



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101291719 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200680038925. 9

(22) 申请日 2006. 10. 23

(30) 优先权数据

307473/2005 2005. 10. 21 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/321013 2006. 10. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02007/046526 JA 2007. 04. 26

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 竹岛伸一 林孝太郎 吉田耕平

林笃史

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 蔡胜有 顾晋伟

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006. 01)

B01J 23/58 (2006. 01)

B01J 37/02 (2006. 01)

F01N 3/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2002371824 A, 2002. 12. 26,

JP 63065927 A, 1988. 03. 24,

CN 1271618 A, 2000. 11. 01,

JP 2003190793 A, 2003. 07. 08,

WO 2005037405 A1, 2005. 04. 28,

审查员 刘辉

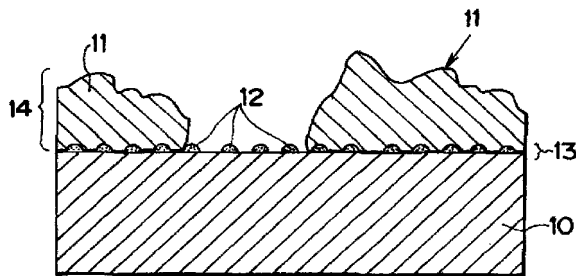
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

粒状物质净化装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种可以防止 PM 粒子过度堆积在过滤器上的 PM 净化装置。该 PM 净化装置包括通过废气的多孔过滤基材 (10) 和负载在所述过滤基材 (10) 上的催化剂成分 (11)。该装置可以捕集包含在废气中的 PM 粒子并通过氧化除去所捕集的 PM 粒子。在该装置中, 在过滤基材 (10) 表面上的催化剂成分 (11) 之间负载产生活性氧的微细粒子 (12)。PM 粒子被产生活性氧的微细粒子 (12) 产生的活性氧部分氧化以在其中引起缺陷, 由此 PM 粒子变得对氧化敏感。结果, 促进了 PM 粒子的氧化, 由此防止或降低了 PM 粒子的堆积。



1. 一种用于制造粒状物质净化装置的方法,在所述装置中,催化剂成分负载于废气通过的多孔过滤基材上,用于捕集包含在所述废气中的粒状物质并氧化所捕集的粒状物质以将其除去,其特征在于,所述方法包括:

用离子化或络合离子化的产生活性氧的微细粒子涂覆吸附有含亲油基的溶液的所述过滤基材;以及

此后,将包含氧化催化剂的所述催化剂成分负载于所述产生活性氧的微细粒子上。

2. 一种用于制造粒状物质净化装置的方法,在所述装置中,催化剂成分负载于废气通过的多孔过滤基材上,用于捕集包含在所述废气中的粒状物质并氧化所捕集的粒状物质以将其除去,其特征在于,所述方法包括:

用非极性溶剂和金属醇盐溶液在所述过滤基材上形成金属氧化物层;

此后,用产生活性氧的微细粒子涂覆所述氧化物层;以及

此后,将包含氧化催化剂的所述催化剂成分负载于所述产生活性氧的微细粒子上。

3. 根据权利要求2所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述氧化物层由选自氧化铝、二氧化硅和氧化锆中的任意物质或含有这些氧化物的复合氧化物形成。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述产生活性氧的微细粒子包括在还原气氛中产生活性氧的氧化物微细粒子或复合氧化物微细粒子。

5. 根据权利要求1所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述产生活性氧的微细粒子包括氧化镁、二氧化铈或二氧化铈-氧化锆复合氧化物的微细粒子。

6. 根据权利要求2所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述产生活性氧的微细粒子包括氧化镁、二氧化铈或二氧化铈-氧化锆复合氧化物的微细粒子。

7. 根据权利要求3所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述产生活性氧的微细粒子包括氧化镁、二氧化铈或二氧化铈-氧化锆复合氧化物的微细粒子。

8. 根据权利要求4所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述产生活性氧的微细粒子包括氧化镁、二氧化铈或二氧化铈-氧化锆复合氧化物的微细粒子。

9. 根据权利要求1所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。

10. 根据权利要求2所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:

所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。

11. 根据权利要求 3 所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:
所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。
12. 根据权利要求 4 所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:
所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。
13. 根据权利要求 5 所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:
所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。
14. 根据权利要求 6 所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:
所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。
15. 根据权利要求 7 所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:
所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。
16. 根据权利要求 8 所述的用于制造粒状物质净化装置的方法,其特征在于:
所述过滤基材是选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料;以及
所述催化剂成分包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。

粒状物质净化装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包括用于净化柴油发动机等的燃烧废气的催化剂的装置,并且更具体地,涉及一种用于除去粒状物质(PM 粒子)、尤其是含在所述废气中的碳烟灰粒子的催化剂,还涉及其制造方法。

背景技术

[0002] 用于从排放到大气中的废气除去粒状物质的过滤器在本领域是已知的。例如,日本专利申请公开特开平 9-94434 公开了一种壁流式(wallflow type)废气净化过滤器。根据日本专利申请公开特开平 9-94434 中公开的发明,当废气通过过滤基材时,在所述过滤基材中形成的孔中捕集粒状物质,并通过负载在所述孔内的催化剂氧化该粒状物质。

[0003] 日本专利特公平 7-106290 公开了一种用于该类型过滤器的基本上由铂族金属和碱土金属氧化物组成的催化剂混合物。根据日本专利特公平 7-106290 中公开的发明,通过沉积法将所述催化剂混合物负载在滤芯壁上。此外,日本专利申请公开特开 2001-271634 公开了一种排气净化装置,其中所负载的催化剂包含活性氧释放剂(discharging agent)。

