



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102869429 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 13

(21) 申请号 201180016979. 6

(22) 申请日 2011. 02. 01

(30) 优先权数据

61/300279 2010. 02. 01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2011/050170 2011. 02. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/092525 EN 2011. 08. 04

(73) 专利权人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 J. E. 科里尔 R. 多特泽

S. C. 拉罗泽 R. 勒佩特

P. J. 米林格顿 J. W. 梅奇

R. R. 拉贾拉姆 H. 施伊德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 段菊兰 李炳爱

(51) Int. Cl.

B01D 53/94(2006. 01)

B01J 23/00(2006. 01)

B01J 23/30(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1739066 A1, 2007. 01. 03,

CN 101534932 A, 2009. 09. 16,

CN 1576528 A, 2005. 02. 09,

US 2006179825 A1, 2006. 08. 17,

WO 9962619 A2, 1999. 12. 09,

US 2009/0143221 A1, 2009. 06. 04,

审查员 刘巍

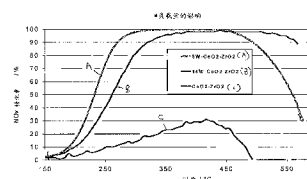
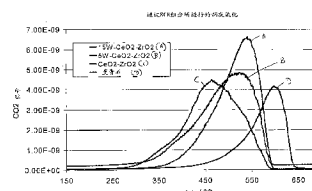
权利要求书2页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

包括组合的烟灰氧化和  $\text{NH}_3$ -SCR 的催化剂的过滤器

(57) 摘要

用于从流动的废气中过滤掉颗粒状物质的壁流式过滤器, 所述过滤器包括用于催化所述颗粒状物质中的固体碳通过氧化所进行的转化和在废气中的氮氧化物与含氮的还原剂之间的选择性还原反应两者的催化剂, 所述催化剂包括任选稳定化的二氧化铈以及选自 (i) 钨和 (ii) 钨和铁两者的至少一种金属。



1. 用于从流动的废气中过滤掉颗粒状物质的壁流式过滤器,所述过滤器包括用于催化所述颗粒状物质中的固体碳通过氧气所进行的转化和所述废气中的氮氧化物与含氮还原剂之间的选择性还原反应两者的催化剂,所述催化剂包括任选稳定的二氧化铈以及选自(1)钨和(2)钨和铁两者的至少一种金属,

其中所述催化剂包括挤出固体主体,所述挤出固体主体包括:

10-90wt%的至少一种粘结剂/基质组分;和

5-80wt%的任选稳定的二氧化铈,

其中所述至少一种金属:

(i)主要位于所述挤出固体主体的表面上;

(ii)存在于整个挤出固体主体中并且也以更高的浓度存在于所述挤出固体主体的表面上;

(iii)存在于整个挤出固体主体中并且也被承载于在挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层中;或

(iv)存在于整个挤出固体主体中,以更高的浓度存在于所述挤出固体主体的表面上并且也被承载于在所述挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层中,

其中所述涂层仅包含用于承载催化金属的任选稳定的二氧化铈。

2. 根据权利要求1的壁流式过滤器,其中所述至少一种粘结剂/基质组分选自堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,尖晶石,任选掺杂的氧化铝,硅石源,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石和它们的任何两种或多种的混合物。

3. 根据权利要求2的壁流式过滤器,其中所述尖晶石是 $MgAl_2O_4$ 或其中Mg部分地被选自Co、Zr、Zn或Mn中的金属所替代。

4. 根据权利要求2或3中任一项的壁流式过滤器,其中所述硅石源选自硅石,氧化硅溶胶,石英,熔融硅石或无定形的硅石,硅酸钠,无定形硅铝酸盐,烷氧基硅烷,聚硅氧烷树脂粘结剂,粘土,滑石或它们的任何两种或多种的混合物。

5. 根据权利要求2或3的壁流式过滤器,其中所述挤出固体主体还包括无机纤维,所述无机纤维选自碳纤维,玻璃纤维,金属纤维,硼纤维,氧化铝纤维,硅石纤维,硅石-氧化铝纤维,碳化硅纤维,钛酸钾纤维,硼酸铝纤维和陶瓷纤维。

6. 根据权利要求1或2的壁流式过滤器,其中所述二氧化铈稳定剂选自锆,镧系元素和它们的任何两种或多种的混合物。

7. 根据权利要求1或2的壁流式过滤器,其中特征(ii)、(iii)或(iv)中的(a)整个挤出固体主体中存在的所述至少一种金属;(b)以更高的浓度存在于所述挤出固体主体的表面上的至少一种金属;和(c)被承载于所述挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层之中的至少一种金属各自不同于在其它位置上存在的所述至少一种金属。

8. 根据权利要求1或2的壁流式过滤器,其中整个挤出固体主体中;位于所述挤出固体主体的表面上的大部分的至少一种金属中;在所述挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层中;或以较高的浓度存在于在所述挤出固体主体的表面上的金属总含量是0.1-20wt%。

9. 根据权利要求1或2的壁流式过滤器,其中在所述挤出固体主体的表面上的一种或多种涂层包括至少一种金属,其中所述催化剂的金属总含量是0.1-30wt%。

10. 根据权利要求1或2的壁流式过滤器,其中所述壁流式过滤器的孔隙度是30-80%。

11. 车辆用排气系统,所述系统包括含氮还原剂源,用于将所述含氮还原剂注入到流动废气中的喷射机构和布置在所述喷射机构下游的前述权利要求中任一项所述的壁流式过滤器。

12. 根据权利要求11的排气系统,所述排气系统包括用于将一氧化一氮氧化成二氧化氮的布置在所述喷射机构上游的氧化催化剂。

13. 制造根据权利要求1-10中任一项的壁流式过滤器的方法,所述方法包括以下步骤:

通过混合以下这些组分的粉末状起始原料来形成固体挤出主体:至少一种粘结剂/基质组分或它们的一种或多种组分的前体;任选稳定化的二氧化铈;和任选的钨和/或铁的盐;与任选的无机纤维;

任选地添加有机助剂;

通过在酸性或碱性水溶液中混合和/或捏合来加工形成混合物;

将所述混合物挤出成催化剂主体,干燥所述催化剂主体并煅烧以形成固体挤出主体;  
和

选择起始原料的定量比例以使得所述固体挤出主体含有10-90wt%的至少一种粘结剂/基质组分;和5-80wt%任选稳定化的二氧化铈,

和用钨和铁中的至少一种浸渍所述固体挤出主体的表面和/或用含有钨和铁中的至少一种的至少一个涂层涂布所述固体挤出主体的表面。

## 包括组合的烟灰氧化和 $\text{NH}_3$ -SCR的催化剂的过滤器

[0001] 本发明涉及用于从内燃机(来自静止源和移动应用)的也含有氮氧化物的废气中过滤掉颗粒状物质的过滤器,该过滤器包括用于通过使用含氮还原剂将氮氧化物转化成 $\text{N}_2$ 的催化剂。

[0002] EP 1739066公开了蜂窝状结构,它包括:具有许多通孔的许多蜂窝单元;和经由蜂窝单元(其中通孔没有打开)的各封闭外表面将蜂窝单元彼此连在一起的密封层。该蜂窝单元包括至少无机颗粒,无机纤维和/或晶须(whisker)。例举的无机颗粒是氧化铝,二氧化钛,硅石和二氧化锆;例举的无机纤维是硅石氧化铝纤维;和例举的无机粘结剂是氧化硅溶胶,氧化铝溶胶,海泡石和凹凸棒石。催化剂组分可承载于蜂窝状结构上。该催化剂组分可以包括选自贵金属(包括铂、钯和铑),碱金属如钾和钠,碱土金属例如钡和氧化物类中的至少一种类型。该蜂窝状结构可作用于车辆废气的转化的催化转化器例如三效尾气净化催化剂或 $\text{NO}_x$ 贮存催化剂。

