



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102454453 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 18

(21) 申请号 201110310527. 0

0008、0014-0030、0060、0063 段, 图 1B、2.

(22) 申请日 2011. 10. 13

JP 特開 2010-115600 A, 2010. 05. 27, 全文.

(30) 优先权数据

12/912095 2010. 10. 26 US

US 2009/0241521 A1, 2009. 10. 01, 全文.

(73) 专利权人 福特全球技术公司

审查员 汪炫妍

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 程怡荪 C · N · 蒙特勒伊

G · 卡维塔欧 D · A · 多布森

C · K · 朗伯

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限

公司 11286

代理人 郭鸿禧

(51) Int. Cl.

F01N 3/035(2006. 01)

B01J 23/46(2006. 01)

B01J 23/90(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101837291 A, 2010. 09. 22, 说明书第

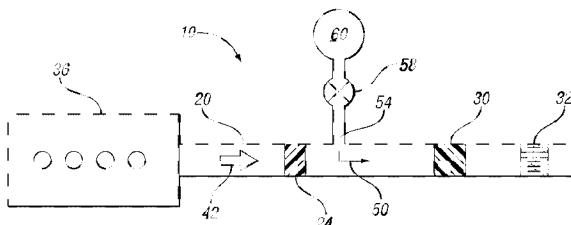
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

具有降低的 SO₃ 产生和改进的耐久性的排放
SCR NO_x 后处理系统

(57) 摘要

具有降低的 SO₃ 产生和改进的耐久性的排放
SCR NO_x 后处理系统, 本发明涉及一种用于减少来
自发动机的废气中的气体的排放处理系统。在至
少一个实施例中, 所述排放处理系统包括用于输
送来自发动机的废气的排气通道、设置于所述通
道内的选择性催化还原 (SCR) 催化剂, 以及设置
于所述 SCR 催化剂上游的通道内的氧化催化剂,
所述氧化催化剂具有金属, 且至少 90 重量% 的所
述金属包含钯 (Pd)。



1. 一种用于减少来自发动机的废气中的气体的排放处理系统,所述系统包括：
用于输送来自发动机的废气的排气通道；
在所述通道内的微粒过滤器；
在所述通道内的选择性催化还原 (SCR) 催化剂；以及
在所述 SCR 催化剂上游的通道内的氧化催化剂,所述氧化催化剂具有贵金属 (PGM), 至少 90 重量% 的所述贵金属包含钯 (Pd),
其中,所述氧化催化剂具有 25 至 240g/ft³的金属载荷浓度。
2. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中至少 98 重量% 的贵金属包含钯 (Pd)。
3. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中至少 99.99 重量% 的所述贵金属包含钯 (Pd)。
4. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中所述贵金属还包含铑 (Rh)。
5. 根据权利要求 4 所述的排放处理系统,其中所述铑 (Rh) 占所述氧化催化剂的贵金属的 0.1 至 2.0 重量%。
6. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂具有 75 至 210g/ft³的金属载荷浓度。
7. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂具有占所述氧化催化剂的贵金属的 0.1 至 2.0 重量% 量的硫捕集材料。
8. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中所述 SCR 催化剂包含贱金属沸石。
9. 根据权利要求 8 所述的排放处理系统,其中所述贱金属包括铜 (Cu)。
10. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂基本上不含铂 (Pt)。
11. 根据权利要求 10 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂具有少于 0.01 重量% 的铂 (Pt)。
12. 根据权利要求 11 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂不含铂 (Pt)。
13. 根据权利要求 4 所述的排放处理系统,其中钯 (Pd) 和铑 (Rh) 以 10:1 至 1:0 的重量比提供。
14. 根据权利要求 1 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂被设置于所述微粒过滤器上并在所述 SCR 催化剂的上游。
15. 一种排放处理系统,其包括：
用于输送来自发动机的废气的排气通道；
设置于所述通道内的选择性催化还原催化剂；以及
设置于所述 SCR 催化剂上游的通道内的氧化催化剂,所述氧化催化剂具有贵金属,所述贵金属包含钯和铑,至少 90 重量% 的所述贵金属包含钯,
其中,所述氧化催化剂具有 25 至 240g/ft³的金属载荷浓度。
16. 根据权利要求 15 所述的排放处理系统,其中所述氧化催化剂基本上不含铂 (Pt)。
17. 一种用于减少来自发动机的废气中的气体的方法,所述方法包括：
提供一种排放处理系统,所述排放处理系统包括
用于输送来自发动机的废气的排气通道；
设置于所述通道内的微粒过滤器；
设置于所述通道内的选择性催化还原 (SCR) 催化剂；

