



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109477408 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780045631.7

(22)申请日 2017.07.25

(30)优先权数据

16182968.4 2016.08.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/068776 2017.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/024547 EN 2018.02.08

(71)申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 J·科拉维隆 S·西蒙德

A·斯阿尼 T·施密茨 O·泽尔

K·瓦塞尔曼

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51)Int.Cl.

F01N 3/035(2006.01)

F01N 3/10(2006.01)

F01N 3/28(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页 附图8页

(54)发明名称

用于汽油发动机排放物处理系统的四效转化催化剂

(57)摘要

催化颗粒过滤器包括三效转化(TWC)催化材料,其渗透颗粒过滤器的壁,从而使得催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涂层负载量成线性比例关系。涂覆的背压对发动机的性能无害。该催化颗粒过滤器可用于汽油直喷发动机下游的用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流排放物处理系统中。

1. 一种用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流的汽油直喷发动机下游的排放物处理系统,所述排放物处理系统包括催化颗粒过滤器,其包括:

渗透颗粒过滤器壁的三效转化(TWC)催化材料;

其中催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。

2. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中除了任选地在重叠的洗涤层区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。

3. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涤层负载量成线性比例关系。

4. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的75-98%。

5. 根据权利要求4的排放物处理系统,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的80-95%。

6. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中催化颗粒过滤器的涂覆的背压对发动机的性能无害。

7. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中对于高达约60g/L的洗涤层负载量,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于 $15\% \pm 3\%$ 。

8. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中颗粒过滤器包含200-300孔/平方英寸(CPSI)和6-14密耳的壁厚,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于50%。

9. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中颗粒过滤器的平均孔径为约13-约25 $\mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中颗粒过滤器的壁厚为约6密耳(152 $\mu\text{m}$ )至约14密耳(356 $\mu\text{m}$ ),并且未涂覆的孔隙率为55-70%。

11. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中TWC催化材料由单一洗涤剂组合物形成,所述单一洗涤剂组合物渗透颗粒过滤器的入口侧、出口侧或二者。

12. 根据权利要求11的排放物处理系统,其中第一洗涤层单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约0-100%地存在于入口侧,并且第二洗涤层单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约0-100%地存在于出口侧,其中第一和洗涤层单层中的至少一个以>0%的量存在。

13. 根据权利要求12的排放物处理系统,其中第一洗涤层单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-100%地存在于入口侧,并且第二洗涤层单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-100%地存在于出口侧。

14. 根据权利要求13的排放物处理系统,其中第一洗涤层单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-55%地存在于入口侧,并且第二洗涤层单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-55%地存在于出口侧。

15. 根据权利要求11的排放物处理系统,其中洗涤层单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的至多约100%地存在于入口侧,并且在出口侧没有洗涤层。

16. 根据权利要求11的排放物处理系统,其中洗涤层单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的至多约100%地存在于出口侧,并且在入口侧没有洗涤层。

17. 根据权利要求1的排放物处理系统,其包含约1-约5g/in<sup>3</sup>(约60-约300g/L)量的TWC

催化材料。

18. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中未涂覆的孔隙率为颗粒过滤器的孔体积相对于颗粒过滤器体积的百分比,且为55-70%。

19. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中TWC催化材料包含铈、钡、二氧化铈或二氧化铈复合物,和氧化铝。

20. 根据权利要求1的排放物处理系统,其中颗粒过滤器包含堇青石、氧化铝、碳化硅、钛酸铝或莫来石。

21. 一种位于汽油直喷发动机下游的排放物处理系统中的用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流的催化颗粒过滤器,所述催化颗粒过滤器包括:

颗粒过滤器,其具有约6密耳(152 $\mu$ m)至约14密耳(356 $\mu$ m)的壁厚和55-70%的孔隙率;  
和

三效转化(TWC)催化材料,其量为约1.0-约4g/in<sup>3</sup>(120-244g/L);

其中TWC催化材料渗透颗粒过滤器的壁。

22. 一种处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气的方法,所述方法包括:

获得根据权利要求21的催化颗粒过滤器;和

将催化颗粒过滤器置于汽油直喷发动机的下游;

其中在发动机运转时,来自汽油直喷发动机的废气与催化颗粒过滤器接触。

23. 一种制备催化颗粒过滤器的方法,所述方法包括:

获得颗粒过滤器;

形成pH值为2-7的三效转化(TWC)催化材料的浆料;和

使TWC催化材料渗透到颗粒过滤器的壁中以形成催化颗粒过滤器,从而使得催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。

24. 根据权利要求23的方法,其中所述浆料具有在20℃和0-25重量%固体的固含量下约为5mPa·s至小于40mPa·s的动态粘度。

25. 根据权利要求23的方法,其中pH为3-5。

26. 根据权利要求23的方法,其中除了任选地在重叠的洗涤层区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。

27. 根据权利要求23的方法,其中涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涤层负载量成线性比例关系。

28. 根据权利要求23的方法,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的75-98%。

29. 根据权利要求23的方法,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的80-95%。

30. 根据权利要求23的方法,其中催化颗粒过滤器的涂覆的背压对发动机的性能无害。

31. 根据权利要求23的方法,其中对于60g/L的洗涤层负载量,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于15% $\pm$ 3%。

32. 根据权利要求23的方法,其中颗粒过滤器具有200-300孔/平方英寸(CPSI)和6-14密耳的壁厚,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于50%。

## 用于汽油发动机排放物处理系统的四效转化催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明一般涉及用于处理包含烃、一氧化碳和氮氧化物以及颗粒的汽油发动机气流的具有催化剂的排放物处理系统。更特别地,本发明涉及一种四效转化器(FWC),其包括三效转化(TWC)催化剂和颗粒过滤器。

### [0002] 背景

[0003] 汽油发动机的颗粒排放受到法规,包括欧6(2014)标准的约束。已经开发了某些汽油直喷(GDI)发动机,其运转方式导致细颗粒的形成。用于汽油发动机的后处理系统需要达到颗粒物标准。与由柴油稀燃发动机产生的颗粒相比,由汽油发动机(例如GDI发动机)产生的颗粒往往更细且数量更少。这是由于与汽油发动机相比柴油发动机的不同燃烧条件所致。例如,汽油发动机的运行温度高于柴油发动机。而且,与柴油发动机相比,汽油发动机的排放物中的烃组分是不同的。

[0004] 未燃烧的烃、一氧化碳和氮氧化物污染物的排放持续受到监管。因此,含有三效转化(TWC)催化剂的催化转化器位于内燃机的废气管中。该催化剂促进了未燃烧的烃和一氧化碳被废气流中的氧气氧化以及氮氧化物还原成氮气。

[0005] 美国专利8,173,087(Wei)提供了一种催化颗粒捕集器,其包括涂覆在颗粒捕集器上或颗粒捕集器内的TWC催化剂。所述TWC催化剂可涂覆在过滤器的入口侧、出口侧或二者上。US 8173087发现,当过滤器是新鲜的时,来自GDI汽油发动机的一些颗粒可通过流过过滤器壁而避免被过滤器捕集,为了解决初始过滤效率问题,可在过滤器壁上涂覆催化洗涤层(washcoat)的薄层。美国专利8,815,189(Arnold)还提供了一种具有颗粒过滤器的汽油发动机排放物处理系统。US 8815189的三效转化(TWC)催化剂或氧化催化剂涂覆在颗粒过滤器上和颗粒过滤器内,所述颗粒过滤器的涂覆的孔隙率与其未涂覆的孔隙率基本相同。

[0006] 排放技术受到废气系统的背压和体积约束的限制。即,在规定的背压和体积下,任何新技术都应对二者产生最小的影响至无影响。

[0007] 持续需要提供一种催化过滤器,其提供足够的TWC以及有效的过滤器而不会过度增加背压,从而可在满足颗粒物排放的同时实现管制的HC、NO<sub>x</sub>和CO转化率。

### [0008] 简述

[0009] 提供了除处理气体排放物如烃、氮氧化物和一氧化碳之外,还适合与汽油发动机结合使用以捕集颗粒的废气系统和部件。感兴趣的是为汽油发动机(GPF或PFG)提供颗粒过滤器,所述颗粒过滤器在对背压产生最小的影响下提供完全的三效转化(TWC)功能。

[0010] 在第一方面中,提供了一种用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流的汽油直喷发动机下游的排放物处理系统,所述排放物处理系统包括催化颗粒过滤器,其包括:

[0011] 渗透颗粒过滤器壁的三效转化(TWC)催化材料;

[0012] 其中催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。

[0013] 在一个或多个实施方案中,除了任选地在重叠的洗涤层区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。涂覆的孔隙率可与TWC催化材料的洗涤层负载量成

线性比例关系。涂覆的孔隙率可为未涂覆的孔隙率的75-98%。涂覆的孔隙率可为未涂覆的孔隙率的80-95%。涂覆的孔隙率可为未涂覆的孔隙率的80%至小于93%。催化颗粒过滤器的涂覆的背压通常对发动机的性能无害。

[0014] 对于高达约60g/L的洗涂层负载量,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于15%±3%。

[0015] 在一个详细的实施方案中,颗粒过滤器具有200-300孔/平方英寸(CPSI)和6-14密耳的壁厚,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于50%。

[0016] 颗粒过滤器可具有约13-约25 $\mu\text{m}$ 的平均孔径。颗粒过滤器可具有约6密耳(152 $\mu\text{m}$ )至约14密耳(356 $\mu\text{m}$ )的壁厚和55-70%的未涂覆的孔隙率。

