(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101687143 B
(45)授权公告日 2013.01.02

(21)申请号 200880010969.X

(22)申请日 2008.01.29

(30)优先权数据
60/887,533 2007.01.31 US

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.09.29

(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2008/052275 2008.01.29

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/094889 EN 2008.08.07

(73)专利权人 巴斯福催化剂公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 E·V·许内克斯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.
B01D 53/86(2006.01)
C04B 38/00(2006.01)
F01N 3/28(2006.01)

(56)对比文件
EP 1541220 A1,2005.06.15, 说明书 11-37 段.
CN 1538875 A,2004.10.20, 说明书第 6 页第 4 段 - 第 9 页倒数第 2 段.
US 5334570 A,1994.08.02, 说明书第 2 栏第 24 行 - 第 6 栏第 37 行.

审查员 赵伟

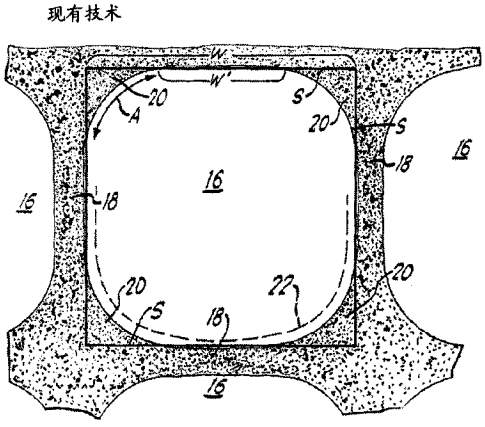
权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 12 页

(54)发明名称

包含多孔壁蜂窝体的气体催化剂

(57)摘要

本发明的实施方案涉及一种催化剂，该催化剂可用在用于处理含污染物的气流的催化转化器中。在一个实施方案中，该催化剂包含基底，该基底具有超过一个的由多孔壁元件划定的轴向封闭的通道，所述多孔壁元件在入口端与出口端之间延伸。洗涂层粒子基本位于所述壁的孔隙内，所述壁元件的表面在用洗涂层涂布后具有多孔粗糙质地，且在所述通道上基本没有嵌条形成。



CN 101687143 B

1. 气体处理制品，其包含：

流通型基底，包含入口轴向末端、出口轴向末端、具有从入口轴向末端延伸到出口轴向末端的长度的壁元件、和由所述壁元件划定的超过一个的延轴向包封、末端开放的通道，所述壁具有至少 50％的孔隙率和至少 5 微米且小于 100 微米的平均孔径，所述壁的表面具有由所述壁表面上的开孔限定的平均粗糙度；和

复合催化剂，其为含有平均粒度大于 3 微米的粒子的洗涂层形式，基本沉积在所述壁元件内，其中所述壁元件表面的平均粗糙度与在所述壁内加载催化剂之前相比保持基本不变。

2. 权利要求 1 的制品，其中很大一部分的孔隙互连并贯穿所述壁元件，且所述洗涂层基本位于互连的孔隙内。

3. 权利要求 2 的制品，其中所述孔隙具有大于 20 微米的平均孔径，且所述壁的孔隙率为最多 70％。

4. 权利要求 2 的制品，其中在最多 2.0 克 / 立方英寸的洗涂层载量下，所述通道基本不含嵌条。

5. 权利要求 2 的制品，其中在最多 2.5 克 / 立方英寸的洗涂层载量下，与未被涂布的通道相比，所述通道在涂布后表现出小于 20％的横截面积损失。

6. 权利要求 2 的制品，其中在最多 7.0 克 / 立方英寸的洗涂层载量下，所述通道与孔隙率低于 35％的蜂窝基底中的具有相同载量的洗涂层通道相比，具有明显更大的横截面积。

7. 权利要求 2 的制品，其中至少 75％的所述洗涂层位于所述壁元件内。

8. 权利要求 2 的制品，其中所述洗涂层中粒子的粒度为 5 至 10 微米。

9. 权利要求 1 的制品，其中所述洗涂层含有一种或多种用于减少废气流中的 NO_x 的催化剂。

10. 权利要求 9 的制品，其中所述催化剂含有一种或多种沸石和具有 CHA 结构的非沸石类硅铝酸盐。

11. 权利要求 9 的制品，其中所述制品是 NO_x 储存和释放催化转化器。

12. 权利要求 9 的制品，其中所述制品是选择性催化还原 (SCR) 催化剂。

13. 权利要求 9 的制品，其中所述催化剂含有天然沸石、合成沸石中的一种或多种。

14. 权利要求 9 的制品，其中所述催化剂含有八面沸石、斜发沸石、丝光沸石、silicalite、沸石 X、沸石 Y、ZSM 沸石、菱钾铝矿、β 沸石、USY 沸石、具有 CHA 结构的沸石和 SAPO 材料中的一种或多种。

15. 权利要求 9 的制品，其中所述催化剂含有菱沸石、超稳定沸石 Y、ZSM-20 沸石中的一种或多种。

16. 权利要求 9 的制品，其中所述催化剂含有 V_2O_5。

包含多孔壁蜂窝体的气体催化剂

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据35U.S.C.§119(e)要求2007年1月31日提交的美国专利申请60/887,533的优先权，其全文经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明的实施方案涉及可用于气体处理以降低其中所含的污染物含量的催化剂。特别地，本发明的实施方案涉及包含具有多孔壁的蜂窝基底和沉积在该基底的壁内的催化材料的催化剂。

背景技术

[0004] 催化转化器已知用于除去和/或转化废气的有害组分。催化转化器具有用于此用途的多种构造。在一种形式中，该转化器包含刚性骨架整料基底，其上存在催化涂层。该整料基底具有含多个通常平行的纵向通道的蜂窝型结构，以提供具有大表面积的催化涂布体。

[0005] 该整料基底，特别是所述多个通道，可以被催化和/或吸收剂材料的浆料或洗涂料(washcoat)涂布，这些浆料或洗涂料通常是含陶瓷粒子（例如氧化铝、二氧化铈和氧化锆粒子）的水溶液。该粒子可以在无追加材料的情况下是催化的，该粒子也可以通过将催化组分（例如贵金属组分）分散在该粒子上而具有追加的催化功能。当基底通道是末端开放的时，该支承体被称作“流通型”支承体。当各通道在支承体的一端封闭且交替的通道在相反端面封闭时，该支承体被称作壁流支承体（或过滤器）。

[0006] 该刚性整料基底可以由陶瓷和其它材料制成。这类材料及其构造例如描述在美国专利3,331,787和3,565,830中，它们各自全文经此引用并入本文。陶瓷材料的实例包括堇青石、氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化锆、富铝红柱石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆，将由陶瓷材料制成的整料蜂窝基底挤出、干燥并煅烧。或者，该整料可以由波纹金属箔制成，将该金属箔盘绕成卷以形成蜂窝基底。例如在美国专利4,119,701和美国专利4,455,281中公开了由金属箔制成的整料基底的实例。尽管波纹蜂窝体可以由具有穿过该箔形成或刺穿的孔的金属箔制成，该金属箔通常具有低的孔隙率。由金属箔制成的蜂窝体的一个局限在于，由于其低孔隙率，催化剂层不能牢固粘附在该金属基底（其上形成了薄氧化层）上。因此，由于该陶瓷催化剂层与金属基底之间的热膨胀差别，催化剂层（其通常是以洗涂层形式施用的陶瓷材料）容易从该金属基底上剥离。因此，在用于许多用途的催化转化器的制造中，陶瓷整料蜂窝体通常是优选的。

[0007] 有多种已知的在陶瓷整料蜂窝基底的壁表面上提供洗涂层的方法。多数市售陶瓷基底的壁的孔隙率通常小于35%，且这些孔隙具有小于大约30微米的平均孔径。此外，多数市售基底的孔隙通常不是开放的互连孔隙。由于这种孔径和缺乏开孔，陶瓷蜂窝基底壁的洗涂包括在基底壁上形成层，且催化剂洗涂层通常在外壁表面上而不是位于壁内。

[0008] 美国专利5,334,570讨论了催化转化器的背压对内燃机性能的影响问题。如公知

的那样，随着背压降低，发动机性能通常改进。背压的降低与被洗涂的多通道蜂窝基底的流通通道或孔隙的合计开放横截面积的提高联系在一起。这种开放横截面积在美国专利5,334,570中被称作开放前沿面积或OFA。参照图1和2描述的被称作嵌条(filleting)的现象阻碍了与该被洗涂的多通道蜂窝基底相关联的背压的降低。

[0009] 图1笼统地以10标示了通常为圆柱形的整料基底，其具有圆柱外表面12、一个端面14和图1中不可见的与端面14相同的相反端面。外表面12与该相反端面在其外缘部的接合线在图1中标作14′。基底10中形成了超过一个的纵向流体流动通道。如图2中所示，由通道壁18形成了气流通道16。气流通道18从端面14贯穿支承体10延伸到其相反端面，所述通道是无阻碍的，以使流体（例如气体）可经由其通道16纵向流过支承体10。从图1和2中看出，通道壁18的尺寸和构造就是这样的，以使气流通道16具有基本规则的多边形。在图2中，若无嵌条(fillet)部分20，通道16的形状呈现正方形，在所示实施方案中，所述嵌条部分在剖面中划定出弓形凹面区，并构成相邻壁18的接合处。嵌条20由粘附到通道角上的涂料形成，其降低了通道的横截面积并降低基底10的开放前沿面积，这导致背压提高。

[0010] 如图2中所示，通道16的横截面宽度标作W，其是叠加在气体通道16的截面图上的几何正方形S的任何边的横截面宽度。正方形S的各边限定了与气体通道16的横截面轮廓近似的正多边形的横截面标称宽度W。宽度W相当于从一个通道壁18的基本平直的平面中部垂直延伸到相对的壁18的基本平直的平面中部的直线。通道壁所用的术语“标称宽度”具有本文所示的含义，即在忽略（或不存在，在该术语用于描述根据本发明的实施方案的结构时可能是这种情况）内嵌条时的由该通道横截面轮廓划定的多边形的一条边的横截面宽度。如果消除凹形部分20，则W相当于壁18的横截面中的实际物理宽度，在这种情况下，该横截面轮廓是基本几何完美的正方形。嵌条部分20的弓面长度在图2中几何标示为弧A，通道壁18的基本平直的中部的横截面宽度标作W’。应该指出，如果嵌条部分20是平直的，即在横截面中划定出平直而非弓形轮廓，也可能提供由嵌条部分20和相邻壁18提供的该凹形接合处。通常提供耐火金属氧化物涂层22作为助催化材料的载体。涂层22的沉积仅在气流通道16的下半部以点划线标示以使图示清晰。要理解的是，如下面进一步显示的那样，这类涂层通常沉积在各气体通道16的基本整个表面上，

[0011] 美国专利5,334,570论述了解决上述嵌条问题的各种方式。一方面，降低涂料量会降低嵌条现象，但这也会降低位于催化转化器通道上的用于处理流经该催化转化器的废气的催化剂的量。之前的一种降低嵌条现象和提供足量洗涂层的方式是如美国专利4,637,995、4,657,880和4,888,317中所述形成带有嵌在壁中的催化剂粒子的整料蜂窝基底壁。这些专利描述了制品和共挤出蜂窝体前体与催化载体的方法。这被称作“壁中催化剂”，但如美国专利5,334,570中所指出，这种方法尚未提供与具有沉积在壁上的洗涂层的常规催化转化器同等的催化活性。美国专利5,334,570观察到，在陶瓷蜂窝基底的壁的孔隙中施加洗涂层通常不能成功地获得与具有位于壁上的洗涂层的常规催化转化器表现相当的催化转化器。性能不足的一个原因是烧结该挤出生坯以制造陶瓷蜂窝体所需的高温，这总是造成催化活性的不可逆损失。在该工艺体上添加催化活性材料的其它技术包括，例如如4,522,940中所述在载体孔隙中分解金属盐。这广泛使用，但由于使用溶液且由于它们不掺入固相而不同于传统洗涂层法。载体材料的孔隙结构通常小于15微米，阻碍固相

输送遍布整个载体。如 Sperone1lo 等人在美国专利 4,628,042 和 Brown 等人在美国专利 4,157,375 中所述的在已有载体上合成催化活性材料（例如沸石）的技术也不合意，因为整个陶瓷蜂窝载体都必须经受合成条件。这造成操作问题和高成本。

[0012] 美国专利 5,334,570 中提出的解决方案是在陶瓷蜂窝壁的孔隙中沉积胶粒。胶粒是指粒度为 0.001 至 0.2 微米、更特别 0.001 至 0.1 微米、更尤其 0.001 至 0.05 微米的粒子。

[0013] 不相信根据美国专利 5,334,570 的教导制成的催化转化器在商业上已经成功。使用如美国专利 5,334,570 中所述的胶粒的可能缺点在于，胶粒的获得和加工不仅成本高，还难以提供具有足够高固含量的洗涂浆料，以致不能提供具有可接受的催化活性的催化转化器。此外，难以获得尺寸通常大于美国专利 5,334,570 中所述的尺寸范围的胶态沸石。

[0014] 另一方法是由催化材料制造蜂窝体。可以在不改变蜂窝通道的形状的情况下实现大的催化剂“载量”。实际上，由这种方式制造了大量的 SCR 催化剂。该均质产品是有效的，因为该催化剂相对低成本并且可以使用相对低成本的挤出技术。低挤出成本归因于该均质产品很少在大型商业规模中以高于 100cpsi 的小室密度制造。为用于固定式发电装置，机械强度不是重要考虑因素，因为该蜂窝体被填入意在承载周围催化剂的机械载荷的钢“框”。热应力不是重要考虑因素，因为这些大型发电装置缓慢变热和冷却。催化剂的极大量及其固定性使振动引起的应力最小化。

[0015] 可以并且已经制造高于 300cpsi 的小室密度，但该挤出催化剂的相对较低的强度导致很难挤出薄壁蜂窝体。为了利用该较高小室密度，需要制造更薄壁的能力。最近，该挤出产品已经在可以与涂布产品竞争的小室密度下成功用于公路卡车用途。这些蜂窝体的机械强度明显不如涂布产品，需要折衷（如限制各独立组块的前沿面积和特殊包装要求）以适应该较低强度的产品。

