



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102597447 B

(45)授权公告日 2017. 11. 03

(21)申请号 201080050039.4

(22)申请日 2010.10.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102597447 A

(43)申请公布日 2012.07.18

(30)优先权数据

12/572,730 2009.10.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.05.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/051261 2010.10.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/041769 EN 2011.04.07

(73)专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 R·S·布尔斯 M·迪特勒

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51)Int.Cl.

F01N 3/28(2006.01)

F01N 3/035(2006.01)

F01N 3/022(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

(56)对比文件

CN 1863586 A, 2006.11.15, 说明书第4页第2段至第13页第3段, 附图1-2.

CN 1832794 A, 2006.09.13, 全文.

US 2006/0039843 A1, 2006.02.23, 全文.

US 2008/044319 A1, 2008.02.21, 全文.

US 6753294 B1, 2004.06.22, 全文.

审查员 张广宇

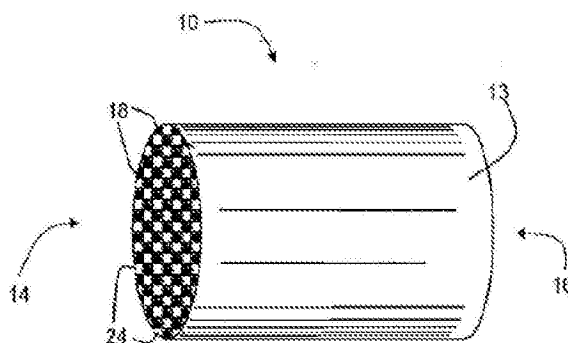
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

四效柴油催化剂和使用方法

(57)摘要

本发明提供用于同时整治存在于柴油发动机排气流中的一氧化碳、氮氧化物(NO_x)、颗粒物质和气态烃类的催化剂制品、排放处理系统和方法。特定实施方案的排放处理系统使用单一催化剂制品来有效地处理柴油发动机排气。



1. 一种催化剂制品,其包含:壁流式过滤器,所述壁流式过滤器具有多个纵向延伸通道,所述通道由包围和界定所述通道的纵向延伸多孔壁和在入口端与出口端之间延伸的轴向长度形成,其中所述通道包含在所述入口端敞开和在所述出口端闭合的入口通道,以及在所述入口端闭合和在所述出口端敞开的出口通道;SCR催化剂组合物,所述SCR催化剂组合物置于所述多孔壁中并渗透所述多孔壁;和氧化催化剂,所述氧化催化剂置于所述出口通道的壁上,所述出口通道从所述出口端延伸并且小于所述壁流式过滤器的所述轴向长度。

2. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其进一步包含从所述出口端开始并且部分地沿着所述壁流式过滤器的所述轴向长度延伸的不透气区域。

3. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述不透气区域由所述氧化催化剂形成。

4. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述不透气区域由包含氧化铝和铂族金属的组合物形成。

5. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂均匀地渗透所述多孔壁。

6. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述氧化催化剂大体上仅置于所述不透气区域中的所述出口通道的所述壁上。

7. 一种处理包括CO、烃类、NO_x和烟尘的稀燃柴油机排气流的方法,所述方法包括:使来自柴油发动机的排气流动穿过壁流式过滤器,所述壁流式过滤器具有多个纵向延伸通道,所述通道由包围和界定所述通道的纵向延伸多孔壁和在入口端与出口端之间延伸的轴向长度形成,其中所述通道包括在所述入口端敞开和在所述出口端闭合的入口通道,以及在所述入口端闭合和在所述出口端敞开的出口通道;所述排气流接触置于所述多孔壁中并渗透所述多孔壁的SCR催化剂组合物;和随后使所述排气流与置于所述出口通道的所述壁上的氧化催化剂接触,所述出口通道从所述出口端延伸并且小于所述壁流式过滤器的所述轴向长度。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中存在从所述出口端沿着所述壁流式过滤器的所述轴向长度延伸的不透气区域。

9. 一种用于处理来自稀燃柴油发动机的排气的系统,所述系统包含位于所述发动机下游的根据权利要求1所述的催化剂制品。

10. 根据权利要求9所述的系统,其进一步包含位于所述催化剂上游的尿素注入器。

四效柴油催化剂和使用方法

[0001] 背景

[0002] 本专利申请要求2009年10月2日提交的待决的美国专利申请第12/572730号的优先权,所述美国专利申请全部以引用方式并入本文。

[0003] 本发明涉及催化剂制品、排放处理系统和处理排气的方法。具体来说,本发明的实施方案涉及四效柴油催化剂和使用此类催化剂的系统。另外,描述使用和制备四效柴油催化剂的方法。本发明的实施方案提供用于整治存在于柴油发动机排气流中的二氧化碳、氮氧化物(NO_x)、颗粒物质和气态烃类的有效方法。

[0004] 柴油发动机排气是非均质混合物,其不仅含有气态排放物,诸如一氧化碳(CO)、未燃烧烃类(HC)和氮氧化物(NO_x),而且含有构成所谓颗粒或颗粒物质的凝聚相材料(液体和固体)。通常情况下,将催化剂组合物和安置所述组合物的基底提供在柴油发动机排气系统中以便将这些排气组分中的某些或所有组分转化为无害组分。例如,柴油机排气系统可含有以下一种或多种:柴油氧化催化剂、烟尘过滤器和用于还原 NO_x 的催化剂。

[0005] 已知含有铂族金属、碱金属及其组合的氧化催化剂可通过促进将 HC 和 CO 气态污染物和一定比例的颗粒物质氧化成二氧化碳和水来转化这些污染物,从而为处理柴油发动机排气提供方便。此类催化剂通常被包含在称为柴油氧化催化剂(DOC)的单元中,所述单元放置于柴油发动机的排气装置中,以便在将排气泄放至大气之前对其进行处理。除了对气态 HC 、 CO 和颗粒物质进行转化以外,含有铂族金属(通常分散于耐高温氧化物载体上)的氧化催化剂还促进将氧化氮(NO)氧化成 NO_2 。

[0006] 柴油机排气的全部颗粒排放物由三种主要组分组成。一种组分是固体,即干燥的固体含碳部分或烟尘部分。这种干燥的含碳物质构成通常与柴油机排气相关的可见烟尘排放物。颗粒物质的第二组分是可溶性有机部分(SOF)。可溶性有机部分有时被称为挥发性有机部分(VOF),本文中将使用这个术语。取决于柴油机排气的温度, VOF 可以蒸气形式或气溶胶(液体冷凝物的细微液滴)形式存在于柴油机排气中。它在 52°C 的标准颗粒收集温度下通常以凝聚液体形式存在于稀释排气中,诸如美国重型瞬态联邦试验程序的标准测量试验中所规定。这些液体由两个来源产生:(1)每次活塞上下移动时从发动机的汽缸壁上移走的润滑油;和(2)未燃烧或部分燃烧的柴油机燃料。