[0017] TWC催化材料可由单一洗涂料组合物形成,所述组合物渗透颗粒过滤器的入口侧、出口侧或二者。

[0018] 第一洗涂层单层可从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约0-100%地存在于入口侧,第二洗涂层单层可从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约0-100%地存在于出口侧,其中第一和洗涂层单层中的至少一个以>0%的量存在。

[0019] 第一洗涂层单层可从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-100%地存在于入口侧,并且第二洗涂层单层可从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-100%地存在于出口侧。第一洗涂层单层可从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-55%地存在于入口侧,并且第二洗涂层单层可从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-55%地存在于出口侧。

[0020] 洗涂层单层可从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的至多约100%地存在于入口侧,并且在出口侧没有洗涂层。

[0021] 洗涂层单层可从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的至多约100%地存在于出口侧,并且在入口侧没有洗涂层。

[0022] TWC催化材料可以以约1-约5g/in<sup>3</sup>(约60-约300g/L)的量存在。

[0023] 未涂覆的孔隙率可为55-70%。

[0024] TWC催化材料可包含铈、钡、二氧化铈或二氧化铈复合物,和氧化铝。颗粒过滤器包含堇青石、氧化铝、碳化硅、钛酸铝或莫来石。

[0025] 另一方面提供了一种位于汽油直喷发动机下游的排放物处理系统中的用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流的催化颗粒过滤器,所述催化颗粒过滤器包括:

[0026] 颗粒过滤器,其具有约6密耳(152 $\mu\text{m}$ )至约14密耳(356 $\mu\text{m}$ )的壁厚和55-70%的孔隙率;和

[0027] 三效转化(TWC)催化材料,其量为约1.0-约4g/in<sup>3</sup>(120-244g/L);

[0028] 其中TWC催化材料渗透颗粒过滤器的壁。在一个或多个实施方案中,除了任选地在重叠的洗涂层区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。在一个或多个其他实施方案中,在颗粒过滤器的壁的孔外没有催化材料。

[0029] 另一方面为一种处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气的方法,所述方法包括:获得根据本文公开的任意实施方案的催化颗粒过滤器,并将催化颗粒过滤器置于汽油直喷发动机的下游;其中在发动机运转时,来自汽油直喷发动机的废气与催化颗粒过滤

器接触。

[0030] 另一方面为一种制备催化颗粒过滤器的方法,所述方法包括:获得颗粒过滤器;形成pH值为2-7的三效转化(TWC)催化材料的浆料;并且使TWC催化材料渗透到颗粒过滤器的壁中以形成催化颗粒过滤器,从而使得催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。浆料在20℃下的动态粘度可为约5mPa·s至小于40mPa·s,固含量为0-25重量%固体。pH可为3-5。在一个或多个实施方案中,除了任选地在重叠的洗涤层的区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。在一个详细的实施方案中,在颗粒过滤器的壁的孔外没有催化材料。涂覆的孔隙率可与TWC催化材料的洗涤层负载量成线性比例关系。涂覆的孔隙率可为未涂覆的孔隙率的75-98%,或者甚至为未涂覆的孔隙率的80-95%,或者甚至为80%至小于93%。催化颗粒过滤器的涂覆的背压通常对发动机的性能无害。对于60g/L的洗涤层负载量,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比可增加小于或等于15%±3%。在一个详细的实施方案中,颗粒过滤器可具有200-300孔/平方英寸(CPSI)和6-14密耳的壁厚,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于50%。

[0031] 附图简述

[0032] 考虑到以下结合附图对本公开内容的各种实施方案的下文详述,可更全面地理解本公开内容,其中:

[0033] 图1为显示根据一个详细实施方式的发动机排放物处理系统的示意图;

[0034] 图2为壁流式过滤器基材的透视图;

[0035] 图3为壁流式过滤器基材的截面的剖视图;

[0036] 图4-6提供了FWC涂层设计的示意图;

[0037] 图7A-C显示了对比实施例1的催化颗粒过滤器的入口段、中段和出口段的SEM显微照片;

[0038] 图8A-C显示了对比实施例2的催化颗粒过滤器的入口段、中段和出口段的SEM显微照片;

[0039] 图9A-C显示了实施例3的催化颗粒过滤器的入口段、中段和出口段的SEM显微照片;

[0040] 图10为剩余孔体积(%)相对于洗涤层负载量(g/L)的图示总结;

[0041] 图11为对比实施例1-2相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图;

[0042] 图12为实施例3相对于与原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图;

[0043] 图13为根据常规技术制备的具有60g/L的涂覆过滤器相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图;

[0044] 图14为根据改进/本发明技术制备的具有60g/L的涂覆过滤器相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图;和

[0045] 图15-16显示了对比实施例1和实施例3的NEDC性能数据。

[0046] 详述

[0047] 提供了用于汽油直喷发动机(GDI)的过滤器,其设计用于获得高颗粒过滤效率和气体排放物转化率,同时具有尽可能低的背压。通流式基材上的典型TWC洗涤层负载量为约2-5g/in<sup>3</sup>(约120-约300g/L),然而在一些应用中可使用约1g/in<sup>3</sup>(约60g/L)的负载量。典型

的TWC洗涂层可包含约45重量%的储氧组分(OSC)。通常在两个或三个涂覆步骤中将2-5g/in<sup>3</sup>(约120-约300g/L)的洗涂层负载量施加至通流式基材上。为了成功地应用于汽油应用中,有效的颗粒过滤器(可称为四效转化(FWC)催化剂)应:具有类似量的TWC洗涂层以抵抗运转期间的高温应力,包含OSC材料以确保富燃和贫燃期间的气体排放物转化率,限制背压的增加以使发动机功率损失最小化,且以最低量的涂覆步骤施加。

[0048] 本文公开了一种涂覆方法,其导致用于制备FWC催化剂的涂覆步骤的数量减少,从而能够在恒定的洗涂层负载量下降低背压。通过优化浆料粘度,获得了具有进一步降低的背压的FWC。事实上,用于制备FWC催化剂的陶瓷壁流式基材通常为高孔隙率体系(例如,55-70%孔隙率),这强烈影响了它们的可涂覆性以及和浆料的相互作用。特别地,通过使用低粘度浆料(例如在20℃下为约5Pa·s至小于40mPa·s的动态粘度),可沿过滤器长度获得均匀的洗涂层分布,而较高粘度的浆料(例如在20℃下为40mPa·s或更高)往往会导致洗涂层积聚在基材表面。通过适当选择贵金属前体和用于在涂覆之前调节浆料pH值的促进剂而使浆料离子强度最小化,获得了低粘度浆料。除降低背压之外,低粘度浆料允许更高的FWC催化剂涂覆自由度。由于过滤器基材中的较高洗涂层均匀性,可实现具有若干不同洗涂层轮廓的FWC催化剂,由此提供了进一步优化该催化剂的气体排放物性能的机会。

[0049] 壁流式过滤器的设计会影响废气系统中的背压。壁流式过滤器的特征通常在于平均孔径、孔尺寸分布、孔隙率、每平方英寸的孔数(cpsi)和壁厚。随着壁厚减小,背压减小,但机械强度降低。美国专利申请2009/0049815公开了一种用于柴油废气过滤的薄壁多孔陶瓷壁流式过滤器。

[0050] 历史上,就柴油颗粒过滤器而言,层认为相对小的孔和/或较小的孔隙率会捕集颗粒。然而,对于FWC,尽管由于颗粒比柴油发动机中的颗粒更细这一特性,然而柴油颗粒的过滤器是不够的,因为该过滤器通常不能容纳足够的催化剂负载量以满足HC、NO<sub>x</sub>和CO的转化要求。

[0051] 本文所公开的本发明催化颗粒过滤器提供了优异的背压、孔隙率和均匀性特性。即,即使在高洗涂层施加量下,背压的增加也保持低,这得到了背压测量的证实。此外,催化物质在孔网络中很好地分布,并且不在过滤器壁上形成层,这得到了扫描电子显微镜(SEM)显微照片的证实。而且,多孔过滤器基材的孔均匀地填充。由于不在过滤器壁上形成层并且整个催化物质施加在孔网络中(这得到了汞孔隙率测定法的证实),随着更多催化物质的施加,涂覆催化剂的孔隙率线性降低(逐步)。

[0052] 本文使用了以下定义。

[0053] 如本文所用,当用于描述TWC催化剂分散到颗粒过滤器的多孔壁中时,术语“渗透物”意味着该特定组合物渗透到壁厚中的至少大部分中空区域中,并且沉积在整个壁厚度的内表面上。以此方式,该材料分散在整个过滤器的壁上。

[0054] 颗粒过滤器的孔隙率是过滤器的孔体积相对于过滤器体积的百分比。一种测量孔隙率的方法是汞孔隙率测定法。可将过滤器切片,测量每片的孔隙率,并将结果取平均值。例如,可将过滤器切成前/入口段、中段和后/出口段,可测量各段的孔隙率,并且可将结果取平均值。未涂覆的孔隙率是未在其上施加任何催化材料的过滤器的孔隙率。涂覆的孔隙率是催化过滤器的孔隙率,所述催化过滤器是催化材料和过滤器的组合。本发明的催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率,这表明洗涂层存在于过滤器

的孔中而不是在壁的表面。本文使用的方法导致涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涂层负载量成线性比例关系,因为该材料存在于孔中而不是存在于过滤器的壁上。涂覆的孔隙率可为未涂覆的孔隙率的75-98%,或80-95%,或者甚至80-93%。