[0016] 限制在于，该技术不只是要制造更薄的壁，而是要制造具有足够强度以防止蜂窝体结构坍塌的更薄壁。一种改进蜂窝体强度的常见方式是使用陶瓷纤维。这些纤维不形成互连三维网络且本身不构成独立结构。随着小室密度提高，更难迫使这些纤维穿过更小的模开口。因此，制造薄壁的能力和互连骨架网络的缺乏限制了这种技术。其它技术，如添加无机粘合剂，可能有效，但它们的存在造成蜂窝体孔隙率的变化。通常，在将无机粘合剂添加到挤出混合物中时，生坯强度提高，但孔隙率和孔隙互连性降低。因此，为了实现蜂窝体强度，要作出降低催化剂效率的折衷。

[0017] 持续的目标是开发出具有足以处理废气的洗涂层载量和催化活性的催化剂复合材料。合意的是提供带有主要位于基底壁中的洗涂材料的催化剂复合材料，且如果需要，在不显著提高背压的情况下实现最多 7.0 克 / 立方英寸的载量。

发明概要

[0018] 本发明的一个实施方案涉及包含流通型基底的气体处理制品，所述基底包含入口轴向末端、出口轴向末端、具有从入口轴向末端延伸到出口轴向末端的长度的壁元件、和由所述壁元件划定的超过一个的延轴向包封、末端开放的通道。所述壁元件具有至少 50％的孔隙率和至少 5 微米且小于大约 100 微米的平均孔径，所述壁的表面具有由所述壁的表面上的开孔限定的平均粗糙度。含有平均粒度大于大约 3 微米的粒子的洗涂层形式的复合催

化剂基本沉积在所述壁元件内，其中所述壁元件的表面的平均粗糙度与在所述壁内加载催化剂之前相比保持基本不变。

[0019] 在一个或多个实施方案中，很大一部分的孔隙互连，并贯穿所述壁元件，且所述洗涂层基本位于互连的孔隙内。在一个或多个实施方案中，所述孔隙具有大于大约 20 微米的平均孔径，且所述壁的孔隙率为最多大约 70％。在另一些实施方案中，所述孔隙具有大于大约 30 微米的平均孔径，且所述壁的孔隙率为最多大约 70％。

[0020] 根据某些实施方案，在最多大约 2.0 克 / 立方英寸的洗涂层载量下，所述通道基本不含嵌条。在另一些实施方案中，在最多大约 2.5 克 / 立方英寸的洗涂层载量下，所述通道在涂布后与未被涂布的通道相比表现出小于大约 20％的横截面积损失。在再一些实施方案中，在最多大约 7.0 克 / 立方英寸的洗涂层载量下，所述通道与孔隙率低于大约 35％的蜂窝基底中的具有相同载量的洗涂层通道相比，具有明显较大的横截面积。

[0021] 在一个或多个实施方案中，至少大约 75％的所述洗涂层位于所述壁元件内。在另一些实施方案中，至少大约 90％的所述洗涂层位于所述壁元件内。

[0022] 在某些实施方案中，所述洗涂层中粒子的粒度为大约 5 至 10 微米。在一个或多个实施方案中，与孔隙率低于大约 35％的基底相比，洗涂层对基底的粘附显著提高。

[0023] 在一个或多个实施方案中，所述洗涂层含有一种或多种用于减少废气流中的 NO_x 的催化剂。根据一个实施方案，所述催化剂含有一种或多种沸石和具有 CHA 结构的非沸石类硅铝酸盐。

[0024] 在另一些实施方案中，所述制品是 NO_x 储存和释放 (NSR) 催化转化器。在再一些实施方案中，所述制品是选择性催化还原 (SCR) 催化剂。根据某些实施方案，所述催化剂含有天然沸石、合成沸石、八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、silicalite、沸石 X、沸石 Y、超稳定沸石 Y、ZSM 沸石、菱钾铝矿 (offretite)、β 沸石、USY 沸石、ZSM-20 沸石、具有 CHA 结构的沸石、菱沸石和 SAPO 材料中的一种或多种。在另一些实施方案中，所述催化剂含有 V_2O_5。在再一些实施方案中，所述制品含有用于 CO 和 HC 氧化的催化材料。在另一些实施方案中，所述催化剂材料包含在金属氧化物载体粒子上的贵金属组分。

[0025] 本发明的另一实施方案涉及包含流通型基底的气体处理制品，所述基底包含入口轴向末端、出口轴向末端、具有从入口轴向末端延伸到出口轴向末端的长度的壁元件、和由具有轴向表面和壁内部的所述壁元件划定的超过一个的延轴向包封、末端开放的通道，所述通道限定了具有未涂布通道面积的横截面，所述壁具有至少 50％的孔隙率和至少 5 微米且小于大约 100 的平均孔径。含有平均粒度大于大约 5 微米且小于大约 15 微米的粒子的洗涂层形式的、以最多 2.0 克 / 立方英寸的载量沉积的复合催化剂基本位于壁内部，以致被该洗涂层涂布后的通道面积损失小于未涂布通道面积的大约 20％。在一个实施方案中，被该洗涂层涂布后的通道面积损失小于未涂布通道面积的大约 10％。

[0026] 本发明的另一方面涉及用本文所述的制品处理含污染物的气流的方法。另一方面涉及形成催化制品的方法，包括提供流通型基底，所述基底包含入口轴向末端、出口轴向末端、具有从入口轴向末端延伸到出口轴向末端的长度的壁元件、和由具有轴向表面和壁内部的所述壁元件划定的超过一个的延轴向包封、末端开放的通道，所述通道限定出具有未涂布通道面积的横截面，所述壁具有至少 50％的孔隙率和至少 5 微米且小于大约 100 的平均孔径；将所述基底浸渍在含有平均粒度大于大约 5 微米且小于大约 15 微米的粒子的浆料

形式的复合催化剂中，以使该浆料形成以最多 2.0 克 / 立方英寸的载量基本沉积在壁内部的洗涂层，以致被该洗涂层涂布后的通道面积损失小于未涂布通道面积的大约 20％。根据该方法的一个实施方案，形成洗涂层后的通道面积损失小于未涂布通道的大约 10％。

[0027] 附图简述

[0028] 图 1 是整料蜂窝陶瓷基底的透视图；

[0029] 图 2 是根据现有技术的蜂窝陶瓷基底的通道的放大端视图，该基底具有沉积在通道壁上的催化涂层；

[0030] 图 3A 和 3B 是从根据现有技术的 400 小室 / 平方英寸 (cpsi)4 密耳堇青石陶瓷蜂窝体的抛光横截面上获取的图像；

[0031] 图 4A 和 4B 来自具有大约 56％的壁孔隙率的 360cpsi 8 密耳陶瓷蜂窝体；

[0032] 图 5-7 显示了根据实施例 1 制成的多孔壁蜂窝基底的扫描电子显微照片；

[0033] 图 8-9 显示了根据对比例 2 制成的传统蜂窝基底的扫描电子显微照片；

[0034] 图 10 显示了来自对比例 3 和 4 和实施例 5 的催化剂的、作为温度的函数的 NO_x 减少；

[0035] 图 11 显示了对比例 6、8 和 9 和实施例 7 的稳态 SCR 催化活性；

[0036] 图 12 显示了对对比例 6、8 和 9 和实施例 7 测得的 NO_x 减少；

[0037] 图 13 显示了对比例 6、8 和 9 和实施例 7 的跨过排气系统测得的压降；

[0038] 图 14A 和 14B 是根据实施例 10 制成的样品的扫描电子显微照片；

[0039] 图 15A 和 15B 是根据对比例 11 制成的样品的扫描电子显微照片；

[0040] 图 16 比较了来自实施例 10 和对比例 11 的两个涂布蜂窝体的 CO 烧除 (light off) 曲线；

[0041] 图 17 比较了来自实施例 10 和对比例 11 的两个涂布蜂窝体的 HC 烧除曲线；

[0042] 图 18 比较了来自实施例 12 和对比例 13 的两个涂布蜂窝体的 HC 烧除曲线；且

[0043] 图 19 比较来自实施例 12 和对比例 13 的两个涂布蜂窝体的 CO 烧除曲线。

[0044] 发明详述

[0045] 在描述本发明的几个实施方案之前，要理解的是，本发明不限于下述描述中列出的构造或工艺步骤的细节。本发明能有其它实施方案和以各种方式实施或进行。

[0046] 本发明的一个或多个实施方案涉及催化剂复合材料，其包含沉积在蜂窝基底、特别是流通型蜂窝基底的多孔壁内的催化材料。根据本发明实施方案提供的催化剂复合材料可用于处理来自发动机、例如汽车发动机的废气。该催化剂复合材料可用作氧化和还原催化剂，例如 SCR 催化剂。

[0047] 在一个具体实施方案中，提供了改进的催化剂 / 基底，其用于使用氨通过选择性催化还原除去 NO_x。该改进包括涂布在高孔隙率陶瓷蜂窝流通型载体上的 SCR 催化剂。根据一个或多个实施方案，该载体具有下述性质：高比例的互连孔隙；壁材料的孔隙率高于大约 50％，且最多为大约 70％孔隙率；平均孔径大于 20 微米，例如大于 25 微米，更尤其大于大约 30 微米，更特别大于大约 40 微米但小于大约 100 微米；和宽的孔径分布。

[0048] 尽管一个具体实施方案涉及 SCR 催化剂，但其它催化剂也在本发明的范围内，例如氧化催化剂，以及可能地，通过吸收和定期还原而除去 NO_x 的催化剂。这也包括用于物理吸收烃和 NO_x 的材料。

[0049] 根据本发明的实施方案，提供了含有催化元件或催化转化器的废气处理系统或制品，其包含基底，所述基底包含由纵向延伸的轴向壁划定的通道，所述基底在催化元件的壁内沉积着洗涂层，各洗涂层含有一种或多种用于减少污染物的催化剂。

[0050] 使用氨的 NO_x 选择性还原的催化剂是公知的，并可以在商业上以许多形式使用。SCR 催化剂以如下形式使用：均质挤出蜂窝体、涂布的陶瓷蜂窝体、涂布的金属网、和并入陶瓷纸中。许多应用形式源于 SCR 催化剂在许多不同工业中的应用和针对具体用途的广泛优化。SCR 催化剂也已经以微粒形式制备或涂布在载体介质上以用于填充床用途。

[0051] SCR 催化剂正用在相对较新的用途（来自公路内燃机的 NO_x 的控制）中。SCR 催化剂在内燃机中的应用面临一组新的操作条件，它们必须优化以便最好地利用该技术。在用于由内燃机供能的道路车辆时，SCR 催化剂必须提供非常高的 NO_x 脱除、长寿命并耐受来自振动和热梯度的机械应力。

[0052] 催化剂在两种状况中工作——质量传递限制和动力学限制。概括而言，当在质量传递控制下工作时，催化剂 / 载体的总活性取决于可以多快地将反应物传递到催化剂表面。通过降低反应物传递到催化剂表面的阻力，可实现较高的转化率。在与催化剂表面接触时立即发生化学反应。降低质量传递阻力通常包括使扩散距离尽可能小。在蜂窝体中，这使用高的小室密度或大的催化剂体积实现。在填充床中，通过使用大的床体积或通过使用较小粒子，降低了质量传递限制。

[0053] 在另一极端情况下，催化剂可以在被称作动力学控制的状况下工作。在这种情况下，反应速率足够慢，以使总反应不受反应物多快到达该催化剂的限制。总反应速率受催化剂表面上的化学反应速率控制。在这些条件下，反应物可扩散遍布该催化剂的整个体积。化学反应速率以及总反应速率取决于该系统中的催化剂体积。

[0054] 对给定的催化剂和催化剂体积而言，温度在决定催化剂是在质量传递控制还是动力学控制下工作方面起到最重要的作用。温度是重要的，因为化学反应速率随温度以指数方式提高。因此，较低温度有利于动力学控制，而在较高温度下通常发现质量传递效应。多数 SCR 催化剂在动力学和质量传递控制的组合下工作。在低温下（此时反应动力学较慢），SCR 催化剂在动力学控制下，而在较高温度下，质量传递变得重要。公路柴油机可以在非常宽的温度范围内工作，因此 SCR 催化剂（其必须在发动机的整个工作范围内除去 NO_x）会根据发动机状况处于动力学控制和质量传递控制下。提供在这种宽条件范围中有效工作的 SCR 催化剂是合意的。

[0055] 除对最佳化学活性的这些要求外，还要考虑用途特有的特性。例如，这些可能包括在高灰尘环境中的耐磨性、耐受来自振动的力的机械强度、抗化学毒物性和抗高温偏移的稳定性。为获得最佳产品，必须平衡化学活性的最优化与用途特有的要求。

[0056] 根据本发明的一个或多个实施方案，使用轻型强韧蜂窝载体（其壁结构由开放的互连三维骨架构成）能够在该载体中实现高的催化剂载量。这种开放的骨架能使化学反应物和产物扩散遍布整个蜂窝壁厚度。如上所述，技术应用的一个实例是用于改进的 SCR 催化剂。使用贵金属 (PM) 催化剂的其它用途也是可能的。在这些催化剂中，保持高的贵金属分散的一种方式是降低载体上的贵金属浓度并提高载体总量。因此，每体积涂布产品的贵金属 (PM) 浓度保持相同，但每体积载体或每单位面积载体的浓度降低。PM 或其它合适的活性组分可作为后浸渍料施加或掺入该浆料中。

[0057] 现有陶瓷蜂窝体，如 Corning 和 NGK 制造的那些，可以获得高于 1000cpsi 的小室密度。在这方面，小室密度是指每单位面积的通道数。为使压降最小化，壁厚度可以非常薄，小于 0.003 英寸。通常，随着小室密度降低，即，小室尺寸变大，壁厚度增大。

[0058] 通常，蜂窝壁具有 30 至 45％的孔隙率。只有小部分的这些孔隙是互连的，且极少孔隙与主通道或壁元件表面互连。因此，催化剂涂料不能到达大量壁孔隙，并限制了可并入蜂窝壁中的催化剂的量。