以及

设置于所述 SCR 催化剂上游的通道内的氧化催化剂，所述氧化催化剂具有贵金属，至少 90 重量% 的所述贵金属包含钯 (Pd)，其中，所述氧化催化剂具有 25 至 240g/ft³ 的金属载荷浓度；

将来自发动机的废气导入所述排气通道；

将所述废气暴露于所述氧化催化剂以形成经处理的废气；以及

将所述经处理的废气暴露于 SCR。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，其中至少 98 重量% 的所述贵金属包含钯 (Pd)。

19. 根据权利要求 17 所述的方法，其中至少 99.99 重量% 的所述贵金属包含钯 (Pd)。

具有降低的 SO₃产生和改进的耐久性的排放 SCR NO_x后处理系统

技术领域

[0001] 本发明的一个或多个实施例涉及一种用于从燃烧过程,如内燃发动机的废气中去除受控制的燃烧成分的排放处理系统。

背景技术

[0002] 来自燃烧发动机的废气通常含有多种燃烧成分或气体,如未燃烧的烃类 (HC)、一氧化碳 (CO)、微粒物质 (PM)、一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO₂),其中 NO 和 NO₂统称为氮氧化物或 NO_x。

[0003] 废气排放控制或处理系统已使用选择性催化还原 (SCR) 催化剂以及 NH₃以用于发动机 (如贫燃汽油发动机和柴油发动机) 的 NO_x控制。SCR 催化剂使用贱金属以促进 NO_x 和 NH₃之间的反应,从而在贫燃条件下制得 N₂。而且,废气排放控制系统已使用氧化催化剂 (如柴油机氧化催化剂 (DOC)) 以降低废气中的 HC 和 CO 的量。

[0004] 对于使用尿素作为还原剂的北美柴油机应用,贱金属 / 沸石 SCR 催化剂为用于 NO_x 排放处理的主要候选者。已知的是这些 SCR 催化剂,特别是铜 - 沸石制剂对硫中毒敏感。即使使用超低硫燃料,硫中毒仍然是影响 SCR 催化剂活性的经久问题。

[0005] 硫常常作为原料气中的 SO₂存在。在对于大多数应用将柴油机氧化催化剂 (DOC) 用于 SCR 催化剂上游的情况下,一部分 SO₂有可能被氧化为 SO₃。最近,观察到相比于被 SO₂ 污染的那些 Cu/ 沸石 SCR 催化剂,被 SO₃污染的 Cu/ 沸石 SCR 催化剂的 SCR 活性显著降低,如图 1 所示。

[0006] 因此持续需要提供一种排放处理系统,所述系统提供相对较高的 NO_x还原效率,且同时将系统复杂性降到最低,并基本上避免了 SO₃老化的影响。这种系统可降低 SO₃产生,并因此将由 SO₃老化导致的催化剂失活降到最低。

发明内容

[0007] 根据本发明的至少一个方面,提供了一种用于减少来自燃烧发动机的废气中的气体的排放处理系统。在至少一个实施例中,所述排放处理系统包括用于输送来自发动机的废气的排气通道、设置于所述通道内的微粒过滤器、设置于所述通道内的选择性催化还原 (SCR) 催化剂,以及设置于 SCR 催化剂上游的通道内的氧化催化剂,其中所述氧化催化剂具有铂族金属 (PGM),且至少 90 重量% 的所述铂族金属包含钯 (Pd)。

