут быть
35 выполнены в суммарном потоке обедненного газа.

Подходящие катализаторы восстановления NO, известные в данной области, включают катализаторы обедненных NO_x (известные также как катализаторы углеводородного SCR), которые могут использовать углеводород и/или водород в качестве восстановителя, или поглотители NO_x , включающие компонент
40 адсорбента NO_x на основе щелочноземельного металла или щелочного металла и компонент катализатора окисления NO, соответственно, включающий платину и, необязательно, компонент катализатора восстановления NO_x , такой как родий. В специфическом варианте воплощения катализатор стадии (iii) представляет собой
45 катализатор селективного каталитического восстановления (SCR), и восстановитель представляет собой азотсодержащий восстановитель. В специфическом варианте воплощения катализатор восстановления NO является свободным от платины.

Согласно второму аспекту, в настоящем изобретении предлагается система для восстановления NO_x в потоке отработавшего газа, включающем NO, каковая система
50 включает адсорбент для адсорбирования самого NO из обедненного газового потока ниже около 200°C , средства для контактирования адсорбента NO с обедненным газовым потоком при около 200°C и выше таким образом, чтобы десорбировать NO из адсорбента NO, и средства для восстановления NO, десорбированного из

адсорбента NO, включающие катализатор восстановления NO и источник восстановителя, выбранного из группы, состоящей из углеводородного восстановителя, азотсодержащего восстановителя, водорода и смесей любых двух или более из них, в которой адсорбент NO включает палладий и оксид церия.

5 Как правило, адсорбент NO наносят в washcoat-покрытии, по меньшей мере, на часть каналов монолитного субстрата, через который протекает поток, например, керамического или металлического монолита, и монолитный субстрат располагают в данной системе. Субстрат, через который протекает поток, представляет собой
10 сотовидную структуру, имеющую множество относительно небольших параллельных каналов, проходящих аксиально через данную часть. Однако в определенных компоновках, как объяснено ниже более подробно, может быть выгодным наносить адсорбент NO, по меньшей мере, на часть субстрата фильтра, такую как стенки
15 фильтра потока.

В специфическом варианте воплощения катализатор восстановления NO является катализатором селективного каталитического восстановления, а восстанавливающий агент представляет собой азотсодержащий восстанавливающий агент.

В предпочтительном варианте воплощения данная система представляет собой
20 выхлопную систему для двигателя внутреннего сгорания, работающего на обедненной топливной смеси, в которой адсорбент NO расположен выше по потоку от катализатора восстановления NO или расположен совместно с катализатором восстановления NO и в которой выхлопная система включает средства для введения восстановителя в выхлопные газы или между адсорбентом NO и катализатором
25 восстановления NO, или выше по потоку как от адсорбента NO, так и от катализатора восстановления NO.

В варианте воплощения, в котором данная система включает выхлопную систему для двигателей внутреннего сгорания, работающих на обедненной топливной смеси,
30 адсорбирующий NO компонент может быть связан с находящимся выше по потоку концом фильтра для улавливания частиц.

Особенность данного варианта воплощения заключается в том, что NO, который освобождается из адсорбента NO при температурах около 200°C или выше, пригоден для сжигания частиц, собранных на фильтре для улавливания частиц. Также является
35 понятным, что смеси NO и NO₂ являются желательными для восстановления NO_x на катализаторах SCR, например катализаторах SCR типа переходный металл/цеолит, поскольку они более легко восстанавливаются до N₂ (см., например, S.Kasaoka et al. "Effect of Inlet NO/NO₂ Molar Ratio and Contribution of Oxygen in the Catalytic Reduction of
40 Nitrogen Oxides with Ammonia" («Влияние молярного отношения NO/NO₂ на входе и вклад кислорода в каталитическое восстановление оксидов азота аммиаком»), Nippon Kagaku Kaishi, 1978, No.6, pp.874-881). Это может быть достигнуто, например, размещением катализатора окисления NO, например платинового компонента окисления соответствующей активности, ниже по потоку от адсорбирующего NO
45 компонента. В одном варианте воплощения Pt компонент окисления может являться термически регенерируемым адсорбентом NO_x, включающим платину и оксид металла для суммарного адсорбирования NO_x при около 200°C и выше и суммарного десорбирования NO_x при около 250°C и выше, например Pt/Al₂O₃ и/или Pt/ZrO₂.

50 Конфигурация выхлопной системы может быть выбрана среди множества конструктивных вариантов в зависимости от предполагаемого применения. Например, в одном варианте воплощения адсорбент NO нанесен на входной конец фильтра для улавливания частиц, в котором средства введения восстановителя

расположены ниже по потоку от фильтра, а катализатор восстановления NO расположен ниже по потоку от средств введения восстановителя. В альтернативном варианте воплощения или дополнительно, адсорбент NO размещен на отдельном субстрате, расположенном выше по потоку от фильтра для улавливания частиц, и может являться частью катализатора окисления NO, например в компоновке, раскрытой в EP 1054722, описанной выше.

Фильтр для улавливания частиц может быть любым, подходящим для этой задачи, включая керамические фильтры с фильтрующими стенками, например, из кордиерита или карбида кремния, фильтры из спеченного металла или фильтры для улавливания частиц, такие как те, которые раскрыты в EP 1276549 или в EP 1057519. В любом случае фильтр для улавливания частиц может быть каталитическим с катализатором на основе металла, таким как катализатор на основе оксида церия или оксида церия - оксида циркония, и/или содержать один или более металлов платиновой группы, обычно платину, палладий или как платину, так и палладий.

В специфическом варианте воплощения фильтр покрыт адсорбентом NO, и монолитный субстрат представляет собой фильтр для улавливания частиц.

Как известно, сажа, задержанная на каталитическом сажевом фильтре (catalysed soot filter, CSF), активно сгорает при введении несгоревшего углеводорода в выхлопную систему выше по потоку от CSF (или непосредственно в выхлопные газы ниже по потоку от выпускного коллектора, или введением топлива в один или более цилиндров двигателя в ходе такта выхлопа) так, чтобы введенный углеводород сгорал на катализаторе фильтра с целью повышения температуры фильтра для того, чтобы сжечь сажу. Такая регенерация фильтра по предшествующему уровню может включать состав выхлопных газов, становящихся обогащенными, т.е. лямбда <1. В варианте воплощения согласно настоящему изобретению любое обогащение выхлопных газов, чтобы способствовать регенерации фильтра, является таким, что не делает выхлопные газы обогащенными, т.е. при использовании данная система функционирует экономичным образом, по существу, непрерывно, т.е. лямбда >1.

Когда катализатор восстановления NO представляет собой катализатор SCR, использующий азотсодержащий восстановитель, данный катализатор SCR может быть любым катализатором, который может катализировать восстановление NO_x до N₂. Подходящие катализаторы включают катализаторы на основе ванадия, например V₂O₅/WO₃/TiO₂, или цеолиты, подвергнутые обмену на переходный металл, такие как железо/бета-цеолит, или металлические катализаторы SCR не на основе ванадия, такие как Fe-WO_x-ZrO₂.

В специфическом варианте воплощения катализатор фильтра для улавливания частиц представляет собой катализатор SCR, т.е. фильтр включает катализатор SCR экструдированного типа, или катализатор нанесен на монолитный субстрат фильтра. В качестве альтернативы или дополнительно, катализатор SCR расположен на отдельном субстрате, находящемся ниже по потоку от фильтра для улавливания частиц.

