(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109736921 B
(45)授权公告日 2024.07.26

(21)申请号 201910159159.0
(22)申请日 2014.05.30
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109736921 A
(43)申请公布日 2019.05.10
(30)优先权数据
61/829,286 2013.05.31 US
(62)分案原申请数据
201480030960.0 2014.05.30
(73)专利权人 庄信万丰股份有限公司
地址 英国伦敦
(72)发明人 H-Y·陈 D·德 W·曼宁 J·考克斯
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 王长青
(51)Int.Cl.
F01N 3/035(2006.01)
F01N 3/022(2006.01)
F01N 3/20(2006.01)
(56)对比文件
US 2012258032 A1,2012.10.11
审查员 郭绪垚

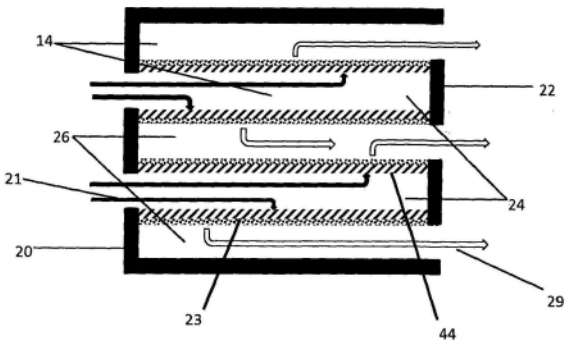
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

用于处理废气的经催化的过滤器

(57)摘要

提供了能够从废气中除去烟灰同时在低的背压下操作的柴油颗粒物过滤器,所述过滤器包括:(a)具有平均孔径、入口侧(30)、出口侧(32)和介于入口与出口侧之间的多孔内部(23)的壁流式过滤器基材(23);和(b)从所述基材的入口侧涂覆的催化剂组合物(44),其中所述催化剂组合物具有d_{50}粒度分布,其中所述d_{50}粒度分布小于所述平均孔径除以4.9,并且其中所述出口侧基本上不含催化剂涂层。



CN 109736921 B

1.柴油颗粒物过滤器,其包括:

a. 具有平均孔径、具有入口表面的入口侧、出口侧和介于入口侧与出口侧之间的多孔内部的壁流式过滤器基材;和

b. 从所述基材的入口侧涂覆的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物具有d_{50}粒度分布,其中所述催化剂组合物的d_{50}是基于作为整体的所述催化剂组合物来测量,和其中所述催化剂组合物在所述过滤器的入口表面与所述过滤器的出口侧之间形成浓度梯度,其中催化剂的最高浓度朝向所述入口表面;

其中所述d_{50}粒度分布小于所述平均孔径除以5.0,其中所述出口侧基本上不含催化剂涂层,和其中所述基材的平均孔径为12μm至20μm和至少50%的孔在这个范围内,基于总孔体积和/或孔的总数计;

其中所述柴油颗粒物过滤器在暴露至烟灰之后具有比在具有相同催化剂组合物的过滤器上的背压更小的背压,其中所述相同催化剂组合物(1)以相同量的催化剂施加至所述过滤器的出口,或(2)以相等的负载施加至所述过滤器的入口和出口二者,和烟灰施加至所述过滤器的入口,其中所述催化剂涂层的一半施加至所述过滤器的入口侧和所述催化剂涂层的一半施加至所述过滤器的出口侧。

2.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述平均孔径为至少15μm。

3.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述壁流式过滤器基材具有至少45%的孔隙率。

4.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述壁流式过滤器基材具有至少55%的孔隙率。

5.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述壁流式过滤器基材具有至少65%的孔隙率。

6.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述d_{50}粒度分布为不大于2.5微米。

7.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述d_{50}粒度分布为不大于2微米。

8.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述d_{50}粒度分布为1至2微米。

9.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述多孔内部基本上不含催化剂涂层。

10.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述催化剂组合物以0.5 - 3.0g/in^3的量存在。

11.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述催化剂组合物以0.9 - 1.8g/in^3的量存在。

12.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述催化剂组合物作为单层存在。

13.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其还包括从所述过滤器的入口侧涂覆的另外的催化剂层。

14.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述催化剂组合物包括选择性还原催化剂。

15.根据权利要求14所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述选择性还原催化剂包括在小孔分子筛上和/或小孔分子筛内的Cu或Fe。

16.根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器,其中所述催化剂组合物包括氨逃逸催化

剂。

17.用于处理贫燃废气的系统,其包括

a. 根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器;和

b. 与所述柴油颗粒物过滤器流体连通的至少一个排气系统部件,其中所述排气系统部件选自设置在所述柴油颗粒物过滤器上游的NO_2源、设置在所述柴油颗粒物过滤器上游的还原剂源、AMOX催化剂、NO_x阱、NO_x吸收催化剂、柴油氧化催化剂和SCR催化剂。

18.用于减少贫燃废气中的烟灰的方法,所述方法包括以下步骤:

a. 使携带烟灰并且任选地包含NO_x的废气流与根据权利要求1所述的柴油颗粒物过滤器接触;

b. 在所述柴油颗粒物过滤器上和/或在所述柴油颗粒物过滤器中捕获所述烟灰的至少一部分,同时使得所述废气穿过所述柴油颗粒物过滤器;和

c. 周期性地和/或连续地燃烧所捕获的烟灰以再生所述过滤器。

用于处理废气的经催化的过滤器

[0001] 本申请是申请日为2014年5月30日、申请号为201480030960.0、发明名称为“用于处理废气的经催化的过滤器”的申请的分案申请。

发明背景

[0002] 1.发明领域

[0003] 本发明涉及用于处理燃烧废气的制品。更具体地,本发明涉及用于从贫燃燃烧废气中减少烟灰和其它不期望的组分的涂覆有催化剂的颗粒物过滤器。

[0004] 2.背景技术

[0005] 大多数燃烧废气的绝大部分包含相对良性的氮气(N_2)、水蒸气(H_2O)和二氧化碳(CO_2);但是所述废气还以相对小的份额包含有害和/或毒性物质,如来自不完全燃烧的一氧化碳(CO)、来自未燃烧的燃料的烃(HC)、由于燃烧温度过高的氮氧化物(NO_x),和颗粒物质(绝大部分为烟灰)。为了减轻释放至大气中的废气的环境影响,期望的是消除这些不期望的组分或减少其量,优选通过不产生其它有害的或毒性物质的方法进行。

[0006] 某些贫燃发动机如柴油机,倾向于产生具有可观量的烟灰和其它颗粒物质的废气。烟灰排放可以通过使含烟灰的废气通过柴油颗粒物过滤器(DFP)如壁流式过滤器来补救。

[0007] 为了减少废气系统所需空间的量,经常期望设计单独的废气部件以实现执行多于一种功能。例如,将催化剂涂层施加至壁流式过滤器基材通过使一种基材具有两种功能(即除去烟灰并作为非均相催化剂的基材)而起到减小废气处理系统的整体尺寸的作用。然而,用可操作量的催化剂涂覆过滤器可能不期望地增加穿过所述过滤器的背压,这又降低了发动机性能和燃油经济性。对于高性能催化剂载体涂层,如包含经过渡金属促进的沸石的选择性催化还原(SCR)催化剂而言尤其如此。

