(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118843505 A
(43)申请公布日 2024.10.25

(21)申请号 202380026414.9

(22)申请日 2023.03.14

(66)本国优先权数据
PCT/CN2022/080960 2022.03.15 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.09

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2023/081336 2023.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/174267 EN 2023.09.21

(71)申请人 巴斯夫公司
地址 美国弗洛勒姆帕克

(72)发明人 A·西亚尼 陈春雨 吴业辉
邓澄浩 K·敦布亚

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马爽 刘芳

(51)Int.Cl.
B01D 53/94(2006.01)
B01J 23/63(2006.01)
F01N 3/035(2006.01)
B01D 53/86(2006.01)

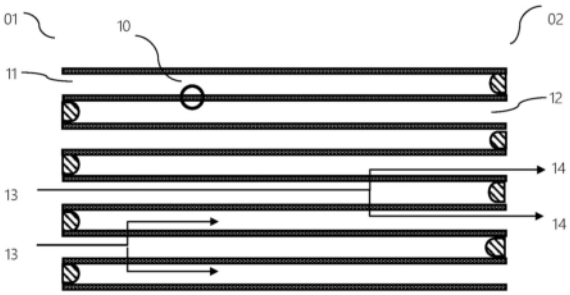
权利要求书2页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

汽油颗粒过滤器

(57)摘要

本发明提供了一种颗粒过滤器,该颗粒过滤器包括:基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁(10),以形成多个从入口端(01)延伸至出口端(02)的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端(01)处开口且在出口端(02)处封闭的入口通道(11),并且一定数量的通道是在该入口端(01)处封闭且在该出口端(02)处开口的出口通道(12);以及无机粒子层,该无机粒子层负载在该基底的该入口通道(11)和/或该出口通道(12)中,优选地在至少该入口通道(11)中的多孔壁(10)的表面上,其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。



CN 118843505 A

1.一种颗粒过滤器,所述颗粒过滤器包括

-基底,所述基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的所述通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在所述入口端处封闭且在所述出口端处开口的出口通道;以及

-无机粒子层,所述无机粒子层负载在所述基底的所述入口通道和/或所述出口通道中,优选地在至少所述入口通道中的多孔壁的表面上,

其中所述无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

2.根据权利要求1所述的颗粒过滤器,其中所述第一无机组分是选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌和除二氧化铈之外的稀土金属氧化物的一种或多种。

3.根据权利要求2所述的颗粒过滤器,其中所述第一无机组分是选自氧化铝、氧化锆和氧化锌的一种或多种。

4.根据权利要求3所述的颗粒过滤器,其中所述第一无机组分包含或为氧化铝。

5.根据前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器,其中所述无机粒子层表现出无三元转化催化活性。

6.根据前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器,其中所述无机粒子层不包含PGM组分。

7.根据前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器,所述颗粒过滤器还包含三元转化催化剂(TWC)涂层,优选地包含TWC组合物的洗涂层。

8.根据权利要求7所述的颗粒过滤器,其中所述三元转化催化剂涂层位于所述基底的所述入口通道和/或所述出口通道的至少一部分中。

9.根据前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器,所述颗粒过滤器包含负载量为0.005g/in^3至0.83g/in^3(即约0.3g/L至50g/L)、或0.01g/in^3至0.33g/in^3(即约0.6g/L至20g/L)、或0.02g/in^3至0.17g/in^3(即约1.2g/L至10g/L)、或0.025g/in^3至0.1g/in^3(即约1.5g/L至6g/L)的所述无机粒子层。

10.根据前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器,所述颗粒过滤器为汽油颗粒过滤器。

11.根据前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器,其中基于所述无机粒子的总重量,所述无机粒子包含量为3%至70%或3%至50%的所述第二无机组分。

12.根据权利要求11所述的颗粒过滤器,其中基于所述无机粒子的总重量,所述无机粒子包含量为3%至15%、4%至12%或4%至10%的所述第二无机组分。

13.根据权利要求11所述的颗粒过滤器,其中基于所述无机粒子的总重量,所述无机粒子包含量为40%至70%、40%至50%或42%至46%的所述第二无机组分。

14.一种用于生产如前述权利要求中任一项所述的颗粒过滤器的方法,所述方法包括

-提供基底,所述基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的所述通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在所述入口端处封闭且在所述出口端处开口的出口通道,以及

-在所述基底的所述入口通道和/或所述出口通道中的所述多孔壁的表面上施加无机粒子,其中所述无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

15.根据权利要求14所述的方法,其中所述无机粒子通过干法涂覆工艺或洗涂工艺,优选地通过干法涂覆工艺施加。

16.根据权利要求15所述的方法,其中通过使用所述无机粒子或其前体来施加所述无机粒子。

17.一种废气处理系统,所述废气处理系统包括根据权利要求1至13中任一项所述的颗粒过滤器或从根据权利要求14至16中任一项所述的方法能够获得或获得的颗粒过滤器,并且所述颗粒过滤器位于汽油引擎的下游。

18.一种用于处理来自汽油引擎的废气流的方法,所述方法包括:使所述废气流与根据权利要求1至13中任一项所述的颗粒过滤器或根据权利要求17所述的废气处理系统接触。

汽油颗粒过滤器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于处理来自汽油引擎的废气流的颗粒过滤器,该颗粒过滤器包含无机粉末粒子涂层。本发明还涉及一种包括颗粒过滤器的汽油引擎废气处理系统和一种用于处理来自汽油引擎的废气流的方法。

背景技术

[0002] 引擎废气主要由气态污染物(诸如未燃烧的碳氢化合物(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NOx)以及颗粒物(PM))组成。对于汽油引擎来说,用于气态污染物的三元转化催化剂(以下可互换地称为TWC催化剂或TWC)和用于颗粒物(PM)的过滤器是为人们所熟知的废气处理手段,以确保废气排放符合排放法规。

[0003] 与由柴油稀燃引擎生成的颗粒相反,由汽油引擎(诸如缸内直接喷射引擎)生成的颗粒往往更细且数量更少。这是因为汽油引擎与柴油引擎的燃烧条件不同。另外,与柴油引擎相比,汽油引擎排放中的烃组分也不同。专用于汽油引擎的颗粒过滤器已经发展了几十年,以便有效地处理来自汽油引擎的引擎废气。

[0004] 例如,WO 2018/024547A1描述了一种包括渗透颗粒过滤器壁的TWC催化材料的催化颗粒过滤器。在过滤器上或过滤器内涂覆TWC催化材料可能会导致背压的影响。在该专利申请中提出了一种特殊的涂层方案,以避免过度增加背压,同时提供完全的三元转化功能。要求催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。

[0005] GB 2560663B描述了一种用于汽油引擎的排放处理系统中的颗粒过滤器,该颗粒过滤器具有入口侧和出口侧,其中至少入口侧负载有合成灰分,该合成灰分具有例如小于5μm的D_{90},并且包含氧化铝、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、铈锆(混合)氧化物、氧化锆、氧化铈和水合氧化铝中的一种或多种。据描述,上述合成灰分缺乏含铂族金属的催化材料和催化剂中毒材料,如硫氧化物、磷、镁、锰和铅。

[0006] 众所周知,随着过滤器寿命的延长,汽油颗粒过滤器的过滤性能将会提高,这主要是由于灰和煤烟在过滤器入口侧的壁上积聚。另外,已经识别的是,在测试循环的冷启动阶段生成的排放颗粒数量表示了测试期间排放的总粒子的主要部分。因此,初始过滤阶段的粒子过滤性能,也称为新鲜过滤效率(fresh filtration efficiency),是开发汽油颗粒过滤器的主要关注点。

[0007] 随着汽油引擎的颗粒排放受到更严格的法规(诸如欧6和国6),车辆制造商,即原始装备制造商(OEM)要求汽油颗粒过滤器具有高的新鲜过滤效率。

[0008] 当压降由于煤烟积聚而变得不可接受,汽油颗粒过滤器的再生变得必要。因此,汽油颗粒过滤器的再生性能也是一个重要问题。

[0009] 需要提供一种用于处理汽油引擎废气流的改进的颗粒过滤器,该改进的颗粒过滤器可以在低背压下展现更高的新鲜过滤效率和/或理想的再生性能。

发明内容

[0010] 本发明的目的是提供一种用于处理来自汽油引擎的废气流的颗粒过滤器,该颗粒过滤器表现出更高的新鲜过滤效率和/或理想的再生性能,而不会遭受不可接受的背压增加。

[0011] 据令人惊讶的研究发现,本发明的目的通过在过滤器的入口通道和/或出口通道中包含无机粉末粒子层的颗粒过滤器实现。

[0012] 因此,在第一方面,本发明提供了一种颗粒过滤器,该颗粒过滤器包括

[0013] -基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道;以及

[0014] -无机粒子层,该无机粒子层负载在该基底的该入口通道和/或该出口通道中的多孔壁的表面上,

[0015] 其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

[0016] 在第二方面,本发明提供了一种生产颗粒过滤器的方法,该方法包括-提供基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道,以及