[0059] 当用催化剂涂布时，催化剂粒子聚集在壁表面上。较小部分的可用催化剂位于孔隙中。可涂布在蜂窝壁上的催化剂的量受到涂层厚度的限制。厚涂层造成通道限制，并因此在使用中造成较高的压力损失。厚涂层也会造成催化剂粘附问题。

[0060] 在极端情况下，高催化剂载量改变蜂窝体通道的几何表面积。如果催化剂载量将通道几何形状从正方形变成圆形，就发生几何表面积的损失。当催化剂涂料一开始填充蜂窝体的角而使横截面从正方形变成圆形时，就发生这种情况。由此将蜂窝体的几何表面积降低 21％。在这种降低程度下，具有圆形通道的 400cpsi 蜂窝体的几何表面积小于具有正方形通道的 300cpsi 蜂窝体。因此，使用高小室密度时的许多优点丧失。

[0061] 本发明的实施方案通过调节壁厚度和孔隙率以便在不改变蜂窝通道的形状的情况下实现所需高催化剂载量来避免该问题。催化剂首先填充壁孔隙，然后聚集在蜂窝壁和角上。实际上，多孔壁用于将催化剂浆料导入蜂窝壁。在壁孔隙率高于常规陶瓷蜂窝基底中的壁孔隙率时，可以将大得多的催化剂载量加载到壁中。高度互连性意味着明显更大部分的催化剂可供用于与流经蜂窝基底通道的气体的化学反应。

[0062] 根据本发明的实施方案，在不改变蜂窝通道的几何的情况下实现了高催化剂载量。对于使该反应受质量传递控制的温度状况而言，这在不减损几何表面积的情况下提供了高催化剂载量的低温益处。

[0063] 使总催化剂载量中的一大部分位于壁中的能力降低了由过厚涂层或由被工艺流体侵蚀引起的催化剂损失的风险。该蜂窝体提供了抗微粒侵蚀的开放的三维骨架结构。这与以均质蜂窝体形式制成的催化剂相比构成改进，因为蜂窝体的前缘被高速灰分粒子侵蚀。本发明也因而在脏的流体（例如来自燃煤发电装置的那些流体）中具有优势。在这方面，由于防止由灰分侵蚀造成的催化剂损失，本发明不限于 SCR 催化剂，还可用于在高灰尘环境中工作的任何催化剂。

[0064] 在通过堵塞交替通道而使用蜂窝体作为壁流过滤器的用途中，通过提高壁孔隙率降低压降。但是，为了保持过滤效率，平均孔径必须通常小于 20 微米并具有窄的孔径分布。必须避免由宽的孔径分布或大的平均孔径引起的大孔隙的存在，因为会优先流过这些较大孔隙以致造成较低过滤效率。因此，对过滤器用途而言，孔隙率、孔径和互连性的最佳组合不同于流通型用途。

[0065] 本发明的实施方案提出比文献中之前公开的宽得多的孔径分布。该较宽孔径分布源于对催化剂－载体相互作用的新的考量方式。现有技术将催化剂描述为涂布到载体上。与涂漆的类比是用于描述该技术和该载体上的所得催化剂结构的有效方式。通过实施本发明的实施方案，推翻了该涂布理念，取而代之的是催化剂和载体的互渗网络。在本发明的实施方案中，催化剂和载体构成互连的三维网络。基底用于提供构架和必要的强度。有意地增宽了平均孔径和孔径分布，以便催化剂充分渗入壁结构，并在使用过程中利于反应物和产

物质量传递到该催化剂的整个面积上。根据一个或多个实施方案，大于 30 微米但小于 250 微米的孔隙有利于这种质量传递。

[0066] 根据一个或多个实施方案，支承体包含陶瓷蜂窝结构。合适的支承体是具有超过一个细的平行气流通道的那类整料支承体，所述通道从该支承体的入口或出口面开始贯穿该支承体，以使通道对于从中流过的流体是开放的。所述通道从其流体入口到其流体出口呈基本为直线的路径，是由壁划定的。与传统催化转化器（其中催化材料作为“洗涂层”涂布在壁表面上，以使流经所述通道的气体接触该催化材料）不同，根据本发明的实施方案，高比例的该涂料沉积在蜂窝基底的多孔壁内部。这类结构可含有每平方英寸横截面大约 60 至大约 1200 个或更多的气体入口（即小室）。

[0067] 该陶瓷支承体可以由任何合适的耐火材料制成，例如堇青石、堇青石 - α 氧化铝、氮化硅、碳化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝 - 二氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆、透锂长石、α 氧化铝、硅铝酸盐，等等。

[0068] 洗涂层

[0069] 如本领域中已知的那样，催化组分通常包含沉积在载体上的贵金属，例如铂、钯、铑和 / 或钌。合适的载体是大表面积耐火金属氧化物。在一个具体实施方案中，洗涂层在基底支承体壁上的载量为大约 1.4 克 / 立方英寸至 7.0 克 / 立方英寸，更特别大约 2.0 克 / 立方英寸至大约 7.0 克 / 立方英寸。大表面耐火金属氧化物的实例包括，但不限于，大表面积耐火金属氧化物，例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛和氧化锆，及其混合物。耐火金属氧化物可以由混合的氧化物（例如二氧化硅 - 氧化铝、硅铝酸盐（其可以是非晶或结晶的）、氧化铝 - 氧化锆、氧化铝 - 氧化铬、氧化铝 - 二氧化铈等）构成或含有它们。示例性耐火金属氧化物包含比表面积为大约 50 至大约 300 平方米 / 克并以大约 2.0 至大约 7.0 克 / 立方英寸的载量存在的 γ 氧化铝。

[0070] 洗涂层可进一步包括一种或多种稳定剂 / 助催化剂。合适的稳定剂包括一种或多种不可还原的金属氧化物，其中金属选自由钡、钙、镁、锶及其混合物组成的组。在一个或多个实施方案中，稳定剂包含一种或多种钡和 / 或锶的氧化物。合适的助催化剂包括一种或多种不可还原的氧化物，或选自由镧、钕、镨、钇、锆钐、钆、镝、镱、铌及其混合物组成的组的稀土金属。

[0071] 洗涂层还可以包括储氧组分，例如含二氧化铈的二氧化铈 / 氧化锆复合材料，其中二氧化铈为大约 3 重量％至 100 重量％，例如该复合材料中含 5％至 55％的二氧化铈。

[0072] 参照附图可以更容易地理解根据本发明的一个或多个实施方案的催化元件，这些附图仅是示例性的，决不是要限制本发明或其应用或用途。特别参照图 3A 和 3B，它们是从根据现有技术的 400 小室 / 平方英寸 (cpsi)4 密耳堇青石陶瓷蜂窝体的抛光横截面上获取的图像。壁孔隙率为约 35％。在这些照片中，蜂窝壁内的孔隙呈现为深色区域。堇青石陶瓷为浅色区域。要指出，尽管该壁具有显著的孔隙率，但这些孔隙大多没有与气体通道连通。这意味着气体不能容易地从蜂窝通道扩散到蜂窝内部。

[0073] 相反，图 4A 和 4B 来自具有大约 56％壁孔隙率的 360cpsi 8 密耳陶瓷蜂窝体。从图 4A 和 4B 与图 3A 和 3B 的比较中明显看出，壁厚度较大且壁孔隙率较高。也要指出，图 4A 和 4B 中的多数孔隙是互连的，以使流体容易地在蜂窝壁内传输。

[0074] 催化剂复合材料的制备

[0075] 本发明的催化剂复合材料可以容易地通过现有技术中公知的方法制备。下面阐述代表性的方法。

[0076] 为了获得洗涂料，将大表面积耐火金属氧化物（例如 γ 氧化铝）的细碎粒子在适当的赋形剂（例如水）中制浆。可然后将支承体在这类浆料中浸渍一次或多次，或可以将该浆料沉积在支承体壁中以便在该支承体上沉积金属氧化物的所需载量，例如大约 2.0 至大约 7.0 克 / 立方英寸。为了掺入例如钯或钯和铂、稳定剂和 / 或助催化剂之类的组分，可以以水溶性或水分散性化合物或络合物的混合物形式在该浆料中掺入这类组分。此后，通过加热将壁中载有洗涂料的蜂窝支承体煅烧，例如在 500 至 600℃加热大约 1 至大约 3 小时。通常，钯组分以化合物或络合物形式使用，以实现该组分在耐火金属氧化物载体（例如活性氧化铝）上的分散。对本发明而言，术语“钯组分”是指在其煅烧或使用时分解或以其它方式转化成催化活性形式（通常金属或金属氧化物）的任何化合物、络合物等。可以使用金属组分的水溶性化合物或水分散性化合物或络合物，只要用于将该金属组分浸渍或沉积到耐火金属氧化物载体粒子上的液体介质不会不利地与该金属或其化合物或其络合物或该催化剂组合物中可能存在的其它组分反应，并且能够通过在加热和 / 或施加真空时气化或分解从该金属组分中除去。在一些情况下，直到该催化剂投入使用并经受操作过程中遇到的高温时才完成该液体的除去。通常，从经济和环境角度看，使用铂族金属的可溶化合物或络合物的水溶液。例如，可溶化合物是硝酸钯或氯化钯、氯化铑、硝酸铑、氯化六胺合铑等。在煅烧步骤过程中，或至少在该复合材料的使用的初始阶段中，这类化合物转化成金属或其化合物的催化活性形式。

[0077] 制备用于本发明实施方案的催化剂复合材料的洗涂料的合适方法是制备贵金属化合物的溶液和至少一种细碎的大表面积耐火金属氧化物载体（例如 γ 氧化铝）的混合物，该载体足够干燥以吸收几乎所有溶液，从而形成湿固体，其然后与水合并以形成可涂浆料。在一个或多个实施方案中，该浆料是酸性的，具有大约 2 至小于大约 7 的 pH 值。可以通过向该浆料中加入少量无机酸（例如盐酸或硝酸）或有机酸（例如羧酸，例如乙酸、酒石酸、琥珀酸或草酸）来降低该浆料的 pH 值。此后，如果需要，可以向该浆料中加入储氧组分的水溶性或水分散性化合物（例如铈 - 锆复合材料）、稳定剂（例如乙酸钡）和助催化剂（例如硝酸镧）。

[0078] 在一个实施方案中，此后粉碎该浆料，以使基本所有固体都具有小于大约 20 微米、即大约 5 至 15 微米的粒度（平均直径）。该粉碎可以在球磨机或其它类似设备中实现，且该浆料的固含量可以为例如大约 20 至 60 重量％，更特别大约 35 至 45 重量％。

[0079] SCR 组合物

[0080] 合适的 SCR 催化剂组合物例如描述在美国专利 4,961,917（′ 917 专利）和 5,516,497 中，二者均全文经此引用并入本文。′ 917 专利中公开的组合物包括以助催化剂 + 沸石总重量的大约 0.1 至 30 重量％、尤其是大约 1 至 5 重量％的量存在于沸石中的铁和 / 或铜助催化剂。除了它们催化 NO_x 被 NH_3 还原成 N_2 的反应的能力外，所公开的组合物还可以促进 O_2 对过量 NH_3 的氧化，尤其是对具有较高助催化剂浓度的那些组合物而言。

[0081] 这类组合物中所用的沸石抗硫毒化、维持用于 SCR 工艺的高活性水平、并且能够用氧氧化过量氨。这些沸石具有足够大的孔径，以在来自短期硫毒化的二氧化硫分子和 / 或来自长期硫毒化的硫酸盐沉积物存在下使得反应物分子 NO 和 NH_3 能够充分移入孔隙系

统，并使得产物分子 N_2 和 H_2O 能够充分移出孔隙系统。具有合适尺寸的孔隙系统在所有三个晶体维度上都互连。如沸石领域技术人员公知的那样，沸石的结晶结构表现出具有大致规则再现的连接、交叉点等的复杂孔隙结构。具有特定特征（例如指定直径或横截面构造）的孔隙在这些孔隙不与其它类似孔隙相交的情况下被认为是一维的。如果孔隙仅在指定平面内与其它类似孔隙相交，具有该特征的孔隙被认为在两个（晶体）维度上互连。如果孔隙与位于相同平面和其它平面中的其它类似孔隙相交，这类孔隙被认为三维互连，即被认为是“三维的”。已经发现，高度抗硫酸盐毒化、为 SCR 工艺和用氧氧化氨的工艺提供良好活性且即使承受高温、水热条件和硫酸盐毒物也保持良好活性的沸石是具有表现出至少大约 7 埃的孔径并三维互连的孔隙的沸石。不希望受制于任何特定理论，但据信，直径至少 7 埃的孔隙的三维互连实现了硫酸盐分子在整个沸石结构中的良好迁移性，由此能从该催化剂中释放出硫酸盐分子，以释放大量的可供反应物 NO_x 和 NH_3 分子和反应物 NH_3 和 O_2 分子使用的吸附位点。符合前述标准的任何沸石都适用在本发明的实践中；符合这些标准的具体沸石是 USY、β 和 ZSM-20。另一些沸石也可能符合前述标准，例如具有 CHA 结构的沸石，例如菱沸石。另外，也可以根据本发明的实施方案使用具有 CHA 结构的非沸石类硅铝酸盐，例如 SAPO 材料。

[0082] 含非沸石的 SCR 催化剂也是公知和广泛使用的。典型组合物描述在美国专利 4,010,238 和 4,085,193 中，这些专利的整个内容经此引用并入本文。商业上使用的组合物（尤其在机动车用途中）包含 TiO_2，其上分散着浓度分别为 5 至 20 重量％和 0.5 至 6 重量％的 WO_3 和 V_2O_5。这些催化剂可能含有充当粘合剂和助催化剂的其它无机材料，例如 SiO_2 和 ZrO_2。

[0083] 这些 TiO_2 催化剂的上限使用温度通常没有沸石基催化剂高，但对于 SCR 催化剂不承受滤烟器再生温度（例如超过大约 600℃）的用途而言，该 TiO_2 基催化剂提供了高性能、抗硫毒化性和抗其它化学毒物性的优异组合。

