



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101970817 B

(45)授权公告日 2018.01.26

(21)申请号 200980108220.3

(22)申请日 2009.02.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 101970817 A

(43)申请公布日 2011.02.09

(30)优先权数据

61/026,190 2008.02.05 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2010.09.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/033017 2009.02.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02009/100097 EN 2009.08.13

(73)专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西

(72)发明人 J·魏 K·瓦塞尔曼 Y·李

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 彭飞

(51)Int.Cl.

F01N 3/033(2006.01)

F01N 3/08(2006.01)

F01N 3/20(2006.01)

(56)对比文件

US 6109024 A, 2000.08.29,

US 6109024 A, 2000.08.29,

US 5941918 A, 1999.08.24,

JP 特开2001-132440 A, 2001.05.15,

CN 1461379 A, 2003.12.10,

WO 2007/096064 A1, 2007.08.30,

审查员 吴雨亭

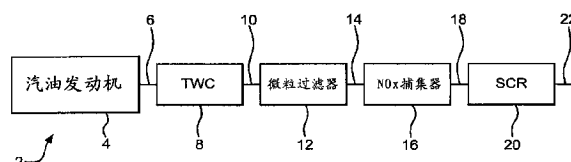
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

具有微粒捕集器的汽油发动机排放处理系统

(57)摘要

本发明涉及具有微粒捕集器的汽油发动机排放处理系统,其位于直喷式汽油发动机下游,用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系,该排放处理系统包含催化微粒捕集器,该催化微粒捕集器含有涂布在微粒捕集器上或微粒捕集器内的三效转化(TWC)催化剂。本发明还涉及包含催化微粒捕集器、一个或多个气体传感器、和车载诊断(OBD)系统的排放处理系统,以及处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气的方法。



1. 排放处理系统,其位于直喷式汽油发动机下游,用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系,该排放处理系统包含催化微粒捕集器,该催化微粒捕集器包含壁流过滤器,含有涂布在微粒捕集器上或微粒捕集器内的三效转化(TWC)催化剂,

其中所述微粒捕集器的入口侧在其上包含厚度为10至50微米的三效转化催化剂层,并且

其中入口侧或出口侧之一涂有包含钯、载体和储氧组分的洗涂层,且入口侧或出口侧的另一个涂有包含铈、载体和储氧组分的洗涂层。

2. 权利要求1的排放处理系统,其中所述微粒捕集器包含滤烟器。

3. 权利要求1的排放处理系统,进一步包含位于所述催化微粒捕集器下游的NO_x捕集器、SCR催化剂、或者NO_x捕集器和SCR催化剂。

4. 权利要求1的排放处理系统,其中所述三效转化催化剂组合物涂布在所述微粒捕集器的入口侧、出口侧、或者入口侧和出口侧内。

5. 权利要求4的系统,其中出口侧涂有包含钯、载体和储氧组分的洗涂层,且入口侧涂有包含铈、载体和储氧组分的洗涂层。

6. 权利要求1至5任一项的系统,其中在包含钯、载体和储氧组分的洗涂层中,所述储氧组分以所述洗涂层的最多10重量%的量存在。

7. 权利要求1至5任一项的系统,其中在包含铈、载体和储氧组分的洗涂层中,所述储氧组分以所述洗涂层的10至25重量%的量存在。

8. 权利要求2的系统,其中在所述过滤器的上游20-50%轴向距离上沉积总铂族金属载量的50%或更多,在所述过滤器的后50-80%轴向距离上沉积总铂族金属载量的50%或更少。

9. 排放处理系统,其位于直喷式汽油发动机下游,用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系,所述排放处理系统包含催化微粒捕集器、一个或多个气体传感器、和车载诊断(OBD)系统,所述催化微粒捕集器包含壁流过滤器,具有沉积在其上的氧化催化剂或三效转化催化剂,

其中所述微粒捕集器的入口侧在其上包含厚度为10至50微米的三效转化催化剂层,并且

其中入口侧或出口侧之一涂有包含钯、载体和储氧组分的洗涂层,且入口侧或出口侧的另一个涂有包含铈、载体和储氧组分的洗涂层。

10. 权利要求9的排放处理系统,其中所述微粒捕集器的出口侧涂有包含钯、载体和储氧组分的洗涂层,且入口侧涂有包含铈、载体和储氧组分的洗涂层。

11. 处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气的方法,所述方法包括:在直喷式汽油发动机下游设置排放处理系统;在所述排放处理系统中提供催化微粒捕集器,该催化微粒捕集器包含壁流过滤器,包含沉积在微粒捕集器上的三效转化(TWC)催化剂;和使来自发动机的废气与所述催化微粒捕集器接触,

其中所述微粒捕集器的入口侧在其上包含厚度为10至50微米的三效转化催化剂层,并且

其中入口侧或出口侧之一涂有包含钯、载体和储氧组分的洗涂层,且入口侧或出口侧的另一个涂有包含铈、载体和储氧组分的洗涂层。

12. 权利要求11的方法,进一步包括在所述微粒捕集器的入口侧和出口侧上以总共不多于2克/立方英寸的量沉积所述催化剂。

13. 权利要求11的方法,进一步包括在所述催化微粒捕集器上游提供第二三效转化催化剂。

14. 权利要求11的方法,包括在冷启动状态期间接触所述催化微粒捕集器,并在冷启动状态后绕开所述催化微粒捕集器。

具有微粒捕集器的汽油发动机排放处理系统

技术领域

[0001] 概括而言,本发明涉及排放处理系统,其具有用于处理含有烃、一氧化碳和氮氧化物以及微粒的直喷式汽油发动机(GDI)气流的催化剂。更具体地,本发明涉及涂布在微粒捕集器(例如滤烟器)上的三效转化(TWC)催化剂或氧化催化剂。

背景技术

[0002] 尽管在历史上汽油发动机以不形成微粒的方式运行,但直喷式汽油发动机(GDI)具有稀燃条件和分层燃烧,以致生成微粒。直喷式发动机的微粒排放受规章约束,包括即将生效的欧5(2009)和6(2014)标准。汽油发动机的现有后处理系统不适于实现所提出的微粒物标准。与柴油稀燃发动机生成的微粒不同,直喷式汽油发动机生成的微粒往往更细和更少。这是由于柴油机与汽油发动机的燃烧条件不同。例如,汽油发动机在比柴油机高的温度下运行。汽油发动机排放物中的烃组分也不同于柴油机。

[0003] 未燃烃、一氧化碳和氮氧化物污染物的排放标准变得越来越严格。为了符合这样的标准,在内燃机排气管中设置含有三效转化(TWC)催化剂的催化转化器。此类催化剂促进未燃烃和一氧化碳被废气流中的氧氧化,并促进氮氧化物被还原成氮。

[0004] 关于柴油机废气和微粒的处理,现有技术通常在微粒过滤器上游提供氧化催化剂。在美国专利申请公开No.2007/0137187(Kumar)中提供了在氧化催化剂和微粒过滤器组合的下游的净化催化剂。在过滤器下游的合适的净化催化剂包括位于基底支承体(例如流过型整料)上的另一氧化催化剂或三效转化(TWC)催化剂。

[0005] 柴油机系统中所用的微粒过滤器已经涂有例如促进烟灰被动再生的烟灰燃烧催化剂。此外,美国专利No.7,229,597(Patchett)在氧化催化剂下游提供催化SCR过滤器,以便同时处理氮氧化物(NO_x)、颗粒物和气态烃。此外,美国专利申请公开No.2004/0219077(Voss)公开了与柴油机废气连通的催化过滤器。但是,由于柴油机废气流的有害组分,在滤烟器上设置催化剂造成效率的逐渐损失。需要催化剂的充足载量以实现处理目标,但这应该与在该系统中提供可接受的背压的需求平衡。

[0006] 需要为排放微粒的直喷式汽油发动机提供排气处理系统。

发明概要

[0007] 本发明提供了适合与直喷式汽油发动机一起使用的排气系统和部件,用于捕集微粒并处理气态排放物,例如烃、氮氧化物和一氧化碳。冷启动过程中的微粒捕集是有意义的。

[0008] 本发明的一个方面包括排气处理系统,其包含三效转化(TWC)催化剂和微粒捕集器。在一个或多个实施方案中,该TWC催化剂在微粒捕集器上游。尽管这些部件可以在系统构造允许时独立封装,但在一个或多个实施方案中,提供了集成系统,其中TWC催化剂和微粒捕集器装在相同的罐中。在此方面中,该微粒捕集器可以是未涂布的,或带有合适的催化剂以促进再生。可以在该微粒捕集器下游添加附加的处理部件,包括一个或多个 NO_x 捕集

