



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101918112 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 03

(21) 申请号 200880120587. 2

(22) 申请日 2008. 12. 12

(30) 优先权数据

61/012, 947 2007. 12. 12 US

12/330, 663 2008. 12. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/086510 2008. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/076574 EN 2009. 06. 18

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 A·K·哈尔斯特罗姆 V·S·库马尔

S·斯蒂贝尔斯 M·瓦尔卡姆普

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭飞

(51) Int. Cl.

B01D 53/94(2006. 01)

F01N 3/023(2006. 01)

F01N 3/20(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6877313 B1, 2005. 04. 12,

US 6877313 B1, 2005. 04. 12,

JP 2005009407 A, 2005. 01. 13,

CN 1832794 A, 2006. 09. 13,

US 2005056004 A1, 2005. 03. 17,

CN 1514906 A, 2004. 07. 21,

US 2006010859 A1, 2006. 01. 19,

US 2007277507 A1, 2007. 12. 06,

审查员 刘学禹

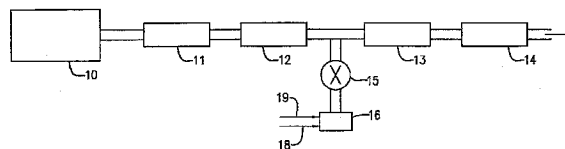
权利要求书1页 说明书10页 附图9页

(54) 发明名称

排放处理系统

(57) 摘要

本发明描述了用于减少柴油机废气流中存在的氮氧化物 (NO_x)、颗粒物和气态烃的排放处理系统和方法。该排放处理系统具有在 NO_x 还原催化剂上游的碳烟过滤器上游的氧化催化剂。



1. 用于处理出自发动机的废气流的排放处理系统,该废气流包含 NO_x 和颗粒物,该排放处理系统包含:

在包含 NO_2 的废气流的路径中位于发动机下游的柴油机氧化催化剂,该柴油机氧化催化剂含有下述催化剂:对于所述柴油机氧化催化剂的 90% 的工作范围,所述柴油机氧化催化剂所含催化剂有效地在通过该柴油机氧化催化剂后的废气流中基本不产生追加的 NO_2 ;

位于所述柴油机氧化催化剂下游的催化滤烟器,该催化滤烟器在过滤器上包含氧化催化剂组合物,该催化滤烟器有效优化离开该滤烟器的 NO 与 NO_2 的比率;和

位于该催化滤烟器下游的 NO_x 还原催化剂。

2. 权利要求 1 的排放处理系统,其中所述 NO_x 还原催化剂包含选择性催化还原催化剂。

3. 权利要求 1 的排放处理系统,进一步包含位于催化滤烟器和 NO_x 还原催化剂之间的还原剂注射系统。

4. 权利要求 3 的排放处理系统,进一步包含位于 NO_x 还原催化剂下游的氨氧化催化剂。

5. 权利要求 1 的排放处理系统,其中离开催化滤烟器的 NO/NO_2 比率为 0.6 至 1.4。

6. 权利要求 1 的排放处理系统,其中离开催化滤烟器的 NO/NO_2 比率为 0.7 至 1.3。

7. 权利要求 1 的排放处理系统,其中离开催化滤烟器的 NO/NO_2 比率为 1 : 1。

8. 处理出自柴油机的废气流的方法,该废气流包含 NO_x 和颗粒物,该方法包括:

在含 NO_2 的废气流内设置柴油机氧化催化剂,该柴油机氧化催化剂在离开该柴油机氧化催化剂的废气流中很少产生或不产生 NO_2 ;

在该柴油机氧化催化剂下游设置催化滤烟器,该催化滤烟器具有超过一个的由纵向延伸的壁划定的纵向延伸的通道,该通道包括入口通道和出口通道,其中入口通道具有开放的入口端和封闭的出口端,所述出口通道具有封闭的入口端和开放的出口端,所述催化滤烟器在壁上包含催化剂组合物,该催化滤烟器有效优化离开该滤烟器的 NO 与 NO_2 的比率;

在所述催化滤烟器下游设置选择性催化还原催化剂;和

使用出自柴油机的废气流通过所述柴油机氧化催化剂、催化滤烟器和选择性催化还原催化剂。

9. 权利要求 8 的方法,进一步包括在催化滤烟器和选择性催化还原催化剂之间设置还原剂注射系统,该还原剂注射系统周期性地将还原剂添加到离开催化滤烟器的废气流中。

10. 权利要求 9 的方法,进一步包括在选择性催化还原催化剂后设置氨氧化催化剂。

11. 处理出自柴油机的废气流的方法,其中该废气流包含 NO_x 和颗粒物,该方法包括抑制流过柴油机氧化催化剂的废气的 NO_2 生成和控制通过下游催化滤烟器的 NO/NO_2 比率,以增强下游选择性催化还原催化剂的控制。

12. 权利要求 11 的方法,进一步包括在选择性催化还原催化剂之前将还原剂计量加入废气流。

13. 权利要求 12 的方法,进一步包括在选择性催化还原催化剂后将残留还原剂氧化。

14. 权利要求 13 的方法,其中将 NO/NO_2 比率控制在 0.6 至 1.4 内。

排放处理系统

背景技术

[0001] 本申请依据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2007 年 12 月 12 日提交的美国申请 No. 61/012, 947 的优先权, 其全文经此引用并入本文。

[0002] 本发明涉及具有位于催化滤烟器 (CSF) 上游的柴油机氧化催化剂 (DOC) 的排放处理系统, 所述催化滤烟器位于选择性催化还原 (SCR) 催化剂的上游。在一个或多个实施方案中, 该系统提供了同时减少柴油机废气流中存在的氮氧化物 (NO_x)、颗粒物、CO 和气态烃的有效方法。

[0003] 柴油机废气是多相混合物, 不仅含有气态排放物, 例如一氧化碳 (“CO”)、未燃烃 (“HC”) 和氮氧化物 (“ NO_x ”), 还含有构成所谓微粒或颗粒物的凝相材料 (液体和固体)。常常在柴油机排气系统中提供催化剂组合物和具有该组合物的基底, 以将某些或所有这些废气组分转化成无害组分。例如, 柴油机排气系统可以含有柴油机氧化催化剂、滤烟器和用于减少 NO_x 的催化剂中的一种或多种。

[0004] 已知含有铂族金属、贱金属及其组合的氧化催化剂通过促进 HC 和 CO 气态污染物以及一定比例的颗粒物经由这些污染物的氧化转化成二氧化碳和水来促进柴油机废气的处理。这类催化剂通常包含在被称作柴油机氧化催化剂 (DOC' s) 的单元中, 所述单元位于柴油机的废气中, 用于在废气被排放到大气中之前处理废气。除了气态 HC、CO 和颗粒物的转化外, 含有铂族金属 (其通常分散在高熔点氧化物载体上) 的氧化催化剂还促进一氧化氮 (NO) 氧化成 NO_2 。

[0005] 柴油机废气的总颗粒排放物由三种主要组分构成。一种组分是固态、干燥的碳质成分或碳烟成分。这种干燥的碳质物引起常与柴油机废气联系在一起的可见碳烟排放。颗粒物的第二组分是可溶有机成分 (“SOF”)。可溶有机成分有时被称作挥发性有机成分 (“VOF”), 在本文中将使用这一术语。VOF 可以根据柴油机废气的温度以蒸气或以气溶胶 (液体冷凝物的细滴) 形式存在于柴油机废气中。其通常如标准测量试验 (例如 U. S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure) 所规定, 在 52°C 的标准微粒收集温度下以冷凝液形式存在于稀释废气中。这些液体来自两个来源: (1) 活塞每次上下时从发动机汽缸壁上扫除的润滑油; 和 (2) 未燃或部分燃烧的柴油燃料。

[0006] 颗粒物的第三组分是所谓的硫酸盐成分。硫酸盐成分由柴油燃料和油中存在的少量硫组分形成。在柴油燃烧过程中形成小比例的 SO_3 , 其又迅速与废气中的水结合形成硫酸。硫酸与气溶胶形式的微粒一起聚集成凝相, 或被吸附到其它微粒组分上, 由此增加 TPM 的量。

[0007] 用于大量减少颗粒物的一种关键的后处理技术是柴油机微粒过滤器。有许多有效地从柴油机废气中除去颗粒物的已知过滤器结构, 例如蜂窝壁流过滤器、缠绕或填充纤维过滤器、开孔泡沫、烧结金属过滤器等。但是, 如下所述的陶瓷壁流过滤器受到最多关注。这些过滤器能从柴油机废气中除去超过 90% 的微粒材料。该过滤器是用于从废气中除去粒子的物理结构, 积聚的粒子会增加发动机上来自该过滤器的背压。因此, 必须从过滤器上连续或周期性地烧除积聚的粒子以维持可接受的背压。遗憾的是, 碳烟粒子需要超过 500°C 的温