Восстановитель для использования в системе или методе согласно настоящему изобретению представляет собой подходящий углеводородный восстановитель, азотсодержащий восстановитель или водород. В компоновках, использующих углеводородный восстановитель, при предпочтительном использовании системы согласно настоящему изобретению, углеводородный восстановитель может быть углеводородным топливом, которое приводит в действие двигатель. Когда восстановитель представляет собой углеводородное топливо, может быть

желательным подвергнуть крекингу данное топливо, чтобы образовать углеводороды с более короткими цепями для того, чтобы способствовать более эффективному восстановлению NO_x . В этом отношении Pd/CeO_2 является особенно эффективным катализатором для крекинга углеводородного топлива.

Азотсодержащие восстановители могут включать аммиак как таковой, гидразин или предшественник аммиака, выбранный из группы, состоящей из мочевины $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$, карбоната аммония, карбамата аммония, гидрокарбоната аммония и формиата аммония. Водород может быть генерирован *in situ* (непосредственно на месте), например, при контактировании углеводородного топлива с подходящим катализатором реформинга или, когда газ включает диоксид углерода и воду, контактированием газового потока с подходящим катализатором конверсии водяного газа.

Система может включать средства для контролирования введения восстановителя в выхлопные газы, чтобы восстановить в них NO_x . В одном варианте воплощения средства контроля включают электронное устройство контроля, необязательно устройство контроля двигателя. Более того, средства контроля могут включать датчик NO_x , расположенный ниже по потоку от катализатора восстановления NO .

Согласно дальнейшему аспекту, в настоящем изобретении предлагается двигатель внутреннего сгорания, работающий на обедненной топливной смеси, включающий выхлопную систему согласно настоящему изобретению. Двигатель внутреннего сгорания, работающий на обедненной топливной смеси, может быть бензиновым или дизельным двигателем, работающим на обедненной топливной смеси, но данный двигатель может также работать на альтернативных видах топлива, таких как сжиженный нефтяной газ, природный газ, или включать биотопливо или продукты ожижения газа.

В специфическом варианте воплощения двигатель функционирует непрерывно экономично. Под «непрерывно экономично» авторы намереваются охватить системы, включающие фильтр, который подвергается регенерированию относительно нечасто контактированием фильтра с увеличенными количествами углеводородов и/или монооксида углерода. Это противопоставляется компоновке, раскрытой в EP 560991, в которой двигатель относительно часто функционирует с обогащением, чтобы восстановить NO_x , задержанные на адсорбенте NO_x , или компоновке, раскрытой в EP 1559892, в которой NO_x , задержанные на адсорбенте NO_x , восстанавливаются до NH_3 обогащенными выхлопными газами. Более того, система согласно варианту воплощения для использования в настоящем изобретении, использующему азотсодержащий восстановитель, включает инжектор восстановителя выше по потоку от катализатора SCR, тогда как система по EP'892 зависит от восстановителя NH_3 , генерированного *in situ*.

В другом варианте воплощения двигатель не является двигателем с компрессионным воспламенением, в котором, по существу, все топливо для сгорания инжектируют в камеру сгорания до начала сгорания, как раскрыто в WO 2004/025096.

В дальнейшем варианте воплощения двигатель не является двигателем с компрессионным воспламенением, работающим по первому, нормальному способу работы и по второму способу, производя выхлопные газы, включающие повышенный уровень монооксида углерода относительно первого способа, и средствами, которые используются, чтобы переключать функционирование двигателя между данными двумя способами, как раскрыто в WO 2004/025093.

Для предотвращения сомнений полное содержание всех документов,

процитированных здесь, включено сюда посредством ссылки.

Для того чтобы настоящее изобретение могло быть понято более полно, будут описаны его варианты воплощения и иллюстративные примеры, обращаясь к сопровождающим фигурам, на которых:

5 фиг.1 представляет собой принципиальную схему двигателя внутреннего сгорания, работающего на обедненной топливной смеси, для транспортного средства, включающего выхлопную систему согласно первому варианту воплощения настоящего изобретения, характеризующуюся термически регенерируемым адсорбентом NO;

10 фиг.2 представляет собой принципиальную схему двигателя внутреннего сгорания, работающего на обедненной топливной смеси, для транспортного средства, включающего выхлопную систему согласно второму варианту воплощения настоящего изобретения, также характеризующуюся термически регенерируемым адсорбентом NO;

15 фиг.3 представляет собой принципиальную схему двигателя внутреннего сгорания, работающего на обедненной топливной смеси, для транспортного средства, включающего дополнительный вариант воплощения выхлопной системы согласно настоящему изобретению;

20 фиг.4А и 4В вместе показывают принципиальную схему системы для использования при обработке NO, выделяемого в промышленных процессах;

25 фиг.5 представляет собой графическое изображение содержания NO_x в газе на выходе в зависимости от времени для свежих и состаренных образцов Pd-CeO₃ в течение экспериментальной процедуры, описанной в примере 3 ниже, в которой выхлопные газы обедненного синтетического дизельного топлива содержат, помимо прочего, 250 ч./млн. C₃H₆;

30 фиг.6 представляет собой графическое изображение содержания NO_x в газе на выходе в зависимости от времени для состаренного образца Pd-CeO₂, свежего образца Pt-CeO₂ и свежего образца Pt-Al₂O₃ в течение такой же экспериментальной процедуры, как для фиг.5;

35 фиг.7 представляет собой графическое изображение содержания NO_x в газе на выходе в зависимости от времени для состаренного образца Pd-CeO₂, свежего образца Pt-CeO₂ и свежего образца Pt-Al₂O₃ в течение экспериментальной процедуры, описанной в примере 3 ниже, в которой C₃H₆ изымается из выхлопных газов обедненного синтетического дизельного топлива;

40 фиг.8 представляет собой графическое изображение содержания NO₂ (заметим, диоксида азота, а не совокупных оксидов азота) в газе на выходе в зависимости от времени для состаренного образца Pd-CeO₂, свежего образца Pt-CeO₂ и свежего образца Pt-Al₂O₃ в течение такой же экспериментальной процедуры, как для фиг.7; и

45 фиг.9 представляет собой графическое изображение содержания NO_x в газе на выходе в зависимости от времени для состаренного образца Pd-CeO₂, состаренного образца Pt-Al₂O₃ и состаренного слоистого катализатора, объединяющего нижний слой состаренного образца Pd-CeO₂ и верхний слой состаренного Pt-Al₂O₃ в течение экспериментальной процедуры, описанной в примере 3 ниже, в которой газ на входе не содержит C₃H₆.

50 Обращаясь к фиг.1, на ней показан дизельный двигатель 12, включающий выхлопную систему 10 согласно настоящему изобретению, характеризующийся пассивной (термической) регенерацией адсорбента 16 NO. Выхлопная система

включает линию 14 выхлопа, в которой компоненты последующей обработки расположены последовательно. Адсорбент 16 NO включает керамический монолитный субстрат, через который протекает поток, покрытый композицией адсорбента NO, включающей палладий, нанесенный на оксид церия, который адсорбирует чистый NO из обедненных выхлопных газов при температурах ниже 5 приблизительно 200°C и десорбирует чистый NO в обедненные выхлопные газы при температурах приблизительно 200°C и выше.