器,然后是SCR催化剂。

[0009] 另一些方面包括涂布在微粒捕集器上的TWC催化剂组合物。可以组成此类TWC催化剂,使其包括促进过滤器再生的烟灰燃烧助剂。TWC催化剂组合物通常在洗涂层(washcoats)中提供。对于不同的层,分层TWC催化剂可以具有不同组成。传统上,TWC催化剂可包含具有最多2.5克/立方英寸的载量和5克/立方英寸或更多的总载量的洗涂料层(washcoat layers)。由于背压限制,为了与微粒捕集器一起使用,TWC催化剂洗涂层涂料可以少得多,例如,少于1克/立方英寸(或甚至0.7克/立方英寸,0.6克/立方英寸,0.5克/立方英寸,0.25克/立方英寸或0.1克/立方英寸),并仍提供催化剂活性以氧化二氧化碳和烃以及还原氮氧化物(NO_x)。在一个或多个实施方案中,在微粒捕集器的入口侧和出口侧上都涂布TWC催化剂。在另一些实施方案中,仅在微粒捕集器的入口侧上涂布TWC催化剂。TWC涂布的微粒捕集器可位于第一TWC催化剂下游,其中由于涂布到微粒捕集器上的TWC功能,该第一TWC催化剂可以小于本来需要的量。

[0010] 另一些方面包括位于直喷式汽油发动机下游的、用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系的排放处理系统,该排放处理系统包含沉积在微粒捕集器上以形成催化微粒捕集器的氧化催化剂或三效转化催化剂;一个或多个气体传感器;和车载诊断(OBD)系统。

[0011] 另一些方法包括处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的气体的方法,该方法包括:在直喷式汽油发动机下游设置排放处理系统;在该排放处理系统中提供包含三效转化(TWC)催化剂和微粒捕集器的催化微粒捕集器;和使来自发动机的废气与该催化微粒捕集器接触。这些方法还包括仅在冷启动状态期间接触该催化微粒捕集器,和在冷启动状态后绕开该催化微粒捕集器。

[0012] 附图简述

[0013] 图1A是显示根据一个详细实施方案的发动机排放处理系统的示意图;

[0014] 图1B是显示根据一个详细实施方案的发动机排放处理系统的示意图;

[0015] 图1C是显示根据一个详细实施方案的发动机排放处理系统的示意图;

[0016] 图2是显示根据一个实施方案的集成发动机排放处理系统的示意图;

[0017] 图3是壁流过滤器基底的透视图;

[0018] 图4是壁流过滤器基底的横截面的剖视图;

[0019] 图5显示了示例性涂布滤烟器的压降数据;

[0020] 图6显示了示例性涂布滤烟器的压降数据;

[0021] 图7显示了示例性涂布滤烟器的压降数据;且

[0022] 图8显示了示例性涂布滤烟器的压降数据。

[0023] 发明详述

[0024] 本发明提供了适合与直喷式汽油发动机(GDI)一起使用的排气系统和部件,用于捕集微粒并减少气态排放物,例如烃、氮氧化物和一氧化碳。GDI发动机可以以化学计量($\lambda = 1$)或稀燃($\lambda > 1$)形式提供。对于稀燃GDI发动机,使用 NO_x 捕集器。但是,此类系统中的背压和体积约束会限制添加附加的处理部件的能力。在一些GDI排放系统中,需要与 NO_x 捕集器和SCR催化剂结合的两种或更多种TWC催化剂复合材料,以达到排放标准。对此类系统而言,沿排气管安置任何附加块料或罐是一项挑战。但是,随着微粒标准变得更严格,需要在

不会过度挤占排气管的情况下提供微粒捕集功能。我们已经出乎意料地发现,以克/立方英尺计,在壁流滤烟器而非传统流过型整料上设置催化剂,例如三效转化(TWC)催化剂,提供了相当的转化率。在这样做时,可以在不过度挤占排气管的情况下增加系统的微粒捕集容量。

[0025] 稀燃汽油发动机是指由制造商构造成在大多数时间在稀燃条件下运行(即空气过量且燃料低于化学计量量)的那些发动机。这意味着处于大于14.7的空气/燃料比。此类特征不排除偶尔偏移至富燃或化学计量条件。

[0026] 为了降低由于过滤器上存在洗涂层引起的背压增加,该洗涂层通常尽可能均匀地位于过滤器壁内。但是,GDI汽油发动机生成的微粒尺寸小于来自柴油机的那些。因此,当过滤器是新制的时,来自GDI汽油发动机的一些微粒可能由于流过该过滤器壁而没有被过滤器捕集。当在过滤器壁上形成烟灰层时,过滤效率将提高。为了解决最初的过滤效率问题,可以将催化洗涂料薄层涂布到过滤器壁上(而非在壁内沉积该层)。这种催化洗涂料层是多孔的,并可以使气体流过并滤出小粒子。该层可以是10-50微米厚,尤其是10-30微米,更尤其5至10微米。

[0027] 催化滤烟器在铂族金属(PGM)分布方面可以分区。也就是说,可以在过滤器的前区(上游)沉积较多PGM,并在后区(下游)沉积较少PGM。在将滤烟器再生时,过滤器的后区具有该过滤器的最高温度,这会造成催化剂失活。通过在前区中设置较多PGM,通过反复过滤器再生保持该催化过滤器的催化功能。此外,在正常发动机运行过程中,第一区比后区热。PGM分区提高了在冷条件下的点火活性。例如,可能合意的是将总PGM载量的大约50%或更多分布在该过滤器的前20-50%轴向距离中,由此在该轴向距离的后50-80%中负载总PGM载量的50%或更低。

[0028] 一个方面提供了位于直喷式汽油发动机下游的、用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系的排放处理系统,该排放处理系统包含位于微粒捕集器上游或微粒捕集器上的三效转化(TWC)催化剂组合物。该TWC催化剂具有同时催化烃和一氧化碳的氧化和氮氧化物的还原的能力。TWC催化剂可以以低到足以在不过度提高背压的情况下提供排放处理的载量涂布到微粒捕集器上。对于低孔隙率滤烟器,可以只使用少量TWC催化剂以实现合适的背压。对于需要高的贵金属组分的条件,需要由载体组分提供充足表面积以便良好分散,并且需要较高孔隙率的滤烟器。

[0029] 在一个实施方案中,该系统进一步包含位于微粒捕集器下游的NO_x捕集器和SCR催化剂或者这二者。一个实施方案提出,在该微粒捕集器上涂布NO_x捕集剂,这种NO_x捕集剂涂布的过滤器位于TWC催化剂下游。另一实施方案提出在该微粒捕集器上涂布SCR催化剂,且这种SCR催化剂涂布的过滤器位于TWC催化剂和NO_x捕集器下游。

[0030] 另一实施方案提出,可以从滤烟器的入口侧、或出口侧、或入口和出口侧沉积三效催化剂组合物。在一个或多个实施方案中,用包含钯、载体和储氧组分的洗涂层涂布入口侧或出口侧。一个详细实施方案提出,所述储氧组分以总洗涂层的最多10重量%的量存在。

[0031] 另一些实施方案提出,用包含铈、载体和储氧组分的洗涂层涂布入口侧或出口侧。一个详细实施方案提出,所述储氧组分以总洗涂层的10至25重量%的量存在。

[0032] 另一方面包括位于直喷式汽油发动机下游的用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系的排放处理系统,该排放处理系统包含:催化微粒捕集器,其上沉积有

氧化催化剂或三效转化催化剂;一个或多个 气体传感器;和车载诊断 (OBD) 系统。在一个实施方案中,该系统进一步包含NO_x捕集器、SCR催化剂或这二者。另一些实施方案提出,该NO_x捕集器、SCR催化剂或这二者与该催化微粒捕集器集成到一个外罩中。OBD系统在车辆产生的气态污染物或排放物超过规章标准时提醒车辆操作人员。OBD系统依赖于用于监测废气的气体传感器等,例如废气氧传感器 (EGO) 或烃传感器。美国专利No.5,941,918 (Blosser) 提供了示例性OBD系统,该专利经此引用并入本文。

[0033] 一个详细实施方案提出,用包含钯、载体和储氧组分的洗涂层涂布微粒捕集器的入口侧或出口侧。另一详细实施方案提出,用包含铈、载体和储氧组分的洗涂层涂布微粒捕集器的入口侧或出口侧。另一详细实施方案提出,微粒捕集器的入口侧和出口侧都用包含选自钯、铂或这二者的贵金属组分、载体和储氧组分的洗涂层涂布。