度才能在富氧（稀燃）排气条件下燃烧。该温度高于柴油机废气中一般存在的温度。

[0008] 通常引入措施以降低碳烟燃烧温度，从而提供过滤器的被动再生。催化剂的存在促进了碳烟燃烧，由此在现实工作周期下柴油机废气内可达的温度下使过滤器再生。由此，催化滤烟器（CSF）或催化柴油机微粒过滤器（CDPF）随积聚碳烟的被动燃烧一起有效提供了 > 80% 颗粒物减少，并由此促进过滤器再生。

[0009] 全世界采用的未来排放标准还将涉及减少柴油机废气的 NO_x 。适用于稀燃排气条件下的固定源的经证实的 NO_x 减除技术是选择性催化还原（SCR）。在此过程中，经过通常由贱金属构成的催化剂用氨（ NH_3 ）将 NO_x 还原成氮气（ N_2 ）。该技术能够实现大于 90% 的 NO_x 减少，因此代表了实现艰巨 NO_x 减少目标的最佳途径之一。正在研发用于汽车用途的 SCR，以脲（通常存在于水溶液中）作为氨源。只要废气温度在该催化剂的活性温度范围（即工作范围）内，SCR 即可提供有效的 NO_x 转化。

[0010] 世界上关于柴油机的新排放规章推动了更先进排放控制系统的使用。这些系统需要将总颗粒物和 NO_x 都减少大约 90%。为符合新规章，发动机制造商有多种排放系统选择，但一个选择是将用于减少微粒的活性过滤器系统和选择性催化还原系统结合。

[0011] 文献中已提出的一种系统构造包括位于发动机下游的柴油机氧化催化剂（DOC）、位于 DOC 下游的催化滤烟器（CSF）、位于 CSF 下游的还原剂注射系统、位于该还原剂注射系统下游的选择性催化还原（SCR）催化剂和任选的位于 SCR 催化剂下游的氨氧化（AMOX）催化剂。该系统还通常包括位于发动机下游和 DOC 上游的烃注射系统。

[0012] 这种系统构造在整体系统功能方面提供了若干优点。在第一位置设置 DOC 能使其尽可能接近发动机，从而确保冷启动 HC 和 CO 排放物的迅速加热以及用于主动过滤器再生的最大 DOC 入口温度。SCR 前的 CSF 防止微粒、油灰和其它不合意的材料沉积在 SCR 催化剂上，由此改进其耐用性和性能。SCR 前的氧化催化剂能够提高进入 SCR 的 NO_2/NO （或 NO_2/NO_x ）比率，已知其如果适当受控，可提高 SCR 中发生的 NO_x 还原的反应速率。在美国专利申请公开号 2005/0069476 中描述了这种系统的实例。

[0013] 仍然需要研究和提供备选的系统策略，以改进含 NO_x 和颗粒物的废气流的处理。

发明概要

[0014] 申请人已经确定，在例如 DOC 位于 CSF 上游、CSF 位于 SCR 催化剂上游之类的系统中，由于在 SCR 前的 DOC 和 CSF 中存在的大量氧化催化剂，进入该过滤器的 NO 与 NO_2 的比率的最佳控制是一个问题。根据本发明的一个或多个实施方案，利用 DOC 和 CSF 的新型组合提供了流入 SCR 的废气的 NO/NO_2 比率的更好控制。因此，本发明的实施方案涉及用于处理出自发动机的废气流的排放处理系统，该废气流包含 NO_x 和颗粒物。该排放处理系统包含位于发动机下游的柴油机氧化催化剂。 NO_x 由至少 NO 和 NO_2 构成。DOC 位于废气流的途径内。该柴油机氧化催化剂有效地在通过该柴油机氧化催化剂后的废气流中基本不产生追加的 NO_2 。该 DOC 在该柴油机氧化催化剂的大约 90% 的工作范围以此方式工作。催化滤烟器位于该柴油机氧化催化剂下游。CSF 具有超过一个的由纵向延伸的壁划定的纵向延伸通道。这些通道包含入口通道和出口通道，所述入口通道具有开放的入口端和封闭的出口端，所述出口通道具有封闭的入口端和开放的出口端。该催化滤烟器在壁上包含氧化催化剂组合物，该催化滤烟器有效优化离开该滤烟器的 NO 与 NO_2 的比率。 NO_x 还原催化剂位于该催

化滤烟器下游。

[0015] 根据另一些实施方案,该排放处理系统具有选择性催化还原催化剂作为 NO_x 还原催化剂。

[0016] 排放处理系统的进一步实施方案还包括还原剂注射系统。该还原剂注射系统位于催化滤烟器和 NO_x 还原催化剂之间。在包括还原剂注射系统的一些实施方案中,在 NO_x 还原催化剂下游设置氨氧化催化剂。

[0017] 该排放处理系统的详细实施方案使得离开催化滤烟器的废气流具有大约 0.6 至大约 1.4 的 NO/NO_2 比率。在更详细实施方案中,该 NO/NO_2 比率为大约 0.7 至大约 1.3。再更详细的实施方案使得离开催化滤烟器的 NO/NO_2 比率为大约 1 : 1。当然,要理解的是,本发明不限于特定的 NO/NO_2 比率,更高和更低的比率都是可行的。

[0018] 本发明的其它实施方案涉及处理出自柴油机的废气流的方法,其中该废气流包含 NO_x 和颗粒物。该方法包括在废气流内设置柴油机氧化催化剂。该柴油机氧化催化剂在废气流中很少产生或不产生追加的 NO_2 。在该柴油机氧化催化剂下游设置催化滤烟器。该催化滤烟器具有超过一个的由纵向延伸的壁划定的纵向延伸通道。这些通道包含具有开放的入口端和封闭的出口端的入口通道和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道,该催化滤烟器在壁上包含催化剂组合物。该催化滤烟器有效优化离开该滤烟器的 NO/NO_2 比率。在该催化滤烟器下游设置选择性催化还原催化剂。该方法进一步包括使出自柴油机的废气流通过 DOC、CSF 和 SCR。

[0019] 进一步的实施方案包括在催化滤烟器和选择性催化还原催化剂之间设置还原剂注射系统。该还原剂注射系统周期性地将还原剂添加到或计量加入离开催化滤烟器的废气流中。此变体的一些实施方案还具有位于 SCR 催化剂下游的氨氧化催化剂。

[0020] 另一些实施方案是处理出自柴油机的废气流的方法,其中该废气流包含 NO_x 和颗粒物。这些方法包括抑制流过柴油机氧化催化剂的废气的 NO_2 生成和控制通过下游催化滤烟器的 NO/NO_2 比率。这增强了下游选择性催化还原催化剂的控制。

[0021] 进一步实施方案包括将还原剂计量加入废气流。该还原剂可以在选择性催化还原催化剂之前添加。这一类的一些实施方案还包括在选择性催化还原催化剂之后将任何残留还原剂氧化。

[0022] 该方法的详细实施方案具有控制在大约 0.6 至大约 1.4 的 NO/NO_2 比率。在另一些详细实施方案中, NO/NO_2 比率控制在大约 0.7 至大约 1.3,或大约 0.8 至大约 1.2。

[0023] 附图简述

[0024] 图 1 是根据本发明一个实施方案的排放处理系统的实施方案的示意图;

[0025] 图 2 显示了壁流过滤器基底的透视图;

[0026] 图 3 显示了壁流过滤器基底的截面的剖视图;

[0027] 图 4 显示了包括脉储器和喷射器的本发明排放处理系统的实施方案;

[0028] 图 5 显示了 NO_x 中 NO_2 百分比随着温度变化的图;

[0029] 图 6 显示了 NO_x 中 NO_2 百分比随着温度变化的图;

[0030] 图 7 显示了相对于 NO_2/NO_x 比率的 SCR 性能图;

[0031] 图 8 显示了 DOC 对出口 NO_2 的影响图;

[0032] 图 9 显示了 DOC 出口的 % NO_2/NO_x 的图;

[0033] 图 10 显示了 3 小时碳烟加载试验的 FTIR 排放随着时间变化的图 ; 且

[0034] 图 11 显示了在 275℃ 下 DOC 两侧的 NO₂ 转化率的图。

[0035] 发明详述

[0036] 在描述本发明的几个示例性实施方案之前, 要理解的是, 本发明不限于下列描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明能有其它实施方案并且能以各种方式实施或进行。

[0037] “活性氧化铝”具有其一般含义, 即高 BET 表面积氧化铝, 包含 γ -氧化铝、 θ -氧化铝和 δ -氧化铝中的一种或多种。

[0038] “BET 表面积”具有其一般含义, 是指用于通过 N₂ 吸收测定表面积的布鲁厄-埃米特-特勒法。除非另行特别指明, 本文提到的催化剂载体组分或其它催化剂组分的表面积都是指 BET 表面积。

[0039] 在用于描述材料 (例如二氧化铈) 的物理形式时, “本体形式”是指该材料作为直径可小至 1 至 15 微米或更小的离散粒子存在, 而非在溶液中分散到另一材料 (例如 γ 氧化铝) 上。例如, 在本发明的一些实施方案中, 将二氧化铈粒子与 γ 氧化铝的粒子混合, 这样, 二氧化铈以本体形式存在, 而非例如用二氧化铈前体的水溶液浸渍氧化铝粒子, 在煅烧时, 这些前体转化成位于氧化铝粒子上的二氧化铈。