[0008] 在至少一个实施例中,至少 95 重量% 的所述铂族金属包含钯 (Pd)。在至少另一实施例中,至少 98 重量% 的所述铂族金属包含钯 (Pd)。在该实施例的至少一个变体中,至少 99.99 重量% 的所述铂族金属包含钯 (Pd)。

[0009] 在至少另一实施例中,所述铂族金属还包含铑 (Rh)。在该实施例的至少一个变体中,铑 (Rh) 占所述氧化催化剂的铂族金属的 0.1 至 10.0 重量%。

[0010] 在至少又一实施例中,所述氧化催化剂基本上不含铂。

[0011] 根据本发明的至少另一实施例，提供了一种用于减少来自发动机的废气中的气体的排放处理系统。在至少该实施例中，所述排放处理系统包括用于输送来自发动机的废气的排气通道、设置于所述通道内的选择性催化还原(SCR)催化剂，以及设置于所述SCR催化剂上游的通道内的氧化催化剂，所述氧化催化剂具有铂族金属，所述铂族金属包含铑(Rh)和钯(Pd)，且至少90重量%的所述铂族金属包含钯(Pd)。

[0012] 根据本发明的至少另一方面，提供了一种用于减少来自内燃机的废气中的气体的方法。在至少一个实施例中，所述方法包括提供一种排放处理系统、将来自发动机的废气导入排气通道、将废气暴露于氧化催化剂以形成经处理的废气，以及将所述经处理的废气暴露于SCR，所述排放处理系统包括用于输送来自发动机的废气的排气通道、设置于所述通道内的选择性催化还原(SCR)催化剂，以及设置于所述SCR催化剂上游的通道内的氧化催化剂，所述氧化催化剂具有铂族金属，且至少90重量%的所述铂族金属包含钯(Pd)。

附图说明

[0013] 图1显示了在SO₂和SO₃暴露的各种条件下SCR催化剂的NO_x转化%。

[0014] 图2示意性地图示了根据本发明的一个实施例的排放控制系统的示例性结构；以及

[0015] 图3显示了在各种DOC上的SO₂氧化%。

具体实施方式

[0016] 如所需，本文公开了本发明的详细实施例。然而，应了解所公开的实施例仅为本发明的示例，其可以以多种可选择的形式实施。附图未必按比例给出，一些特征可被放大或缩到最小以显示特定组件的细节。因此，本文公开的特定结构和功能细节不应解释为是限制性的，而仅应解释为权利要求书的代表性基础和/或教导本领域技术人员多方面实施本发明的代表性基础。

[0017] 此外，除了另外特别指出，说明书和权利要求书中的所有数值应理解为被词语“约”修饰以描述本发明的更宽范围。通常优选在所述数值极限内的实施。而且，除非特别作出相反表述，对于与本发明相关的给定目的而言合适的或优选的一组或一类材料的描述暗示所述组或类的任意两个或更多个成员的混合物可同样合适或优选。

[0018] 如本文所用，除非另外指出，术语“PM过滤器”或“PF”可互换使用，并指用于去除微粒物质或类似物的微粒过滤器。

[0019] 本发明能够减少来自燃烧过程（例如内燃机，如柴油机或汽油机）的废气中的气体。

[0020] 对于在下文将详细描述的附图，同样的数字用于指代整个附图中同样的结构。根据本发明的至少一个实施例的排放控制或处理系统通常示于图2中的10处。在至少一个实施例中，排放控制系统10包括排气通道20、氧化催化剂24、SCR催化剂30，以及微粒过滤器32。

[0021] 所述氧化催化剂24位于发动机36下游和SCR催化剂30上游的排气通道20中。在所示实施例中，所述SCR催化剂30在过滤器32的上游，然而应了解其他排列也是可能的，如集成的SCR和过滤器或者SCR上游的过滤器。