[0034] 再一方面提供了处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的气体的方法,该方法包括:在直喷式汽油发动机下游设置排放处理系统;在该排放处理系统中提供三效转化 (TWC) 催化剂和微粒捕集器;和使来自发动机的废气与该TWC催化剂和微粒捕集器接触。一个实施方案提出,该方法进一步包括在该催化微粒捕集器下游提供NO_x捕集器、SCR催化剂或这二者。在一个实施方案中,提供三效转化 (TWC) 催化剂和微粒捕集器的步骤包括在该微粒捕集器上沉积该催化剂,以形成催化微粒捕集器。在另一实施方案中,该方法进一步包括用包含钯、载体和储氧组分的洗涂层涂布该微粒捕集器的入口侧或出口侧。另一实施方案提出用包含铈、载体和储氧组分的洗涂层涂布该微粒捕集器的入口侧或出口侧。在一个详细实施方案中,该方法进一步包括在入口侧和出口侧上以总共不多于2克/立方厘米的量沉积该催化剂。另一实施方案提出在该催化微粒捕集器上游提供第二三效转化催化剂。

[0035] 在描述本发明的几个示例性实施方案之前,要理解的是,本发明不限于下列描述中阐述的结构或工艺步骤的细节。本发明可以有其它实施方案并且能够以各种方式实施或进行。

[0036] 转向图1A,将含有气态污染物 (例如未燃的烃、一氧化碳、氮氧化物) 和颗粒物的废气流经线路6从汽油发动机4传送至三效转化 (TWC) 催化剂8。在TWC催化剂8中,未燃的气态和非挥发性烃 (即VOF) 和一氧化碳大部分燃烧形成二氧化碳和水。此外,将氮氧化物还原形成氮和水。使用该氧化催化剂除去相当大比例的VOF特别有助于防止颗粒物过多沉积 (即堵塞) 在该排放处理系统中位于下游的微粒过滤器 (也称作滤烟器) 12上。然后将废气流经线路10传送至微粒过滤器12,其捕集该废气流内存在的颗粒物和/或催化剂毒物。任选地,可以用烟灰燃烧催化剂将该微粒过滤器催化,以使微粒过滤器12再生。在不以另外的方式涂布微粒过滤器的实施方案中,可以将TWC涂布到该微粒过滤器上。

[0037] 在经微粒过滤器12除去颗粒物后,任选根据汽车运行系统的需要经线路14将废气流传送至下游NO_x捕集器16,以吸附废气流中的任何残留NO_x排放污染物。从该NO_x捕集器16经线路18,可以设置SCR催化剂20以接收NO_x捕集器的排出物,以便使用选择性催化还原催化剂 (其将氮氧化物还原形成氮和水) 对NO_x捕集器生成的任何氨进行进一步的排放处理。线路22引向尾管并离开该系统。

[0038] 在图1B中,排放处理系统3包含汽油发动机5,其经线路7将废气传送至第一TWC催化剂9,其在一些情况下由于下游TWC涂布的微粒过滤器13 (其经线路11接收废气流) 而可以比本来需要的较小。线路15引向进一步处理部件和/或引向尾管并离开该系统。在另一些情

况下,TWC涂布的微粒过滤器13含有设计成与第一TWC催化剂一起工作以实现排放要求的TWC催化剂载量。

[0039] 在图1C中,排放处理系统100包含经线路103传送废气的汽油发动机102,其中第一歧管104在冷启动状态期间将该废气导向TWC涂布的微粒过滤器110。任选的TWC催化剂位于该TWC涂布的微粒过滤器上游。一旦这种冷启动状态结束并开始了基本稳态条件,就可以将该废气送至第二歧管108,以便在没有与TWC涂布的过滤器110相关的背压损失的情况下使用TWC催化剂106。线路112引向进一步处理部件,例如NO_x捕集器和SCR催化剂和/或引向尾管并离开该系统。

[0040] 转向图2,集成的排放处理系统30包含TWC催化剂段32、微粒过滤器段34、任选的NO_x捕集器36和SCR 38。在废气排放流的处理过程中,废气从发动机流经该集成排放处理系统30,以处理和/或转化废气排放污染物,例如未燃的烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)和颗粒物。废气相继流经上游TWC催化剂段32、微粒过滤器段34、任选的NO_x捕集器36和SCR催化剂38。在这种集成系统中,可以将TWC催化剂32涂布到微粒过滤器34上,由此消除一段。

[0041] 关于TWC催化剂和氧化催化剂的形成,表现出良好活性和长寿命的TWC催化剂包含位于高表面积耐火金属氧化物载体(例如高表面积氧化铝涂层)上的一种或多种铂族金属,例如,铂、钯、铑、铈和铱。该载体负载在合适的支承体或基底(例如包含耐火陶瓷或金属蜂窝结构的整料支承体)或耐火粒子(例如合适的耐火材料的球体或短的挤出片段)上。该耐火金属氧化物载体可以用如下材料稳定以防热降解:氧化锆,二氧化钛,碱土金属氧化物,例如氧化钡,氧化钙或氧化锶,或最通常地,稀土金属氧化物,例如二氧化铈、氧化镧和两种或多种稀土金属氧化物的混合物。例如,参见美国专利No.4,171,288(Keith)。TWC催化剂也可以配制成包括储氧组分。

[0042] 关于氧化催化剂,典型的洗涂层可以含有负载在耐火金属氧化物(例如活性氧化铝)上的贱金属催化剂、铂族金属催化剂或这二者的组合。贱金属催化剂可包括稀土金属氧化物,特别是氧化镧、氧化铈和氧化锆。具体的铂族金属催化剂可包括铂、钯、铑及其组合。可用的耐火金属氧化物可包括二氧化硅、氧化铝、 γ -氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化铝和二氧化铈-氧化锆。任选地,该催化洗涂料组合物也可以含有其它添加剂,例如助催化剂和稳定剂。分子筛,例如沸石,也可用在氧化催化剂中。

[0043] 催化剂洗涂层中的“载体”是指通过缔合、分散、浸渍或其它合适的方法承载贵金属、稳定剂、助催化剂、粘合剂等的材料。载体的实例包括,但不限于,高表面积耐火金属氧化物和含储氧组分的复合材料。高表面耐火金属氧化物载体是指具有大于20 Å的孔隙和宽孔隙分布的载体粒子。在本文中,此类金属氧化物载体不包括分子筛,尤其是沸石。高表面积耐火金属氧化物载体,例如氧化铝载体材料,也被称作“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”,通常表现出超过60平方米/克(“m²/g”)、通常最多大约200平方米/克或更高的BET表面积。这类活性氧化铝通常是 γ 和 δ 相氧化铝的混合物,但也可以含有显著量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。可以使用活性氧化铝以外的耐火金属氧化物作为给定催化剂中至少一些催化组分的载体。例如,本体二氧化铈、氧化锆、 α 氧化铝和其它材料已知用于这类用途。尽管许多这些材料具有BET表面积明显低于活性氧化铝的缺点,但该缺点往往由所得催化剂的较高耐用性弥补。“BET表面积”具有其一般含义,是指用于通过N₂吸附测定表面积的Brunauer,Emmett,

Teller法。

[0044] 一个或多个实施方案包括包含选自氧化铝、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-氧化钼-氧化铝和氧化铝-二氧化铈的活性化合物的高表面积耐火金属氧化物载体。含储氧组分的复合材料的实例包括,但不限于,二氧化铈-氧化锆、二氧化铈-氧化锆-氧化镧。“二氧化铈-氧化锆复合材料”是指包含二氧化铈和氧化锆的复合材料,不指定任一组分的量。合适的二氧化铈-氧化锆复合材料包括但不限于具有如5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至95%二氧化铈含量的复合材料。某些实施方案提出,该载体包含具有100% (即大于99%纯度)的标称二氧化铈含量的本体二氧化铈。

[0045] 储氧组分(OSC)是指具有多价态并且可以积极地在氧化条件下与氧化剂(例如氧或一氧化二氮)反应、或在还原条件下与还原剂(例如一氧化碳CO或氢)反应的实体。合适的储氧组分的实例包括二氧化铈。也可以包括氧化锆作为OSC。可以使用例如混合氧化物为洗涂层提供OSC。例如,二氧化铈可以由铈和锆的混合氧化物、和/或铈、锆和钼的混合氧化物提供。例如,氧化锆可以由锆和铈的混合氧化物、和/或锆、铈、镧、钼、钨和铈的混合氧化物提供。

[0046] 在本文中,分子筛,例如沸石,是指可以以微粒形式负载催化贵金属的材料,该材料具有基本均匀的孔分布,平均孔径不大于20 Å。催化剂洗涂层中的“非沸石载体”是指不是分子筛或沸石并通过缔合、分散、浸渍或其它合适的方法承载贵金属、稳定剂、助催化剂、粘合剂等。这类载体的实例包括,但不限于,高表面积耐火金属氧化物。

