



(21)申請案號：111148743

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl.：

*B01J23/40 (2006.01)**B01J29/44 (2006.01)**B01J35/02 (2006.01)**B01D53/72 (2006.01)**B01D53/94 (2006.01)**F01N3/10 (2006.01)**F02B43/00 (2006.01)*

(30)優先權：2021/12/20

美國

63/265,727

(71)申請人：英商強生麥特公司 (英國) JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY

(GB)

英國

(72)發明人：後補 後補 CHEN, HAI-YING (US)；費德科 喬瑟夫 FEDEYKO, JOSEPH (US)；

吉爾摩 雅各布 GILMORE, JACOB (US)；後補 後補 LU, JING (US)；麥克納馬

拉 尼可拉斯 MCNAMARA, NICHOLAS (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

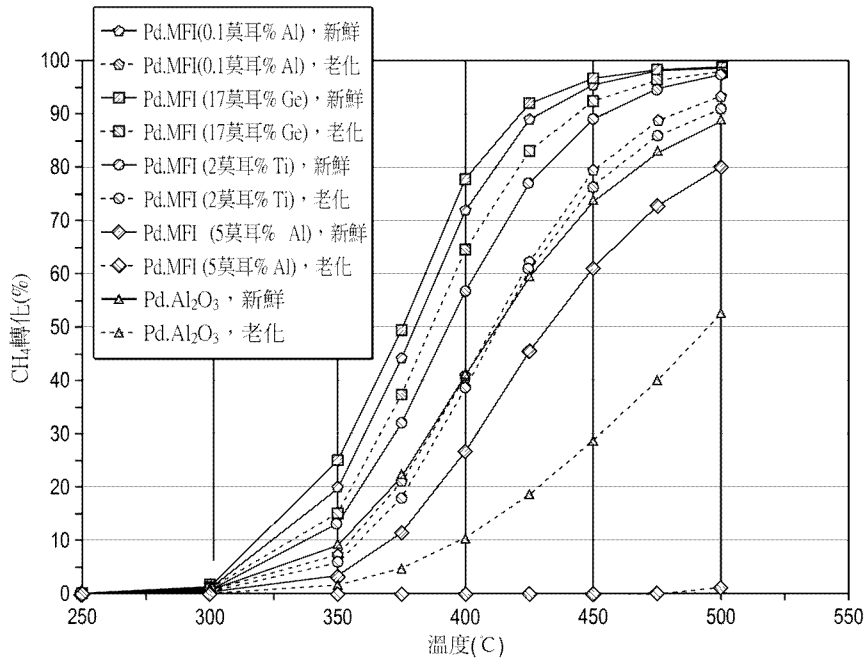
用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料

(57)摘要

本發明係關於一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料，該催化性材料包含分子篩及擔載於該分子篩上之鉑族金屬(PGM)，其中該分子篩具有包含矽、氧、鈦及視需要之鍍之架構，且具有含量 約0.20 莫耳%之非鈦雜原子 T 原子，其中鈦係以 1 至 3 莫耳%之量存在。本發明進一步關於觸媒物件及關於經壓縮之天然氣燃燒及排氣系統。

The present invention relates to a catalytic material for treating an exhaust gas produced by a natural gas engine, which catalytic material comprises a molecular sieve and a platinum group metal (PGM) supported on the molecular sieve, wherein the molecular sieve has a framework comprising silicon, oxygen, titanium and optionally germanium, and has a content of non-titanium heteroatom T-atoms of about 0.20 mol%, wherein the titanium is present in an amount of from 1 to 3 mol%. The present invention further relates to a catalyst article and to a compressed natural gas combustion and exhaust system.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料

【英文發明名稱】

A CATALYTIC MATERIAL FOR TREATING AN EXHAUST GAS PRODUCED BY A NATURAL GAS ENGINE

【中文】

本發明係關於一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料，該催化性材料包含分子篩及擔載於該分子篩上之鉑族金屬(PGM)，其中該分子篩具有包含矽、氧、鈦及視需要之鍺之架構，且具有含量 \leq 約0.20莫耳%之非鈦雜原子T原子，其中鈦係以1至3莫耳%之量存在。本發明進一步關於觸媒物件及關於經壓縮之天然氣燃燒及排氣系統。

【英文】

The present invention relates to a catalytic material for treating an exhaust gas produced by a natural gas engine, which catalytic material comprises a molecular sieve and a platinum group metal (PGM) supported on the molecular sieve, wherein the molecular sieve has a framework comprising silicon, oxygen, titanium and optionally germanium, and has a content of non-titanium heteroatom T-atoms of \leq about 0.20 mol%, wherein the titanium is present in an amount of from 1 to 3 mol%. The present invention further relates to a catalyst article and to a compressed natural gas combustion and exhaust system.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料

【英文發明名稱】

A CATALYTIC MATERIAL FOR TREATING AN EXHAUST GAS PRODUCED BY A NATURAL GAS ENGINE

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料，且特別地關於具有改良之甲烷氧化活性及水熱耐久性之催化性材料。

【先前技術】

【0002】 越來越關注天然氣作為替代燃料用於傳統上使用汽油及柴油燃料之車輛及固定引擎。天然氣主要由具有可變比例之其他烴諸如乙烷、丙烷及丁烷(在一些沉積物中高至20%)之甲烷(通常係70至90%)及其他氣體組成。其可從油田或天然氣田商業產生且廣泛用作用於發電、工業聯產及家用供暖(domestic heating)之燃燒能源。其亦可用作汽車燃料。

【0003】 天然氣可以壓縮天然氣(CNG)及液化天然氣(LNG)之形式用作運輸燃料。將CNG運送於加壓至3600 psi (約248巴)的罐中且具有每單位體積約35%的汽油之能量密度。LNG具有為CNG的2.5倍之能量密度且主要用於重型汽車。在-162°C將其冷卻至液體形式且結果體積減小600倍，意指LNG比CNG更容易運輸。生物-LNG可係天然(化石)氣的替代，係從沼氣(biogas)產生，藉由厭氧消化從有機物質(organic matter) (諸如

