



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136099 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201280071068. 8 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2012. 09. 21 *B01D 53/90* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *B01D 53/94* (2006. 01)
PA201200169 2012. 03. 02 DK *F01N 3/035* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *F01N 3/20* (2006. 01)
2014. 09. 02 *F01N 3/10* (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/068623 2012. 09. 21
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/127473 EN 2013. 09. 06
(71) 申请人 赫多特普索化工设备公司
地址 丹麦灵比尼莫尔于 5 5 号
(72) 发明人 K. 约翰森
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 周铁 杨思捷

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

用于从发动机废气中除去有害化合物的方法和系统

(57) 摘要

本发明涉及用于从稀薄燃烧发动机中除去有害化合物的方法和系统,所述方法包括如下一系列步骤:使废气与催化剂接触,所述催化剂在挥发性有机化合物与一氧化碳的氧化过程中为活性的;使处理过的废气穿过颗粒物过滤器,所述过滤器通过第一 SCR 催化剂催化;和使离开所述颗粒物过滤器的所述废气穿过第二 SCR 催化剂,其中在 220°C 以下或在大约 220°C 的温度在催化的颗粒物过滤器上游将氨注入废气中,并且其中当废气已经达到大约 200°C 的温度时将脲注入到所述第一和第二 SCR 催化剂之间的废气中。

1. 用于从稀薄燃烧内部压缩点火式发动机的废气中除去有害化合物的方法,其包括如下一系列步骤:

使废气与催化剂接触,所述催化剂在挥发性有机化合物与一氧化碳氧化为二氧化碳和水以及一氧化氮氧化为二氧化氮的过程中为活性的;

使如此处理过的废气穿过颗粒物过滤器,所述过滤器通过用于氮氧化物选择性还原的第一 SCR 催化剂催化;和

使离开所述过滤器的所述废气穿过用于氮氧化物选择性还原的第二 SCR 催化剂,其中在发动机的冷启动阶段当所述气体具有在 220°C 以下或在大约 220°C 的温度时,在催化的颗粒物过滤器上游将氨还原剂注入废气中,并且其中当气体已经达到大约 200°C 的温度时中断氨的注入并将脲作为用于氨还原剂的前体注入到所述第一和第二 SCR 催化剂之间的气体中。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述氨还原剂在与氧化催化剂接触前注入到废气中。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述氨还原剂在氧化催化剂与 SCR 催化的颗粒物过滤器之间注入到废气中。

4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法,其中所述氨还原剂在注入废气之前由氨吸收剂释放出来。

5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述废气进一步穿过在第二 SCR 催化剂下游的用于氨选择性氧化的氨氧化催化剂。

6. 在根据权利要求 1 的方法中使用的系统,其包括在与发动机相连的发动机废气通道中串联设置的

用于挥发性有机化合物与一氧化碳氧化为二氧化碳和水以及一氧化氮氧化为二氧化氮的氧化催化剂单元;

包含用于氮氧化物选择性还原的第一催化剂的颗粒物过滤器;

用于氮氧化物选择性还原的第二催化剂单元;

在所述颗粒物过滤器上游,用于氨注入发动机废气通道的注射装置;和

在所述颗粒物过滤器与用于氮氧化物选择性还原的所述第二催化剂之间,用于脲注入发动机废气通道的注射装置。

7. 根据权利要求 6 的系统,其中所述用于氨注入的注射装置设置在发动机与氧化催化剂单元之间。

8. 根据权利要求 6 或 7 的系统,其中所述用于氨注入的注射装置与容纳固体氨储存材料的容器连接。

9. 根据权利要求 6-8 任一项的系统,其中所述氧化催化剂单元和包含氮氧化物选择性还原的第一催化剂的所述颗粒物过滤器以紧密连接的位置设置。

10. 根据前述权利要求任一项的系统,其在用于氮氧化物选择性还原的第二催化剂单元下游进一步装有用于氨选择性氧化为氮气的催化剂单元。

用于从发动机废气中除去有害化合物的方法和系统

[0001] 本发明涉及用于减少来自稀薄燃烧内部压缩点火式发动机的废气中存在的氮氧化物 (NO_x) 和颗粒状物质排放的方法和系统。特别地,本发明的方法和系统提供了在发动机冷启动的过程中改进的 NO_x 还原。