Катализатор 20 SCR из Fe-WO_x-ZrO₂, также нанесенный на керамический монолитный субстрат, через который протекает поток, расположен ниже по потоку от адсорбента 16 NO. Катализатор 36 окислительной очистки от NH₃ или его снижения нанесен на находящийся ниже по потоку конец катализатора SCR монолитного субстрата. В качестве альтернативы катализатор снижения NH₃ может быть нанесен на отдельный субстрат, расположенный ниже по потоку от катализатора SCR (не 15 показано). Предусмотрены средства (инжектор 22) для введения текучей среды восстановителя (мочевина 26) из резервуара 24 в выхлопные газы, передаваемые по линии 14 выхлопа. Инжектором 22 управляют, используя клапан 28, каковым клапаном, в свою очередь, управляют с помощью электронного устройства 30 20 управления (управление клапаном представлено пунктирной линией). Электронное устройство 30 управления получает управляющий входной сигнал замкнутого контура обратной связи от датчика 32 NO_x, расположенного ниже по потоку от катализатора SCR.

При использовании адсорбент 16 NO из палладия, нанесенного на оксид церия, адсорбирует чистые NO_x в выхлопных газах при температурах ниже около 200°C. При 25 температурах выхлопных газов около 200°C и выше адсорбент 16 NO десорбирует чистый NO. NO, который выделяется из адсорбента NO, восстанавливают на катализаторе 20 SCR в присутствии аммиака, получаемого из мочевины, введенной 30 через инжектор 22. Катализатор 36 снижения NH₃ окисляет NH₃, который иначе был бы выброшен в атмосферу.

Фиг.2 изображает второй вариант воплощения выхлопной системы 40 по 35 настоящему изобретению, в котором признаки, совместно использующие общие с фиг.1 ссылочные позиции, обозначают идентичные признаки. Во втором варианте воплощения композиция адсорбента NO нанесена в зоне одинаковой длины на входном конце субстрата фильтра 18, который представляет собой керамический фильтр с фильтрующими стенками. Оставшаяся часть фильтра покрыта катализатором из платины на носителе из оксида алюминия при содержании 40 платины 25 г·фут⁻³ (8,8·10⁻⁴ г/см³). Композиция адсорбента NO представляет собой палладий, нанесенный на смешанный оксид из оксида церия/оксида циркония. Катализатор 21 SCR из железа/бета-цеолита, нанесенный на монолитный субстрат, через который протекает поток, расположен ниже по потоку от фильтра 18 частиц, а средства (инжектор 22) для введения предшественника восстановителя, мочевины 26, в 45 выхлопные газы выше по потоку от катализатора SCR расположены между фильтром 18 для улавливания частиц и катализатором SCR.

Практически при температурах выхлопных газов ниже приблизительно 200°C NO адсорбируется из обедненных выхлопных газов на адсорбенте 16 NO. При 50 температурах приблизительно 200°C и выше NO чистым десорбируется из адсорбента NO в обедненные выхлопные газы, и NO_x, включающие десорбированный NO, адсорбируются на катализаторе из Pt-Al₂O₃ при температурах приблизительно 200°C и выше и ниже приблизительно 250°C. Приблизительно при

250°C и выше NO_x десорбируются из катализатора из Pt-Al₂O₃, и некоторое количество NO, присутствующего в газовом потоке и/или десорбированного из Pt-Al₂O₃, может быть окислено на катализаторе из Pt-Al₂O₃, нанесенном на фильтр 18, до NO₂, и частицы могут быть сожжены в NO₂ на фильтре. Катализатор из Pt-Al₂O₃, нанесенный на фильтр, также вносит свой вклад в повышение отношения NO₂:NO в выхлопных газах ниже по потоку от фильтра; понятно, что смеси NO и NO₂ являются желательными для восстановления NO_x на катализаторе SCR, поскольку они более легко восстанавливаются до N₂ (см. S.Kasaoka et al., ссылка, упомянутая выше).

Ссылочные позиции на фиг.3, которые являются общими с фиг.2, относятся к идентичным с фиг.2 признакам. Выхлопная система 50 по третьему варианту воплощения включает зону 34 катализатора окисления NO, нанесенного на входной конец субстрата фильтра 18 с фильтрующими стенками, в котором сажа, уловленная на пористых стенках секции фильтра, может быть сожжена в NO₂, генерированном во входном конце (см. нашу заявку WO 01/12320). Находящийся ниже по потоку адсорбент 36 NO включает монокристаллический субстрат, через который протекает поток, покрытый адсорбирующим NO компонентом Pd-CeO₂/ZrO₂ (смешанный оксид, содержащий как церий, так и цирконий).

Обращаясь к фиг.4 в целом, на ней показан контур 100 для обработки NO в газах, полученных в соответствии с промышленными процессами (представленным фигурально фабрикой 102), например, газовыми турбинами и работающими на угле или нефти заводами, процессами очистки, нагревателями и котлами очистительных заводов, печами, процессами химической промышленности, коксовыми печами, муниципальными мусороперерабатывающими заводами и установками для сжигания отходов, заводами обжаривания кофейных зерен и т.д.

Фиг.4А и 4В показывают контур 100 для обработки NO в газе, полученном в соответствии с промышленным процессом, включающий линию 104, возможно, управляемую средствами насосов (непоказанных), приводящую к вентилю 106 разделителя, который управляет газовым потоком между идентичными разделенными линиями 108. В каждой разделенной линии 108 размещен монокристаллический субстрат 110, например металлический монокристаллический субстрат с 50 ячейками на квадратный дюйм (7,75 ячейки на квадратный сантиметр), покрытый адсорбентом NO, включающим палладий и оксид церия. Обработанные газы возвращают по линии 112, чтобы выпустить в атмосферу, например, через дымовую трубу.

Практически вентилем 106 разделителя управляют, чтобы направить газовый поток через первую из двух разделенных линий 108А, и NO, присутствующий в газе, адсорбируют на адсорбенте NO при температурах ниже приблизительно 200°C. В зависимости от температуры газа, поступающего в разделенные линии 108, может быть необходимым охладить газ, например, используя подходящий теплообменник или средства рубашки водяного охлаждения, так, чтобы NO мог быть адсорбирован наиболее эффективно. Когда определено, что емкость заполняющего адсорбента NO ниже требуемого уровня, чтобы адсорбировать NO, например, используя подходящий датчик NO_x (непоказанный), расположенный в линии 112 возврата, вентиль 106 разделителя приводят в действие, чтобы переключить газовый поток с первой разделенной линии 108А на вторую разделенную линию 108В так, чтобы поддерживать эффективность системы для удаления NO.

Тем временем, адсорбент NO в отключенной линии (110В на фиг.4А, 110А на фиг.4В) регенерируют, используя противоточную подачу 114 нагретого газа, например воздуха, приблизительно при 200°C и выше. NO, освобожденный из

адсорбента 110 NO, восстанавливают в отключенной линии, используя подходящее сочетание катализатора восстановления NO и восстановителя.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 - Приготовление импрегнированных образцов

5 Катализаторы Pd/CeO₂, Pt/CeO₂ и Pt/Al₂O₃ были приготовлены импрегнированием материалов носителей CeO₂ или гамма-Al₂O₃ водным раствором соли соответствующего благородного металла. Полученный продукт затем высушивали при 110°C в течение 1 часа и прокаливали на воздухе при 500°C в течение 1 часа, чтобы получить «свежий» образец катализатора. Состаренные образцы были
10 приготовлены нагреванием на воздухе при 750°C в течение 10 часов.