[0084] 此外，已经提出含贵金属的催化剂作为 SCR 催化剂，例如如美国专利 2,975,025 和美国专利 3,328,115 中所述。

[0085] 下述非限制性实施例用于举例说明本发明的各种实施方案。

[0086] 实施例 1 和对比例 #2

[0087] 通过将大约 1 千克沸石滤饼添加到 215 克去离子水中以形成 44.8％固含量的浆料，制备铁交换的沸石的浆料。在连续磨机中简短研磨后，通过激光衍射法测量，90％的粒子具有小于 8.2 微米的直径。以 5％ ZrO_2 的载量加入氧化锆粘合剂，并将该浆料固含量调节至 43.2％。

[0088] 从较长蜂窝体上切下大约 1 英寸直径 ×5 英寸长的陶瓷芯。所有样品都具有 300 小室 / 平方英寸的标称小室密度。实施例 1 中所述的高孔隙率蜂窝体具有 0.012 英寸的壁厚度，而对比例 2 的标准参照蜂窝体具有 0.008 英寸的壁厚度。

[0089] 通过将所述芯浸入该浆料然后用压缩空气除去过量浆料，涂布多个芯的各壁孔隙。将这些芯干燥，然后在 450℃煅烧 1 小时。由煅烧后增加的蜂窝体重量计算涂布过程中吸取的催化剂的量，并表示为克 / 立方英寸蜂窝体。在一次涂布后，实施例 1 的高孔隙率基底上的洗涂层载量为 1.84 克 / 立方英寸，而对比例 2 的标准孔隙率蜂窝体的为 1.39 克 / 立方英寸。

[0090] 切下一段涂布的蜂窝体，压入环氧树脂中并抛光。在扫描电子显微镜中检查抛光的部分，以测定催化剂在该蜂窝体内的分布。

[0091] 评测另一组样品，以确定该催化剂在陶瓷蜂窝体上的粘附情况如何。催化剂制剂在使用过程中留在蜂窝体上的能力是评价该催化剂成功程度的有用性质。将涂布的催化剂浸入水浴中，并施加超声搅拌。超声能用于促进涂布的催化剂从陶瓷蜂窝体上散裂。

[0092] 在这种处理之前和之后将该部分称重，从而表明催化剂在陶瓷蜂窝体上的粘附情况如何。通常，基于仅仅涂布的催化剂重量，小于 2％的重量损失是可接受的。更高的重量损失要求用更高的粘合剂载量重新配制催化剂，这可能伴随着活性损失。

[0093] 该试验的结果表明，实施例 1 的涂在较高孔隙率基底上的上述催化剂表现出小于 1％的洗涂层损失，而对比例 2 的涂在标准参照蜂窝体上的相同催化剂表现出 6％的洗涂层损失。

[0094] 图 5 至 7 显示了根据实施例 1 制成的多孔壁蜂窝基底的扫描电子显微照片。图 5 是 50× 放大图，表明在蜂窝体的通道表面上的极少洗涂层和极少图 2 中所示类型的嵌条现象，只有在通道的右上角存在小的嵌条。深灰色调所示的涂料遍布在该蜂窝体的壁中。图 6 是显示四个通道的交叉点的 100× 放大图，仍然基本不存在嵌条现象，且该涂料据显示均匀分布在该蜂窝体的壁中。图 7 是蜂窝壁的横截面的 500× 放大图，显示洗涂层在该蜂窝壁内的大量分布。

[0095] 图 8 至 9 显示了根据对比例 2 制成的常规蜂窝基底的扫描电子显微照片。图 8 显示了单个通道和周围通道的 50× 放大图。与图 2 中所示的视图类似，各角含有大的嵌条，且该涂料遮蔽了该几何正方形通道的很大一部分，以致在涂布后，这些嵌条造成涂布的通道具有基本圆形横截面。图 9 是显示四个通道的交叉点的 100× 放大图，所示四个通道的各角仍含有显著嵌条。此外，据显示，很少涂料分布在该蜂窝体的壁内。

[0096] 显微照片的研究揭示，根据本发明的实施方案制成的催化剂表现出基本在基底壁内的洗涂层负载，在外壁表面上几乎或完全没有涂料。在一些样品中观察到很小的嵌条，但该涂布的多孔基底通常不含嵌条。

[0097] 另一方面，图 8 至 9 表明，与图 2 中所示的结构类似地，该涂料覆盖外壁表面，并具有显著的嵌条。

[0098] 通过测得的通道对角线，可以容易地监测催化剂涂料对通道尺寸的影响。在跨过通道对角线测量时，聚集在角中的催化剂使通道开口变小。从图中可以容易地看出，对涂布的标准壁蜂窝体而言，含和不含催化剂涂料的通道对角线的比率为大约 75％。要指出，沿通道横截面中点进行的通道尺寸测量没有显示由该涂布造成的通道尺寸降低。

[0099] 图 5 至 7 的检查也表明，该高孔隙率基底如何用于在蜂窝通道的整个几何面积上引导催化剂。参看图 8，涂布的标准孔隙率蜂窝体的显微照片。在中点附近，在蜂窝壁中存在非常少量的催化剂，且在该壁上几乎没有催化剂。移近相邻的通道，催化剂的量提高嵌条效应。催化剂载量随位置的这种变化会影响该催化转化器的总体催化活性。在远离角的位置，催化活性损失（以速率 / 单位质量表示）的影响比角中的相同活性损失的影响大，因为角中的初始材料量大得多。因此，很大一部分的几何蜂窝面积损失，导致较低的每单位体积蜂窝体的催化活性。为了补偿，必须进一步提高催化剂载量或提高总涂布蜂窝体体积。这两者都增加最终系统的成本，因此是不合意的。

[0100] 因此，图 5 至 7 中所示类型的具有互连孔隙的由陶瓷蜂窝挤出的陶瓷基底导致洗涂层主要位于该基底的壁中。根据某些实施方案，多于约 75％的洗涂层位于壁内，且从图 5 至 7 中可以看出，多于大约 80％、例如多于大约 90％、且多于大约 95 至 99％的洗涂层在基底壁内。预计，当该催化剂填充基底的壁时，大约 1 至大约 1.4 克 / 立方英寸的涂料可位于基底壁内。由于所述壁的多孔性质，预计可以通过加载所述壁和涂布所述壁的表面来获得高于 2.5 克 / 立方英寸、例如高于 3.0、4.0、5.0 且最多大约 7 克 / 立方英寸的催化剂载量。通常，对图 5 至 7 中所示的根据本发明的实施方案制成的样品而言，观察到极少或基本没有观察到裂纹或层离。根据本发明的实施方案的基底具有 30 至 100 微米的平均孔径。平均粒度大于大约 5 微米且通常 5 至 10 微米的洗涂层填充该多孔样品的孔隙，但却涂布 8 至 9 中所示的常规样品的壁。

[0101] 根据本发明实施方案制成的样品基本没有表现出蜂窝体的通道的几何面积损失。根据本发明的实施方案，通道面积的损失小于该通道几何面积的大约 20％，例如小于大约 10％，尤其小于大约 5％，更尤其小于约 1％。另一方面，图 8 至 9 中所示的样品表现出由嵌条和壁涂布引起的大约 21％的几何面积损失。

[0102] 另外，这些显微照片表明，对根据本发明的实施方案制成的样品（图 5 至 7）而言，在壁中加载洗涂层后，壁表面的平均粗糙度基本不变。另一方面，图 8 至 9 中所示的样品被涂布，显著改变了壁表面的平均粗糙度。

[0103] 在下述 3 个实施例中，证实实现高洗涂层载量的能力和催化剂载量与催化剂性能之间的关系。

[0104] 在对比例 3 和 4 中，将与前例 1 和 2 中相同的 Fe 沸石洗涂到壁厚度为 0.006 英寸且壁孔隙率为 35％的 400 小室 / 平方英寸的蜂窝体上。这种蜂窝体是现有技术中常见的。在对比例 3 中，实现了 2.5 克 / 立方英寸的催化剂载量，在对比例 4 中，实现了 3.0 克 / 立方英的催化剂载量。由于涂布过程中的通道堵塞，涂布更高载量的尝试没有成功。在实施例 5 中，容易在无通道堵塞的情况下以 4.0 克 / 立方英寸的洗涂层载量涂布壁孔隙率高于 50％的 360 小室 / 平方英寸蜂窝体。

[0105] 在用 NH_3 经由选择性催化还原 (SCR) 脱除 NO_x 中，评测来自对比例 3 和 4 和实施例 5 的涂布的蜂窝体。使用 12.6 升替代型重型柴油机进行这些实验。选择发动机运行条件，以在一定温度范围内产生相同的废气流速。经由脲的原位分解和水解向该废气中加入氨。加入充足的氨，以在整个试验过程中使 NH_3 ： NO_x 摩尔比保持等于 1。在催化剂之前和之后测量 NO_x 浓度，以测定该催化剂在促进氨与 NO_x 之间的化学反应方面的效力。这些评测的结果概括在图 10 中，其显示了来自对比例 3 和 4 和实施例 5 的催化剂的作为温度的函数的 NO_x 减少。

[0106] 该数据表明，在低于 350℃的温度下，随着催化剂载量提高，NO_x 减少程度提高。即使在较高温度下（此时高孔隙率蜂窝体的较低小室密度（实施例 5 的 360 相对于对比例 3 和 4 的 400）可能预计不利），也保持了高的 NO_x 转化率。

[0107] 进行与实施例 3 和 4 和实施例 5 类似的实施例，但使用基于氧化钒的 SCR 催化剂。制备 5 个实施例，各自含有包含 TiO_2（在其上添加 WO_3、V_2O_5 和 SiO_2）的催化剂。在所有情况下，该催化剂的组成保持不变，且所有催化剂都涂布到两个 10.5 英寸直径 ×6 英寸长的堇青石陶瓷蜂窝体上。

[0108] 对对比例 6 而言，将该催化剂涂布在小室密度为 400 小室 / 平方英寸 (cpsi)、蜂窝壁厚度为 0.006 英寸且壁孔隙率为 35％的蜂窝体上。小室密度和壁厚度的这种组合常被缩写为 400/6。对实施例 7 而言，将组成与对比例 6 相同的催化剂涂布在 360 小室 / 平方英寸且蜂窝壁厚度为 0.008 英寸的堇青石陶瓷蜂窝体上。实施例 7 的蜂窝体具有大约 55％的壁孔隙率。实施例 7 中的催化剂涂料量比对比例 6 中高 30％。由于该蜂窝壁的多孔性，可实现该较高的催化剂载量。由于通道堵塞，在标准孔隙率蜂窝体上涂布高载量的尝试没有成功。

[0109] 在实施例 8 中，将与实施例 7 中相同的催化剂以相同的催化剂载量涂布在 400/4 堇青石陶瓷蜂窝体上。实施例 8 的蜂窝体被称作薄壁的，并代表在较高催化剂载量下实现较低压降的备选方式。在此实施例中，蜂窝壁孔隙率和孔径与标准壁（较厚壁）蜂窝体相同。

[0110] 实施例 9 代表在不提高压降的情况下增加催化剂涂料的另一尝试。在此实施例中，小室密度降至 300cpsi 且壁厚度降至 0.005 英寸。这提供了更通畅的通道，其在涂布过程中具有较低的堵塞可能。用组成和载量与实施例 7 和 8 相同的催化剂涂布这种蜂窝体。

[0111] 因此，就 400/6 标准孔隙率蜂窝体上的催化剂载量而言，对比例 6 代表了现有技术状况。实施例 7 使用高多孔陶瓷蜂窝体，以实现比现有技术状况高的催化剂载量。实施例 8 和 9 分别是通过使用较薄蜂窝壁和通过使用较低小室密度实现高催化剂载量的其它方法的比较实施例。

[0112] 在根据欧 4 规章校准的 12.6 升重型柴油机上评测这些催化剂。催化剂量 17 升代表常用于欧 4 发动机的 SCR 催化剂的 2/3。在稳态下和使用 European Steady state Cycle(ESC) 和 European Transient Cycle(ETC) 进行评测。在发动机的“C”速度和 100％扭矩 (C100) 下测量整个排气系统上的压降。术语 C 速度是指由 ESC 试验用的 European Union 试验程序指定的发动机速度。该 ETC、ESC 和 C100 都意义明确，并且是柴油机排放测试领域的技术人员公知的。

[0113] 图 11 概括了这些实施例的稳态 SCR 催化活性。与参比例 6 相比，所有这些都在 240℃试验温度下表现出改进。在 320℃和 410℃试验温度下，所有实施例都表现出相同性能。该图表明，较高催化剂载量有益于低温运行。在较高温度下，洗涂层载量不影响催化剂性能。要指出，使用上述实施例 3、4 和 5 中的沸石基催化剂表现出类似结果。

[0114] 使用 ESC、ETC 和 C100 评测这些相同的涂布蜂窝体。图 12 概括在实验过程中测得的 NO_x 减少。图 12 表明，尽管实施例 7 的小室密度较低，但 NO_x 转化率与其它实施例至少一样好或更好。但是，实施例 9 的 ETC 结果是例外。比较实施例 7 与实施例 8，表明本发明在 ESC 和 C100 试验过程中都产生更好的性能。未使用实施例 9 进行 ETC 试验。

[0115] 图 13 概括了在对比例 6、8 和 9 和实施例 7 的排气系统上测得的压降。这种压降代表整个排气系统的压降，但由于这三个示例中唯一改变的参数是 SCR 催化剂，因此压降的变化反映了这五个示例中的差异。参比催化剂表现出最低压降，但该催化剂也具有比实施例 7 至 9 中少 35％的催化剂。在相同载量下比较催化剂，实施例 7 至 9 表明，高多孔样品实施例 7 具有比薄壁实施例低和与 300/5 样品大致相同的压降。但是重申，实施例 9 的 NO_x 减少活性不象推荐的技术那样好。

[0116] 尽管较高孔隙率基底的小室密度较低，但在所有温度下，催化性能没有损失。

[0117] 为了证实高孔隙率蜂窝体的优点不仅限于 SCR 催化剂，在高孔隙率和标准孔隙率蜂窝体上制备和测试氧化催化剂。测试该涂布催化剂的催化剂与基底的粘附以及对 CO 和 HC 氧化的催化活性。这些组分的氧化通常被视为发动机中催化剂性能的指示。