[0022] 含有未燃烧的烃类 (HC)、一氧化碳 (CO)、氮氧化物 (NO_x) 和微粒物质 (PM) 的废气 42 从发动机 36 通过排气通道 20 排放至氧化催化剂 24。所述氧化催化剂 24 协助燃烧未燃烧的烃类 (HC) 和一氧化碳 (CO) 以形成二氧化碳 (CO_2) 和水 (H_2O)。使用氧化催化剂 24 去除 HC 和 CO 有助于减轻下游 SCR 催化剂 30 处理废气的一些负担。

[0023] 此外,所述氧化催化剂 24 也将一氧化氮 (NO) 转化为二氧化氮 (NO_2) 以提供更适于下游 SCR 催化反应的 NO/NO_2 比。相比于在 NO_x 组分中含有更小比例的 NO_2 的废气流,由于上游氧化催化剂 24 的催化作用引起的在 NO_x 中增加的 NO_2 比例促进了的 NO_x 还原。此外,氧化催化剂 24 有助于使微粒 过滤器 32 再生以获得连续发动机运行。在柴油发动机运行过程中,烟灰通常会随时间积聚在微粒过滤器上,并可导致背压升高,这可降低发动机的全运行效率。一个解决方法是产生在约 600 至 700 摄氏度范围内的足够高的温度以通过将燃料注入氧化催化剂而引发烟灰的燃烧。

[0024] 在图 2 所示的实施例中,还原剂 50 可选择性地释放在发动机 36 下游的排气通道 20 内。开口 54 任选地位于发动机 36 与微粒过滤器 32 之间的排气通道 20 上以有利于将还原剂 50 引入排气通道 20 中。任选地通过喷嘴 (未显示) 将能够将 NO_x 还原至氮气 N_2 的所述还原剂 50 注入排气通道 20。还原剂 50 的注入任选地通过使用阀 58 实现,所述阀 58 可用于将来自还原剂源 60 的所需量的还原剂 50 计量加入废气。然后将具有还原剂 50 的废气 42 进一步向下游传送至用于还原 NO_x 的 SCR 催化剂 30。然后将废气 42 进一步向下游传送至用于减少微粒物质的微粒过滤器 32。在另外的实施例中,不同于具有分开的 SCR 催化剂 30 和微粒过滤器 32,可在氧化催化剂 24 下游使用设置于微粒上的集成 SCR 催化剂 (SCR/PF)。

[0025] 所述还原剂 50 可为适于将 NO_x 还原为无害可释放物质 (如氮气 N_2) 的任何材料。示例性的还原剂为烃类 (HC)、氨 (NH_3)、诸如液体尿素的氨前体,或它们的任何组合。众所周知,当暴露于温的或热的废气时,尿素易于分解成氨。在某些实施例中,通常将 NH_3/NO_x 的摩尔比保持在预定值以抑制过量的 NH_3 漏失经过催化剂并进入空气。 NH_3/NO_x 的示例性摩尔比为一 (1) 或接近一 (1)。

[0026] SCR 催化剂 30 的合适的 SCR 催化剂组成能够有效催化 NO_x 的还原。在至少一个实施例中,取决于所提供的还原剂 30 的量,SCR 催化剂 30 能够将至少 50% 的 NO_x 转化为氮气 (N_2)。可用的 SCR 催化剂也应具有对高于 800 摄氏度的温度的耐热性,使得 SCR 催化剂在整个废气处理过程中保持结构完整。

[0027] 如本文所用,除非另外指出,否则 SCR 催化剂在给定温度下是“催化功能性”的,当在所述温度时,SCR 催化剂能够将 50 体积% 或更多的 NO_x 转化为氮气。

[0028] 可使用任何合适的微粒过滤器 32。在一个实施例中,合适的微粒过滤器 32 的每平方英寸横截面含有多达约 700 或更多的平行流管,尽管也可使用 700 或更少的平行流管。一个示例性的壁流微粒过滤器 32 由陶瓷类材料组成,所述陶瓷类材料如堇青石、 α -氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化锆、富铝 红柱石、锂辉石、氧化铝 - 二氧化硅 - 氧化镁,或硅酸锆。可对孔径和孔隙率水平加以选择以允许通过孔隙进行流量交换,并同时确保微粒过滤器上的所有背压为最小值。在至少某些实施例中,当微粒过滤器 32 由陶瓷材料制成时,将所述微粒过滤器 32 构造为具有 35 至 85 体积% 的孔隙率,并具有 5 至 30 微米的平均孔径。