[0040] 当存在于催化剂中时, “铈组分”是指铈的一种或多种氧化物 (例如 CeO₂)。

[0041] 在用于描述制品、催化剂基底或区域时, “下游”和“上游”是指在废气流动方向上在排气系统中的相对位置。当一催化剂或催化剂区域在另一催化剂或区域的“下游”或“上游”时, 其可以在不同基底或块料上或在相同基底或块料的不同区域上。

[0042] “高表面积载体”是指 BET 表面积大致大于 10 平方米 / 克、优选大于 150 平方米 / 克的载体材料。

[0043] “铂族金属组分”或“PGM”是指铂族金属或其氧化物。合适的铂族金属组分是铂、钯、铑、铱组分及其组合。

[0044] “柴油机氧化催化剂”或“DOC”是指促进柴油机废气中的氧化过程以减少柴油机微粒的有机成分、气相烃和 / 或一氧化碳的排放的催化剂。

[0045] “主动再生”是指将可燃材料 (例如柴油燃料) 引入废气并使其在氧化催化剂中燃烧以产生放热, 由此提供烧除颗粒物 (例如出自滤烟器的碳烟) 所需的热 (例如大约 500 至 700℃)。

[0046] 氨破坏催化剂或 AMOX 是指促进 NH₃ 氧化的催化剂。

[0047] “微粒过滤器”或“滤烟器”是设计用于从废气流中除去颗粒物 (例如碳烟) 的过滤器, 且微粒过滤器包括, 但不限于, 蜂窝壁流过滤器、部分过滤过滤器、丝网过滤器、缠绕纤维过滤器、烧结金属过滤器 ; 和泡沫过滤器。

[0048] 本文所用的“工作范围”是指催化组分在发动机运行过程中遇到的温度和空速值。该工作范围的温度可以为 0℃ 至 800℃, 空速可以为 0 至 1, 000, 000 / 小时。

[0049] 为了符合世界上将来的重型排放规章, 必须利用微粒减少和 NO_x 还原排放控制系统。一种方法是利用活性微粒过滤器系统 + 选择性催化还原系统。该系统可以以许多方式构造, 但下列次序的构造可能提供了有吸引力的设计益处 : 柴油机氧化催化剂 (DOC) - 催化滤烟器 (CSF) - 脉喷射 - 选择性催化还原催化剂 (SCR) - 具有或不具有氨氧化催化剂

(AMOX)。

[0050] 本发明的实施方案采用 DOC, 该 DOC 专门设计用于通过燃料喷射 (在发动机中的气缸内喷射或在废气中的后喷射) 而燃烧燃料以过滤器主动再生, 经过该 DOC, 极少生成或没有生成 NO_2 , 以致 NO_2 DOC 输出对该过滤器中的微粒氧化具有可忽略不计的影响或没有影响。CSF 是专门设计的, 以优化离开该滤烟器的 NO/NO_2 比率, 从而促进经过 SCR 系统的优异 NO_x 还原。

[0051] 本发明的实施方案涉及排放处理系统, 其有效提供颗粒物、 NO_x 和柴油机废气的其它气态组分的同时处理。由于该系统中所用的催化组合物的选择, 为各种温度的废气流提供了有效的污染物减除。这一特征有利于在显著影响柴油车发动机排出的废气温度的各种负荷和车辆速度下运行柴油车。

[0052] 图 1 中示意性描绘了本发明的排放处理系统的一个实施方案。如图 1 中可以看出, 含气态污染物 (包括未燃烃、一氧化碳和 NO_x) 和颗粒物的废气从发动机 10 传送至氧化催化剂 11。在氧化催化剂 11 中, 未燃的气态和非挥发性烃 (即 VOF) 和一氧化碳大部分燃烧形成二氧化碳和水。使用氧化催化剂除去相当大比例的 VOF 特别有助于防止过多颗粒物沉积在位于该系统下游的滤烟器 12 上 (即堵塞)。此外, 在该氧化催化剂中基本不生成 NO_2 。例如, 进入该氧化催化剂的 NO_2 的量基本等于或少于离开该氧化催化剂的量。

[0053] 将废气流传送至滤烟器 12。在通过该滤烟器后, 颗粒物被滤除, 且该气体含有大致相等的 NO/NO_2 比率。

[0054] 颗粒物 (包括碳烟成分) 和 VOF 也大部分被滤烟器除去 (大于 80%)。通过该过滤器的再生, 沉积在滤烟器上的颗粒物燃烧。由于位于滤烟器上的催化剂组合物的存在, 颗粒物的碳烟成分的燃烧温度降低。

[0055] 在图 1 中所示的实施方案中, 在滤烟器下游经由喷嘴 (未显示) 将还原剂 (在这种情况下为氨) 以喷雾形式喷入废气流。显示在一个管道 18 上的含水脲可以充当氨前体, 其可以与另一管道 19 上的空气在混合站 16 中混合。阀 15 可用于计量加入精确量的含水脲, 其在废气流中转化成氨。

[0056] 滤烟器 12 下游是选择性催化还原催化剂 (SCR)。在 SCR 中, 含有 NO 和 NO_2 的废气被还原成 N_2 。

[0057] 在 SCR 催化剂 13 的下游, 排放处理系统可以配有滑动氧化催化剂 (slipoxidation catalyst) 14。该滑动氧化催化剂可以例如被含有贱金属和少于 0.5 重量% 铂的组合物涂布。这种配置可用于在任何过量 NH_3 排放到大气中之前将其氧化。

[0058] 适用在该系统中的 SCR 催化剂组合物能够有效催化 NO_x 组分的还原, 因此即使在低载荷条件 (其通常与较低的废气温度相关联) 下也可以处理充足的 NO_x 量。在一个或多个实施方案中, 该催化剂制品能够根据添加到该系统中的还原剂的量将至少 50% NO_x 组分转化成 N_2 。此外, 用于该系统的 SCR 催化剂组合物也理想地能够通过降低颗粒物的碳烟成分的燃烧温度来辅助该过滤器的再生。该组合物的另一合意属性是其能够催化 O_2 与任何过量 NH_3 反应成 N_2 和 H_2O , 因此 NH_3 不会被排放到大气中。

[0059] 该系统中可用的 SCR 催化剂组合物也对高于 650°C 的温度具有耐热性。在滤烟器再生过程中常遇到这样高的温度。另外, SCR 催化剂组合物应在暴露在柴油机废气组合物中常存在的硫组分中时抗降解。

[0060] 例如在美国专利 4,961,917('917 专利)和 5,516,497(两者都全文经此引用并入本文)中描述了合适的 SCR 催化剂组合物。'917 专利中公开的组合物包括铁和铜助催化剂的一种或两种,它们以助催化剂+沸石总重量的大约 0.1 至 30 重量%(具体实例是大约 1 至 5 重量%)的量存在于沸石中。除了它们的催化 NO_x 被 NH_3 还原成 N_2 的能力外,所公开的组合物也可以促进 O_2 对过量 NH_3 的氧化,尤其是具有较高助催化剂浓度的那些组合物。

[0061] 这类组合物中所用的沸石抗硫毒化,维持用于 SCR 法的高的活性水平,并能够用氧氧化过量氨。具体而言,这类沸石的非限制性实例包括 USY、Beta 和 ZSM-20。合适的 SCR 催化剂的另一些实例包括具有 CHA 结构的沸石,例如 SSZ-13,和具有 CHA 结构的非沸石分子筛,例如硅铝磷酸盐,例如 SAPO-34、SAPO-18、SAPO-44。具体的非限制性实例是用 Cu 和 / 或 Fe 助催化的具有 CHA 结构的材料,例如 Cu/SSZ-13 和 Cu/SAPO-34、Cu/SAPO-18 和 CuSAPO-44。

[0062] 可用于负载 SCR 催化剂组合物的壁流基底具有沿着基底的纵轴延伸的超过一个的细的基本平行的气流通道。通常,各通道在基底主体的一端被封闭,相邻通道在相反端面被封闭。这类整料载体每平方英寸横截面可以含有多达大约 700 个或更多流道(或“小室”),但可以使用远远更少的量。例如,该载体每平方英寸可以具有大约 7 至 600、更通常大约 100 至 400 个小室(“cps”)。小室可以具有矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或其它多边形的横截面。壁流基底通常具有 0.002 至 0.1 英寸的壁厚度。合适的壁流基底具有大约 0.002 至 0.015 英寸的壁厚度。

[0063] 图 2 和 3 显示了具有多个通道 52 的壁流过滤器基底 30。这些通道被过滤器基底的内壁 53 呈管状围住。该基底具有入口端 54 和出口端 56。交替的通道在入口端被入口塞 58 堵塞,在出口端被出口塞 60 堵塞,从而在入口 54 和出口 56 处形成相反的棋盘图案。气流 62 通过未堵塞的通道入口 64 进入,被出口塞 60 堵住,并经由通道壁 53(其是多孔的)扩散到出口侧 66。由于入口塞 58,气体不能返回壁的入口侧。