[0008] 已进行许多尝试,以制备具有合适地高的量的催化剂和合适地低的背压的经载体涂覆的DPF。然而,仍然存在对在用有效量的SCR催化剂涂覆时产生相对低的背压的DFP的需求。

发明简述

[0009] 申请人已令人惊讶地发现,穿过壁流式过滤器的背压可以通过仅用催化剂载体涂层从入口侧涂覆过滤器而降低,只要所述载体涂层包含比过滤器的平均孔径小的催化剂颗粒。更具体地,用小颗粒的载体涂层仅从过滤器的入口侧涂覆与具有仅从过滤器的出口侧施加的等量的相同催化剂涂层或具有从所述过滤器的入口侧和出口侧二者均匀施加的等量的相同催化剂涂层的相同过滤器相比,意料不到地减少穿过过滤器的烟灰负载的背压。该结果也是令人惊讶的,因为仅施加至相同过滤器的入口侧的大颗粒载体涂层并不产生相当的益处,并且实际上导致较高的背压。

[0010] 因此,提供了柴油颗粒物过滤器,其包括(a)具有平均孔径、入口侧、出口侧和介于入口与出口侧之间的多孔内部的壁流式过滤器基材;和(b)从所述基材的入口侧涂覆的催

化剂组合物,其中所述催化剂组合物具有d_{50}粒度分布,其中所述d_{50}粒度分布小于所述平均孔径除以4.9±0.1,并且其中所述出口侧基本上不存在催化剂涂层。

[0011] 在本发明的另一方面,提供了用于处理贫燃废气的系统,其包括(a)本文中所描述的柴油颗粒物过滤器;和(b)与所述柴油颗粒物过滤器流体连通的至少一个排气系统部件,其中所述排气系统部件选自设置在所述柴油颗粒物过滤器上游的NO_2源、设置在所述柴油颗粒物过滤器上游的还原剂源、AMOX催化剂、NO_x阱、NO_x吸收催化剂、柴油氧化催化剂和SCR催化剂。

[0012] 在本发明的又一方面,提供了用于减少贫燃废气中的烟灰的方法,所述方法包括以下步骤:(a)使携带烟灰并且任选地包含NO_x的废气物流与本文中所述的柴油颗粒物过滤器接触;(b)在所述柴油颗粒物过滤器上和/或在所述柴油颗粒物过滤器中捕获所述烟灰的至少一部分,同时使得所述废气穿过所述柴油颗粒物过滤器;(c)周期性地和/或连续地燃烧所捕获的烟灰以再生所述过滤器;和任选地(d)使所述废气与从所述过滤器的出口侧涂覆的SCR催化剂接触,以降低废气中的NOx浓度。

附图简述

[0013] 图1A为柴油颗粒物过滤器;

[0014] 图1B为柴油颗粒物过滤器的横截面视图;

[0015] 图2A为柴油颗粒物过滤器的多孔薄壁的图;

[0016] 图2B为根据本发明的实施方案的具有催化剂涂层的柴油颗粒物过滤器的多孔薄壁的图;和

[0017] 图3为根据本发明的实施方案的具有催化剂涂层的柴油颗粒物过滤器的横截面图。

[0018] 图4为说明本发明的实施方案的烟灰负载的背压曲线与对比数据的图。

[0019] 本发明的优选实施方案的详述

[0020] 本发明部分地涉及用于改进环境空气质量且尤其是用于改进由柴油和其它贫燃发动机产生的废气排放的催化过滤器。废气排放至少部分地通过减少一种或多种气态组分如NO_x和NH_3和降低贫燃废气中的颗粒物质浓度得以改进。因此,优选的催化过滤器包括多孔基材,如柴油颗粒物过滤器(DFP),其既起到从穿过所述多孔基材的废气物流中机械除去颗粒物质的作用,又起到负载可用于除去废气中的不期望的气态组分的催化剂组合物的作用。

[0021] 在某些实施方案中,所述过滤器为具有某种平均孔径、入口侧、出口侧和介于入口与出口侧之间的多孔内部的壁流式过滤器基材,和具有d_{50}粒度分布的仅从所述基材的入口侧涂覆的催化剂组合物,其中所述d_{50}粒度分布小于所述平均孔径除以4.8、4.9或5.0,并且其中所述出口侧基本上不存在催化剂涂层。

[0022] 优选的过滤器基材包括柴油颗粒物过滤器,且用于移动应用的优选的柴油颗粒物过滤器包括壁流式过滤器如壁流式陶瓷整料。其它过滤器基材包括流通式过滤器如金属或陶瓷泡沫或纤维过滤器。除了堇青石、碳化硅和陶瓷以外,可用于多孔基材的其它材料包括,但不限于氧化铝二氧化硅、氮化铝、氮化硅、钛酸铝、α-氧化铝、莫来石、铯榴石、锆石、氧化锆、尖晶石、硼化物、长石、二氧化钛、熔融石英、硼化物、陶瓷纤维复合物、这些中的任意

的混合物、或包含其两种或更多种的片段的复合物。尤其优选的基材包括堇青石、碳化硅和钛酸铝(AT),其中AT为占优势的结晶相。

[0023] 转到图1A,其示出了根据本发明的实施方案的壁流式过滤器基材10。所述壁流式过滤器具有前端20和后端22,其中将前端20设计为在过滤之前接收废气21且将后端22设计为允许经清洁的废气29离开过滤器10。

[0024] 在图1B中示出了壁流式过滤器的一部分的横截面。壁流式过滤器基材具有许多被薄的多孔壁23分隔的方形平行通道14,所述薄的多孔壁从入口侧被催化剂载体涂层44涂覆。所述通道14在轴向上从所述基材的前端20向所述基材的后端22延伸。所述通道14仅在一端开口。将所述通道的相对端封堵。在前端与后端之间以交替的棋盘图案12布置封堵端,从而使得废气21进入向所述基材前端开口的通道24,穿过薄的多孔壁23,进入向所述基材后端开口的通道26,然后离开所述基材。特别是当与本文所描述的催化剂组合物组合时,所述壁23的孔隙率和孔径对于气体渗透而言足够,但有效捕获颗粒物质的主要部分(包括烟灰)。即,在废气穿过过滤器时,所述废气携带的颗粒物质被薄的多孔壁捕获,由此使得不含颗粒物的废气离开所述过滤器。所述颗粒物质在过滤器上积聚直至再生所述过滤器。

[0025] 所述通道的横截面形状没有特别限制,并且例如可以为方形、圆形、椭圆形、矩形、三角形、六边形等。用于柴油发动机的壁流式过滤器基材典型地包含约100-800cpsi(每平方英寸通道数),例如约100至约400cpsi,约200至约300cpsi,或约500至约600cps。在某些实施方案中,所述壁具有约0.1至约1.5mm如约0.15至约0.25mm、约0.25至约0.35mm或约0.25至约0.50mm的平均壁厚度。