[0029] 可使用任何合适的 SCR 催化剂。示例性的合适的 SCR 催化剂描述于 Byrne 的美国

专利 4,961,917 中, 该专利的全部内容以引用方式并入本文。一些合适的组成包含铁和铜金属原子之一或两者, 所述金属原子存在于沸石中的量以金属原子加上沸石的总重量计为约 0.1 至 30 重量%。沸石通常具有足够大的孔径以允许 NO_x、氨和产物分子 N₂ 和 H₂O 的充分移动。沸石的结晶结构显示出复杂的孔隙结构, 所述孔隙结构具有或多或少有规律重复的连接、交叉等。举例而言, 合适的沸石由结晶硅酸铝制成, 该沸石的二氧化硅与氧化铝之比为 5 至 400, 平均孔径为 3 至 20 埃。

[0030] 待使用的合适的 SCR 催化剂可为具有任何合适比例的两种或更多种催化剂的物理混合物。举例而言, SCR 催化剂 30 可为与一种或多种其他金属组合的含铁沸石, 所述一种或多种其他金属选自钒、铬、钼、钨或它们的任意组合。类似地, SCR 催化剂 30 可为与一种或多种其他金属组合的含铜沸石, 所述一种或多种其他金属选自钒、铬、钼、钨或它们的任意组合。

[0031] 所述 SCR 催化剂 30 具有涂层载荷浓度, 该浓度定义为以每载体的 SCR 催化剂克数计的量。在至少一个实施例中, SCR 催化剂 30 具有独立地选自不小于 0.5g/in³、1.0g/in³、2.0g/in³ 或 3.0g/in³ 至不大于 7.0g/in³、6.0g/in³、5.0g/in³ 或 4.0g/in³ 的范围内的载荷浓度。

[0032] 在至少一个实施例中, 进一步加工具有上述孔隙率的微粒过滤器 32 以在其上具有涂布的 SCR 催化剂。在该实施例中, SCR 催化剂 30 与过滤器 32 组合以形成 SCR/PF。用 SCR 催化剂涂布微粒过滤器的一个示例性方法示于 Patchett 等人的美国专利 7,229,597 中, 该专利的全部内容以引用方式并入本文。本质上, 将具有所需孔隙率的微粒过滤器浸入催化剂浆料中, 然后使所述催化剂浆料在压缩空气下干燥。可重复该浸渍 - 干燥过程直至达到所需的涂布水平。在涂布之后, 所述微粒过滤器可在 100 摄氏度的温度下干燥, 随后在 300 至 500 摄氏度的温度下煅烧。

[0033] 氧化催化剂 24 通过提高 HC 和 CO 气态污染物和至少一部分微粒物质经由这些污染物的氧化向二氧化碳和水的转化而有利于发动机废气 42 的处理。所述氧化催化剂 24 通常有助于将废气中的污染物分解为较无害的组分。特别地, 所述氧化催化剂根据如下反应式利用钯催化剂以主要协助减少未燃烧的烃类和一氧化碳: CO+O₂----->CO₂。

[0034] 参照图 3, 显示了各种氧化催化剂的表示为向 SO₃ 的转化% 的 SO₂ 氧化。由图 3 可以看出, 相比于含有 67% Pt 和 33% Pd 的氧化催化剂 (DOC2), 100% Pd 催化剂 (DOC1) 具有显著更低的 SO₂ 向 SO₃ 的转化%。这在较低温度范围 (150–500°C), 如典型的发动机废气温度范围中特别明显。对具有显著量 Pt 的氧化催化剂相对于主要具有 Pd 的氧化催化剂之间出乎意料的 SO₃ 转化% 差异的发现, 意味着由于 SO₃ 暴露而导致的 SCR 催化剂失活的普遍问题可通过使用不具有 Pt 或具有极少 Pt 的氧化催化剂而显著程度地得以控制。