[0047] “浸渍”是指使含贵金属的溶液进入载体孔隙。在详细实施方案中,通过初湿含浸实现贵金属的浸渍,其中稀释的含贵金属的溶液的体积大致等于载体的孔体积。初湿含浸通常造成前体溶液在该载体的整个孔隙体系中的基本均匀分布。“密切接触”包括有效量的这样接触的组分(例如,Pd和OSC)在相同载体上、直接接触和/或基本邻近以使OSC在Pd组分之前接触氧组分。

[0048] 微粒捕集器

[0049] 微粒捕集器是指尺寸和构造能够捕集由直喷式汽油发动机中的燃烧反应生成的微粒的过滤器。可以例如借助微粒(或烟灰)过滤器、借助具有内部曲折路径(使得微粒流向的变化使它们脱离废气流)的流过型基底、借助金属基底(例如波纹金属支承体)、或通过本领域技术人员已知的其它方法进行微粒捕集。其它过滤设备是合适的,例如具有可以使粒子从废气流中脱出的粗糙化表面的管。具有弯曲的管也是合适的。

[0050] 关于过滤器,图3描绘了适用于微粒过滤器的示例性壁流过滤器基底的透视图。可用于负载TWC或氧化催化剂组合物的壁流基底具有沿基底的纵轴延伸的多个细的基本平行的气流通道。通常,各通道在基底主体的一端被封闭,交替的通道在相反端面被封闭。这类整料支承体可以含有每平方英寸横截面多达大约300个流道(或“小室”),但可以使用远远更少的量。例如,该支承体可以具有每平方英寸大约7至300、更通常大约200至300个小室(“cpsi”)。小室可以具有矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或其它多边形的横截面。壁流基底通常具有0.008至0.016英寸的壁厚度。特定壁流基底具有0.010至0.012英寸的壁厚度。

[0051] 图3和4显示了具有多个通道52的壁流过滤器基底50。这些通道被过滤器基底的内壁53呈管状围住。该基底具有入口端54和出口端56。交替的通道在入口端被入口塞58堵塞，在出口端被出口塞60堵塞，从而在入口54和出口56处形成相反的棋盘图案。气流62通过未堵塞的通道入口64进入，被出口塞60堵住，并经由通道壁53 (其是多孔的) 扩散到出口侧66。由于入口塞58，该气体不能返回壁的入口侧。

[0052] 壁流过滤器基底可以由陶瓷类材料 (例如堇青石、 α -氧化铝、碳化硅、钛酸铝、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) 或多孔耐火金属构成。壁流基底也可以由陶瓷纤维复合材料形成。特定的壁流基底由堇青石、碳化硅和钛酸铝形成。这类材料能够承受处理废气流时遇到的环境，特别是高温。

[0053] 用在本发明系统中的壁流基底可包括薄的多孔壁蜂窝体 (整料)，流体流流经该蜂窝体而不造成背压或该制品两边的压力升高过多。该系统中所用的陶瓷壁流基底可以由孔隙率为至少50% (例如50至75%)、平均孔径为至少5微米 (例如5至30微米) 的材料形成。在一个具体实施方案中，基底可具有至少59%的孔隙率和具有10至20微米的平均孔径。当用下述技术涂布具有这些孔隙率和这些平均孔径的基底时，可以将足量的TWC或氧化催化剂组合物加载到基底上，以实现优异的烃、CO和/或NO_x转化效率。尽管加载了催化剂，这些基底仍能保持充足的废气流动特性，即，可接受的背压。美国专利No. 4, 329, 162关于合适的壁流基底的公开内容经此引用并入本文。

[0054] 商业应用的典型壁流过滤器通常以比本发明中所用的壁流过滤器低的壁孔隙率 (例如大约42%至50%) 形成。通常，商业壁流过滤器的孔径分布一般非常宽，平均孔径小于25微米。

[0055] 本发明中所用的多孔壁流过滤器是被催化的，因为元件的壁上具有或壁中含有一种或多种催化材料。催化材料可以仅存在于元件壁的入口侧上，仅存在于出口侧上，存在于入口和出口侧上，或壁本身可以完全或部分由 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种或多种涂层、或催化材料的一种或多种涂层的组合。

[0056] 为了用TWC或氧化催化剂组合物涂布壁流过滤器，将该基底垂直浸在一部分催化剂浆料中，使得基底顶部刚好高出浆料表面。由此浆料接触各蜂窝壁的入口面，但防止其接触各个壁的出口面。将该样品在浆料中放置大约30秒。将该过滤器从浆料中取出，并如下从该壁流过滤器中除去过量浆料：首先使其从通道中沥出，然后用压缩空气吹扫 (对着浆料渗透方向)，然后从浆料渗透方向抽取真空。通过使用这种技术，催化剂浆料渗透过滤器壁，但不会堵塞孔隙以致在最终过滤器中累积过度背压的程度。本文所用的术语“渗透”在用于描述催化剂浆料在基底上的分散时是指催化剂组合物分散遍布整个过滤器壁。

[0057] 通常在大约100℃将该涂布的过滤器干燥，并在更高的温度 (例如300至450℃，最多550℃) 煅烧。在煅烧后，可以通过计算过滤器的涂布和未涂布的重量来测定催化剂载量。本领域技术人员显而易见的是，可以通过改变涂料浆的固含量来改变催化剂载量。或者，可以进行该过滤器在涂料浆中的反复浸渍，然后如上所述除去过量浆料。

[0058] 关于金属基底，可用的基底可以由一种或多种金属或金属合金构成。金属支承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以铁为基本或主要组分的其它合金。这类合金可以含有镍、铬和/或铝

中的一种或多种,且这些金属的总量可以有利地占该合金的至少15重量%,例如10-25重量%的铬、3-8重量%的铝和最多20重量%的镍。该合金也可以含有少量或痕量的一种或多种其它金属,例如锰、铜、钒、钛等。可以在例如1000℃和更高的高温将金属支承体的表面氧化,以通过在支承体表面上形成氧化层来改进该合金的耐腐蚀性。这种高温诱发的氧化可以增强催化材料与该支承体的粘合。

[0059] 催化剂复合材料洗涂层的制备

[0060] 可以将催化剂复合材料形成为单层或多层。在一些情况下,可以合适地制备一种催化材料浆料和使用这种浆料在支承体上形成多层。该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。本文所用的术语“洗涂层(washcoat)”具有其在本领域中的一般含义,即施用到基底支承材料(例如蜂窝型支承元件。其足够多孔,使处理的气流可以穿过)上的催化材料或其它材料的薄的粘附的涂层。“洗涂料层(washcoat layer)”因此被定义为包含载体粒子的涂层。“催化洗涂料层(catalyzed washcoat layer)”是包含浸渍有催化组分的载体粒子的涂层。

[0061] 可以容易地在支承体上将催化剂复合材料制成层。对于特定洗涂层的第一层,将高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。为了掺入例如贵金属(例如,钯、铑、铂和/或其组合)、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。通常,在需要钯时,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。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(通常为金属或金属氧化物)的任何化合物、络合物或类似物。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中可能存在的其它组分反应、并且能够在加热和/或施加真空时通过挥发或分解从该金属组分中除去即可。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,使用贵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硝酸铑。

[0062] 制备本发明的分层催化剂复合材料的任何层的合适的方法是制备所需贵金属化合物(例如,钯化合物)的溶液和至少一种载体,例如细碎的高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基本所有溶液,从而形成湿固体,其之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,具有例如大约2至小于大约7的pH值。可以通过向该浆料中加入足量无机或有机酸来降低该浆料的pH值。当考虑酸和原材料的相容性时,可以使用二者的组合。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、丁二酸、戊二酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸和类似物。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(例如硝酸钼)。

[0063] 在一个实施方案中,然后粉碎该浆料,以使基本所有固体都具有按平均直径计小于大约20微米、即大约0.1至15微米的粒度。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20-60重量%,更特别大约30-40重量%。

[0064] 可以以与上述在支承体上沉积第一层相同的方式制备和在该第一层上沉积追加

的层,即第二和第三层。

[0065] NO_x捕集器

[0066] 尽管存在TWC催化剂,但直喷式汽油发动机的使用造成稀燃条件,其中NO_x含量高于汽油发动机的传统化学计量条件期间。因此,该TWC催化剂可能不能还原所有的NO_x组分。NO_x捕集器至少含有NO_x吸附剂和用于还原NO_x的催化剂。通常,NO_x吸附剂在稀燃(富氧)运行期间储存NO_x,并在富燃(相对富燃料)运行期间释放所储存的NO_x。在富燃运行期间,该NO_x捕集器的催化剂组分通过NO_x(包括NO_x吸附剂释放的NO_x)与废气中存在的HC、CO和/或氢的反应促进NO_x还原成氮。NO_x吸附剂组分可以选自自由碱土金属组分、碱金属组分和稀土金属组分组成的组。在具体实施方案中,该NO_x吸附剂组分选自自由钙、锶和钡的氧化物、钾、钠、锂和铯的氧化物、以及铈、镧、铈和钕的氧化物组成的组。在NO_x捕集器中通过与H₂和/或烃反应发生NO_x的过度还原时,会生成氨NH₃,其需要额外处理。