[0017] -在该基底的该入口通道和/或该出口通道中的该多孔壁的表面上施加无机粒子,其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

[0018] 在第三方面,本发明提供了一种废气处理系统,该废气处理系统包括第一方面所描述的颗粒过滤器或从第二方面所描述的方法能够获得或获得的颗粒过滤器,该颗粒过滤器位于汽油引擎的下游。

[0019] 在第四方面,本发明提供了一种用于处理来自汽油引擎的废气流的方法,该方法包括使该废气流与第一方面所描述的颗粒过滤器或第三方面所描述的废气处理系统接触。

[0020] 已经发现,与现有技术的相应过滤器相比,根据本发明的用于处理来自汽油引擎的废气流的颗粒过滤器(在本文中也称为汽油颗粒过滤器)能够提供改进的新鲜过滤效率,同时没有观察到显著的背压增加。还已经发现,该汽油颗粒过滤器表现出明显提升的再生性能。

附图说明

[0021] 图1例示了具有入口端和出口端的壁流式基底的外部视图。

[0022] 图2例示了具有多个从基底的入口端纵向延伸至出口端的多孔壁的示例性壁流式基底的纵向截面图。

[0023] 图3A描绘了本发明实施例2和比较例3的颗粒过滤器的THC转化率。

[0024] 图3B描绘了本发明实施例2和比较例3的颗粒过滤器的CO转化率。

[0025] 图3C描绘了本发明实施例2和比较例3的颗粒过滤器的NOx转化率。

[0026] 图4A描绘了在测量煤烟燃烧活性期间比较例4的颗粒过滤器的入口温度(T-in)和床层温度(T-bed)。

[0027] 图4B描绘了在测量煤烟燃烧活性期间本发明实施例4的颗粒过滤器的入口温度(T-in)和床层温度(T-bed)。

[0028] 图5A描绘了在测量煤烟燃烧活性期间比较例4的颗粒过滤器的入口(O_2-in)和出口(O_2-out)两者的O_2浓度。

[0029] 图5B描绘了在测量煤烟燃烧活性期间本发明实施例4的颗粒过滤器的入口(O_2-in)和出口(O_2-out)两者的O_2浓度。

具体实施方式

[0030] 以下对本发明进行详细说明。应当理解,本发明可以许多不同的方式来体现,并且不应当被解释为限于本文阐述的实施方案。

[0031] 单数形式“一种/一个”和“该/所述”包括复数指示物,除非上下文中另外明确指明。术语“包含”、“包括”等与“含有”等可互换使用,并且以非限制性、开放的方式进行解释。也就是说,例如可存在另外的部件或元件。表达“由……组成”或同源词可被涵盖在“包含”或同源词内。

[0032] 在本文中,术语“层”,例如在无机粒子层的上下文中,旨在表示承载在基底的空白或预涂壁上的薄的可透气材料涂层。该层可以是基底的壁上的填充粒子形式,其间有间隙以允许气体渗透通过。

[0033] 术语“D_{90}”具有其通常含义,即指在累积粒度分布中来自小粒径侧的累积体积达到90%的点。D_{90}是通过测量粒度分布确定的值。使用激光衍射粒度分布分析仪测量粒度分布。

[0034] 铂族金属(PGM)组分的术语,诸如“钯组分”、“铂组分”和“铑组分”旨在描述以任何可能的价态存在的各种铂族金属,其可以是例如作为催化活性形式的金属或金属氧化物,或可以是例如金属化合物、络合物等,其在煅烧或使用催化剂时分解或以其他方式转化为催化活性形式。

[0035] 术语“载体”是指粒子形式的材料,用于接收和承载一种或多种PGM组分,以及可选的一种或多种其他组分,诸如稳定剂、促进剂和粘合剂。

[0036] 在本文中,任何对以g/ft^3或g/in^3为单位的负载量的提及都旨在表示承载它们的基底的每单位体积的特定组分、涂层或层的重量。

[0037] 根据本发明的第一方面,提供了一种颗粒过滤器,该颗粒过滤器包括:

[0038] -基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道;以及

[0039] -无机粒子层,该无机粒子层负载在该基底的该入口通道和/或该出口通道中的多孔壁的表面上,

[0040] 其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

[0041] 如本文所使用的基底是指适于承受来自内燃机的废气流中遇到的条件的结构,其本身可用作颗粒过滤器,并且也可携带功能性材料,例如过滤改进层,诸如如本文所描述的无机粒子层,以及可选的任何其他层。

[0042] 基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的通道是在入口端处开口而在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的不同于入口通道的通道是在入口端处封闭而在出口端处开口的出口通道。基底的构型也称为壁流式基底,要求入口通道中的引擎废气流过基底的多孔壁进入出口通道到达出口端。

[0043] 一般来说,基底可以表现出蜂窝结构,该蜂窝结构具有在相对的两端用柱塞堵塞交替的通道。

[0044] 基底的多孔壁一般由陶瓷材料或金属材料制成。

[0045] 可用于构建基底的合适的陶瓷材料可以包括任何合适的耐火材料,例如堇青石、莫来石、堇青石-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、硅酸锆、硅酸镁、硅线石、透锂长石、氧化铝、钛酸铝和铝硅酸盐。通常,基底的多孔壁由堇青石或碳化硅制成。

[0046] 可用于构建基底的合适的金属材料可以包括耐热金属和金属合金,诸如钛和不锈钢以及以铁为基本或主要组分的其他合金。此类合金可以包含一种或多种镍、铬和/或铝,并且此类金属的总量可以有利地占合金的至少15重量%,例如10重量%至25重量%的铬、3重量%至8重量%的铝和高达20重量%的镍。合金还可含有少量或痕量的一种或多种金属,如锰、铜、钒、钛等。金属基底的表面可以在高温(例如,1000℃或更高)下被氧化,以在基底表面上形成氧化层,从而提高合金的耐蚀性并促进洗涂层(washcoat)与金属表面的粘附。

[0047] 封闭端的通道用密封材料制成的柱塞堵塞。可以不受限制地使用任何合适的密封材料。

[0048] 基底的通道可以具有任何合适的横截面形状和大小,诸如圆形、椭圆形、三角形、矩形、正方形、六边形、梯形或其他多边形。基底每平方英寸横截面可以具有多达700个通道(即孔)。例如,基底可以具有100个孔/平方英寸至500个孔/平方英寸(“cpsi”),通常具有200cpsi至400cpsi。基底的壁可以具有不同的厚度,其中典型的范围是2密耳至0.1英寸。优选地,基底具有数目等于出口通道数目的入口通道,并且通道均匀遍布于基底。

[0049] 图1和图2例示了包括多个入口通道和出口通道的典型壁流式基底。

[0050] 图1示意性地描绘了壁流式基底的外部视图,该基底具有废气流(13)从其进入基底的入口端(01)和经处理的废气从其离开的出口端(02)。用柱塞堵塞交替的通道,以在所示入口端(01)处形成棋盘状图案,并且在未示出的出口端(02)处形成相对的棋盘状图案。

[0051] 图2示意性地描绘了壁流式基底的纵向截面图,该壁流式基底包括在入口端(01)处开口且在出口端(02)处封闭的第一多个通道(11)和在出口端(02)处开口并且在入口端(01)处封闭的第二多个通道(12)。这些通道优选地彼此平行,以在通道之间形成恒定的壁厚。从入口端进入第一多个通道的废气流不能在不扩散通过多孔壁(10)进入第二多个通道的情况下离开基底。

[0052] 根据本发明的颗粒过滤器可以包括负载在基底的入口通道和/或出口通道中的多孔壁的表面上的无机粒子层。换句话说,无机粒子层可以单独负载在入口通道中的多孔壁

上、单独负载在出口通道中的多孔壁上、或负载在入口通道和出口通道两者中的多孔壁上。特别地,无机粒子层可以单独负载在入口通道中的多孔壁上,或负载在入口通道和出口通道两者的多孔壁上,更优选地单独负载在入口通道中的多孔壁上。

[0053] 应理解的是,无机粒子层旨在负载在入口通道和/或出口通道中的多孔壁的表面上,这也称为"壁上(on-wall)"涂层,同时少量无机粒子可渗透到多孔壁内的孔中。

[0054] 基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为30%至97%,特别是50%至97%的第一无机组分。例如,无机粒子包含量为30%、50%、51%、52%、53%、54%、55%、56%、57%、58%、59%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、86%、87%、88%、89%、90%、95%、96%或97%的第一无机组分。特别地,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为85%至97%,88%至96%或90%至96%的第一无机组分。另选地,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为30%至60%、50%至60%或54%至58%的第一无机组分。

[0055] 基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为3%至70%,特别是3%至50%的第二无机组分。例如,无机粒子包含量为3%、4%、5%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、41%、42%、43%、44%、45%、46%、47%、48%、49%、50%或70%的第二无机组分。特别地,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为3%至15%,4%至12%或4%至10%的第二无机组分。另选地,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为40%至70%、40%至50%或42%至46%的第一无机组分。