[0035] 这样, 根据本公开的各个方面, 氧化催化剂 24 包含铂族金属 (PGM), 所述铂族金属包含至少 90 重量% 的钯。在某些实施例中, 所述氧化催化剂 24 也可含有贱金属、过渡金属 (非 -PGM) 和它们的组合。在一个实施例中, 所述氧化催化剂 24 基本上不含铂 (Pt)。关于此点, 基本上不含铂在一个实施例中意指不超过 5 重量% 的铂被加入氧化催化剂 24, 在其他实施例中意指小于 0.01 重量% 的铂被加入, 在另外的其他实施例中意指不加入铂。

[0036] 在某些实施例中, 至少 95 重量% 的铂族金属包含钯, 在其他实施例中, 至少 98 重量% 的铂族金属包含钯, 在另外的其他实施例中, 至少 99.99 重量% 的铂族金属包含钯, 在

还有的其他实施例中，100%的铂族金属包含钯。在其中小于100%的铂族金属包含钯的实施例中，所述铂族金属可包含除了钯之外的其他铂族金属，如铑和铂。在其他实施例中，所述氧化催化剂可包含少量非铂族贱金属。在这些实施例中，少于约10重量%的氧化催化剂可包含非铂族金属。

[0037] 所述氧化催化剂24具有涂层载荷浓度，该浓度定义为以每载体的氧化催化剂克数计的量。在至少一个实施例中，氧化催化剂24具有独立地选自不小于0.1g/in³、0.5g/in³、1.0g/in³、2.0g/in³或3.0g/in³至不大于7.0g/in³、6.0g/in³、5.0g/in³或4.0g/in³的范围内的载荷浓度。在一个实施例中，将氧化催化剂24负载于SCR催化剂30上游的块(brick)上。在其他实施例中，将氧化催化剂24负载于SCR催化剂30上游的微粒过滤器32上。

[0038] 在一个实施例中，氧化催化剂24的铂族金属包含铑和钯。在该实施例中，铑占氧化催化剂的铂族金属的0.1至2.0重量%。在其他实施例中，钯占氧化催化剂24的铂族金属的0.1至5.0重量%。在某些实施例中，钯和铑以1：0至10：1的重量比提供。在其他实施例中，诸如金和/或银的其他过渡金属也可以以氧化催化剂的铂族金属的0.1至5.0重量%的量存在。在其他实施例中，氧化催化剂也可具有存在的量为所述铂族金属的0.1至2.0重量%的硫捕集材料，如铯、钡、锶、镁、钠、钾、锂、钙和它们的组合。尽管所述硫捕集材料可存在于氧化催化剂24中，在其他实施例中，所述硫捕集材料可与所述氧化催化剂24分开提供，如在SCR催化剂上游的块上。在某些实施例中，氧化催化剂24具有不小于25g/ft³、50g/ft³、75g/ft³、100g/ft³或120g/ft³，且不大于240g/ft³、210g/ft³、180g/ft³、160g/ft³、140g/ft³的载荷。已观察到，使用本发明的氧化催化剂降低了产生的SO₃(特别是在汽车发动机的运行温度下)，并由此减少了SCR催化剂失活，从而产生催化活性和效率的增加。

[0039] 尽管已说明和描述了本发明的实施例，但这些实施例不旨在说明和描述本发明的所有可能的形式。相反，用于本说明书中的词语为描述性而不是限制性的词语，应了解可在不偏离本发明的实质和范围的情况下进行各种改变。