Пример 2 - Приготовление сосажженных образцов

Было приготовлено 50 г катализатора Pd-CeO₂ с номинальной загрузкой 0,9 мас.% Pd, используя Ce(NO₃)₃ (126 г), Pd(NO₃)₃ (5,57 г с содержанием Pd 8,08%) и
15 твердый NaOH (36 г). NaOH растворяли в 6 л деионизированной воды и доводили до кипения. Pd(NO₃)₃ и Ce(NO₃)₃ растворяли в воде и доводили до объема 500 см³ в виде единого раствора. Полученный раствор прибавляли по каплям к кипящему раствору NaOH, чтобы получить черный осадок. Прибавление раствора Pd(NO₃)₃/Ce³⁺
20 обычно занимает более часа, и заключительное значение pH обычно составляет приблизительно 10. Осадок кипятили еще в течение часа, отфильтровывали и затем освобождали промыванием от NO₃⁻, Cl⁻ и Na⁺. Промытый осадок высушивали при 110°C и затем прокаливали на воздухе при 500°C.

25 Пример 3 - Изготовление активной зоны катализатора

Washcoat-покрытие каждого образца катализатора по примеру 1 готовили, включая соответствующее количество связующего на основе оксида алюминия. Кордиеритовые
30 монокристаллические субстраты, через которые протекает поток (400 ячеек на квадратный дюйм (62 ячейки на квадратный сантиметр), толщина стенок: 6 тысячных дюйма (0,15 мм)), покрывали washcoat-покрытиями, которые затем высушивали в течение 1 часа при 110°C и прокаливали на воздухе в течение 1 часа при 500°C. Из каждого покрытого субстрата вырезали активные зоны диаметром один дюйм (2,54 см) × длиной три дюйма (7,62 см). Благородный металл, нанесенный на материал носителя в
35 примере 1, прокаливали, чтобы получить загрузку благородного металла на монокристаллическом субстрате 100 г·фут⁻³ (3,5·10⁻³ г/см³).

Вариант воплощения, включающий нижний слой состаренного Pd-CeO₂ и верхний слой состаренного Pt-Al₂O₃, готовили покрыванием монокристаллического субстрата в первом
40 проходе с помощью Pd-CeO₂ с последующими стадиями высушивания и прокаливания и затем вторым проходом, чтобы покрыть Pd-CeO₂ верхним слоем Pt-Al₂O₃, снова с последующими стадиями высушивания и прокаливания до того, как была получена активная зона катализатора. Состаривание двойного слоя было осуществлено, как описано выше в примере 1. Загрузка благородного металла для каждого из нижнего и
45 верхнего слоев была установлена 100 г·фут⁻³ (3,5·10⁻³ г/см³) (т.е. 200 г·фут⁻³ (7·10⁻³ г/см³) совокупной загрузки благородного металла для завершенного двойного слоя).

Пример 4 - Испытание образцов

50 Активные зоны, приготовленные согласно примеру 3, были установлены в реактор испытания синтетической каталитической активности (Synthetic Catalyst Activity Test (SCAT) reactor) и испытаны, используя следующую синтетическую смесь дизельных выхлопных газов: 100 ч./млн. NO (только в течение периода накопления), 0,05% CO, 4,5% CO₂, 250 ч./млн. C₃H₆, 12% O₂, 5% H₂O, остальное - N₂ при рабочем объеме 60000 ч

⁻¹. Первоначально образец активной зоны был стабилизирован при температуре 120°C в течение фазы адсорбции NO_x, при которой в течение 10 мин было установлено содержание NO на входе 100 ч./млн. Через 10 мин содержание NO на входе возвращали к 0 ч./млн., после чего температуру образца постепенно линейно увеличивали до 300°C со скоростью 20°C в минуту, постоянно определяя содержание NO_x на выходе. Процедуру повторяли с температурной «выдержкой» при 160°C при высоком содержании NO на входе до того, как было проведено линейное изменение температуры, и снова с температурной стабилизацией при 200°C. По причинам, которые станут понятными, данную процедуру снова повторяли с той же самой газовой смесью за исключением C₃H₆, который был удален (уравновешивая его N₂). Результаты показаны на фиг.5-8.

Обращаясь к фиг.5, можно заметить, что вслед за адсорбцией NO при 120°C NO_x десорбируются почти немедленно после того, как температура поднимается выше 120°C. Подобный эффект замечен после адсорбции NO при 160°C и, в меньшей степени, при 200°C. Это показывает, что NO_x термически десорбируются из Pd-CeO₂ при относительно низких температурах. Также можно заметить, что данный эффект является общим для свежих и состаренных образцов Pd-CeO₂, хотя состаренный катализатор десорбирует меньше NO_x (хотя он также адсорбирует меньше NO).

Обращаясь к фиг.6, можно заметить, что явление термической десорбции для состаренного Pd-CeO₂ является значительно лучшим, чем даже для свежих образцов Pt-Al₂O₃ или Pt-CeO₂ для точек 120°C и 160°C. Однако из фиг.7 можно заметить, что в отсутствие C₃H₆ для содержащих платину образцов при повышенных температурах наблюдается пик NO_x увеличенного размера. Данное наблюдение позволяет предположить, что некоторое количество NO_x, которое термически десорбируется из Pt-CeO₂ и Pt-Al₂O₃, восстанавливается с помощью C₃H₆ на самом содержащем платину катализаторе и, возможно, также во время фазы адсорбции так, что пик десорбции NO_x является уменьшенным (катализ обедненных NO_x, т.е. согласно реакции {HC}+NO_x→N₂+CO₂+H₂O (некоторое количество N₂O)), хотя для Pd-CeO₂ NO_x остаются и являются, следовательно, доступными, например, для сжигания дизельных частиц на находящемся ниже по потоку фильтре, т.е. для окисления NO до NO₂, используя, например, катализатор окисления на основе платины, за которым следует сжигание дизельных частиц по реакции NO₂+C→NO+CO. Данный процесс может быть принят, когда компонент Pd-CeO₂ расположен выше по потоку от каталитического сажевого фильтра, каковой фильтр включает катализатор на основе платины, такой как Pt- или Pt-, и Pd-CeO₂/ZrO₂.

Обращаясь к фиг.8, можно заметить, что в отсутствие C₃H₆ из образца Pd-CeO₂ термически освобождается относительно небольшое количество NO₂, тогда как повышенные количества NO₂ заметны при использовании содержащих платину образцов. Для данного наблюдения существует три возможных объяснения: (i) NO_x десорбируются из катализаторов на основе платины, по существу, как NO₂; (ii) NO, освобожденный из содержащих платину катализаторов, немедленно окисляется до NO₂; и (iii) некоторое сочетание (i) и (ii). Фиг.8 при сравнении с фиг.5 или 6 показывает также, что NO адсорбируется на Pd-CeO₂, по сути, сам, поскольку, по существу, никакого окисления NO над катализатором Pd-CeO₂ в диапазонах температуры адсорбции 120°C, 160°C и 200°C не наблюдалось в отличие от катализаторов на основе платины.

Обращаясь к фиг.9, можно заметить, что тенденции, замеченные на фиг.7 для Pd-

CeO₂ и Pt-Al₂O₃, повторяются для данных, полученных при 120°C и 160°C. Однако также можно заметить, что слоистый катализатор достигает эксплуатационных показателей, подобных образцу Pd-CeO₂, в точке данных при 160°C и четко десорбирует NO_x при более высоких температурах, чем образец Pd-CeO₂ в точке данных при 200°C.

Соответственно эксперименты авторов показывают, что в данной системе десорбция NO_x задерживается приблизительно до 250°C и выше.

Формула изобретения

1. Способ восстановления оксидов азота (NO_x), присутствующих в потоке отработавшего газа, включающего оксид азота (NO), где способ включает стадии:

(i) суммарного адсорбирования NO как такового из потока отработавшего газа в адсорбенте, содержащем палладий и оксид церия, при температуре ниже 200°C;

(ii) термического суммарного десорбирования NO из адсорбента NO в поток отработавшего газа при температуре 200°C и выше; и

(iii) каталитического восстановления NO_x на катализаторе ином, чем адсорбент NO, с помощью восстановителя, выбранного из группы, состоящей из углеводородного восстановителя, азотсодержащего восстановителя, водорода и смеси любых двух или более из них.