[0055] 过滤器的背压是流过过滤器的阻力的量度,例如以单位毫巴表示。未涂覆的背压是其上未施加任何催化材料的过滤器的背压。涂覆的背压是催化过滤器的背压,所述催化过滤器是催化材料和过滤器的组合。本发明催化颗粒过滤器具有对发动机的性能无害的涂覆的背压。无害的压降意味着在呈涂覆或未涂覆状态的过滤器基材的存在下,在宽范围的发动机运转模式中,发动机的性能大致相同(例如燃料消耗)。

[0056] “FWC”是指四效转化,其中除了接下来所定义的三效转化(TWC)功能之外,还存在过滤功能。

[0057] “TWC”是指其中烃、一氧化碳和氮氧化物基本上同时转化的三效转化功能。汽油发动机通常在接近化学计量反应条件下运转,该反应条件以0.5-2Hz的扰动频率在富燃和贫燃空气:燃料比(A/F比)( $\lambda=1\pm\sim 0.01$ )之间略微振荡或轻微扰动。本文中“化学计量”的使用是指汽油发动机的条件,其中考虑A/F比在化学计量附近的振荡或扰动。TWC催化剂包含具有多价态的储氧组分(OSC),例如二氧化铈,其允许在不同的空气:燃料比下保持和释放氧。在NO<sub>x</sub>被还原的富燃条件下,OSC提供少量氧气以消耗未反应的CO和HC。同样地,在CO和HC被氧化的贫燃条件下,OSC与过量的氧和/或NO<sub>x</sub>反应。因此,即使存在在富燃和贫燃空气:燃料比之间振荡的气氛下,HC、CO和NO<sub>x</sub>也在相同(或基本上全部相同)的时间内转化。通常,TWC催化剂包含一种或多种铂族金属(PGM),例如钯和/或铑和任选的铂;储氧组分;和任选的促进剂和/或稳定剂。在富燃条件下,TWC催化剂可产生氨。示例性的TWC催化剂包含其量为20-60%的 $\gamma$ -氧化铝;其量为20-50%的二氧化铈-氧化锆复合物;其量为至多10%的一种或多种氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈的促进剂和/或稳定剂;和其量例如为2-50g/ft<sup>3</sup>的一种或多种PGM(该量是针对具体应用的)。

[0058] 措辞“完全的TWC功能”意指可根据监管机构和/或汽车制造商的要求实现HC和CO的氧化以及NO<sub>x</sub>的还原。以此方式,提供铂族金属组分如铂、钯和铑以实现HC、CO和NO<sub>x</sub>的转化,并提供足够的储氧组分(OSC)以获得足够的储氧能力,从而在不同的A/F(空气:燃料)比的环境下确保适当的HC、NO<sub>x</sub>和CO转化。足够的储氧能力通常意味着在汽车制造商所定义的全可用寿命老化之后,催化剂可储存和释放最少量的氧。在一个实例中,可用的储氧能力可为100mg/升氧。作为另一实例,足够的储氧能力可为在1050℃下放热老化80小时后的200mg/升氧。需要足够的储氧能力以确保车载诊断(OBD)系统检测到有效的催化剂。在没有足够的储氧能力下,OBD将触发失效催化剂的警报。高储氧能力大于该足够的量,这扩大了催化剂的运转窗口并且允许汽车制造商在发动机管理方面具有更大的灵活性。

[0059] 措辞“储氧组分(OSC)”是指具有多价态并且可在氧化条件下与氧化剂如氧气或氮氧化物主动反应,或者在还原条件下与还原剂如一氧化碳(CO)或氢气反应的实体。合适的储氧组分的实例包括二氧化铈。也可包含三氧化二铈作为OSC。可通过使用例如混合氧化物来将OSC输送至洗涂层。例如,二氧化铈可通过铈和锆的混合氧化物,和/或铈、锆和钨的混合氧化物来输送。例如,氧化铈可通过铈和锆的混合氧化物,和/或铈、镧、钨、锆和钨的混合氧化物来输送。

[0060] 显示出良好活性和长寿命的TWC催化剂包含一种或多种铂族金属(例如铂、钯、铑、



铈和铈),其设置在高表面积难熔金属氧化物载体上,例如高表面积氧化铝涂层。负载在合适的担体或基材上进行,例如整料型担体,其包含难熔陶瓷或金属蜂窝结构,或难熔颗粒如合适的难熔材料的球或短挤出段。难熔金属氧化物载体可通过借助材料如氧化锆,二氧化钛,碱土金属氧化物如氧化钡、氧化钙或氧化锶,或最通常的稀土金属氧化物如二氧化铈、氧化镧以及两种或更多种稀土金属氧化物的混合物来稳定以防止热降解。例如,参见美国专利4,171,288 (Keith)。TWC催化剂也可配制成包含储氧组分。

[0061] 催化剂洗涂层中的措辞“载体”是指通过缔合、分散、浸渍或其他合适的方法接贵金属、稳定剂、促进剂、粘合剂等。载体的实例包括但不限于高表面积难熔金属氧化物和含氧储存组分的复合物。高表面积难熔金属氧化物载体是指具有大于 $20\text{\AA}$ 的孔和宽孔分布的载体颗粒。高表面积难熔金属氧化物载体,例如氧化铝载体材料(也称为“ $\gamma$ -氧化铝”或“活化氧化铝”),通常显示出超过 $60\text{平方米/克}(\text{m}^2/\text{g})$ ,通常高达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的BET表面积。该活化氧化铝通常为氧化铝的 $\gamma$ 相和 $\delta$ 相的混合物,然而也可包含大量的 $\eta$ 、 $\kappa$ 和 $\theta$ -氧化铝相。除活化氧化铝之外的难熔金属氧化物可用作给定催化剂中的至少一些催化组分的载体。例如,已知松散二氧化铈、氧化锆、 $\alpha$ -氧化铝和其他材料可用于该用途。尽管这些材料中的许多具有BET表面积比活化氧化铝显著更低的缺点,然而该缺点往往被所得催化剂的更高耐久性所抵消。“BET表面积”具有其通常的含义,是指通过 $\text{N}_2$ 吸附测定表面积的Brunauer, Emmett, Teller方法。

[0062] 一个或多个实施方案包括高表面积难熔金属氧化物载体,其包含选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-二氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钆氧化铝和氧化铝-二氧化铈的活化化合物。包含储氧组分的复合物的实例包括但不限于二氧化铈-氧化锆和二氧化铈-氧化锆-氧化镧。措辞“二氧化铈-氧化锆复合物”意指包含二氧化铈和氧化锆的复合物,其中不指定每种组分的量。合适的二氧化铈-氧化锆复合材料包括但不限于具有例如5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或者甚至95%的二氧化铈含量的复合物。某些实施方案规定,载体包含标称二氧化铈含量为100%(即, $>99\%$ 纯度)的松散二氧化铈。

[0063] 在描述本发明的若干示例性实施方案之前,应理解的是,本发明不限于下文描述中阐述的结构或工艺步骤的细节。本发明能够具有其他实施方案并且能够以各种方式实践或实施。

[0064] 转到图1A,排放物处理系统2包括汽油发动机5,其通过管7将废气输送到处于紧密耦合(CC)位置的FWC催化剂12。从FWC催化剂出来的管15可导向其他处理组件和/或尾管并离开该系统。FWC催化剂12包含TWC催化剂负载以提供完全的TWC功能,从而满足排放要求。图1A中的FWC可包含高洗涂层负载量,其中总洗涂层负载量 $\geq 1.5\text{g}/\text{in}^3$ ,例如: $1.5\text{--}3\text{g}/\text{in}^3$ 或者甚至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 。如图1B所示,图1A的排放物处理系统可任选进一步包括介于发动机和FWC催化剂之间的TWC催化剂(在第一CC位置,CC1),在这种情况下,TWC催化剂负载设计成与FWC催化剂(在第二CC位置,CC2)一起工作以共同提供完全的TWC功能,从而满足排放要求。再次,图1B中的FWC可包含高洗涂层负载量,其中总洗涂层负载量 $\geq 1.5\text{g}/\text{in}^3$ ,例如: $1.5\text{--}3\text{g}/\text{in}^3$ 或者甚至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0065] 转到图1C,排放物处理系统3包括汽油发动机5,其通过管7将废气输送到处于紧密

耦合(CC)位置的第一TWC催化剂9。通过管11接收废气流的下游TWC涂覆的颗粒过滤器13处于地板下(underfloor,UF)的位置。管15可导向其他处理部件和/或尾管并离开该系统。TWC涂覆的颗粒过滤器(FWC)13包含TWC催化剂负载,其设计成与CC TWC催化剂一起工作,以共同提供完全的TWC功能,从而满足排放要求。图1C中的FWC可包含低洗涂层负载量,其中总洗涂层负载量 $<1.5\text{g/in}^3$ ,例如: $0.25\text{g/in}^3$ 至 $<1.5\text{g/in}^3$ 或者甚至 $0.5\text{--}1.0\text{g/in}^3$ 。

#### [0066] 颗粒过滤器

[0067] 措辞颗粒过滤器意指基材的尺寸和构造使得捕集由汽油直喷发动机中的燃烧反应产生的颗粒。例如,通过使用颗粒(或烟灰)过滤器,可发生颗粒的捕集,其中使用具有内部曲折路径以使得颗粒的流动方向的变化导致它们从废气流脱落的通流式基材,或者使用金属基材如波纹状金属担体,或者使用本领域技术人员已知的其他方法。其他过滤设备可能是合适的,例如具有粗糙表面的管,该表面可将颗粒从废气流中挤出。具有弯头的管也可能是合适的。