[0003] WO 2009/093071公开了从挤出型的选择性催化还原催化剂所形成的具有至少40%的孔隙度的壁流式过滤器整块基底。

[0004] US 7,507,684公开了在还原剂存在下转化氮氧化物的挤出整块催化转化器以及制造该挤出整块催化转化器的方法。

[0005] WO 2009/001131公开了将气流中的氮氧化物转化成氮气的方法,该方法包括使氮氧化物与含氮还原剂在非沸石型碱金属(base metal)催化剂存在下接触,该催化剂由以下组分组成:(a)分散在混合氧化物或复合氧化物或它们的混合物上的作为由铈和锆组成的载体材料的至少一种过渡金属;或(b)作为分散在惰性氧化物载体材料上的单种氧化物或其复合氧化物或单种氧化物和复合氧化物的混合物的二氧化铈和氧化锆,还有至少一种过渡金属分散在所述惰性载体材料上。

[0006] US专利No. 5,552,128公开了将氮氧化物转化成氮气(即, $\text{N}_2$ )的催化方法,该催化剂包括:包含用VIB族金属的含氧离子改性的IVB族金属氧化物的酸性固体组分且进一步包括选自IB族、IVA族、VB族、VIIB族、VIII族和它们的混合物中的至少一种金属。这一催化剂的给定的例子是用钨酸盐改性的二氧化锆,和铁。该方法可以用于减少废气中的氮氧化物的排放,所述废气包括工业废气和汽车废气。在具体的实施方案中,废气中的氮氧化物可以与氨反应,之后废气被排放到大气中。

[0007] 我们现在已经非常令人吃惊地发现,某些催化剂具有催化 $\text{NH}_3$ -SCR反应和炭黑在氧气中的氧化反应两者的活性。这一发现在处理来自内燃机中的废气中具有特别的应用。此类废气可来源于静止来源排放物,但是它们已经被开发来尤其用于处理移动的排放物源如轿车、卡车和公共汽车。

[0008] 根据一个方面,本发明提供用于从流动的废气中过滤掉颗粒状物质的壁流式过滤器,所述过滤器包括用于催化所述颗粒状物质中的固体碳通过氧气所进行的转化和废气中的氮氧化物与含氮还原剂之间的选择性还原反应两者的催化剂,所述催化剂包括任选稳定化的二氧化铈以及选自(i)铈和(ii)铈和铁两者的至少一种金属。

[0009] 在一个实施方案中,所述催化剂被涂布在惰性的过滤器基底上。

[0010] 在另一个实施方案中,所述催化剂包括挤出固体主体,所述挤出固体主体包括:10-90wt%的至少一种粘结剂/基质组分;和5-80wt%的任选稳定化的二氧化铈,其中至少一种金属:(i)存在于整个挤出固体主体中;(ii)大部分位于所述挤出固体主体的表面上;(iii)存在于整个挤出固体主体中并且还以更高的浓度存在于所述挤出固体主体的表面上;(iv)存在于整个的挤出固体主体中并且也被承载于所述挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层中;或(v)存在于整个挤出固体主体中,以更高的浓度存在于所述挤出固体主体的表面上并且也被承载于所述挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层中。

[0011] 本发明的优点是:通过除去常常用于催化涂层中的催化组分,涂层的数量能够减少,例如从两层到单层;或单个层能够一起被除去并且催化金属能够承载于挤出固体主体本身的表面上。这具有降低在排气系统中的回压、提高发动机的效率的益处。

[0012] 此外,通过提供未涂布催化剂的可能性,挤出固体主体能够在更高的泡孔密度下、提高强度和降低泡孔壁的厚度的情况下制造,这些泡孔壁能够改进熄火特性和通过传质提高活性。

[0013] 也有可能的是,相对于在惰性基底整块上的涂层而言,提高在挤出固体主体中活性组分的体积。例如,公开在以上公开的我们的W02009/001131中的催化剂能够以约 $2.7 \text{ g in}^{-3}$ 涂布,而同等材料能够作为固体主体以 $12 \text{ g in}^{-3}$ 挤出。这种提高的催化剂密度对于长期耐久性和催化剂性能具有优点,这对于车载诊断(on-board diagnostics)是重要的。

[0014] 在机动车辆的领域中的“车载诊断”(OBD)是用于描述由连接到合适的电子管理系统上的探测器的网络所提供的车辆系统的自诊断和报告能力的通用术语。如果检测到问题的话,OBD系统的早期例子会简单地照亮故障指示灯,但是对于问题的本质却没有提供信息。更现代的OBD系统使用标准化数字接口并且可提供关于标准化诊断故障代码的信息和实时数据的选择,这使得车辆的系统能快速识别和解决问题。

[0015] 当前的OBD要求都要求在排放系统的故障或劣化(将引起排放物超过强制性的阈值)时司机必须得到通知。因此,例如,Euro 4:98/69/EC对于柴油客车(类别M车辆,由70/156/EEC定义)的OBD限制是:一氧化碳(CO)- $3.2 \text{ g/km}$ ;烃类(HC)- $0.4 \text{ g/km}$ ;氮氧化物( $\text{NO}_x$ )- $1.2 \text{ g/km}$ ;和颗粒物(PM)  $0.18 \text{ g/km}$ 。对于汽油(汽油)客车,Euro 4限制是:CO- $3.2 \text{ g/km}$ ;HC- $0.4 \text{ g/km}$ ; $\text{NO}_x$ - $0.6 \text{ g/km}$ ;和PM-没有限制。

[0016] 未来车辆排放物法规,特别在美国和欧洲,要求在诊断功能上的较高敏感性,以便连续地监测排气系统后处理催化剂满足排放物法规的能力。例如,Euro 5:715/2007/EC对于压缩点火(柴油)客车的目前草案OBD限制是:CO- $1.9 \text{ g/km}$ ;非甲烷烃(NMHC)- $0.25 \text{ g/km}$ ;  $\text{NO}_x$ - $0.54 \text{ g/km}$ ;PM- $0.05 \text{ g/km}$ ;和对于强制点火(汽油)客车的相应限制是:CO- $1.9 \text{ g/km}$ ; NMHC- $0.25 \text{ g/km}$ ;  $\text{NO}_x$ - $0.54 \text{ g/km}$ ;和PM-没有限制。

[0017] 在美国,认为用于汽油/火花点火发动机的催化剂监测的OBD II法规(Title 13, California Code Regulations, Section 1968.2, Malfunction and Diagnostic System Requirements for 2004 and Subsequent Model-Year Passenger Cars, Light-Duty Trucks and Medium-Duty Vehicles and Engines)要求当催化剂体系的监测部分的NMHC转化效率的平均联邦试验规程(the average Federal Test Procedure)(FTP)测试值降低到低于50%时有故障信号。

[0018] 本发明的挤出固体主体一般包括蜂窝形式的单一结构,后者具有从它的第一端延

伸到第二端的均匀尺寸和平行的通道。在第一上游末端的通道能够被例如合适的陶瓷水泥封闭,并且在第一上游末端上没有被封闭的通道也能够第二下游末端上被封闭以形成所谓的壁流式过滤器。典型地,在第一上游末端上封闭通道的排列类似于具有封闭和开通的下游通道末端的类似排列的方格板(checker board)。界定这些通道的通道壁是多孔性的。典型地,外部“皮”包围所述挤出固体主体的许多通道。挤出固体主体能够从任何所需的横截面(如圆形、正方形或椭圆形)所形成。在许多通道中的各个通道能够是正方形,三角形,六边形,圆形的等等。

[0019] 很显然,公开在EP 1739066中的蜂窝状结构具有太低的热震参数(TSP)而不能用于单个单一挤出物中,因为该蜂窝状结构包括被粘结在一起的单独蜂窝单元的组装体。这一排列(在商购的碳化硅蜂窝中也会看到)被设计来避免灾难性的催化剂基底破坏,所述破坏尤其归因于由于挤出材料的较高热膨胀系数(CTE)所引起的热冲击。然而,从单独蜂窝单元制造蜂窝状结构是复杂的、费力的、费时和费钱的并且提高了例如在粘结上的可能的物理破坏模式的数量(与单件挤出相比较)。TSP和CTE的更完整解释可见于“Catalytic Air Pollution Control – Commercial Technology”,第二版,R.M. Heck等人,John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002,第7章(相对于穿流式整块)和第9章(对于壁流式过滤器)。