[0064] 合适的壁流过滤器基底由陶瓷类材料构成,例如堇青石、 α -氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、钛酸铝或硅酸锆、或任何其它合适的多孔高熔点金属。壁流基底也可以由陶瓷纤维复合材料形成。合适的壁流基底由堇青石和碳化硅形成。这类材料能够承受处理废气流时遇到的环境,特别是高温。

[0065] 适用在本发明系统中的壁流基底包括薄的多孔壁蜂窝体(整料),流体流流经该蜂窝体,不会造成背压或穿过该制品的压力过大升高。正常地,干净壁流制品的存在造成 1 英寸水柱至 10psig 的背压。该系统中所用的陶瓷壁流基底可以由孔隙率为至少 50%(例如 50 至 75%)、平均孔径为至少 5 微米(例如 5 至 30 微米)的材料形成。当具有这些孔隙率和这些平均孔径的基底用下述技术涂布时,可以将足量的 SCR 催化剂组合物加载到基底上,从而实现优异的 NO_x 转化效率。尽管加载了 SCR 催化剂,这些基底仍能保持充足的废气流动特性,即可接受的背压。美国专利 4,329,162 关于合适的壁流基底的公开内容经此引用并入本文。

[0066] 可以以比本发明中所用的壁流过滤器低的壁孔隙率(例如大约 35%至 50%)形成合适的壁流过滤器。通常,合适的商业壁流过滤器的孔径分布非常宽,平均孔径小于 17 微米。

[0067] 根据本发明实施方案使用的多孔壁流过滤器是被催化的,因为所述元件的壁上具有或壁中含有一种或多种催化材料。催化材料可以仅存在于元件壁的入口侧上、仅存在于出口侧上、存在于入口和出口侧上,或壁本身可以完全或部分由催化材料构成。本发明包括在该元件的入口和 / 或出口壁上使用一层或多层催化材料或一层或多层催化材料的组合

[0068] 为了用催化剂组合物涂布壁流基底,将该基底垂直浸在一部分催化剂浆料中,使基底顶部刚好高于浆料表面。这样,浆料接触各蜂窝壁的入口面,但被防止接触各个壁的出口面。将该样品在浆料中放置大约 30 秒。将基底从浆料中取出,并如下从壁流基底中除去过量浆料:首先使其从通道中沥出,然后用压缩空气吹扫(对着浆料渗透方向),然后从浆料渗透方向抽真空。通过使用这种技术,催化剂浆料通常渗透基底壁,但不会堵塞孔隙达到在最终基底中累积过度背压的程度。本文所用的术语“渗透”在用于描述催化剂浆料在基底上的分散时,是指催化剂组合物分散在整个基底壁中。

[0069] 通常将涂布的基底在约 100℃干燥并在更高温度(例如 300 至 450℃)煅烧。在煅烧后,可以通过计算基底的涂布和未涂布的重量来测定催化剂载量。本领域技术人员显而易见的是,可以通过改变涂料浆的固含量来改变催化剂载量。或者,可以进行基底在涂料浆中的反复浸渍,然后如上所述除去过量浆料。

[0070] 在滤烟器下游和 SCR 催化剂上游提供还原剂计量系统,以将 NO_x 还原剂喷入废气流。如美国专利 4,963,332 中所公开,可以感测催化转化器上游和下游的 NO_x ,并可以通过该上游和下游信号控制脉冲计量阀。在其它构造中,采用美国专利 5,522,218 中公开的系统,其中由废气温度模式和发动机运行条件(如发动机 rpm、传动齿轮和发动机速度)控制还原剂喷射器的脉冲宽度。还参照美国专利 6,415,602 中还原剂脉冲计量系统的论述,其论述经此引用并入本文。

[0071] 在图 4 的实施方案中,含水脲储器 22 将脲 / 水溶液储存在车辆上,其通过包括过滤器和压力调节器的泵 21 泵入脲喷射器 16。脲喷射器 16 是混合室,其接收管道 19 上的压力调节空气,该空气通过控制阀被脉冲送入脲喷射器 16 中。产生了雾化的脲 / 水 / 空气溶液,其通过喷嘴 23 被脉冲喷入 SCR 催化剂 13 上游的排气管 24。

[0072] 本发明不限于图 4 中所示的含水脲计量布置。可以认识到,可以采用气态氨基试剂。例如,脲或氰尿酸珠粒喷射器可以将脲的固体丸粒计量加入被废气加热的室中,以将该固体还原剂(大约 300 至 400℃的升华温度范围)气化。氰尿酸会气化成异氰酸(HNCO),且脲会气化成氨和 HNCO 。借助任一还原剂,可以在该室中提供水解催化剂,并将废气滑流计量加入该室(该废气含有充足水蒸气),以将 HNCO 水解(大约 150 至 350℃的温度)产生氨。

[0073] 除了脲和氰尿酸外,尤其适用在本发明的控制系统中的其它氨基还原试剂或还原剂包括氰尿酸胺、氰尿二酰胺、氰酸铵、缩二脲、氰尿酸、氨基甲酸铵、三聚氰胺、三氰基脲和任何数量的这些材料的混合物。但是,本发明在更广义上不限于氨基还原剂,而是可以包括任何含烃的还原剂,例如馏出燃料,包括醇、醚、有机硝基化合物等(例如甲醇、乙醇、二乙醚等)和各种胺和它们的盐(尤其是它们的碳酸盐),包括胍、甲胺碳酸盐、六甲胺等。

[0074] 在还原剂计量系统上游的是氧化催化剂(或 DOC)。该氧化催化剂可以由提供未燃的气态和非挥发烃(即 VOF)和一氧化碳的有效燃烧的任何组合物形成。此外,该氧化催化剂应该有效避免将 NO_x 组分的相当大比例的 NO 转化成 NO_2 ,以使得与进入该氧化催化剂之

前的废气中的 NO_2 量相比在离开该氧化催化剂的废气中基本没有追加的 NO_2 。调节离开该氧化催化剂的 NO_2 量的确切催化剂组成和载量取决于特定用途和例如下述因素：该发动机是重型柴油机还是轻型柴油机、运行温度、空速和其它因素。适用于该氧化的催化剂包括铂族金属基和贱金属基组合物。该催化剂组合物可以涂布到由高熔点金属或陶瓷（例如堇青石）材料形成的蜂窝流过型整料基底上。或者，可以将氧化催化剂形成到本领域公知的金属或陶瓷泡沫基底上。这些氧化催化剂由于涂有这些催化剂的基底（例如开孔陶瓷泡沫）和/或由于它们的固有氧化催化活性提供了一定程度的微粒去除。该氧化催化剂可以从壁流过滤器上游的废气流中除去一些颗粒物，因为该过滤器上颗粒物的减少可能延长强制再生前的时间。

[0075] 该排放处理系统中可用的一种合适的氧化催化剂组合物含有铂族金属 (PGM) 组分（例如铂、钯或铑组分），其分散在与沸石组分（例如 β 沸石）结合的高表面积高熔点氧化物载体（例如 γ -氧化铝）上。

[0076] 适用于形成氧化催化剂的铂族金属基组合物也描述在经此引用并入本文的美国专利 5,100,632（'632 专利）中。'632 专利描述了具有铂、钯、铑和钇以及碱土金属氧化物（例如氧化镁、氧化钙、氧化锶或氧化钡）的混合物的组合物。

[0077] 适用于该氧化催化剂的催化剂组合物也可以使用贱金属作为催化剂形成。例如，美国专利 5,491,120（其公开内容经此引用并入本文）公开了一种氧化催化剂组合物，其包括具有至少大约 10 平方米/克的 BET 表面积催化材料，并基本由本体第二金属氧化物（其可以是二氧化钛、氧化锆、二氧化铈-氧化锆、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅和 α -氧化铝中的一种或多种）构成。

[0078] 如上所述，图 1 中所示的构造在整体系统功能方面提供若干优点。首先，在第一位置设置 DOC 能使其尽可能接近发动机，从而确保冷启动 HC 和 CO 排放物的迅速加热以及用于主动过滤器再生的最大 DOC 入口温度。

[0079] 其次，SCR 前的 CSF 防止微粒、油灰和其它不合意的材料沉积在 SCR 催化剂上，由此改进其耐用性和性能。

[0080] 第三，SCR 前的氧化催化剂能够提高进入 SCR 的 NO_2/NO 比率，已知其如果适当受控，可提高 SCR 中发生的 NO_x 还原的反应速率。

[0081] 但是，由于在 SCR 前的 DOC 和 CSF 中存在的大量氧化催化剂，进入该过滤器的 NO/NO_2 比率的最佳控制会是一个问题。根据一个或多个实施方案，适当的系统设计利用 DOC 和柴油机过滤器催化剂的新型组合提供了进入 SCR 的 NO/NO_2 比率的控制。

