



(51) МПК
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/025 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013125287/04, 01.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.07.2011

(30) Конвенционный приоритет:

02.11.2010 DK PA201000991;
09.12.2010 DK PA201001111

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2014 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.10.2015 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2010051983 A1, 14.05.2010 . US
20100175372 A1, 15.07.2010. US 20090196812 A1,
06.08.2009 . WO 2008106523 A2, 04.09.2008 . RU
2059841 C1, 10.05.1996(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 03.06.2013(86) Заявка РСТ:
EP 2011/003258 (01.07.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/059145 (10.05.2012)Адрес для переписки:
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"(72) Автор(ы):
ЙОХАНСЕН Кельд (DK)(73) Патентообладатель(и):
ХАЛЬДОР ТОПСЕЭ А/С (DK)R U
2 5 6 4 8 5 4
C 2
C 4
5 4
8 4
6 4
2 5 6 4
R UR U
2 5 6 4 8 5 4
C 2

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗИРУЕМОГО САЖЕВОГО ФИЛЬТРА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения катализируемого сажевого фильтра, который включает стадии: а) обеспечения пористого тела фильтра, имеющего распределющую сторону и сторону фильтрата; б) обеспечения каталитического покрытия типа «washcoat», содержащего частицы первой катализаторной композиции, которая является активной в отношении селективного каталитического восстановления оксидов азота, вместе с частицами второй катализаторной композиции, которая является активной в отношении окисления

монооксида углерода, углеводородов и аммиака, и частицами третьей катализаторной композиции, которая является активной в отношении селективного окисления аммиака в азот совместно со второй катализаторной композицией, где частицы первой катализаторной композиции имеют модальный размер частиц меньше, чем средний размер пор указанного сажевого фильтра, и где частицы второй и третьей катализаторной композиции имеют модальный размер частиц больше, чем средний размер пор указанного сажевого фильтра; с) нанесения на

R U 2 5 6 4 8 5 4 C 2

тело фильтра каталитического покрытия типа «washcoat» путем введения покрытия типа «washcoat» в выпускной конец стороны фильтрата; и d) сушки и термической обработки покрытого тела фильтра с получением катализируемого сажевого фильтра. Технический

результат заключается в улучшении способа получения многофункционального катализируемого фильтра благодаря более простой и дешевой организации процесса производства. 9 з.п. ф-лы, 1 пр.

R U 2 5 6 4 8 5 4 C 2



(51) Int. Cl.
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 37/025 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013125287/04, 01.07.2011

(24) Effective date for property rights:
01.07.2011

Priority:

(22) Date of filing: 01.07.2011

(30) Convention priority:
02.11.2010 DK PA201000991;
09.12.2010 DK PA201001111

(43) Application published: 10.12.2014 Bull. № 34

(45) Date of publication: 10.10.2015 Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: 03.06.2013

(86) PCT application:
EP 2011/003258 (01.07.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/059145 (10.05.2012)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"(72) Inventor(s):
JOKhANSEN Kel'd (DK)(73) Proprietor(s):
KhAL'DOR TOPSEEh A/S (DK)

C2

4

5

6

4

8

5

4

2

5

U

R

R
U
2
5
6
4
8
5
4C
2

(54) FABRICATION OF CATALYSED EXHAUST FILTER AND CATALYSED EXHAUST FILTER

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to fabrication of catalysed exhaust filter effects in steps as follows. a) Making of the filter porous body with distribution side and filtrate side. b) Fabrication of wash-coat-type catalytic coating containing particles of the first catalyst composition. The latter is active relative to selective catalytic reduction of nitrogen oxides in combination with the particles of second catalytic composition. The latter is active relative to reduction of carbon monoxide, hydrocarbons and ammonia. This involves the particles of third catalytic composition with respect to selective oxidation of ammonia to nitrogen along with second

catalytic composition. Here, particles of first catalytic composition feature modal size of particles smaller than mean size of pores of said exhaust filter. Also, particles of second and third catalytic compositions feature modal size of particles larger than mean size of pores of said exhaust filter. c) Application of wash-coat-type catalytic coating on filter body by feeding said coating into exhaust end of filtrate side. d) Filter coated body is dried and thermally treated to produce catalysed exhaust filter.