[0007] 颗粒物质的第三组分是所谓硫酸盐部分。硫酸盐部分由存在于柴油机燃料中的少量硫组分形成。在柴油燃烧期间形成小比例的 SO_3 ,其进而迅速地与排气中的水结合以形成硫酸。硫酸以凝聚相形式与呈气溶胶形式的颗粒聚集,或吸附到其它颗粒组分上,从而增加TPM的质量。

[0008] 一种用于实质性减少颗粒物质的关键后处理技术是柴油颗粒过滤器。已知有许多可从柴油机排气中有效去除颗粒物质的过滤器结构,诸如蜂巢式壁流式过滤器、缠绕或充填纤维过滤器、开孔泡沫体、烧结金属过滤器等。然而,下文描述的陶瓷壁流式过滤器获得最多的关注。这些过滤器能够从柴油机排气中去除超过90%的颗粒材料。所述过滤器是从排气中去除颗粒的物理结构,并且聚积的颗粒增加了来自过滤器的对于发动机的背压。因此应从过滤器中连续或定期地烧掉聚积的颗粒以维持可接受的背压。遗憾的是,碳烟尘颗粒

需要超过500℃的温度才能在富氧(稀燃)排气条件下烧毁。这个温度高于通常存在于柴油机排气中的温度。

[0009] 通常引入措施以降低烟尘燃烧温度以便提供过滤器的被动再生。催化剂的存在促进烟尘燃烧,从而在实际工作循环下,在柴油发动机排气中可达到的温度下使过滤器再生。以这种方式,催化烟尘过滤器(CSF)或催化柴油颗粒过滤器(CDPF)可有效地提供>80%的颗粒物减少与聚积烟尘的被动燃烧,从而促进过滤器再生。

[0010] 去除颗粒的另一个机制是通过使用NO₂作为排气流中的氧化剂。因此,颗粒可通过在高于300℃的温度下使用NO₂作为氧化剂来氧化,从而予以去除。已经存在于发动机排气中的NO₂可另外通过使用上游DOC氧化催化剂来氧化同样存在于排气中的NO而予以补充。这种被动再生机制可进一步降低过滤器中的烟尘负载并且减少再生循环的数目。

[0011] 未来在世界各地采用的排放标准还将涉及柴油机排气中的NO_x还原。一种适用于具有稀燃排气条件的固定源的被证实的NO_x减量技术是选择性催化还原(SCR)。在这个方法中,通过通常由碱金属组成的催化剂将NO_x用氨(NH₃)还原为氮(N₂)。所述技术能够还原90%以上的NO_x,因而其代表实现积极NO_x还原目标的最佳方法之一。SCR正处于针对可移动应用的开发中,以尿素(通常存在于水溶液中)作为氨来源。只要排气温度在催化剂的活性温差范围内,SCR就可提供NO_x的有效转化。

[0012] 虽然可在排气系统中提供各自含有针对排气的个别组分的催化剂的单独基底,但是需要使用较少基底以便降低系统的总尺寸、简化系统的组装,和降低系统的总成本。实现这一目标的一种方法是用可有效地将NO_x转化为无害组分的催化剂组合物涂布烟尘过滤器。通过这种方法,SCR催化烟尘过滤器呈现两种催化功能:去除排气流的颗粒组分和将排气流的NO_x组分转化为N₂。

[0013] 可实现NO_x还原目标的经过涂布的烟尘过滤器需要烟尘过滤器上的足够负载量的SCR催化剂组合物。随着时间的推移由于暴露于排气流的某些有害组分而发生的组合物催化效率的逐渐损失增强对于SCR催化剂组合物的较高催化剂负载量的需要。然而,制备具有较高催化剂负载量的经过涂布的烟尘过滤器可导致排气系统内的不可接受的高背压。因此,允许壁流式过滤器上的较高催化剂负载量,但仍允许过滤器保持实现可接受背压的流动特性的涂布技术是合乎需要的。

[0014] 在涂布壁流式过滤器中应考虑的另一方面是选择适当的SCR催化剂组合物。首先,催化剂组合物必须是持久的,以使得其即使在长时间暴露于过滤器再生特有的较高温度之后仍保持其SCR催化活性。例如,颗粒物质的烟尘部分的燃烧通常导致高于700℃的温度。这样的温度使许多常用的SCR催化剂组合物(诸如氧化钒和氧化钛的混合物)的催化有效性降低。其次,SCR催化剂组合物优选具有足够宽的工作温度范围以使得其可适应车辆运行时的变化温度范围。通常例如在低负载条件下,或在启动时遇到低于300℃的温度。SCR催化剂组合物优选能够催化排气NO_x组分的还原以实现NO_x还原目标,甚至在较低排气温度下也如此。

[0015] 国际专利申请公布W02008/101585示出一种催化剂配置,其中氧化功能催化剂沿着过滤器的整个长度分散但是只覆盖壁的横截面的一半。(参见公布申请的图3和4。)SCR催化剂放置在位于过滤器前部的壁上区域中或沿着过滤器长度放置在壁中但是只覆盖过滤器横截面的一半,而壁的其余部分以氧化催化剂填充。第一种配置受到气体绕过SCR催化剂

的可能性的影响(因为气流未被强制穿过SCR层)并且可导致NO_x在未经处理的情况下穿过过滤器,并且可进一步导致将NH₃氧化成NO_x。另外,因为根据经验推测SCR催化剂的体积高于氧化催化剂的体积,所以两种配置均受到背压增加的可能性的影响。这种配置将SCR催化剂局限于壁的较小部分中并且导致较高背压,这是因为催化剂填充壁横截面中的较大百分比的孔隙容积或对入口通道中的流量产生限制。

[0016] 在本领域中仍然需要可以有效和廉价的方式处理来自柴油发动机的一氧化碳、氮氧化物、烃类和颗粒物而不占用大量空间的催化剂制品、方法和系统。

[0017] 概述

[0018] 本发明的实施方案针对用于柴油机排气的四效催化剂。顾名思义,排气中的所有四种主要排放物-CO、HC、NO_x和烟尘在单一组件或容纳于单一罩壳中的若干组件中被去除。为了去除烟尘,四效组件基底是过滤器或具有过滤能力。对于过滤器上的催化剂涂层,两个考虑因素是背压最小化和防止排气绕过置于过滤器上的催化剂。背压最小化直接转化为燃料节省并且也潜在地转化为发动机寿命。防止排气绕过催化剂对于确保所需转化率以及在极端情况下对于防止例如由NH₃氧化成NO_x所导致的额外排放的可能性是重要的。由于沿着通道和穿过过滤器壁有多个气体路径可利用,因此绕过催化剂对于过滤器基底来说是可能的。