[0068] 就过滤器而言,图2描绘了适用于颗粒过滤器的示例性壁流式过滤器基材的透视图。可用于负载TWC或氧化催化剂组合物的壁流式基材具有多个沿基材纵轴(或轴向长度)延伸的细的基本上平行的气流通流道。通常,每个通道在基材体的一端封闭,交替的通道在相对的端面封闭。该整料型担体每平方英寸横截面可包含高达约300个流动通道(或“孔”),然而可使用远远更少的流动通道。例如,担体可具有约7-300,更通常约200-300孔/平方英寸(“cpsi”)。孔可具有矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或其他多边形形状的横截面。用于FWC的壁流式基材通常具有0.004-0.012英寸(4-12密耳或102-306 $\mu\text{m}$ )的壁厚。轴向分区可能是合乎需要的,从而使得沿过滤器的轴向长度提供涂层。在入口侧,从上游端54测量,涂层可延伸至轴向长度的50%(例如1-49.9%或10-45%),轴向长度的50-75%,或者甚至轴向长度的100%。在出口侧,从下游端56测量,涂层可延伸至轴向长度的50%(例如1-49.9%或10-45%),轴向长度的50-75%,或者甚至轴向长度的100%。

[0069] 图2和3示出了壁流式过滤器基材50,其具有多个通道52。通道由过滤器基材的内壁53管状地包围。基材具有入口或上游端54和出口或下游端56。交替的通道在入口端用入口塞58堵塞,在出口端用出口塞60堵塞,从而在入口54和出口56处形成相对的棋盘图案。气流62通过未堵塞的通道入口64进入上游端54,被出口塞60阻止并扩散通过通道壁53(其是多孔的)到达出口侧66。过滤装置入口侧的涂层意味着该涂层位于壁53上或壁53内,从而使得气流62首先接触入口涂层。过滤装置出口侧的涂层意味着该涂层位于壁53上或壁53内,从而使得气流62在入口涂层后与出口涂层接触。由于入口塞58,气体不能返回到壁的入口侧。

[0070] 在图4中,第一洗涂层102提供在入口侧长度的50-55%上,第二洗涂层104提供在出口侧长度的50-55%上。图4的实施方案可适用于高洗涂层负载量,其中整个洗涂层负载量 $\geq 1.5\text{g/in}^3$ ,例如 $1.5\text{--}3\text{g/in}^3$ 或者甚至 $2.5\text{g/in}^3$ 。在图5中,洗涂层单层102提供在入口侧长度的至多100%上,包括 $>0\%$ 至100%,以及其间的所有值,并且在出口侧没有提供洗涂层。图5的实施方案可适用于低洗涂层负载量,其中整个洗涂层负载量 $<1.5\text{g/in}^3$ ,例如 $0.25\text{g/in}^3$ 至 $<1.5\text{g/in}^3$ 或者甚至 $0.5\text{--}1.0\text{g/in}^3$ 。在图6中,洗涂层单层104提供在出口侧长度的至多100%上,包括 $>0\%$ 至100%以及其间的所有值,并且在入口侧没有提供洗涂层。图6的实施方案也可适用于低洗涂层负载量,其中整个洗涂层负载量 $<1.5\text{g/in}^3$ ,例如 $0.25\text{g/in}^3$

至 $<1.5\text{g/in}^3$ 或者甚至 $0.5\text{--}1.0\text{g/in}^3$ 。在图4-6中,洗涂层渗透壁。

[0071] 壁流式过滤器基材可由陶瓷类材料组成,例如堇青石、氧化铝、碳化硅、钛酸铝、莫来石或难熔金属。壁流式基材也可由陶瓷纤维复合材料形成。特定的壁流式基材由堇青石、碳化硅和钛酸铝形成。该类材料能够承受废气流处理时遇到的环境,特别是高温。

[0072] 用于本发明系统中的壁流式基材可包括薄的多孔壁蜂窝体(整料),流体流流过该蜂窝体而不会引起制品上的背压或压力的过度增加。所述系统中使用的陶瓷壁流式基材可由具有至少40%(例如40-70%或者甚至55-70%)的孔隙率(也称为未涂覆的孔隙率)的材料形成。可用的壁流式基材可具有10微米或更大,优选13-25微米的平均孔尺寸。当用下文所述的技术涂覆具有这些孔隙率和这些平均孔尺寸的基材时,可将足够水平的TWC组合物负载至基材上以获得优异的烃、CO和/或NO<sub>x</sub>转化效率。尽管催化剂负载量,这些基材仍能保持足够的废气流动特性,即可接受的背压。

[0073] 本发明所用的多孔壁流式过滤器被催化,因为该元件的在其壁上具有或在其壁中含有一种或多种催化材料。催化材料可单独存在于该元件壁的入口侧、单独存在于出口侧,同时存在于入口侧和出口侧,或者壁本身可全部或部分由催化材料构成。本发明包括在元件的入口和/或出口壁上使用催化材料的一个或多个洗涂层和催化材料的一个或多个洗涂层的组合。

[0074] 就金属基材而言,可用的基材可由一种或多种金属或金属合金组成。金属担体可以以各种形状使用,例如波纹板或整料形式。特定的金属载体包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢以及其中铁是显著或主要组分的其他合金。该类合金可包含镍、铬和/或铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可有利地占合金的至少15重量%,例如10-25重量%的铬、3-8重量%的铝和至多20重量%的镍。所述合金还可含有少量或痕量的一种或多种其他金属,例如锰、铜、钒、钛等。金属担体的表面可在高温,例如1000℃和更高下氧化,以便通过在担体表面上形成氧化物层而改善合金的耐腐蚀性。该高温诱导的氧化可增强催化材料对担体的粘附。

#### [0075] 涂覆壁流式过滤器

[0076] 为了使用常规技术用TWC或氧化催化剂组合物涂覆壁流式过滤器,使用金属盐(通常为有机盐和无机盐的混合物)制备各成分的混合物,从而形成催化剂浆料。该浆料通常具有在20℃或更高温度下在固含量为25-90%固体为14-400mPa·s的动态粘度。将基材垂直浸入催化剂浆料的一部分中,从而使得基材的顶部正好位于浆料表面的上方。以此方式,浆料接触每个蜂窝壁的入口面,但是防止其接触每个壁的出口面。将样品在浆料中静置约30-60秒。将过滤器从浆料中取出,首先通过使过量的浆料从通道中排出,然后通过吹入压缩空气(逆着浆料侵入的方向)而从壁流式过滤器中除去过量的浆料。通过使用这种常规技术,催化剂浆料渗透过滤器的壁,但是孔不会堵塞到成品过滤器中积聚过度的背压的程度。通过使用这种常规技术,预期过滤器的涂覆的孔隙率与其未涂覆的孔隙率基本相同。通常将涂覆的过滤器在约100℃下干燥并在更高的温度(例如300-450℃且至多590℃)下煅烧。在煅烧后,催化剂负载量可通过计算过滤器的涂覆和未涂覆重量来确定。对于本领域技术人员显而易见的是,催化剂的负载量可通过改变涂覆浆料的固含量来改变。或者,可实施过滤器在涂覆浆料中的反复浸渍,然后如上所述除去过量的浆料。

[0077] 为了使用本发明的改进技术用TWC或氧化催化剂组合物涂覆壁流式过滤器,仅使

用无机金属盐制备各成分的混合物,从而形成相对于常规技术具有低粘度的催化剂浆料。该浆料通常可具有在20℃下在25-0%的固含量下为 $\sim 5\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至小于 $40\text{mPa} \cdot \text{s}$ 或者甚至 $\sim 5\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至小于 $30\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的动态粘度。浆料粘度远低于常规技术,低至少50%或甚至更高,例如75-90%。与常规技术相比,减少了处理步骤的数量。将基材垂直浸入催化剂浆料的一部分中,以使基材的长度等于待施加涂料的目标长度。以此方式,浆料接触每个蜂窝壁的入口面并且在浸渍长度上完全侵入壁。将样品在浆料中静置约1-6秒。将过滤器从浆料中取出,首先通过使过量的浆料从通道中排出,然后通过吹入压缩空气(逆着浆料渗透的方向)而从壁流式过滤器中除去过量的浆料。通过使用这种改进的技术,催化剂浆料渗透过滤器的壁,但是孔不会被堵塞到在成品过滤器中积聚过度的背压的程度。通过使用这种改进的技术,预期过滤器的涂覆的孔隙率低于其未涂覆的孔隙率,因为洗涂层存在于过滤器的孔中而不是存在于壁的表面。此外,相对于常规技术,由于低粘度浆料更有效地侵入壁中,因此实现了沿涂覆长度的浆料分布的均匀性的改善。最后,通过使用该技术并且由于改善的浆料侵入壁中和均匀性,相对于上述常规技术,就成品过滤器而言实现了较低的背压增加。通常将涂覆的过滤器在约100℃下干燥并在更高的温度(例如300-450℃且至多590℃)下煅烧。在煅烧后,催化剂负载量可通过计算过滤器的涂覆和未涂覆重量来确定。对于本领域技术人员显而易见的是,催化剂的负载量可通过改变涂覆浆料的固含量来改变。或者,可实施过滤器在涂覆浆料中的反复浸渍,然后如上所述除去过量的浆料。

#### [0078] 催化剂复合洗涂层的制备

[0079] 催化剂复合物可在单层或多层中形成。在一些情况下,可能合适的是制备催化材料的一种浆料并使用该浆料在担体上形成多层。所述复合物可通过现有技术公知的方法容易地制备。代表性的方法如下所述。如本文所用,术语“洗涂层”具有其在本领域中的通常含义,即施加至基材的担体材料(例如蜂窝型载体构件)上的催化或其他材料的薄粘附涂层,所述基材担体材料具有足够的多孔性以允许通过被处理的气流通过其中。因此,“洗涂层”定义为由载体颗粒组成的涂层。“催化的洗涂层”是由浸渍有催化组分的载体颗粒组成的涂层。