[0004] 基本上,用于除去粒状物质的过滤器适于在废气通过过滤器壁时,在多孔过滤器壁(或过滤基材)的外表面和孔的内表面上捕集包含在废气中的粒状物质。根据在上述公开中公开的发明,利用催化剂积极地通过氧化(或燃烧)所捕集的粒状物质来除去所捕集的粒状物质。

[0005] 通过由日本专利申请公开特开平 9-94434 或日本专利特公平 7-106290 教导的由催化剂产生的活性氧或通过日本专利申请公开特开 2001-271634 教导的在还原性气氛中由包含在催化剂中的活性氧释放剂放出的活性氧,产生所述氧化反应。然而,活化区域被限制在距离活性氧产生处几 nm 的范围内。

[0006] 同时,通过各种方法,例如日本专利特公平 7-106290 教导的沉积法,将催化剂负载在过滤基材上。然而,由于所述催化剂是粒状物质,因此催化剂可能不一定密集地负载在过滤基材的表面上。例如,如图 5(B) 所示,在催化剂粒子 1 之间产生暴露出过滤基材 3 的表面的未覆盖区域 4。在未覆盖区域 4 的尺寸为几 μm 到约 $100\mu\text{m}$ 的情况下,粒状物质 5 可能附着到(或被捕集到)未覆盖区域 4 上,并且粒状物质 5 可能沉积到所述未覆盖区域 4 上而不会由活性氧氧化。

[0007] 当然,如此沉积的粒状物质 5 在其表面上不包含催化成分。此外,由于如此沉积的粒状物质 5 远离周围的催化剂粒子 1,因此仍然保持未覆盖区域 4。因此,随后的粒状物质 5 会附着到其上并且沉积而不发生氧化。图 5(A) 示意性地示出这样的沉积。如图 5(A) 所示,附着并沉积到未覆盖区域 4 上的粒状物质 5 逐渐生长而形成桥梁状形状。最后,相邻的桥梁上端部分会彼此连接。结果,粒状物质 5 在过滤基材 3 的外表面上形成多孔膜 6。

[0008] 如果在过滤基材 3 的外表面上形成多孔膜 6,则当废气通过该多孔膜 6 时,废气中的粒状物质 5 被多孔膜 6 捕集。这意味着粒状物质 5 不能到达负载了催化剂的过滤基材 3。也就是说,虽然可以捕集粒状物质 5,但是粒状物质 5 不能经氧化而除去。结果,所捕集的粒

状物质 5 可能被过度堆积。

[0009] 在此,假设不含催化剂的未覆盖区域也存在于过滤基材 3 中的孔 7 的内表面上;然而,上述沉积现象没有得到具体确认。这是因为粒状物质 5 可能由于以下事实而在孔 7 内被移走以便氧化:孔 7 中的空间结构相当复杂;废气的流速高;以及废气流动产生的力可能作用于粒状物质 5,使粒状物质 5 沿着孔 7 的内表面移动。

发明内容

[0010] 本发明在注意到上述技术问题的基础上进行构思,目的是提供一种能够防止粒状物质过度沉积在过滤基材的外表面上的粒状物质净化装置,以及提供其制造方法。

[0011] 为了实现上述目的,根据本发明,提供一种粒状物质净化装置,其中催化剂成分负载于废气通过的多孔过滤基材上,用于捕集包含在所述废气中的粒状物质并氧化所捕集的粒状物质以将其除去,其特征在于:将产生活性氧的微细粒子负载于所述催化剂成分之间的所述过滤基材的表面上。

[0012] 在过滤基材上,依次形成由产生活性氧的微细粒子形成的产生活性氧的微细粒子层和由催化剂成分形成的催化剂负载层。

[0013] 除上述层之外,在过滤基材上形成不同于过滤基材和催化剂成分的氧化物层,并且产生活性氧的微细粒子或产生活性氧的微细粒子层位于所述氧化物层上。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供一种用于制造粒状物质净化装置的方法,其中催化剂成分负载于废气通过的多孔过滤基材上,用于捕集包含在所述废气中的粒状物质并氧化所捕集的粒状物质以将其除去,其特征在于包括:用产生活性氧的微细粒子涂覆吸附有含亲油基的溶液的过滤基材;以及将包含氧化催化剂的所述催化剂成分负载于产生活性氧的微细粒子上。

[0015] 根据本发明的又一方面,提供一种用于制造粒状物质净化装置的方法,其中催化剂成分负载于废气通过的多孔过滤基材上,用于捕集包含在所述废气中的粒状物质并氧化所捕集的粒状物质以将其除去,其特征在于包括:用非极性溶剂和金属醇盐溶液在过滤基材上形成金属氧化物层;此后,用产生活性氧的微细粒子涂覆该氧化物层;以及此后,将包含氧化催化剂的催化剂成分负载于产生活性氧的微细粒子上。

[0016] 根据本发明,产生活性氧的微细粒子是在还原气氛中产生活性氧的氧化物微细粒子或复合氧化物微细粒子。特别地,本发明中可以使用氧化镁、二氧化铈或二氧化铈-氧化锆复合氧化物的微细粒子。

[0017] 另一方面,所述氧化物层可以由选自氧化铝、二氧化硅和氧化锆中的任意物质或含有这些氧化物的复合氧化物形成。

[0018] 此外,本发明的过滤基材可以由选自堇青石、碳化硅、非织造陶瓷和丝网中的任意多孔材料形成。此外,所述催化剂成分可以包含选自铂、钯和铑中的至少一种和选自钡和二氧化铈中的任意物质。