[0067] SCR催化剂

[0068] 也可以利用选择性催化还原(SCR)实现NH₃的处理。在SCR中,在具有贱金属的催化剂存在下使用基于氨或脲的试剂,其中氨反应以还原氮氧化物。氨或脲可以在SCR催化剂之前喷入排气系统,或由于储存的NO_x的过度还原而在NO_x捕集器催化剂上生成。例如在美国专利Nos.4,961,917 (Byrne)和5,516,497 (Speronello)中描述了合适的SCR催化剂组合物,二者均全文经此引用并入本文。Byrne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%、优选约1至5重量%的量存在于沸石中的铁和铜助催化剂之一或这二者。除了它们催化NO_x被NH₃还原成N₂的能力外,所公开的组合物还可以促进过量NH₃被O₂氧化,尤其是对具有较高助催化剂浓度的那些组合物而言。

[0069] 在描述本发明的几个示例性实施方案之前,要理解的是,本发明不限于下列描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明可以有其它实施方案并且能够以各种方式实施。下面提供了分层催化剂的优选设计,包括单独或以无限组合方式使用的所述组合,其用途包括本发明的其它方面的系统和方法。

[0070] 在实施方案1中,提供了用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系的在直喷式汽油发动机下游的排放处理系统,该排放处理系统包含催化微粒捕集器,其包含涂布到微粒捕集器之上或之内的三效转化(TWC)催化剂。

[0071] 在实施方案2中,提供了用于处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气体系的在直喷式汽油发动机下游的排放处理系统,该排放处理系统包含:催化微粒捕集器,其具有沉积在其上的氧化催化剂或三效转化催化剂;一个或多个气体传感器和车载诊断(OBD)系统。

[0072] 在实施方案3中,提供了处理包含烃、一氧化碳、氮氧化物和微粒的废气的方法,该方法包括:在直喷式汽油发动机下游设置排放处理系统;在该排放处理系统中提供催化微粒捕集器,其包含沉积在微粒捕集器上的三效转化(TWC)催化剂;和使来自发动机的废气与该催化微粒捕集器接触。

[0073] 实施方案1至3任一项具有一种或多种下列任选设计要素:

[0074] 该微粒捕集器包含滤烟器;

[0075] 在催化微粒捕集器下游设置NO_x捕集器、SCR催化剂或这二者;

[0076] 在微粒捕集器的入口侧、出口侧或这二者内涂布所述三效转化催化剂组合物;

- [0077] 用包含钯、载体和储氧组分的洗涤层涂布入口侧或出口侧；
- [0078] 储氧组分以该洗涤层的最多10重量%的量存在；
- [0079] 用包含铈、载体和储氧组分的洗涤层涂布入口侧或出口侧；
- [0080] 储氧组分以该洗涤层的10至25重量%的量存在；
- [0081] 微粒捕集器的入口侧在其上包含厚度为10至50微米的三效转化催化剂层；
- [0082] 在该过滤器的上游20-50%轴向距离上沉积总铂族金属 (PGM) 载量的50%或更多，并在该过滤器的后50-80%轴向距离上沉积总PGM载量的50%或更少；
- [0083] 催化剂以不多于2克/立方英寸的总量存在于入口侧和出口侧上。
- [0084] 在催化微粒捕集器上游提供第二三效转化催化剂。
- [0085] 在冷启动状态期间接触催化微粒捕集器，并在冷启动条件后绕开该催化微粒捕集器。

实施例

[0086] 下列非限制性实施例用于例证本发明的各种实施方案。在各实施例中，支承体是堇青石。提到第一涂层和第二涂层时，不限制涂层的位置或取向。关于入口涂层，这意味着废气在接触出口涂层之前先接触该入口涂层。

[0087] 实施例1

[0088] 使用两种涂层制备具有催化材料的滤烟器：入口涂层和出口涂层。三效转化 (TWC) 催化剂复合材料含有钯和铈，总的贵金属载量为26克/立方英尺，且Pt/Pd/Rh比率为0/24.5/1.5。该基底具有91.5立方英寸 (1.5升) 的体积、600小室/平方英寸的小室密度、大约100微米的壁厚和50%的孔隙率。如下制备涂层：

[0089] 入口涂层

[0090] 入口涂层中存在的组分是氧化镧稳定的高表面积 γ 氧化铝、含有28重量%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料、铈和氧化钡，浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约29.3%、58.5%、0.5%和11.7%。氧化钡以氢氧化物溶液形式引入。该涂层的总载量为0.17克/立方英寸。该涂层中的OSC含量为大约16%。

[0091] 用行星式混合器 (P-混合器) 将硝酸铈溶液形式的铈浸渍到稳定化的氧化铝上，以在实现初湿的同时形成湿粉末。形成水性浆料。加入钡溶液。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。加入二氧化铈-氧化锆复合材料，并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的入口侧上。在涂布后，将该过滤器+入口涂层干燥。

[0092] 出口涂层

[0093] 出口涂层中存在的组分是高表面积 γ 氧化铝、氧化镧稳定的高表面积 γ 氧化铝、含28重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合材料、钯、氧化锆、氧化钡、氧化铈和氧化镧，浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约51.8%、25.9%、9.4%、3.3%、2.4%、2.4%、2.4%和2.4%。该出口涂层的总载量为0.42克/立方英寸。氧化锆和氧化铈以乙酸盐溶液的形式引入。氧化钡和氧化镧以硝酸盐溶液的形式引入。该涂层中的OSC (储氧组分) 含量为大约3%。

[0094] 通过合并所述氧化铝来形成水性浆料。用行星式混合器 (P-混合器) 将硝酸钯溶液形式的钯浸渍到氧化铝上，以在实现初湿的同时形成湿粉末。加入锆和钡溶液，并将pH调

节到3至3.5。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。与钨和铈溶液一起加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的在堇青石基底上沉积催化剂的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的出口侧上。在涂布后,将该过滤器+入口和出口涂层干燥,然后在550℃煅烧大约1小时。

[0095] 实施例2

[0096] 使用两种涂层制备具有催化材料的滤烟器:入口涂层和出口涂层。该三效转化(TWC)催化剂复合材料含有钯和铈,总贵金属载量为68克/立方英尺,且Pt/Pd/Rh比率为0/65.5/2.5。该基底具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度、大约100微米的壁厚和50%的孔隙率。如下制备涂层:

[0097] 入口涂层

[0098] 入口涂层中存在的组分是氧化钨稳定的高表面积 γ 氧化铝、含有28重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合材料、铈和氧化钡,浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约29.2%、58.3%、0.8%和11.7%。氧化钡以氢氧化物溶液形式引入。该涂层的总载量为0.17克/立方英寸。该涂层中的OSC含量为大约16%。

[0099] 用行星式混合器(P-混合器)将硝酸铈溶液形式的铈浸渍到稳定化的氧化铝上,以在实现初湿的同时形成湿粉末。形成水性浆料。加入钡溶液。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的入口侧上。在涂布后,将该过滤器+入口涂层干燥。

[0100] 出口涂层

[0101] 出口涂层中存在的组分是高表面积 γ 氧化铝、氧化钨稳定的高表面积 γ 氧化铝、含28重量%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料、钯、氧化锆、氧化钡、氧化铈和氧化钨,浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约49.2%、24.6%、8.9%、8.4%、2.2%、2.2%、2.2%和2.2%。该出口涂层的总载量为0.45克/立方英寸。氧化锆和氧化铈以乙酸盐溶液的形式引入。氧化钡和氧化钨以硝酸盐溶液的形式引入。该涂层中的OSC(储氧组分)含量为大约3%。

[0102] 通过合并所述氧化铝来形成水性浆料。用行星式混合器(P-混合器)将硝酸钯溶液形式的钯浸渍到氧化铝上,以在实现初湿的同时形成湿粉末。加入锆和钡溶液,并将pH调节到3至3.5。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。与钨和铈溶液一起加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的在堇青石基底上沉积催化剂的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的出口侧上。在涂布后,将该过滤器+入口和出口涂层干燥,然后在550℃煅烧大约1小时。