[0026] 转到图2A和2B,多孔壁23具有相对于废气流34穿过所述壁的典型方向的入口侧30和出口侧32。所述入口侧30具有暴露至向所述基材的前端开口的通道24的入口表面40,并且所述出口侧32具有暴露至向所述基材的后端开口的通道26的出口表面42。所述过滤器还具有与出口表面42和入口表面40等距的中心50。如本文中所使用的,关于所述薄的多孔壁的术语“入口侧”30意指所述入口表面40和从所述入口表面40至入口表面40与出口表面42之间的距离的不大于约10%且更优选约10%、约5%或约1%的深度的壁23的部分。关于所述薄的多孔壁的术语“出口侧”32意指所述出口表面42和从所述出口表面42至出口表面42与入口表面40之间的距离的不大于约10%且更优选约10%、约5%或约1%的深度的壁23的部分。所述多孔壁还具有介于所述入口侧30与所述出口侧32之间的内部部分。在某些实施方案中,所述内部的厚度为总壁厚度的约80%,且更优选约90%。催化剂涂层从所述过滤器基材的入口侧施加并且在入口侧内、在内部部分内和/或在入口表面上形成催化剂涂层梯度44,其中催化剂的最高浓度朝向所述入口表面。

[0027] 图3示出了根据本发明的实施方案的负载催化剂的过滤器的横截面图。在此,可以看出废气流处于从入口通道24、穿过催化剂涂层44,并进入出口通道26的方向21。

[0028] 过滤器的孔隙率和平均孔径的可用范围没有特别限制,但是关联于,或者用于确定催化剂涂层的粒度。如本文所述,过滤器基材的孔隙率和平均孔径基于未涂覆的过滤器(例如没有催化剂涂层)确定。通常,所述基材的孔隙率为至少约40%,更优选至少约50%,例如约50至约80%,约50至约70%,或约55至约65%。孔隙率可以通过任意合适的手段(包括压汞法)测量。通常,所述基材的平均孔径为约8至约40μm,例如约8至约12μm,约12至约20μm,或约15至约25μm。在某些实施方案中,所述孔的至少约50%,且更优选至少约75%在这

些范围内,基于总孔体积和/或孔的总数计。可以通过可接受的手段(包括通过压汞法)测定平均孔径。在某些实施方案中,所述过滤器基材具有约12至约15μm的平均孔径和约50至约55%的孔隙率。在优选的实施方案中,所述过滤器基材具有约18至约20μm的平均孔径和约55至约65%的孔隙率。这些范围相当于约3.75至约5微米的优选的催化剂组合物d_{50}颗粒分布。

[0029] 在某些实施方案中,壁流式基材是高效的过滤器。通过未经处理的废气在穿过壁流式基材时从中除去的具有特定尺寸的颗粒物质的重量百分比测定效率。因此,效率与烟灰和其它类似尺寸的颗粒以及典型地在常规柴油废气中发现的颗粒物浓度相关。柴油废气中的颗粒物可以具有0.05微米至2.5微米范围的尺寸。因此,效率基于此范围。本发明所使用的壁流式过滤器优选具有至少70%、至少约75%、至少约80%或至少约90%的效率。在某些实施方案中,效率优选为约75至约99%,约75至约90%,约80至约90%或约85至约95%。

[0030] 测量为基材的总空隙体积百分比的孔互通性是连接孔、空隙和/或通道以形成穿过(即从入口面到出口面)多孔基材的连续路径的程度。与孔互通性相反的是封闭的孔体积与具有通向所述基材的表面的仅一个的管道的孔的体积之和。优选地,所述多孔基材具有至少约30%、更优选至少约40%的孔互通性体积。

[0031] 在某些实施方案中,所述壁流式过滤器基材为挤出的催化体。挤出的催化体与非催化基材可区别之处在于前者包括作为所述基材的多孔壁的部分的催化剂组合物,而后者包括任选具有施加至其多孔壁的催化剂涂层的惰性基材。因此,在某些实施方案中,所述过滤器基材的薄的多孔壁包含一种或多种催化剂,但不含催化剂涂层。在某些其它实施方案中,所述过滤器的薄的多孔壁不含除催化剂涂层以外的催化剂。在某些实施方案中,惰性基材由于它们的结构和性能性质和它们的多功能性而是优选的。

[0032] 非常一般地,包含催化剂源的挤出的固体本体的制备包括将催化剂原料、粘结剂、任选的有机粘度强化化合物共混成均质糊剂,然后将其添加至粘结剂/基质组分或其前体和任选的一种或多种稳定化的氧化铈和无机纤维。将共混物在混合或捏合设备或挤出机中压实。混合物具有有机添加剂如粘结剂、造孔剂、增塑剂、表面活性剂、润滑剂、分散剂作为加工助剂以增强润湿,并因此产生均匀的母料。然后将所产生的塑料材料成型,尤其是使用包括挤出模具的挤出机或挤压机并将产生的模制品干燥和煅烧。在挤出的固体本体煅烧期间“烧除”有机添加剂。

[0033] 本发明的壁流式过滤器基材包含从所述过滤器的入口侧、优选仅从入口侧且优选作为涂层负载的催化剂组合物。为了避免疑惑,所述过滤器的入口侧上的催化剂组合物意指所述催化剂组合物的至少90重量%位于所述过滤器的入口侧和内部部分。在某些实施方案中,所述催化剂组合物的至少约95重量%位于所述过滤器的出口侧和内部部分。优选地,基本上全部所述催化剂组合物位于所述过滤器的出口侧和内部部分。

[0034] 优选地,所述催化剂组合物在所述过滤器的入口表面与所述过滤器的出口侧之间形成浓度梯度,其中所述浓度在朝向入口表面为最大。在某些实施方案中,所述催化剂组合物的至少50重量%、75重量%、90重量%、95重量%或99重量%处于过滤器壁的入口表面与中心之间。

[0035] 所述壁流式过滤器基材优选具有基本上不含催化剂涂层的出口侧。关于在过滤器上的特定区域的术语“基本上不含”意指所述区域不包含催化剂涂层,或者如果存在催化剂

涂层,则负载足够低,以致于在典型的操作条件期间所产生的中等烟灰负载下,不使穿过过滤器的背压相对于未涂覆的过滤器或没有这样的涂层的过滤器增加超过5%。例如,具有基本上不含催化剂的入口侧的过滤器可以包含小于0.1g/in^3、更优选小于0.05g/in^3,且甚至更优选小于0.01g/in^3的入口侧涂层。在某些实施方案中,所述过滤器的入口侧基本上不含催化剂涂层,在所述入口侧上的催化剂涂层的总量为所述过滤器上的总催化剂涂层的小于约5重量%,且更优选小于约1重量%,且甚至更优选小于0.1重量%,且优选为所述过滤器的出口侧上的催化剂涂层的小于约5重量%,且更优选小于约1重量%,且甚至更优选小于0.1重量%。为了避免疑惑,本文提及的所述催化剂涂层不包括形成基材的部分的催化剂材料(挤出的催化体)。