[0019] 对于分别使用SCR和氧化催化剂材料以通过NH₃、CO和HC来去除NO_x的四效组件,排气必须首先穿过SCR催化剂,然后横穿氧化催化剂。如果排气绕过SCR催化剂并且首先暴露于氧化功能,还原剂(例如NH₃或烃类)将被氧化成NO_x,并且NO_x减量功能将受到损害,甚至达到在NH₃用作还原剂时排放的NO_x大于进入催化剂的NO_x的程度。

[0020] 在本发明的一个示例性实施方案中,解决了背压和气体绕过问题。在一些实施方案中,SCR催化剂沿着壁的整个长度并且穿过其全部横截面而遍及过滤器壁予以安置。这使得SCR催化剂散布于最大容积的过滤器孔隙内,从而最大限度地减少背压。氧化功能催化剂分散于出口通道壁的顶部,作为过滤器出口端的一个区域。它在遍及壁分散的SCR催化剂上方的壁顶部形成一个层。氧化催化剂可被放置以便形成过滤器壁上的不可渗透性区域,由此迫使气体穿过过滤器前部的壁。在一个替代示例性实施方案中,氧化催化剂可允许一些气体横穿直接位于其下方的壁,限制条件是在壁中存在足够的SCR催化剂以便在气体穿过氧化催化剂之前去除所有NO_x和NH₃。

[0021] 本发明的一个或多个实施方案针对包含壁流式过滤器的催化剂制品,所述壁流式过滤器具有多个纵向延伸通道,其由包围和界定通道的纵向延伸多孔壁和在入口端与出口端之间延伸的轴向长度形成。通道包括在入口端敞开和在出口端闭合的入口通道,以及在入口端闭合和在出口端敞开的出口通道。SCR催化剂组合物置于多孔壁内,并且氧化催化剂置于出口通道的壁上,该出口通道从出口端延伸并且小于壁流式过滤器的轴向长度。在一个或多个实施方案中,氧化催化剂的一部分也可渗入直接位于其下方的过滤器壁内。在详细实施方案中,催化剂制品进一步包括从出口端开始并且部分地沿着壁流式过滤器的轴向长度延伸的不透气区域。在特定实施方案中,不透气区域由氧化催化剂形成。在一些实施方案中,不透气区域由不与排气组分反应的材料形成。在一些实施方案中,不透气区域由包含氧化铝和铂族金属或任何其它能够使HC和CO氧化的材料的组合物形成。在一些特定实施方案中,氧化催化剂大体上仅置于不透气区域中的出口通道的壁上。在详细实施方案中,不透

气区域延伸多达壁流式过滤器轴向长度的约70%。在其它详细实施方案中,不透气区域延伸多达壁流式过滤器轴向长度的约50%。在其它详细实施方案中,不透气区域延伸多达壁流式过滤器轴向长度的约30%。在其它详细实施方案中,不透气区域延伸多达壁流式过滤器轴向长度的约10%。

[0022] 在详细实施方案中,SCR催化剂组合物延伸至过滤器的整个轴向长度。特定实施方案的SCR催化剂均匀地渗透多孔壁。在特定实施方案中,多孔壁具有实质上均匀的孔隙率。在其它详细实施方案中,SCR催化剂在小于过滤器的整个轴向长度的区域中渗透过滤器壁。其余过滤器壁容积可以惰性材料填充。

[0023] 在特定实施方案中,催化剂制品可从排气流中有效地去除至少约70%的烟尘。在特定实施方案中,催化剂制品可从来自柴油发动机的排气流中有效地去除一氧化碳、烃类、氮氧化物和烟尘。

[0024] 本发明的其它实施方案针对处理包含CO、烃类、NO_x和烟尘的稀燃柴油机排气流的方法。所述方法包括使排气流穿过如前所述的催化剂制品。在详细实施方案中,催化剂制品进一步包括从出口端沿着壁流式过滤器的轴向长度延伸的不透气区域。

[0025] 本发明的进一步实施方案针对处理来自稀燃柴油发动机的排气的系统。所述系统包括位于发动机下游的前述催化剂制品。在特定实施方案中,催化剂制品进一步包括从出口端开始并且沿着壁流式过滤器的轴向长度延伸的不透气区域。在详细实施方案中,系统进一步包括位于催化剂上游的尿素注入器。

[0026] 本发明的一些实施方案针对处理包含CO、烃类、NO_x和烟尘的排气流的方法。所述方法包括使排气流穿过包含具有入口端、出口端和轴向长度的壁流式过滤器的单一催化剂制品。壁流式过滤器包括:延伸整个轴向长度的第一区域,其可去除排气流中的实质上全部NO_x;和从壁流式过滤器出口端延伸小于轴向长度的第二区域,其用于对CO、烃类或烟尘中的一个或多个进行氧化。

[0027] 本发明的其它实施方案针对处理包含CO、烃类、NO_x和烟尘的排气流的催化剂制品。催化剂制品包括具有入口端、出口端和轴向长度的壁流式过滤器。壁流式过滤器包含延伸整个轴向长度的第一区域和从壁流式过滤器的出口端延伸小于轴向长度的第二区域,所述第一区域可有效地去除排气流中的实质上全部NO_x并且所述第二区域可有效地对CO、烃类和烟尘中的一个或多个进行氧化。

[0028] 附图简述

[0029] 图1示出壁流式过滤器基底的透视图;

[0030] 图2示出壁流式过滤器基底的一部分的剖视图;

[0031] 图3示出根据本发明一个或多个实施方案的壁流式过滤器基底的一部分的剖视图;

[0032] 图4示出本发明排放处理系统的包括尿素注入器的一个实施方案;并且

[0033] 图5示出本发明排放处理系统的包括尿素注入器和任选发动机组件的一个实施方案。

[0034] 详细描述

[0035] 本发明的实施方案涉及有效地提供柴油发动机排气的颗粒物、NO_x和其它气态组分的同时处理的排放处理系统。排放处理系统使用经过整合的烟尘过滤器和SCR催化剂

以使排放物系统所需的重量和体积显著减少到最低限度。此外,由于在系统中实施的催化组合物的选择,可对不同温度的排气流提供有效的污染物减量。这一特点有利于在不同装载量和车辆速度下开动柴油车辆,所述不同装载量和车辆速度可显著影响从此类车辆的发动机放出的排气温度。另外,排气系统尺寸的降低还降低其热质量,由此降低其加热达到催化剂可产生功效的温度的速度。这会导致效率系统的增加。