[0056] 在一些实施方案中,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为85%至97%的第一无机组分和量为3%至15%的第二无机组分。此外,基于无机粒子的总重量,无机粒子可包含量为88%至96%的第一无机组分和量为4%至12%的第二无机组分。特别地,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为90%至96%的第一无机组分和量为4%至10%的第二无机组分。

[0057] 在一些其它实施方案中,基于无机粒子的总重量,无机粒子包含量为30%至60%的第一无机组分和量为40%至70%的第二无机组分。此外,基于无机粒子的总重量,无机粒子可包含量为50%至60%的第一无机组分和量为40%至50%的第二无机组分。特别地,基于无机粒子的总重量,无机粒子可包含量为54%至58%的第一无机组分和量为42%至46%的第二无机组分。

[0058] 当多于一种物质作为第一无机组分存在时,第一无机组分的量是指每种组分的总量。

[0059] 当具有不同氧化态的锰氧化物作为第二组分存在时,第二无机组分的量是指以MnO_2计算的锰氧化物的总量。

[0060] 优选地,第一无机组分是选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌和除二氧化铈之外的稀土金属氧化物的一种或多种。更优选地,第一无机组分是选自氧化铝、氧化锆和氧化锌的一种或多种。特别地,第一无机组分包含或为氧化铝。

[0061] 作为第二无机组分的锰氧化物可以选自处于任意态的锰氧化物,例如MnO_2、MnO、Mn_2O、Mn_2O_3、Mn_3O_4和Mn_2O_7中的一种或多种。优选地,第二无机组分包含或为MnO_2。

[0062] 应当理解,当多于一种物质作为第一无机组分或第二无机组分存在时,第一无机组分和第二无机组分各自可以是如上所述两种或更多种物质的物理混合物或两种或更多种物质的复合物。

[0063] 第一无机组分和第二无机组分可以各自粒子的物理混合物的形式,即第一无机组分的粒子和第二无机组分的粒子的混合物的形式进行包含。

[0064] 另选地,第一无机组分和第二无机组分可以其复合物的粒子形式被包含。例如,第一无机组分可掺杂有和/或承载第二无机组分。换句话说,第一无机组分的物质和第二无机组分的物质将存在于单个粒子中。

[0065] 无机粒子可以可选地包含PGM组分,诸如钯组分和/或铂组分。PGM组分(如果存在的话)可以承载在第一组分和/或第二组分上,或与第一组分和/或第二组分隔开。

[0066] 在本文中,负载在基底的入口通道和/或出口通道中的多孔壁上的无机粒子层特别是指表现出较小或没有,优选地没有TWC活性的层,尽管如果无机粒子中包含一种或多种PGM组分,它可能表现出一定的催化活性。

[0067] 在一些实施方案中,无机粒子不包含PGM组分,优选地由第一无机组分和第二无机组分组成。

[0068] 上述颗粒过滤器可以包含负载量为0.005g/in^3至0.83g/in^3(即约0.3g/L至50g/L)、或0.01g/in^3至0.33g/in^3(即约0.6g/L至20g/L)、或0.02g/in^3至0.17g/in^3(即约1.2g/L至10g/L)、或0.025g/in^3至0.1g/in^3(即约1.5g/L至6g/L)的无机粒子层。

[0069] 无机粒子层可以通过任何已知的工艺(诸如干法涂覆工艺和洗涂(washcoating)工艺),施加到基底的通道的多孔壁的表面上。

[0070] 干法涂覆工艺是众所周知的,一般通过载气流将颗粒形式的无机粒子或其合适的前体从开口端吹入基底的通道中,并且煅烧涂覆的基底来进行。通过此工艺,将不使用液体载体。无机粒子通常以粒子床的形式分布在通道的多孔壁的表面上。

[0071] 在一些实施方案中,无机粒子或其合适的前体可以从通道的开口端朝向通道的封闭端被吹入入口通道中。入口通道中形成的粒子床可以位于入口通道的多孔壁上,并且也与堵塞通道的柱塞相对。如上面所描述的,粒子床即无机粒子层是可充气的,这有助于捕集废气流中的颗粒物(PM)并且允许废气流中的气态污染物渗透通过。

[0072] 粒子床形式的无机粒子层可以沿负载无机粒子的通道的多孔壁延伸。应理解的是,粒子床可以沿通道的多孔壁的整个长度延伸,或仅沿通道的多孔壁的长度的一部分延伸。

[0073] 洗涂工艺也是众所周知的,并且一般通过将包含无机粒子或其合适的前体和可选的助剂的在液体溶剂(例如,水)中的浆液从开口端涂覆到基底的通道中,干燥并且煅烧涂覆的基底来进行。通过洗涂施加的无机粒子层可以是多孔涂层的形式,其可以沿负载无机粒子的通道的多孔壁延伸。另外,多孔涂层可以沿通道的多孔壁的整个长度延伸,或仅沿通道的多孔壁的长度的一部分延伸。

[0074] 根据本发明的颗粒过滤器还可以在基底的入口通道和/或出口通道的至少一部分中包括TWC涂层。特别地,TWC涂层存在于基底的入口通道和出口通道两者中。

[0075] TWC涂层通常为包含TWC组合物的洗涂层的形式,也称为“入壁(in-wall)”涂层。

[0076] 应理解的是,TWC涂层旨在负载在通道的多孔壁的孔中,同时在经涂覆的通道的多孔壁的表面上也可以发现可观量的TWC组合物。

[0077] 对可用于包含在颗粒过滤器中的TWC涂层的TWC组合物没有特别的限制。典型地,TWC组合物包含铂族金属组分作为催化活性物质,例如负载在载体粒子上的铑组分以及铂

组分和钯组分中的一者或两者。用作载体的可用的材料可以是难熔金属氧化物、储氧组分及它们的任意组合。

[0078] 难熔金属氧化物的示例可以包括但不限于氧化铝、氧化镧掺杂的氧化铝、氧化钡掺杂的氧化铝、二氧化铈掺杂的氧化铝、氧化锆掺杂的氧化铝、二氧化铈-氧化锆掺杂的氧化铝、氧化镧-氧化锆掺杂的氧化铝、氧化钡-氧化镧掺杂的氧化铝、氧化钡-二氧化铈掺杂的氧化铝、氧化钡-氧化锆掺杂的氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钕掺杂的氧化铝、氧化镧-二氧化铈掺杂的氧化铝及它们的任意组合。

[0079] 储氧组分(OSC)的示例可以包括但不限于可还原的稀土金属氧化物,诸如二氧化铈。储氧组分还可以包含氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钪、氧化钐、氧化镱、氧化钇、氧化锆以及氧化铪中的一种或多种,以与二氧化铈构成复合氧化物。特别地,储氧组分选自二氧化铈-氧化锆复合氧化物和稳定的二氧化铈-氧化锆复合氧化物。

[0080] 根据本发明的颗粒过滤器可以包括负载量为0.1g/in^3至5.0g/in^3(即约6.1g/L至305.1g/L)、或0.5g/in^3至3.0g/in^3(即约30.5g/L至183.1g/L)、或0.8g/in^3至2g/in^3(即约49g/L至122g/L)的TWC涂层。

[0081] TWC涂层可以包含总负载量为1.0g/ft^3至50.0g/ft^3(即约0.04g/L至1.8g/L)或5.0g/ft^3至20.0g/ft^3(即约0.18g/L至0.71g/L)的PGM组分,以相应的PGM元素计算。

[0082] TWC涂层可以通过任何已知的工艺(典型地通过洗涂工艺)施加到基底上。洗涂工艺一般通过涂覆包含负载的PGM组分的TWC催化剂粒子和可选的助剂的在溶剂(例如,水)中的浆液,干燥和煅烧涂覆的基底来进行。

[0083] 当存在时,TWC涂层将在如上面所描述的负载无机粒子层之前施加到基底上。

[0084] 在一些例示性实施方案中,根据本发明的颗粒过滤器包括,

[0085] -基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道;以及

[0086] -无机粒子层,该无机粒子层负载在至少该基底的该入口通道中的多孔壁的表面上,以及

[0087] -可选的TWC涂层,优选地包含TWC组合物的洗涂层,其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、除二氧化铈之外的稀土金属氧化物或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物,以及

[0088] 其中基于该无机粒子的总重量,第二无机组分以3%至15%或40%至70%的量被包含。

[0089] 在进一步的例示性实施方案中,根据本发明的颗粒过滤器包括,

[0090] -基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道;以及

[0091] -无机粒子层,该无机粒子层负载在至少该基底的该入口通道中的多孔壁的表面上,以及

[0092] -可选的包含TWC组合物的洗涂层,

[0093] 其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、氧化锌或其任意组合的第一无机组分

以及作为第二无机组分的锰氧化物,以及

[0094] 其中基于该无机粒子的总重量,第二无机组分以3%至15%或40%至70%的量被包含。

[0095] 在一些其他例示性实施方案中,根据本发明的颗粒过滤器包括,

[0096] -基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道;以及

[0097] -无机粒子层,该无机粒子层负载在至少该基底的该入口通道中的多孔壁的表面上,以及

[0098] -可选的包含TWC组合物的洗涂层,

[0099] 其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、氧化锌或其任意组合的第一无机组分以及作为第二无机组分的锰氧化物,以及