[0019] 根据本发明,产生活性氧的微细粒子负载于催化剂成分之间的过滤基材的表面上。因此,通过由产生活性氧的微细粒子产生的活性氧来氧化附着在催化剂成分之间的粒状物质。结果,粒状物质被氧化并除去。具体地,粒状物质由活性氧破坏,以便促进粒状物质的氧化,由此除去粒状物质。因此,可以避免或最小化由粒状物质的附着及生长所产生的

过度沉积,即使过滤基材具有不含催化剂成分的部分也是如此。

[0020] 此外,根据本发明,即使催化剂成分彼此隔离,以致在催化剂成分之间存在未覆盖的区域,产生活性氧的微细粒子层也会在催化剂负载层之下形成并且在该未覆盖的区域上部分露出。因此,可以防止过滤基材的表面以未覆盖区域的形式直接暴露,或者可以使未覆盖的区域最小化。因此,可以得到本发明的上述结构。因此,即使过滤基材具有表面上不存在催化剂成分的部分,也可以避免或最小化由粒状物质的附着及生长所产生的过度沉积。

[0021] 此外,根据本发明,可以均匀地形成产生活性氧的微细粒子或产生活性氧的微细粒子层。如上所述,将氧化性物质例如堇青石等用作过滤基材,因此,过滤基材的极性特征是局部不同的。例如,存在极性不同的部分,例如由 MgO 和 $MgOH$ 构成的部分和由 SiO_2 构成的部分。然而,根据本发明,极性特征的这种局部差异通过在过滤基材上形成氧化物层而统一。结果,产生活性氧的微细粒子可以均匀地附着到氧化物层上,以便也可以均匀地形成产生活性氧的微细粒子层。

[0022] 此外,根据本发明,使含亲油基的溶液吸附到过滤基材上,作为负载产生活性氧的微细粒子的操作的准备步骤。也就是说,该溶液对过滤基材具有极好的亲和性,并且使过滤基材的表面带有正极性。当含有产生活性氧的微细粒子(即,氧化物粒子或复合氧化物粒子)的金属元素的离子或络合离子的溶液与带有正极性的过滤基材的表面接触时,所述离子或络合离子附着到过滤基材上。结果,可以均匀地吸附产生活性氧的微细粒子,使得可以均匀地形成产生活性氧的微细粒子层。因此,可以防止产生直接暴露出位于催化剂成分之间的过滤基材表面的未覆盖区域。

[0023] 此外,根据本发明,如果含有例如烷醇铝的金属醇盐溶液和非极性溶剂溶液吸附到过滤基材上,则非极性溶剂溶液附着到极性相对较弱的部分(例如,在堇青石的情况下为由 SiO_2 构成的部分),当在随后的过程中干燥和烧结时析出金属氧化物例如氧化铝。另一方面,在亲水部分(例如,在堇青石的情况下为由 MgO 或 $MgOH$ 构成的部分),亲水性金属醇盐水解,从而析出金属氧化物例如氧化铝。由此,在整个过滤基材表面上均匀地形成例如氧化铝的金属氧化物层。因此,可以通过金属氧化物层均匀地形成产生活性氧的微细粒子或产生活性氧的微细粒子层。

附图说明

[0024] 图 1 是示意性地示出用在本发明的粒状物质净化装置中的粒状物质催化剂的一部分的图。

[0025] 图 2 是描绘在通过本发明的粒状物质净化装置净化废气的情况下 CO_2 浓度和温度之间关系的测量结果的图。

[0026] 图 3 是描绘粒状物质构造的拉曼分析结果的图。

[0027] 图 4 是示意性地示出用在本发明的粒状物质净化装置中的粒状物质催化剂的一部分的图,其中氧化物层形成为产生活性氧的微细粒子层的基底。

[0028] 图 5(A) 和 (B) 是示出粒状物质生长为桥梁状形状以形成多孔膜的状态的图。

具体实施方式

[0029] 本发明的粒状物质净化装置包括用于捕集包含在从热机例如柴油发动机排出的

废气中的粒状物质 (PM 粒子) 的过滤基材 10。图 1 以放大的比例示意性示出了过滤基材 10 的一部分。作为常规 DPF (即, 柴油机微粒滤清器) 和 DPNR (即, 柴油机微粒 NO_x 还原系统) 的基材, 过滤基材由多孔陶瓷制成。特别地, 可以将例如堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、碳化硅 (SiC)、非织造陶瓷、丝网用作过滤基材 10。

[0030] 催化剂成分 11 负载于过滤基材 10 上。根据废气净化的目的, 催化剂成分 11 选自贵金属、 NO_x 吸藏材料和氧吸藏材料。例如铂 (Pt)、钯 (Pd)、铑 (Rh) 等作为贵金属负载, 钡 (Ba) 作为 NO_x 吸藏材料负载, 二氧化铈 (CeO_2) 作为氧吸收材料负载。可按已知方法负载这些催化剂成分 11, 例如使含有上述催化剂成分的浆料吸附到过滤基材 10 上然后干燥并烧结的浆料法 (或浸渍法), 或将过滤基材 10 浸到含有上述催化剂成分的溶液中然后干燥并烧结的浸涂法。

[0031] 为了增强活性和增大表面积, 使用粒径为数十 μm 的催化剂成分 11, 这样的催化剂成分 11 分散并负载于过滤基材 10 上。当负载催化剂成分 11 时, 催化剂成分 11 由于其局部浓度差等而彼此隔离。结果, 在过滤基材 10 的表面上在几 μm 到约 $100 \mu\text{m}$ 的范围内产生未负载催化剂成分 11 的部分。该区域对应于上述未覆盖区域 4。