[0036] 将NO_x还原和颗粒去除功能整合至单一催化剂制品中是使用涂有SCR催化剂组合物的壁流式基底来实现的。本申请人已发现将SCR催化剂组合物施加至壁流式基底以形成可用于需要高过滤效率的应用中的基底的方法。例如,用这种方法形成的基底适合于在本发明实施方案的排放处理系统中有效地去除颗粒物(例如大于80%)。本文公开的涂布方法使得壁流式基底可负载实际有用量的SCR催化剂,而不会在排放处理系统中实施的经过涂布的制品中产生过度的背压。

[0037] 在壁流式基底上获得实际有用量的SCR催化剂组合物对于提供足以获得所要求的NO_x还原量的催化活性,以及降低截留于过滤器上的烟尘部分的燃烧温度是重要的。在烟尘过滤器上获得适当量的SCR罩面层组合物对于确保催化剂的足够持久性也是重要的。在长时间使用排放处理系统后,催化剂必定暴露于各种不同量的催化剂毒物,其可通过润滑油分解而得到,或可来自柴油机燃料中的杂质。此类催化剂毒物的实例包括磷、锌、碱金属和碱土金属元素。因此,通常将较高量的催化剂组合物沉积于催化剂基底上以克服不可避免的催化活性损失。

[0038] 如本文所使用的实质上全部是指大于约95重量%。在更特定实施方案中,实质上全部是指大于约99重量%。如本文所使用的横截面中的实质上均匀的孔隙率是指在壁的整个横截面上的孔径和分布方面相似的孔隙率。例如,横截面中的实质上均匀的孔隙率将不包括遍及壁横截面的孔径有意予以变化的壁结构,例如,与邻近出口表面的孔隙相比,邻近入口表面的孔隙较大的壁结构。

[0039] 如本文所使用的“铂族金属”是指铂族金属或其氧化物之一。

[0040] 图1和图2说明具有多个通道12的典型壁流式过滤器基底10(也称为壁流式过滤器)。通道由过滤器基底的内壁13呈管状进行封闭。基底具有入口端14和出口端16。通道以交替方式在入口端以入口塞子18堵住,并且在出口端以出口塞子20堵住以便在入口14和出口16处形成相对置的棋盘图案。气流22通过未被堵住的通道入口24进入,由出口塞子20挡住并且通过通道壁13(其为多孔的)扩散至出口侧26。气体由于入口塞子18而不能传回到壁的入口侧。

[0041] 图3说明本发明示例性实施方案的横截面的放大视图。所示出的催化剂制品包括壁流式过滤器,其具有多个纵向延伸通,其由包围和界定通道24和26的纵向延伸多孔壁13和在入口端14与出口端16之间延伸的轴向长度‘L’形成。在一些详细实施方案中,多孔壁在所有各处具有实质上均匀的孔隙率。通道24和26包括在入口端14敞开和在出口端16闭合的入口通道24,以及在入口端14闭合和在出口端16敞开的出口通道26。SCR催化剂组合物30置于多孔壁13中。氧化催化剂32置于出口通道26的壁13上,该出口通道从出口端16延伸小于壁流式过滤器的轴向长度‘L’。根据一个或多个实施方案,应意识到氧化催化剂32在壁上面,而不渗透壁,然而,一部分氧化催化剂可渗透壁,但是大部分氧化催化剂32在壁上面或上方,而非嵌入于壁中。

[0042] 排气流22进入入口通道24并朝向壁流式过滤器的出口端16流动。气体可依循多种路径穿过过滤器,包括从入口通道穿过34多孔壁13到达出口通道26,在此其可经由过滤器的出口端16退出。在流动路径36中,气体进入多孔壁13但是由于存在氧化催化剂32,或使得壁不可渗透的某种其它材料而被阻止从壁中退出。在另一替代途径38中,一些排气22可通过含有SCR催化剂30的多孔壁13和通过氧化催化剂32来扩散。即使氧化催化剂,或某种额外层使得此区域实质上不透气的,这种扩散也可发生。

[0043] SCR催化剂30可置于全部或一部分多孔壁13中。在详细实施方案中,SCR催化剂30实质上均匀地渗透多孔壁13。在特定实施方案中,SCR催化剂组合物延伸过滤器的整个轴向长度。在详细实施方案中,SCR催化剂组合物30延伸到过滤器轴向长度的至少约10%。在其它详细实施方案中,SCR催化剂组合物30延伸过滤器轴向长度的至少约20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%或90%。

[0044] 在一些实施方案中,催化剂制品进一步包括从出口端开始并且部分地沿着壁流式过滤器的轴向长度延伸的不透气区域。术语不可渗透性区域的定义是指气体流量遇到高得多的阻力,因而在正常流动条件下,气体流量低得多,以致小两倍并且更具体地说,小5或10倍的过滤器壁区域。在一些详细实施方案中,不透气的区域由氧化催化剂形成。在额外详细实施方案中,不透气的区域由不与排气组分反应的材料形成。在进一步详细实施方案中,不透气的区域可为不充当氧化催化剂,但是与气态物质反应的材料。或者,不透气的区域可由氧化催化剂、惰性材料和/或具有不同反应性的材料的组合制成。在特定实施方案中,不透气的区域由包含氧化铝和铂族金属的组合物形成。

[0045] 在其他实施方案中,不透气的区域延伸多达壁流式过滤器轴向长度的约70%。一些详细实施方案的不透气的区域从过滤器的出口端开始并且朝向入口端延伸。在详细实施方案中,不透气的区域延伸多达壁流式过滤器轴向长度的约60%、50%、40%、30%、20%和10%。在一些实施方案中,氧化催化剂大体上仅置于不透气的区域中的出口通道的壁上。当不透气的区域由除氧化催化剂以外的组合物产生时,氧化催化剂可覆盖全部或少于全部的不可渗透性组合物。另外,氧化催化剂覆盖的轴向长度可比不透气的组合物覆盖的轴向长度长。

[0046] 根据一些特定实施方案,催化剂制品可有效地从排气流中去除至少约50%、60%、70%、80%或90%的烟尘。在其它特定实施方案中,催化剂制品可有效地从来自柴油发动机的排气流中去除大于约80%、85%、90%、95%或实质上全部的一氧化碳、烃类、氮氧化物和烟尘。

[0047] 本发明的进一步实施方案针对处理包含CO、烃类、NO_x和烟尘的排气流的催化剂制品。催化剂制品包含壁流式过滤器,所述壁流式过滤器的轴向长度包括延伸整个轴向长度的第一区域和延伸小于轴向长度的第二区域的。第一区域可有效地去除排气流中的实质上全部NO_x并且第二区域可有效地对CO、烃类和烟尘中的一个或多个进行氧化。