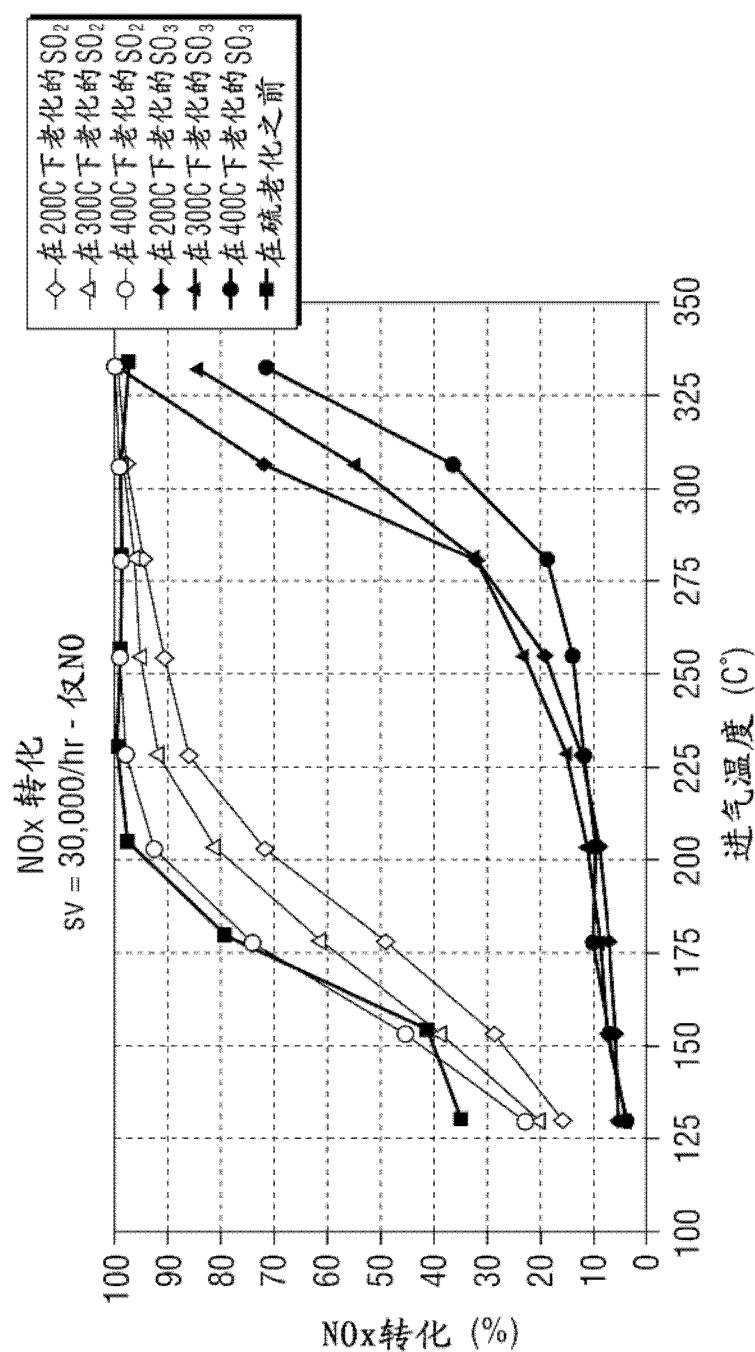


图 1

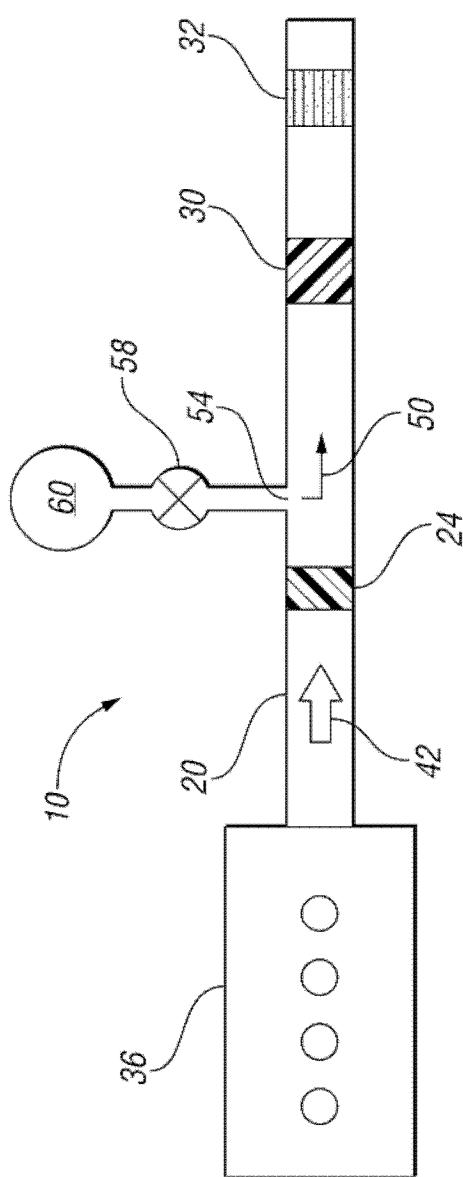