[0036] 在一些实施方案中,所述壁流式过滤器基材具有基本上不含催化剂涂层的内部。例如,具有基本上不含催化剂的内部的过滤器可以包含少于0.2g/in^3且更优选少于0.05g/in^3的内部涂层。在其中催化剂涂层存在于过滤器的内壁上的某些实施方案中,所述催化剂涂层的总量为所述过滤器上的总催化剂涂层的小于约5重量%,且更优选小于约1重量%,且甚至更优选小于0.1重量%,且优选为所述过滤器的出口侧上的总催化剂涂层的小于约5重量%,且更优选小于约1重量%,且甚至更优选小于0.1重量%。为了避免疑惑,本文提及的催化剂涂层不包括形成基材的部分的催化剂材料(挤出的催化体)。

[0037] 本文提及的催化剂涂层不包括可以作为加工助剂施加至过滤器壁(例如为了改进催化剂涂层对过滤器壁的粘附)的非催化膜或其它非催化薄层涂层、钝化层或为了强化、增强或稳定过滤器壁的那些。优选地,如果存在的话,非催化层具有不明显影响所述过滤器的背压(例如与没有非催化涂层的类似过滤器基材相比使背压不增加或降低约5%)的厚度和/或负载。因此,在某些实施方案中,除了催化涂层(例如施加至经钝化的基材的催化剂涂层)以外,所述过滤器基材包含非催化层。在其它实施方案中,所述过滤器基材包含催化剂涂层,但不含非催化涂层(例如施加至未经钝化的基材的催化剂涂层)。

[0038] 在某些实施方案中,将从所述过滤器的入口侧负载的催化剂组合物设置为单个的层或区域。在其它实施方案中,将所述过滤器的入口侧上的催化剂组合物设置为两个或更多个层或区域,其中每个层或区域包括相同或不同的催化剂组合物。对于其中所述催化剂组合物包括两个或更多个层的实施方案而言,d_{50}粒度分布基于作为整体的催化剂组合物。

[0039] 在某些优选实施方案中,催化剂涂层在所述基材的出口侧上包含连续的第一催化层和第二催化层。如本文中关于层所使用的术语“连续的”意指每个层与其相邻的一个或多个层接触且所述层作为整体一个在另一个顶部地设置在基材上。如本文中所使用的术语“第一层”和“第二层”用于描述催化剂层在催化剂制品中关于废气流穿过、通过和/或经过所述催化剂制品的正常方向的相对位置。在正常的废气流条件下,废气在接触所述第二层之前接触所述第一层。在某些实施方案中,将所述第一层施加至惰性基材作为底层并将所述第二层为施加在所述第二层上的顶层。

[0040] 所述催化剂组合物优选具有相对于所述过滤器的平均孔径的小的粒度。优选地,所述催化剂组合物具有小于所述平均孔径除以4.9的d_{50}粒度分布。术语“d_{50}粒度分布”意指所述粒度分布的中值或中值直径。它为在累积分布中在50%的粒径的值。如本文中所使用的术语“粒度分布”意指落入作为样品中全部尺寸的总数的百分比的尺寸范围的颗粒的数目。

[0041] 在某些实施方案中,所述催化剂组合物的粒度分布基于催化活性组分的粒度测量。在其它实施方案中,所述催化剂组合物的粒度基于所述催化剂组合物整体测量。在某些实施方案中,所述催化剂组合物是载体涂层的部分并且在其它实施方案中,所述催化剂组合物为载体涂层(即包括其它非催化组分)或催化剂涂层。也就是说,粒度分布的测量并不限于涂层中的催化剂颗粒,而是包括涂层中的全部颗粒,如粘结剂、流变改性剂等。在某些实施方案中,分布中的颗粒包含催化剂颗粒的至少50%,且更优选至少75%(以数目和/或重量计)。

[0042] 可以通过任意常规手段测量粒度分布。在某些实施方案中,所述催化剂涂层具有约0.1至约5μm、优选约0.5至约3μm如约1.0至约2.0μm的d_{50}粒度分布。优选地,所述过滤器基材具有相对大的平均孔径(例如大于约10μm)且所述催化剂涂层具有相对小的d_{50}粒度分布(例如大于约3μm)。在某些实施方案中,所述过滤器具有约10至约25μm如约12至约15μm或约17至约21μm的平均孔径,约55至约70%的孔隙度,且催化剂涂层具有约0.5至约2.0μm的d_{50}粒度分布。

[0043] 本发明的某些催化剂涂层具有约0.1至约1.0例如约0.2、0.5或0.7的d_{10}粒度分布。本发明的某些催化剂涂层具有小于约8μm、优选小于约5μm如约4μm、3μm或2μm的d_{90}粒度分布。如本文中所使用的"d_{10}粒度分布"意指样品中90%的颗粒大于所指出的值。如本文中所使用的"d_{90}粒度分布"意指样品中少于90%的颗粒小于所指出的值。

[0044] 所述催化剂涂层的负载浓度没有特别限制,只要所述催化剂组合物以有效催化目标废气组分的量存在。优选地,所述催化剂组合物以至少约0.1g/in^3且优选至少约0.3g/in^3的浓度存在。在某些实施方案中,所述催化剂组合物具有约0.5至约4g/in^3、更优选约0.75至约2g/in^3且甚至更优选约1.0至约1.5g/in^3或约1.5至约2.5g/in^3的负载。优选基于活性催化组分测量负载浓度,但也可以基于整个催化剂涂层测量负载浓度。

[0045] 优选的催化剂组合物包括可用于降低废气中的NO_x、NH_3、SO_x、CO和/或烃的浓度的那些。其它可使用的催化剂包括NO_x吸附剂和NO_x阱。优选地,所述催化剂为非均相催化剂,其包含在高表面积材料(如分子筛或难熔金属氧化物)上和/或高表面积材料(如分子筛或难熔金属氧化物)内的金属。所述金属优选由所述高表面积材料浸渍、掺杂或负载。

[0046] 优选的金属是过渡金属和/或铂族金属。可使用的金属的实例包括铜、镍、锌、铁、锡、钨、钼、钴、铋、钛、锆、锑、锰、铬、钒、铌、钌、铑、钯、金、银、铟、铂、铱、铼及它们的混合物,特别优选的是铜、锰和铁。所述催化剂还可以包含其它稳定化金属如钙、镁、钾和/或稀土金属如铈和镧。这些材料特别良好地适合于用作SCR催化剂、AMOX催化剂、NO_x阱、NO_x吸附剂、氧化催化剂等。