掩埋場廢棄物或糞肥)衍生得。

【0004】天然氣具有許多環境益處：其係通常含有少量雜質之較清潔燃燒燃料，其每碳含有比傳統烴燃料更高的能量(Bti)，從而導致低碳二氧化碳排放(低25%的溫室氣體排放)，且其具有與柴油及汽油相比更低的PM及NO_x排放。沼氣可進一步減少此類排放。

【0005】與其他石化燃料相比，採用天然氣之其他推動因素包括高豐度及低成本。

【0006】與重型及輕型柴油引擎相比，天然氣引擎排放極低PM及NO_x (分別減少高達95%及70%)。然而，NG引擎產生之廢氣經常含有顯著量之甲烷(所謂的「甲烷逃逸(methane slip)」)。目前，限制從此等引擎排放之法規包括Euro VI及美國環境保護局(US Environmental Protection Agency) (EPA)溫室氣體立法。此等對甲烷、氮氧化物(NO_x)及微粒物質(particulate matter) (PM)施加排放限制。

【0007】用於以甲烷為燃料之引擎之兩種主要操作模式係化學計量條件($\lambda = 1$)及貧燃燒條件($\lambda \geq 1.3$)。熟知基於鈀之觸媒為兩種條件下最具活性類型之甲烷氧化觸媒。化學計量及貧燃燒壓縮天然氣引擎之受調節之排放限制可分別藉由施用鈀-銻三元觸媒(TWC)或鉑-鈀氧化觸媒來滿足。

【0008】此種Pd基觸媒技術之發展取決於克服在就由於硫、水及熱老化所致之成本及觸媒去活化方面之挑戰。

【0009】甲烷係最不活潑之烴且需要高能量來打破主要C-H鍵。烷烴之點火溫度一般隨著燃料與空氣比之增加及與C-H鍵強度相關之烴鏈長度之增加而降低。已知就Pd基觸媒而言，甲烷轉化之起燃溫度係高於

其他烴(其中「起燃溫度」意指轉化達到50%之溫度)。

【0010】 當在化學計量條件($\lambda = 1$)下操作時，TWC用作燃燒甲烷之有效且具有成本效益之後處理系統。由於此種烴之極低反應性及經由熱及化學效應之觸媒去活化，因此高水準之甲烷轉化需要具有 $>200 \text{ gft}^{-3}$ 之高總鉑族金屬(pgm)負載之主要雙金屬性Pd-Rh觸媒以滿足壽終總烴(THC)法規。使用高pgm負載將改良化學計量CNG引擎中之整體HC轉化。然而，高甲烷轉化可利用基於引擎校準計相對低pgm來達成，亦即控制空氣與燃料比以便操作接近化學計量或富含化學計量；該pgm負載亦可根據關於甲烷及非甲烷轉化之地區法規要求而變化。

【0011】 在極其氧化條件下， NO_x 之還原及甲烷之氧化亦更困難。對於貧燃燒CNG應用，在較低溫度下進行甲烷燃燒需要高總pgm負載($>200 \text{ gft}^{-3}$)之Pd-Pt。與化學計量引擎不同，還原劑亦需要注入至排氣物流以便能夠在存在過量氧下還原 NO_x 。此通常係呈氨(NH_3)之形式，且因此貧燃燒應用需要與彼等為化學計量之系統完全不同的觸媒系統，其中有效 NO_x 還原可藉由在稍微豐富或化學計量條件下使用CO或HC來達成。

【0012】 由於甲烷在較低溫度下之非反應性(或不良反應性)性質，因此在冷啟動及閑置情境期間，主要對於其中排氣溫度低於化學計量之貧燃燒而言，導致甲烷排放增加。為改良甲烷在較低溫度下之反應性，一種選項係使用高pgm負載，此增加成本。

【0013】 天然氣觸媒，尤其是Pd基觸媒可遭受水(5至12%)及硫($<0.5 \text{ ppm SO}_2$ 含在潤滑油中)的毒化的影響，尤其是在貧條件下，此導致觸媒之轉化率經時顯著降低。由於水所致之去活化因形成羥基、碳酸鹽、甲酸鹽及其他中間物於觸媒表面上而是顯著的。該活性係可逆的且

若移除水則可完全回收。然而，此係不實際的，因為甲烷燃燒進料因甲烷中高含量之H而總是含有高含量之水。

【0014】 H₂O可係抑制劑或促進劑，端視空氣與燃料比(亦即 λ)而定。在化學計量及還原條件($\lambda > 1$)下，H₂O可在CNG及汽油引擎中透過蒸汽重整反應充作烴氧化之促進劑。然而，對於在 $\lambda > 1$ 下操作之貧燃燒CNG，H₂O充作甲烷氧化之抑制劑。瞭解水抑制效應及設計對H₂O的存在更具耐受性之觸媒至關重要。在嘗試控制貧燃燒CNG之甲烷排放時，此將允許改良。

【0015】 雖然引擎排氣中硫含量極低，但Pd基觸媒在硫暴露時因形成穩定硫酸鹽而顯著去活化。再生觸媒以便恢復硫毒化之後的活性具有挑戰性且將通常需要高溫、富操作(rich operation)或二者。此在化學計量操作中可輕鬆達成但在貧燃燒中更困難。貧燃燒車輛以比化學計量車輛高得多的空氣與燃料比操作且將需要注入高得多的濃度之還原劑以切換至富操作。由於不良引擎暫態控制及點火系統導致的高水平之不啟動(misfire)事件所致之熱去活化破壞觸媒且相應地導致高水平之排氣排放。

【0016】 含鈀觸媒在貧及化學計量條件下去活化，但硫毒化在貧操作(lean operation)中比熱老化具有更顯著的影響。硫毒化可藉由添加少量Pt至Pd觸媒改良。此係因為由於形成硫酸鈀所致之硫抑制在添加Pt後可顯著減少。然而，添加Pt進一步增加成本。

【0017】 US2016/0236147係關於一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料，該催化性材料包含具有含量 ≤ 0.20 莫耳%之雜原子T原子之矽沸石，其中該雜原子可視需要包含鈦。該文獻之內容係以引用

之方式併入本文中。

【0018】 因此，希望提供用於天然氣燃燒及廢氣處理以藉由解決觸媒去活化，諸如藉由硫、水及熱老化來減少甲烷排放，而不增加觸媒的成本之改良之系統。本發明之一個目標係解決該問題、處理與先前技術相關之缺點、或至少提供其商業上有用之替代。