[0100] 其中基于该无机粒子的总重量,第二无机组分以4%至12%或40%至50%的量被包含。

[0101] 在如上面所描述的那些示例性实施方案中,优选的是无机粒子层不包含PGM组分。

[0102] 该颗粒过滤器可以被容纳在具有用于废气流的入口和出口的壳体内,该壳体可以是与引擎的废气处理系统的其他部件在操作上相关联的并且流体连通的。

[0103] 根据本发明的第二方面,提供了一种用于生产颗粒过滤器的方法,该方法包括:

[0104] -提供基底,该基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的该通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在该入口端处封闭且在该出口端处开口的出口通道,以及

[0105] -在该基底的该入口通道和/或该出口通道中的该多孔壁的表面上施加无机粒子,其中该无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

[0106] 无机粒子可以通过如上文第一方面所描述的干法涂覆工艺或洗涂工艺(优选干法涂覆工艺)施加到多孔壁的表面上。

[0107] 在一些实施方案中,用于生产颗粒过滤器的方法还包括在将无机粒子施加到多孔壁的表面上之前,在基底的入口通道和/或出口通道的至少一部分中的多孔壁中施加TWC涂层。TWC涂层可以通过如上面所描述的洗涂工艺来施加。

[0108] 上文对第一方面中的无机粒子和TWC涂层的任何一般性描述和所描述的优选要求均可以引用的方式适用于本文。

[0109] 根据第三方面,提供了一种废气处理系统,该废气处理系统包括如第一方面中所描述的颗粒过滤器或从如第二方面中所描述的方法能够获得或获得的该颗粒过滤器,并且该颗粒过滤器位于汽油引擎的下游。

[0110] 根据第四方面,提供了一种用于处理来自汽油引擎的废气流的方法,该方法包括使废气流与第一方面所描述的颗粒过滤器或第三方面所描述的废气处理系统接触。

[0111] 实施方案

[0112] 下面列出了各种实施方案。应当理解,下面列出的实施方案可以与根据本发明的

范围的所有方面和其他实施方案组合。

[0113] 1.一种颗粒过滤器,所述颗粒过滤器包括

[0114] -基底,所述基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的所述通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在所述入口端处封闭且在所述出口端处开口的出口通道;

[0115] 以及

[0116] -无机粒子层,所述无机粒子层负载在所述基底的所述入口通道和/或所述出口通道中,优选地在至少所述入口通道中的多孔壁的表面上,

[0117] 其中所述无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

[0118] 2.根据实施方案1所述的颗粒过滤器,其中所述第一无机组分是选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌和除二氧化铈之外的稀土金属氧化物的一种或多种。

[0119] 3.根据实施方案2所述的颗粒过滤器,其中所述第一无机组分是选自氧化铝、氧化锆和氧化锌的一种或多种。

[0120] 4.根据实施方案3所述的颗粒过滤器,其中所述第一无机组分包含或为氧化铝。

[0121] 5.根据前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器,其中所述无机粒子层表现出无三元转化催化活性。

[0122] 6.根据前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器,其中所述无机粒子层不包含PGM组分。

[0123] 7.根据前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器,所述颗粒过滤器还包括三元转化催化剂(TWC)涂层,优选地包含TWC组合物的洗涂层。

[0124] 8.根据实施方案7所述的颗粒过滤器,其中所述三元转化催化剂涂层

[0125] 位于所述基底的所述入口通道和/或所述出口通道的至少一部分中。

[0126] 9.根据前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器,所述颗粒过滤器包含负载量为0.005g/in^3至0.83g/in^3(即约0.3g/L至50g/L)、或

[0127] 0.01g/in^3至0.33g/in^3(即约0.6g/L至20g/L)、或0.02g/in^3至

[0128] 0.17g/in^3(即约1.2g/L至10g/L)、或0.025g/in^3至0.1g/in^3(即约

[0129] 1.5g/L至6g/L)的无机粒子层。

[0130] 10.根据前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器,所述颗粒过滤器为汽油颗粒过滤器。

[0131] 11.根据前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器,其中基于所述无机粒子的总重量,所述无机粒子包含量为3%至70%或3%至50%的所述第二无机组分。

[0132] 12.根据实施方案11所述的颗粒过滤器,其中基于所述无机粒子的总重量,所述无机粒子包含量为3%至15%、4%至12%或4%至10%的所述第二无机组分。

[0133] 13.根据实施方案11所述的颗粒过滤器,其中基于所述无机粒子的总重量,所述无机粒子包含量为40%至70%、40%至50%或42%至46%的所述第二无机组分。

[0134] 14.一种用于生产如前述实施方案中任一项所述的颗粒过滤器的方法,所述方法

包括

[0135] -提供基底,所述基底包括多个纵向延伸的多孔壁,以形成多个从入口端延伸至出口端的平行通道,其中一定数量的所述通道是在入口端处开口且在出口端处封闭的入口通道,并且一定数量的通道是在所述入口端处封闭且在所述出口端处开口的出口通道,以及

[0136] -在所述基底的所述入口通道和/或所述出口通道中的所述多孔壁的表面上施加无机粒子,其中所述无机粒子包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、碳酸锌、氧化钙、碳酸钙、硅酸盐沸石、铝硅酸盐沸石或其任意组合的第一无机组分,以及作为第二无机组分的锰氧化物。

[0137] 15.根据实施方案14所述的方法,其中所述无机粒子通过干法涂覆工艺或洗涂工艺,优选地通过干法涂覆工艺施加。

[0138] 16.根据实施方案15所述的方法,其中通过使用所述无机粒子或其前体来施加所述无机粒子。

[0139] 17.一种废气处理系统,所述废气处理系统包括根据实施方案1至13

[0140] 中任一项所述的颗粒过滤器或从根据实施方案14至16中任一项所述的方法能够获得或获得的颗粒过滤器,并且所述颗粒过滤器位于汽油引擎的下游。

[0141] 18.一种用于处理来自汽油引擎的废气流的方法,所述方法包括:使所述废气流与根据实施方案1至13中任一项所述的颗粒过滤器或根据实施方案17所述的废气处理系统接触。

[0142] 通过以下实施方案更全面地说明了本发明的各方面,这些实施例是为了说明本发明的某些方面而阐述的并且不应被解释为对本发明的限制。

[0143] 实施例

[0144] I.颗粒过滤器的制备

[0145] 参考实施例1

[0146] 将汽油颗粒过滤器堇青石基底用作参考过滤器(空白过滤器),其大小为143.8mm(D)×123.2mm(L),体积为2.0L(约122.1in^3),孔密度为300个孔/每平方英寸(cpsi),壁厚为8密耳,并且如通过压汞测量测定的孔隙率为65%。

[0147] 比较例1

[0148] 通过将TWC洗涂层施加到空白过滤器的入口通道和出口通道两者中,由与参考实施例1的空白过滤器相同的过滤器基底制备具有TWC涂层的颗粒过滤器。

[0149] 在行星式混合器(P-混合器)中,将30.22g的9.68重量%的硝酸钯水溶液浸渍到255g的高表面积γ氧化铝粉末上,形成湿粉末,同时达到初始湿度。在行星式混合器(P-混合器)中,将14.27g的20.5重量%的硝酸钯水溶液浸渍到711g的二氧化铈/氧化锆(40%二氧化铈)复合粉末上,以形成湿粉末同时达到初始湿度。通过将上述两种湿粉末与1280g去离子水混合形成含水浆液,向其中加入78g八水合氢氧化钡和66g的21.5重量%硝酸锆水溶液。用硝酸将浆液的pH值调整到3.6。将浆液研磨至粒度D_{90}为4.5μm,并然后以50%的洗涂层负载量涂覆到空白过滤器的入口通道中,并且以剩余50%的洗涂层负载量涂覆到空白过滤器的出口通道中。经涂覆的基底在150℃的温度干燥1小时,并然后在550℃的温度煅烧1小时。

[0150] 获得的入壁TWC涂层具有约0.99g/in^3(60g/L)的洗涂层负载量和约10.0g/ft^3

(0.35g/L)的总PGM负载量,Pd/Rh的比率为5/5。

[0151] 比较例2

[0152] 制备具有TWC涂层和Al_2O_3无机粒子层的颗粒过滤器。

[0153] 首先通过重复比较例1中描述的相同工艺制备具有TWC涂层的颗粒过滤器。然后,将高表面积γ氧化铝粉末与载气混合,并且在室温以600m^3/h的流速吹入过滤器的入口通道。氧化铝粉末通过干磨被预处理至粒度D_{90}为4.8μm,该粒度如由Sympatec HELOS激光衍射粒度分析仪测量,在空气中于1100℃煅烧4小时后比表面积(BET模型,77K氮吸附测量)为61m^2/g。涂覆后,在入口通道中具有无机粒子层的过滤器在550℃的温度煅烧1小时。功能性材料层中的氧化铝微粒的负载量为3g/L(0.05g/in^3)。