[0047] 优选地,所述高表面积材料呈颗粒、晶体或者颗粒或晶体的聚集体的形式,其中所述颗粒、晶体或聚集体具有如本文中所述的d_{50}粒度分布。高表面积材料的其它实例包括金属氧化物如氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、二氧化硅、钨的氧化物、钼的氧化物以及这些的混合物。当被用作载体时,这些材料特别可用于PGM-基催化剂和钒基催化剂。例如,非沸石基SCR催化剂可以包括由TiO_2/WO_3负载的V_2O_5。在另一实施方案中,氧化催化剂、AMOX催化剂、NO_x吸附剂催化剂或NO_x阱可以包括PGM金属,如Pt、Pd、Rh以及这些金属的组合,其由氧化铝、二氧化钛等负载。

[0048] 合适的高表面积材料的其它实例包括分子筛如铝硅酸盐(沸石)、硅铝磷酸盐

(SAPO)、铁硅酸盐等。优选的分子筛的实例包括具有小孔骨架(即具有8的最大环尺寸)的沸石和SAPO。小孔分子筛的实例包括具有选自下组的骨架类型代码的那些:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG和ZON。特别优选的骨架包括AEI、AFT、AFX、CHA、DDR、RHO、MER、LTA、UFI、RTH、SAV、PAU、LEV、ERI和KFI,尤其优选的是CHA和AEI。应当意识到的是,具有特定骨架类型代码的沸石包括由所述骨架类型代码定义的全部同型骨架材料。

[0049] 优选的沸石具有小于约30、更优选约5至约30如约10至约25、约14至约20、约20至约30或约15至约17的二氧化硅与氧化铝摩尔比(SAR)。沸石的所述二氧化硅与氧化铝之比可以通过常规分析测定。该比例意在尽可能接近地表示沸石晶体的刚性原子骨架中的比例并且意在排除粘结剂中或通道内呈阳离子或其它形式的硅或铝。因为可能难于在沸石已经与粘结剂材料特别是氧化铝粘结剂组合之后直接测量沸石的二氧化硅与氧化铝之比,所以将这些二氧化硅与氧化铝之比表示为沸石本身(即将沸石与其它催化剂组分组合之前)的SAR。

[0050] 在某些实施方案中,所述小孔分子筛包括选自下组的无序骨架、基本上由选自下组的无序骨架组成或由选自下组的无序骨架组成:ABC-6、AEI/CHA、AEI/SAV、AEN/UEI、AFS/BPH、BEC/ISV、β、八面沸石、ITE/RTH、KFI/SAV、铍硅钠石、蒙特索马石(montesommaite)、MTT/TON、五硅环沸石、SBS/SBT、SSF/STF、SSZ-33和ZSM-48。在优选的实施方案中,一种或多种小孔分子筛可以包括选自SAPO-34、AlPO-34、SAPO-47、ZYT-6、CAL-1、SAPO-40、SSZ-62或SSZ-13的CHA骨架类型代码和/或选AlPO-18、SAPO-18、SIZ-8或SSZ-39的AEI骨架类型代码。在一个实施方案中,混合相组合物为AEI/CHA混合相组合物。所述分子筛中的各骨架类型的比例没有特别限制。例如,AEI/CHA之比可以在约5/95至约95/5、优选约60/40至40/60的范围。在示例性实施方案中,AEI/CHA之比可以在约5/95至约40/60的范围。

[0051] 可用于SCR应用中的催化剂的实例包括在具有小孔骨架如CHA、AEI等的沸石上的铜或铁。在某些实施方案中,特别是包括铜和/或铁的那些中,催化剂金属以基于分子筛的总重量的约0.1至约10重量百分比(重量%)如约0.5重量%至约5重量%、约0.5至约1重量%、约1至约5重量%、约2重量%至约4重量%和约2重量%至约3重量%的浓度存在于分子筛材料之上和/或之内。可以使用本领域公知的技术将所述金属结合至用于本发明中的分子筛中,包括液相交换或固体离子交换或通过初湿含浸法。在本发明中可用作SCR催化剂的其它分子筛骨架包括BEA、MOR和MFI,特别是当包括有一种或多种小孔分子筛时。

[0052] 催化剂组合物可以呈包含所述催化剂的载体涂层的形式,优选适合于涂覆柴油颗粒物过滤器基材的载体涂层的形式。除了催化活性组分以外,所述载体涂层可以包括非催化活性组分如粘结剂、流变改性剂、造孔剂、分散剂、润湿剂等。如本文所使用的载体涂层的“催化活性”组分是作为分子组分直接参与到期望的催化过程如催化还原NO_x和/或氧化NH_3的组分或其它含氮基SCR还原剂。通过推论,“非催化活性”是在所述载体涂层种不作为分子组分直接参与到期望的催化过程中的组分。优选的非活性组分包括粘结剂,如氧化铝、二氧化硅、(非沸石)二氧化硅-氧化铝、天然存在的粘土、TiO_2、ZrO_2和SnO_2。尽管也可以将类似组成的材料用作催化活性组分,但是所述材料的非催化活性形式典型地可基于物理性质如粒度加以区分。

[0053] 所述催化剂涂层可以通过以下设置在所述过滤器基材的出口侧上:首先形成官能催化剂的浆料并使所述过滤器基材与所述浆料接触以使得所述浆料涂覆出口表面和/或渗透所述过滤器至期望的深度,所述期望的深度优选不大于所述过滤器的出口侧的深度。更具体地,将所述浆料剂量添加至所述过滤器的后端上或将所述过滤器的后端浸入所述浆料,使得所述浆料进入所述过滤器的出口通道。然后所述浆料在出口表面上形成膜类型的涂层和/或部分地渗入过滤器壁的开放的多孔结构,由此在所述过滤器的出口侧上形成催化剂涂层。在某些实施方案中,可以将真空系统连接至颗粒物过滤器的前段以引导所述催化剂载体涂层部分地穿过通道壁。通过排干、气刀或其它技术从颗粒物过滤器中除去过量的浆料。在某些实施方案中,可以将压缩流体如压缩空气注入所述过滤器通道,以辅助除去残余的浆料。此后,干燥所述颗粒物过滤器。

[0054] 在某些实施方案中,将催化剂暴露至最高950℃的温度。在某些实施方案中,所述催化剂在约150℃至约850℃的温度运行。在特定的实施方案中,所述温度范围为175至550℃。在另一实施方案中,所述温度范围为175至400℃。

[0055] 根据本发明的另一方面,提供了一种方法,所述方法用于从废气中除去颗粒物质(包括烟灰)并催化反应以影响废气中的至少一种组分的浓度。在进入入口通道时,废气接触并穿过从废气中除去烟灰的过滤器的薄的多孔壁,优选之后使废气接触催化剂涂层。由于颗粒物质(例如烟灰)沉积在所述壁上和在所述多孔壁中,通道壁的渗透性降低,因此增加了背压。颗粒物过滤器的渗透性可以通过再生所述过滤器来恢复,这典型地包括燃烧沉积的烟灰。再生可以主动地或被动地发生。在主动再生中,在过滤器上游的废气例如通过将烃剂量添加至废气物流中并将所述烃在所述过滤器上游的氧化催化剂上转化为热而周期性地增加。热的增加促进烟灰燃烧以从所述过滤器中除去烟灰并由此降低背压。