EFFECT: perfected process of exhaust filter production owing to simple and less expansive process.

10 cl, 1 ex

Настоящее изобретение относится к многофункциональным катализируемым сажевым фильтрам дизельных двигателей. В частности, изобретение относится к способу получения катализируемых сажевых фильтров, имеющих как активность в отношении удаления оксидов азота посредством известного процесса селективного катализического восстановления (СКВ), так и окислительную активность в отношении окислительной конверсии углеводородов и монооксида углерода, которые содержатся в выхлопном газе, в воду и диоксид углерода и в отношении конверсии избытка аммиака, используемого в качестве восстановителя в процессе СКВ, в азот.

Изобретение, кроме того, обеспечивает катализируемый сажевый фильтр,

катализируемый СКВ катализатором в его впускной/дисперсионной стороне и стенках фильтра, и катализатором проскочившего аммиака вместе с катализатором окисления в выпускной стороне/стороне проницания фильтра.

Кроме несгоревших углеводородов выхлопной газ дизельного двигателя содержит оксиды азота (NO_x) и твердые частицы. NO_x, углеводороды и твердые частицы являются веществами и химическими соединениями, представляющими опасность для здоровья и окружающей среды и должны быть восстановлены или удалены из выхлопных газов машины путем пропускания выхлопного газа через сажевый фильтр и несколько катализаторных блоков.

Как правило, эти фильтры представляют собой сажевые фильтры пристеночного течения с сотовой структурой, в которых сажа улавливается на или в продольных внутренних стенках сотового фильтра.

Помимо сажевого фильтра, системы очистки выхлопных газов, раскрытие в уровне техники, содержат также катализический блок, имеющий активность в отношении селективного восстановления NO_x в азот по реакции с аммиаком, и дизельный катализатор окисления.

Для того чтобы удалить избыток аммиака, который впрыскивается в выхлопные газы для применения в процессе СКВ, ряд известных систем очистки выхлопных газов дополнительно по направлению потока содержит катализический блок, катализирующий превращение аммиака в азот, так называемый катализатор проскочившего аммиака.

Многофункциональные сажевые фильтры дизельных двигателей, покрытые катализаторами, катализирующими вышеупомянутые реакции, также известны в уровне техники.

В известных многофункциональных фильтрах разные катализаторы сегментарно или зонально нанесены на некоторые зоны фильтра.

Сегментарное или зональное нанесение разных катализаторов на фильтр является дорогостоящим и трудным способом получения.

В американской патентной заявке US 2010/0175372 в одном варианте осуществления описывается система обработки выхлопных газов дизельного двигателя, в которой имеется фильтр, катализируемый СКВ катализатором с диспергирующей стороны фильтра и катализатором окисления аммиака и дизельным катализатором окисления со стороны проницания. СКВ катализатор наносится в виде покрытия типа «washcoat» по всей матрице фильтра с последующим нанесением катализатора окисления аммиака на выпускные каналы фильтра. Дизельный катализатор окисления наносится в качестве верхнего слоя на катализаторе окисления аммиака в выпускных каналах.

По сравнению с известным техническим приемом, настоящее изобретение предлагает более простой способ получения сажевых фильтров, катализируемых разными катализаторами для селективного восстановления оксидов азота аммиаком и удаления углеводородов, монооксида углерода и избытка аммиака.

Соответственно, изобретение обеспечивает способ получения катализируемого сажевого фильтра, включающий стадии

а) обеспечения пористого тела фильтра, имеющего дисперсионную сторону и сторону проницания;

5 б) обеспечения каталитического покрытия типа «washcoat», содержащего частицы первой катализаторной композиции, которая является активной в отношении селективного каталитического восстановления оксидов азота, вместе с частицами второй катализаторной композиции, которая является активной в отношении окисления монооксида углерода, углеводородов и аммиака, и частицами третьей катализаторной 10 композиции, которая является активной в отношении селективного окисления аммиака в азот совместно со второй катализаторной композицией, где частицы первой катализаторной композиции имеют модальный размер частиц меньше чем средний размер пор указанного сажевого фильтра, и где частицы второй и третьей катализаторных композиций имеют модальный размер частиц больше чем средний 15 размер пор указанного сажевого фильтра;

с) нанесения на тело фильтра каталитического покрытия типа «washcoat» путем введения покрытия типа «washcoat» в выпускной конец стороны проницания; и

д) сушки и термической обработки покрытого тела фильтра с получением катализируемого сажевого фильтра.