[0048] 本发明的其他实施方案针对处理来自稀燃柴油发动机的排气的系统。所述系统包括位于发动机下游的前述四效催化剂制品。本发明排放处理系统的一个实施方案示意地描绘于图4中。如图4中可见,含有气态污染物(包括未燃烧烃类、一氧化碳和NO_x)和颗粒物质的排气通过连接器42从发动机41传送至四效催化剂43,如前所述。在四效催化剂43之后,排气经由尾管44退出系统。在四效催化剂43之前未使用额外组件时,可不需要连接器42。在这些实施方案中,四效催化剂43直接耦合至发动机41。发动机与四效催化剂之间的距离可能相当短,从而产生所谓的“紧密耦合”催化配置。或者,发动机到催化剂的距离可能较长,从

而产生“地板下”配置。

[0049] 在详细实施方案中,排放处理系统进一步包括位于催化剂上游的尿素注入器,如图4中所示。在氧化催化剂的下游,还原剂(在此情况下为尿素)以喷雾剂形式经由喷嘴(未图示)注入排气流中。在一个管线48上示出的尿素水溶液可充当氨前体,其可与另一个管线49上的空气在混合站46中混合。阀45可用于定量供应在排气流中转化为氨的精确量的尿素水溶液。添加有氨的排气流被传送至四效催化剂组件43。

[0050] 在图4的示例性实施方案中,排放处理系统包含如前所述的单一四效催化剂制品43。系统可包括其它组件,诸如尿素注入器,但是只包括单一催化剂组件43。

[0051] 如图5中所示,处理系统的一些实施方案包括一个或多个单独任选组件47。这些任选组件47可包括柴油氧化催化剂、氨氧化催化剂、还原剂注入器、空气注入器、催化部分氧化催化剂、颗粒过滤器和选择性催化剂还原催化剂中的一个或多个。取决于所需NO_x去除量,额外SCR催化剂可置于四效催化剂43的上游或下游。例如,额外SCR催化剂可置于烟尘过滤器下游的整体蜂巢式流过基底或陶瓷泡沫基底上。即使在这些实施方案中,涂有SCR的烟尘过滤器的使用仍然可实现满足NO_x还原目标所需的催化剂的总体积的减少。取决于所需烃去除量,额外氧化催化剂可置于四效催化剂43的上游或下游。

[0052] 包括烟尘部分和VOF的颗粒物质也在很大程度上通过烟尘过滤器而得以去除(大于80%)。沉积于烟尘过滤器上的颗粒物质通过过滤器的再生而得以燃烧,所述过程也由于SCR催化剂组合物的存在而得以促进。颗粒物质的烟尘部分燃烧的温度由于置于烟尘过滤器上的催化剂组合物的存在而得以降低。另外,去除烟尘的温度由于排气流中的NO₂的存在而得以降低,与原子氧相比,NO₂可有效地在较低温度下使烟尘氧化。

[0053] 本发明的一个或多个实施方案针对处理包含CO、烃类、NO_x和烟尘的稀燃柴油机排气流的方法。所述方法包括使排气流穿过如前所述的四效催化剂制品。在详细实施方案中,在使气流穿过四效催化剂制品之前,将尿素注入气流中。在替代和方法系统实施方案中,可供应其它合适的还原剂以催化SCR反应。此类还原剂可包括烃类,其从排气中加以供应或单独注入排气流中,诸如柴油机燃料。

[0054] SCR催化剂

[0055] 用于系统中的合适SCR催化剂组合物能够有效地在低于600℃的温度下催化NO_x组分的还原,以便即使在通常与较低排气温度相关的低负载条件下也可处理足够量的NO_x。在特定实施方案中,选择SCR催化剂以便在250℃和约80,000h⁻¹的空间速度下提供至少约25%的系统NO_x转化率。在特定实施方案中,选择SCR催化剂以便在这些相同条件下提供至少约50%的系统NO_x转化率。另外,用于根据某些实施方案的系统中的SCR催化剂组合物能够通过降低颗粒物质的烟尘部分燃烧的温度来辅助过滤器的再生。组合物的另一个合意特性是其具有催化O₂与任何过量NH₃反应至N₂和H₂O的能力,以使得NH₃不排放至大气中。

[0056] 用于本发明系统中的适用SCR催化剂组合物还具有对于大于650℃的温度的耐热性。这样的高温通常在烟尘过滤器再生期间遇到。另外,根据一个或多个实施方案,SCR催化剂组合物应在暴露于通常存在于柴油机排气组合物中的硫组分后抵抗降解。

[0057] 合适的SCR催化剂组合物描述于例如美国专利第4,961,917号('917专利)和第5,516,497号中,所述专利全部以引用方式并入本文。'917专利中公开的组合物包括以占促进剂加沸石总重量的约0.1重量%至30重量%,具体来说约0.5重量%至5重量%的量存在于沸石

中的铁和铜促进剂中的一个或两个。除了其催化 NO_x 用 NH_3 还原至 N_2 的能力以外,公开组合物还可促进过量 NH_3 用 O_2 氧化,尤其是那些具有较高促进剂浓度的组合物。

[0058] 用于此类组合物中的沸石可抵抗硫中毒,维持用于SCR过程的高度活性,并且能够使过量氨用氧气氧化。这些沸石具有足够大的孔径以便在因短期硫中毒而产生的氧化硫分子,和/或因长期硫中毒而产生的硫酸盐沉积物的存在下,反应物分子 NO 和 NH_3 可充分移动至孔隙系统,并且产物分子 N_2 和 H_2O 可从孔隙系统中充分移出。合适大小的孔隙系统在全三个晶体学维度中是互连的。如沸石领域技术人员所熟知,沸石的晶体结构表现出具有或多或少有规则地重复连接、相交等的复杂孔隙结构。如果具有特定特征(诸如既定尺寸直径或横截面配置)的孔隙与其它相似孔隙不相交,这些孔隙则被认为是一维的。如果孔隙只在既定平面内与其它相似孔隙相交,则具有此特征的孔隙被认为在两个(晶体学)维度中是互连的。如果孔隙与位于同一平面和其它平面的其它相似孔隙相交,则此类相似孔隙被认为在三个维度中是互连的,即是“三维的”。已发现对于硫酸盐中毒具有高度抗性并且对于SCR过程和使氨经过氧气氧化提供良好活性,并且即使在经受高温、热液条件和硫酸盐毒物时也能保持良好活性的沸石是孔隙呈现至少约7埃的孔隙直径并且在三个维度中互连的沸石。不希望受任何特定理论的束缚,认为孔隙在三个维度中具有至少7埃直径的互连提供硫酸盐分子在整个沸石结构的良好移动性,从而允许硫酸盐分子从催化剂中释放,使很多可获得的吸附部位可为反应物 NO_x 和 NH_3 分子和反应物 NH_3 和 O_2 分子所利用。满足上述标准的任何沸石适用于实践本发明的一个或多个实施方案;满足这些标准的特定沸石是USY、Beta和ZSM-20。其它沸石也可满足上述标准。