[0056] 在被动再生中,使沉积在通道壁上的烟灰与存在于废气物流中的NO_2反应,导致所述烟灰燃烧并生成NO。由于烟灰积聚在颗粒物过滤器的通道壁上,所以所述烟灰与存在于废气物流中的NO_2之间的反应在烟灰负载达到低于颗粒物过滤器的预定操作极限的平衡点时与烟灰负载率平衡。

[0057] 除了降低颗粒物质浓度,在某些实施方案中,催化剂制品还降低废气中的NO_x浓度。在其它实施方案中,催化剂制品增加NO、NO_2的浓度或改变NO:NO_2的比例。在某些实施方案中,所述催化剂降低废气中的NH_3浓度。

[0058] 在某些高度优选的实施方案中,本文中所描述的催化剂组合物可以促进涉及还原剂、优选氨与氮氧化物的反应,以相对于氧气与氨的竞争反应而选择性形成单质氮(N_2)和水(H_2O)。在一个实施方案中,可以配制催化剂以有助于用氨还原氮氧化物(即SCR催化剂)。在另一实施方案中,可以配制催化剂以有助于用氧气氧化氨(即氨氧化(AMOX)催化剂)。氨源包括不被SCR方法消耗的氨还原剂(即氨逃逸)。在又一实施方案中,串联使用SCR催化剂和AMOX催化剂,其中两种催化剂都包括本文中所描述的含金属的沸石,并且其中所述SCR催化剂在所述AMOX催化剂上游。在某些实施方案中,将所述AMOX催化剂设置为在氧化性下层之上的顶层,其中所述下层包括在高表面积载体如氧化铝上的铂族金属(PGM)催化剂(例如Pt或Pt/Pd)或非PGM催化剂。可以将所述AMOX催化剂施加至基材作为载体涂层,优选以实现约0.3至2.3g/in^3的负载。

[0059] 用于SCR方法的还原剂(也被称为还原试剂)宽泛地表示促进废气中的NO_x还原的

任意化合物。可用于本发明中的还原剂的实例包括氨、肼或任意合适的氨前体，如脲（$(NH_2)_2CO$）、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵，和烃如柴油燃料等。特别优选的还原剂是氮基的，尤其优选的是氨。在某些实施方案中，还原剂可以为烃，如甲烷、柴油燃料等。

[0060] 在某些实施方案中，将含氮还原试剂或其前体引入废气物流中，优选在SCR催化剂的上游和柴油氧化催化剂的下游引入。该还原试剂的引入可以通过喷射器、喷雾嘴或类似装置完成。在某些实施方案中，可以通过设置在SCR催化剂（例如设置在壁流式过滤器上的本发明的SCR催化剂）上游的NO_x吸收催化剂（NAC）、贫含NO_x阱（LNT）或NO_x储存/还原催化剂（NSRC）供给含氮还原剂（特别是NH_3）的全部或至少一部分。可用于本发明中的NAC组分包括碱性材料（如碱金属、碱土金属或稀土金属，包括碱金属的氧化物、碱土金属的氧化物及它们的组合）和贵金属（如铂）和任选的还原催化剂组分如铑的催化剂组合。可用于NAC中的碱性材料的具体类型包括氧化铯、氧化钾、氧化镁、氧化钠、氧化钙、氧化锶、氧化钡及它们的组合。贵金属优选以约10至约200g/ft^3如20至60g/ft^3存在。可选地，所述催化剂的贵金属的特征在于可以为约40至约100g/ft^3的平均浓度。

[0061] 在某些条件下，在周期性丰富的再生事件中，可以经NO_x吸附剂催化剂产生NH_3。在NO_x吸收催化剂下游的SCR催化剂可以改进整个系统NO_x还原效率。在合并的系统中，SCR催化剂能够储存在丰富的再生事件期间从NAC催化剂中释放的NH_3并利用储存的NH_3以选择性还原在正常贫操作条件期间一些或全部通过NAC催化剂逃逸的NO_x。

[0062] 本发明的方法可以包括一个或多个以下步骤：(a)积聚和/或燃烧与催化过滤器的入口接触的烟灰；(b)将含氮还原剂引入废气物流中，然后使催化过滤器（优选没有包括处理NO_x的介入催化步骤）与还原剂接触；(c)经NO_x吸收催化剂产生NH_3，且优选在SCR反应的下游使用该NH_3作为还原剂；(d)使废气物流与DOC接触以将烃基可溶性有机级分（SOF）和/或一氧化碳氧化成CO_2和/或将NO氧化成NO_2，这又可以被用于氧化颗粒物过滤器中的颗粒物质；和/或还原废气中的颗粒物质（PM）；(e)在还原试剂存在下使废气与一种或多种流通式SCR催化剂装置接触，以降低废气中的NO_x浓度；和(f)使废气与AMOX催化剂（优选在SCR催化剂下游）接触以氧化大多数（如果并非全部）氨，然后将废气排放至大气中或使废气穿过再循环回路，然后使废气进入/再进入发动机。

[0063] 本发明的方法可以对废气实施，所述废气来源于燃烧过程，如来自内燃机（无论是移动的还是固定的）、燃气轮机和煤或油火力发电厂。所述方法还可以被用于处理来自工业过程如精炼、来自炼油厂加热器和锅炉、炉、化学加工工业、炼焦炉、城市垃圾处理厂和焚化炉等的气体。在特定的实施方案中，将所述方法用于处理来自车用贫燃内燃机如柴油机、贫燃汽油机或由液化石油气或天然气驱动的发动机的废气。

[0064] 根据另外的方面，本发明提供了用于车用贫燃内燃机的排气系统，所述系统包括用于传送流动废气的导管，含氮还原剂源和本文中所描述的催化剂共混物。所述系统可以包括仅在测定催化剂共混物能够以期望的效率或高于期望的效率如在高于100℃、高于150℃或高于175℃催化NO_x还原时计量进入流动废气中的含氮还原剂的控制器。可以设置含氮还原剂的计量，使得进入SCR催化剂的废气中存在以1:1NH_3/NO和4:3NH_3/NO_2计算的60％至200％的理论量的氨。控制手段可以包括预编程的处理器如电子控制单元（ECU）。

[0065] 在另一实施方案中，用于使废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮的催化剂可以位于计量含氮还原剂进入废气的点的上游。在一个实施方案中，采用柴油氧化催化剂（DOC）以例