[0002] 使用稀薄燃烧发动机的现代汽车的排气系统装有氧化催化剂、颗粒物过滤器和在还原剂存在下用于选择性还原 NO_x 的催化剂 (SCR)。

[0003] 在挥发性有机化合物和一氧化碳的氧化中呈活性的氧化催化剂以及 SCR 催化剂是现有技术已知的并公开在许多出版物中。

[0004] 一般使用的颗粒物过滤器是带有多个进气道和出气道的所谓的壁流过滤器。所述进气道在其出口处闭合和所述出气道在其进口处闭合,从而流入所述过滤器的气体被迫通过界定所述通道的多孔壁,由此从所述气体中滤出颗粒物质。

[0005] 在 SCR 处理中,通常使用氨作为还原剂。氨是有害化合物并且优选通过在 SCR 催化剂上游作为氨前体注入热的废气中的脲溶液的热分解原位生成氨。

[0006] 纵使脲是无害的并且相对容易储存在汽车车身上,特别是在发动机的冷启动阶段,即:当废气温度在 200°C 以下时,使用脲的液体溶液作为氨还原剂的前体是有问题的。

[0007] 当作为液体溶液注入废气中时,仅在大约 200°C 的温度下脲分解为对于 SCR 足够量的氨。

[0008] 本发明是基于使用当废气温度在 220°C 以下时的发动机冷启动阶段与氨还原剂低温注入来自稀薄燃烧发动机的废气中组合的 SCR 催化的过滤器以及第二 SCR 催化剂,其中必要的还原剂通过导入废气的脲在冷启动阶段之后在 200°C 以上的温度分解而形成。由此在完整的驱动循环中可以获得发动机废气中大于 99% 的 NO_x 减少率。

[0009] 这样,本发明提供了用于从稀薄燃烧内部压缩点火式发动机的废气中除去有害化合物的方法,其包括如下一系列步骤:

使废气与催化剂接触,所述催化剂在挥发性有机化合物与一氧化碳氧化为二氧化碳和水以及一氧化氮氧化为二氧化氮的过程中为活性的;

使如此处理过的废气穿过颗粒物过滤器,所述过滤器通过用于氮氧化物选择性还原的第一 SCR 催化剂催化;和

使离开所述过滤器的所述废气穿过用于氮氧化物选择性还原的第二 SCR 催化剂,其中在发动机的冷启动阶段当所述气体具有在 220°C 以下或在大约 220°C 的温度时,在催化的颗粒物过滤器上游将氨还原剂注入废气中,并且其中当气体已经达到大约 200°C 的温度时中断氨的注入并将脲作为用于氨还原剂的前体注入到第一和第二 SCR 催化剂之间的气体中。

[0010] 作为根据本发明的方法的优点,氨具有非常低的混合间距并且氨的注入允许氧化催化剂 (DOC) 和 SCR 催化的过滤器 (SCR/DPF) 以紧密连接的位置设置。紧密连接的位置连同小体积的 DOC 和 SCR/DPF 将便于这些单元的快速加热并由此在冷启动之后的早期阶段中具有充分的催化剂活性。DOC 在冷启动阶段初期由废气中的 NO 形成 NO₂ 并且紧密连接的过滤器 SCR/DPF 将具有用于由 NO₂ 被动烟灰再生的温度条件。

[0011] 氨注入可以自 160°C 的废气温度开始。在 200°C 以下的温度,当穿过 DOC 时氨基本上保持不转化。

[0012] 如此,在本发明的一个实施方案中,氨在与 DOC 接触之前注入废气中。

[0013] 或者,氨可以在 DOC 与 SCR/DPF 之间注入。

[0014] 氨可以如在容器中一样在车上储存或者优选通过例如热脱附从固体氨储存材料中释放出来。固体氨储存材料,如金属胺盐或铵化合物在本领域中例如由 WO 2206/012903 可知。