[0118] 实施例 10 和对比例 11

[0119] 通过初湿含浸法，将铂分散在氧化铝载体上，然后用乙酸固定。将该载 Pt 的氧化铝制备成浆料，研磨至小于 10 微米的平均粒度，并涂布到孔隙率不同的三个蜂窝体上。所有这些蜂窝体都为 300cpsi，实施例 10 的高孔隙率（大约 60％孔隙率）蜂窝体具有 12 密耳的壁厚度，对比例 11 的标准孔隙率蜂窝体具有 8 密耳的壁厚度。在涂布、干燥和煅烧后，各蜂窝体含有 12 克 / 立方英尺的 Pt 和 1.65 克 / 立方英寸的总洗涂层载量。

[0120] 将涂布的蜂窝体的横截面压入环氧树脂中，抛光，并使用扫描电子显微镜检查。获取照片，并在此再现为图 14A、14B、15A 和 15B。图 14A 和 14B 在各种放大率和在样品的各种区域中显示了来自具有～ 60％壁孔隙率的蜂窝体的样品的涂料微结构。要指出，所有催化材料都已并入该蜂窝体的壁中。在这些图中，堇青石陶瓷呈现为最浅区域，该催化剂呈现为灰色区域，空隙呈现为黑色。来自对比例 11 的标准孔隙率蜂窝体的类似照片显示在图 15A 和 15B 中。对标准孔隙率蜂窝体而言，显而易见的是，尽管一些洗涂层已并入壁中，但大部分洗涂层在蜂窝表面上。在这种情况下，外加催化剂的存在使通道横截面改变至少大约 20％。在下述条件下评测实施例 10 和对比例 11 的涂布的蜂窝体的催化活性。在评测之前，该催化剂在 10％水和余量空气中在 750℃老化 5 小时。这种老化足以消除新鲜催化剂效应。这些效应有时会造成催化性能在非常短的使用时间后的显著变化。这种老化能够在催化剂性能相对于时间稳定的条件下比较催化性能。测试条件如下：

[0121] 空速＝ 112,000hr^{-1}(20℃，1atm)

[0122] 一氧化碳＝ 1020ppm

[0123] 丙烯＝ 300ppm(C1)

[0124] 癸烷＝ 300ppm(C1)

[0125] 水＝ 5％

[0126] 氧＝ 14％

[0127] 二氧化碳＝ 4％

[0128] NO ＝ 100ppm

[0129] 温度以 10℃ / 分钟从 80℃升至 400℃

[0130] 在整个试验过程中监测出口气体组合物，并基于入口气体组合物，可以计算进程中的转化率。相对于入口温度绘制的所得转化率的图被称作烧除 (light off) 曲线。比较不同催化剂的一个标准是与 50％转化率对应的温度。

[0131] 图 16 和 17 分别比较 CO 和 HC 烧除曲线。在这些图中清楚看出，这两个蜂窝体没有差别。结果表明，尽管洗涂层位于蜂窝体的壁内，根据本发明的实施方案制成的催化转化器的催化性能没有损失。

[0132] 在上述实施例中，有意地降低洗涂层载量和贵金属含量，以便观察在涂在标准壁与高孔隙率蜂窝体上的催化剂之间是否可检出扩散差异。在下一组实施例中，制备具有与商业用途中所用的催化剂载量类似的催化剂载量的催化剂。

[0133] 实施例 12 和对比例 13

[0134] 将 Pt 和 Pd 添加到氧化铝中，用乙酸固定，研磨，然后涂布在标准和高孔隙率蜂窝体上。设定 Pd 和 Pt 的载量，以实现克 / 立方英尺的总载量，Pt ： Pd 比率为 4 ： 1。实施例 12 中的高孔隙率蜂窝体为 360cpsi，且壁厚度为 0.008 英寸，并具有 55％的壁孔隙率。对比例 13 中的蜂窝体为 400cpsi，具有 0.004 英寸壁厚度和大约 35％的壁孔隙率。根据本发明的一个实施方案，与较薄壁组合的较高小室密度被提议作为实现较高洗涂层载量的一种备选方式。

[0135] 对实施例 12 的较高孔隙率蜂窝体而言，可以容易地实现高于 2.35 克 / 立方英寸的洗涂层载量。另一方面，对对比例 13 的标准壁孔隙率蜂窝体而言，难以实现高于 2.0 克 / 立方英寸的洗涂层载量。关于活性测试，为了保持相同的每立方英尺贵金属载量，必须修改对比例 13 上的涂料，以实现相同的洗涂层载量和因此相同的贵金属载量。

[0136] 下面概括这些催化剂的试验条件。如在实施例 10 和 11 中那样，这些催化剂在测试之前在 750℃老化 5 小时。

[0137] 空速＝ 50,000hr^{-1}（在 20℃和 1 大气压下）

[0138] 癸烷＝ 133ppm(C1)

[0139] 丙烷＝ 133ppm(C1)

[0140] 丙烯＝ 134ppm(C1)

[0141] CO ＝ 1500ppm

[0142] H_2O ＝ 5％

[0143] CO_2 ＝ 5％

[0144] O_2 ＝ 10％

[0145] NO_x（作为 NO）＝ 100ppm

[0146] 温度以 15℃ / 分钟从 80℃升至 400℃

[0147] 使用经由 16 个 0.006 英寸孔导出的 90psi 空气，对该芯施以气刀，由此测试催化剂粘附性。使该气刀在该催化剂表面上来回穿行 30 秒。将该芯在炉中在 450℃下放置 30 分钟，从该炉中取出称重，然后重复气刀程序。假定所有重量损失都归因于该催化剂，由重量差测定催化剂损失程度。

[0148] 图 18 和 19 比较这两个涂布蜂窝体的 HC 和 CO 烧除。在这种情况下，实施例 12 的高孔隙率蜂窝体与对比例 13 的标准蜂窝体相比表现出明显较低的 CO 和 HC 烧除，尽管该较高孔隙率蜂窝体的小室密度较低。

[0149] 评测涂布的蜂窝体的洗涂层粘附性。对这些实施例而言，没有试图控制洗涂层载量，因此高孔隙率蜂窝体具有 2.38 克 / 立方英寸的载量，复制样品具有 2.64 克 / 立方英寸的总洗涂层载量。标准孔隙率蜂窝体具有 2.05 克 / 立方英寸的载量，复制样品为 1.85 克 / 立方英寸。尽管较高孔隙率蜂窝体上的催化剂载量较高，但标准蜂窝体上的洗涂层损失程度是高孔隙率蜂窝体的 5 倍多 (0.26％相对于 1.36％）。洗涂层损失会造成催化剂失活和其它下游催化剂如 SCR 催化剂的可能失活。

[0150] 本领域技术人员显而易见的是，可以在不背离本发明的实质或范围的情况下对本发明作出各种修改和变动。因此，本发明旨在涵盖本发明的修改和变动，只要它们落在所附权利要求及其对等物的范围内即可。