[0020] 因此,优选的是,当用于处理来自静止或移动排放物源的废气时,本发明的催化剂的挤出固体主体具有足以避免在挤出固体主体中的径向裂纹和环形裂纹的轴向热震参数(TSP)和径向TSP。以这种方式,挤出固体主体可从单个单一挤出物形成。对于具有特别大的横截面的挤出固体主体,仍然必要的是挤出该挤出固体主体的片段以便粘结在一起。然而,这是因为在加工具有如此大的横截面的挤出物中的困难,或因为在挤出物口模工具的尺寸上的限制。然而,分别来说,整个催化剂的各个片段将满足功能限制:当用于处理来自静止或移动排放物源的废气时,轴向TSP和径向TSP足以避免在单个挤出固体主体片段中的径向裂纹和环形裂纹。在一个实施方案中,径向TSP在750°C下>0.4,如>0.5,>0.6,>0.7,>0.8,>0.9或>1.0。在800°C下,径向TSP也希望>0.4和在1000°C下优选>0.8。

[0021] 壁流式过滤器的CTE优选是 $20 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以便由单件挤出物制备。

[0022] 在实施方案中,至少一种粘结剂/基质组分能够选自堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,尖晶石,任选掺杂的氧化铝,硅石源,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆石以及它们的任何两种或多种的混合物。

[0023] 尖晶石能够是 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 或Mg能够部分地被选自Co,Zr,Zn或Mn中的金属替代。

[0024] 所述氧化铝粘结剂/基质组分优选是 $\gamma$ 氧化铝,但是能够是任何其它过渡型氧化铝,即 $\alpha$ 氧化铝, $\beta$ 氧化铝, $\chi$ 氧化铝, $\eta$ 氧化铝, $\rho$ 氧化铝, $\kappa$ 氧化铝, $\theta$ 氧化铝, $\delta$ 氧化铝,镧 $\beta$ 氧化铝以及任何两种或多种此类过渡型氧化铝的混合物。

[0025] 优选的是,所述氧化铝用至少一种非铝元素掺杂,以便提高氧化铝的热稳定性。合适的氧化铝掺杂剂包括硅,锆,钡,镧系元素以及它们的任何两种或多种的混合物。合适的镧系元素掺杂剂包括La,Ce,Nd,Pr,Gd以及它们的任何两种或多种的混合物。

[0026] 硅石源能够包括硅石,氧化硅溶胶,石英,熔凝或无定形的硅石,硅酸钠,无定形铝硅酸盐,烷氧基硅烷,聚硅氧烷树脂粘结剂如甲基苯基聚硅氧烷树脂,粘土,滑石或它们中任何两种或多种的混合物。

[0027] 在这一列表中,所述硅石能够是 $\text{SiO}_2$ 本身,长石,多铝红柱石,硅石-氧化铝,硅石-氧化镁,硅石-二氧化锆,硅石-二氧化钛,硅石-二氧化铍(beryllia),硅石-二氧化钛,三元硅石-氧化铝-二氧化锆,三元硅石-氧化铝-氧化镁,三元硅石-氧化镁-二氧化锆,三元硅石-氧化铝-二氧化钛以及它们的任何两种或多种的混合物。另外地,所述硅石能够通过煅烧被添加到所述挤出组合物中的原硅酸四甲基酯(TMOS)来形成。

[0028] 合适的粘土包括漂白土,海泡石,锂蒙脱石,蒙皂石,高岭土以及它们的任何两种或多种的混合物,其中所述高岭土能够选自亚膨润土(subbentonite),蠕陶土,埃洛石,高岭石,迪开石,珍珠陶土和它们的任何两种或多种的混合物;所述蒙皂石能够选自蒙脱石,绿脱石,蛭石,皂石和它们的任何两种或多种的混合物;和所述漂白土能够是蒙脱石或坡缕石(凹凸棒石)。

[0029] 无机纤维选自碳纤维,玻璃纤维,金属纤维,硼纤维,氧化铝纤维,硅石纤维,硅石-氧化铝纤维,碳化硅纤维,钛酸钾纤维纤维,硼酸铝纤维和陶瓷纤维。

[0030] 所述二氧化铈组分能够任选地被至少一种非铈元素稳定化,以便提高二氧化铈的热稳定性。合适的二氧化铈稳定剂包括锆,镧系元素和它们的任何两种或多种的混合物。镧系元素稳定剂包括La,Nd,Pr,Gd和它们的任何两种或多种的混合物。所述 $\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2$ 重量比能够例如是在80:20或20:80之间。商购的材料包括30wt%  $\text{CeO}_2$ ,63%  $\text{ZrO}_2$ ,5%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,2%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ;和40%  $\text{CeO}_2$ ,50%  $\text{ZrO}_2$ ,4%  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,4%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 和2%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。

[0031] 宽泛地说,至少一种金属能够存在于特征(iii)、(iv)和(v)中的:(a)整个挤出固体主体中,即至少一种金属存在于挤出物组合物中;(b)以更高的浓度存在于所述挤出固体主体的表面上;和/或(c)承载在挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层之中。因此,所述至少一种金属能够存在于位置(b),(c),(a)加(b),(a)加(c)或(a)加(b)加(c)。当至少一种金属存在于(a)和(b),(a)和(c)或(a)、(b)和(c)上时,在各位置上的至少一种金属能够是相同的或不同的。

[0032] 存在于整个挤出固体主体中但不与所述分子筛或各种分子筛相结合;在位于挤出固体主体的表面上的大部分的至少一种金属中;在挤出固体主体的表面上的一个或多个涂层中;或以更高的浓度在挤出固体主体的表面上的至少一种金属能够选自碱金属、碱土金属、过渡金属、镧系元素或它们的任何两种或多种的混合物。

[0033] 用于本发明中的用于承载催化金属的合适涂层包括氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )(特别地 $\gamma$ -氧化铝),硅石( $\text{SiO}_2$ ),二氧化钛( $\text{TiO}_2$ ),二氧化铈( $\text{CeO}_2$ ),二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ ),五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ ),氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ )和沸石中的一种或多种。所述二氧化铈和氧化铝能够任选地通过使用与用于所述挤出固体主体的相同稳定剂来稳定化。

[0034] 将至少一种金属以更高的浓度定位于该挤出固体主体的表面上的技术包括浸渍,优选增稠的浸渍,即用流变改性剂增稠的浸渍介质。干燥法也能够用于将金属聚集在该挤出固体主体的表面上。例如,其中金属聚集在表面上的所谓“蛋壳(egg shell)”技术可通过相对缓慢地干燥浸渍的挤出固体主体以使得金属利用芯吸作用被沉积在表面上而获得。盐和pH条件的具体选择也能够用于指引金属沉积,例如通过确定该挤出固体主体的等电点和然后使用pH和金属盐的正确组合以便受益于在金属盐中的阳离子或阴离子和挤出固体主体之间的静电引力。

[0035] 在整个挤出固体主体中存在但不与所述分子筛或各分子筛组分相结合的金属总

含量;位于所述挤出固体主体的表面上的金属总含量;和/或以更高的浓度在挤出固体主体的表面上存在的金属总含量,能够是0.1-20wt%,如1-9wt%。

[0036] 所述挤出固体主体(即包括与所述或各种分子筛相结合的任何金属)的金属总含量能够是0.1-25wt%,如1-15wt%。

[0037] 所述催化剂作为总体(包括挤出固体主体的表面上包含至少一种金属的一个或多个涂层)的金属总含量,能够是0.1-30wt%,如1-25wt%。

[0038] 在特定的例子中,本发明的壁流式过滤器包括挤出固体主体,所述挤出固体主体包括:

[0039] 10-90wt%的堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,任选掺杂的氧化铝,硅石源,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石和它们的任何两种或多种的混合物;

[0040] 0-80wt%的尖晶石;

[0041] 5-80wt%的任选稳定化的二氧化铈;和

[0042] 0-25wt%的无机纤维。

[0043] 至少一种粘结剂/基质组分的含量能够是>15wt%,>20wt%,>30wt%,>35wt%,>40wt%,>45wt%,>50wt%,>55wt%,>60wt%,>65wt%或>70wt%,>75wt%,>80wt%或>85wt%。