如在250℃至450℃的氧化催化剂处的废气温度生成进入SCR沸石催化剂的具有约4:1至约1:3的NO与NO_2的体积比的气体物流。在另一实施方案中,将NO与NO_2保持在约1:2至约1:5的体积比。所述柴油氧化催化剂可以包括至少一种铂族金属(或它们的一些组合),如铂、钯或铑,其被涂覆在流通式整料基材上。在一个实施方案中,所述至少一种铂族金属为铂、钯或铂和钯二者的组合。可以将铂族金属负载在高表面积载体涂层组分如氧化铝,沸石如铝硅酸盐沸石,二氧化硅,非沸石二氧化硅-氧化铝,氧化铈,氧化锆,二氧化钛或含氧化铈和氧化锆二者的混合或复合氧化物上。在另一实施方案中,将用于本发明中的沸石催化剂涂覆在位于氧化催化剂下游的过滤器上。当所述过滤器包括用于本发明中的沸石催化剂时,计量含氮还原剂的点优选位于所述氧化催化剂与所述过滤器之间。

[0066] 在另一方面,提供了车用贫燃发动机,其包括根据本发明的排气系统。车用贫燃内燃机可以为柴油机、贫燃汽油机或由液化石油气或天然气驱动的发动机。

[0067] 如本文中所使用的关于催化组合物的术语“基本上由……组成”意味着所述组合物包含所指定的催化组分,但是不含本质上影响所要求保护的发明的基本和新颖特性的其它组分。也就是说,所述催化组合物不包含会另外充当用于期望反应的催化剂或起增强所要求保护的催化剂的基本催化特性的作用的其它组分。

实施例

[0068] 实施例1:具有经催化剂涂覆的入口的柴油颗粒物过滤器

[0069] 使具有有CHA骨架的经铜浸渍的分子筛的催化载体涂层从蜂窝型壁流式过滤器的入口侧涂覆,所述过滤器主要由堇青石构成并具有300cpsi和12密耳(0.3mm)的壁厚,并且干燥。扫描电子显微镜(SEM)图像确认催化剂涂层保留在所述过滤器壁的入口侧和内部部分上。所述过滤器壁的入口侧保持不含催化剂涂层。

[0070] 以足以形成约1g/in^3的催化剂负载的量施加所述载体涂层。所述催化剂负载具有约1.5μm的d_{50}粒度分布。

[0071] 对比实施例A-B:具有经催化剂涂覆的出口和在入口和出口二者上经催化剂涂覆的柴油颗粒物过滤器

[0072] 按照实施例1中描述的一般程序制备两个另外的样品,不同之处在于,将等量的催化剂仅从出口侧涂覆(实施例A)和同样地从入口侧和出口侧二者涂覆(实施例B)。