[0015] 当废气温度为大约 220°C 时中断氨注入,并在大约 200°C 开始将脲注入离开催化的过滤器的废气中。

[0016] 这暗示着对于冷启动阶段过程中总的 NO_x 还原来讲仅需要有限量的储存的氨。在主要的驱动循环中,当废气在 220°C 以上时,通过在 SCR/DPF 和第二 SCR 之间注入热的废气中的脲溶液的分解形成氨。

[0017] 在 200°C 以上,废气中的 NO 通过与 DOC 接触被氧化为 NO-NO₂。所形成的 NO₂ 用于 DPF 的被动再生中。这样,在 220°C 温度以上,全部量的所形成的 NO₂ 可以专门地用于过滤器的被动烟灰再生。

[0018] 通过现代的低的烟灰排放发动机,可以依赖被动烟灰再生并且到第二 SCR 催化剂的最大进口温度可以保持在 550°C 以下。这暗示了所述第二 SCR 催化剂可以选自较便宜的钒或沸石催化剂化合物。

[0019] 作为根据本发明的方法的进一步优点,被动再生是更有效的,因为在主要驱动循环过程中废气中不存在氨并且 SCR/DPF 的 SCR 功能中断。

[0020] 在来自第二 SCR 的废气中可以存在少量氨。因此优选使来自第二 SCR 的废气穿过第二 SCR 下游的选择性氨氧化催化剂。所述选择性的氨氧化催化剂将氨转化为氮气。

[0021] 本发明另外提供了在根据本发明的方法中使用的系统。

[0022] 所述系统包括在与发动机相连的发动机废气通道中串联设置的

用于挥发性有机化合物与一氧化碳氧化为二氧化碳和水以及一氧化氮氧化为二氧化氮的氧化催化剂单元;

包含用于氮氧化物选择性还原的第一催化剂的颗粒物过滤器;

用于氮氧化物选择性还原的第二催化剂单元;

在所述颗粒物过滤器上游,用于氨注入发动机废气通道的注射装置;和

在所述颗粒物过滤器与用于氮氧化物选择性还原的所述第二催化剂之间,用于脲注入发动机废气通道的注射装置。

[0023] 在本发明的一个实施方案中,所述用于氨注入的注射装置设置在发动机与氧化催化剂单元之间。

[0024] 在另一个实施方案中,所述用于氨注入的注射装置与容纳固体氨储存材料的容器连接。

[0025] 当 DOC 和 SCR/DPF 以紧密连接的位置设置时,温度损失受到限制,这有利于更高的温度和 DOC 上增加的 NO₂ 形成以及导致改善的被动烟灰再生的过滤器中更高的温度。

[0026] 为了除去 SCR 催化剂中尚未转化的少量氨,优选在所述第二 SCR 单元下游设置氨分解催化剂。

[0027] 由此所述系统将具有下面构型之一：

发动机 → 紧密连接的 DOC → NH_3 ($<220^\circ\text{C}$) → 紧密连接的 SCR/DPF → 脲 ($>200^\circ\text{C}$) → 第二 SCR → ASC

或者

发动机 → NH_3 ($<220^\circ\text{C}$) → 紧密连接的 DOC → 紧密连接的 SCR/DPF → 脲 ($>200^\circ\text{C}$) → 主要 SCR → ASC。

[0028] 如前文已经提及，用于本发明的合适的催化剂是本领域已知的，并不是本发明的一部分。

[0029] 优选地，集成在用于本发明的方法和系统中的过滤器中的所述第一 SCR 催化剂是基于热稳定的铜和 / 或铁促进的沸石或硅铝磷酸盐化合物。

[0030] 用于本发明的方法和系统的所述第二 SCR 催化剂优选选自在二氧化钛上的钒、铜和 / 或铁促进的沸石、铜和 / 或铁促进的硅铝磷酸盐，任选地与带有氧化锆和氧化铝的氧化铈组合。