

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819500.3

[51] Int. Cl.

F01N 3/023 (2006.01)

F01N 3/022 (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01)

F01N 3/031 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 9 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100416052C

[22] 申请日 2003.8.8 [21] 申请号 03819500.3

[30] 优先权

[32] 2002.8.9 [33] GB [31] 0218540.3

[86] 国际申请 PCT/GB2003/003462 2003.8.8

[87] 国际公布 WO2004/015252 英 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.16

[73] 专利权人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 M·V·特维格

[56] 参考文献

US4270936A 1981.6.2

US4464482A 1994.8.7

DE19923781A 2000.12.7

US4535588A 1985.8.20

CN1318687A 2001.10.24

WO09944725A 1999.9.10

审查员 谭 凯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 庞立志

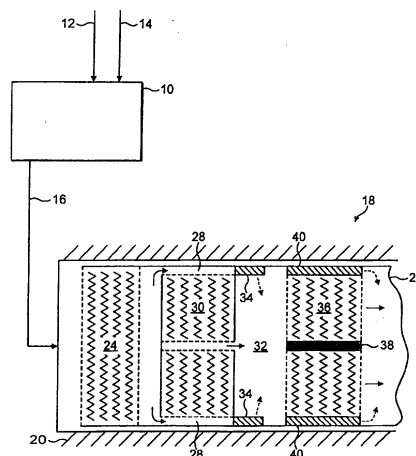
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 5 页

[54] 发明名称

用于贫燃内燃机的排气系统

[57] 摘要

本发明涉及一种用于贫燃内燃机的排气系统，其含有用于颗粒物的过滤器(30、36)和设置在过滤器(30、36)上的用于发生用来燃烧颗粒物的比氧分子活泼的氧化剂的装置(24)，其中过滤器(30、36)含有大量拉长的平的窄条金属。



1. 一种用于贫燃内燃机的排气系统，其含有大量拉长的平的窄条金属填充的烟灰过滤器和位于过滤器上游的催化剂，所述催化剂用于将 NO 氧化成 NO_2 ，以在 NO_2 中燃烧在过滤器上收集的烟灰，其中催化剂承载在过滤器中所采用的那种类型的金属基材上，但是该金属基材以更低的填充密度填充从而允许烟灰颗粒的通过。

2. 根据权利要求1的系统，其包括一种废气处理系统，该废气处理系统按从上游到下游的顺序包括大量的适合连续捕获越来越小的颗粒物的金属基过滤器。

3. 根据权利要求2的系统，其包括至少一个用于捕获更小的颗粒的壁流式过滤器。

4. 根据权利要求2或3的系统，其包括在金属基过滤器之间的或在每对金属基过滤器之间的流通的整体结构。

5. 根据权利要求4的系统，其中所述或每个流通的整体结构含有 NO 氧化催化剂，用来恢复由于在前面的过滤器中与烟灰反应而减少的 NO_2 的含量。

6. 根据权利要求1-3之一的系统，其中过滤器的容量足以允许烟灰通过氧化剂连续地燃烧。

7. 根据权利要求1-3之一的系统，其中设计过滤器的容量大小从而可以聚集足够的烟灰以在下一个快速运行周期之前显著增加压力差，所述系统含有支路，通过支路的压力差等于设计最大容许通过过滤器的压力差以避免发动机抛锚。