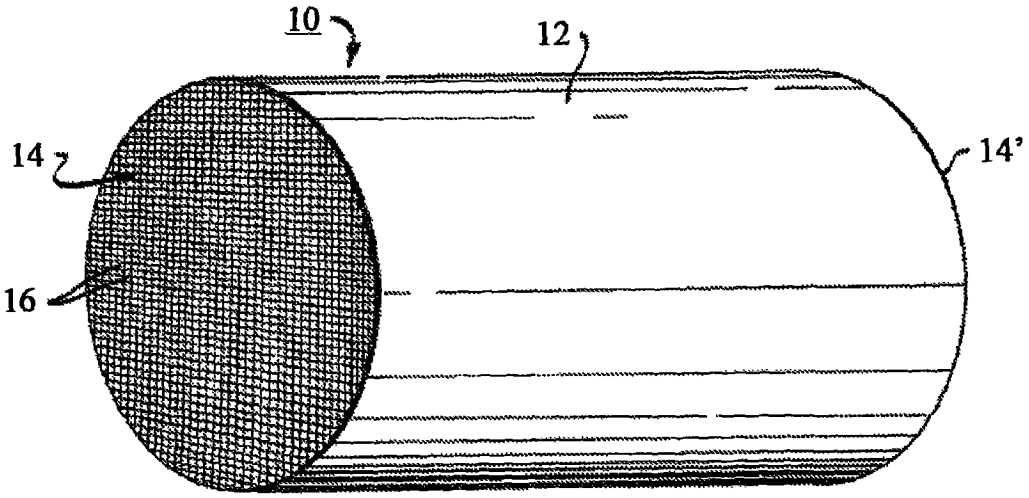


图 1

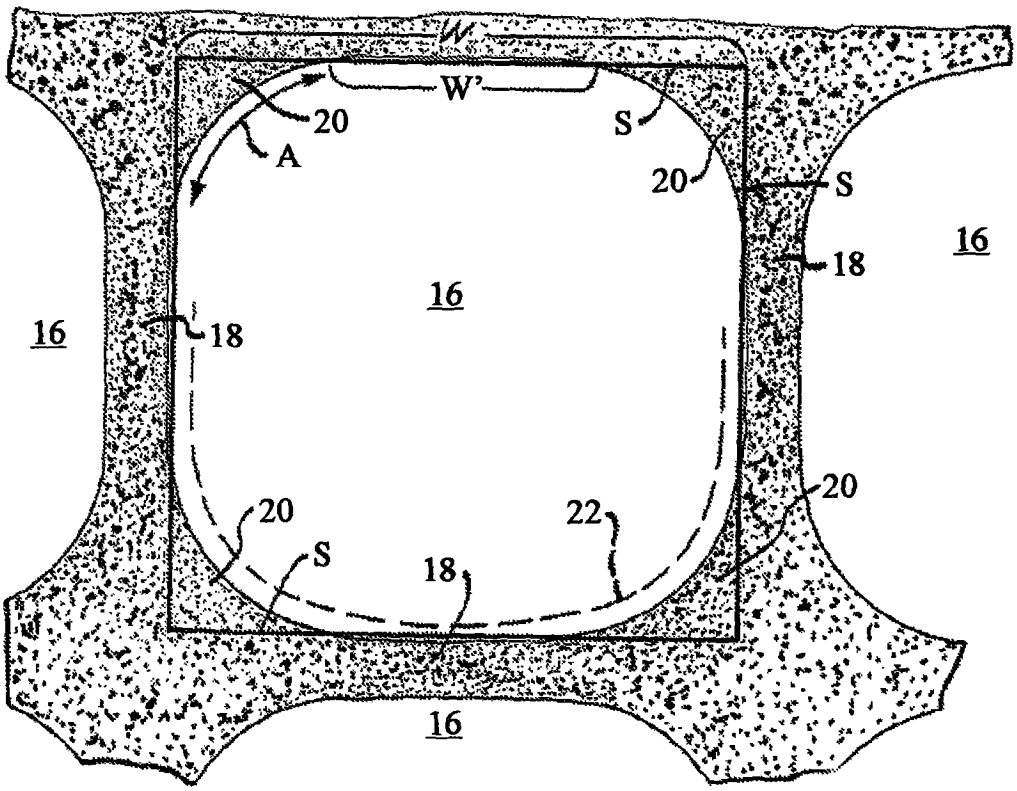


图 2 现有技术

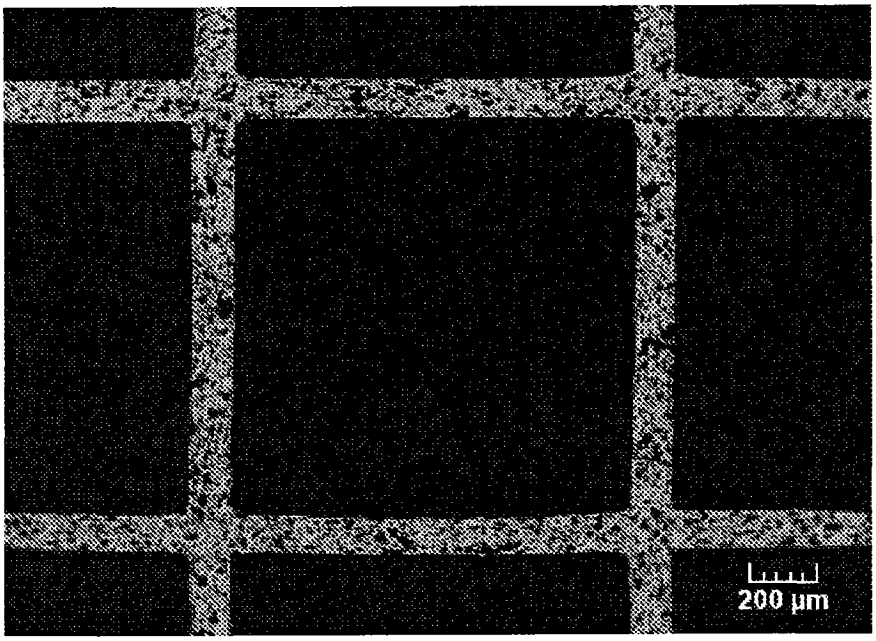


图 3A 现有技术

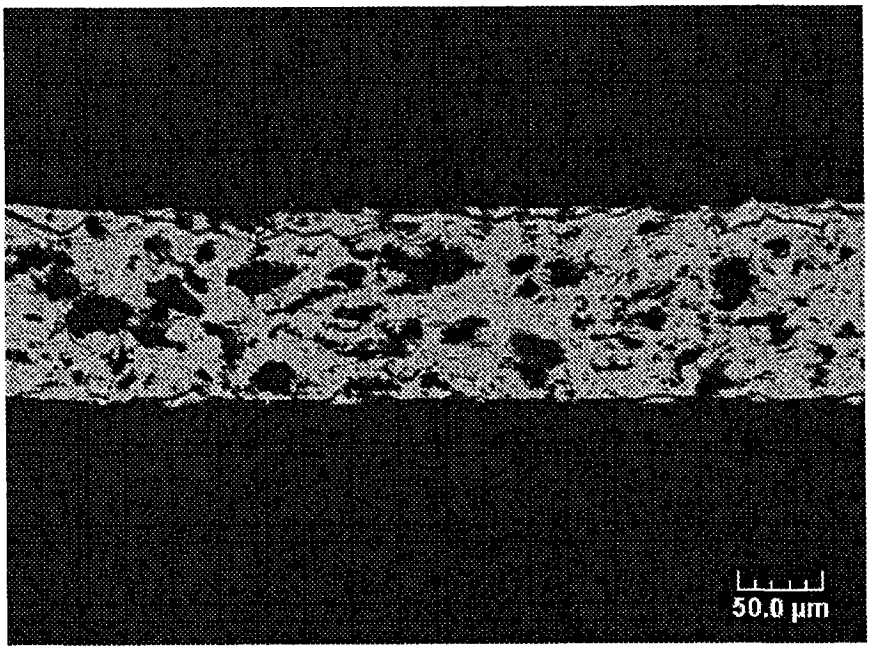


图 3B 现有技术

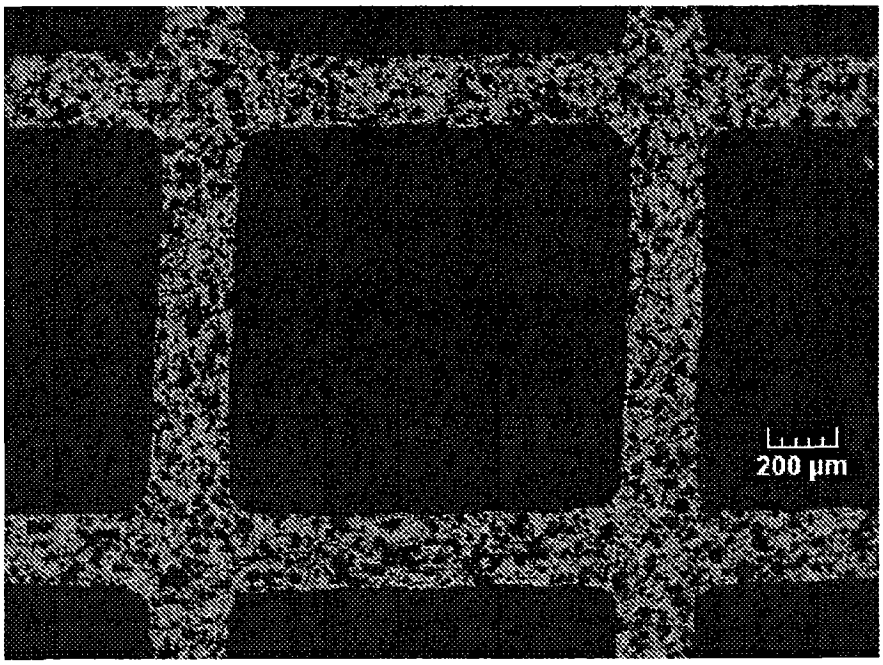


图 4A

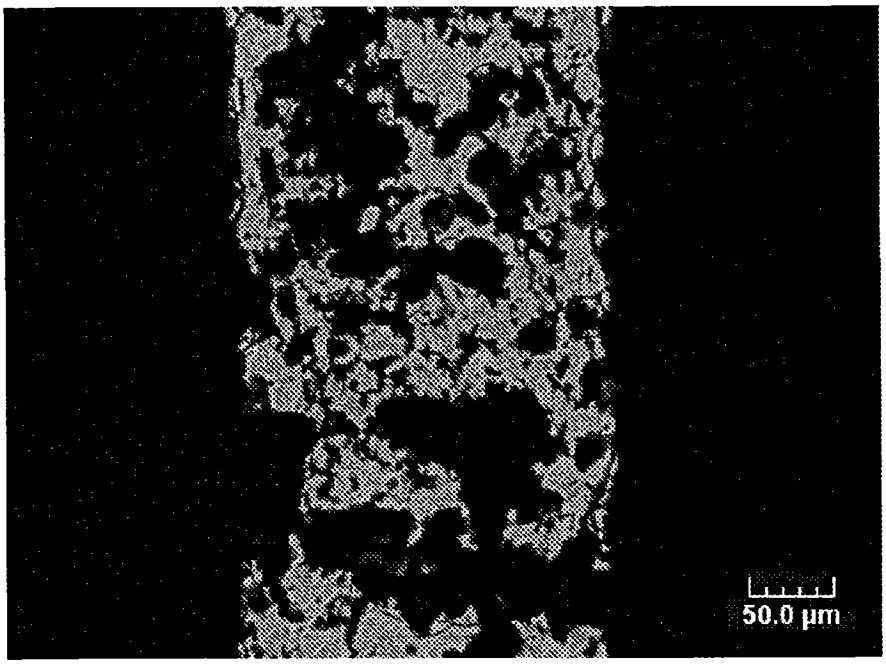


图 4B

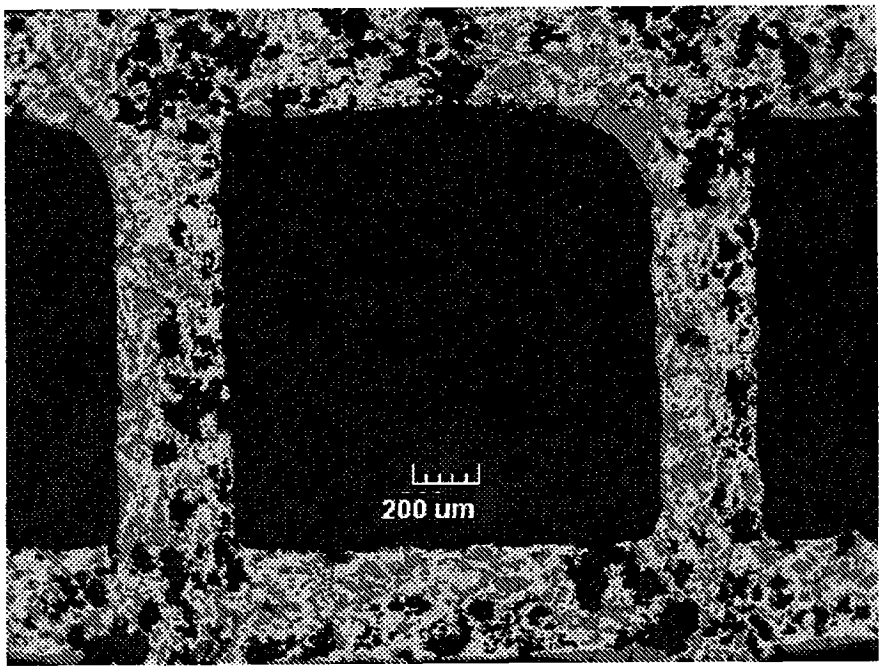


图 5

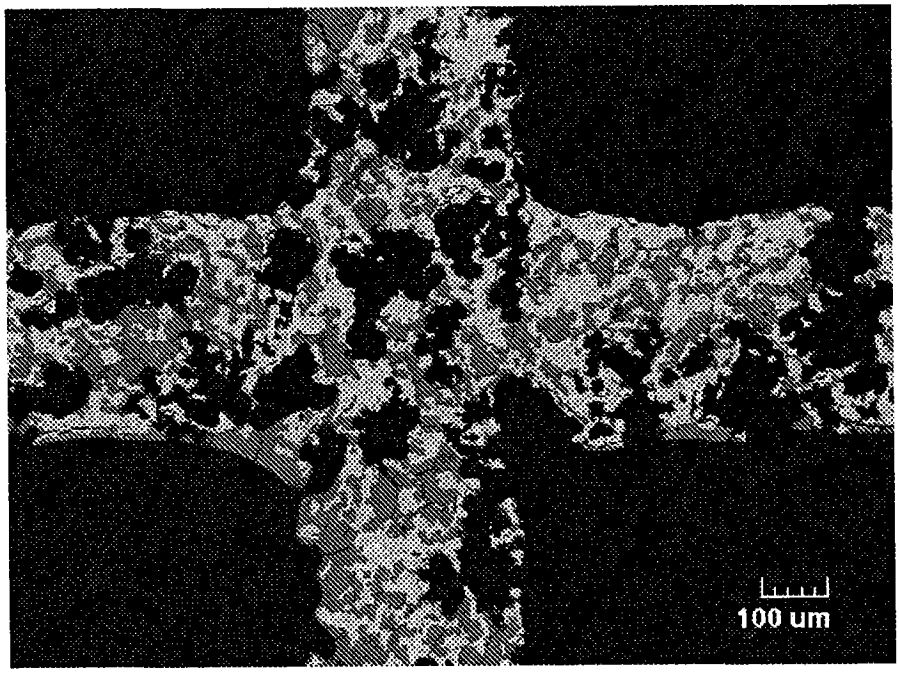


图 6

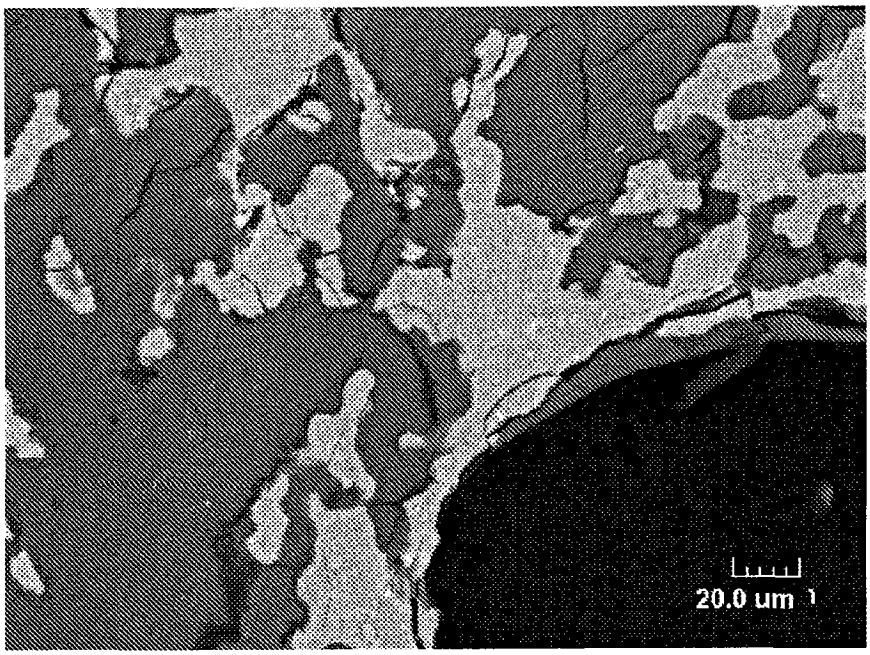


图 7

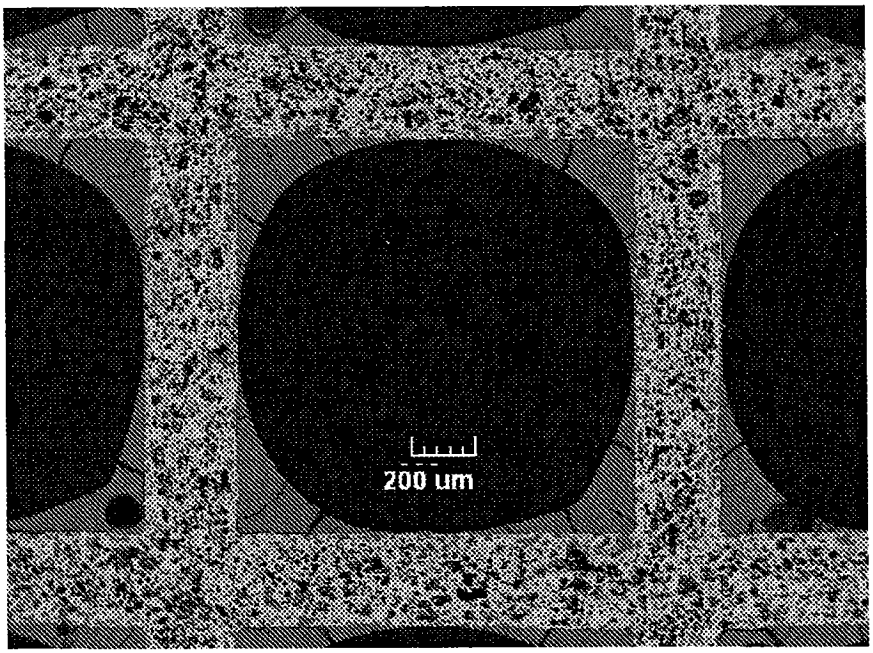


图 8 现有技术

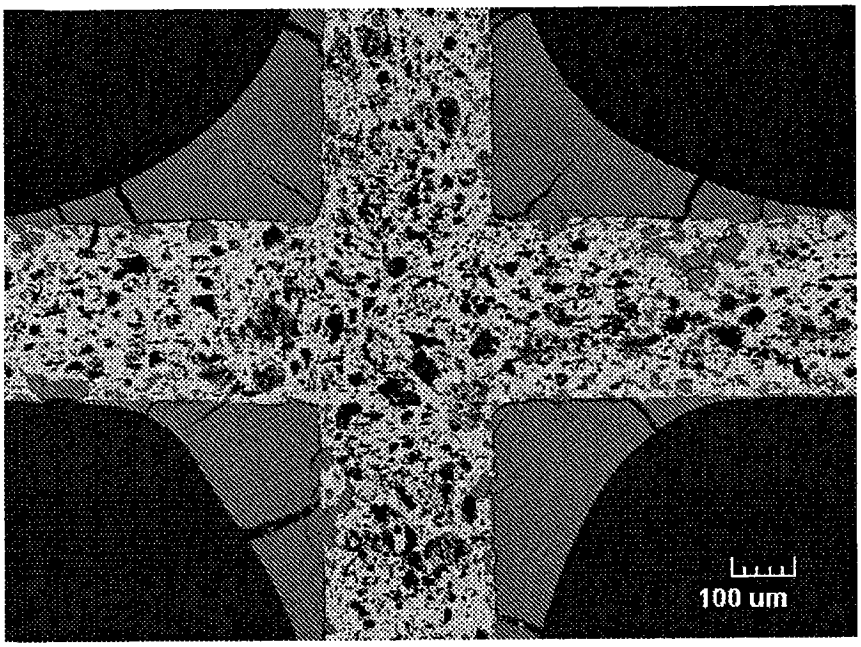

100 um

图 9 现有技术

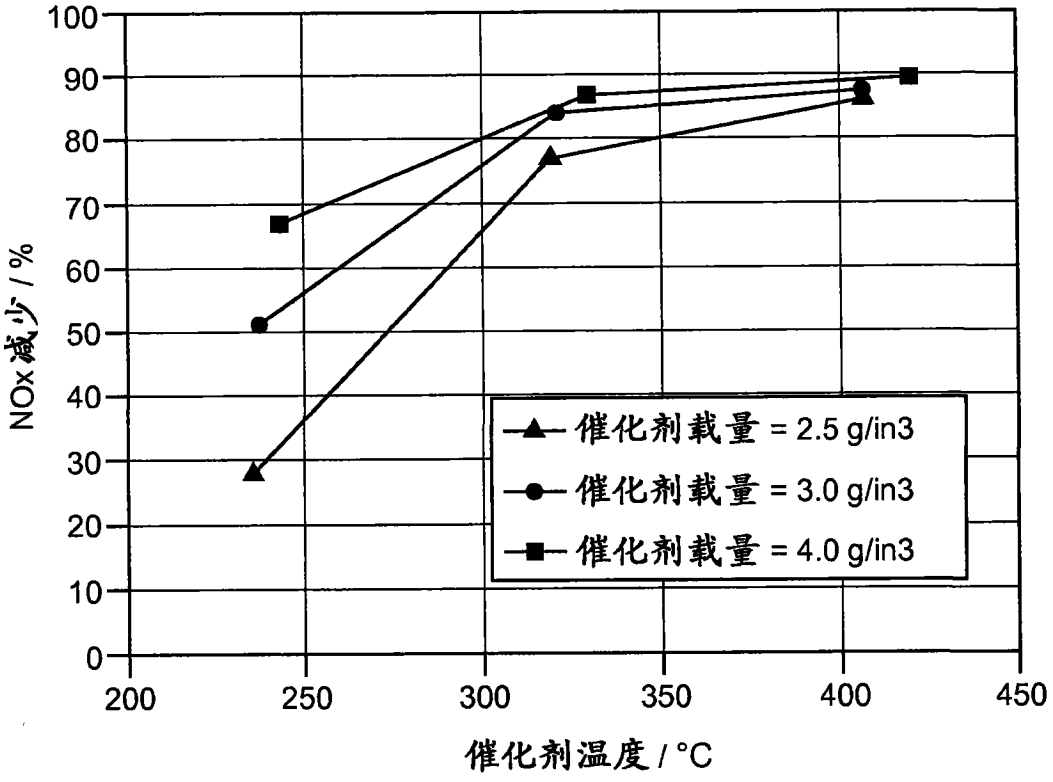

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 减少 / %