[0082] 数据表明， NO_x 的发动机输出的 NO_2 百分比随发动机设计、废气温度和负荷而变。见图 5。用于改进选择性催化还原反应速率的最佳 NO/NO_2 比率为 1 : 1 (50% 浓度)，在图 6 中的数据中可以看出，即使发动机输出的 NO_2 也可高于该优化比率。在 DOC 活性太高并含有显著量的燃烧燃料（用于主动再生）所需的铂且 CSF 含铂的情况下， NO_2 浓度常超过最佳的 NO/NO_2 （或 NO_2/NO_x ）比率。见图 6。这可能是一个问题，因为如果 NO_2 浓度变得太高， NO_x 还原反应受到抑制。见图 7，其中当 $\text{NO}_2/\text{总 } \text{NO}_x$ 为 80% 时，产生如图中的较短条所示的较低 NO_x 转化率。但是，在类似条件下，当 $\text{NO}_2/\text{总 } \text{NO}_x$ 比率为 56% 时， NO_x 转化率较高。

[0083] 另外，数据表明，SCR 催化剂入口处存在的大部分 NO_2 是在 CSF 中产生的。见图 8。除了对进入 SCR 催化剂的 NO_2 总量仅具有小的影响外，出自 DOC 的 NO_2 可能受发动机输出的

CO 和 HC 浓度的影响。见图 9。

[0084] 由于 DOC 中生成的 NO_2 必须经过 CSF, 且由于 CSF 在入口通道壁上构建了碳烟层, DOC 生成的 NO_2 会与该碳烟反应并恢复成 NO。这种反应的程度取决于碳烟层的厚度, 因此其是可变的。因此, 实际到达 SCR 的 DOC 生成的 NO_2 量是可变和不可靠的。但是, CSF 上的 NO_2 生成可控得多, 因为 DOC 已经氧化了出自发动机的几乎所有 HC 和 CO, 且 CSF PGM 载料驱使 NO 向 NO_2 的转化朝在给定条件下的平衡发展, 无论该过滤器中的碳烟量如何。见图 10。

[0085] 本发明的实施方案能够利用与发动机输出相比很少产生或不产生 NO_2 的 DOC 以及被设计成为最佳 SCR 运行提供适当的 NO/ NO_2 比率的优化的 CSF。见图 11。

[0086] 适当设计的 DOC 可以构造成含有与发动机输出的排放物相比有效地很少产生或不产生 NO_2 的催化剂。见表 1 和图 11。

[0087] 表 1

[0088]

稳态点	SV	温度	发动机输出 (ppm)				DOC 输出		
	$\times 1000 \text{ hr}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	NO_x	NO_2/NO_x	HC	CO	NO_2/NO_x	HC 转化率 %	CO 转化率 %
1	87	510	412	0.073	59	413	0.095	69.9	97.6
2	64	530	336	0.08	50	472	0.065	72.1	99.1
3	38	430	217	0.158	152	1054	0.2	90.1	99.8
4	29	384	214	0.179	240	994	0.302	92.9	99.8
5	20	270	231	0.252	274	1229	0.398	94.5	99.9
6	20	260	122	0.384	410	1721	0.275	94.6	99.9
7	19.3	195 $\pm$ 5	278	0.111	217	235	0.075	77	99.8

[0089] 根据一个或多个实施方案的 DOC 的优化包括以适当的比率、在基底上的载量和分布利用铂族金属, 例如铂和钯, 以优化 HC 和 CO 转化率和过滤器的主动再生, 同时很少产生或不产生 NO_2 。这种优化可以从 DOC 中除去铂 (制造 NO_2 的主要催化剂), 由此降低 DOC 的总成本。这能使更多铂用在 CSF 上, 在此其产生对 SCR 而言生成 NO_2 的大多数益处。

[0090] 这种设计提供许多益处, 包括 DOC 上的较低 Pt 载量的可能性, 从而降低成本; 有机会增加 DOC 上 Pd 的用量, 从而提高 Pd/Pt 比率, 改进 DOC 的耐热性; 实现进入过滤器的更稳定的 NO/ NO_2 比率; 通过将更多 PGM 和更多 Pt 置于过滤器上来更好地利用系统 PGM; 对 SCR 而言, 在 NO_2 生成方面优化该过滤器, 这产生了更能为适当的 SCR 运行提供最佳 NO/ NO_2 比率的系统。

[0091] 相应地, 本发明的一个或多个实施方案涉及用于处理出自发动机的废气流的排放处理系统, 该废气流包含 NO_x 和颗粒物。该排放处理系统包含位于发动机下游的柴油机氧化催化剂。 NO_x 由至少 NO 和 NO_2 构成。DOC 位于废气流的路径内。该柴油机氧化催化剂在通过该柴油机氧化催化剂后的废气流中基本不产生追加的 NO_2 。在一个或多个实施方案中, 该 DOC 在该柴油机氧化催化剂的大约 90% 的工作范围内以此方式工作。任选地, 根据本发明的一个实施方案, 该柴油机氧化催化剂进一步包含第一铂族金属 (PGM) 区和之后的第二 PGM 区, 该第二区含有与第一区不同的贵金属载量、PGM 类型和 / 或 PGM 混合物。

[0092] 催化滤烟器位于该柴油机氧化催化剂下游。根据一个实施方案, CSF 是壁流过滤器, 其具有超过一个的由纵向延伸的壁划定的纵向延伸的通道。这些通道包含入口通道和出口通道, 所述入口通道具有开放的入口端和封闭的出口端, 所述出口通道具有封闭的入口端和开放的出口端。该催化滤烟器在壁上包含氧化催化剂组合物, 且该催化滤烟器有效

优化离开该滤烟器的 NO/NO₂ 比率。

[0093] NO_x还原催化剂位于催化滤烟器下游。根据一个或多个实施方案的排放处理系统具有选择性催化还原催化剂作为 NO_x还原催化剂。在另一些实施方案中,可以使用其它类型的 NO_x还原催化剂,例如稀燃 NO_x捕集器。

[0094] 排放处理系统的进一步实施方案还包括还原剂注射系统。该还原剂注射系统位于催化滤烟器和 NO_x还原催化剂之间。在这一类型的一些实施方案中,在 NO_x还原催化剂下游设置氨氧化催化剂。

[0095] 在本说明书通篇中提到“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“一实施方案”时是指联系该实施方案描述的具体要素、结构、材料或特征包含在本发明的至少一个实施方案中。因此,如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在一实施方案中”之类的术语在本说明书通篇各处的出现不一定是指本发明的相同实施方案。此外,这些具体要素、结构、材料或特征可以以任何合适的方式结合在一个或多个实施方案中。