8. 根据权利要求7的系统，其包括用来限制烟灰排到大气的装置，该装置包括第二部分，如过滤器或撞击收集器和/或支路下游的氧化催化剂。

9. 根据权利要求1-3之一的系统，其中过滤器整个地或部分地具有规则卷绕的、针织的或编织的结构。

10. 根据权利要求1-3之一的系统，其中过滤器的金属是300型或400型不锈钢。

11. 根据权利要求1-3之一的系统，其中过滤器的金属包括铁合

金，其含有至少 11.5% Cr、4%Al 和 0.02-0.25%的微量成分。

12. 根据权利要求 1-3 之一的系统，其中过滤器的金属条宽度高至 2mm，厚度为其宽度的 0.2-0.8。

13. 根据权利要求 8 的系统，其中平的、窄条金属是压扁丝。

14. 根据权利要求 1-3 之一的系统，其中过滤器的填充物具有一层用于烟灰氧化的催化剂。

15. 根据权利要求 14 的系统，其中过滤器包括具有 Pt 或 Cs 和 V 的氧化物的载体涂层的催化涂料。

16. 根据权利要求 1-3 之一的系统，其包括用于发生用来燃烧在过滤器上收集的烟灰的臭氧和/或等离子体的装置。

17. 根据权利要求 11 的系统，其中所述微量成分为稀土、锆或钨。

18. 根据权利要求 12 的系统，其中过滤器的金属条宽度为 0.1-0.5 mm。

19. 一种包括根据权利要求 1-18 中任一项的排气系统的内燃机。

20. 一种根据权利要求 19 的柴油发动机。

用于贫燃内燃机的排气系统

技术领域

本发明涉及一种用于贫燃内燃机的排气系统，特别涉及用于处理含有烟灰气体的系统。

背景技术

采用陶瓷壁流式过滤器过滤发动机废气中的烟灰已经被很好地证实是可行的，而金属基过滤器的使用还较少的得到公认。特别地在 US-A-4,270,936 和 US-A-4,902,487 以及在 SAE 论文 820184(Enga 等) 和 890404(Cooper, Thoss) 中公开了金属基过滤器。它们在 Johnson Matthey 的“催化阱氧化剂(Catalytic Trap Oxidiser)” (“CTO”) 中达到领先的研究阶段，但是其在商业市场上似乎还不能成功地与壁流式过滤器相竞争。最近我们已经研制出这样的系统，在该系统中可以优越地使用金属基过滤器。

发明内容

根据本发明提供了一种用于贫燃内燃机的排气系统，所述内燃机含有废气处理系统，该废气处理系统含有大量拉长的平的窄条金属填充的烟灰过滤器以及含有用来发生用于燃烧收集在过滤器上的烟灰的比氧分子 (O_2) 更活泼的氧化剂的装置。

在此“拉长的”是相对于平的条带金属的宽度而言。术语“窄的”也可相应地这样解释。

在此“填充的”也意指“压紧的”和“压缩的”。

从这样的发动机排出的废气一般地含有气态成分的烟灰(或颗粒物 (PM))、未经燃烧的碳氢(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、二氧化碳(CO_2)、水蒸汽(H_2O)、 O_2 和氮(N_2)。通过燃烧除去收集在过滤器上的烟灰的装置优选连续工作。比 O_2 更活泼的氧化剂例如是臭氧和/或等离子体，最合适的是 NO_2 。至少部分地通过例如在 NO-氧化催化剂催化氧化 NO_x 的 NO 组分而优选地提供这样的 NO_2 ，其中 NO-氧化催化剂例如在过滤器上流的氧化铝颗粒载体上负载铂。这样的催化剂可以承载在经填充的平的、窄条金属基材上，该金属基材的类型可以便利地与用在过滤器中的类型一致，但是以较低的填充密度填充，以允许烟灰颗粒通过。

另外或附加地过滤器填充物可以有一层可能涉及 NO 氧化成 NO_2

的机理的用于烟灰氧化的催化剂。这样的烟灰氧化催化剂包括经承载的铂族金属，例如在氧化铝上和/或碱金属如 La/Cs/V₂O₅ 上的铂。如果发动机排出的气体中 NO_x 不足以连续燃烧烟灰，那么可以例如通过引入等离子体或 NO_x 或硝酸，这些可能是通过氧化运载工具上的氨而生成气体来引入更多的 NO_x。