[0059] 当沉积于壁流式过滤器基底上时,此类SCR催化剂组合物以至少 $0.8\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度沉积以保证实现所需 NO_x 还原和颗粒去除量并确保催化剂在长时间使用时的足够持久性。在详细实施方案中,至少 $1.0\text{g}/\text{in}^3$,尤其 1.0 到 $2.0\text{g}/\text{in}^3$ 的SCR组合物得以置于壁流式过滤器上。

[0060] 基底

[0061] 适用于本发明实施方案的壁流式基底具有沿着基底纵向轴延伸的多个细微、实质上平行的气体流动通道。通常情况下,每个通道在基底本体的一端加以阻塞,并且通道以交替的方式在相反端面加以阻塞。此类整体式载体可含有每平方英寸横截面多达约400个或更多个流动通道(或“隔室”),但是可使用少得多的流动通道。例如,载体可具有约每平方英寸100到400,更通常约200到300个隔室(“cpsi”)。隔室可具有呈长方形、正方形、圆形或其它多边形的横截面。壁流式基底通常具有介于0.01与0.03英寸之间的壁厚。特定壁流式基底具有介于0.012与0.015英寸之间的壁厚。

[0062] 一些合适的壁流式过滤器基底由陶瓷样材料诸如堇青石、 α -氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆,或多孔、耐高温金属组成。壁流式基底还可由陶瓷纤维复合材料形成。特别适用的壁流式基底包括由堇青石和碳化硅形成的材料。此类材料能够承受在处理排气流中遇到的环境,尤其高温。

[0063] 其它适用于本发明系统中的壁流式基底包括多孔薄壁蜂窝(整体式),液流可穿过其而不会造成背压或遍及制品的压力太大的增加。用于系统中的陶瓷壁流式基底在特定实施方案中由具有至少50%(例如,50%到85%)的孔隙率并且具有至少5微米(例如,5到30微米)的平均孔径的材料形成。在更特定实施方案中,基底具有至少55%的孔隙率和至少15微米的

平均孔径。当具有这些孔隙率和这些平均孔径的基底用下文描述的技术来涂布时,足够量的SCR催化剂组合物可加载至基底上以实现极好NO_x转化效率。不管SCR催化剂负载量是多少,这些基底仍然能够保持足够的排气流动特性,即可接受的背压。鉴于所公开的合适壁流式基底,美国专利第4,329,162号以引用的方式并入本文。

[0064] 与用于本发明实施方案中的壁流式过滤器相比,工业应用中的典型壁流式过滤器通常以较低的壁孔隙率(例如约35%到50%)形成。在一般情况下,市售壁流式过滤器的孔径分布通常非常广泛,平均孔径小于17微米。

[0065] 为了以SCR催化剂组合物涂布壁流式基底,将基底垂直地浸没于固体颗粒于液体中的催化剂浆液的一部分中以使得基底顶部恰好位于浆液表面上方。样品留置于浆液中约30秒。将基底从浆液中取出,并且首先使过量浆液从通道中排出,然后用压缩空气吹拂(与浆液渗透方向相反),从而将其从壁流式基底中去除。通过使用这一技术,催化剂浆液渗透基底壁,然而孔隙并未闭塞到在成品基底中形成不适当背压的程度。如本文所使用的术语“渗透”在用于描述催化剂浆液在基底上的分散时,意谓催化剂组合物分散于整个基底壁中。

[0066] 经过涂布的基底通常在约100℃下干燥并且在更高的温度(例如,300℃到450℃)下煅烧。煅烧之后,催化剂负载量可通过计算基底的涂布和未涂布重量来确定。如本领域技术人员显而易见,催化剂负载量可通过改变涂布浆液的固体含量来变化。或者,可将基底反复浸入涂布浆液中,继而如上所述来去除过量浆液。

[0067] 尿素注入器

[0068] 尿素注入器(也称为还原剂计量系统)可提供于四效催化剂的上游以便将NO_x还原剂注入排气流中。如美国专利第4,963,332号中所公开,可检测催化转化器上游和下游的NO_x,并且脉冲施配阀可由上游和下游信号来控制。在替代配置中,在美国专利第5,522,218号公开的系统中,还原剂注入器的脉冲宽度通过对排气温度和发动机工作条件(诸如发动机rpm、传动装置和发动机转速)进行映射来控制。还要提及美国专利第6,415,602号中的还原剂脉冲定量供应系统的讨论,其讨论内容以引用方式并入本文。

[0069] 本发明不限于图4中示出的尿素水溶液定量供应配置。设想将利用基于气态氮的试剂。例如,尿素或三聚氰酸珠粒注入器可将尿素的固体球团定量供应至由排气加热的腔室中以使固体还原剂气化(升华温度范围为约300℃到400℃)。三聚氰酸气化成异氰酸(HNCO)并且尿素气化成氨和HNCO。对于任一种还原剂,可在腔室中提供水解催化剂,并且将排气的滑流定量供应至腔室中(排气含有足够的水蒸气)以便将HNCO水解(温度为约150℃到350℃)以产生氨。

[0070] 除了尿素和三聚氰酸以外,其它基于氮的还原试剂或尤其适用于根据本发明实施方案的控制系统的还原剂包含氰尿酸胺、氰尿二酰胺、氰酸铵、缩二脲、三聚氰酸、氨基甲酸铵、三聚氰胺、三聚氰基脲和这些物质中任意者的混合物。然而,本发明在更广泛的意义上不限于基于氮的还原剂,而是可包括含有烃类的任何还原剂,诸如馏出燃料,包括醇类、醚类、有机-硝基化合物等(例如,甲醇、乙醇、二乙醚等);和各种胺和其盐(特别是其碳酸盐),包括胍、甲基胺碳酸盐、六甲铵等。另外,烃还原剂可为用于催化SCR反应的足够数量的烃类。烃还原剂可来自单独供应物,或其可为流过发生SCR反应的催化组件的排气的一部分。

[0071] 氧化催化剂

[0072] 氧化催化剂可由提供未燃烧的气态和非挥发性的烃类(即,VOF)和一氧化碳的有效燃烧的任何组合物形成。可用于排放处理系统中的一种特定氧化催化剂组合物含有分散于可与沸石组分(例如, β 沸石)组合的高表面积、耐高温氧化物载体(例如, γ -氧化铝)上的铂族组分(例如,铂、钯或铑组分)。在特定实施方案中,铂族金属组分是铂。当组合物置于耐高温氧化物基底(例如,流过蜂巢式基底)上时,铂的浓度通常为约10到120g/ft³的铂。