[0032] 根据本发明, 产生活性氧的微细粒子 12 负载于对应于未覆盖区域 4 的部分上。产生活性氧的微细粒子 12 是在还原气氛中产生活性氧 (O_2^-) 的氧化物或复合氧化物的微细粒子, 例如氧化镁 (MgO)、二氧化铈 (CeO_2)、二氧化铈氧化锆的复合氧化物 (CeZrO_x) 等。优选地, 产生活性氧的微细粒子 12 的粒径尽可能地小。特别地, 将产生活性氧的微细粒子 12 的直径调节为 $1 \mu\text{m}$ 到 $10 \mu\text{m}$ 。

[0033] 首先, 将产生活性氧的微细粒子 12 尽可能均匀地分散到过滤基材 10 的表面上, 以形成产生活性氧的微细粒子层 13, 而不是使产生活性氧的微细粒子 12 选择性地负载于在催化剂成分 11 之间的对应于未覆盖区域 4 的部分上。然后, 使催化剂成分 11 负载于产生活性氧的微细粒子层 13 上, 以形成催化剂负载层 14。因此, 即使催化剂成分 11 之间存在间隙, 形成产生活性氧的微细粒子层 13 的产生活性氧的微细粒子 12 也在所述间隙中暴露。也就是说, 产生活性氧的微细粒子 12 布置在催化剂成分 11 之间。

[0034] 在使产生活性氧的微细粒子 12 直接负载在过滤基材 10 上的情况下, 首先使含有例如苯基的亲油溶液吸附在过滤基材 10 上, 然后使离子化或络合离子化的产生活性氧的微细粒子 12 吸附到其上, 然后干燥并烧结。结果, 通过电力分散产生活性氧的微细粒子 12, 使得产生活性氧的微细粒子 12 可以均匀地负载于过滤基材 10 上。在此, 可以将氯化苯甲烃铵溶液、均苯四酸溶液、反丁烯二酸溶液、基于有机酸的溶液等用作亲油溶液。

[0035] 例如, 用如此负载有催化剂成分 11 和产生活性氧的微细粒子 12 的过滤基材 10 来构成壁直通型 (wall through type) 粒状物质净化装置, 所述装置通过在其中输送废气来捕集包含在柴油发动机等的废气中的粒状物质。在这种情况下, 可以在催化剂成分 11 和除催化剂成分 11 外的部分上捕集粒状物质。在未负载催化剂成分 11 的部分上, 如上所述暴露出产生活性氧的微细粒子 12。因此, 在不存在催化剂成分 11 的部分上捕集的粒状物质可能不被催化剂成分 11 直接氧化。然而, 捕集的粒状物质附着到产生活性氧的微细粒子 12 上。因此, 例如, 当在还原气氛中产生活性氧时, 通过产生的活性氧来氧化附着到产生活性氧的微细粒子 12 上的粒状物质。

[0036] 通过检测氧化模式, 结果证实了下列事实。为了检测将要产生的 CO_2 浓度和温度

之间的关系,使含有粒状物质的柴油发动机的燃烧废气流过本发明的负载产生活性氧的微细粒子 12 和催化剂成分 11 的过滤基材 10,同时以 10℃ / 分钟升高温度。在此,空气含量为 21%。结果如图 2 所示。

[0037] 在将空燃比 (A/F) 以脉冲方式暂时由稀薄变为化学计量或富集的情况下,在低温下,即刚刚高于 400℃ 的温度下,CO₂ 浓度达到最大浓度。另一方面,在空燃比保持稀薄的稳定状态条件的情况下,在约 600℃ 的温度下,CO₂ 浓度达到最大浓度。从结果判断,认为由产生活性氧的微细粒子 12 在因空燃比的暂时升高而形成的还原气氛中产生活性氧,并且由此促进附着的粒状物质的氧化。

[0038] 此外,为了分析由于实施将空燃比暂时变为富燃侧的脉动燃料富集供给 (rich spiking) 而产生的粒状物质形式的变化,进行拉曼分析。结果如图 3 所示。由图 3 可见,证实了粒状物质的金刚石键合和石墨键合。然而,在实施脉动燃料富集供给的情况下,由于氧化,金刚石键合和石墨键合的强度都低于稀薄 - 稳定状态情况下的强度。

[0039] 从图 2 和 3 所示的结果来判断,已证实在相对较低的温度下氧化了通常难以氧化的石墨键合态的粒状物质。推测所述氧化的机理,如下文所述。具体地,所捕集的粒状物质没有成功地被氧化和除去,而是团聚以得到石墨键合。然而,由产生活性氧的微细粒子 12 在还原气氛中产生的活性氧被吸附到石墨 π 电子上,由此破坏石墨结构。因此,推测剩余部分容易被氧化,使得全部粒状物质快速地被氧化并除去。

[0040] 在此,通过催化剂氧化并除去所捕集的附着到催化剂成分 11 上的粒状物质。因此,根据本发明的装置,可以通过由产生活性氧的微细粒子 12 产生的活性氧促进在催化剂成分 11 的氧化范围之外的部分上捕集的粒状物质的氧化,使得可以在相对低的温度下氧化以除去在这种部分上捕集的粒状物质。因此,可以避免或最小化粒状物质的过度沉积。因此,可以防止过滤基材 10 和粒状物质净化装置由于在高温下剧烈燃烧粒状物质的沉积物而损坏。

[0041] 根据本发明,可以通过使二氧化铈、氧化镁、二氧化铈氧化锆等的活性粒子吸附到过滤基材上并用催化剂层覆盖吸附有活性粒子的过滤基材来改善催化剂层的活性。因此,可以减少烃 (HC) 排放物,并可以改善催化剂层在低温下的活性。此外,由于粒状物质的沉积量和废气的压降相互关联,因此可以通过检测废气的压力来确定粒状物质的沉积量。因此,可以适当地控制实施脉动燃料富集供给的时机。