[0080] 催化剂复合物可容易地在担体上以层形式制备。对于特定洗涂层的第一层,将高表面积难熔金属氧化物如 $\gamma$ -氧化铝的细碎颗粒在合适的介质(例如水)中浆化。为了引入组分如贵金属(例如钯、铑、铂和/或其组合)、稳定剂和/或促进剂,可将该类组分作为水溶性或水分散性化合物或络合物的混合物引入浆料中。通常,当需要钯时,钯组分以化合物或络合物的形式使用,以实现组分在难熔金属氧化物载体(例如活化氧化铝)上的分散。术语“钯组分”意指在其煅烧或使用时分解或以其他方式转化成催化活性形式(通常为金属或金属氧化物)的任何化合物、络合物等。可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,条件是用于将金属组分浸渍或沉积在难熔金属氧化物载体颗粒上的液体介质不会与金属或其化合物或其络合物或可存在于催化剂组合物中并且能够在加热和/或施加真空时通过挥发或分解从金属组分中除去的其他组分发生不利的反应。在一些情况下,直至将催化剂投入使用并经受运转期间遇到的高温之前,才可能完成液体的去除。通常,从经济和环境方面考虑,使用贵金属的可溶性化合物或络合物的水溶液。例如,合适的化合物为硝酸钯或硝酸铑。

[0081] 一种制备本发明的层状催化剂复合物的任何层的合适方法是制备所需贵金属化

合物(例如钪化合物)的溶液和至少一种载体(例如细碎的高表面积难熔金属氧化物载体如 $\gamma$ -氧化铝)的混合物,所述载体足够干燥以基本上吸收所有溶液以形成湿固体,随后将该湿固体与水组合以形成可涂覆的浆料。在一个或多个实施方案中,浆料是酸性的,其具有例如约2至小于约7,或者优选为3-5的pH。浆料的pH值可通过在浆料中添加适量的无机或有机酸而降低。当考虑酸和原料的相容性时,可使用二者的组合。无机酸包括但不限于硝酸。有机酸包括但不限于乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、谷氨酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸等。随后,如果需要的话,可将储氧组分的水溶性或水分散性化合物如铈-锆复合物,稳定剂如乙酸钡,和促进剂如硝酸镧添加至浆料中。

[0082] 在一个实施方案中,随后将浆料粉碎,从而导致基本上所有固体均具有小于约30微米,即约0.1-15微米的粒度(平均直径)。示例性 $d_{90}$ 平均粒径为约2.5-约8 $\mu\text{m}$ 。粉碎可在球磨机、圆磨机或其他类似的设备中完成,并且浆料的固含量可例如为约20-60重量%,更特别为约30-40重量%。

[0083] 其他层(即第二层和第三层)可以以与上文对第一层在担体上的沉积所述的相同方式制备并将其沉积在第一层上。

[0084] 实施方案

[0085] 下文列出了各种实施方案。应理解的是,下文列出的实施方案可与根据本发明范围的所有方面和其他实施方案组合。

[0086] 实施方案1.一种用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流的汽油直喷发动机下游的排放物处理系统,所述排放物处理系统包括催化颗粒过滤器,其包括:

[0087] 渗透颗粒过滤器壁的三效转化(TWC)催化材料;

[0088] 其中催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。

[0089] 实施方案2.实施方案1的排放物处理系统,其中除了任选地在重叠的洗涂层区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。

[0090] 实施方案3.实施方案1或2的排放物处理系统,其中涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涂层负载量成线性比例关系。

[0091] 实施方案4.实施方案1-3中任一项的排放物处理系统,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的75-98%。

[0092] 实施方案5.实施方案4的排放物处理系统,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的80-95%。

[0093] 实施方案6.实施方案1-5中任一项的排放物处理系统,其中催化颗粒过滤器的涂覆的背压对发动机的性能无害。

[0094] 实施方案7.实施方案1-6中任一项的排放物处理系统,其中对于高达约60g/L的洗涂层负载量,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于15% $\pm$ 3%。

[0095] 实施方案8.实施方案1-7中任一项的排放物处理系统,其中颗粒过滤器具有200-300孔/平方英寸(CPSI)和6-14密耳的壁厚,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于50%。

[0096] 实施方案9.实施方案1-8中任一项的排放物处理系统,其中颗粒过滤器的平均孔径为约13-约25 $\mu\text{m}$ 。

[0097] 实施方案10.实施方案1-9中任一项的排放物处理系统,其中颗粒过滤器的壁厚为约6密耳(152 $\mu\text{m}$ )至约14密耳(356 $\mu\text{m}$ ),并且未涂覆的孔隙率为55-70%。

[0098] 实施方案11.实施方案1-10中任一项的排放物处理系统,其中TWC催化材料由单一洗涤剂组合物形成,所述单一洗涤剂组合物渗透颗粒过滤器的入口侧、出口侧或二者。

[0099] 实施方案12.实施方案11的排放物处理系统,其中第一洗涤剂单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约0-100%地存在于入口侧,并且第二洗涤剂单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约0-100%地存在于出口侧,其中第一和洗涤剂单层中的至少一个以>0%的量存在。

[0100] 实施方案13.实施方案12的排放物处理系统,其中第一洗涤剂单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-100%地存在于入口侧,并且第二洗涤剂单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-100%地存在于出口侧。

[0101] 实施方案14.实施方案13的排放物处理系统,其中第一洗涤剂单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-55%地存在于入口侧,并且第二洗涤剂单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的约50-55%地存在于出口侧。

[0102] 实施方案15.实施方案11的排放物处理系统,其中洗涤剂单层从上游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的至多约100%地存在于入口侧,并且在出口侧没有洗涤剂。

[0103] 实施方案16.实施方案11的排放物处理系统,其中洗涤剂单层从下游端延伸至颗粒过滤器轴向长度的至多约100%地存在于出口侧,并且在入口侧没有洗涤剂。

[0104] 实施方案17.实施方案1-16中任一项的排放物处理系统,其包含约1-约5g/in<sup>3</sup>(约60-约300g/L)量的TWC催化材料。

[0105] 实施方案18.实施方案1-17中任一项的排放物处理系统,其中未涂覆的孔隙率为55-70%。

[0106] 实施方案18.5.实施方案1-18中任一项的排放物处理系统,其中未涂覆的孔隙率为颗粒过滤器的孔体积相对于颗粒过滤器体积的百分比。

[0107] 实施方案19.实施方案1-18.5中任一项的排放物处理系统,其中TWC催化材料包含铈、钯、二氧化铈或二氧化铈复合物,和氧化铝。

[0108] 实施方案20.实施方案1-19中任一项的排放物处理系统,其中颗粒过滤器包含堇青石、氧化铝、碳化硅、钛酸铝或莫来石。

[0109] 实施方案21.一种位于汽油直喷发动机下游的排放物处理系统中的用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气流的催化颗粒过滤器,所述催化颗粒过滤器包括:

[0110] 颗粒过滤器,其具有约6密耳(152 $\mu\text{m}$ )至约14密耳(356 $\mu\text{m}$ )的壁厚和55-70%的孔隙率;和

[0111] 三效转化(TWC)催化材料,其量为约1.0-约4g/in<sup>3</sup>(120-244g/L);

[0112] 其中TWC催化材料渗透颗粒过滤器的壁。

[0113] 实施方案21.1.实施方案21的催化颗粒过滤器,其中除了任选地在重叠的洗涤剂区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。

[0114] 实施方案21.3.实施方案21或21.1的催化颗粒过滤器,其中在颗粒过滤器的壁的孔外没有催化材料。

[0115] 实施方案21.5.实施方案21-21.3中任一项的催化颗粒过滤器,其中孔隙率为颗粒

过滤器的孔体积相对于颗粒过滤器体积的百分比。

[0116] 实施方案22.一种处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和颗粒的废气的方法,所述方法包括:

[0117] 获得根据实施方案1-21.5中任一项的催化颗粒过滤器;和

[0118] 将催化颗粒过滤器置于汽油直喷发动机的下游;

[0119] 其中在发动机运转时,来自汽油直喷发动机的废气与催化颗粒过滤器接触。

[0120] 实施方案23.一种制备催化颗粒过滤器的方法,所述方法包括:

[0121] 获得颗粒过滤器;

[0122] 形成pH值为2-7的三效转化(TWC)催化材料的浆料;和

[0123] 使TWC催化材料渗透到颗粒过滤器的壁中以形成催化颗粒过滤器,从而使得催化颗粒过滤器的涂覆的孔隙率小于颗粒过滤器的未涂覆的孔隙率。

[0124] 实施方案24.实施方案23的方法,其中所述浆料具有在20℃下为约5mPa·s至小于40mPa·s的动态粘度,和0-25重量%固体的固含量。

[0125] 实施方案25.实施方案23-24中任一项的方法,其中pH为3-5。

[0126] 实施方案26.实施方案23-25中任一项的方法,其中除了任选地在重叠的洗涂层区域中之外,在颗粒过滤器的壁表面上不发生催化材料的成层。

[0127] 实施方案26.5.实施方案23-26中任一项的方法,其中在颗粒过滤器的壁的孔外没有催化材料。

[0128] 实施方案27.实施方案23-26.5中任一项的方法,其中涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涂层负载量成线性比例关系。