20 Термин "впускной конец", который используется выше и далее в описании, означает конец фильтра и каналы, с которыми контактируют нефильтрованный газ, а термин "выпускной конец" означает конец фильтра и каналы, где фильтрованный газ покидает тело фильтра.

Используемые здесь термины "дисперсионная сторона" и "сторона проницания"

25 относятся, соответственно, к каналам фильтра, которые расположены лицом к выхлопным газам, содержащим сажевые частицы, и к каналам, которые расположены лицом к отфильтрованным выхлопным газам.

Главное преимущество способа, соответствующего настоящему изобретению, заключается в том, что фильтр может быть покрыт одним покрытием типа «washcoat», 30 содержащим три типа каталитических составов, катализирующих разные реакции. При введении покрытия типа «washcoat» в выпускной конец стороны проницания, частицы СКВ катализатора будут диффундировать в пористую стенку фильтра и к дисперсионной стороне, в то время как частицы катализатора окисления углеводородов/монооксида углерода и катализатора окисления аммиака остаются снаружи пор внутренних 35 продольных перегородок в стороне проницания фильтра. Тем самым получение многофункционального катализируемого фильтра было сильно улучшено благодаря более простой и дешевой организации процесса производства.

Дополнительным преимуществом покрытия фильтра различными типами катализаторов в форме смеси частиц катализаторов стал улучшенный теплообмен и 40 прогрев во время холодного старта. В результате становится возможным начать впрыск восстановителя и удаление NOx по реакции СКВ быстрее после запуска двигателя, чем было известно до сих пор.

Согласно одному варианту осуществления изобретения, частицы первого катализатора в покрытии типа «washcoat», который активны в отношении селективного 45 каталитического восстановления NOx, содержат по меньшей мере один из цеолита, силикоалюмофосфата, ионообменного цеолита или силикоалюмофосфата, промотированного железом и/или медью, одного или более оксидов благородных металлов и катализаторной подложки по меньшей мере одного из оксида церия в смеси

с оксидом вольфрама на титанооксидной подложке, алюмооксидной подложке, цирконийоксидной подложке или кремнийоксидной подложке.

Предпочтительными цеолитами для применения в настоящем изобретении являются бета цеолит или цеолит шабазит.

5 Предпочтительным силикоалюмофосфатом со структурой шабазита для применения в настоящем изобретении является SAPO 34, промотированный медью.

Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, вторая катализаторная композиция, которая является активной в отношении окисления углеводородов, монооксида углерода и аммиака, содержит смесь платины и палладия, 10 имеющую подложку на основе по меньшей мере одного из оксида алюминия, диоксида титана, диоксида церия, диоксида кремния и диоксида циркония.

В другом варианте осуществления изобретения, третья катализаторная композиция, которая является активной в отношении селективного окисления аммиака в азот, содержит цеолит, промотированный медью и/или железом, или силикоалюмофосфат 15 со структурой шабазита, промотированный медью или/или железом, предпочтительно промотированный цеолит представляет собой бета цеолит или цеолит шабазит.

Для того чтобы сформировать покрытие типа «washcoat» для применения в настоящем изобретении, первая, вторая и третья катализаторные композиции, обычно в форме частиц, размалываются или укрупняются до требуемого размера частиц и 20 суспендируются в воде или органических растворителях, необязательно с добавлением связывающих веществ, улучшителей вязкости, пенообразующих веществ или других технологических добавок.