[0044] 尖晶石的含量能够是>10wt%,>15wt%,>20wt%,>30wt%,>35wt%,>40wt%,>45wt%,>50wt%,>55wt%,>60wt%,>65wt%或>70wt%。

[0045] 任选稳定化的二氧化铈的含量能够是,>10wt%,>15wt%,>20wt%,>30wt%,>35wt%,>40wt%,>45wt%,>50wt%,>55wt%,>60wt%,>65wt%或>70wt%。

[0046] 无机纤维的含量能够是>5wt%,>10wt%,>15wt%或>20wt%。

[0047] 在一个实施方案中,所述挤出固体主体基本上由以下组成:10-90wt%的堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,任选掺杂的氧化铝,尖晶石,硅石源,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石和它们的任何两种或多种的混合物;20-80wt%任选稳定化的二氧化铈;和0-25wt%的无机纤维。优选的实施方案含无机纤维。

[0048] 在特别优选的实施方案中,所述挤出固体主体基本上由以下组成:10-90wt%的堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,任选掺杂的氧化铝,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石和它们的任何两种或多种的混合物;0-20wt%的硅石源;0-50wt%的铝酸镁尖晶石;20-80wt%任选稳定化的二氧化铈;和0-20wt%的无机纤维。优选实施方案可含有铝酸镁尖晶石和无机纤维。

[0049] 在针对开发用于NO<sub>x</sub>捕获剂中的挤出固体主体的平行研究时,我们在下列组成的挤出固体主体中遭遇到强度的缺乏:69wt%的CeO<sub>2</sub>,以及23wt%的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和8wt%的玻璃纤维。提高强度的当前建议包括:预煅烧所述CeO<sub>2</sub>材料以减少在“坏材”挤出固体主体的煅烧过程中的表面损失;将氧化铝含量提高至50%+;改变氧化铝(例如来自商购Pural<sup>TM</sup>-Disperal<sup>TM</sup>)和/或任选稳定化的二氧化铈的粒度;添加惰性粘结剂(例如粘土)以提高机械稳定性;使用不同的氧化铝例如氧化铝溶胶;试验其它粘结剂体系例如TiO<sub>2</sub>溶胶,CeO<sub>2</sub>溶胶;乙酸铈;乙酸锆;优化pH值;和添加表面改性剂例如铝盐或其它有机表面活性剂。在初级的试验中我们已经发现硅石的存在能够影响NO<sub>x</sub>捕获特性。然而,继续进行研究,对这一选择进一步进行考察。然而,在一个实施方案中,硅石源的含量将减少或全部除去。

[0050] 在另一实施方案中,所述挤出固体主体基本上由以下组成:10-50wt%的堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,任选掺杂的氧化铝,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石和它们的任何两种或多种的混合物;0-10wt%的硅石源;20-50wt%的铝酸镁;20-80wt%任选稳定化的二氧化铈;和0-10wt%的无机纤维。

[0051] 当以上的挤出固体主体中的任何一种被制成壁流式过滤器时,壁流式过滤器的孔隙度能够是30-80%,如40-70%。

[0052] 在本发明的更特定的实施例中,用于在还原剂存在下转化氮氧化物和用于燃烧颗粒状物质的壁流式过滤器包括挤出固体催化剂主体,所述主体基本上由以下组成:10-90%(重量)的堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅酸铝锂,尖晶石,任选掺杂的氧化铝,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石和它们的任何两种或多种的混合物;0-30wt%的硅石源;20-80wt%任选稳定化的二氧化铈;和0-20wt%的无机纤维,所述挤出固体催化剂主体浸渍钨、铁或钨和铁。

[0053] 本发明的优点是,钨基活性催化组分促进氮氧化物使用含氮还原剂(例如 $\text{NH}_3$ -选择性催化还原( $\text{NH}_3$ -SCR))的还原反应,以及通过降低碳/氧( $\text{C}-\text{O}_2$ )反应的点火温度所实现的烟灰的燃烧两者。

[0054] WO 2009/001131描述:含有 $\text{Fe-W/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 的复合催化剂对于 $\text{NH}_3$  SCR具有活性和选择性。这些催化剂能够通过将Fe和W分散在 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ( $x=0.1-0.9$ )氧化物上来形成的,所述氧化物优选作为固溶体形式的混合氧化物。我们现在已经开发了 $\text{Fe-W/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂的改进形式,使得它能够进行 $\text{NH}_3$ -SCR,同时降低 $\text{C}-\text{O}_2$ 反应的点火温度。我们已经证实 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ( $x=0.1-1.0$ )对于促进 $\text{C}-\text{O}_2$ 反应具有活性,并且通过用W掺杂这些材料,增强了它们对于SCR反应的活性。因此本发明包含一系列 $\text{WO}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 体系,这些体系能够具有利用含氮还原剂进行 $\text{NO}_x$ 还原反应和利用 $\text{O}_2$ 进行烟灰氧化反应两者的能力。在这些材料上的W和Zr负载量能够优化以实现这一双官能度。可以理解的是,这一特殊发明的益处延伸到施加于惰性过滤基底上的催化剂涂层,如壁流式过滤器。

[0055] 根据另一方面,本发明提供车辆的排气系统,所述系统包括含氮还原剂源,用于将含氮还原剂注入到流动废气中的喷射机构和布置在所述喷射机构下游的前面权利要求中任一项的壁流式过滤器。

[0056] 在优选的实施方案中,所述排气系统包括用于将一氧化一氮氧化成二氧化氮的布置在喷射机构上游的氧化催化剂。

[0057] 在本发明的另一个方面中,提供包括内燃机和本发明的排气系统的车辆例如汽车。

[0058] 所述内燃机能够是压燃式发动机或强制点火(positive ignition)发动机。强制点火发动机典型地使用汽油燃料燃烧,但是能够使用其它燃料,包括与氧化产物掺混的汽油燃料,包括甲醇和/或乙醇,液化石油气或压缩天然气。压燃式发动机能够使用柴油机燃料燃烧,柴油机燃料与生物柴油或费-托(Fischer-Tropsch)衍生燃料的掺混物,生物柴油本身或天然气本身。现代的压燃式发动机包括已知为稀释控制燃烧系统(DCCS)的那些,例如Toyota's Smoke-less Rich Combustion concept。也可以进行处理来自均匀充量压缩点火(HCCI)发动机的排放物。尤其,可以进行处理其中燃烧用的基本上全部的燃料在燃烧开始之前被注入到燃烧室中的现代发动机。在优选的实施方案中,所述内燃机是压燃式发

动机。

[0059] 根据另一方面,本发明提供制造本发明的壁流式过滤器的方法,所述方法包括以下步骤:通过混合以下这些组分的粉末状起始原料来形成固体挤出主体:至少一种粘结剂/基质组分或它们的一种或多种组分的前体;任选稳定化的二氧化铈;和任选的钨和/或铁的盐;与任选的无机纤维;和任选地添加有机助剂;通过在酸性或碱性水溶液中混合和/或捏合来加工形成混合物;将混合物挤出成催化剂主体,干燥所述催化剂主体并煅烧以形成固体挤出主体;和选择起始原料的用量比例以使得所述固体挤出主体含有10-90wt%的至少一种粘结剂/基质组分;和5-80wt%任选稳定化的二氧化铈,和任选地用钨和铁中的至少一种浸渍所述固体挤出主体的表面和/或任选地用含有钨和铁中的至少一种的至少一个涂层涂布所述固体挤出主体的表面。

[0060] 非常普遍地,对于挤出固体主体的生产,粘结剂、有机的增粘化合物和用于通过掺混将材料转化成均匀浆的液体被添加到粘结剂/基质组分或它们的前体和任选的分子筛,任选的任选稳定化的二氧化铈,任选的无机纤维和任选的至少一种金属化合物之中,在混合或捏合装置或挤出机中将混合物压实。混合物具有有机添加剂如粘结剂,增塑剂,表面活性剂,润滑剂,分散剂作为加工助剂来增强润湿作用,因此生产均匀的批料。所得到的塑性材料然后经过模塑(尤其使用挤压机或包括挤出模头的挤出机),所得的模塑制品然后被干燥和煅烧。在挤出固体主体的煅烧过程中有机添加剂“烧尽”。