[0129] 实施方案28.实施方案23-27中任一项的方法,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的75-98%。

[0130] 实施方案29.实施方案23-28中任一项的方法,其中涂覆的孔隙率为未涂覆的孔隙率的80-95%。

[0131] 实施方案30.实施方案23-29中任一项的方法,其中催化颗粒过滤器的涂覆的背压对发动机的性能无害。

[0132] 实施方案31.实施方案23-30中任一项的方法,其中对于60g/L的洗涂层负载量,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于15%±3%。

[0133] 实施方案32.实施方案23-31中任一项的方法,其中颗粒过滤器具有200-300孔/平方英寸(CPSI)和6-14密耳的壁厚,催化颗粒过滤器的涂覆的背压与未涂覆的背压相比增加小于或等于50%。

[0134] 实施方案32.5.实施方案23-31中任一项的方法,其中未涂覆的孔隙率为颗粒过滤器的孔体积相对于颗粒过滤器体积的百分比。

## 实施例

[0135] 以下非限制性实施例用于阐述本发明的各实施方案。在每个实施方案中,担体为壁流式堇青石。在每个实施例中,担体为壁流式堇青石。在每个实施例中,孔隙率为颗粒过滤器的孔体积相对于颗粒过滤器体积的百分比。

[0136] 实施例1

[0137] 对比

[0138] 在300孔/平方英寸(CPSI)和12密耳壁且尺寸为 $4.66 \times 5$ "的过滤器基材上以 $2\text{g/in}^3$  ( $120\text{g/L}$ )的洗涂层负载量制备其上涂覆有三效转化(TWC)催化剂的颗粒过滤器。原基材的总侵入体积为 $0.82\text{mL/g}$ ,平均孔径为 $19.9\mu\text{m}$ 。

[0139] 将TWC催化剂洗涂料涂覆到基材上的方法通常根据上文所述的常规技术进行。具体步骤如下。

[0140] (1)用硝酸铑( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ )溶液浸渍高表面积 $\gamma$ -氧化铝。煅烧经Rh浸渍的氧化铝。添加促进剂前体:氢氧化钡( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ )和硝酸锆( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ )。

[0141] (2)用硝酸钯( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ )溶液浸渍储氧组分(OSC)。煅烧经Pd浸渍的氧化铝。加入促进剂前体:乙酸钡( $\text{Ba}(\text{OAc})_2$ )。研磨得到的材料。

[0142] (3)组合(1)和(2)的材料。研磨以形成最终的浆料/洗涂料。

[0143] (4)用最终的浆料/洗涂料涂覆基材。

[0144] 对于对比实施例1的制备,处理(浸渍)时间为每侧40秒,总共80秒。由于游离离子的数量很多,动态粘度很高(例如在 $20^\circ\text{C}$ 下为 $\sim 40\text{mPa} \cdot \text{s}$ ),并且不可能进行壁内涂覆。

[0145] 对比实施例1在入口侧涂覆标称为50%的洗涂层,在出口侧涂覆50%的洗涂层,这使得过滤器中段中的洗涂层重叠。图7A-C显示了对比实施例1的催化颗粒过滤器的入口段、中段和出口段的SEM显微照片。浅色区域显示了存在洗涂层的位置。在中段的壁的孔中没有大量的洗涂层。洗涂层不均匀地分布在整個壁的孔中。在中段中,洗涂层在壁的表面上形成层。

[0146] 实施例2

[0147] 对比

[0148] 在尺寸为 $4.66 \times 5$ "的300/8过滤器基材上以 $2\text{g/in}^3$  ( $120\text{g/L}$ )的洗涂层负载量制备其上涂覆有三效转化(TWC)催化剂的颗粒过滤器,其特性总结在下表1中。催化剂和涂覆方法与对比实施例1一致。

[0149] 对比实施例2在入口侧涂覆标称为50%的洗涂层,在出口侧涂覆50%的洗涂层,这使得过滤器中段中的洗涂层重叠。图8A-C显示了对比实施例2的催化颗粒过滤器的入口段、中段和出口段的SEM显微照片。浅色区域显示了存在洗涂层的位置。在前段、中段和后段中,在中段的壁的孔中没有大量的洗涂层。洗涂层不均匀地分布在整個壁的孔中。洗涂层在壁的表面上形成层区域。

[0150] 实施例3

[0151] 在尺寸为 $4.66 \times 5$ "的300/8过滤器基材以 $2\text{g/in}^3$  ( $120\text{g/L}$ )的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂的颗粒过滤器,其特性总结在下表1中。

[0152] 将TWC催化剂洗涂料涂覆到基材上的方法通常根据上文所述的改进技术进行。具体步骤如下。

[0153] (1)用硝酸铑( $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ )溶液浸渍高表面积 $\gamma$ -氧化铝。煅烧经Rh浸渍的氧化铝。添加水、辛醇和乙酸。添加促进剂前体:硝酸钡( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )和硝酸锆( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ )。研磨得到的材料。

[0154] (2)用硝酸钯( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ )溶液浸渍储氧组分(OSC)。煅烧经Pd浸渍的氧化铝。添加水、辛醇和乙酸。添加促进剂前体:硝酸钡( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ )和硝酸锆( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ )。研磨得到的材



料。

[0155] (3) 将 (1) 和 (2) 的材料组合以形成最终的浆料/洗涂料。

[0156] (4) 用最终的浆料/洗涂料涂覆基材。

[0157] 对于实施例3的制备,处理(浸渍)时间为每侧3秒,总共6秒,这相对于对比实施例1显著降低。由于最少的游离离子,动态粘度低(例如在20℃下~8mPa·s)并且可进行壁内涂覆/渗透。实施例3的浆料/洗涂料的粘度对比实施例1的粘度低80%。

[0158] 实施例3在入口侧涂覆标称为50%的洗涂层,在出口侧涂覆50%的洗涂层,这使得过滤器中段中的洗涂层重叠。图9A-C显示了实施例3的催化颗粒过滤器的入口段、中段和出口段的SEM显微照片。浅色区域显示了存在洗涂层的位置。在前段、中段和后段中,洗涂层完全位于前段、中段和后段的壁的孔中。在中段的角落处存在少量的洗涂层(图9B),其中在涂覆过程中存在重叠。洗涂层均匀地分布在整個壁的孔中。在壁表面上没有明显的洗涂层。即,在洗涂层没有重叠的区域中,在壁的表面上不发生催化材料的成层。少量材料可能出现在发生重叠的壁表面上。

[0159] 实施例4

[0160] 在300/8过滤器基材上以1g/in<sup>3</sup>(60g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂的颗粒过滤器,其特性总结在下表1中。涂覆方法根据实施例3进行。实施例4在入口侧涂覆有100%的洗涂层,在出口侧没有洗涂层。

[0161] 实施例5

[0162] 在尺寸为4.66×5”的300/8过滤器基材上以1.25g/in<sup>3</sup>(75g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂的颗粒过滤器,其特性总结在下表1中。涂覆方法根据实施例3进行。实施例5在入口侧涂覆有100%的洗涂层,在出口侧没有洗涂层。

[0163] 实施例6

[0164] 数据

[0165] 表1总结了原基材和根据实施例的涂覆的基材的特性。

[0166] 表1

[0167]

实施例	洗涂层 (g/L)	平均孔隙率(%)	平均总侵入 体积(mL/g)	平均孔径 (体积) $\mu\text{m}$	剩余的 体积%
原基材A*	-	63.3	0.68	19.9	100
对比实施例2	120	57.2	0.50	6.63	90.3
实施例3-A	120	54.4	0.41	8.65	85.1
实施例3-B	120	54.5	0.40	8.36	86.0
实施例4-A	60	60.6	0.57	18.20	95.7
实施例5	75	57.2	0.47	13.80	90.3
原基材B**	-	62.0	0.67	18.24	100
实施例4-B	60	58.8	0.53	14.63	94.8

[0168] \*原基材A表示用于对比实施例2,实施例3A、3B、4A和5的原基材。

[0169] \*\*原料B表示用于实施例4B的原基材。

[0170] 图10提供了表1中的信息的图示总结(相对于洗涂层负载量(g/L)的剩余孔体积(%)),其表明本发明的涂覆过滤器具有涂覆的孔隙率与TWC催化材料的洗涂层负载量成线性比例关系这一特征。对比实施例2的数据点未落在与本发明实施例的数据相对应的线上。

[0171] 图11为对比实施例1-2(120g/L)相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图。图12为实施例3(120g/L)相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图。实施例3的背压增加显著低于对比实施例1的背压增加。

[0172] 图13为根据常规技术制备的具有60g/L的涂覆过滤器相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图。图14为根据改进/本发明技术制备的具有60g/L的实施例4-A的涂覆过滤器相对于原基材的背压(毫巴)对体积流速( $\text{m}^3/\text{h}$ )的图。改进/本发明技术的背压增加显著低于常规技术的背压增加。

[0173] 表2提供了使用尺寸为 $4.66 \times 5$ "的300孔/平方英寸(CPSI)和12密耳壁的过滤器基材根据常规技术相对于改进/本发明技术制备的各种涂覆过滤器相对于原基材的平均背压增加百分比。

[0174] 表2

在恒定流速下相对于原基材的背压增加%		
洗涂层(g/L)	120	60
常规/现有技术	60.7	51.4
改进/本发明	14.3	8.7

[0176] 表3-4提供了根据改进/本发明技术使用尺寸为 $4.66 \times 5$ "且具有不同孔/平方英寸(CPSI)和壁厚(密耳)的过滤器基材制备的各种涂覆过滤器的平均背压。