Покрытие типа «washcoat» может быть получено путем суспенсирования частиц первого, второго и третьего катализатора в виде единой суспензии или путем получения 25 трех разных суспензий, а именно первой суспензии с частицами СКВ катализатора, второй суспензии с частицами катализатора окисления углеводородов/монооксида углерода/аммиака и третьей суспензии с частицами катализатора селективного окисления аммиака, и смешивания трех суспензий в таком объемном соотношении, чтобы получить покрытие типа «washcoat» с требуемым количеством частиц первого, второго и третьего 30 катализатора.

Как уже упоминалось выше, чтобы позволить частицам СКВ катализатора эффективно диффундировать во внутренние продольные перегородки в ходе нанесения покрытия типа «washcoat» на фильтр и предотвратить композиции катализаторов окисления от диффундирования из стороны проницания в дисперсионную сторону, 35 СКВ катализатор имеет средний размер частиц меньше чем средний диаметр пор фильтра, и композиции катализаторов окисления аммиака и углеводородов/монооксида углерода имеют средний размер частиц больше чем средний диаметр пор.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретения, фильтр находится в форме монолита пристеночного течения («wall flow») с множеством продольных 40 каналов, разделенных продольным пористыми стенками, где дисперсионная сторона каналов имеет открытый впускной конец, а также выпускной конец, закупоренный заглушкой, и сторона проницания каналов имеет выпускной конец, закупоренный заглушкой, а также открытый выпускной конец.

Тело фильтра покрывается покрытием типа «washcoat» согласно обычной практике, 45 включая применение вакуумного засасывания через фильтр, нанесения покрытия типа «washcoat» под давлением или путем нанесения окунанием.

При применении вакуумного процесса нанесения типа «washcoat», вакуум создается с впускного конца дисперсионной стороны.

При применении метода нанесения окунанием, фильтр погружается в значительной степени в баню, в которой находится суспензия для создания типа «washcoat», с выпускного конца стороны проницания. В этом методе выпускной конец стороны проницания может быть незакупоренным в ходе нанесения.

5 Изобретение, кроме того, обеспечивает катализируемый сажевый фильтр, полученный в соответствии с любым из описанных выше вариантов осуществления настоящего изобретения.

10 Примеры подходящих материалов для фильтра для применения в настоящем изобретении представляют собой карбид кремния, титанат алюминия, кордиерит, оксид алюминия, муллит или их комбинации.

Количество первого катализатора на фильтре обычно составляет 20-180 г/л и количество комбинированных второй и третьей катализаторных композиций на фильтре обычно составляет 10-80 г/л. Полное количество катализатора на фильтре обычно находится в диапазоне 40-200 г/л.

15 Преимущество полученного таким образом фильтра заключается в уменьшенном падении давления и улучшенной экономии топлива по сравнению с известными системами очистки выхлопных газов, в которых фильтр и каталитические блоки являются отдельно стоящими.

Пример

20 Используется стандартное высокопористое тело фильтра из SiC, закупоренное заглушкой, с пористостью приблизительно 60% и средним размером пор стенок около 18 мкм.

25 Суспензия первого катализатора готовится путем смешивания и диспергирования 100 г силикоалюмофосфата SAPO-34, промотированного 2%-й медью, в 200 мл деминерализованной воды на литровый фильтр. Добавляют диспергирующее вещество Zephrym PD-7000 и противовспенивающее вещество. Суспензия измельчается на шаровой мельнице. Средний размер частиц находится между 5 и 10 мкм и этот размер меньше чем средний диаметр пор в стенках фильтра пристеночного течения.

30 Суспензия второй катализаторной композиции на первой стадии готовится из смеси платины и палладия (молярное соотношение 3:1), осажденных на частицы оксида алюминия со средним размером частиц больше чем средний размер пор стенок фильтра. Суспензию смеси готовят путем смешивания 20 г этого порошка в 40 мл деминерализованной воды на литровый фильтр. На второй стадии суспензию третьей катализаторной композиции получают из порошка бета цеолита с 1,0% медью с

35 модальным размером частиц больше чем средний размер пор стенок фильтра. Указанную суспензию получают путем смешивания и диспергирования 20 г порошка бета цеолита с медью в 40 мл деминерализованной воды на литровый фильтр. Добавляют диспергирующее вещество Zephrym PD-7000 и противовспенивающее вещество.