[0103] 实施例3

[0104] 使用两种涂层制备具有催化材料的滤烟器:入口涂层和出口涂层。该三效转化(TWC)催化剂复合材料含有钯和铈,总贵金属载量为61克/立方英尺,且Pt/Pd/Rh比率为0/58.6/2.4。该基底具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度、大约100微米的壁厚和59%的孔隙率。如下制备涂层:

[0105] 入口涂层

[0106] 入口涂层中存在的组分是氧化钨稳定的高表面积 γ 氧化铝、含有28重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合材料、铈和氧化钡,浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约

31.2%、62.2%、0.4%和6.2%。氧化钡以氢氧化物溶液形式引入。该涂层的总载量为0.32克/立方英寸。该涂层中的OSC含量为大约17%。

[0107] 用行星式混合器(P-混合器)将硝酸铈溶液形式的铈浸渍到稳定化的氧化铝上,以在实现初湿的同时形成湿粉末。形成水性浆料。加入钡溶液。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的入口侧上。在涂布后,将该过滤器+入口涂层干燥。

[0108] 出口涂层

[0109] 出口涂层中存在的组分是高表面积 γ 氧化铝、氧化镧稳定的高表面积 γ 氧化铝、含28重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合材料、钯、氧化锆、氧化钡、氧化铈和氧化镧,浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约50.2%、25.1%、12.1%、5.1%、1.5%、1.5%、1.5%和3.0%。该出口涂层的总载量为0.66克/立方英寸。氧化锆和氧化铈以乙酸盐溶液的形式引入。氧化钡和氧化镧以硝酸盐溶液的形式引入。该涂层中的OSC(储氧组分)含量为大约3%。

[0110] 通过合并所述氧化铝来形成水性浆料。用行星式混合器(P-混合器)将硝酸钯溶液形式的钯浸渍到氧化铝上,以在实现初湿的同时形成湿粉末。加入锆和钡溶液,并将pH调节到3至3.5。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。与镧和铈溶液一起加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的在堇青石基底上沉积催化剂的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的出口侧上。在涂布后,将该过滤器+入口和出口涂层干燥,然后在550℃煅烧大约1小时。

[0111] 实施例4

[0112] 使用两种涂层制备具有催化材料的滤烟器:入口涂层和出口涂层。该氧化催化剂复合材料含有铂和钯,总贵金属载量为37.5克/立方英尺,且Pt/Pd/Rh比率为25/12.5/0。该基底具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度、大约100微米的壁厚和50%的孔隙率。如下制备涂层:

[0113] 入口涂层

[0114] 入口涂层中存在的组分是氧化镧稳定的高表面积 γ 氧化铝、含有28重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合材料、铂、钯和氧化锆,浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约55.2%、31.5%、3.6%、1.8%和7.9%。该入口涂层的总载量为0.64克/立方英寸。氧化锆以乙酸盐溶液形式引入。该涂层中的OSC(储氧组分)含量为大约9%。该入口涂层的金属载量为总共60克/立方英尺。

[0115] 用行星式混合器(P-混合器)将硝酸钯溶液形式的钯和胺形式的铂浸渍到在水溶液中的氧化铝上,以在实现初湿的同时形成湿粉末。加入锆溶液,并将pH调节到3至3.5。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的在堇青石基底上沉积催化剂的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的入口侧上达50%轴向长度的距离。在涂布后,将该过滤器+入口涂层干燥,然后在550℃煅烧大约1小时。

[0116] 出口涂层

[0117] 出口涂层中存在的组分是氧化镧稳定的高表面积 γ 氧化铝、含有28重量%二氧化

铈的二氧化铈-氧化锆复合材料、铂、钯和氧化锆,浓度分别为该催化剂煅烧重量的大约57.5%、32.8%、1.0%、0.5%和8.2%。该入口涂层的总载量为0.61克/立方英寸。氧化锆以乙酸盐溶液形式引入。该涂层中的OSC(储氧组分)含量为大约9%。该出口涂层的金属载量为总共15克/立方英尺。

[0118] 用行星式混合器(P-混合器)将硝酸钯溶液形式的钯和胺形式的铂浸渍到在水溶液中的氧化铝上,以在实现初湿的同时形成湿粉末。加入锆溶液,并将pH调节到3至3.5。将这些组分研磨至90%为8-10微米的粒度。加入二氧化铈-氧化锆复合材料,并将这些组分进一步研磨至90%小于5微米的粒度。使用本领域已知的沉积法将该浆料涂布到壁流堇青石过滤器的出口侧上达50%轴向长度的距离。在涂布后,将该过滤器+入口和出口涂层干燥,然后在550℃煅烧大约1小时。

[0119] 实施例5

[0120] 测试

[0121] 测试实施例1、2、3和4的滤烟器以测定它们对背压的影响。与空白过滤器相比,含涂层的过滤器的压降没有显著提高。实施例1、2、3和4的相对于流量(cfm)以水英寸数表示的压降结果分别提供在图5、6、7和8中。

[0122] 实施例6

[0123] 对比

[0124] 制备具有底涂层以及实施例2的双层催化材料的流过型整料。该流过型整料具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度和大约100微米的壁厚。该底涂层含有活性 γ 氧化铝、二氧化锆和粘合剂。分别如实施例2中对入口和出口涂层所述制备底洗涂层和顶洗涂层。

[0125] 实施例7

[0126] 对比

[0127] 制备具有底涂层以及实施例3的双层催化材料的流过型整料。该流过型整料具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度和大约100微米的壁厚。该底涂层含有活性 γ 氧化铝、二氧化锆和粘合剂。分别如实施例3中对入口和出口涂层所述制备底洗涂层和顶洗涂层。

[0128] 实施例8

[0129] 对比

[0130] 制备具有底涂层以及催化材料层的流过型整料。该底涂层含有活性 γ 氧化铝、二氧化锆和粘合剂。催化材料含有铂和钯,总贵金属载量为60克/立方英尺,且Pt/Pd比率为2/1。该流过型整料具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度和大约100微米的壁厚。如实施例4中对入口涂层所述制备催化材料洗涂层。

[0131] 实施例9

[0132] 对比

[0133] 制备具有实施例3的双层催化材料的流过型整料(无底涂层)。该流过型整料具有91.5立方英寸(1.5升)的体积、600小室/平方英寸的小室密度和大约100微米的壁厚。分别如实施例3中对入口和出口涂层所述制备底洗涂层和顶洗涂层。

[0134] 实施例10

[0135] 测试

[0136] 将来自实施例2-4和6-9的催化剂复合材料的尺寸1"×3" (2.5cm×7.6cm) 的芯样品在空气中在900℃老化5小时。在老化后,使用汽油车辆模拟器以各种试验程序(包括OBD延迟时间、模型λ瞬态和模拟MVEG驱动周期)评测该复合材料,其中进料烃(C1)含有7.5%乙烷、40%丙烯、22.5%戊烷和30%苯。

[0137] 在温度迅速升至500℃的同时测量HC/CO/NO_x转化率。使用傅立叶变换红外 (FTIR) 分析仪测量烃、CO和NO_x浓度。表1提供了HC、CO和NO_x的残留百分比。

[0138] 表1:

[0139]

实施例	基底	PM 载量 克/立方英尺	残留 %		
			HC	CO	NO _x
2	滤烟器 50%孔隙率	68	2.3	7.3	15.3
3	滤烟器 59%孔隙率	61	1.8	5.4	12.4
4	滤烟器 50%孔隙率	37.5	6.1	13.5	19.6
对比例 6	流过型 w/底涂层	68	2.1	5.9	16.5
对比例 7	流过型 w/底涂层	61	2.0	4.8	10.3
对比例 8	流过型 w/底涂层	37.5	5.4	15.0	18.5
对比例 9	流过型	61	1.8	4.6	9.2

[0140] 根据表1,可以认为实施例2-4的催化滤烟器提供了与对比例6-9的流过型整料上的催化材料相当的转化率。由此,实施例2-4的催化滤烟器可用于在需要微粒捕集的排放系统中替代催化流过型整料。当在该滤烟器和流过型整料之间的NO_x性能存在统计显著差异的情况下,稀燃GDI系统中通常存在的下游NO_x捕集器和SCR催化剂可用于按需要补偿NO_x处理。总之,使用含所需贵金属载量的滤烟器提供了与流过型整料相当的HC、CO和NO_x排放,并提供了微粒捕集的额外益处。

[0141] 在本说明书通篇中提到“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”是指联系该实施方案描述的具体特征、结构、材料或特性包含在本发明的至少一个实施方案中。因此,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”之类的词语在本说明书各处的出现不一定是指本发明的

同一实施方案。此外,一个或多个实施方案中的具体特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式结合。