[0177] 表3

在 $600\text{m}^3/\text{h}$ 的恒定流速下, 相对于原基材的背压(Dp)增加% 洗涂层120g/L				
CPSI/密耳	300/8	300/12	300/10	240/9
Dp增加%	30.6	17.4	16.7	68.1
标准偏差	7.3	3.1	-	-

[0179] 表4

在 $600\text{m}^3/\text{h}$ 的恒定流速下, 相对于原基材的背压(Dp)增加% 洗涂层600g/L		
CPSI/密耳	300/8	240/9
Dp增加%	10.4	10.7
标准偏差	3	-

[0181] 对于低洗涂层负载量, 相对于原基材的背压增加低, 并且与原基材CPSI/壁厚度无关, 即与壁中的洗涂层可用体积无关。对于高洗涂层负载量, 背压增加较高并且取决于壁厚。在较小的壁厚(即300/8)下, 用于洗涂层的体积较小, 这导致较高的Dp增加%。Dp增加%基于 $600\text{m}^3/\text{h}$ 下的Dp计算, 但这些几乎与计算所选的体积流速无关。

[0182] 图15-16显示了对比实施例1和实施例3的NEDC性能数据。FWC位于紧密耦合位置。通过本发明/改进技术制备的涂覆过滤器的排放性能与由现有技术/常规技术制备的那些相当,且具有减小背压增加和提高生产效率的益处。

[0183] 本说明书通篇中的措辞“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”意指结合该实施方案描述的特定特征、结构、材料或特性包括在至少一个本发明实施方案中。因此,在本说明书通篇的各处出现的短语如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”并不必然指代相同的本发明实施方案。此外,所述特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式组合在一个或多个实施方案中。

[0184] 已经具体参考上述实施方案及其变型描述了本发明。在阅读并理解本说明书后,其他人可能会想到其他变型和变更。意欲包括所有该类变型和变更,只要它们落入本发明的范围内。

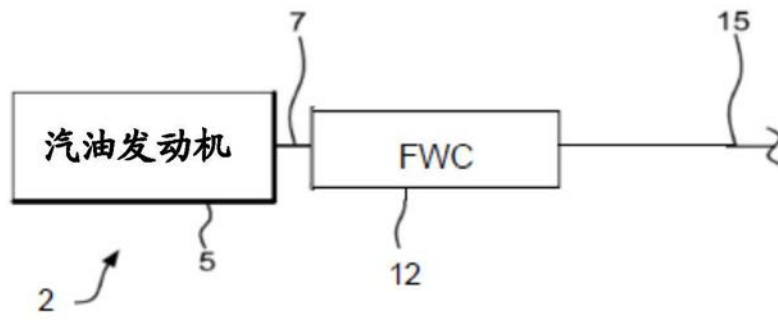


图1A

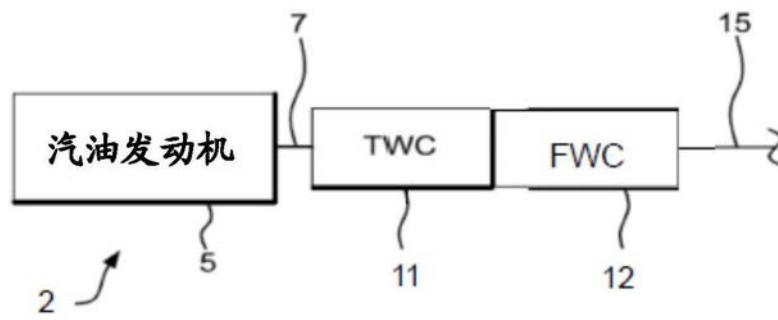


图1B

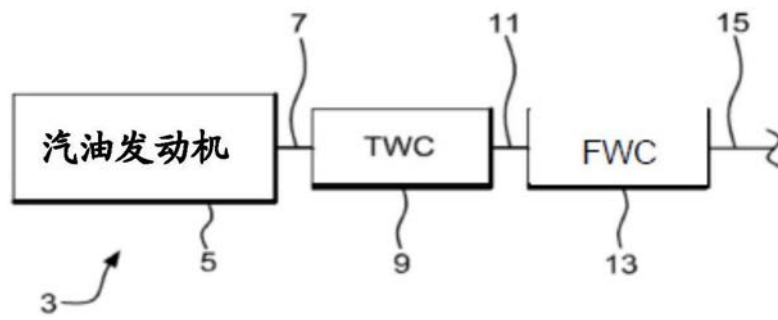


图1C



图2

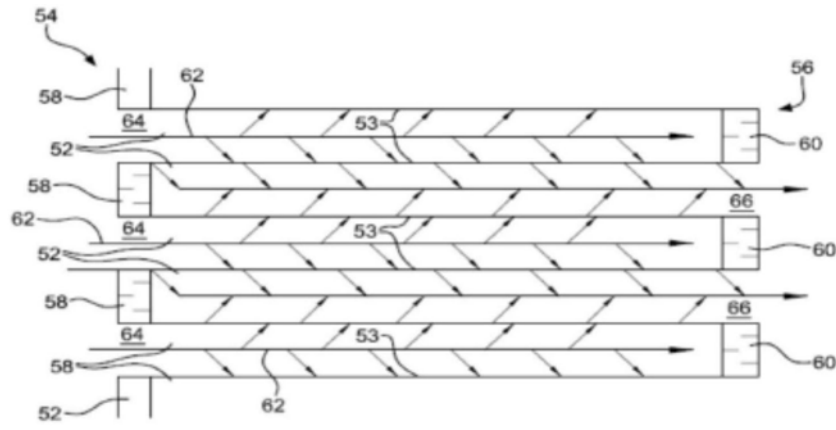


图3

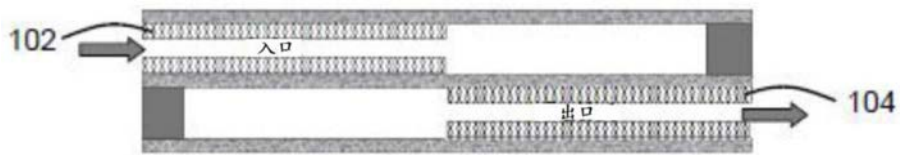


图4

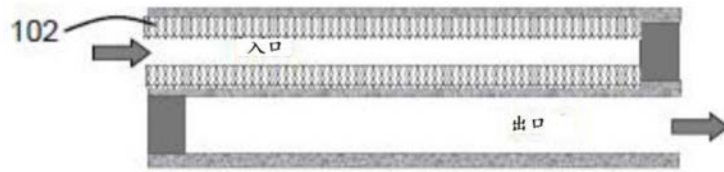
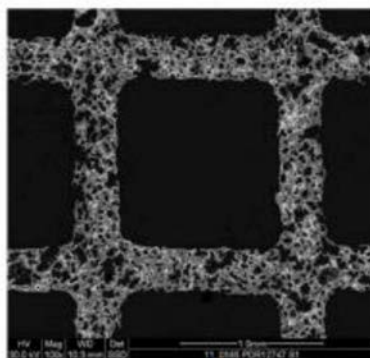