[0042] 如上所述,根据本发明,产生活性氧的微细粒子 12 负载在催化剂成分 11 之间。因此,优选尽可能均匀地负载产生活性氧的微细粒子 12。因此,优选形成中间层,其中产生活性氧的微细粒子层 13 形成在所述中间层上,而不是使产生活性氧的微细粒子 12 直接负载在过滤基材 10 上。也就是说,中间层为氧化物层 15,提供该氧化物层 15 以消除过滤基材 10 的表面对产生活性氧的微细粒子 12 的亲性和差异。氧化物层 15 由氧化性物质例如氧化铝、二氧化硅、氧化锆等或含有这些氧化性物质的复合氧化物形成。因此,氧化物层 15 的材料是不同于过滤基材 10 和产生活性氧的微细粒子 12 的材料的氧化性物质或复合氧化物。其例子示意性地如图 4 所示。

[0043] 可以通过下文所述的方法形成氧化物层 15。由堇青石等制成的过滤基材 10 具有亲水部分和亲油部分。因此,首先将过滤基材 10 浸到混有有机金属化合物的非极性溶剂中。例如己烷、环己烷、甲苯、1-丁醇或 1-己醇的溶剂可适于用作非极性溶剂。特别地,弱

极性溶剂,即相对介电常数小于 20 的溶剂,是合适的。另一方面,可以将金属醇盐例如烷醇铝等用作金属化合物。在使过滤基材 10 与上述水溶液接触之后,干燥并烧结过滤基材 10。[0044] 结果,在过滤基材 10 的亲水部分(例如,在堇青石的情况下为由 MgO 构成的部分),亲水性金属醇盐水解,析出金属氧化物。另一方面,非极性溶剂对非亲水部分的亲和性极好,使得非极性溶剂充分地吸附到非亲水部分上。由此,当干燥和烧结时析出大量金属氧化物。因此,对于过滤基材 10 的两种不同特性,一致地负载了金属氧化物。因此,可以在整个过滤基材 10 表面上均匀地形成氧化物层。

[0045] 在使上述产生活性氧的微细粒子 12 吸附到由此形成的氧化物层 15 上的情况下,也可以用络合离子吸附法来吸附转化为络合离子的产生活性氧的微细粒子 12。在此,可以用有机酸例如琥珀酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等来产生络合离子。

[0046] 接下来将描述实施本发明的实施例和对比例。

[0047] 实施例 1

[0048] 首先,将 2 升用于过滤基材的堇青石浸到水溶液中,所述水溶液通过将 70 克金属醇盐例如烷醇铝(三仲丁醇铝,下文缩写为“ASBD”)溶于 4 升环己烷非极性溶剂中制备。在从溶液中提起堇青石基材后,吹掉多余的溶液,然后干燥并烧结所述堇青石基材。结果,氧化铝均匀地形成在堇青石基材上。

[0049] 然后,通过络合离子吸附法使作为产生活性氧的微细粒子的 CeZrO_4 粒子吸附到析出氧化铝的堇青石基材上。具体地,为了制备作为铈和铈的混合液体的络合离子溶液,分别收集 0.05 摩尔硝酸氧铈和硝酸铈,并溶于 4 升蒸馏水中。然后,将 118g 柠檬酸二氢铵和 61g 柠檬酸三铵加到溶液中。

[0050] 其后,将吸附氧化铝的堇青石基材浸到络合离子溶液中,以吸附络合离子。为了促进溶液的扩散,在溶液中上下移动堇青石基材,该吸附过程持续一小时。结果,溶液中的铈络合离子和铈络合离子几乎完全吸附到堇青石基材上。

[0051] 此后,用载体涂覆吸附了上述络合离子的堇青石基材,并将贵金属和 NO_x 吸藏材料负载于其上。结果,制备了 DPNR 催化剂。通过已知方法实施那些载体的涂覆工艺以及贵金属和 NO_x 吸藏材料的负载工艺。具体地,用含有氧化铝以及氧化铝溶胶的浆料浸渍堇青石基材,然后干燥并烧结以形成涂层。此后,用预定量的预定浓度的醋酸钡浸渍堇青石基材,并加热以负载钡(Ba)。然后,用碳酸氢铵将负载的钡变为碳酸盐。

[0052] 此后,用二硝基二胺硝酸铂水溶液将铂负载在其上,并用硝酸铈水溶液进一步负载铈。

[0053] 对比例

[0054] 作为比较的基础,通过常规方法制备 DPNR 催化剂。具体地,通过如下步骤制备 DPNR 催化剂:用载体涂覆堇青石基材,并将贵金属和 NO_x 吸藏材料负载于其上,但不进行实施例 1 的吸附 CeZrO_4 粒子的过程。

[0055] (评价)

[0056] 测量粒状物质的沉积量。如果过滤器功能正常,则粒状物质进入到在过滤基材上形成的孔中。因此,在沉积量和压降之间建立预定的关系。这意味着通过检测废气的压力可以确定粒状物质的沉积量。然而,如参照图 5 所述,如果粒状物质沉积到过滤基材的外表面上,则粒状物质生长而形成桥梁状形状。最终,相邻的桥梁上端部分会彼此连接。结果,

粒状物质在过滤基材的外表面上形成多孔膜。如果在过滤基材的外表面上形成多孔膜,则通过多孔膜捕集粒状物质。也就是说,粒状物质不会进入到孔中。这意味着沉积量和压降之间的关系将不再有效。因此,实施例 1 和对比例的 DPNR 催化剂中沉积的粒状物质都直接氧化而变为 CO_2 , 通过分析 CO_2 进行评价。