2. Способ по п.1, в котором адсорбент NO состоит из палладия и оксида церия, или смешанного оксида или сложного оксида, содержащего церий и, по меньшей мере, один другой переходный металл.

3. Способ по п.1 или 2, в котором адсорбент NO включает палладий, диспергированный на оксиде церия или смешанном оксиде или сложном оксиде, содержащем церий и, по меньшей мере, один другой переходный металл.

4. Способ по п.1, в котором адсорбент NO объединен с термически регенерируемым адсорбентом NO_x для суммарного адсорбирования NO_x при температуре 200°C и выше и суммарного десорбирования NO_x при температуре 250°C и выше, где термически регенерируемый адсорбент NO_x включает платину и оксид металла.

5. Способ по п.1, в котором стадию (ii) выполняют в потоке суммарного отработавшего газа.

6. Способ по п.1, в котором стадию (iii) выполняют в потоке суммарного отработавшего газа.

7. Способ по п.1, в котором катализатор стадии (iii) является катализатором селективного каталитического восстановления (SCR), и восстановитель представляет собой азотсодержащий восстановитель.

8. Система для восстановления оксидов азота (NO_x) в потоке отработавшего газа, включающего оксид азота (NO), где система включает адсорбент для адсорбирования NO как такового из потока обедненного газа при температуре ниже 200°C, средства для контактирования адсорбента NO с потоком отработавшего газа при температуре 200°C и выше таким образом, чтобы десорбировать NO из адсорбента NO, и средства для восстановления NO, десорбированного из адсорбента NO, включающие катализатор восстановления NO и источник восстановителя, выбранный из группы, состоящей из углеводородного восстановителя, азотсодержащего восстановителя, водорода и смесей любых двух или более из них, в которой адсорбент NO включает палладий и оксид церия.

9. Система по п.8, в которой адсорбент NO состоит из палладия и оксида церия или смешанного оксида, или сложного оксида, содержащего церий и, по меньшей мере,

один другой переходный металл.

10. Система по п.8 или 9, в которой адсорбент NO включает палладий, диспергированный на оксиде церия или смешанном оксиде, или сложном оксиде, содержащем церий и, по меньшей мере, один другой переходный металл.

11. Система по п.9, в которой, по меньшей мере, один другой переходный металл в смешанном оксиде или сложном оксиде представляет собой цирконий.

12. Система по п.10, в которой, по меньшей мере, один другой переходный металл в смешанном оксиде или сложном оксиде представляет собой цирконий.

13. Система по п.8, в которой загрузка палладия в адсорбенте NO составляет от 0,1 до 200 г/фут⁻³.

14. Система по п.8, в которой адсорбент NO является объединенным с термически регенерируемым адсорбентом NO_x для суммарного адсорбирования NO_x при температуре ниже 200°C и суммарного десорбирования NO_x при температуре 250°C и выше, где термически регенерируемый адсорбент NO_x включает платину и оксид металла.

15. Система по п.14, в которой термически регенерируемый адсорбент NO_x включает платину, диспергированную на оксиде алюминия, оксиде церия и/или оксиде циркония.

16. Система по п.14 или 15, в которой адсорбент NO присутствует в нижнем слое, и термически регенерируемый адсорбент NO_x присутствует в слое, покрывающем нижний слой.

17. Система по п.8, в которой катализатор восстановления NO представляет собой катализатор селективного каталитического восстановления и восстанавливающий агент является азотсодержащим восстанавливающим агентом.

18. Система по п.8, которая представляет собой выхлопную систему для двигателей внутреннего сгорания, работающих на обедненной топливной смеси, в которой адсорбент NO расположен выше по потоку от катализатора восстановления NO или расположен совместно с катализатором восстановления NO, и в которой выхлопная система включает средства для введения восстановителя в выхлопные газы или между адсорбентом NO и катализатором восстановления NO, или выше по потоку как от адсорбента NO, так и от катализатора восстановления NO.

19. Выхлопная система по п.18, в которой адсорбент NO связан с находящимся выше по потоку концом фильтра для улавливания частиц.

20. Выхлопная система по п.19, в которой адсорбент NO нанесен на входной конец фильтра для улавливания частиц, и в которой средства введения восстановителя расположены ниже по потоку от фильтра, и катализатор восстановления NO расположен ниже по потоку от средств введения восстановителя.

21. Выхлопная система по п.20, в которой адсорбент NO расположен на отдельном субстрате, расположенном выше по потоку от фильтра для улавливания частиц.

22. Выхлопная система по п.19 или 21, в которой фильтр для улавливания частиц является каталитическим.

23. Выхлопная система по п.22, в которой катализатор фильтра для улавливания частиц представляет собой катализатор селективного каталитического восстановления SCR.

24. Выхлопная система по п.8, в которой азотсодержащий восстановитель представляет собой аммиак как таковой, гидразин или предшественник аммиака, выбранный из группы, состоящей из мочевины ((NH₂)₂CO), карбоната аммония, карбамата аммония, гидрокарбоната аммония и формиата аммония.

25. Выхлопная система по п.8, включающая средства для контролирования введения восстановителя в выхлопные газы, чтобы восстанавливать в них NO_x .

26. Выхлопная система по п.25, в которой средства контроля включают устройство электронного управления, необязательно устройство управления двигателем.

27. Выхлопная система по п.25 или 26, в которой средства контроля включают датчик NO_x , расположенный ниже по потоку от катализатора восстановления NO .

28. Двигатель внутреннего сгорания, работающий на обедненной топливной смеси, включающий выхлопную систему по п.17.

29. Дизельный двигатель по п.28.