[0142] 已经具体参照上述实施方案及其变体描述了本发明。其他人在阅读和理解本说明书后可以想到进一步的修改和变动。本发明旨在涵盖所有这样的修改和变动,只要它们落在本发明的范围内。

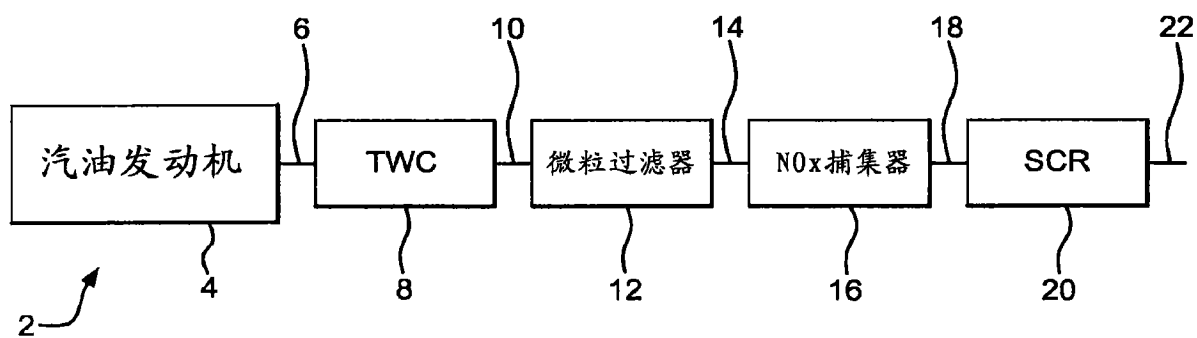


图1A

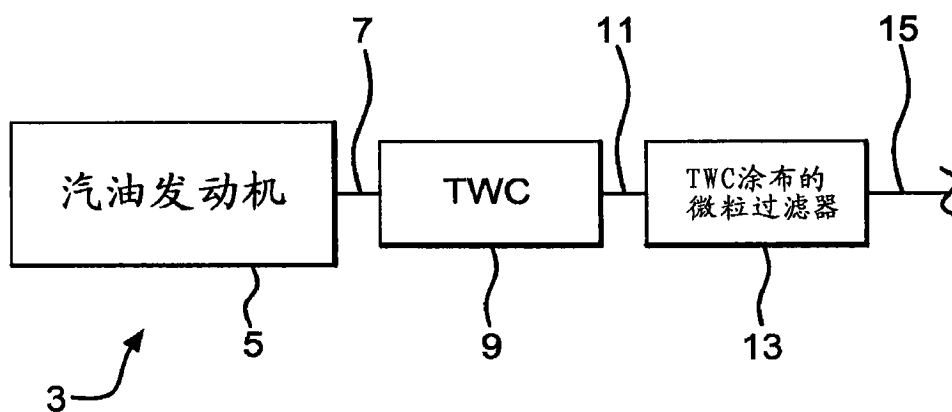


图1B

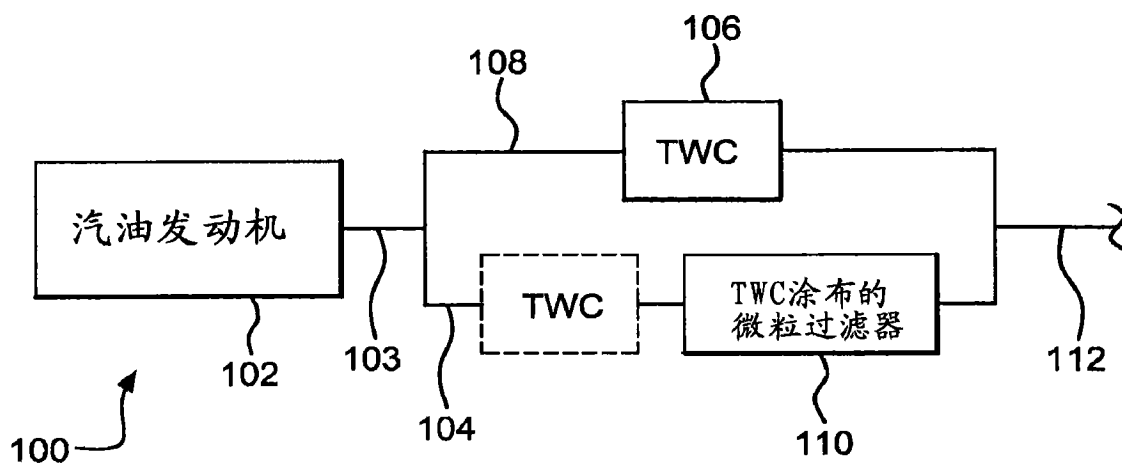


图1C

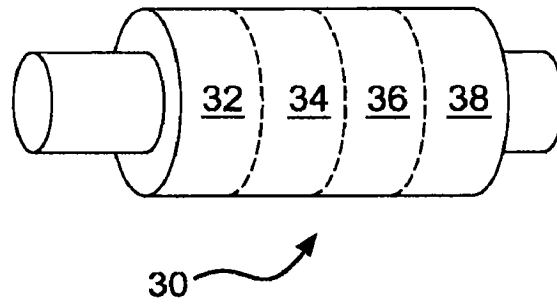


图2

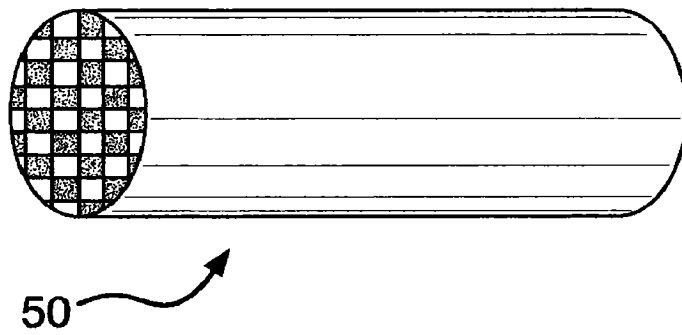