臭氧和/或等离子体可以通过合适的装置，如 UV 光源和/或电晕放电装置发生。可以理解，等离子体和/或臭氧能够将 NO 氧化成 NO₂。在一个实施方案中，排气系统含有用于发生臭氧和/或等离子体以及作为 NO 的氧化催化剂的装置。

过滤器的外部结构可以具有提供操作上的优势的特点。例如其可以形成一整体结构，并可以容易地插入反应器壳体或从反应器壳体抽出。不管是整体结构与否，其都可设置成容易在外壳中插入或抽出的筒状物。其整体上能够导电，因此其在冷起动时可以电加热。如果过滤器设置在外壳中，这样的导电性通过在邻接条之间的局部焊接而用于构成整体结构。所述筒状物可以含有一轴向的金属杆作为所述焊接过程中的一个电极，外壳作为另一个电极。以下描述其它的外部特点。

过滤器的金属应能经受得住废气处理过程的条件。因为金属过滤器可以比陶瓷过滤器更容易更换，并且它的材料可以回收重复使用，所以过滤器的使用寿命不必如陶瓷过滤器的使用寿命那么长。可以预期在运载工具的通常的保养期内更换过滤器。

一般地金属是耐腐蚀的铁合金。典型的合金含有如在 300 型或 400 型不锈钢含有的镍和铬和微量成分。采用哪种合金要取决于废气处理系统是否是需要富条件下短暂的工作，在该条件下一些不锈钢是不稳定的。对于各种各样的废气成分，优选的铁合金含有至少 11.5% 的 Cr、4% 的 Al 和 0.02-0.25% 的微量成分，如稀土、锆或铪。过滤器中的金属可以是不同组成的混合物，很可能含有提供导电桥路或焊接功能的组分。

过滤器整体或局部可具有规则结构，如卷绕的、纺织的或编织的。过滤器的金属条可以是例如高至 2，特别是 0.1-0.5 mm 的宽度。其应足够厚以能承受在其使用条件下的机械强度。一般地，它的厚度是其宽度的 0.2-0.8。单位长度的合适的几何表面积是相同重量金属的圆形横

截面面积的 1.2-1.5 倍。其是压平圆形截面线材的合适的产品。过滤器部件中的金属可以是条形尺寸的混合，还可以含有作为未经压平的连接部分或作为附加子部件的圆形截面线材。在一个实施方案中，平的窄条金属是压扁丝。

可以选择填充密度以提供系统中的过滤和/或反压力的期望水平，填充密度可由平的金属条的宽度和厚度而确定。然而，我们认为通常 2.5-30% v/v，例如 5-15% v/v 的填充密度可以提供所期望的结果。我们已经优越地使用了 10% 的填充密度。

在过滤器上的催化涂层一般包括氧化物载体涂层 (washcoat)，所述氧化物例如是可能具有稀土和活性材料特别是 Pt 或 Pd 的氧化铝或 Cs 和 V 的氧化物。涂层可以含有钙钛矿。如果采用 NO 的催化氧化，所述载体涂层上的催化剂一般包括 Pt 和/或 Pd。如果采用臭氧，其中的发生器可以是例如电晕放电管，空气在两个电极之间通过该管，所述两个电极保持很大的电压差；发生器或者可以包括高能灯。如果采用等离子体，那么等离子体发生器可以通过例如电晕放电、表面等离子体放电或绝缘势垒放电而工作，或含有绝缘填充床或电子束反应器。它可以通过电磁辐射如微波辐射而增强。发生器在处理之前或之后可以处理空气或所有的废气或部分这样的气体。