【發明內容】

【0019】 根據第一態樣，提供：

一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料，該催化性材料包含分子篩及支撐於該分子篩上之鉑族金屬(PGM)，

其中該分子篩具有包含矽、氧、鈦及視需要之鋳之架構，且具有含量 \leq 約0.20莫耳%之非鈦雜原子T原子，

其中鈦係以1至3莫耳%之量存在。

【0020】 發明人已意外地發現，採用1至3莫耳%之鈦含量之此種催化性材料具有對甲烷之有利氧化活性，特別是在甲烷係含有過量氧之廢氣之一部分時。相較於習知氧化觸媒，該催化性材料可在相對低的溫度下達成高甲烷轉化效率。該催化性材料在氣體混合物及水蒸氣存在下具有良好熱穩定性及運轉(on-stream)穩定性。

【0021】 本發明之催化性材料顯示對甲烷之驚人地好的氧化活性。其亦可具有低甲烷起燃溫度。為達成令人滿意的甲烷轉化活性，可能不需要將催化性材料加熱至高溫。

【0022】 本發明之催化性材料之另一個優點係其具有良好熱穩定性，特別是在水熱條件下(亦即在水蒸氣存在下)。當催化性材料在相對高的溫度下使用時，催化性材料對甲烷之氧化活性不會顯著降低。

【0023】 本發明之催化性材料提供的另一優點係在相對低的溫度(例如 $< 500^{\circ}\text{C}$)下，在水蒸氣存在下之運轉活性不會如在氧化鋁載觸媒中所觀測到衰減。

【圖式簡單說明】

【0024】 將結合以下非限制性附圖進一步描述本發明，其中：

【0025】 圖1顯示藉由本發明達成的水熱耐久性之改良。

【實施方式】

【0026】 在以下段落中，更詳細地界定不同態樣/實施例。除非另有相反指示，否則如此界定的每個態樣/實施例可與任何一或多個其他態樣/實施例組合。特別地，指示為較佳或有利的任何特徵可與指示為較佳或有利的任何其他一或多個特徵組合。

【0027】 本發明係關於一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料。亦即，該催化性材料係用於催化性處理來自於天然氣燃燒引擎之廢氣以便在其排放至大氣之前轉化或轉變該等氣體之組分以便滿足排放法規。當天然氣被燃燒時，其將產生二氧化碳及水，但廢氣則亦含有一定量之另外甲烷(及其他短鏈烓)，其需要在將排氣排放至大氣之前催化移除。該等廢氣亦通常含有顯著量之水及硫，其可積聚且去活化觸媒。

【0028】 在行動應用中，天然氣燃燒可經結構設計成在貧或化學計量配置中運行。「行動應用」意指該系統可一般適合用於汽車或其他車輛(例如越野車(off-road vehicles))中 – 在此類系統中，燃料供應及需求在操作期間可能變化，端視操作者要求(諸如加速度)而定。在行動應用中，一般可以富模式暫時運行該系統，此與溫度之顯著增加相關，此有助於燒掉毒化觸媒的硫且移除累積水。

【0029】 在固定系統中，天然氣燃燒亦可經結構設計成在貧或化學計量條件下操作。固定系統之實例包括氣體渦輪及發電系統-在此類系統中，該等燃燒條件及燃料組合物一般在長操作時間保持恆定。此意指，與行動應用相比，再生步驟移除硫及水分污染物之機會很小。因此，本文所述的益處可對固定應用具有特定益處。亦即，尤其期望在再生觸媒之機會有限時提供具有高度耐受硫及水分之觸媒。

【0030】 雖然上述「貧」及「化學計量」系統描述為「行動」及「固定」，但應明瞭，兩種系統類型可在一系列不同應用中使用。

【0031】 該催化性材料包含分子篩及擔載於該分子篩上之鉑族金屬(PGM)。當PGM包含鈀(Pd)時，可獲得極佳氧化活性。較佳地，該鉑族金屬(PGM)係選自由鈀(Pd)、及鉑(Pt)及鈀(Pd)之組合組成之群。鈀之總量可係0.1至20重量%，較佳0.2至15重量%，更佳0.5至10重量%。

【0032】 當鉑族金屬(PGM)係鉑(Pt)及鈀(Pd)之組合時，則Pt及Pd之組合可選自由單獨擔載之Pt及Pd、Pt及Pd之混合物、Pt及Pd之合金、及Pt及Pd之混合物及合金組成之群。當該PGM係單獨擔載之Pt及Pd時，則Pt及Pd之顆粒擔載於分子篩之不同部位上。Pt及Pd之混合物或合金較佳係雙金屬性的。

【0033】 較佳地，該分子篩包含鉑族金屬(亦即如上文所定義的)作為唯一過渡金屬，較佳係唯一鉑族金屬(亦即除彼等明確列舉者外可不存在其他鉑族金屬)。

【0034】 該催化性材料可較佳由基本上由(i)鉑族金屬(PGM)及/或其氧化物；及(ii)如本文所定義的分子篩組成；其中該鉑族金屬(PGM)係選自由鉑(Pt)、鈀(Pd)、及鉑(Pt)及鈀(Pd)之組合組成之群。

【0035】 該PGM擔載於分子篩上。術語「擔載」在此上下文中係指與分子篩締合之PGM。通常，該PGM(例如以離子締合或以共價締合)與分子篩之矽醇基締合。在不希望受理論約束下，威信活性PGM位點與矽醇基(諸如矽醇巢位點及/或末端Si-OH (或Si-O-)基)締合，該矽醇基可存在於分子篩之外表面上及/或空腔內。

【0036】 一些PGM可位於分子篩之孔內部。該催化材料可具有(亦即催化材料之PGM之量之)至少1重量%之位於分子篩之孔內部之PGM，較佳係至少5重量%，更佳係至少10重量%。分子篩之孔內部的PGM之量可使用習知技術或藉由描述於SAE 2013-01-0531中之方法來確定。