[0061] 至少一种粘结剂/基质组分选自堇青石,氮化物,碳化物,硼化物,金属互化物,硅铝酸锂,尖晶石,任选掺杂的氧化铝,硅石源,二氧化钛,二氧化锆,二氧化钛-二氧化锆,锆英石以及它们的任何两种或多种的混合物。能够使用氧化铝前体,其为氢氧化铝或勃姆石。当使用氧化铝时,为了确保与氧化铝结合,有利的是在添加其它起始原料之前将水溶性金属盐的水溶液添加到氧化铝中或氧化铝的前体物质中。

[0062] 在实施方案中,硅石源能够选自硅石,氧化硅溶胶,石英,熔融硅石或无定形的硅石,硅酸钠,无定形硅酸铝盐,烷氧基硅烷,聚硅氧烷树脂粘结剂,粘土,滑石或它们的任何两种或多种的混合物。

[0063] 在一个具体实施方案中,硅石源是聚硅氧烷树脂粘结剂且聚硅氧烷树脂粘结剂的溶剂是异丙醇或二元酯。

[0064] 用于本发明的方法中的有机助剂能够是选自纤维素衍生物,有机增塑剂,润滑剂和水溶性树脂中的一种或多种。合适的纤维素衍生物的例子包括纤维素醚类,后者选自甲基纤维素,乙基纤维素,羧甲基纤维素,乙基羟乙基纤维素,羟乙基纤维素,羟基丙基纤维素,甲基羟基乙基纤维素,甲基羟基丙基纤维素和它们的任何两种或多种的组合。纤维素衍生物提高最终产品的孔隙度,这对于固体催化剂主体的催化活性是有利的。最初,纤维素在水悬浮液中溶胀,但是在煅烧过程中最终被除去。

[0065] 用于本发明的方法中的有机增塑剂选自聚乙烯醇,聚乙烯醇缩丁醛,离聚物,丙烯酸类,共聚乙烯/丙烯酸,聚氨酯,热塑性弹性体,较低分子量聚酯,亚麻子油,蓖麻油酸酯和它们的任何两种或多种的组合。

[0066] 所述水溶性树脂能够是聚丙烯酸酯。

[0067] 用于本发明的方法中的润滑剂选自乙二醇,硬脂酸,硬脂酸钠,甘油和甘醇类中的至少一种。

[0068] 取决于挤出物组合物的组成,pH能够是酸性或碱性。当所述方法使用酸性水溶液时,溶液的pH值能够在3和4之间。希望的是,使用乙酸来酸化所述溶液。

[0069] 当所述方法使用碱性水溶液时,溶液的pH值能够在8和9之间。氨可用于将pH调节到碱性侧。

[0070] 为了让本发明可得到更完全地理解,提供下列实施例,仅仅为了举例说明的目的并且参考附图,其中:

[0071] 图1是显示在温度程控的氧化实验中,钨浓度对于在烟灰和催化剂的物理混合物中烟灰的氧化的影响的图,其中催化剂混合物在含有5%O<sub>2</sub>和余量He的气体混合物中缓慢升温;

[0072] 图2是显示W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>的NH<sub>3</sub>-SCR活性的图;

[0073] 图3是显示10wt% W-CeO<sub>2</sub>和10wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>的活性的图;

[0074] 图4是将使用各种孔隙改性剂所制备的各种V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>过滤材料与在流式构型中所使用的对照产品的孔隙体积和孔隙度进行比较的图;和

[0075] 图5是几种孔隙改性剂与V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>对照物和商购的壁流式过滤基底的孔隙体积对孔隙半径所作的图。

[0076] 实施例1-使用粉末状W<sub>0.3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>催化剂的实验

[0077] 将粉末状的可商购的50:50 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>用偏钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>·xH<sub>2</sub>O)的溶液浸渍,所述溶液的浓度足以在CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>材料上获得5wt% W和15wt%钨。浸渍的样品然后被干燥和煅烧。

[0078] 使用被安装到采用50ppm柴油(从任何英国加油站获得)的试验台安装的2.4升柴油Euro IV标定性能发动机中的未催化的壁流式过滤器来收集柴油烟灰,所述发动机运转一定的驱动周期,所述周期已知会产生显著量的烟灰。使用压缩空气从过滤器中除去所收集的烟灰。

[0079] 所收集的柴油烟灰和5wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>或15wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>的物理混合物使用程序升温氧化(TPO)技术(在流过样品的由5% O<sub>2</sub>和余量He的气体混合物组成的气体混合物中发现最有效氧化条件的表征固体材料的技术)来进行研究。所述烟灰点火温度是由CO<sub>2</sub>形成来测量的。

[0080] 图1显示了W浓度对于在烟灰与含有CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>但没有钨和粉末堇青石(通过弄碎商购的堇青石穿流式基底所获得)的物理混合物中烟灰氧化的影响,作为对照例。能够看出所述Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub> O<sub>2</sub>(x = 0.5)促进烟灰的氧化且在催化剂不存在下点火温度从T~600°C下降到T~450°C。W的存在轻微地降低反应性。

[0081] 使用含有500ppm NO,500ppm NH<sub>3</sub>,5% CO<sub>2</sub>,5% H<sub>2</sub>O,10% O<sub>2</sub>和300ppm CO的气体混合物,在实验室合成催化活性试验(SCAT)装置上筛选5wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>,10wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>或15wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>,CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>和10wt% W-CeO<sub>2</sub>(X= 1.0)的粉末样品的NH<sub>3</sub> SCR活性。在图2中能够看出,虽然没有钨存在的CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>对于使NO<sub>x</sub>与NH<sub>3</sub>反应不具有活性且不具有选择性,但是W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>催化剂对于NH<sub>3</sub>-SCR反应显示高的反应性。还可以看出,含有5wt% W的催化剂在较低温度下比15wt% W催化剂有更高的活性,而含有15wt% W的催化剂在较高的温度下保留活性。取决于废气的主要(prevaling)温度,能够选择合适的催化剂。

[0082] 图3对比10wt% W-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>和10wt% W-CeO<sub>2</sub>并且表明两种材料对于NH<sub>3</sub>-SCR都具

有活性。

[0083] 实施例2-挤出 $V_2O_5/WO_x-TiO_2$ 过滤器

[0084] 通过将如表1中列出的组分A,B,F和S与水掺混形成可搓捏的浆状物,与实施例1和5类似地制备对照挤出 $V_2O_5/WO_x-TiO_2$ 固体主体。加入添加剂H(孔隙改性剂),所述材料被捏合10 min以分散孔隙改性剂。所得到的组合物按照在实施例1和5中所述的方法挤出、干燥和煅烧。应该指出的是,在最终的煅烧制品中存在的无机固体的百分含量是100%。在煅烧过程中通过燃烧所除去的添加剂(这里H和S)的量是以相对于100%无机固体含量的wt%来提供的。

[0085] 表1

| 活性组分  |      | 粘结剂  |      |      | 稳定剂  | 挤出添加剂 |      |      | 附加的添加剂 |      |      |
|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|--------|------|------|
| A1    | A2   | B1   | B2   | B3   | F1   | H1    | H2   | H3   | S1     | S2   | S3   |
| 82,90 | 1,70 | 3,00 | 3,00 | 1,40 | 8,00 | 1,00  | 1,00 | 0,30 | 1,76   | 9,20 | 0,56 |

[0087] A1 = TiW (98,9%, MC 10/Cristal)

[0088] A2 =  $V_2O_5$ , 从AMV获得 (78%  $V_2O_5$ , GFE)

[0089] B1 = 膨润土 (90%, ACE/Mizuka)

[0090] B2 = 高岭土 (97,9% TK0177/Thiele)

[0091] B3 =  $SiO_2$  (100%, Tixosil/Novus)