过滤器相对于发动机的大小以及任意用于引入比 O_2 更活泼的附加氧化剂的装置是设计特点的主题。在最简单的情况下，过滤器容量足够大，以使烟灰通过氧化剂而被连续地燃烧，也就是任何的在缓慢运行过程中的积聚都在快速运行期间被迅速地除去；整体趋势是连续的燃烧。较不昂贵的过滤器容量其设计应能容纳较大的烟灰积聚，并在下一个快速运行期间之前足以显著增加压力差。这样的过滤器优选含有支路，通过该支路的压力差等于设计最大容许压力差。所述支路避免了可能由过大的压力差引起的发动机抛锚或低动力，但其允许一些烟灰排放入大气中。为了解决这样的烟灰排放，可以在支路的下游装备第二部分如过滤器或撞击收集器和/或氧化催化剂。没有或具有第二部分过滤器和/或氧化催化剂的支路可以是过滤器筒状物的组成部分。

气体流过过滤器和/或氧化催化剂 (如果使用的話) 的方向可以是或具有与总的流动方向分支直线性的或横向的。横向流动可以是例如对

称的，特别是在圆柱形过滤器中向着流出口内部轴向的，或者在椭圆形截面的或矩形的过滤器中向着高压区域的。另外也可以是单向的交叉流动。

在另一个详细的过程和系统中，连续的过滤器元件对气体展现了不同的烟灰处理能力，例如收集越来越小的颗粒，和/或提供分级的催化环境。优选地，过滤器元件中在顺序入口处的气体流动是横向于总的流动方向，或具有一个分支。如果处理过程和系统包括使烟灰经历比氧分子更活泼的氧化剂，连续的过滤器元件可以轮流使用氧化催化剂和/或提供等离子体或臭氧的装置。在这样连续顺向的过滤器元件中（如果使用的话）氧化催化剂可以是陶瓷的。

一种特别有用的系统以向后的顺序包括许多用于逐步捕获越来越小的颗粒的金属基过滤器和选择性的至少一个用于捕获更小颗粒的壁流式过滤器。在该系统中壁流式过滤器的孔可以比单级的壁流式捕获器的孔小，因为前面的金属基过滤器已经除去了较大颗粒，所述较大颗粒可能已经堵塞或阻塞了它们，也就是减少了气体的流过。任一个或所有的过滤器可以被催化。

另外或此外可以在至少第一个过滤器的上游设置特殊的 NO-氧化催化剂。在过滤器上和/或在过滤器之间的这样的催化作用可以具有再生 NO_2 含量的作用，所述 NO_2 含量可能因为在前面的过滤器中与烟灰反应而已经减少。过滤器和，如果有的话，催化剂可以在筒状物内作为单独的单元装配。这样的 NO-氧化催化剂可以承载在流体通过的基材上，如陶瓷的或金属的基材。

根据本发明的另一方面，本发明提供了根据本发明的一种系统，其中比 O_2 更活泼的氧化剂是臭氧、等离子体或 NO_2 中的至少一种。

废气处理系统可以含有其它的如所用的或所提出的整体装置，如三元催化剂（TWC）、氮氧化物（ NO_x ）捕获器+再生装置、如采用烃或氨作为还原剂的选择性催化还原装置（SCR）、贫- NO_x 催化、硫氧化物（ SO_x ）可再生的或一次性的捕获器。发动机和系统可以含有用于控制排气系统工作以减少排放的控制装置以及如常用的或适应本发明新特点的车载诊断装置。

贫燃发动机可以是任何现在地或潜在地产生含烟灰的发动机。例如

发动机可以是压燃式发动机，如柴油发动机，或火花点火式发动机如贫燃汽油发动机，如汽油直接注入（GDITM）发动机。发动机可以具有废气回流（EGR）。其可以是轻型的或重型的。为了达到废气中低的SO₂含量，所用燃料的S含量应小于500，特别小于50 ppm w/w。产生小于20 ppm SO₂的废气的低S加注燃料和润滑油是优选的。