15

20

25

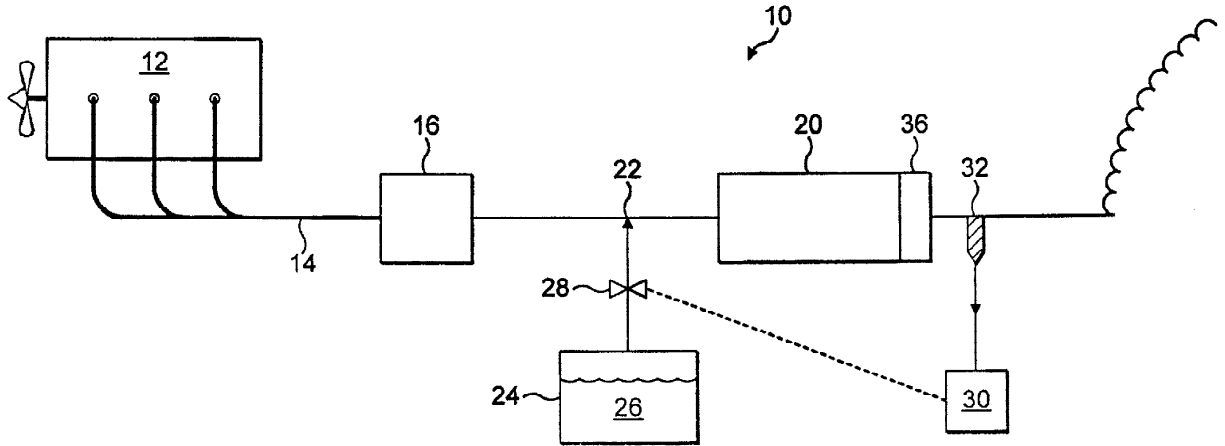
30

35

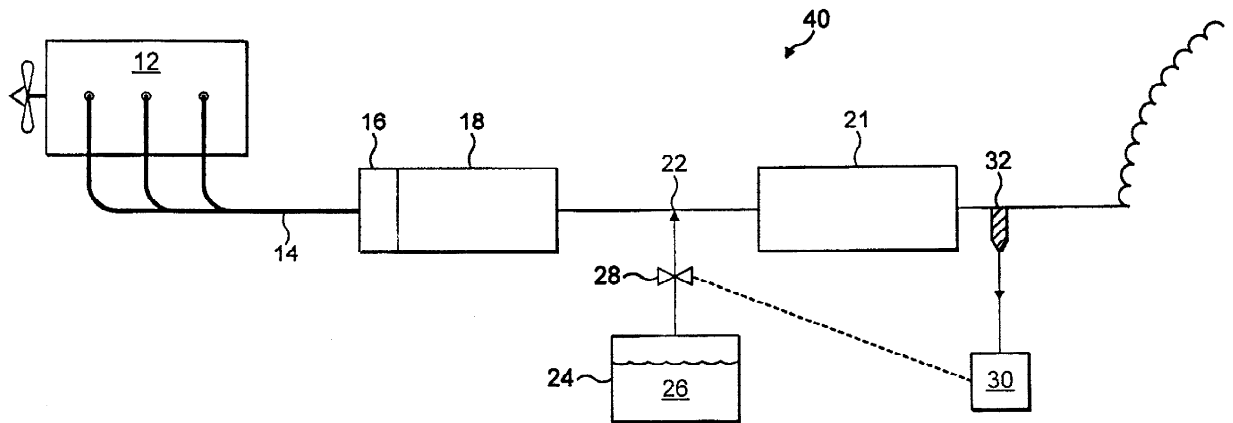
40

45

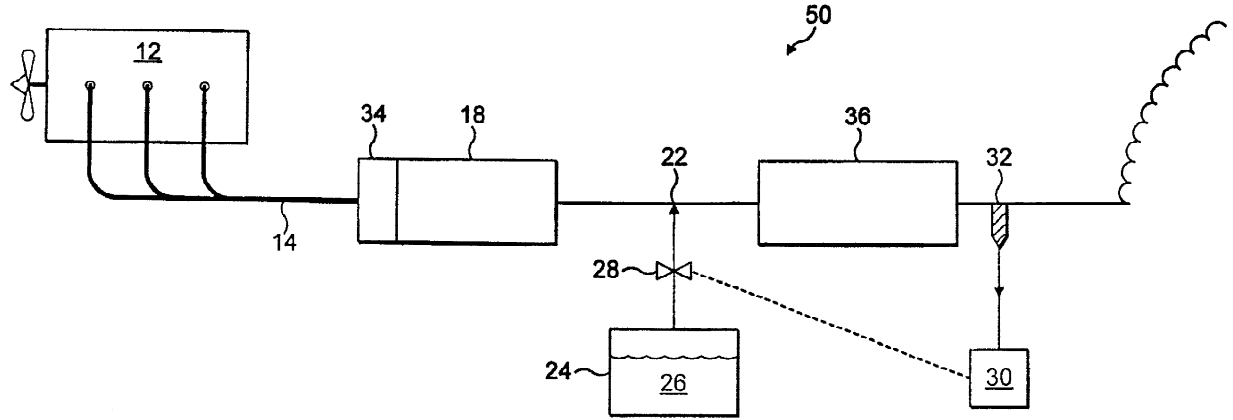
50



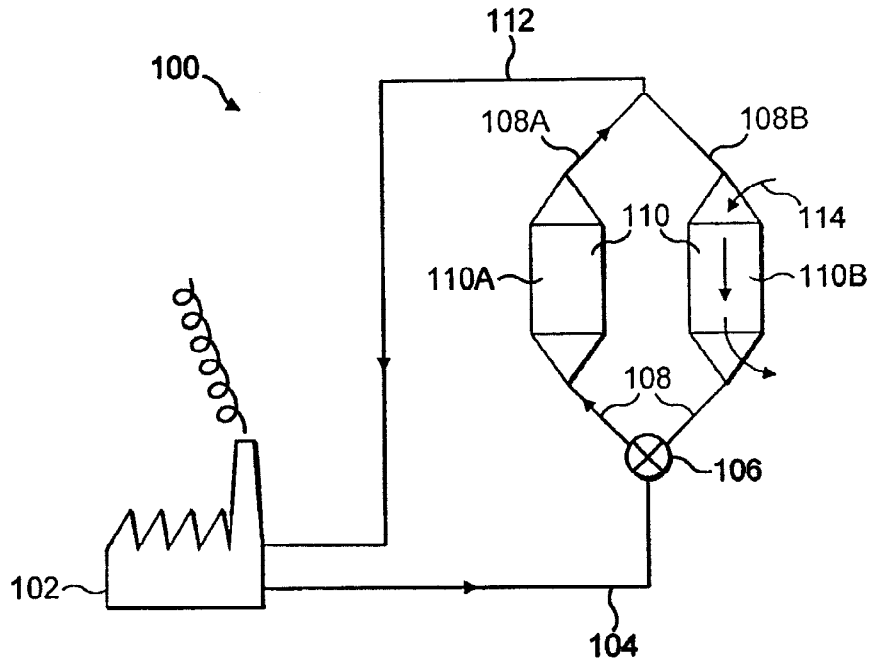