图5

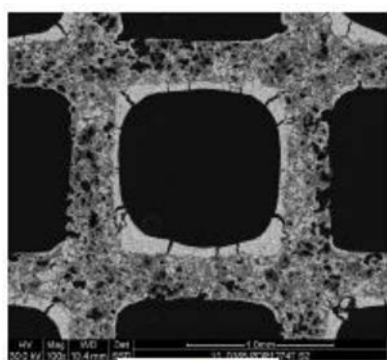


图6



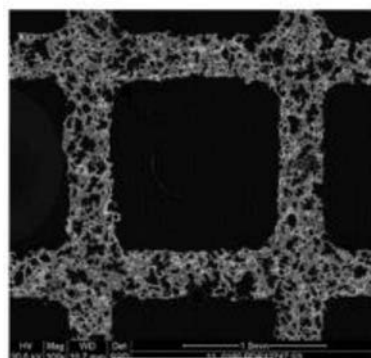
前

图7A现有技术



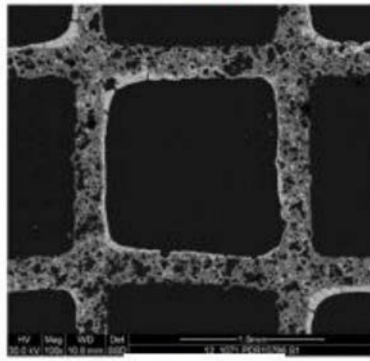
中

图7B现有技术



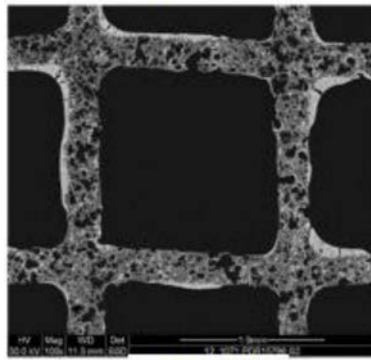
后

图7C现有技术



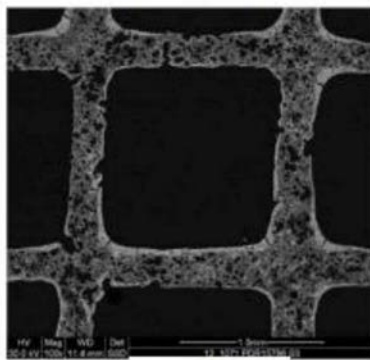
前

图8A现有技术



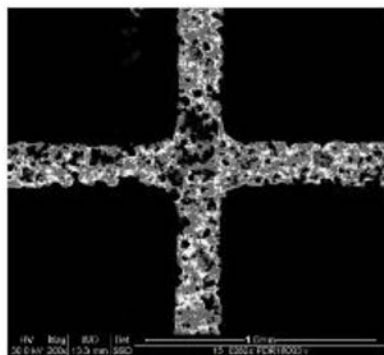
中

图8B现有技术



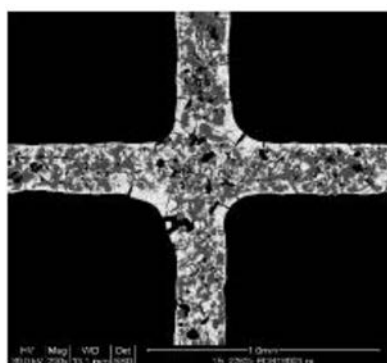
后

图8C现有技术



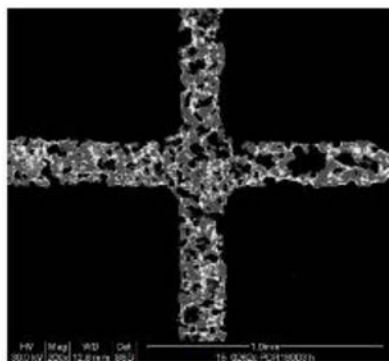
前

图9A



中

图9B



后

图9C



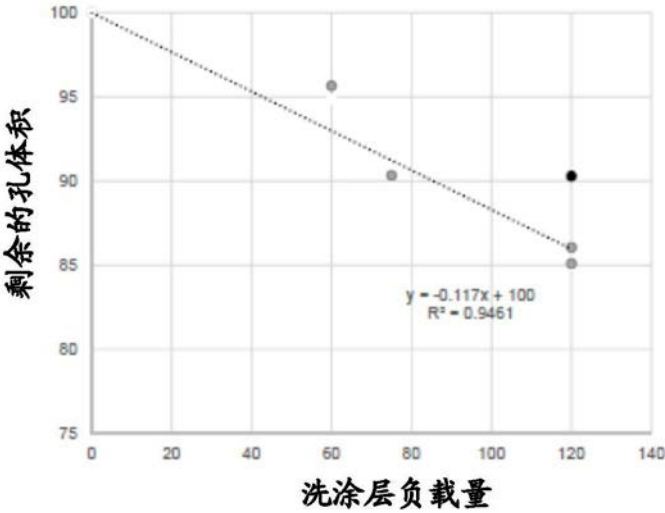


图10

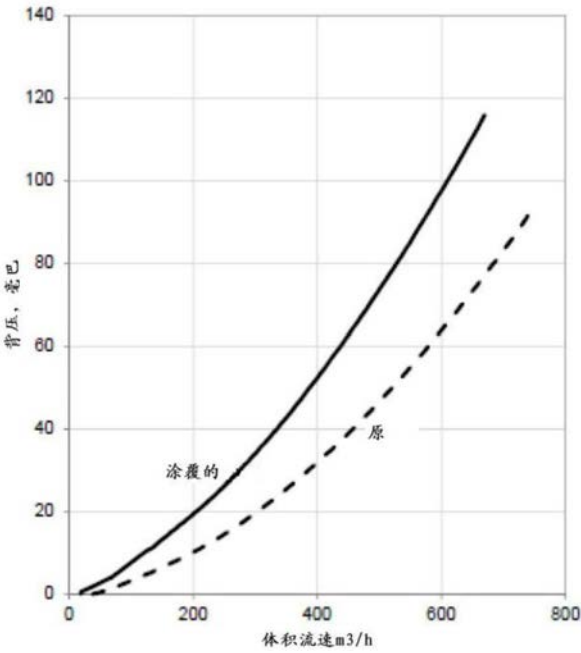


图11现有技术

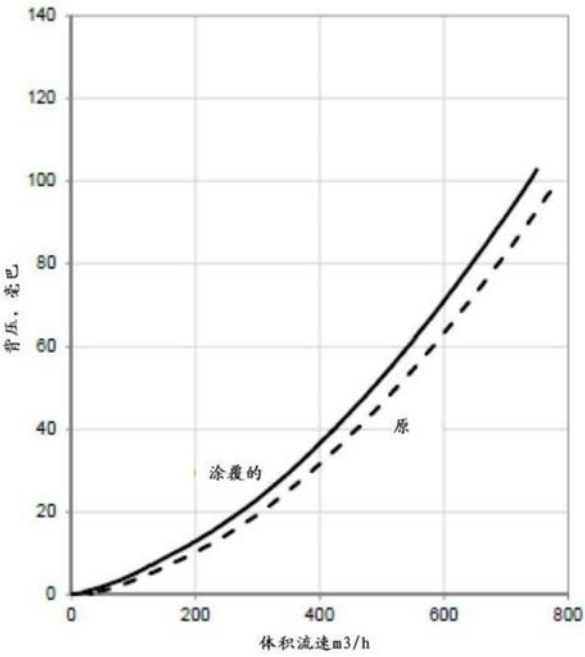


图12

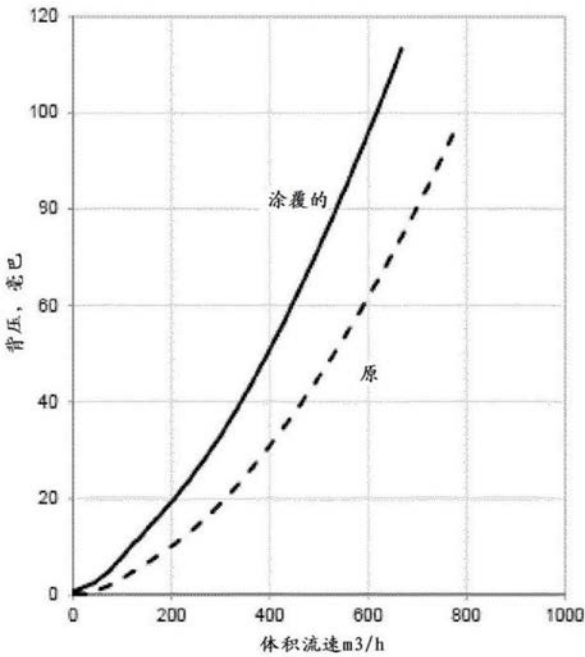


图13现有技术

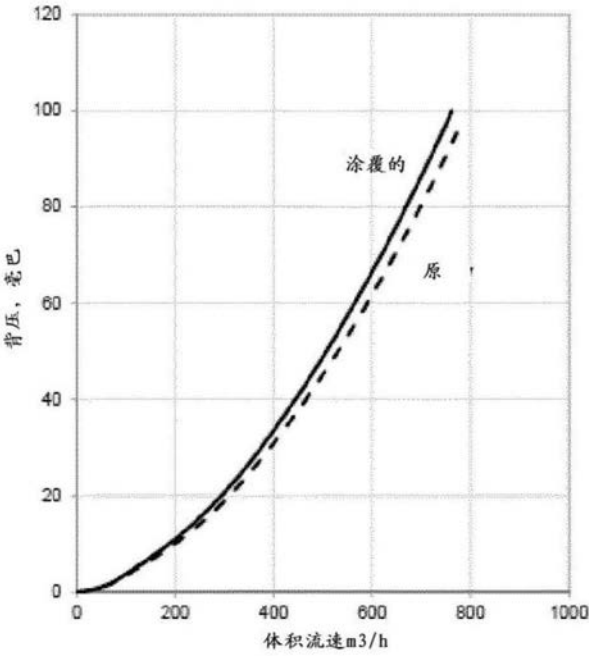


图14

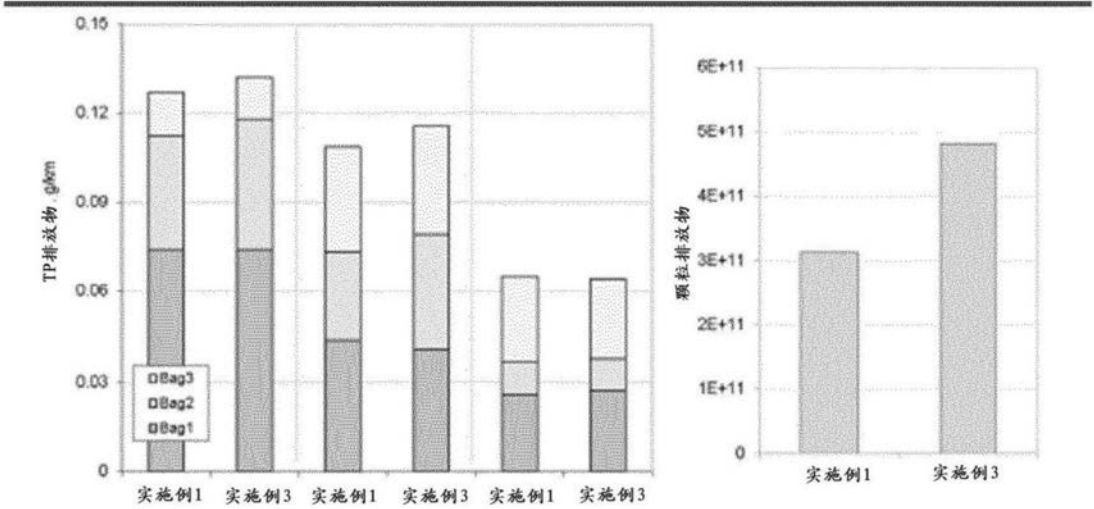


图15

图16