附图说明

为了更充分地理解本发明，参考附图和实施例来描述本发明的实施方案，其中：

图1以示意截面图示出了一种具有排气系统的柴油发动机；

图2示出了处理后废气在运载工具的排气系统中的分支入口处温度和出口处温度对时间的曲线图，其也示出了运载工具的速度；

图3是通过用于本发明的废气处理系统的部分截面图；

图4示出了对于废气处理系统1、2和3在一个驱动周期中测得的颗粒质量的柱形图；和

图5示出了排气系统包括系统1、2和3的排气尾管的NO₂的模式（逐秒连续）分析图。

具体实施方式

参见图1，图例10表示具有空气入口12和燃料入口14的4-缸柴油发动机，从燃料入口以空气/燃料的重量比为约30的比例加入含5 ppm硫的烃用于平稳运行，但其对于日常运行是可以改变的。发动机废气16导入到通常表示为18的具有绝缘内壁20的圆柱形处理反应器中。过滤器筒22紧密地安装在壁20内。催化剂床24设置在筒22的入口末端并占有了筒的整个直径，其用压平的310不锈钢线材编织物填充，所述压平的线材宽度为0.33 mm，厚度为0.2 mm，6%固体比体积，其具有氧化铝载体涂层和基于床容积密度为70-100（1.98-2.83 gm⁻³）、甚至可能高达300 g/ft³（8.50 gm⁻³）的Pt，用于低温熄火。筒22的顺向下一个区域具有环绕第一过滤器30的环形供给槽28，第一过滤器30用如床24中相同的压扁丝以12%体积比体积填充并具有载体涂层和烟灰氧化催化剂。过滤器30具有流向出口32的轴向向内的气流。供给槽28在长度方向到支路34而终止，其功能将在下面解释。顺向下一个区域是第二过滤器36，其具有长度方向的气流。过滤器36的轴心是金属杆38，其功能将在下面解释。过滤器36用如床24中相同的压扁丝以16%体积比体积填充，并具有烟灰氧化催化剂，如La/Cs/V₂O₅。

过滤器 30 和/或 36 可以在制造时通过分别采用轴向出口或轴向的杆 38 作为一个电极、外边界构件作为另一个电极内点电焊而固定。环绕过滤器 36 的是支路槽 40。支路 34 和 40 以阴影示出以表示可能含有阻碍流动的材料，当过滤器部分含有烟灰时其可以平衡过滤器的压力差。代替或除了过滤器 36 上的烟灰氧化催化剂外，在过滤器之间可以有类似于 24 的第二氧化催化剂。

运行时，进入床 24 的废气中的 NO 大部分被氧化成 NO_2 。气体中的烟灰通过床 24 并被留在过滤器 30 上，在此其被 NO_2 氧化成 CO。如果过滤器 30 设计没达到要求或发动机失常地产生过量的烟灰，那么烟灰聚集在过滤器中并阻碍气体流过。在设计时，也就是在预先确定由于这样的阻碍导致的压力差水平时，支路 34 允许气体通过排气系统，以致于直到烟灰氧化条件恢复或采取补救措施而使得发动机能够继续工作。类似地假如烟灰在过滤器 36 中聚集至设计水平，那么支路槽 40 允许气体通过。

如 30 和 36 的过滤器，以及可能的其它连续排列的过滤器接连增加了单位体积的几何表面以捕获更细小的颗粒或迂回颗粒。如果进入的烟灰浓度比在第一过滤步骤中的小得多，那么这样的连续过滤器不必含有支路。所述其它部分可以含有如上所述的氧化催化剂，用以恢复在前面的过滤器上由烟灰还原的 NO_2 的含量。