[0154] 比较例3

[0155] 通过重复与比较例2中所描述的相同的工艺制备具有TWC涂层和无机粒子层的颗粒过滤器,然后将其在含有10%蒸汽的大气环境中以1000℃老化4小时。

[0156] 比较例4

[0157] 制备具有Al_2O_3无机粒子层的颗粒过滤器。

[0158] 以过滤器基底制备具有无机粒子层的颗粒过滤器,其大小为132.1mm(D)×120mm(L),体积为1.64L(约100.4in^3),孔密度为200个孔/每平方英寸(cpsi),壁厚为8.5密耳,通过压汞测量确定的孔隙率为55%。

[0159] 将高表面积γ氧化铝粉末与载气混合,并且在室温以600m^3/h的流速吹入过滤器的入口通道。氧化铝粉末通过干磨预处理至粒度D_{90}为4.8μm,该粒度由Sympatec HELOS激光衍射粒度分析仪测量,在空气中于1100℃煅烧4小时后比表面积(BET模型,77K氮吸附测量)为61m^2/g。

[0160] 涂覆后,在入口通道中具有无机粒子层的过滤器在550℃的温度煅烧1小时。无机粒子层中的氧化铝微粒的负载量为3.75g/L(约0.06g/in^3)。

[0161] 比较例5

[0162] 制备具有TWC涂层和Al_2O_3和MnO_2(50:1)的无机粒子层的颗粒过滤器。

[0163] 首先通过重复比较例1中描述的相同工艺制备具有TWC涂层的颗粒过滤器。然后,将重量比为50:1的高表面积γ氧化铝粉末和二氧化锰(MnO_2)粉末的混合物与载气混合,并且在室温以600m^3/h的流速吹入过滤器的入口通道中。氧化铝粉末通过干磨预处理至粒度D_{90}为4.8μm,该粒度由Sympatec HELOS激光衍射粒度分析仪测量,在空气中于1100℃煅烧4小时后比表面积(BET模型,77K氮吸附测量)为61m^2/g。MnO_2粉末通过干磨预处理至粒度D_{90}为6.8μm。

[0164] 涂覆后,在入口通道中具有无机粒子层的过滤器在550℃的温度煅烧1小时。无机粒子层中氧化铝的负载量为3g/L(约0.05g/in^3),并且MnO_2的负载量为0.06g/L(约0.001g/in^3)。

[0165] 本发明实施例1

[0166] 除氧化铝粉末和二氧化锰粉末的比例变为20:1之外,通过重复比较例5中描述的相同工艺制备具有TWC涂层和Al_2O_3和MnO_2(20:1)的无机粒子层的颗粒过滤器。无机粒子层中氧化铝的负载量为3g/L(约0.05g/in^3),MnO_2的负载量为0.15g/L(约0.0025g/in^3)。

[0167] 本发明实施例2

[0168] 通过重复与本发明实施例1中所描述的相同的工艺制备具有TWC涂层和无机粒子层的颗粒过滤器,然后将其在含有10%蒸汽的大气环境中以1000℃老化4小时。

[0169] 本发明实施例3

[0170] 除氧化铝粉末和二氧化锰粉末的比例变为10:1之外,通过重复比较例5中描述的相同工艺制备具有TWC涂层和Al_2O_3和MnO_2(10:1)的无机粒子层的颗粒过滤器。无机粒子层中氧化铝的负载量为3g/L(约0.05g/in^3),MnO_2的负载量为0.3g/L(约0.005g/in^3)。

[0171] 本发明实施例4

[0172] 制备具有Al_2O_3和MnO_2(5:4)的无机粒子层的颗粒过滤器。

[0173] 以过滤器基底制备具有无机粒子层的颗粒过滤器,其大小为132.1mm(D)×120mm(L),体积为1.64L(约100.4in^3),孔密度为200个孔/每平方英寸(cpsi),壁厚为8.5密耳,通过压汞测量确定的孔隙率为55%。

[0174] 将重量比为5:4的高表面积γ氧化铝粉末和二氧化锰(MnO_2)粉末的混合物与载气混合,并且在室温以600m^3/h的流速吹入过滤器的入口通道中。氧化铝粉末通过干磨预处理至粒度D_{90}为4.8μm,该粒度由Sympatec HELOS激光衍射粒度分析仪测量,在空气中于1100℃煅烧4小时后比表面积(BET模型,77K氮吸附测量)为61m^2/g。MnO_2粉末通过干磨预处理至粒度D_{90}为6.8μm。

[0175] 涂覆后,在入口通道中具有无机粒子层的过滤器在550℃的温度煅烧1小时。无机粒子层中氧化铝的负载量为3.75g/L(约0.06g/in^3),MnO_2的负载量为3g/L(约0.05g/in^3)。

[0176] II.过滤性能

[0177] II.1背压

[0178] 对上述颗粒过滤器的背压进行了研究,这通过SuperFlow SF-1020Flowbench在600m^3/h的冷空气流下测量。

[0179] II.2过滤效率

[0180] 根据“BS EN ISO 29463-5:2018-Part 5:Test method for filter elements”中定义的标准程序,在具有600m^3/h的冷空气流的固定空气过滤器性能测试台上,使用气溶胶癸二酸二(2-乙基己基)酯作为粒子,测量上述颗粒过滤器在新鲜状态(0km或开箱状态)下的过滤效率。范围在0.10μm与0.15μm之间的粒子的粒子数(PN)由测试过滤器上游和下游两者的PN计数器记录。根据以下等式计算新鲜过滤效率(FFE)

[0181] $$FFE = \left(1 - \frac{PN_{(下游)}}{PN_{(上游)}}\right) \times 100\%$$ 。

[0182] 测试结果汇总在下表中。

[0183]

实施例	TWC涂层	无机粒子层	第一和第二组分	背压(mbar)	FFE(%)
参考实施例1	无	无	/	23	73
比较例1	有	无	/	25	72
比较例2	有	有	Al_2O_3	30	85
比较例5	有	有	98.04%的Al_2O_3，1.96%的MnO_2	30	85
本发明实施例1	有	有	95.24%的Al_2O_3，4.76%的MnO_2	30	87
本发明实施例3	有	有	90.91%的Al_2O_3，9.09%的MnO_2	29	87

[0184] 从比较例1与参考实施例1之间的比较可以看出，具有TWC涂层的颗粒过滤器比空白过滤器具有更低的新鲜过滤效率(FFE)，尽管保持了相当低的背压，这可能是因为TWC组分渗透到颗粒过滤器的基底的多孔壁中。

[0185] 如比较例2中所示，通过在颗粒过滤器的基底的入口通道的多孔壁上施加无机粒子层，可以提高新鲜过滤效率，其中背压的增加是可接受的。

[0186] 根据令人惊讶的研究发现，通过将多于2％的MnO_2粒子与Al_2O_3一起施加到颗粒过滤器的基底的多孔壁上，能够进一步提高新鲜过滤效率。本发明实施例1和实施例3中的颗粒过滤器表现出比比较例2中的颗粒过滤器高2％的新鲜过滤效率(FFE)，而比较例5中的颗粒过滤器则没有这一结果。根据如上所述的采用0.10μm和0.15μm将FFE提高2％的测试方法在本领域中被认为是具有重要作用的。

[0187] III.废气去除性能

[0188] 比较例3和本发明实施例2中的颗粒过滤器上的THC、CO和NOx转化率在2.0L的涡轮增压汽油引擎工作台上通过λ扫描从0.98至1.02进行测量，其中颗粒过滤器的入口温度为695℃。受测试的过滤器上游和下游的THC、CO和NOx浓度均被记录下来。根据以下等式计算THC、CO和NOx转化率

[0189] $$转化率 = \left(1 - \frac{浓度_{(下游)}}{浓度_{(上游)}}\right) \times 100\%$$ 。

[0190] 测试结果汇总在下表中。

[0191]

实施例	第一和第二组分	THC Conv.	CO Conv.	NOx Conv.
本发明实施例2	95.24%的Al_2O_3，4.76%的MnO_2	相当	相当	相当
比较例3	Al_2O_3			

[0192] Conv.:转化率

[0193] THC、CO和NOx转化率测试结果分别示于图3A、图3B和图3C中。

[0194] 根据令人惊讶的研究发现，与不含MnO_2的比较例3相比，与Al_2O_3粒子一起存在于同一层中的MnO_2粒子没有对本发明实施例2中的颗粒过滤器的催化活性产生中毒作用。

[0195] IV.过滤器再生性能(煤烟燃烧活性)