[0092] F1 = 玻璃纤维 (Vetrotex 4,5 mm/Saint Gobain)

[0093] H1 = 纤维素 (QP10000H/Nordmann)

[0094] H2 = PEO (Alkox/Alroko)

[0095] H3 = Zusoplast (Zschimmer&Schwarz)

[0096] S1 = MEA (Imhoff & Stahl)

[0097] S2 =  $NH_3$

[0098] S3 =  $C_3H_6O_3$  (Fauth)

[0099] 使用下列孔隙改性剂,代替表1中的挤出添加剂H1、H2和H3,其中所显示的量是相对于表1的配方中无机固体的总重量。

[0100] 表2

[0101]

| 孔隙改性剂                                    | 用于表 1 配方中的 wt% | 孔隙容积<br>(mm <sup>3</sup> /g) | 孔隙半径<br>(Å) | 孔隙度<br>(%) |
|------------------------------------------|----------------|------------------------------|-------------|------------|
| 参考物                                      | 参见表 1          | 310.1                        | 1783.6      | 39.8       |
| 纤维素 CMC-QP10000H<br>(Nordmann)           | 20             |                              |             |            |
| BC200 (Kremer Pigmente<br>GmbH & Co. KG) | 13             |                              |             |            |
| PAN 纤维                                   | 13             |                              |             |            |
| 循环                                       | 9              | 333.6                        | 1930.9      | 41.2       |
| Arbocel (Schwarzwälder<br>Textil-Werke)  | 10             | 427                          | 2950        | 47.2       |
| HOP 纤维(Osthoff-<br>Petrusch GmbH)        | 10             | 426                          | 2629        | 48.8       |
| Arbocel (Schwarzwälder<br>Textil-Werke)  | 15             | 524                          | 5281        | 50.2       |
| HOP 纤维(Osthoff-<br>Petrusch GmbH)        | 15             | 543                          | 3085        | 54.4       |

[0102] 孔隙度和孔隙容积和孔隙半径能够例如使用压汞孔隙率测定法来测量。

[0103] 包括孔隙容积和孔隙度的表2项目的结果也列出在图4中。从这些结果能够看出，对照物的孔隙度和孔隙容积能够通过孔隙改性剂的合适选择来提高，因此采用所述孔隙改性剂所制备的挤出固体主体可用于壁流式过滤器的制造。

[0104] 这些结果一般针对提高孔隙度，孔隙容积等等性能，与固体挤出主体的活性组分无关。也就是说，虽然提高此实施例6的孔隙度和孔隙容积等等是通过使用V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>活性材料来举例说明的，但是公开在实施例6中的提高孔隙度和孔隙容积等等的原理适用于任何活性材料的挤出，例如，用于包括三效尾气净化催化剂的汽油烟灰过滤器中的挤出固体主体，因为孔隙改性剂在煅烧过程中烧尽而将活性材料和填料等等作为无机固体保留下来。

[0105] 图5将不同对照物的孔隙容积与使用表2中列出的其它孔隙改性剂所制备的固体挤出V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub>材料进行对比，在表2中也与商购的壁流式过滤器(NGK)对比。从图能够看出，孔隙改性剂的包含改进了对照挤出固体主体的孔隙度和孔隙容积，使得这些材料具有与商购的壁流式过滤器的那些性能接近的性能。

[0106] 实施例3-挤出的壁流式非沸石型SCR过滤器

[0107] 这是预示的实施例。可使用合适量的与玻璃纤维混合的CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>混合氧化物，粉末状合成勃姆石(Disperal)，和偏钨酸铵来制备含有实施例12的WO<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>催化剂的挤出整块基底，并且在具有约4的pH值的水溶液中加工成可成形和流动的滑移催化剂(slip)，其含有4.5wt%的纤维素(CMC-QP10000H)和3.5wt%的有机助剂PEO Alkox(聚氧化乙烯)和总共13wt%的由孔隙改性剂Rettenmaier BC200、天然纤维素材料和PAN纤维组成的混合物。对

起始原料的定量比例进行选择,使得成品固体催化剂主体的活性材料可含有63.6wt%的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ,15.9wt%的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,12.5wt%的钨酸盐( $\text{WO}_3$ )和8wt%的玻璃纤维。典型地,可以预期所得的产品将具有约10微米的平均孔隙尺寸。

[0108] 包括多个通道的挤出的穿流式整块基底可以被制成壁流式过滤器排列,其中多个第一通道在上游端被堵塞和在上游端没有被堵塞的多个第二通道是在下游端被堵塞,其中第一和第二通道的排列应该使得:通过按照EP 1837063以所需图案在通道的末端插入基本上不透气的栓塞(plug),侧向和垂直方向相邻通道按照棋盘的外观在相对的末端被堵塞。这一过滤器排列也被公开在SAE 810114中。