【0037】 該催化性材料可具有(亦即催化性材料之PGM之量之) ≤ 75 重量%之位於分子篩之孔內的PGM，較佳 ≤ 50 重量%。

【0038】 該分子篩具有包含矽、氧及鈦之架構，且具有含量 \leq 約0.20莫耳%之雜原子T原子。

【0039】 如此項技術中已知，術語「T原子」係「四面體配位原子」的縮寫，其存在於分子篩之架構中。

【0040】 術語「雜原子」如本文中在「T原子」之上下文中所用係指非矽、非氧且非鈦之原子(亦即非矽、非鈦、非氧雜原子)，較佳係非矽、非鍺、非鈦及非氧之原子(亦即非矽、非鍺、非鈦及非氧雜原子)。該分子篩可具有包含一或多個雜原子T原子之架構。該雜原子可例如選自由鋁(Al)、硼(B)、鎵(Ga)、鋅(Zn)、鐵(Fe)、釩(V)及其任何二者或更多者之組合組成之群。更佳地，該雜原子係選自由鋁(Al)、硼(B)、鎵(Ga)、鋅(Zn)、鐵(Fe)、及其任何二者或更多者之組合組成之群。

【0041】 該分子篩可具有基本上由矽、氧、鈦、鍺及雜原子T原子

組成之架構。較佳地，該分子篩具有基本上由矽、氧、鈦及雜原子T原子組成之架構。更佳地，該分子篩可具有基本上由矽、氧及鈦(例如作為架構之組成原子)組成之架構，其中鈦之量係如本文中所定義(例如雜原子T原子之含量係0.00莫耳%)。

【0042】 該分子篩可較佳具有含量 $<$ 約0.17莫耳%，更佳 \leq 約0.15莫耳%，諸如 $<$ 約0.15莫耳%，且甚至更佳 \leq 約0.12莫耳% (例如 $<$ 約0.12莫耳%)之雜原子T原子。

【0043】 視需要，該分子篩可具有含量 \geq 約0.001莫耳%，較佳 \geq 約0.010莫耳%，更佳 \geq 約0.020莫耳%之雜原子T原子。

【0044】 在一些情況下，該分子篩可不具有雜原子T原子含量(亦即該分子篩不包含雜原子T原子)。

【0045】 當該分子篩具有包含鍺之架構時，則鍺(例如鍺T原子)之量可係 \leq 約20莫耳%，視需要 \leq 10莫耳%。

【0046】 該鈦係以1至3莫耳%，較佳2莫耳%之量存在於分子篩中。

【0047】 該分子篩可係微孔或介孔的。根據「微孔」及「介孔」之IUPAC定義(參見Pure & Appl. Chem., 66(8), (1994), 1739-1758)，微孔分子篩具有小於2 nm之直徑之孔及介孔分子篩具有2 nm至50 nm之直徑之孔。

【0048】 該分子篩可係介孔的。當該分子篩係介孔分子篩時，則通常地，該介孔分子篩可選自由MCM-41、MCM-48、MCM-50、FSM-16、AMS、SBA-1、SBA-2、SBA-3、SBA-15、HMS、MSU、SBA-15及KIT-1組成之群。

【0049】 通常，該分子篩，特別是在該分子篩係微孔性時，具有選

自由AEI、AFI、AFX、ANA、AST、ASV、ATS、BCT、BEA、BEC、BOF、BOG、BRE、CAN、CDO、CFI、CGS、CHA、-CHI、CON、DAC、DDR、DOH、DON、EAB、EDI、EEI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAR、FAU、FER、GON、HEU、IFR、IFW、IFY、IHW、IMF、IRN、IRR、-IRY、ISV、ITE、ITG、ITH、ITN、ITR、ITT、ITV、ITW、IWR、IWS、IWV、IWW、JOZ、KFI、LEV、LOV、LTA、LTF、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MOR、MOZ、MRE、MSE、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MVY、MWW、NAB、NES、NON、NSI、OBW、OFF、OKO、PAU、PCR、PHI、POS、RHO、-RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SEW、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFS、SFV、SFW、SGT、SOD、SOF、SSF、-SSO、SSY、STF、STI、STO、STT、STW、-SVR、SVV、SZR、TON、TUN、UFI、UOS、UOV、UTL、UWY、VET、VNI及VSV組成之群之架構類型。前述三字母代碼中之各者均代表根據「IUPAC沸石命名委員會(IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature)」及/或「國際沸石協會結構委員會(Structure Commission of the International Zeolite Association)」之架構類型。

【0050】 較佳地，該分子篩係沸石。該沸石可稱為含有二氧化矽之沸石，諸如矽沸石。該沸石可係鈦矽酸鹽沸石。因此，該沸石可係具有低含量之雜原子T原子(諸如鋁(Al)、硼(B)、鎵(Ga)及視需要亦鋅(Zn)、鐵(Fe))之矽(亦即含有高二氧化矽)沸石。

【0051】 該矽沸石或純二氧化矽沸石可係選自下表之沸石。

【0052】 如此項技術中已知，矽沸石具有包含 SiO_4 四面體之架構。

矽沸石	架構類型
SSZ-24	AFI
十八卡西(octadecasil)	AST
SSZ-55	ATS
沸石 β	BEA
ITQ-14	BEC
CIT-5	CFI
菱沸石	CHA
十-十二卡西	DDR
十二卡西 (dodecasil)-1H	DOH
UTD-1	DON
EU-1	EUO
經脫鋁之沸石-Y	FAU
鎂鹼沸石	FER
GUS-1	GON
SSZ-42	IFR
ITQ-4	IFR
ITQ-32	IHW
ITQ-7	ISV
ITQ-3	ITE
ITQ-13	ITH
ITQ-12	ITW
ITQ-24	IWR
ITQ-29	LTA
ZSM-11	MEL
矽質岩	MFI
SSZ-61	-

矽沸石	架構類型
ZSM-5	MFI
MCM-35	MTF
ZSM-39	MTN
十二卡西 (dodecasil)-3c	MTN
CF-4	MTN
ZSM-23	MTT
ZSM-12	MTW
ITQ-1	MWW
MCM-22	MWW
SSZ-35	MWW
nonasil	NON
RUB-41	RRO
RUB-3	RTE
RUB-10	RUT
RUB-24	RWR
SSZ-73	SAS
σ -2	SGT
方鈉石三噁烷	SOD
方鈉石乙二醇	SOD
SSZ-35	STF
ITQ-9	STF
MU-26	STF
SSZ-23	STT
θ -1	TON
SSZ-26	-
SSZ-31	-