[0096] 尽管前述内容涉及本发明的实施方案,但可以在不背离其基本范围的情况下设计本发明的其它和进一步实施方案,且其范围通过下述权利要求确定。

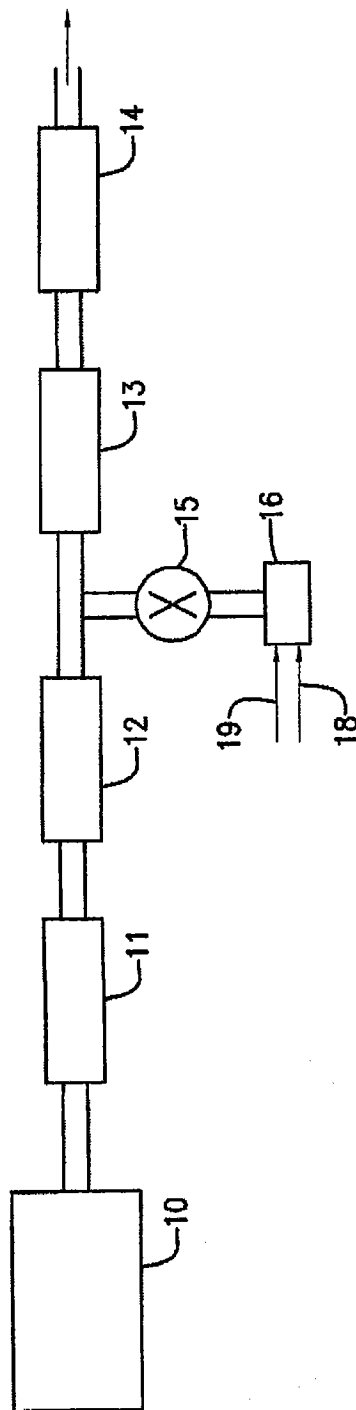


图 1

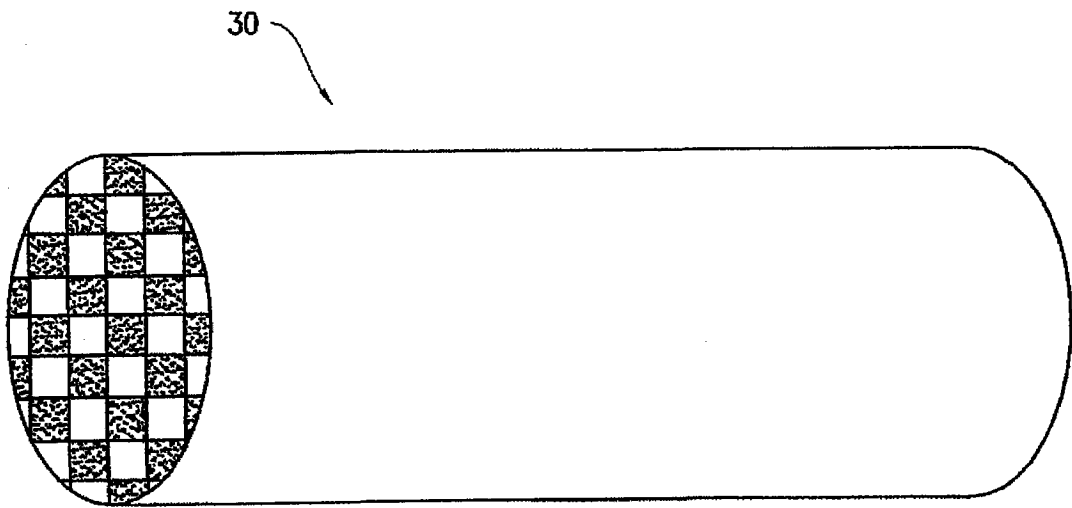


图 2

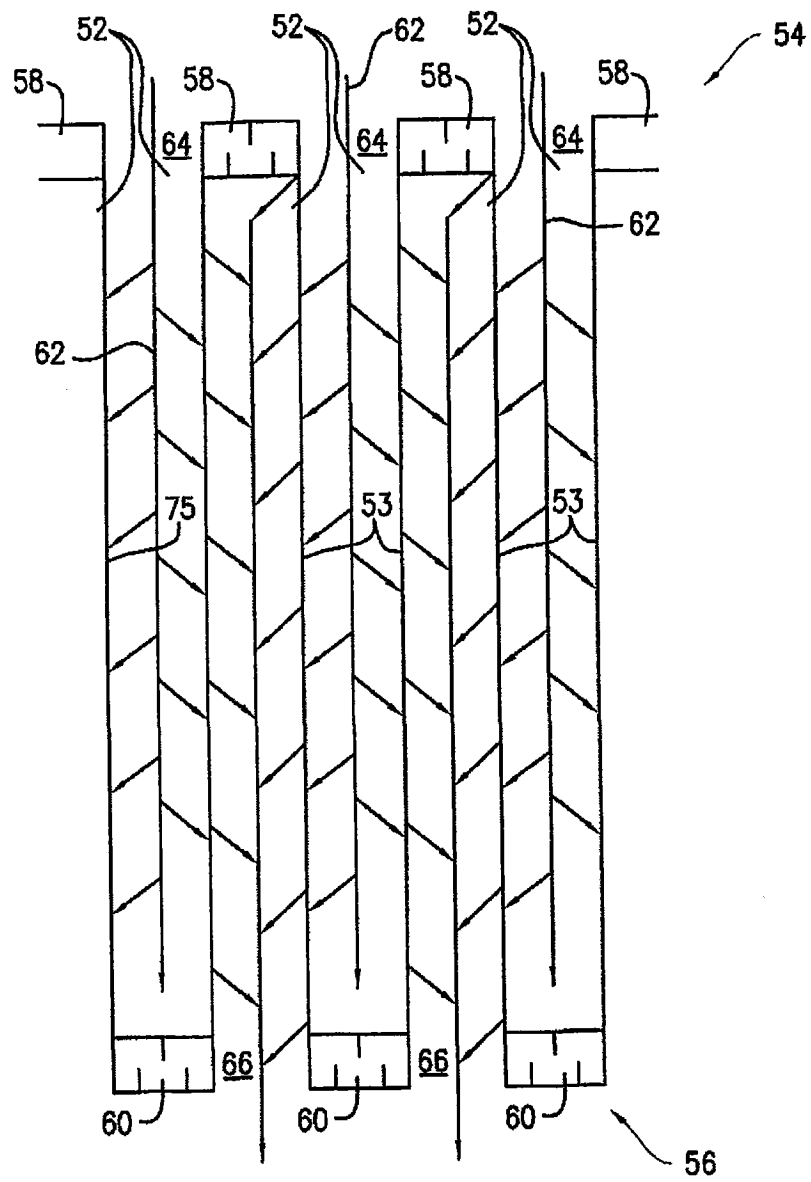