[0073] 适用于形成氧化催化剂的基于铂族金属的组合物还描述于美国专利第5,100,632号('632专利)中,其以引用方式并入本文。'632专利描述具有铂、钯、铑和钇与碱土金属氧化物(诸如氧化镁、氧化钙、氧化锶或氧化钡)的混合物的组合物,其中铂族金属与碱土金属之间的原子比为约1:250到约1:1,并且更具体地说为约1:60到约1:6。

[0074] 适合于氧化催化剂的催化剂组合物还可使用碱金属作为催化剂来形成。例如,美国专利第5,491,120号(其公开内容以引用方式并入本文)所公开的氧化催化剂组合物包括具有至少约10m²/g的BET表面积的催化材料,并且基本上由可为二氧化钛、氧化锆、二氧化铈-氧化锆、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、和 α -氧化铝中一个或多个的大量第二金属氧化物组成。

[0075] 美国专利第5,462,907号('907专利,其公开内容以引用方式并入本文)中公开的催化剂组合物也是适用的。'907专利教导的组合物包括含有分别具有至少约10m²/g表面积的二氧化铈和氧化铝(例如重量比为约1.5:1到1:1.5的二氧化铈和活性氧化铝)的催化材料。任选地,铂可以有效促进CO和未燃烧烃类的气相氧化但是不可将SO过度地氧化成SO₂的量包含于'907专利中描述的组合物中。或者,任何所需量的钯可包含于催化材料中。

[0076] 以下实施例进一步说明本发明,但是当然,不应被视为以任何方式限制其范围。

[0077] 实施例1.在过滤器上的SCR上具有Pd氧化铝的四效催化剂的样品的合成

[0078] 将具有1"直径和3"长度、经过塞堵并且经过表层处理、壁孔隙率为约65%的堇青石壁流式过滤器样品以SCR催化剂涂布。催化剂是Cu CHA沸石并且通过浸没于与水混合的沸石浆液中30秒来加载于过滤器的壁中,将所述过滤器取出并排干,继而用压缩空气将其余浆液从过滤器中吹拂出。将载有催化材料的过滤器干燥并在450℃下煅烧1小时。所得催化剂负载量是1.3g/in³。产生含有使用分散于高表面积氧化铝中的硝酸钯的第二浆液。将浆液以DI水稀释至约23%固体,然后将载有SCR的过滤器从出口端浸渍至1"距离,从而将过滤器以Pd氧化铝浆液涂布。将浆液从出口端排出,并且使用压缩空气从入口端将其余过量材料从过滤器中吹拂出。所得Pd负载量是10g/ft³(/区域ft³)。将过滤器再次干燥并在450℃下煅烧1h。

[0079] 实施例2.比较实施例,没有氧化区域涂层的过滤器上的SCR的合成

[0080] 使用实施例1中概述的涂布技术,将具有1"长度和3"直径、经过塞堵并且经过表层处理、壁孔隙率为约59%的堇青石壁流式过滤器以SCR催化剂涂布。催化剂是Cu CHA沸石并且加载量是1.14g/in³。在450℃下煅烧之后,不执行进一步涂布或加工。

[0081] 实施例3.四效催化剂的反应器试验。

[0082] 通过供给具有以下混合物的反应气体来针对同时SCR和氧化活性对实施例1中制备的样品进行反应器试验:分别500ppm的NO和NH₃、50ppm的C₃H₆、100ppm的CO、8%的CO₂、5%的H₂O和余量N₂。气体流动是从入口侧到经过涂布的出口侧。过滤器核心中的空间速度是17,500hr⁻¹。在气体流动下,通过升温至每个试验温度而在介于200℃与450℃之间的温度下试

验样品,并且平衡至少15分钟,然后进行入口气体以及 N_2O 和 NO_2 的出口浓度的FTIR测量。表1示出所测量的出口浓度以及计算的转化率。

[0083] 表1.四效催化剂的反应器试验结果。

温度 (°C)	NO		NH_3		CO		C_3H_6		NO_2	N_2O
	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	ppm
200	42	91.6	56	88.8	12	88	40	20	0	19
250	13	97.4	23	95.4	3	97	2	96	0	13
300	37	92.6	10	98.0	1	99	0	100	1	8
350	56	88.8	7	98.6	0	100	0	100	8	7
450	81	83.8	7	98.6	0	100	0	100	33	7

[0085] 反应器试验结果证实催化剂能够在250°C下完全转化CO和 C_3H_6 ,并且同时使用 NH_3 来转化NO而不产生过量的 NO_2 或 N_2O 。

[0086] 实施例4.反向运行的四效催化剂的反应器试验。

[0087] 使用来自实施例1的样品和来自实施例3的试验方案,反向运行四效催化剂样品。因此,流动是从出口端到入口端。表2示出反向流动配置下的出口浓度(对于此实施例在入口端测量)和计算转化率。

[0088] 表2.反向运行的四效催化剂的反应器试验结果。

温度 (°C)	NO		NH_3		CO		C_3H_6		NO_2	N_2O
	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	ppm
200	41	91.8	25	95	50	50	53	-6	0	11
250	0	100	16	96.8	17	83	30	40	0	11
300	235	53	7	98.6	0	100	0	100	15	56
350	378	24.4	7	98.6	0	100	0	100	62	40
450	341	31.8	6	98.8	0	100	0	100	127	67

[0090] 表2中的数据示出当以反向配置操作时,虽然 NH_3 的转化是完全的,但是样品在高于300°C的温度下不能转化全部NO。另外,在高于300°C的温度下, N_2O 和 NO_2 产生量高得多。因此,当SCR催化剂处于反向流动方向上时,其明显是表现低劣的。在高于300°C的温度下,CO和 C_3H_6 的转化是定量的,但是启动温度高于正常流动方向下的启动温度,因而其在反向流动配置下也是表现低劣的氧化催化剂。

[0091] 实施例5.比较性过滤器上SCR催化剂的反应器试验

[0092] 使用来自实施例2的比较性仅SCR样品和来自实施例3的反应器方案,执行组合SCR和氧化催化行为的试验。表3示出出口浓度以及计算的转化率。

[0093] 表3.比较性实施例反应器试验结果。

温度 (°C)	NO		NH_3		CO		C_3H_6		NO_2	N_2O
	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	转化率	ppm	ppm
200	161	67.8	141	71.8	97	3	50	0	3	13
250	25	95	25	95	98	2	38	24	0	14
300	13	97.4	13	97.4	109	-9	12	76	0	12
350	37	92.6	4	99.2	87	13	3	94	0	13
450	134	73.2	2	99.6	27	73	0	100	26	19

[0095] 在转化NO而不产生太多的 N_2O 或 NO_2 方面,SCR催化剂执行较好。然而,如同在350°C下的 C_3H_6 转化率一样,CO转化率相当低。因此,单独SCR催化剂由于氧化能力不足而不足以充当四效催化剂。