[0109] 为了避免任何怀疑,在这里列举的任何和全部文件的全部内容通过引入结合于本文中。

通过SCR组分所进行的烟灰氧化

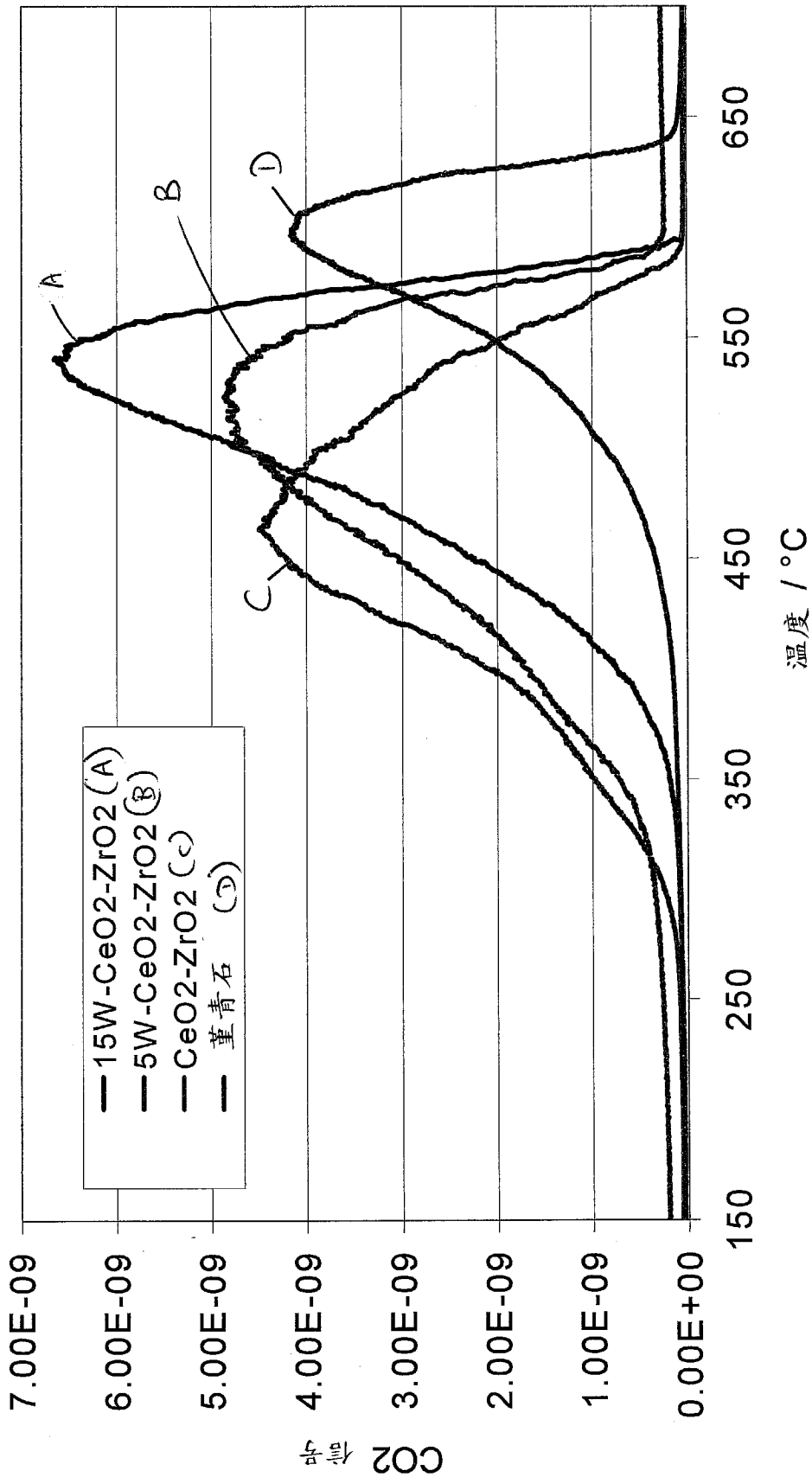


图 1

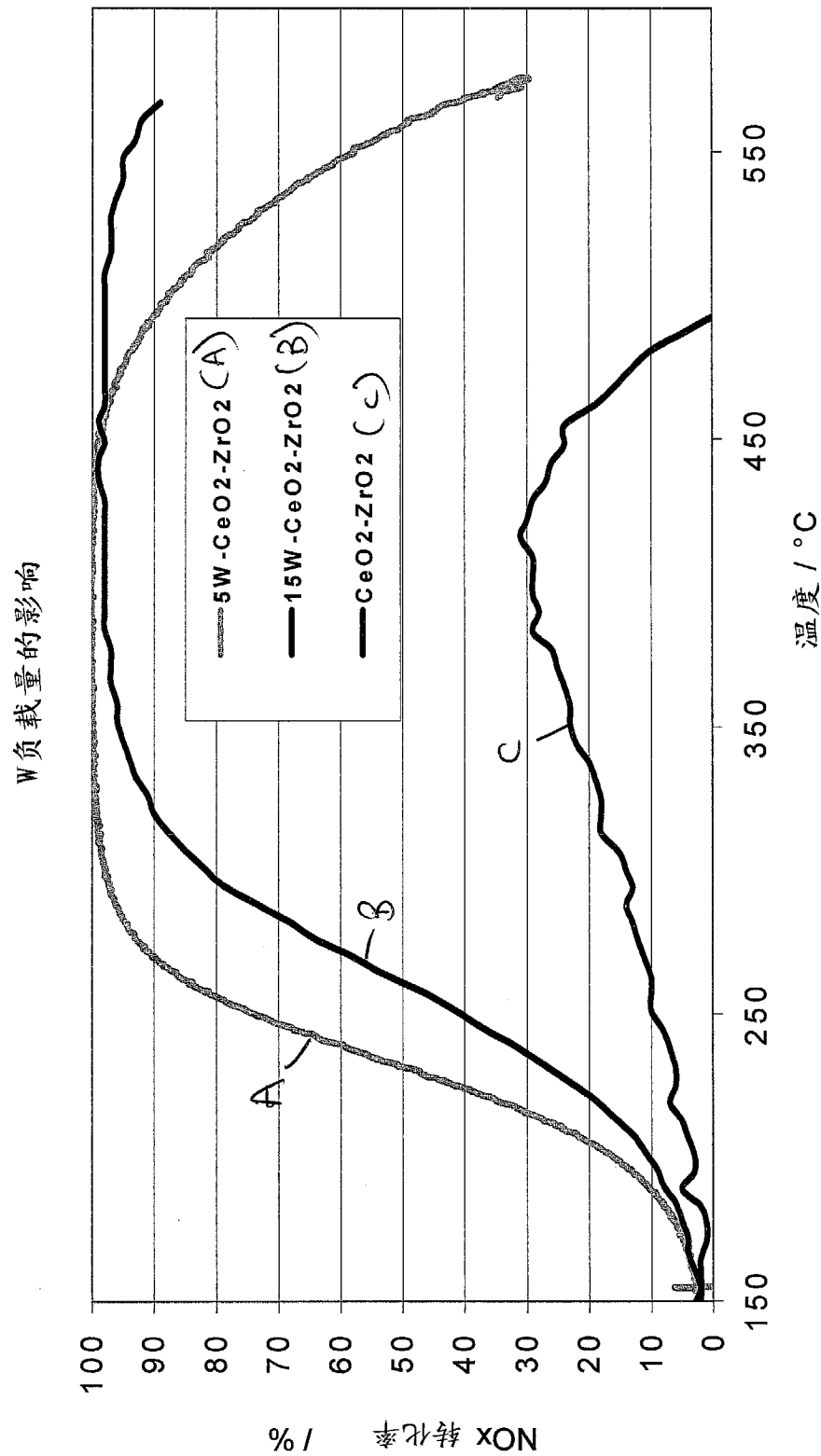