图 3

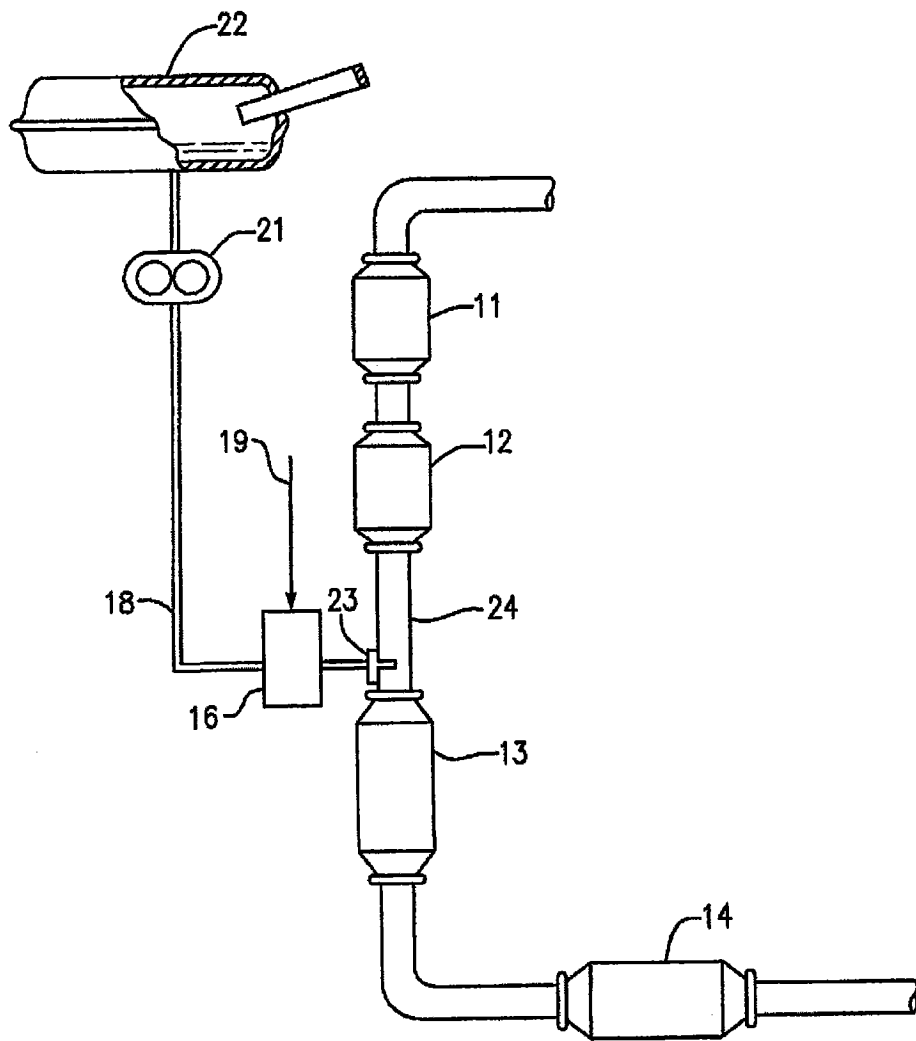


图 4

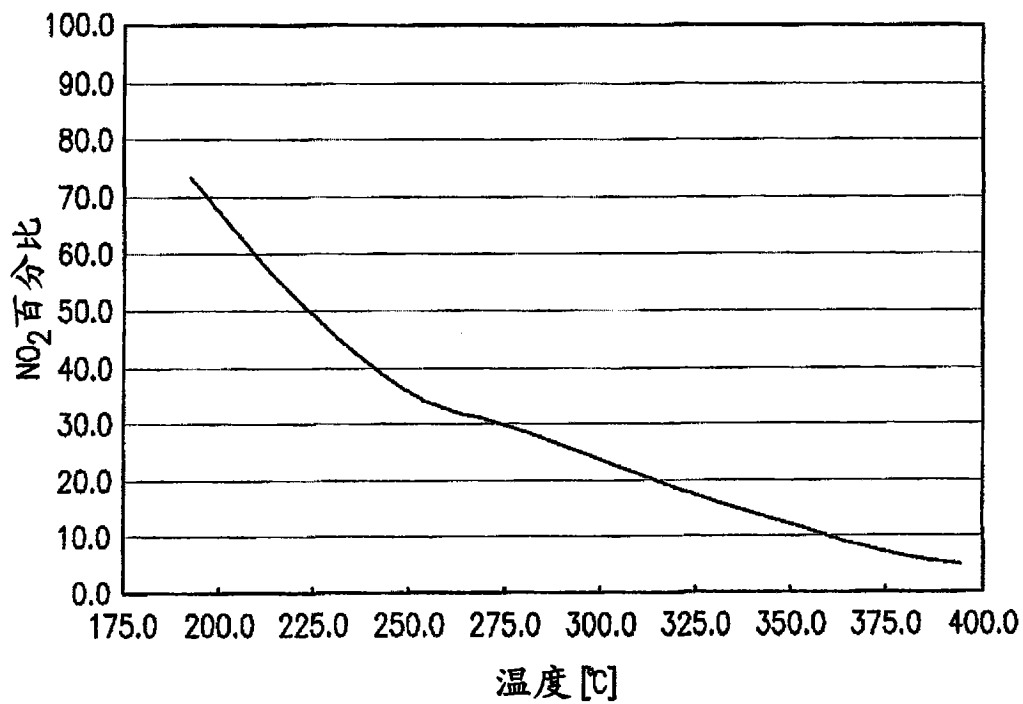


图 5

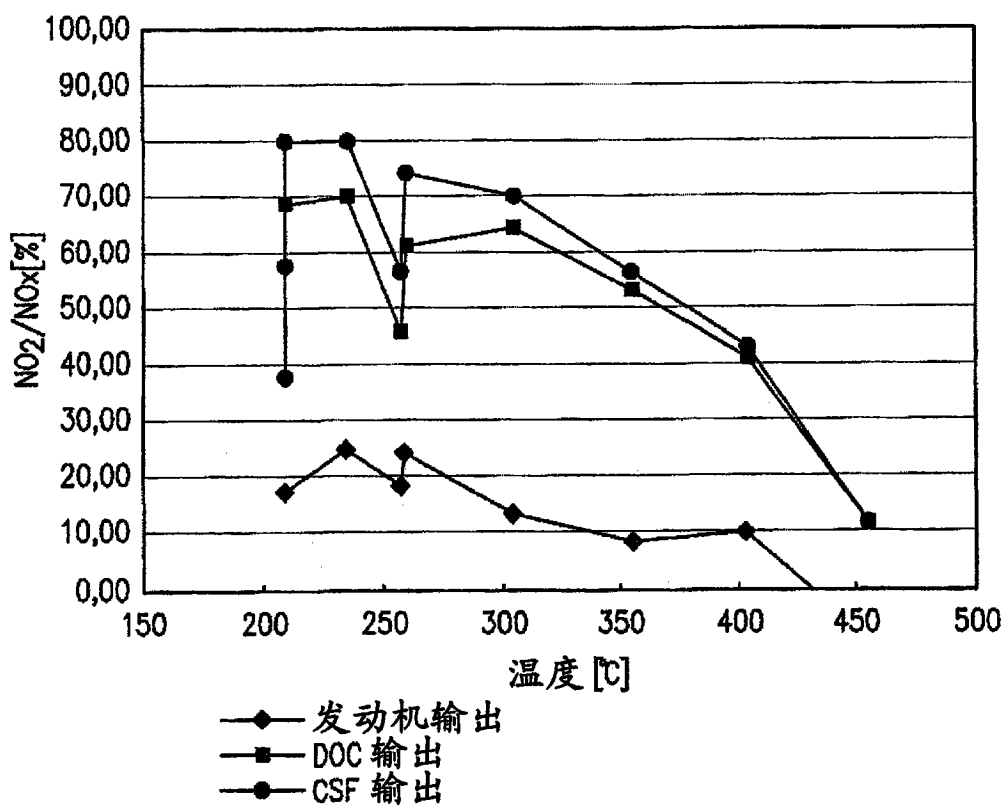


图 6

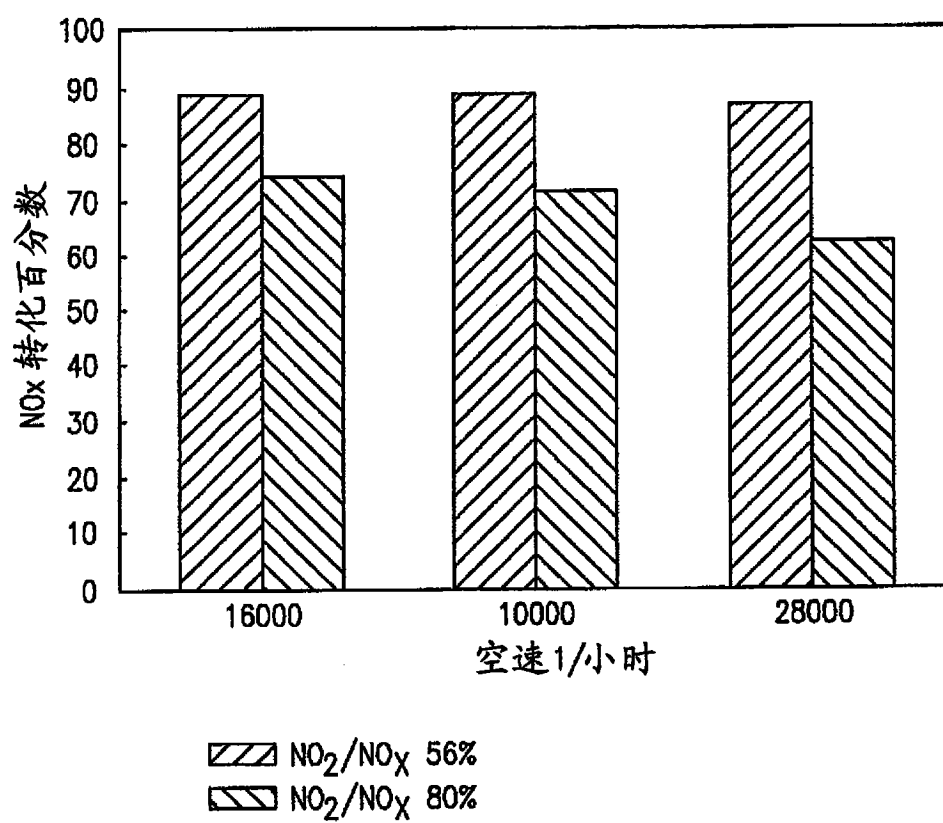