ФИГ. 1



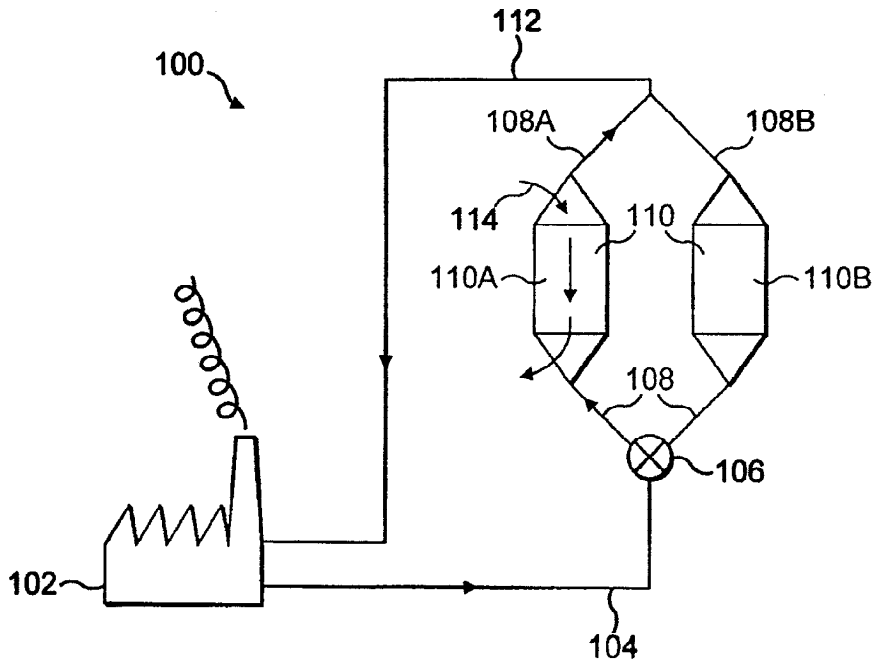
ФИГ. 2



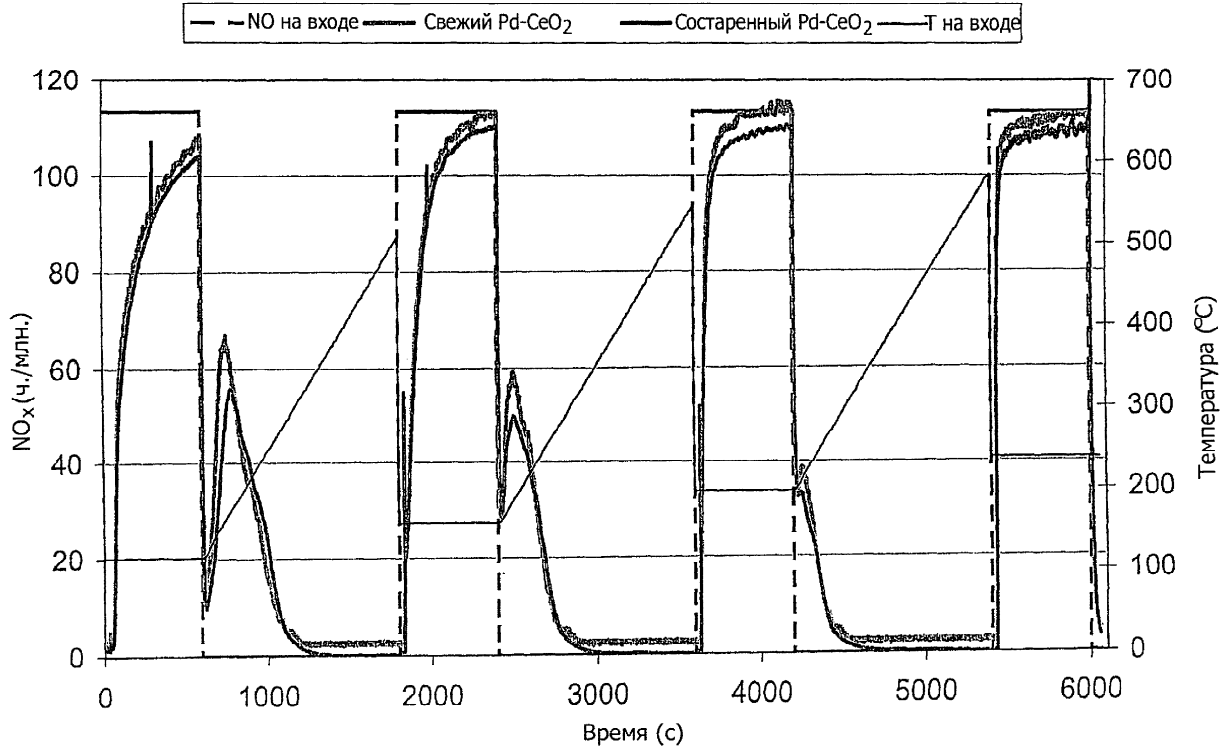
ФИГ. 3



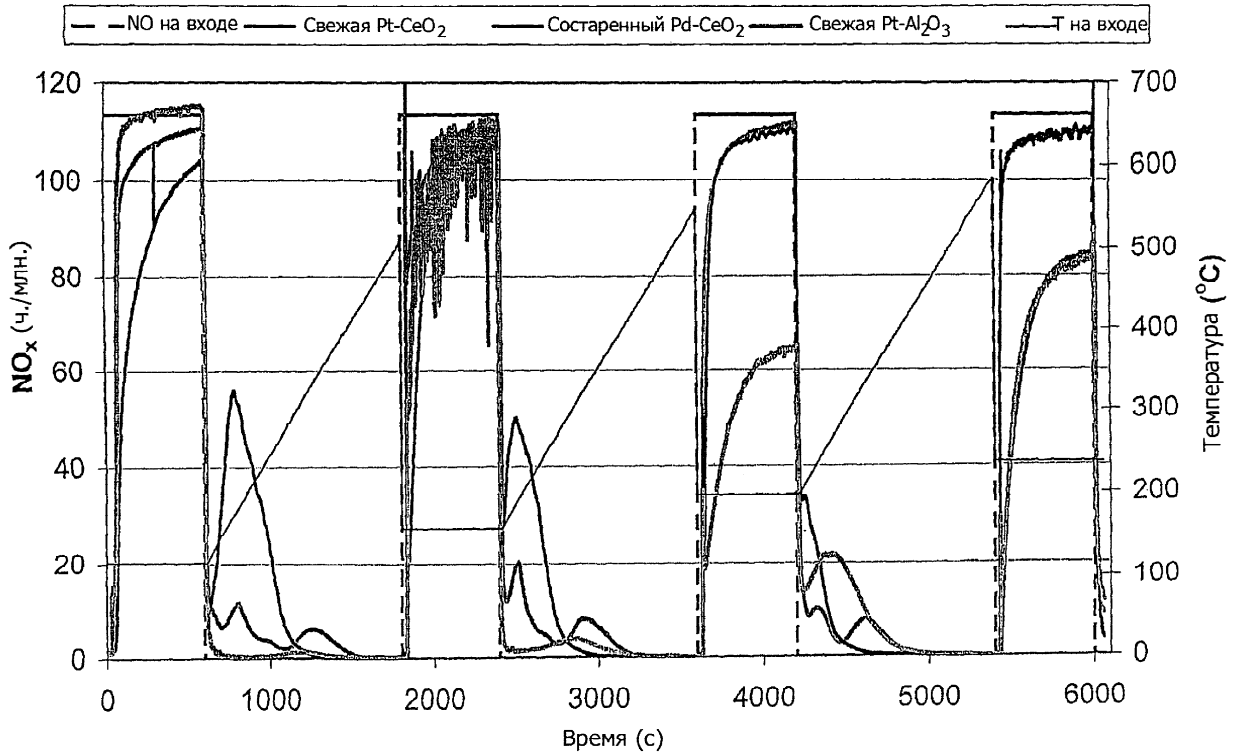
ФИГ. 4А