[0057] 具体地,在试验中使用配备有直列式四缸 2 升直接柴油喷射式发动机的机动车。在各试验中发动机配备有(2 升)实施例 1 和对比例的 DPNR 催化剂。在两个试验中,在 120km/h 的最大速度下进行 200km 的机动车耐久运转,然后测量粒状物质的沉积量。除了上述之外,以 20 秒的时间间隔实施 2 秒的脉动燃料富集供给。作为试验的结果,根据对比例的 DPNR,粒状物质的沉积量为 4.5g/L。另一方面,根据实施例 1 的 DPNR,粒状物质的沉积量仅为 0.9g/L。因此,根据本发明的装置,大大降低了粒状物质的沉积量。这意味着改进了粒状物质的氧化能力。

[0058] 推断这种改进的原因如下所述。即,根据对比例,省略了负载产生活性氧的微细粒子例如 CeZrO_4 粒子的准备(前处理)步骤。因此,在未负载催化剂成分的过滤基材的部分处直接暴露过滤基材的外表面或用于贵金属和 NO_x 吸藏材料目的的涂层。如上所述,在未负载催化剂成分的部分上吸附或捕集的粒状物质难以被氧化。因此,所述粒状物质长成桥梁状形状,如图 5 所示的,最终在过滤基材的外表面上形成多孔膜。因此,降低了粒状物质向过滤基材的催化剂层的流入几率,由此进一步促进粒状物质的沉积。另一方面,根据实施例 1 的 DPNR,在不存在催化剂成分的过滤基材的部分外表面上吸附或捕集的粒状物质可以通过由存在于所述部分上的产生活性氧的粒子产生的活性氧容易地氧化。因此,防止粒状物质生长成桥梁状形状或多孔膜,并允许所述粒状物质顺利地进入到过滤基材的催化剂层中以被氧化并除去。由此,防止粒状物质进一步沉积。

[0059] 此外,认为实施例 1 的 DPNR 的氧化能力的这种改进的因素之一在于产生活性氧的微细粒子被均匀地负载,换句话说,均匀地形成了产生活性氧的微细粒子层。根据实施例 1,为了均匀地形成产生活性氧的微细粒子层,在产生活性氧的微细粒子层和过滤器(或堇青石)基材之间形成作为中间层的氧化物层。估计该氧化物层起到如下所述的所用。

[0060] 首先,堇青石基材包含具有少量羟基的部分(即,亲水部分),亲水 ASBD 在此处水解,并且氧化铝在这些部分上析出。其次,对于弱极性的环己烷水溶液,堇青石基材不具有亲水基团的剩余部分的亲和性极好。因此,混有烷醇铝的环己烷溶液充分地附着到堇青石基材不具有亲水基团的部分上。也就是说,当干燥和烧结时在所述部分上充分析出氧化铝。如此,堇青石基材在其表面上包含两种具有不同特性的部分。然而,可以通过使用两种具有不同特性的反应液体,即亲水烷醇铝和亲油非极性溶剂,均匀地析出氧化铝。在由此均匀地形成的氧化物层上形成产生活性氧的微细粒子层,因此,也均匀地形成产生活性氧的微细粒子层。

[0061] 根据本发明的另一方面,也可以直接在堇青石等的过滤基材上形成产生活性氧的微细粒子层。例子如下文的实施例 2 所述。

[0062] 实施例 2

[0063] 首先,将 136g 氯化苯甲烃铵溶于 4 升蒸馏水中。然后,将堇青石的过滤基材浸在所制备的水溶液中并放置约 30 分钟。

[0064] 除了上述之外,为了制备作为锆和铈的混合液体的络合离子溶液,分别采取 0.05

摩尔硝酸氧铈和硝酸铈，并溶于 4 升蒸馏水中。然后，将 118g 柠檬酸二氢铵和 61g 柠檬酸三铵加到溶液中。

[0065] 在从氯化苯甲烃铵溶液中提起过滤基材后，吹掉多余的溶液。然后，将过滤基材浸到硝酸氧铈和硝酸铈的溶液中，以吸附络合离子。为了促进溶液的扩散，在溶液中上下移动过滤基材，该吸附过程持续一小时。结果，溶液中的铈络合离子和铈络合离子几乎完全吸附到过滤基材上。

[0066] 然后，如在实施例 1 中那样，用载体涂覆过滤基材，然后通过已知方法将贵金属和 NO_x 吸藏材料负载于其上以制备 DPNR 催化剂。

[0067] 如实施例 1 那样，也进行耐久运转试验以评价由此制备的 DPNR 催化剂。试验结果类似于实施例 1 的 DPNR 催化剂的结果。

[0068] 具体地，作为产生活性氧的微细粒子的 CeZrO_4 粒子可以均匀地分散并吸附到过滤基材上。因此，即使催化剂成分彼此隔离使得在其间可不存在催化剂成分，产生活性氧的微细粒子也会暴露在这些区域上。在这些区域上吸附或捕集的粒状物质被活性氧破坏，由此促进粒状物质的氧化。因此，可以避免或最小化粒状物质的过度沉积。

[0069] 由此通过氯化苯甲烃铵溶液的作用而均匀地形成产生活性氧的微细粒子层。也就是说，由于氯化苯甲烃铵含有亲油基团，因此其对堇青石的过滤基材的亲性和性极好。此外，当氯化苯甲烃铵吸附到其上时，过滤基材表面被赋予正极性。相反，上述络合离子带有负极性。也就是说，络合离子和过滤基材彼此强烈地相互作用，使得络合离子电性吸附到带有正极性的过滤基材的几乎所有部分上。结果，待形成产生活性氧的微细粒子层的络合离子均匀地分散并吸附到过滤基材上。由此，可以均匀地形成产生活性氧的微细粒子层。