200
250
300
350
400
450
催化剂温度 / °C
催化剂载量 = 2.5 g/in3
催化剂载量 = 3.0 g/in3
催化剂载量 = 4.0 g/in3

图 10

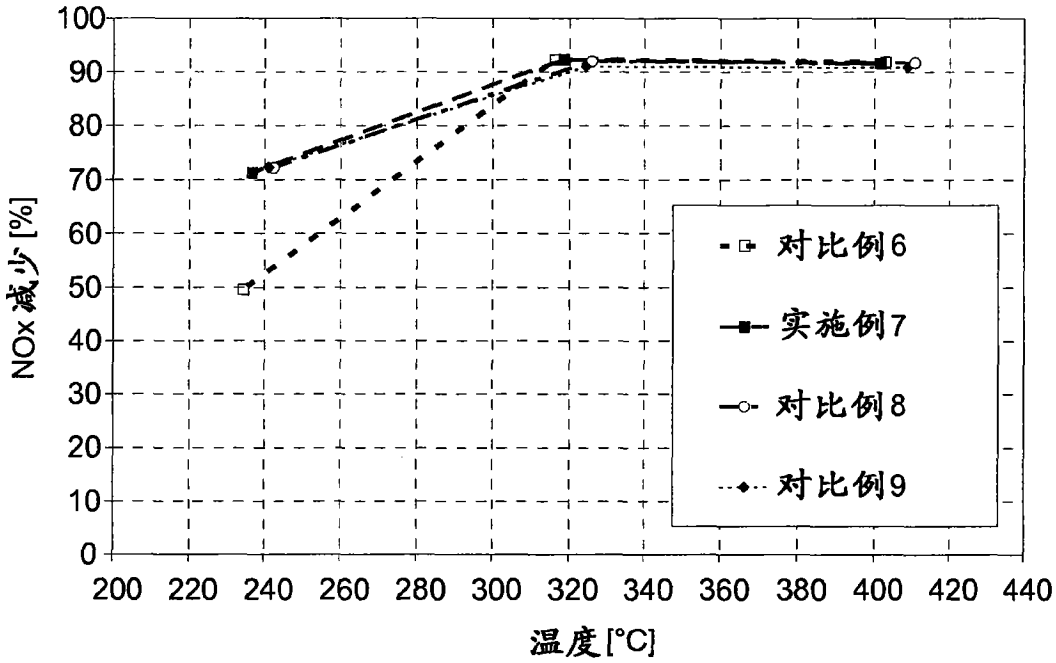

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
NOx 减少 [%]
200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440
温度 [°C]
对比例6
实施例7
对比例8
对比例9

图 11

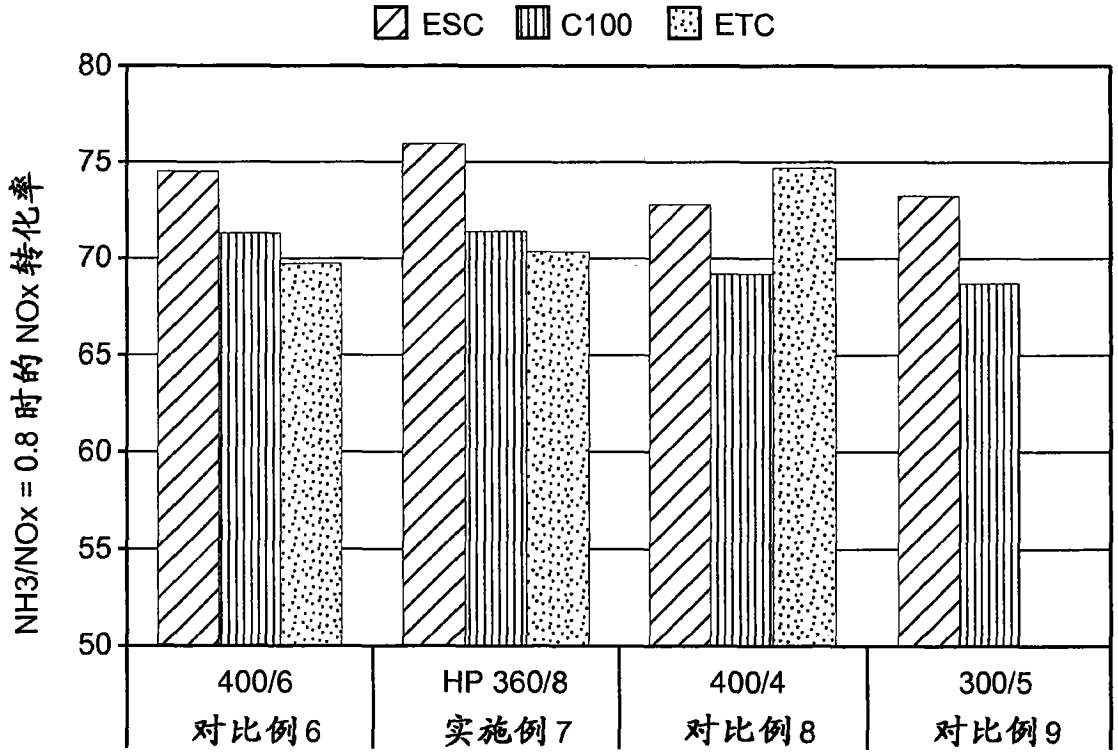

ESC
C100
ETC
80
75
70
65
60
55
50
NH3/NOx = 0.8 时的 NOx 转化率
400/6
对比例6
HP 360/8
实施例7
400/4
对比例8
300/5
对比例9

图 12

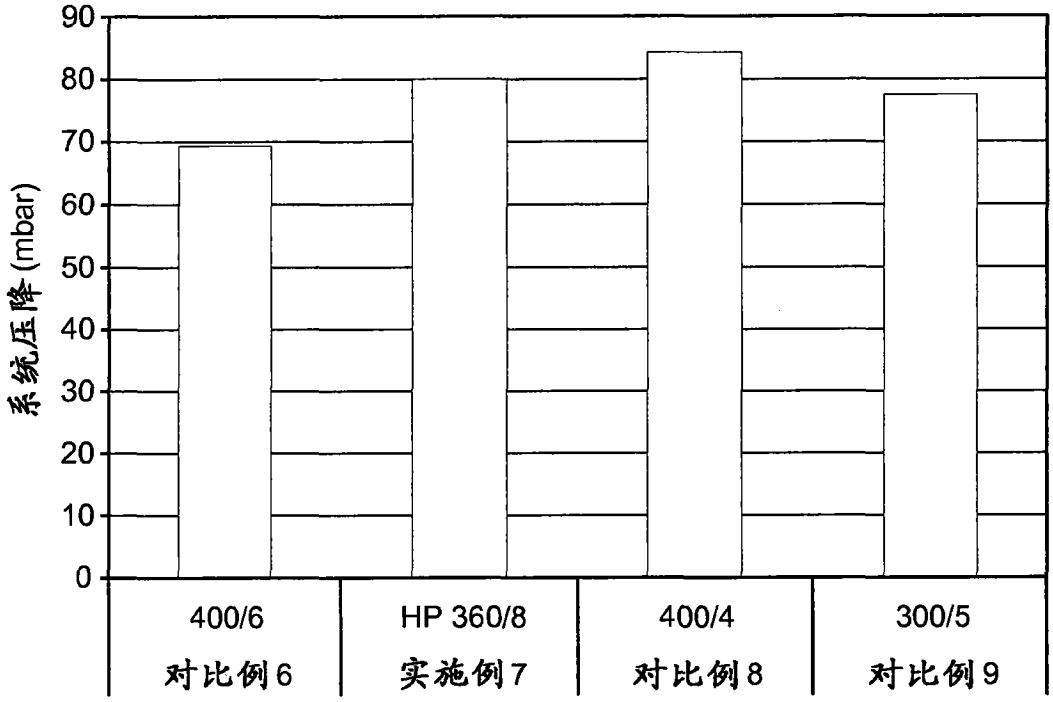

90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
系统压降(mbar)
400/6
对比例6
HP 360/8
实施例7
400/4
对比例8
300/5
对比例9