图3

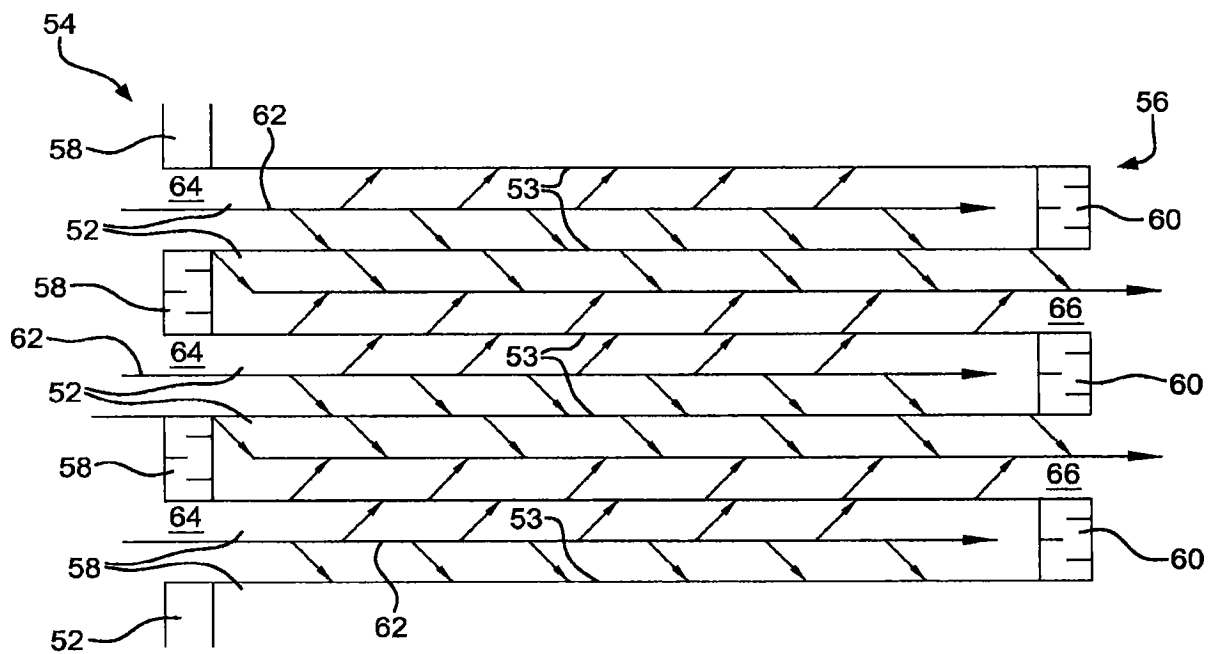


图4

实施例1: 涂布和未涂布的过滤器的背压

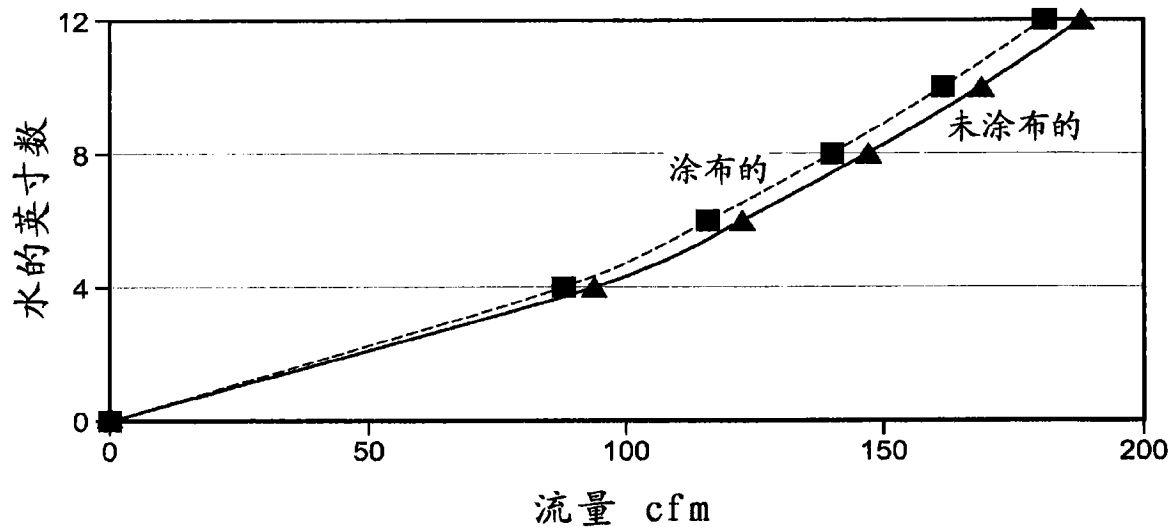


图5

实施例2: 涂布和未涂布的过滤器的背压

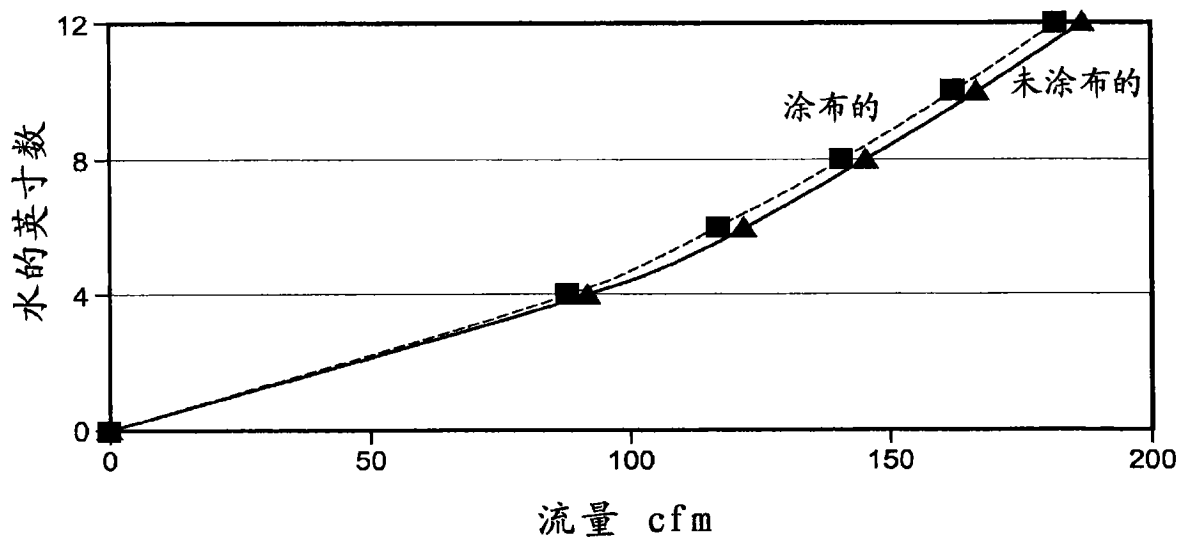


图6

实施例3: 涂布和未涂布的过滤器的背压

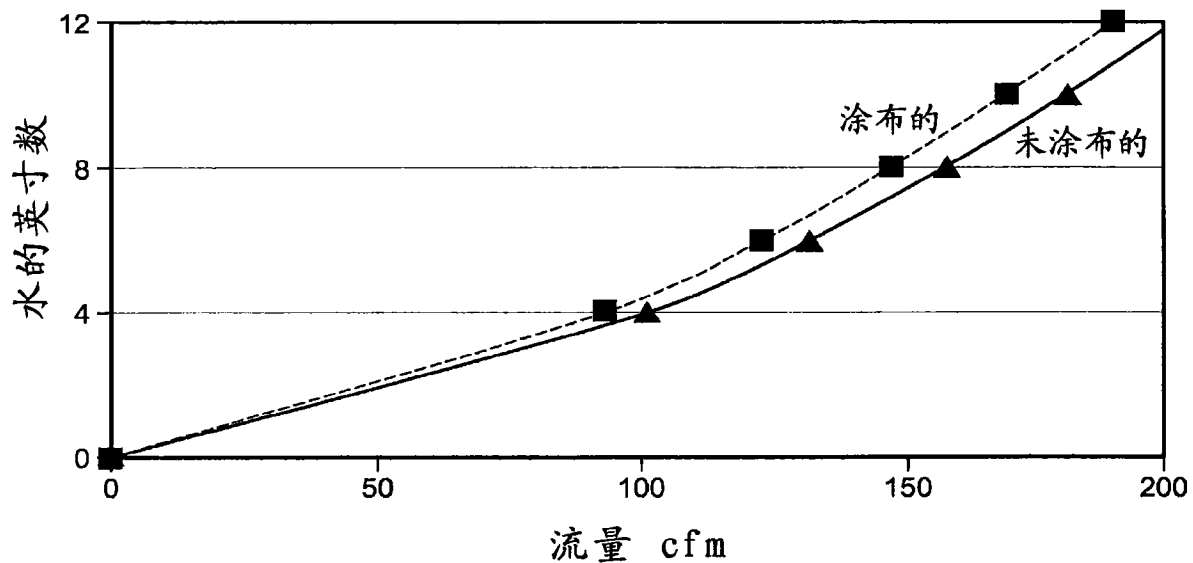


图7

实施例4: 涂布和未涂布的过滤器的背压

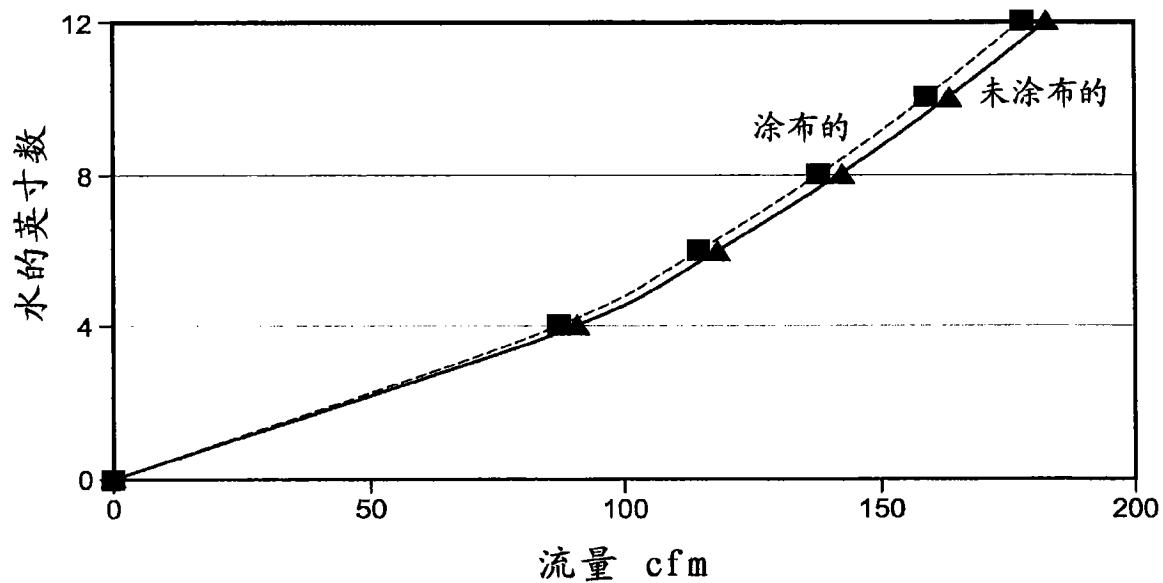


图8