[0070] 为了证实在粒状物质氧化速率上的改进，分别在实施例 1 和 2 以及对比例的 DPNR 催化剂上进行发动机台架试验。在该试验中使用 2 升涡轮增压柴油发动机，2 升 DPNR 催化剂放置在涡轮增压器的正后方。用 60Nm 以 2400rpm 稳定地驱动该发动机，并在低温燃烧下以 40 秒的时间间隔实施 3 秒的脉动燃料富集供给。在上述条件下，废气温度为约 310℃。

[0071] 在上述条件下驱动发动机 30 分钟，然后取出 DPNR 催化剂。此后，从通过在电炉中与空气反应放出的 CO_2 的量得到过滤器中粒状物质（即，碳）的沉积量。

[0072] 如表 1 所示，本发明实施例 1 和 2 的粒状物质的残留（或沉积）量减少到对比例的量的约三分之一。因此，明显提高了实施例 1 和 2 的氧化速率。在此，在实施例 1 和 2 以及对比例中的所有催化剂中，催化剂的特性是相同的。也就是说，唯一差别是存在于过滤基材上的产生活性氧的微细粒子层。这意味着这种氧化速率差异是由产生活性氧的微细粒子层的作用引起的。从结果判断，暗示沉积在过滤器上但不与催化剂直接接触的粒状物质的量减少了。

[0073] 表 1

[0074] 运转后粒状物质在 DPNR 上的沉积量

[0075]