图 13

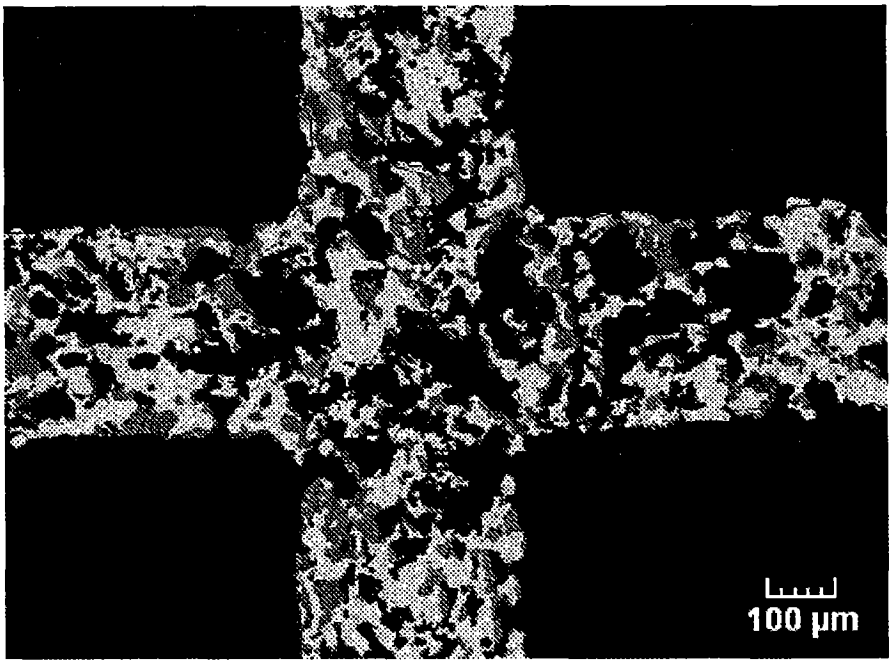

100 µm

图 14A

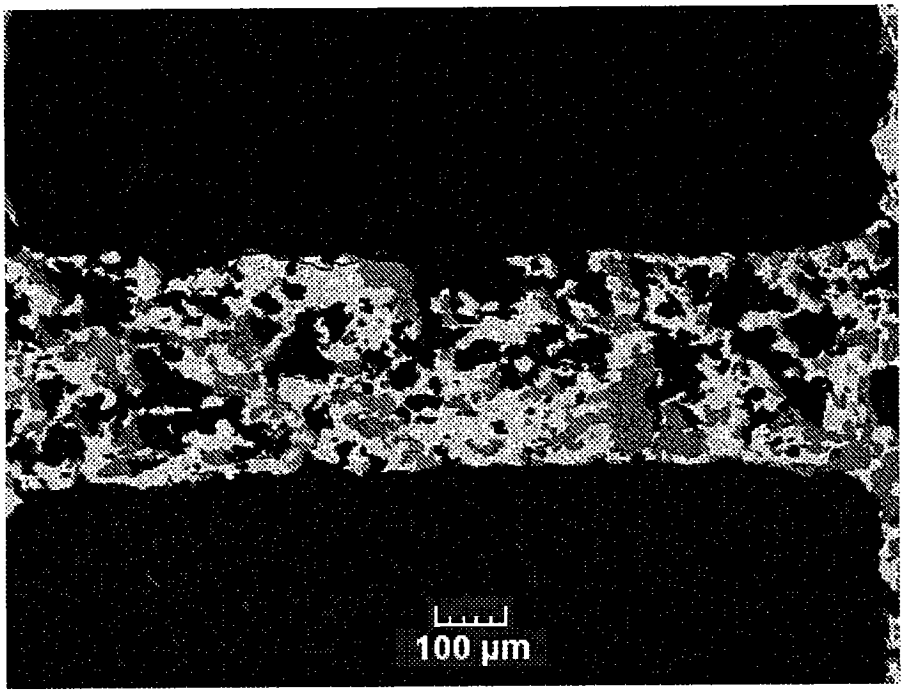


图 14B

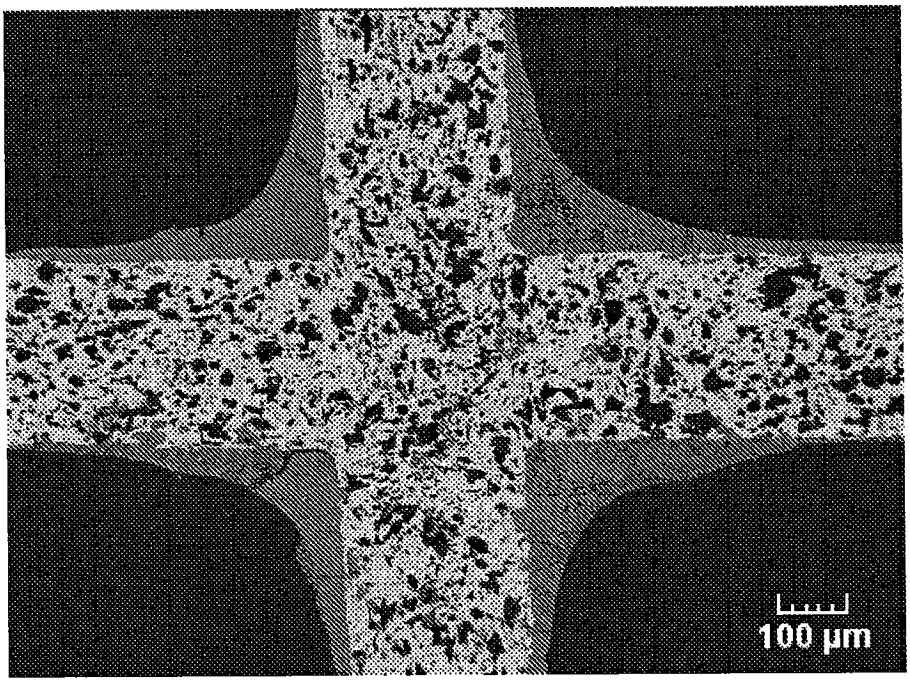


图 15A

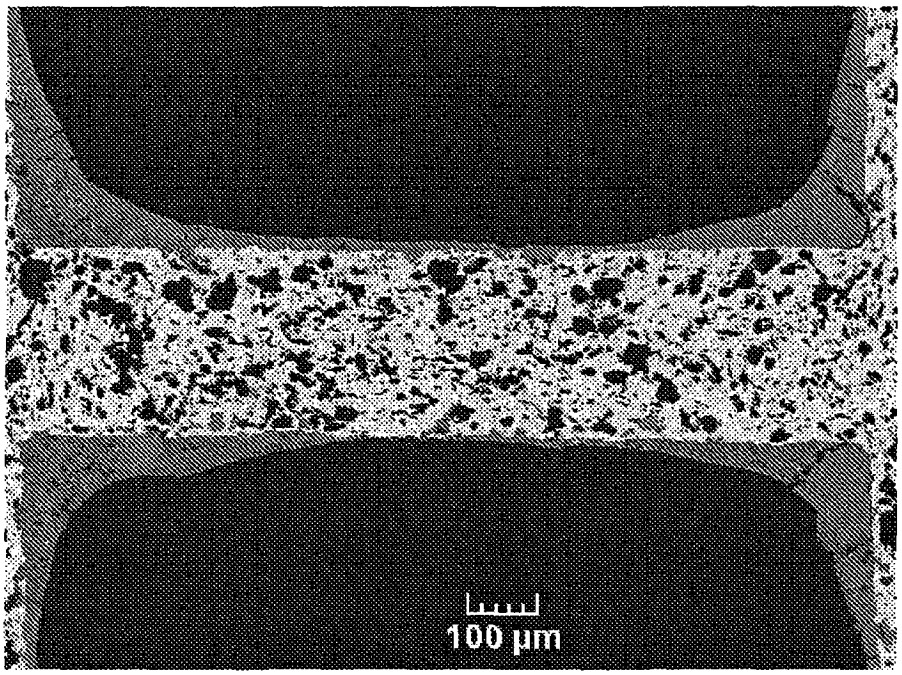

100 µm

图 15B

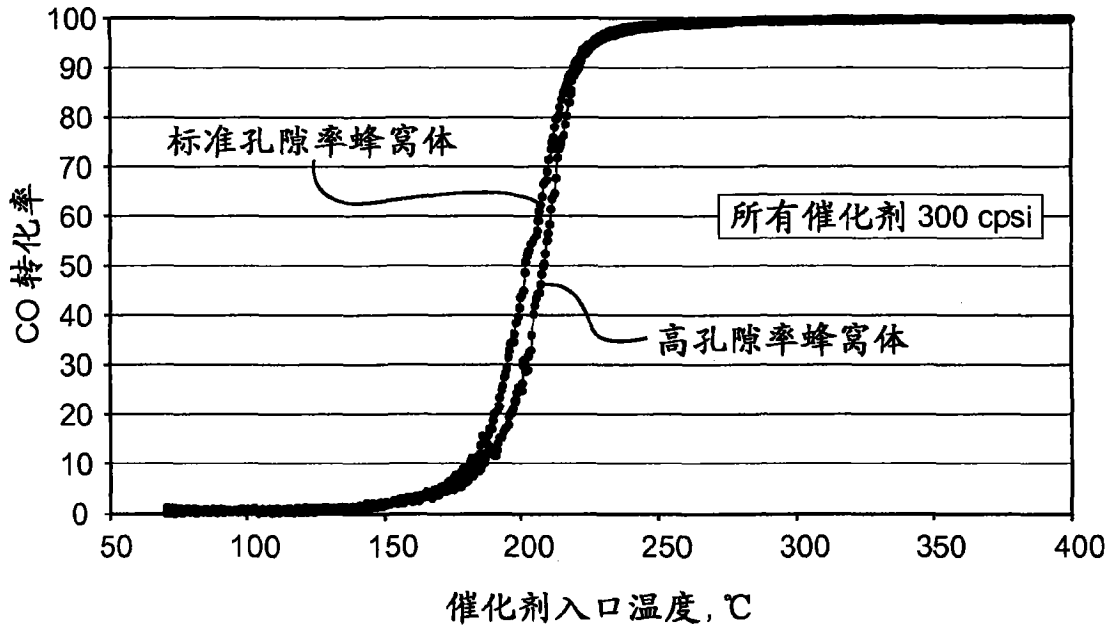

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
CO 转化率
标准孔隙率蜂窝体
所有催化剂 300 cpsi
高孔隙率蜂窝体
50
100
150
200
250
300
350
400
催化剂入口温度，℃

图 16

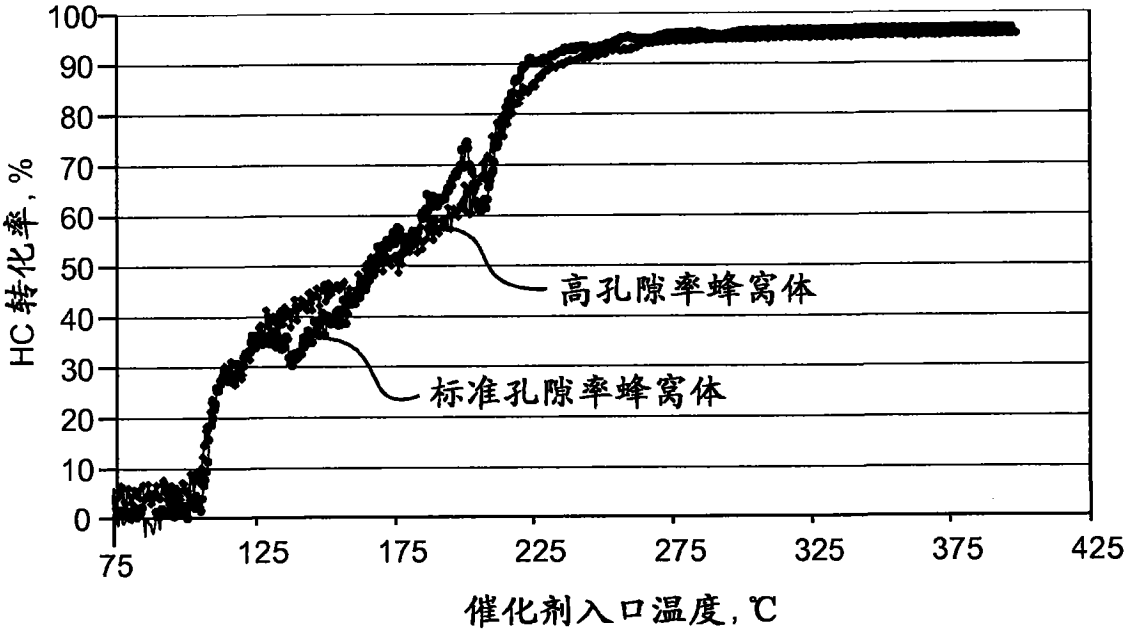

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
HC 转化率，%
高孔隙率蜂窝体
标准孔隙率蜂窝体
75
125
175
225
275
325
375
425
催化剂入口温度，℃

图 17

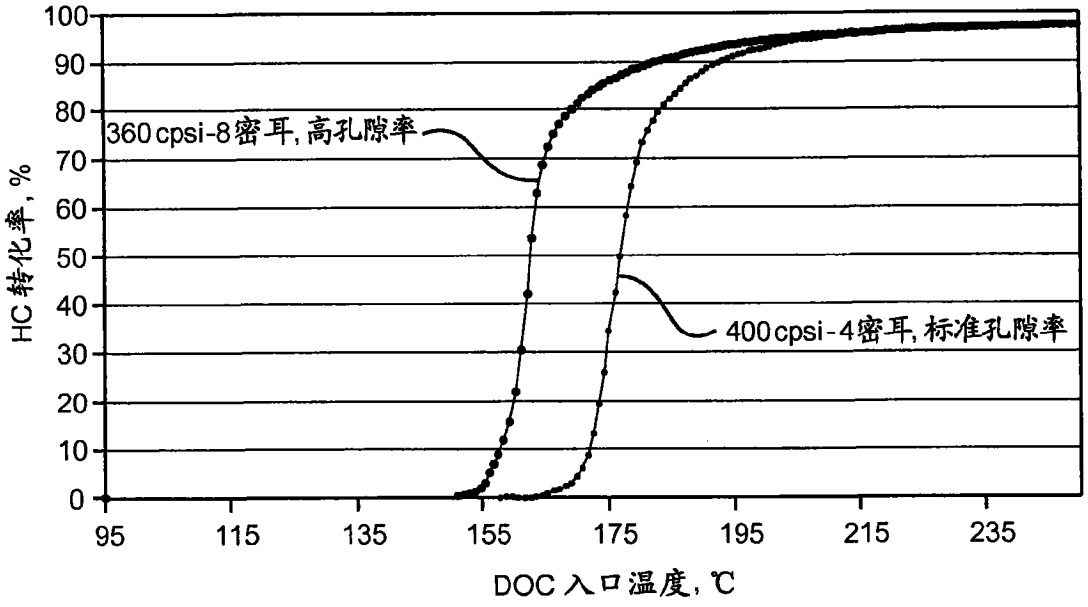

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
HC 转化率，%
360cpsi-8密耳，高孔隙率
400cpsi-4密耳，标准孔隙率
95
115
135
155
175
195
215
235
DOC 入口温度，℃

图 18

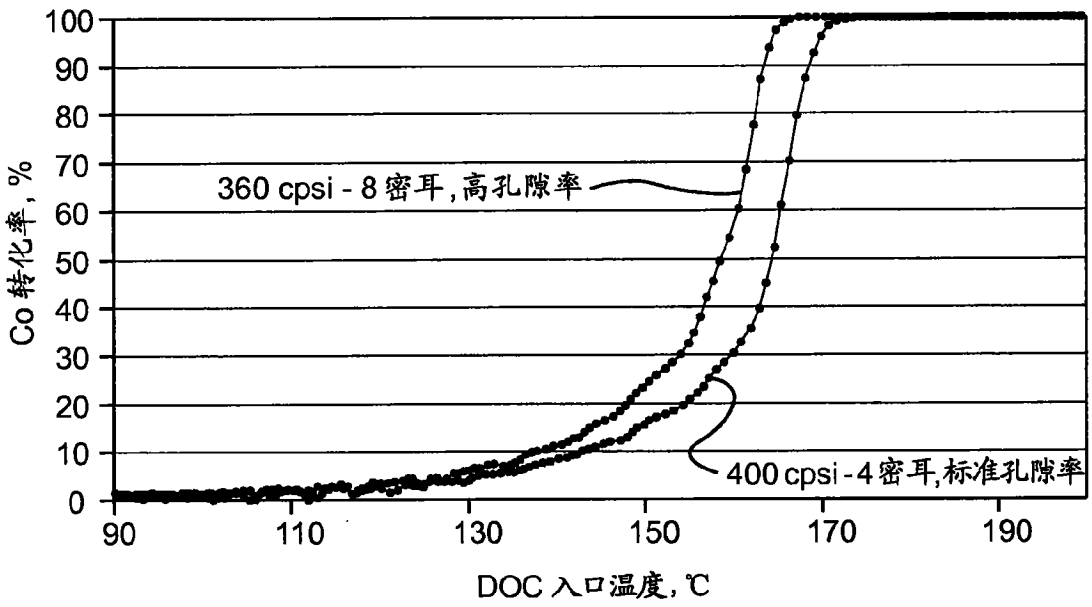

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Co 转化率，%
360 cpsi - 8 密耳，高孔隙率
400 cpsi - 4 密耳，标准孔隙率
90
110
130
150
170
190
DOC 入口温度，℃

图 19