图 7

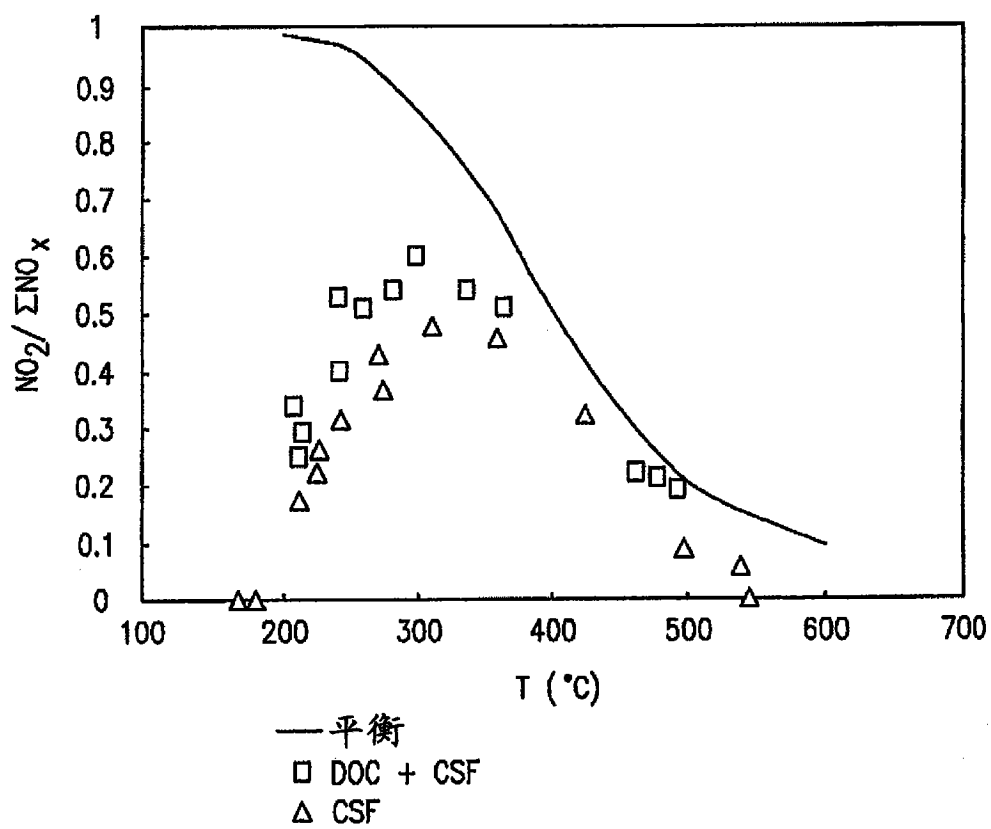


图 8

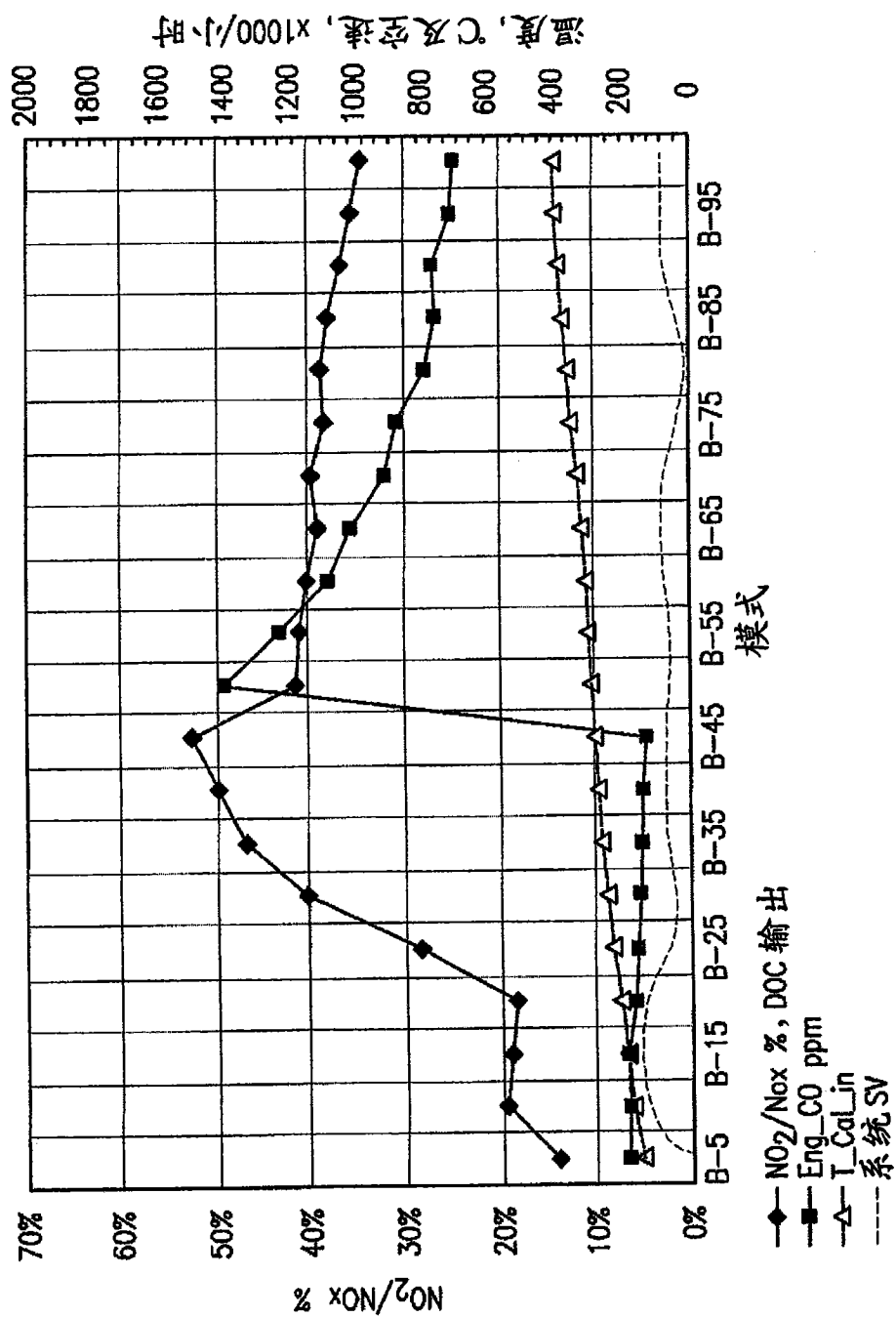


图 9

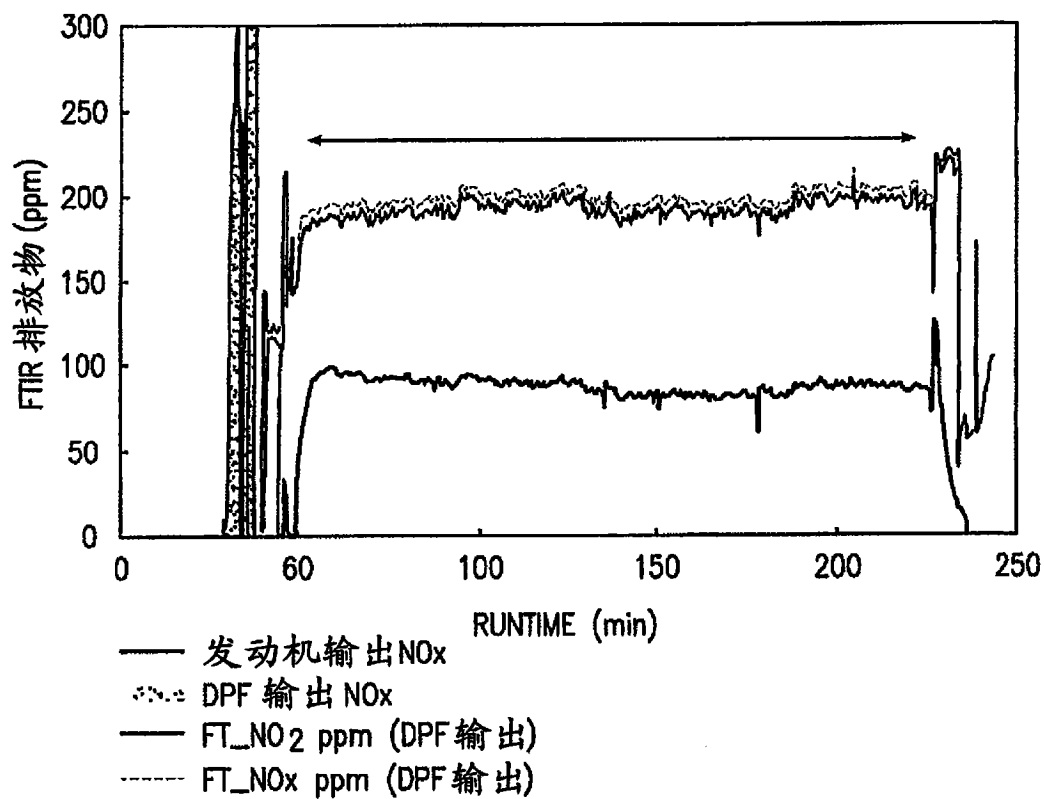


图 10

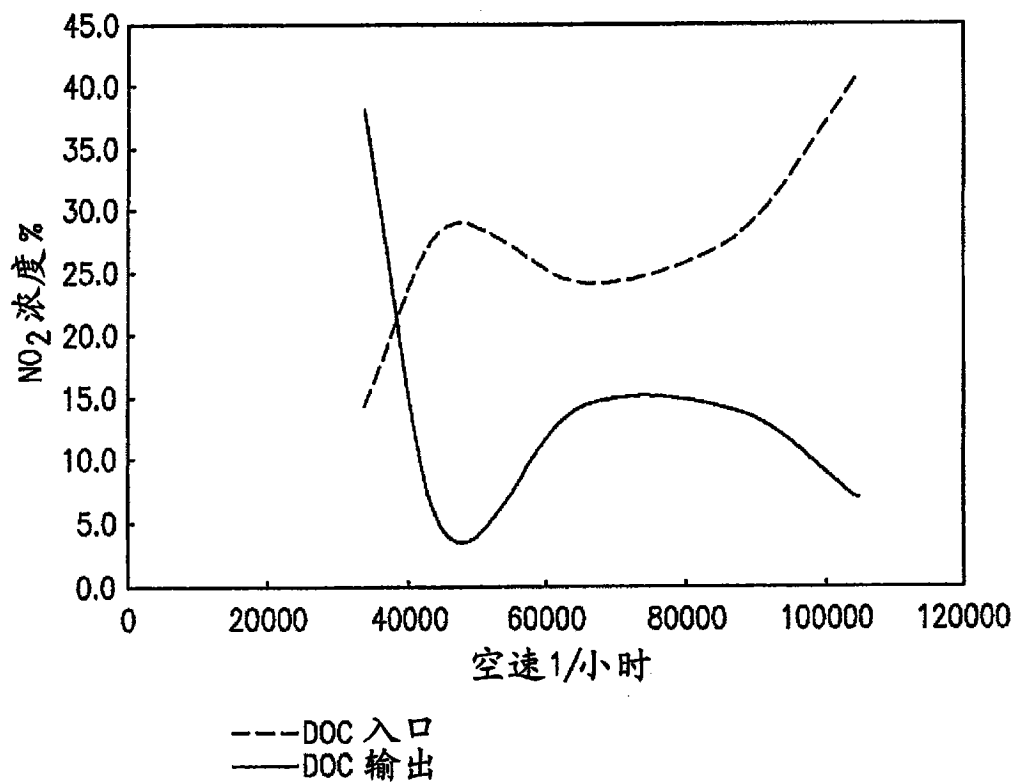


图 11