【0053】 一般較佳地，該分子篩，特別是當該分子篩係沸石時，具有選自由AEI、ANA、ATS、BEA、CDO、CFI、CHA、CON、DDR、ERI、FAU、FER、GON、IFR、IFW、IFY、IHW、IMF、IRN、-IRY、ISV、ITE、ITG、ITN、ITR、ITW、IWR、IWS、IWV、IWW、JOZ、LTA、LTF、MEL、MEP、MFI、MRE、MSE、MTF、MTN、MTT、MTW、MVY、MWW、NON、NSI、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、SEW、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFS、SFV、SGT、SOD、SSF、-SSO、SSY、STF、STO、STT、-SVR、SVV、TON、TUN、UOS、UOV、UTL、UWY、VET、VNI組成之群之架構類型。更佳地，該分子篩或沸石具有選自由BEA、CDO、CON、MEL、MWW、

MFI及FAU組成之群之架構類型，甚至更佳地，該架構類型係選自由BEA及MFI組成之群。最佳地，該沸石具有MFI架構。

【0054】 該沸石可選自小孔隙沸石(亦即具有八個四面體原子之最大環尺寸之沸石)、中等孔隙沸石(亦即具有十個四面體原子之最大環尺寸之沸石)及大孔隙沸石(亦即具有十二個四面體原子之最大環尺寸之沸石)。

【0055】 此項技術中已知用於製備具有高二氧化矽含量(例如高SAR)及特定架構類型及孔隙直徑之分子篩(特別是沸石)的各種方法。亦已知用於製備擔載於沸石上之過渡金屬諸如鉑族金屬的許多方法。參見，例如，WO 2012/166868。

【0056】 該分子篩或沸石可係小孔隙分子篩或沸石。該小孔隙分子篩或沸石較佳具有選自由AEI、AFX、ANA、CDO、CHA、DDR、EAB、EDI、EPI、ERI、IHW、ITE、ITW、KFI、LEV、MER、NSI、PAU、PHI、RHO、RTH、UFI及VNI組成之群之架構類型。更佳地，該小孔隙分子篩或沸石具有為CHA、CDO或DDR之架構類型。

【0057】 該分子篩或沸石可係中孔分子篩或沸石。該中孔分子篩或沸石較佳具有選自由MFI、MEL、MWW及EUO組成之群之架構類型。更佳地，該中孔分子篩或沸石具有選自由MFI、MEL及MWW，諸如MFI組成之群之架構類型。

【0058】 該分子篩或沸石可係大孔分子篩或沸石。該大孔分子篩或沸石較佳具有選自由AFI、CON、BEA、FAU、MOR及EMT組成之群之架構類型。更佳地，該大孔分子篩或沸石具有選自由AFI、BEA、CON及FAU，諸如BEA組成之群之架構類型。

【0059】 較佳地，該分子篩或沸石係固體。更佳地，該分子篩或沸

石係呈微粒形式。

【0060】 當該分子篩或沸石係呈微粒形式時，則通常地，該分子篩或沸石具有0.1至20微米(例如5至15微米)，諸如0.2至15微米(例如0.2至10微米或7.5至12.5微米)之D50。較佳地，該D50係0.5至10微米。為避免疑義，該D50(亦即中值粒度)測量可藉由使用例如Malvern Mastersizer 2000之雷射繞射粒度分析來獲得。該測量係基於體積之技術(亦即D50亦可稱為DV50(或 $D(v, 0.50)$)且應用數學Mie理論模型以確定粒度分佈。

【0061】 已發現，當該分子篩或沸石具有小粒度分佈(亦即較低D50)時，則與包含具有較大粒度分佈之分子篩或沸石之催化性材料相比，該催化性材料具有更高活性及水熱耐久性。在不希望受理論約束下，咸信該分子篩或沸石之矽醇基位點隨著該分子篩或沸石之粒度減小而更為鉑族金屬所及。然而，當分子篩或沸石具有更大粒度分佈時，該催化性材料可顯示更佳耐久性。

【0062】 較佳地，該分子篩具有 ≥ 1200 之SAR。可較佳地，該SAR係 ≥ 1300 ，諸如 ≥ 1500 (例如 ≥ 1700)，更佳係 ≥ 2000 ，諸如 ≥ 2200 。特別地，當雜原子T原子係鋁時，該分子篩或沸石可具有 ≥ 1200 之SAR。可較佳地，該SAR係 ≥ 1300 ，諸如 ≥ 1500 (例如 ≥ 1700)，更佳係 ≥ 2000 ，諸如 ≥ 2200 。

【0063】 當沸石具有矽醇基之豐度時，本發明之催化性材料特別有利。較佳地，該分子篩包含至少0.010 mmol/g之矽醇基。更佳地，該分子篩包含至少0.020 mmol/g之矽醇基(例如0.030 mmol/g矽醇基)。矽醇基之量可使用K-攝取法，諸如描述於實例中之K-攝取法來測定。已發現，當該分子篩(特別是沸石)含有大量矽醇基時，可達成有利之氧化活性。較

佳地，分子篩或沸石包含矽醇基，其中該等矽醇基具有起始分解溫度 $\geq 500^{\circ}\text{C}$ 。該起始分解溫度可藉由差示掃描量熱法來測定。

【0064】 具有矽醇基之分子篩或沸石可藉由在分子篩或沸石之合成期間移除有機模板或藉由通過合成後處理從分子篩或沸石移除雜原子(例如Al、B、Ga、Zn等)來獲得。在一些情況下，該等矽醇基可係分子篩或沸石架構之固有部分。

【0065】 矽醇基之存在可使用FTIR光譜法來確定。

【0066】 根據另一個態樣，提供在基材中或在基材上包含本文所述催化性材料之觸媒物件。

【0067】 觸媒物件係適合用於廢氣系統中之組分。通常，此類物件係蜂巢單塊，其亦可稱為「磚」。此等具有適合於使待處理的氣體與觸媒材料接觸以實現廢氣之組分之轉變或轉化之高表面積配置。其他形式之觸媒物件係已知的且包括板配置以及經包裹之金屬觸媒基材。本文所述的觸媒物件係適合用於所有此等已知形式中，但尤佳地，其採取蜂巢單塊之形式，因為此等提供成本與製造簡易性之良好平衡。