[0196] 在测量煤烟燃烧活性之前,将比较例4和本发明实施例4中的颗粒过滤器分别在2.0L涡轮增压汽油引擎上预负载约7g的煤烟。

[0197] 根据以下过程在2.0L涡轮增压汽油引擎上评价颗粒过滤器的煤烟燃烧活性:

[0198] 第一阶段:引擎在富燃条件下以2000rpm引擎速度运行,使得温度升高至达到600℃的过滤器入口温度;以及

[0199] 第二阶段:然后,引擎在空气/燃料比(λ)为1.05的稀燃条件下以1000rpm引擎速度运行75秒。

[0200] 在该过程中,测量过滤器的入口温度(T-in)和床层温度(T-bed,位于出口端之前1英寸处),并且测量过滤器的入口(O_2-in)和出口(O_2-out)两者的O_2浓度。床层温度(T-bed)的升高表明由于煤烟燃烧为CO_2,在过滤器上具有放热变化。过滤器出口处的O_2浓度降低表明由于煤烟燃烧为CO_2,导致煤烟层上产生氧气消耗。

[0201] 测试结果汇总在下表中。

[0202]

实施例	TWC涂层	无机粒子层	第一和第二组分
比较例4	无	有	Al_2O_3
本发明实施例4	无	有	55.56%的 Al_2O_3, 44.44%的 MnO_2

[0203] 温度测量结果示于图4A和图4B中,氧气消耗测量结果示于图5A和图5B中。

[0204] 如图4A所示,针对本发明实施例4中的颗粒过滤器,观察到当入口温度(T-in)下降时,由于煤烟燃烧,温度急剧上升。如图4B所示,针对比较例4中的颗粒过滤器,超过600℃时,未观察到床层温度(T-bed)的明显升高。

[0205] 如图5A所示,针对本发明实施例4中的颗粒过滤器,观察到由于煤烟燃烧,在第二阶段的稀燃条件(λ=1.05)下以1000rpm运行的颗粒过滤器上具有明显的O_2消耗。然而,如图5B所示,针对比较例4中的颗粒过滤器,未观察到O_2消耗。

[0206] 可见,根据本发明的具有含Al_2O_3粒子和MnO_2粒子的无机粒子层的颗粒过滤器的再生可在低得多的温度下启动。已证明,可通过在含Al_2O_3粒子的层中添加MnO_2来提高过滤器的煤烟燃烧活性。

[0207] 尽管本文已经参考特定实施方案描述了本发明,但应理解的是,这些实施方案仅是对本发明的原理和应用的例示。对本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的实质和范围的情况下,可以对本发明的方法和装置进行各种修改和变型。因此,本发明旨在包括在所附权利要求及其等同物的范围内的修改和变型。

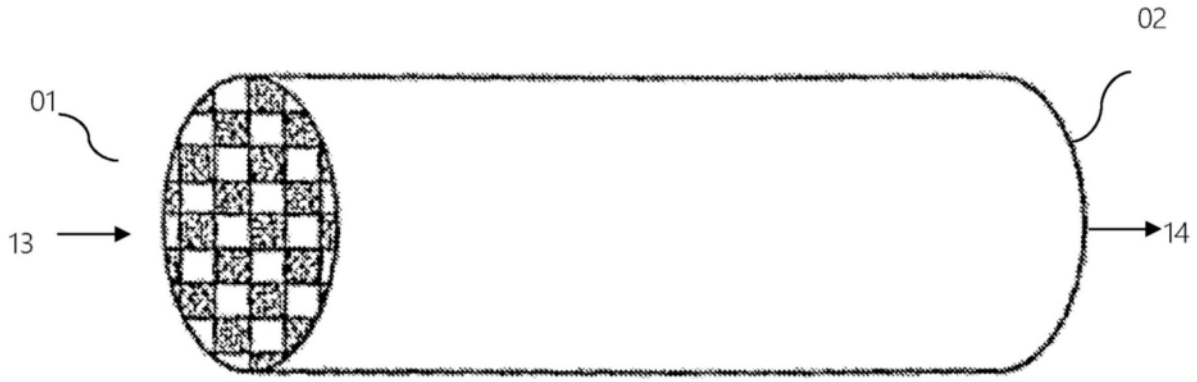


图1

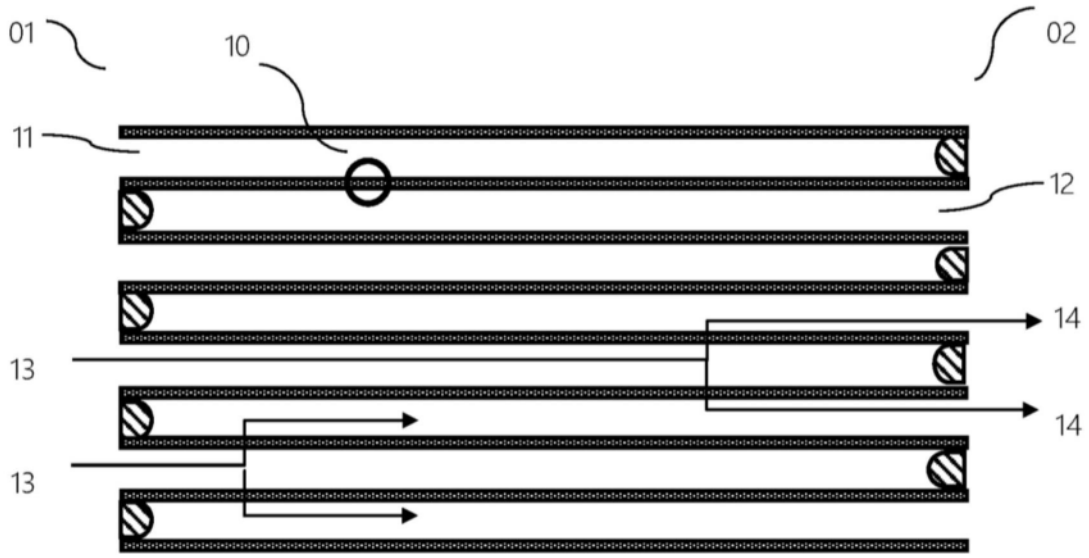


图2

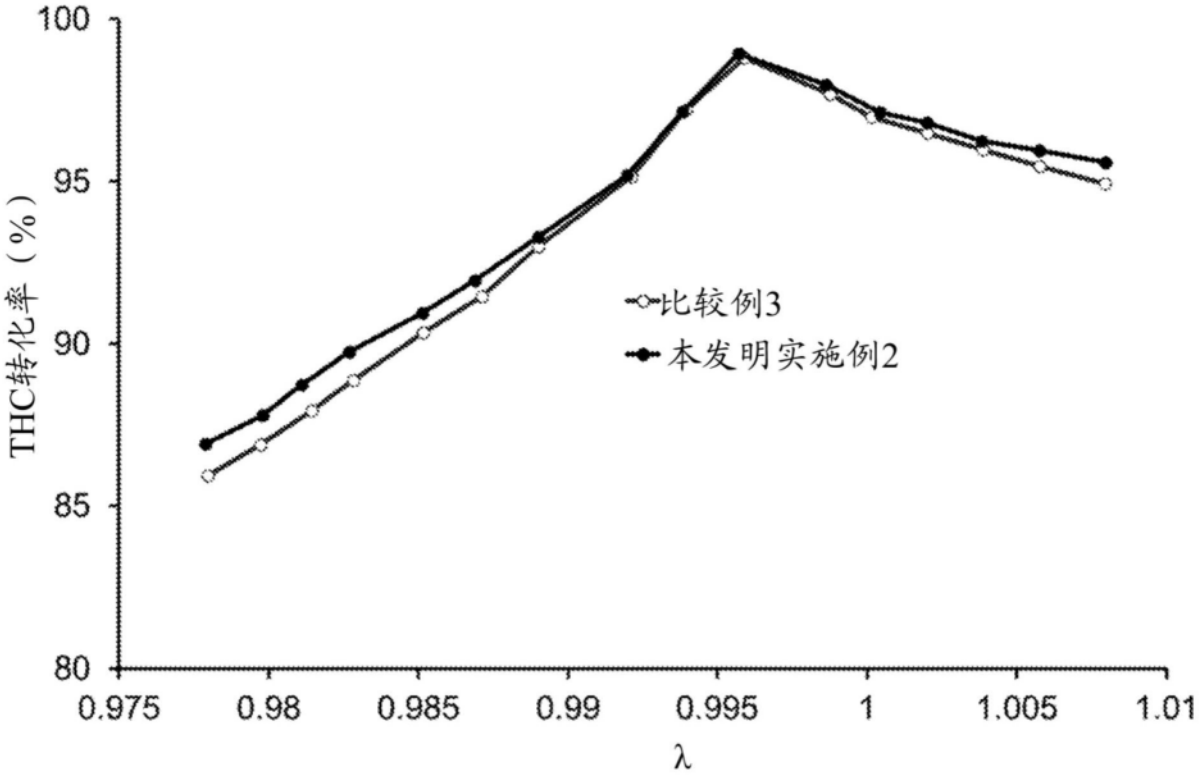

100
95
90
85
80
THC转化率（%）
0.975
0.98
0.985
0.99
0.995
1
1.005
1.01
λ
比较例3
本发明实施例2