实施例

一辆 2.5 升的满足欧洲 2 级法规要求的 Audi TDI 车，加注含有 50 ppm 硫的柴油燃料并配备一流通的陶瓷整体结构，其直径为 5.66 英寸 (144 mm) 长度为 9 英寸 (225 mm)，孔密度为每平方英寸 400 孔 (62 孔 cm^{-2})，壁厚为 6mil (千分之一英寸) (0.15mm)。将该车放在标准底盘滚动路径测功机上，在 20 秒的慢转后于 100 秒内加速至 120 kph，并在测试其余时间保持此速度。在另外 300-400 秒后催化剂系统的入口温度达到 330-350℃ 的稳定温度。然后该车在该温度下运转 20 分钟 (图 2)。在这 20 分钟内通过标准方法将颗粒收集在二组滤纸上 (每 10 分钟一组)，用以计算该测试过程中的平均颗粒重量。在所述 20 分钟内分别通过化学发光分析和傅里叶变换红外法测定供给整体结构的气体中的氮氧化物 (NO 和 NO_2) 以及在整体结构后的尾管气体。这以系统

1 标识.

从车上移去流通的整体结构并替换上直径 5.66 英寸 (144 mm) 长 4 英寸 (100 mm) 的具有相同孔密度和壁厚的流通整体结构, 其涂覆有 75 g ft^{-3} (2.6 g l^{-1}) 的铂催化剂, 其后接一直径 5.66 英寸 (144 mm) 长 4 英寸 (100 mm) 的裸露的流通整体结构. 进行相同的测试周期并重复以上的测定. 这以系统 2 标识.

氧化催化剂由直径 5.66 英寸 (144 mm) 长 3 英寸 (76 mm) 的流通整体结构替换, 其涂覆有 75 g ft^{-3} (2.6 g l^{-1}) 的铂, 裸露的整体结构由新设计的颗粒捕获器代替. 其包括编织的、压平的 0.10 mm 宽和 0.05 mm 厚的不锈钢线材构成的填充床, 其占有催化剂背面的整个直径并紧靠着催化剂. 线材床的总长是 4 英寸 (100 mm), 填充密度是 10% v/v. 与之相接的是直径 5.66 英寸 (144 mm) 长 1 英寸 (25.4 mm) 的流通整体结构, 其涂覆有 75 g ft^{-3} (2.6 g l^{-1}) 的铂 (“催化剂薄层”), 其紧靠着编织的线材基材的背面. 紧接着该催化剂的是第二编织线材基材和裸露的整体结构, 其具有如前面的第一编织线材基材和催化剂薄层相同的尺寸. 图 3 示出了这种结构. 所以经催化的流通整体结构的总体积和纵横比是与系统 2 相同的. 这个最后的系统标识为系统 3. 如对系统 1 和 2 那样重复进行相同的驱动周期和测定.

图 4 概括了对于三个系统在驱动周期中测得的颗粒质量. 所以通过加入氧化催化剂在系统 2 中得到比“基线”系统 1 降低了的颗粒质量, 以及通过加入经填充的线材床而得到进一步的改善, 经填充的线材床保留一定比例的烟灰而允许从第一催化剂出来的 NO_2 与其反应. 可以看出系统 2 相对于系统 1 的转化效率是 13%, 而系统 3 相对于系统 1 的转化效率是 38%.

图 5 示出了在三个系统的尾管下游处 NO_2 的模态 (逐秒连续) 分析图. 带有裸露整体结构的系统 1 具有类似于从发动机排放的非常低的 NO_2 的排放. 在系统 2 后面测得更高的 NO_2 的浓度, 因为 NO 在催化剂上被氧化, 但是只有少量与烟灰反应. 在系统 3 中, 在第一氧化催化剂上形成的 NO_2 与收集在第一过滤器床中的烟灰反应. 没有在第一催化剂上被氧化的 NO 通过第一过滤器并在第二催化剂上被氧化成 NO_2 . 也可以有一些由反应 $\text{NO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}$ 生成的 NO 的再氧化.