【0068】 該觸媒物件係用於處理來自於天然氣燃燒引擎之排氣。亦即，該觸媒物件係用於催化性處理來自於天然氣燃燒引擎之廢氣以便在其排放至大氣之前轉化或轉變該等氣體之組分以便滿足排放法規。當天然氣被燃燒時，其將產生二氧化碳及水，但廢氣亦含有一定量之另外甲烷(及其他短鏈烴)，其需要在將排氣排放至大氣之前催化移除。該等廢氣亦通常含有顯著量之水及硫，其可積聚且去活化觸媒。

【0069】 該觸媒物件可藉由施覆洗式塗層(washcoat)至基材之表面上及/或藉由擠出來製備。該觸媒物件可藉由製備洗式塗層且使用此項技

術中已知的方法(參見，例如，吾人的WO 99/47260、WO 2011/080525及WO 2014/195685)施覆其至基材上來製造。亦已知藉由擠出製備觸媒物件之方法(參見，例如，吾人的WO 2011/092519)。

【0070】 該觸媒材料可配置或擔載於基材上(例如該催化性材料係施覆至洗式塗層中基材之表面)。該催化性材料可直接配置至基材上(亦即該催化性材料係與基材之表面接觸)。另外或或者，該催化性材料可分散於基材中(例如該催化性材料係用於形成基材之擠出物之一部分)。因此，該基材係包含催化性材料之經濟出固體本體。

【0071】 可能的是，當將催化性材料分散於基材中時(例如該氧化觸媒係經濟出產物)，所得氧化觸媒可勝過其中相同催化性材料經洗式塗覆至基材上之氧化觸媒。當將催化性材料分散於基材中時(例如氧化觸媒係經濟出產物)時，則可使氧化觸媒快速去硫且與已藉由洗式塗覆催化性材料至基材上製造的氧化觸媒相比，其可具有極佳運轉穩定性(例如良好水及氧耐受性)。

【0072】 經濟出固體本體可包含以下或基本上由以下組成：i) 5至95重量%之催化性材料及(ii) 5至95%之至少一種選自由黏合劑/基質組分、無機纖維及其組合組成之群之組分。

【0073】 該黏合劑/基質組分可選自由堇青石、氮化物、碳化物、硼化物、尖晶石、耐火金屬氧化物、鋁矽酸鋰、鋳及其任何二者或更多者之混合物組成之群。

【0074】 該耐火金屬氧化物可選自由視需要經摻雜之氧化鋁、二氧化矽、氧化鈦、氧化鋳及其任何二者或更多者之混合物組成之群。二氧化矽之適宜來源(諸如黏土)描述於US 2014/0065042 A1中。

【0075】 該無機纖維可選自由碳纖維、玻璃纖維、金屬纖維、硼纖維、氧化鋁纖維、二氧化矽纖維、二氧化矽-氧化鋁纖維、碳化矽纖維、鈦酸鉀纖維、硼酸鋁纖維及陶瓷纖維組成之群。

【0076】 當將催化性材料分散於基材中時(例如該基材係包含催化性材料之經擠出固體本體)，然後，通常地，該基材具有35至75%之孔隙度。該基材之孔隙度可使用此項技術中已知的習知方法，諸如汞孔隙度法來測定。

【0077】 該觸媒物件可包含0.3至5.0 g in⁻³，較佳0.4 至3.8 g in⁻³，又更佳0.5至3.0 g in⁻³ (例如1至2.75 g in⁻³或0.75至1.5 g in⁻³)，且甚至更佳0.6至2.5 g in⁻³ (例如0.75至2.3 g in⁻³)之總催化性材料負載。

【0078】 該基材可係流過式(flow-through)基材或過濾基材。當該基材係單塊時，則該基材可係流過式單塊或過濾單塊。該基材可係蜂巢單塊。

【0079】 流過式基材通常包含具有延伸穿過其之複數個通道之蜂巢基材(例如金屬或陶瓷蜂巢基材)，該等通道在兩端開放。

【0080】 過濾基材一般包含複數個入口通道及複數個出口通道，其中該等入口通道在上游端(亦即廢氣入口側)開放且在下游端(亦即廢氣出口側)插接或密封，該等出口通道在下游端插接或密封且在下游端開放，且其中各入口通道藉由多孔結構與出口通道分開。

【0081】 當該基材係過濾基材時，較佳地，該過濾基材係壁流式過濾器。在壁流式過濾器中，每個入口通道藉由多孔結構之壁交替地與出口通道分離及反之亦然。較佳地，該等入口通道及出口通道以蜂巢配置配置。當存在蜂巢配置時，較佳地，垂直及側向鄰近於入口通道之該等通道

在上游端插入及反之亦然(亦即垂直及側向鄰近於出口通道之該等通道在下游端插入)。當從任一端觀看時，該等通道之交替插入且開放之端呈現棋盤(chessboard)的外觀。

【0082】 原則上，該基材可係任何形狀或尺寸。然而，通常選擇基材之形狀及尺寸以最佳化催化性材料至廢氣之暴露。

【0083】 該基材可例如具有管狀、纖維或微粒形式。適宜擔載基材之實例包括單塊蜂巢堇青石類型之基材、單塊蜂巢SiC型之基材、層化纖維或針織物類型之基材、泡沫類型之基材、掃流(crossflow)類型之基材、金屬絲網類型之基材、金屬多孔本體類型之基材及陶瓷顆粒類型之基材。

【0084】 根據另一個態樣，提供一種經壓縮之天然氣燃燒及排氣系統，其包括：

(i)天然氣燃燒引擎；及

(ii)排氣處理系統，其包括用於接收來自燃燒引擎之廢氣之入口及如本文所述的配置成接收且處理廢氣之觸媒物件。

【0085】 天然氣燃燒引擎係用於燃燒天然氣之引擎。較佳地，該天然氣燃燒引擎係固定引擎，較佳係燃氣渦輪(gas turbine)或發電系統。在固定應用中，天然氣燃燒可經結構設計成在貧或化學計量配置下持續操作。在此類系統中，該等燃燒條件及燃料組合物一般長操作時間地保持恆定。此意指，與行動應用相比，再生步驟移除水分污染物之機會很小。因此，本文所述的益處可對固定應用具有特定益處。亦即，尤其期望在再生觸媒之機會有限時提供具有高耐濕性之觸媒。應瞭解，貧或化學計量系統類型可用於一系列不同應用。