图3A

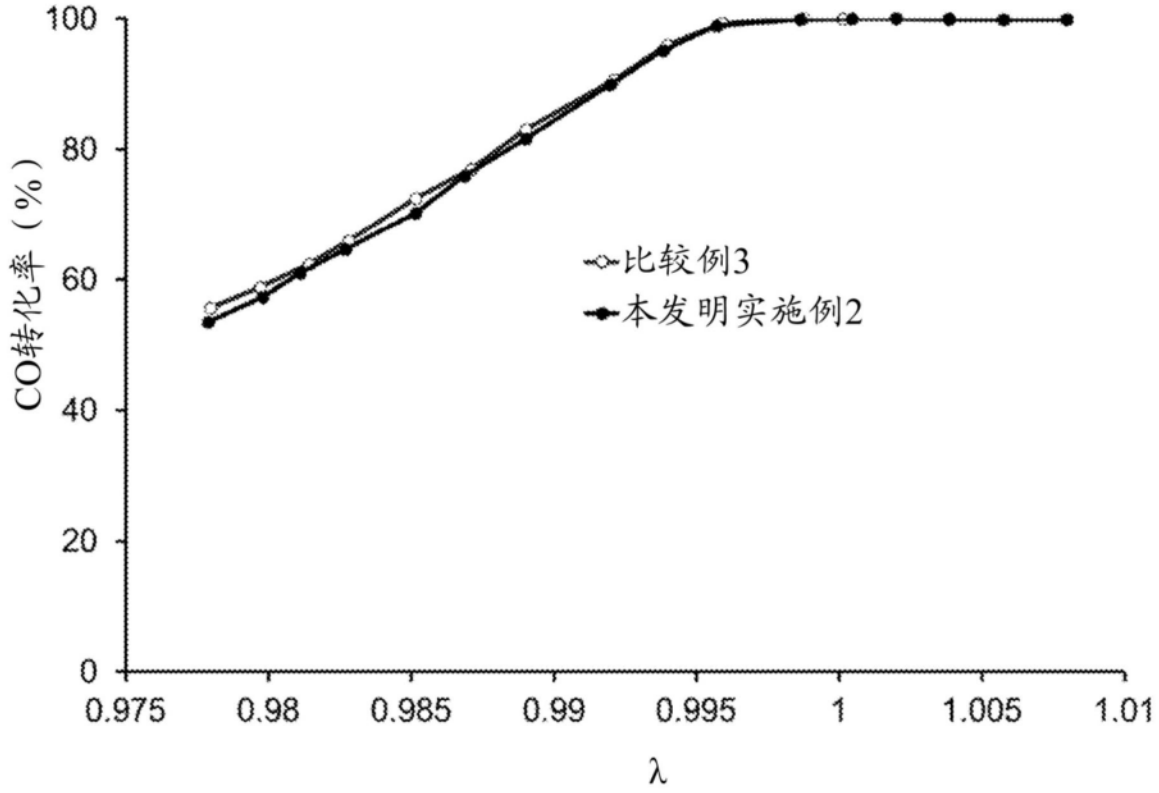

100
80
60
40
20
0
CO转化率（%）
0.975
0.98
0.985
0.99
0.995
1
1.005
1.01
λ
比较例3
本发明实施例2

图3B

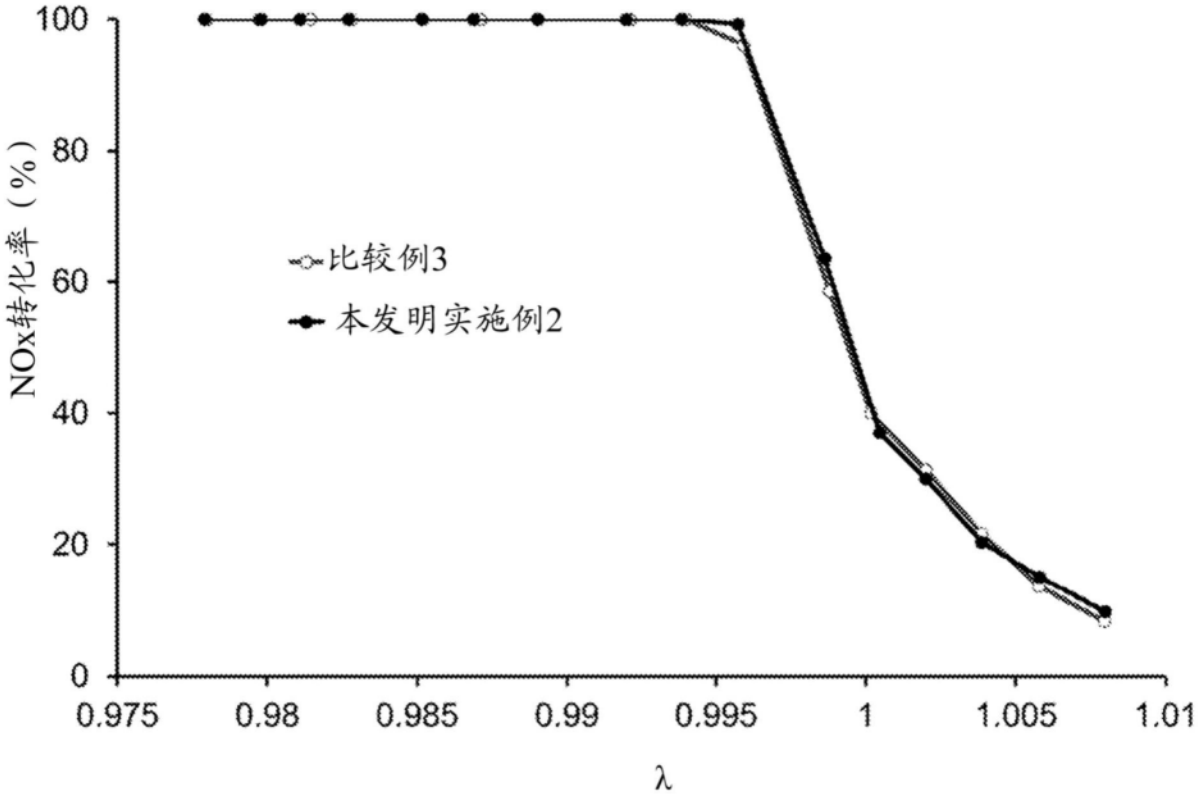

100
80
60
40
20
0
NOx转化率（%）
比较例3
本发明实施例2
0.975
0.98
0.985
0.99
0.995
1
1.005
1.01
λ

图3C

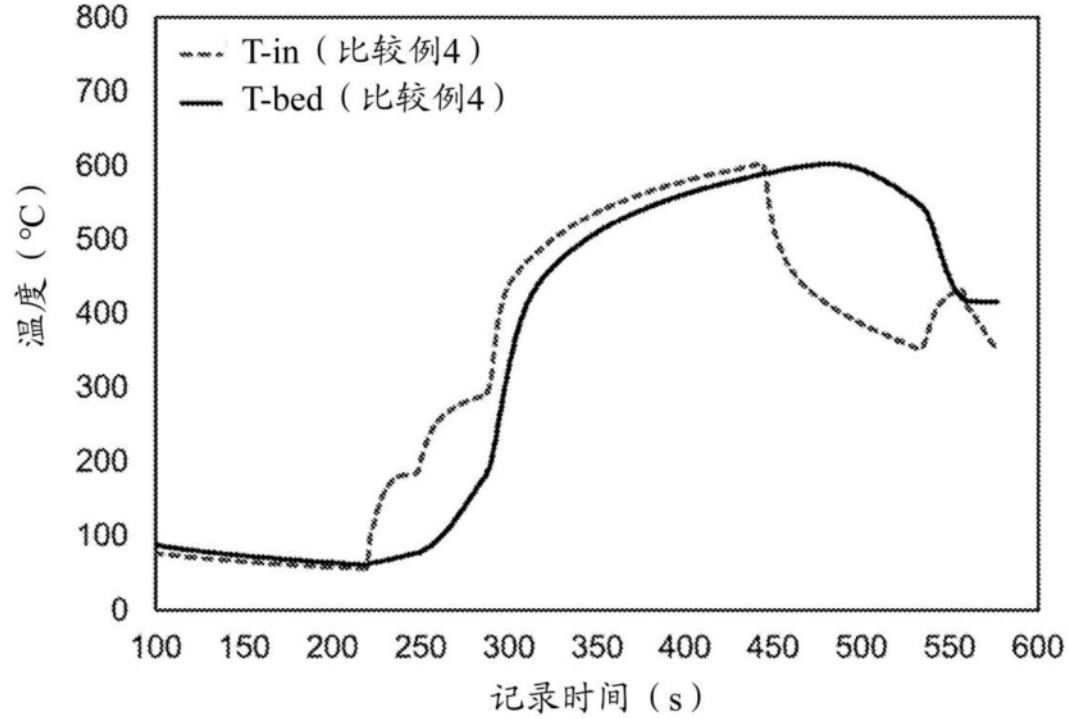

800
700
600
500
400
300
200
100
0
温度（℃）
T-in（比较例4）
T-bed（比较例4）
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
记录时间（s）