40 Суспензии, полученные на двух стадиях, затем смешивают и далее диспергируют. Модальный размер частиц готовой суспензии больше чем средний размер пор стенок фильтра пристеночного течения.

45 Суспензию комбинированной второй катализаторной и третьей катализаторной композиции затем примешивают в суспензию первой композиции СКВ катализатора, тем самым получая готовую суспензию катализаторов для нанесения покрытия типа «washcoat».

Готовую суспензию катализаторов наносят в виде покрытия типа «washcoat» на фильтр с выпускного конца стороны проницания фильтра с помощью стандартных способов нанесения покрытия типа «washcoat». Фильтр с нанесенным покрытием затем

сушится и прокаливается при 750°C.

Формула изобретения

1. Способ получения катализируемого сажевого фильтра, включающий стадии

5 а) обеспечения пористого тела фильтра, имеющего дисперсионную сторону и сторону проницания;

б) обеспечения каталитического покрытия типа «washcoat», содержащего частицы первой катализаторной композиции, которая является активной в отношении селективного каталитического восстановления оксидов азота, вместе с частицами

10 второй катализаторной композиции, которая является активной в отношении окисления монооксида углерода, углеводородов и аммиака, и частицами третьей катализаторной композиции, которая является активной в отношении селективного окисления аммиака в азот совместно со второй катализаторной композицией, где частицы первой катализаторной композиции имеют модальный размер частиц меньше чем средний

15 размер пор указанного сажевого фильтра, и где частицы второй и третьей катализаторной композиции имеют модальный размер частиц больше чем средний размер пор указанного сажевого фильтра;

с) нанесения на тело фильтра каталитического покрытия типа «washcoat» путем введения покрытия типа «washcoat» в выпускной конец стороны проницания; и

20 д) сушки и термической обработки покрытого тела фильтра с получением катализируемого сажевого фильтра.

2. Способ по п. 1, в котором первая катализаторная композиция содержит по меньшей мере один из цеолита, промотированного железом и/или медью, силикоалюмофосфата, ионообменного цеолита или силикоалюмофосфата, одного или более из оксидов 25 неблагородных металлов и катализаторной подложки по меньшей мере одного из оксида церия в смеси с оксидом вольфрама на титанооксидной подложке, алюмооксидной подложке, цирконийоксидной подложке или кремнийоксидной подложке и их смесей.

3. Способ по п. 2, в котором цеолит представляет собой бета цеолит или цеолит 30 шабазит.

4. Способ по п. 2, в котором силикоалюмофосфат со структурой шабазита представляет собой катализатор SAPO 34, промотированного медью.

5. Способ по п. 1, в котором вторая катализаторная композиция содержит смесь 35 платины и палладия, имеющую подложку на основе по меньшей мере одного из оксида алюминия, диоксида титана, диоксида церия, диоксида кремния и диоксида циркония.

6. Способ по п. 1, в котором третья катализаторная композиция содержит цеолит, промотированный медью и/или железом, или силикоалюмофосфат со структурой шабазита, промотированный медью и/или железом.

7. Способ по п. 6, в котором цеолит представляет собой бета цеолит или цеолит со 40 структурой шабазита.

8. Способ по п. 1, в котором указанный фильтр находится в форме монолита пристеночного течения с множеством продольных каналов, разделенных продольными пористыми стенками, при этом дисперсионную сторону каналов имеет открытый выпускной конец, а также выпускной конец, закупоренный заглушкой, и сторона 45 проницания каналов имеет выпускной конец, закупоренный заглушкой, а также открытый выпускной конец.

9. Способ по п. 1, в котором покрытие типа «washcoat» вводится с выпускного конца стороны проницания.

10. Способ по любому из пп. 1-7, в котором покрытие типа «washcoat» наносится до установки заглушек на впускной конец стороны проницания.

5

10

15

20

25

30

35

40

45