【0086】 排氣處理系統係適合於處理來自燃燒引擎之廢氣之系統。該排氣處理系統包括用於接收來自燃燒引擎之廢氣之入口及配置成接收且處理廢氣之觸媒物件。

實例

【0087】 現將結合以下非限制性實例進一步描述本發明，其中製備粉狀觸媒樣品。

實例1

【0088】 實例1之觸媒具有含鈹MFI沸石，其含有0.1莫耳%鋁。鈹含量係3重量%。

【0089】 藉由使用習知初濕技術用硝酸鈹之溶液浸漬具有0.1莫耳%鋁之矽MFI沸石之粉末樣品來製備實例1之觸媒。在浸漬之後，將樣品在80°C下乾燥5小時且在500°C下在靜態烘箱中在空氣中煨燒2小時。

實例2

【0090】 實例2之觸媒具有含鈹MFI沸石，其含有17莫耳%鍺。鈹含量係3重量%。

【0091】 藉由使用習知初濕技術用硝酸鈹之溶液浸漬具有17莫耳%鍺之矽MFI沸石之粉末樣品來製備實例2之觸媒。在浸漬之後，將樣品在80°C下乾燥5小時且在500°C下在靜態烘箱中在空氣中煨燒2小時。

實例3

【0092】 實例3之觸媒具有含鈹MFI沸石，其含有2莫耳%鈦。鈹含量係3重量%。

【0093】 藉由使用習知初濕技術用硝酸鈹之溶液浸漬具有2莫耳%鈦之矽MFI沸石之粉末樣品來製備實例3之觸媒。在浸漬之後，將樣品在

80°C下乾燥5小時且在500°C下在靜態烘箱中在空氣中煨燒2小時。

實例4

【0094】 實例4之觸媒具有含鈹MFI沸石，其含有5莫耳%鋁。鈹含量係3重量%。

【0095】 藉由使用習知初濕技術用硝酸鈹之溶液浸漬具有5莫耳%鋁之矽MFI沸石之粉末樣品來製備實例4之觸媒。在浸漬之後，將樣品在80°C下樣品5小時且在500°C下在靜態烘箱中在空氣中煨燒2小時。

實例5

【0096】 實例5之觸媒具有擔載於氧化鋁上之鈹。鈹含量係3重量%。

【0097】 藉由使用習知初濕技術用硝酸鈹之溶液浸漬氧化鋁之粉末樣品來製備實例5之觸媒。在浸漬之後，將樣品在80°C下乾燥5小時且在500°C下在靜態烘箱中在空氣中煨燒2小時。

【0098】 在合成催化性活性測試(SCAT)中藉由使包含1120 ppm CH₄、65 ppm C₂H₆、800 ppm CO、9% O₂、10% H₂O、6% CO₂(其餘為N₂)之氣體混合物以100,000 h⁻¹之空間速度在一定範圍之溫度(以5°C/分鐘之斜升率從250升溫至450°C)下於觸媒上流動來測試實例1至5之觸媒之新鮮及經老化之粉狀樣品之甲烷轉化活性。藉由在700°C之溫度下在在空氣中10% H₂O中老化40小時來獲得經老化之觸媒。

【0099】 如圖1中所顯示，採用2莫耳%之量的鈦導致比在含鈹MFI沸石中採用氧化鋁或採用氧化鋁擔體材料更佳的新鮮甲烷轉化。此外，此一含鈦觸媒之新鮮及經老化活性極相似，藉此證實鈦以2莫耳%之量存在於分子篩內改良含鈹沸石之水熱耐久性。當含鈹沸石用於處理來自天然氣

引擎之廢氣時，因為其在水分上很高，因此改良含鈹沸石之水熱耐久性特別有利。

【0100】 如本文所用，除非本文清楚地另作指明，否則單數形式「一」、「一個」及「該」包括複數個指示物。術語「包括」之使用旨在解釋為包括此類特徵但不排除其他特徵且亦旨在包括必然限制於彼等所述者之特徵之選項。換言之，除非本文清楚地另作指明，否則該術語亦包括「基本上由……組成」（旨在意指可存在特定的其他組分，前提是其不會實質上影響所述特徵之基本特性）及「由……組成」（旨在意指可不包括其他特徵使得若該等組分按其比例表示為百分比，此等將總計達100%，同時計算任何不可避免之雜質）之限制。

【0101】 應理解，雖然術語「第一」、「第二」等在本文中可用於描述各種要素、層及/或部分，但要素、層及/或部分不應受此等術語限制。此等術語僅用於區分一個要素、層或部分與另一者、或另一要素、層或部分。應理解，術語「於……上」旨在意指「直接於……上」使得一種材料之間沒有介入層被稱為「於」另一種材料「上」。空間相對術語，諸如「下方(under)」、「下面(below)」、「之下(beneath)」、「下部(lower)」、「之上(over)」、「上面(above)」、「上部(upper)」及類似者在本文中為方便描述可用於描述一種要素或特徵與另一要素或特徵之關係。應理解，除了描繪於附圖中之定向之外，空間相對術語旨在包涵使用或操作中的裝置之不同定向。例如，若如本文所述的裝置被翻轉，則描述為於其他要素或特徵「下方」或「下面」之要素將然後定向於其他要素或特徵「之上」或「上面」。因此，該實例術語「下方」可包涵「之上」或「下方」之定向。該裝置可係以其他方式定向且本文所用的空間相對描述

符相應地解釋。

【0102】 前述實施方式已藉由解釋及圖示提供，且不意圖限制隨附申請專利範圍之範疇。本文所示的目前較佳實施例之許多變化將為一般技術者所知曉且保持在隨附申請專利範圍及其等效物之範疇內。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種用於處理天然氣引擎產生之廢氣的催化性材料，該催化性材料包含分子篩及擔載於該分子篩上之鉑族金屬(PGM)，