[0096] 虽然本发明已在着重于详细、特定和优选实施方案的情况下得以描述,但是本领域普通技术人员显而易见可使用设备和方法的变化形式,并且预期本发明可以与本文具体描述的方式不同的方式来实现。因此,本发明包含如以下权利要求书中界定的本发明精神和范围内所涵盖的所有修改。

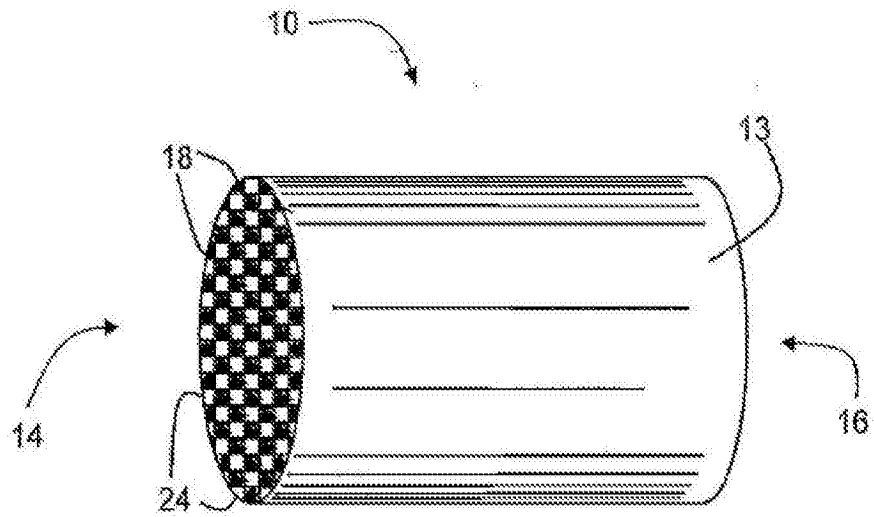


图1

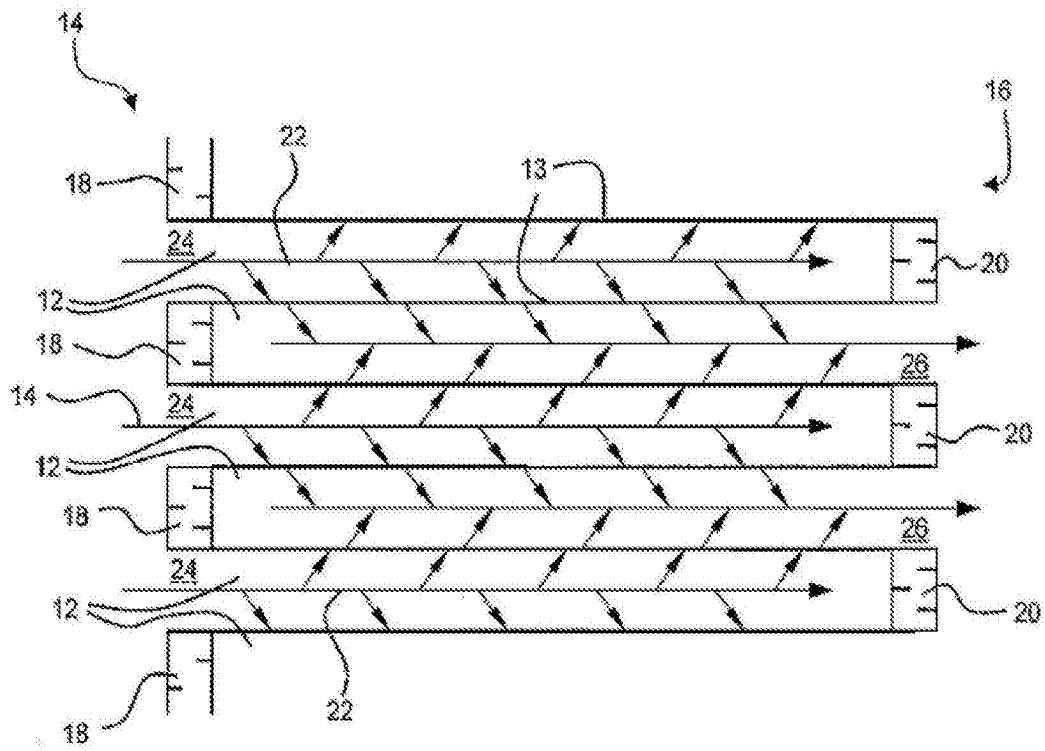


图2

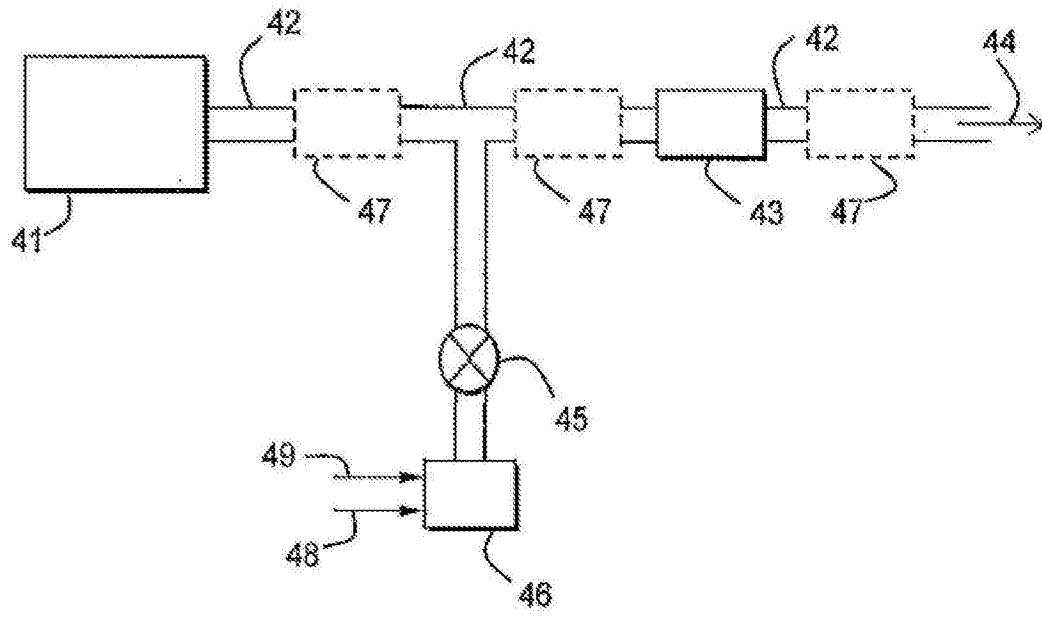


图5