图 2

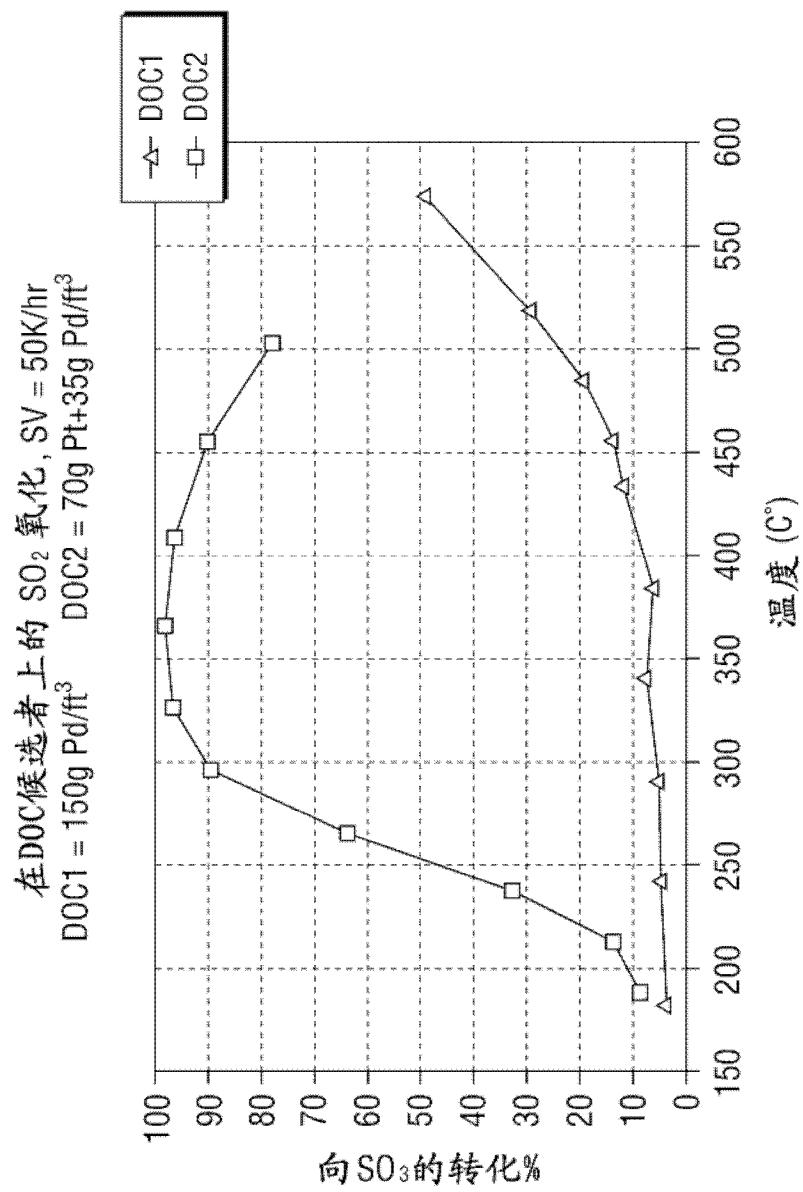


图 3