其中該分子篩具有包含矽、氧、鈦及視需要之鍍之架構，且具有含量 \leq 約0.20莫耳%之非鈦雜原子T原子，

其中該鈦係以1至3莫耳%之量存在。

【請求項2】

如請求項1之催化性材料，其中該雜原子T原子係選自由鋁(Al)、硼(B)、鎵(Ga)、鋅(Zn)、鐵(Fe)、釩(V)及其任何二者或多者之組合組成之群。

【請求項3】

如請求項1或2之催化性材料，其中該架構基本上由矽、氧、鈦及雜原子T原子組成。

【請求項4】

如請求項1或2之催化性材料，其中該分子篩係沸石，較佳係MFI沸石。

【請求項5】

如請求項1或2之催化性材料，其中該鉑族金屬(PGM)之總量係0.01至30重量%。

【請求項6】

如請求項5之催化性材料，其中該鉑族金屬(PGM)係選自由鈀(Pd)、及鉑(Pt)及鈀(Pd)之組合組成之群。

【請求項7】

如請求項6之催化性材料，其中鈀之總量為0.1至20重量%。

【請求項8】

如請求項1或2之催化性材料，其中該分子篩具有 ≥ 1200 之SAR。

【請求項9】

如請求項1或2之催化性材料，其中該分子篩包含至少0.010 mmol/g之矽醇基。

【請求項10】

一種觸媒物件，其包含如請求項1至9中任一項之催化性材料於基材上。

【請求項11】

如請求項10之觸媒物件，其中該催化性材料係以洗式塗層(washcoat)提供於基材上。

【請求項12】

如請求項11之觸媒物件，其中該洗式塗層負載係1至50 g/ft³。

【請求項13】

一種觸媒物件，其包含分散於基材中之如請求項1至9中任一項之催化性材料。

【請求項14】

如請求項10至13中任一項之觸媒物件，其中該基材係流過式(flow-through)基材或過濾基材。

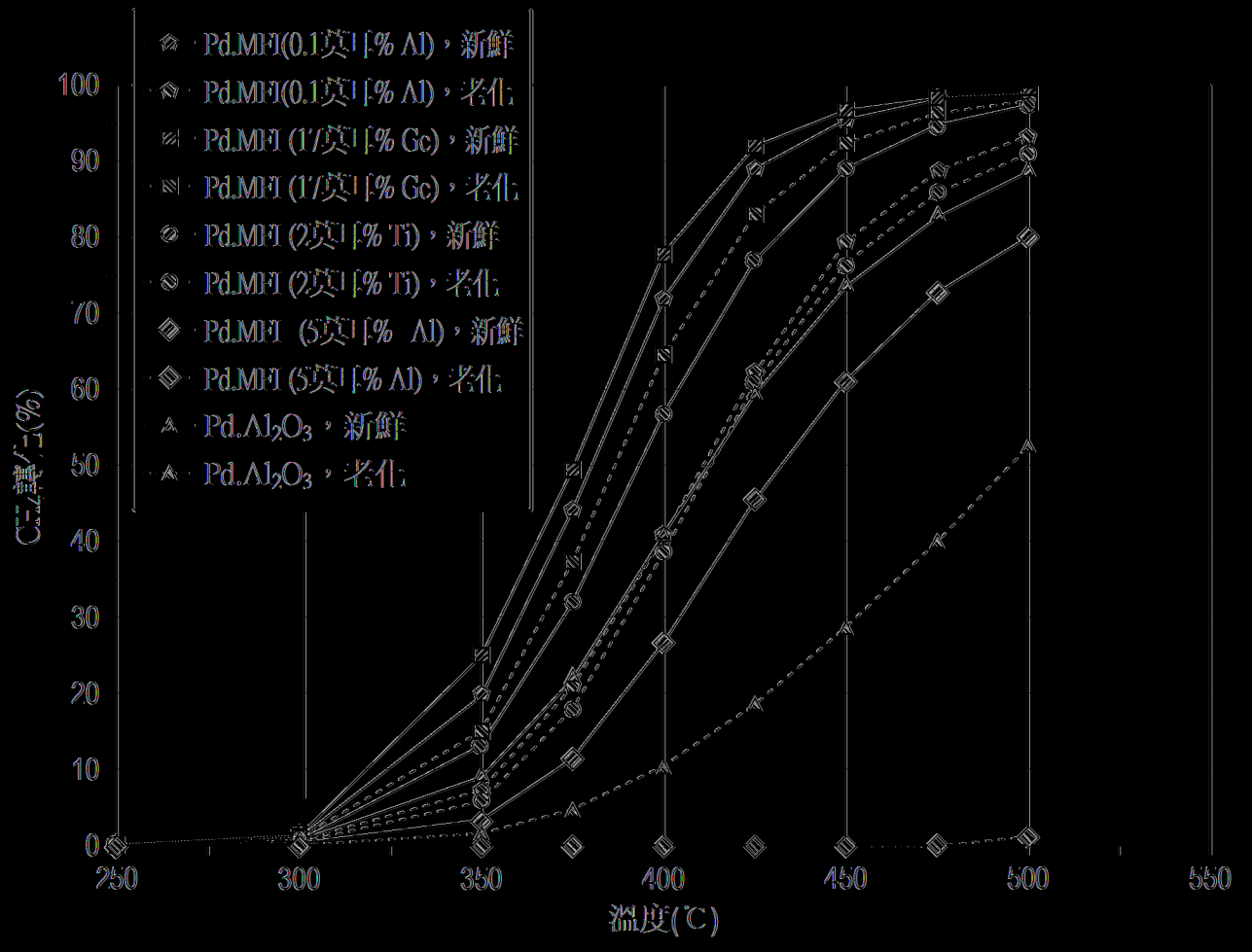
【請求項15】

一種經壓縮之天然氣燃燒及排氣系統，其包括：

(i)天然氣燃燒引擎；及

(ii)排氣處理系統，其包括用於接收來自燃燒引擎之廢氣之入口及如請求項10至14中任一項之配置成接收且處理廢氣之觸媒物件。

〔發明圖式〕



〔圖1〕