图 2

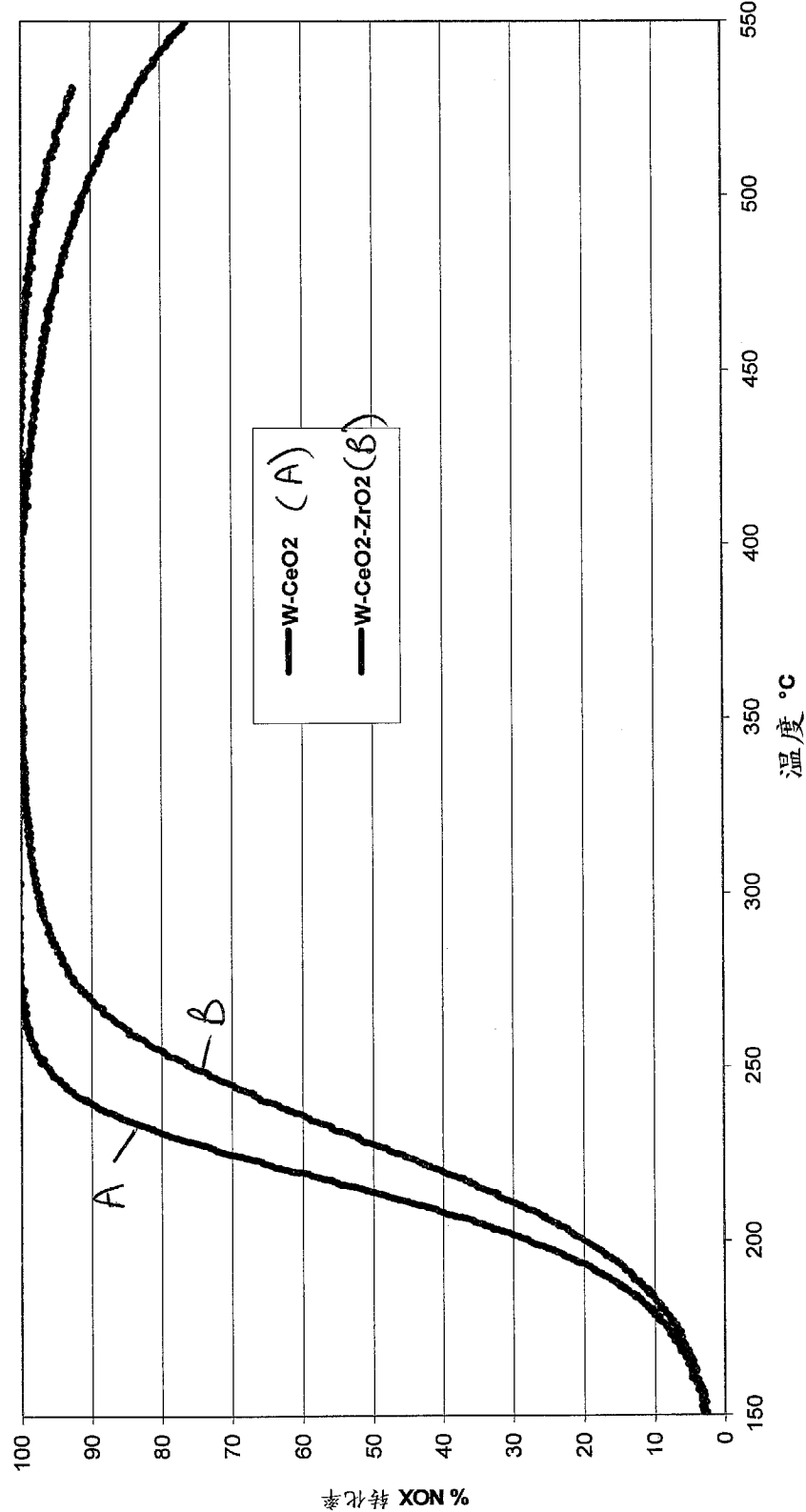


图 3

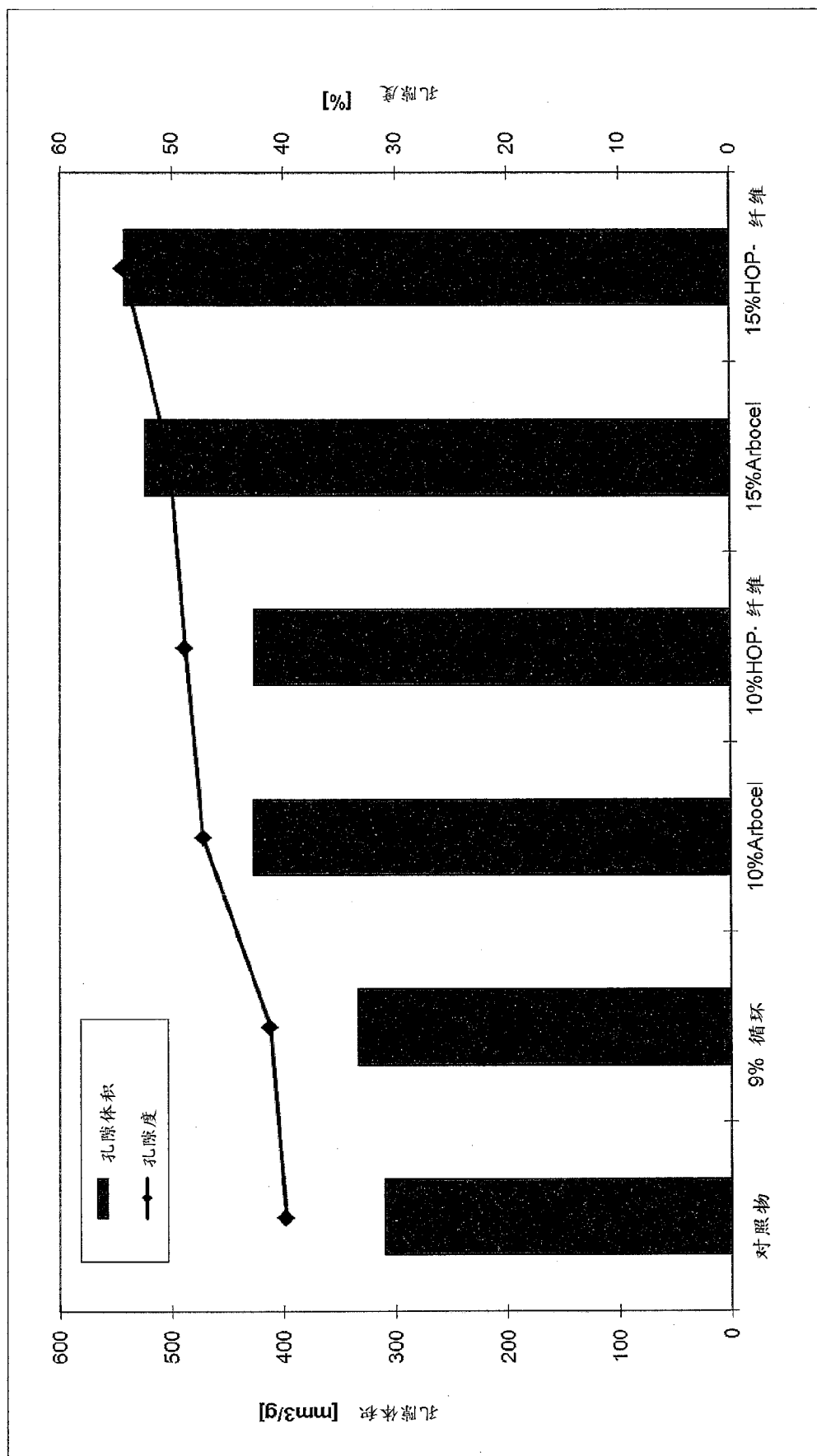


图 4

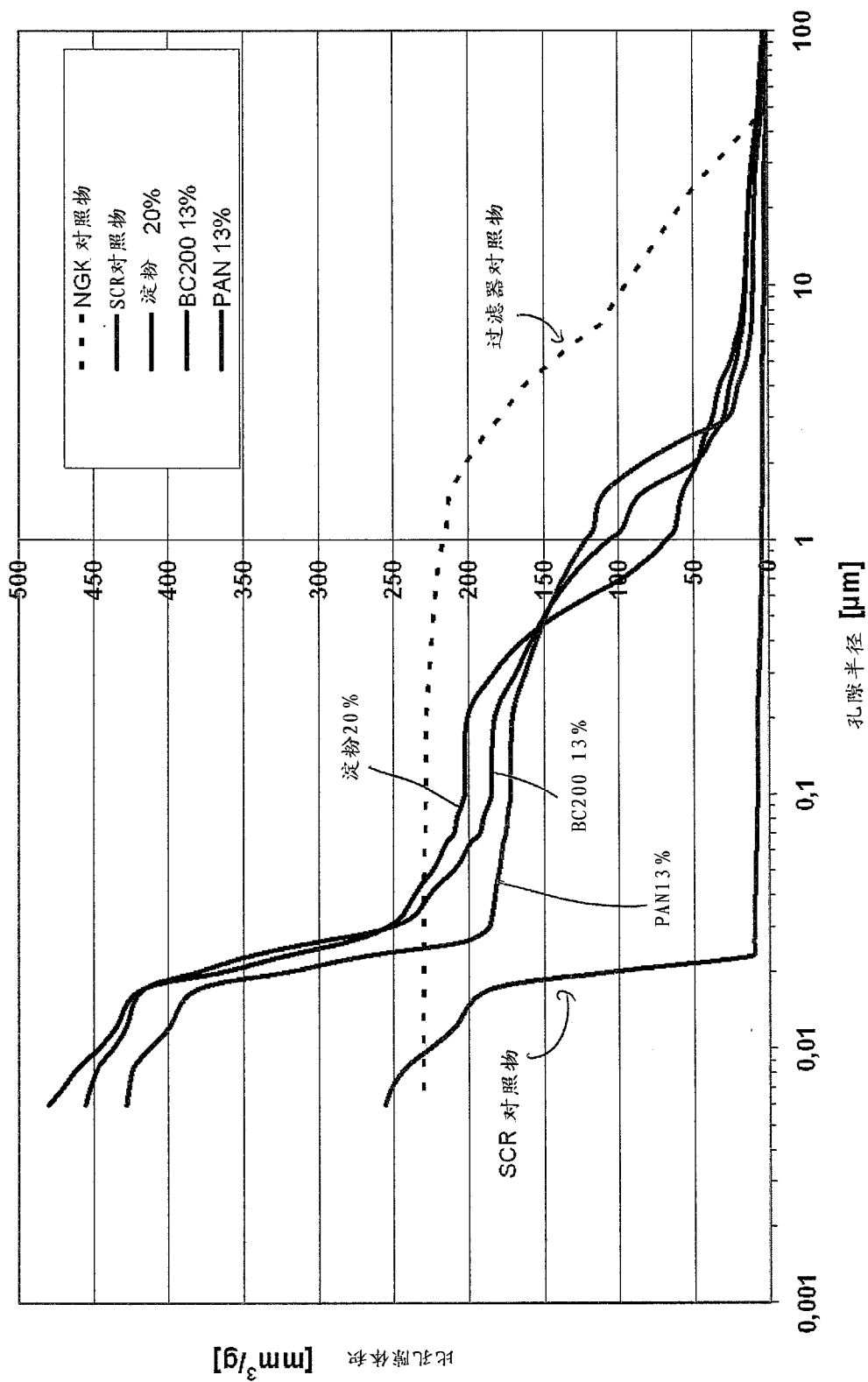


图 5