该 NO_2 与在第一过滤器中还未反应的 NO_2 一起与收集在第二过滤器中的烟灰反应，从而导致比系统 2 更低的烟灰和 NO_2 尾气水平。由气流通过过滤器床而引起的湍流增强了 NO_2 与烟灰的反应以及 NO 在第二催化剂上的氧化。

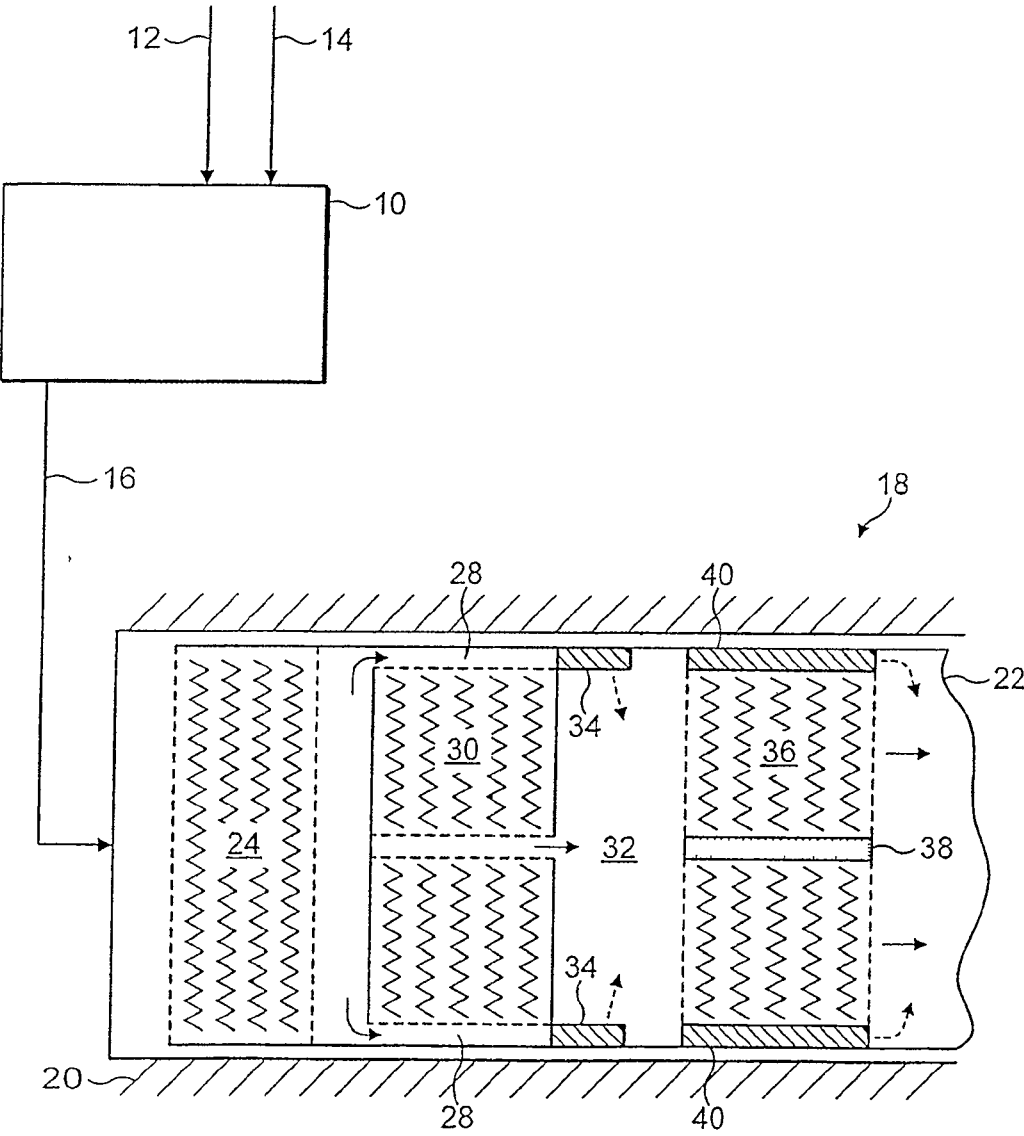


图 1

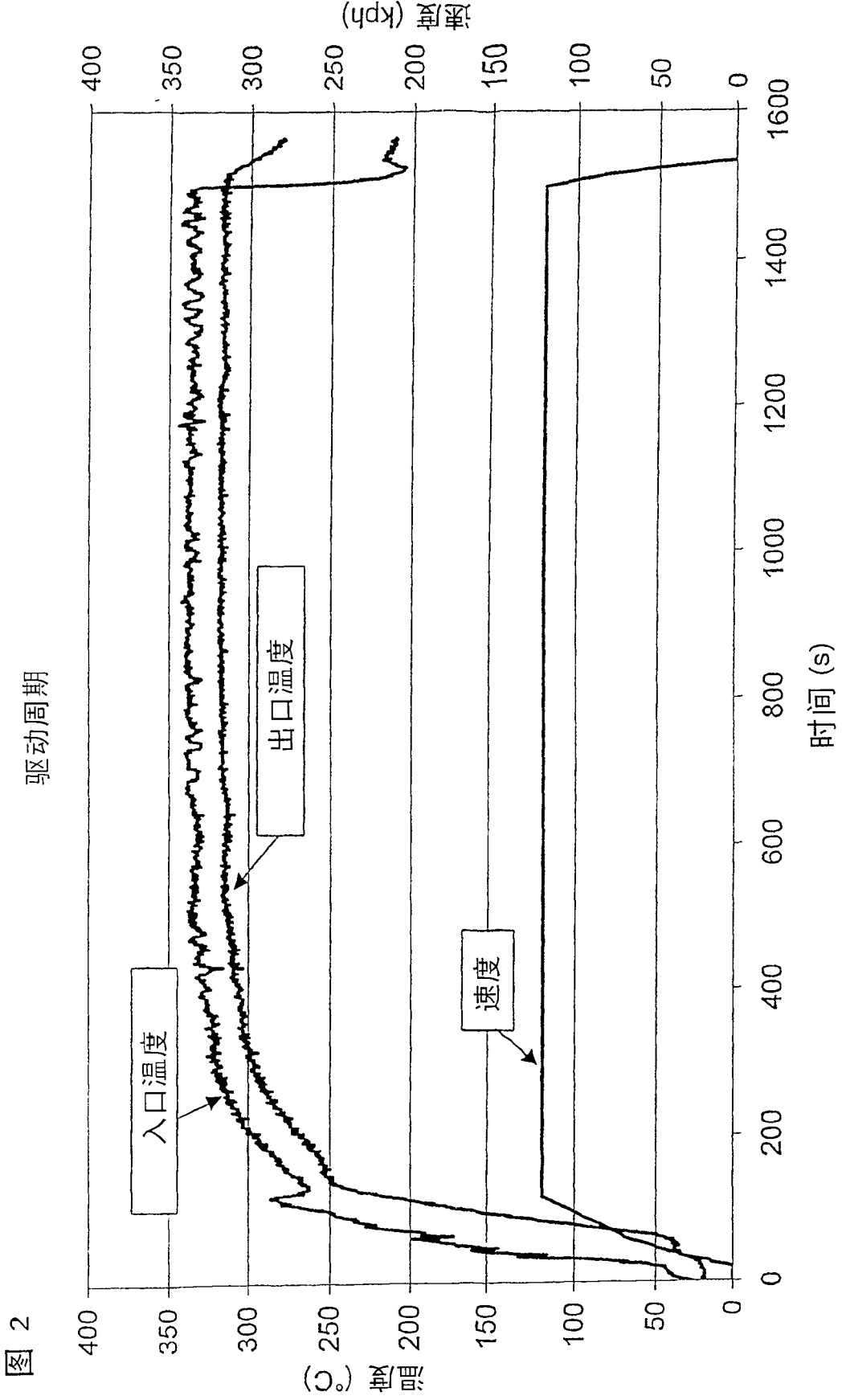


图 3