图4A

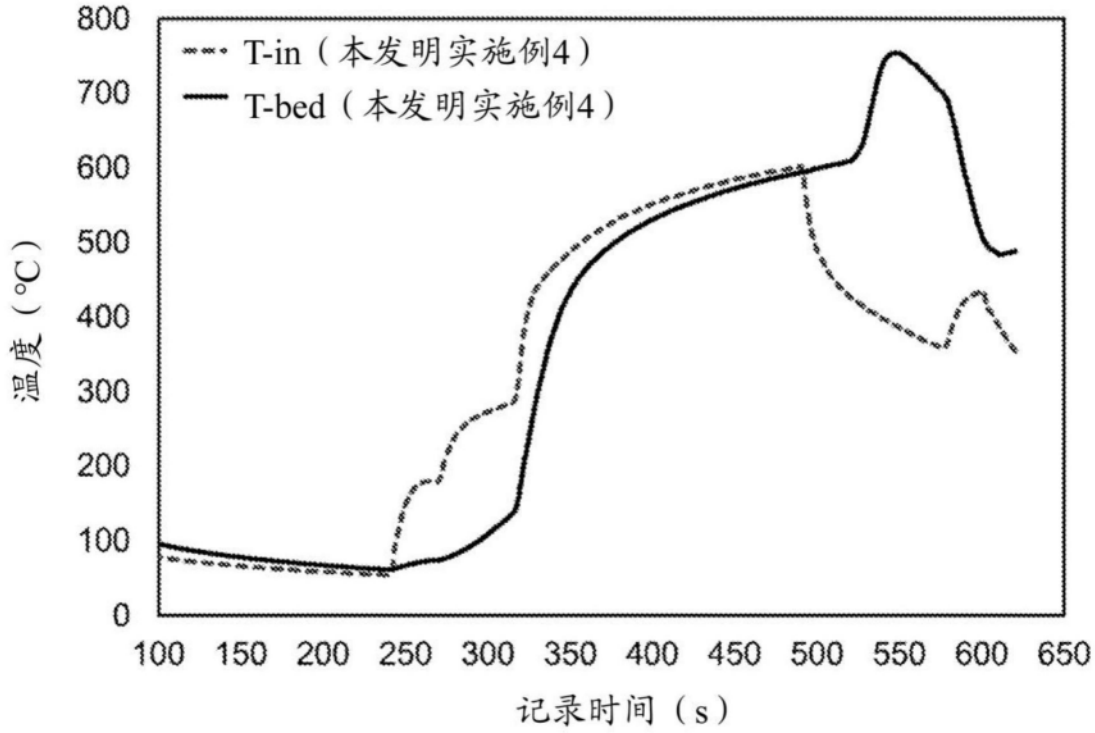

T-in（本发明实施例4）
T-bed（本发明实施例4）
温度（℃）
800
700
600
500
400
300
200
100
0
100 150 200 250 300 350 400 450 500 550 600 650
记录时间（s）

图4B

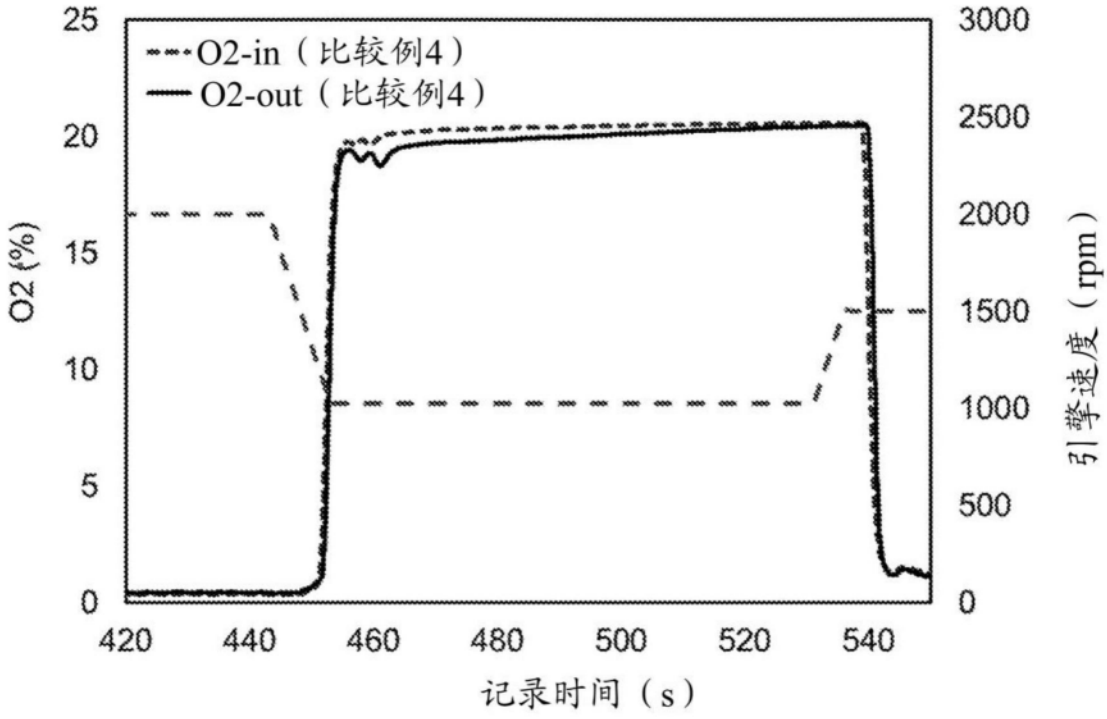

O2-in（比较例4）
O2-out（比较例4）
O2 (%)
25
20
15
10
5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
引擎速度（rpm）
420 440 460 480 500 520 540
记录时间（s）

图5A

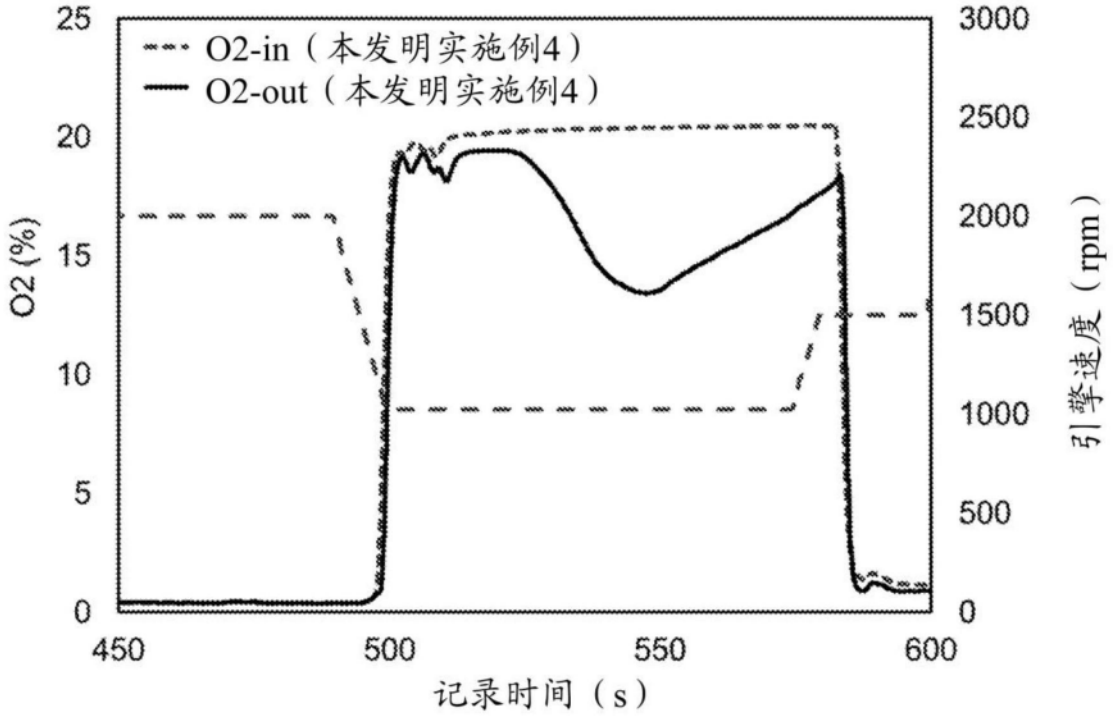

O2-in（本发明实施例4）
O2-out（本发明实施例4）
O2 (%)
引擎速度（rpm）
记录时间（s）
25
20
15
10
5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
450
500
550
600

图5B