[0073] 实施例1和对比实施例A和B的烟灰负载的背压示于图4中。对比实施例A和B的烟灰负载的背压明显地高于实施例1。

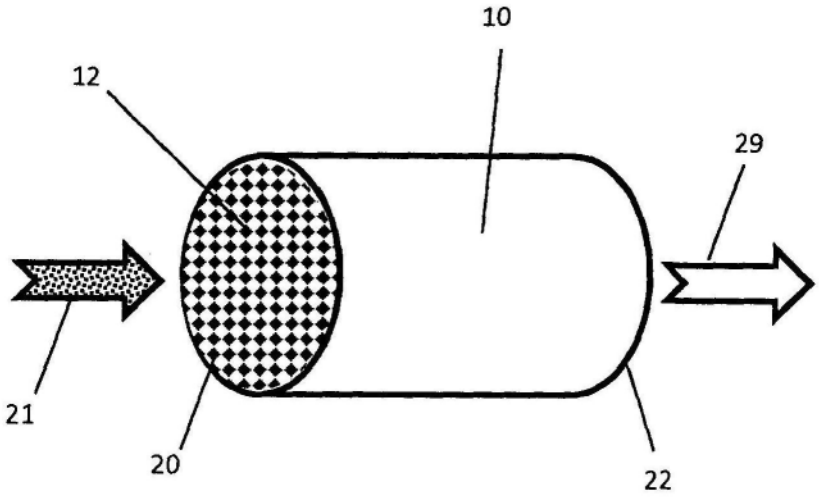


图1A

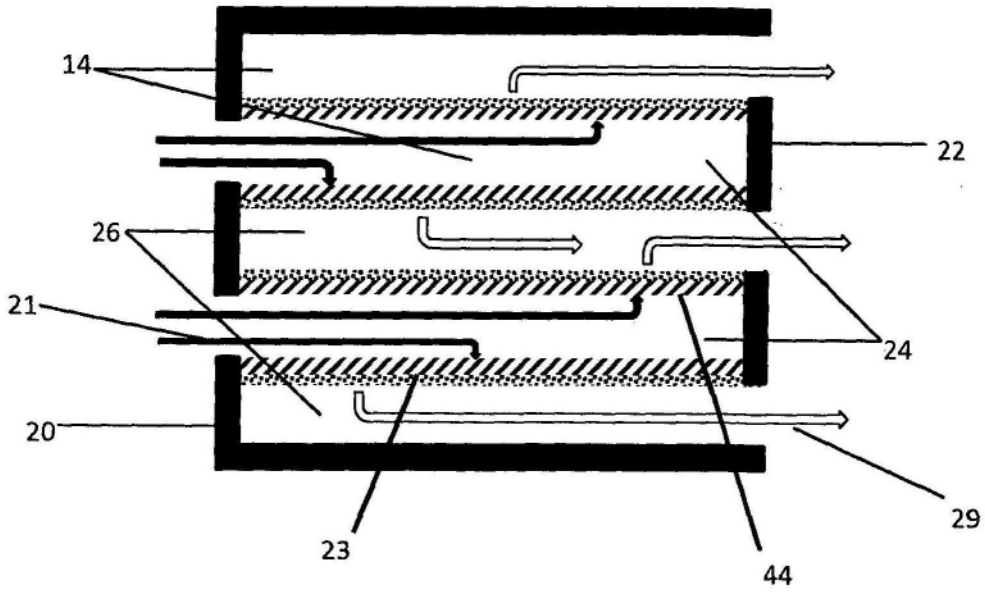


图1B

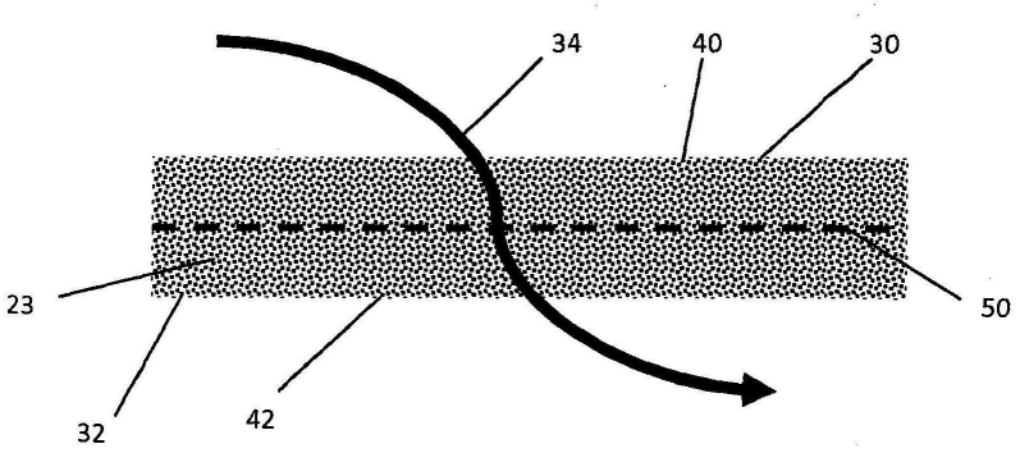


图2A

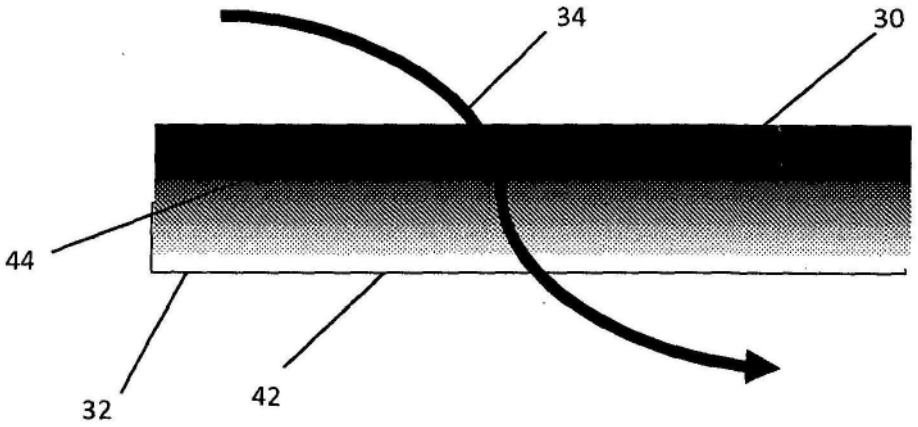


图2B

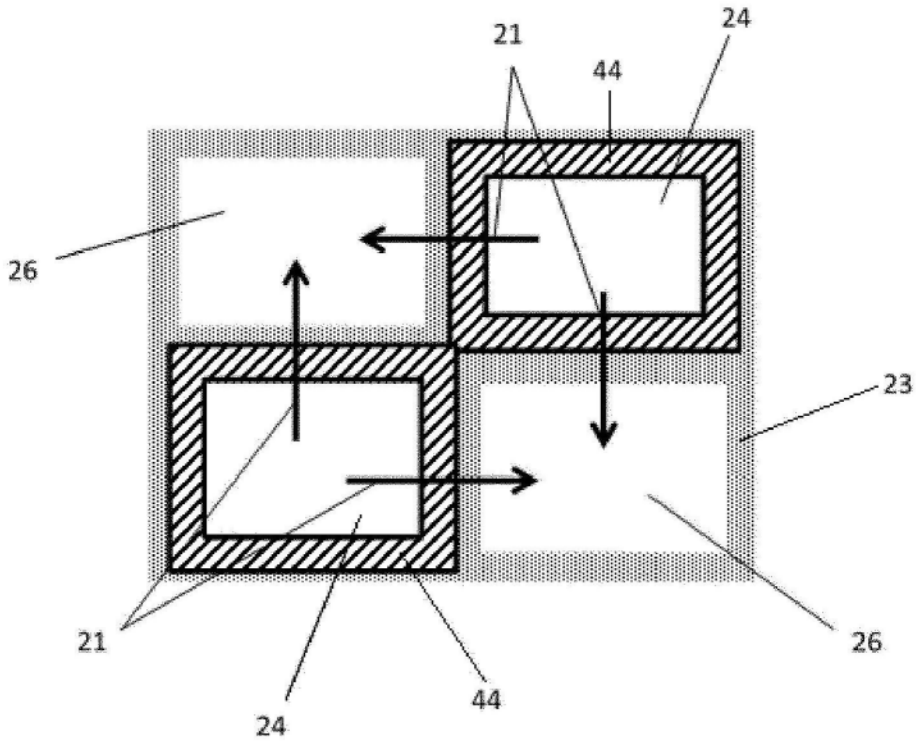

21
24
44
26
23
21
26
24
44

图3

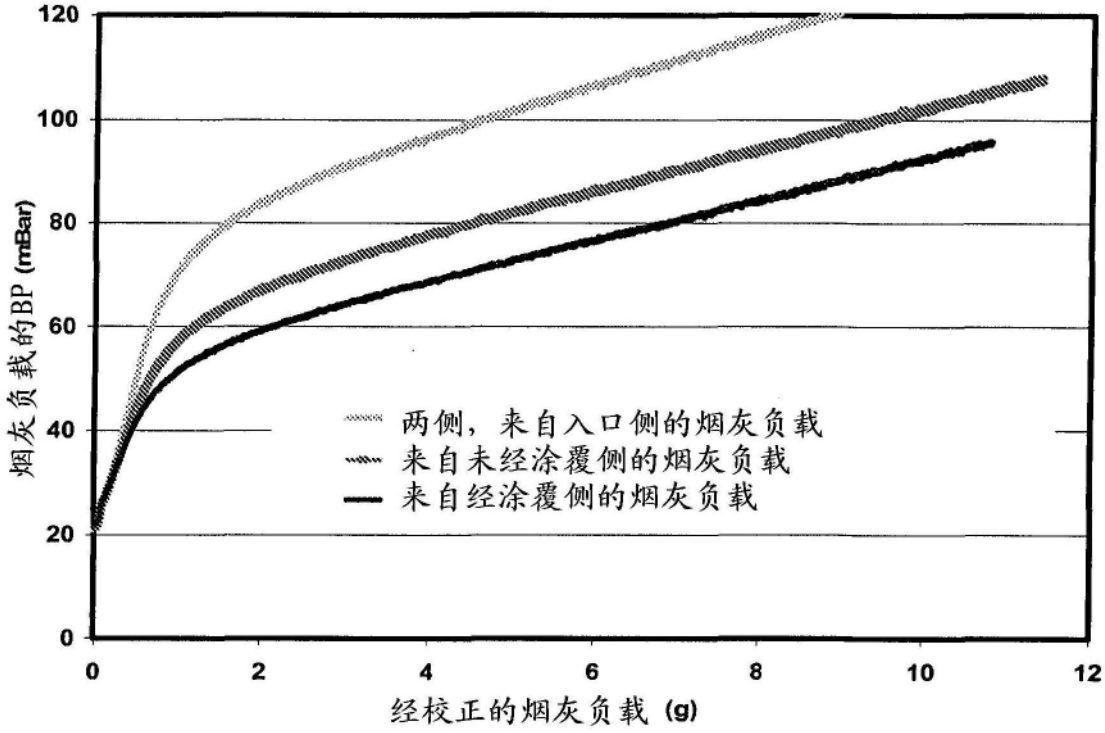

120
100
80
60
40
20
0
烟灰负载的BP (mBar)
0
2
4
6
8
10
12
经校正的烟灰负载 (g)
两侧，来自入口侧的烟灰负载
来自未经涂覆侧的烟灰负载
来自经涂覆侧的烟灰负载

图4