	粒状物质 (C) 的量 (g)
对比例	0.214

实施例 1	0.075
实施例 2	0.070

[0076] 工业实用性

[0077] 本发明可用在制造用于通过燃烧燃料产生动力的装置的领域中,以及用在制造用于净化废气的装置的领域中。

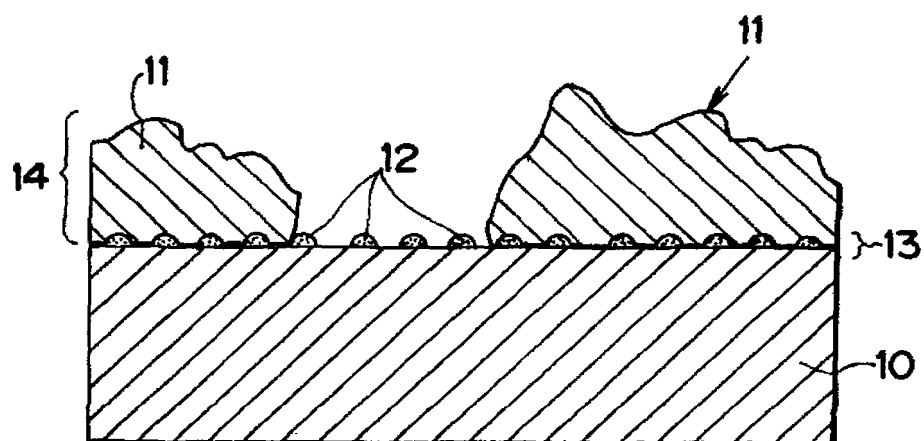


图 1

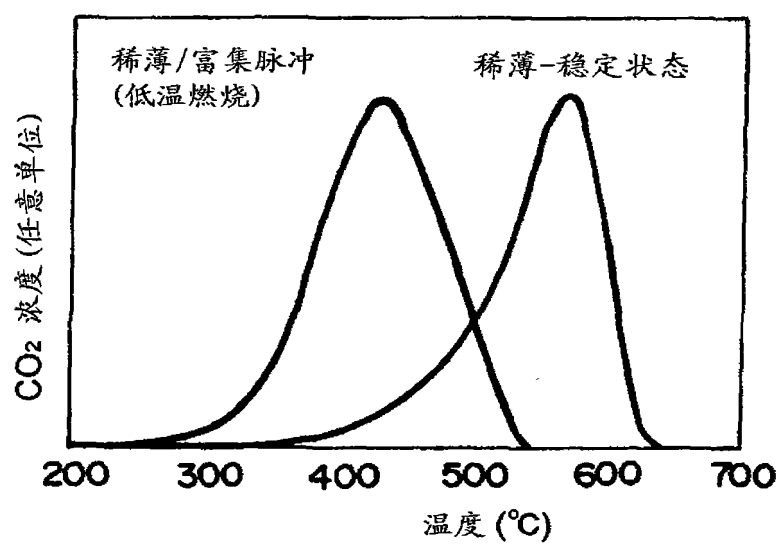


图 2

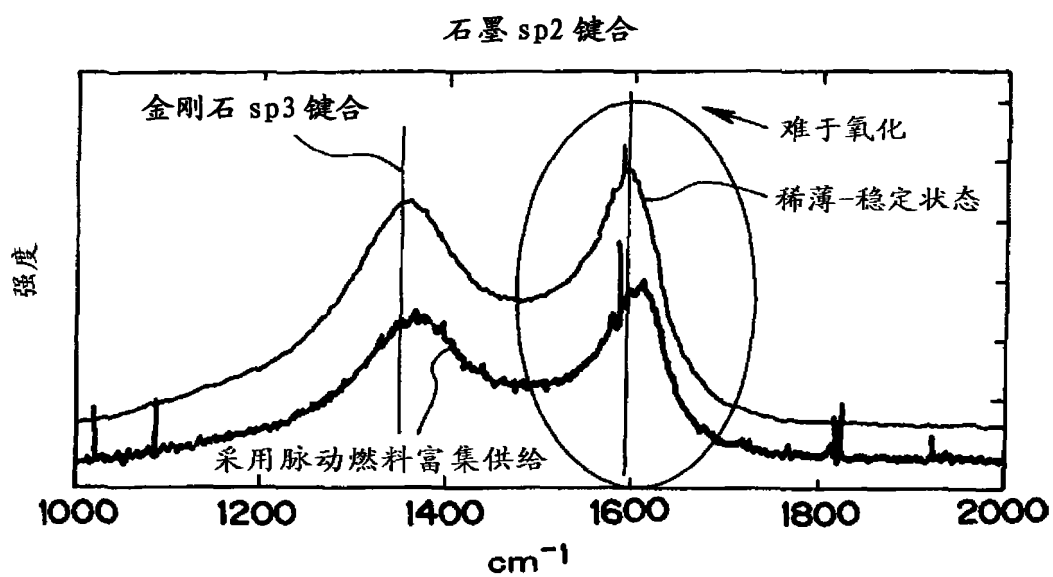


图 3

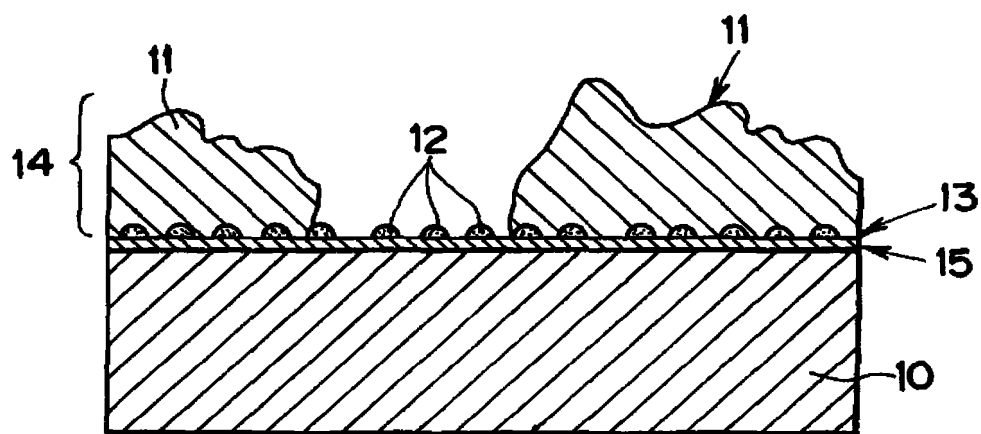
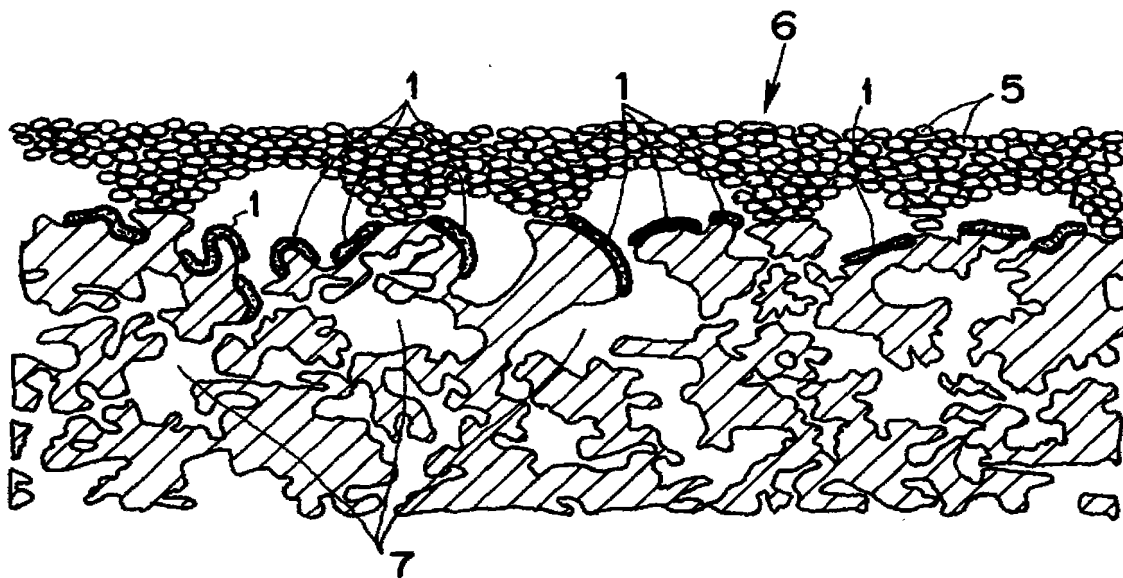


图 4

(A)



(B)

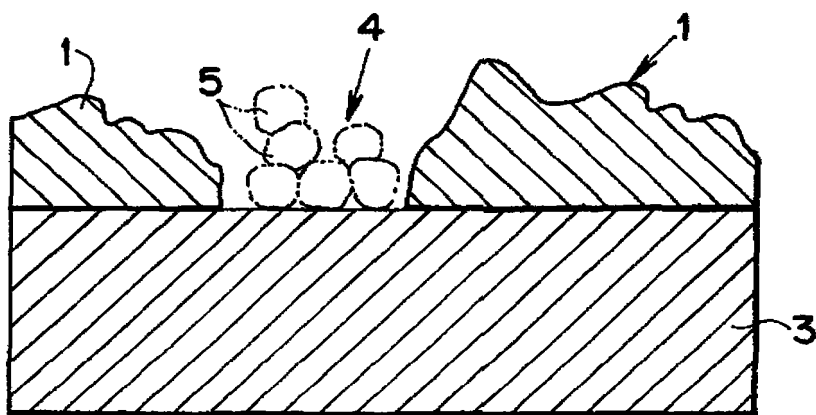


图 5