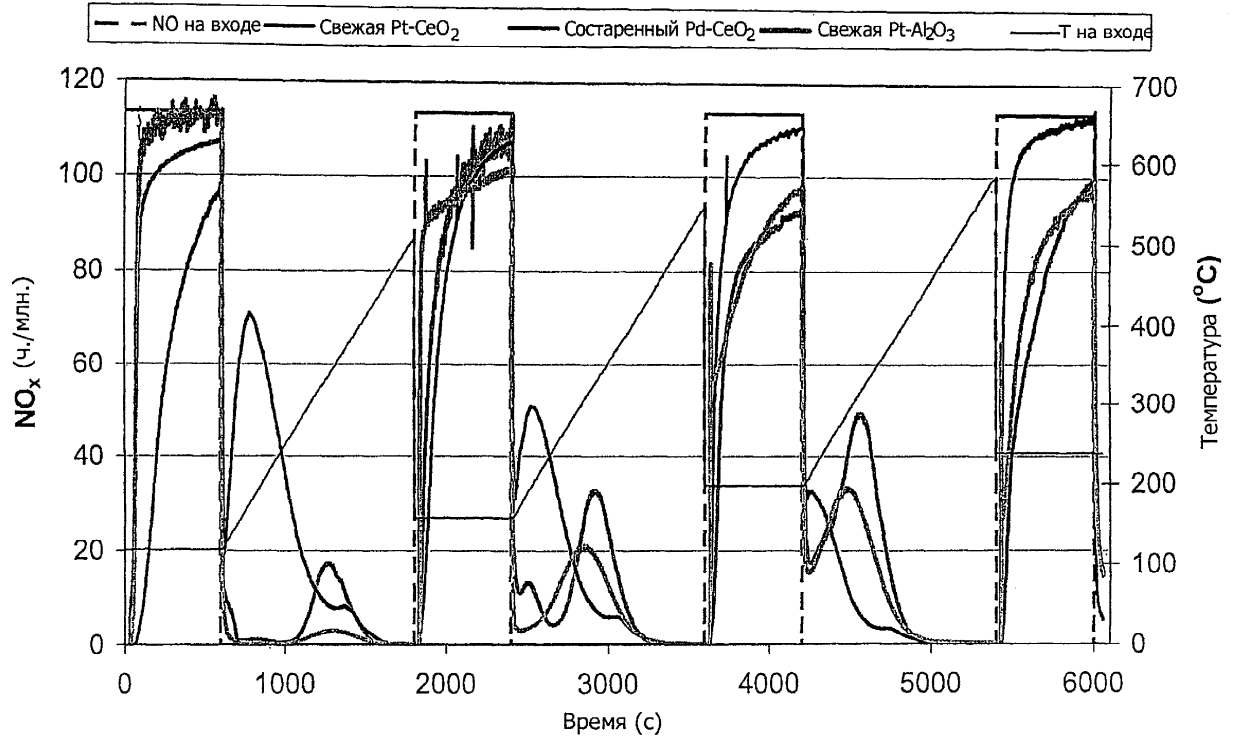
ФИГ. 4В



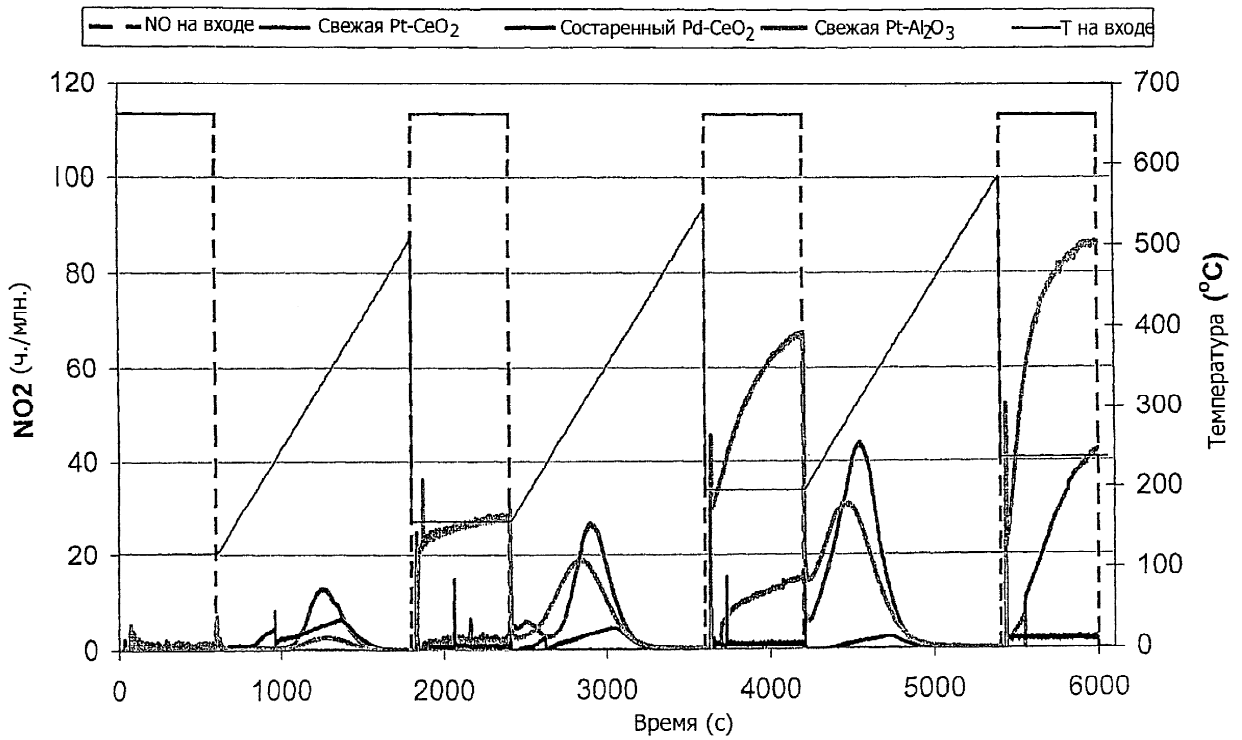
Фиг. 5



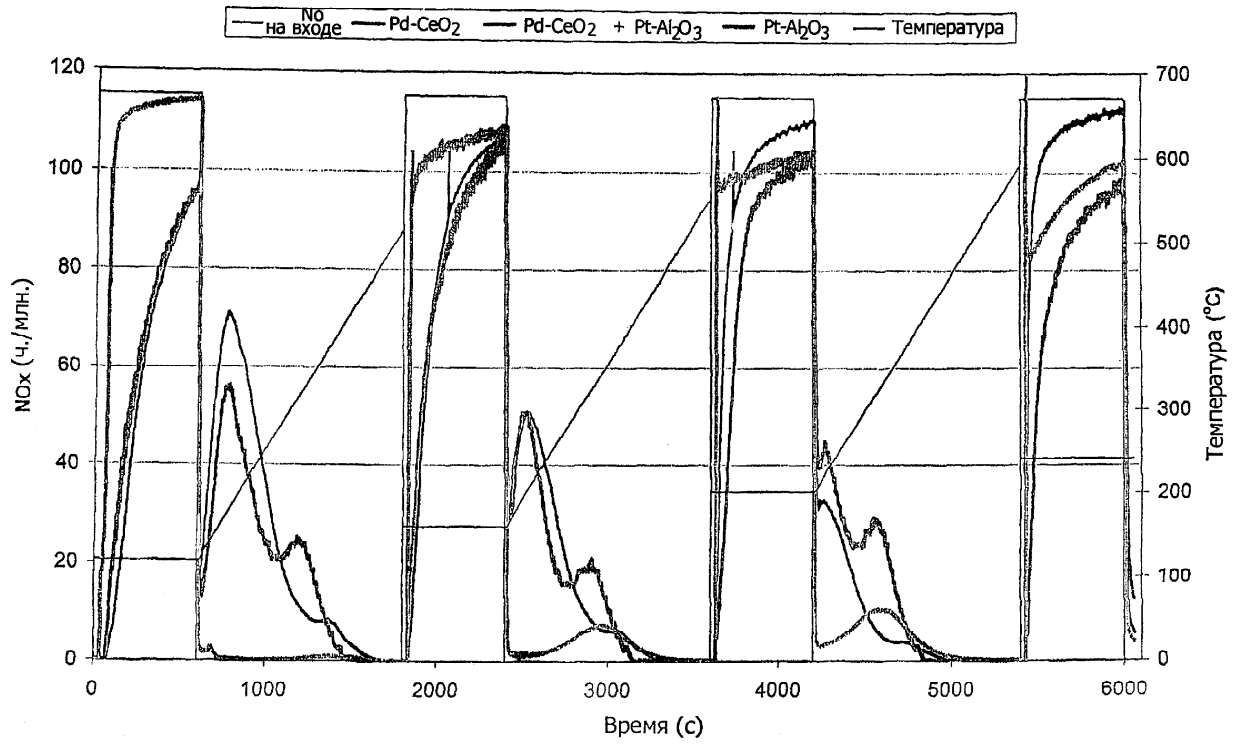
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



ФИГ. 9