



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102015074 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200880128748. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 23

B01D 53/94 (2006. 01)

(30) 优先权数据

F01N 3/023 (2006. 01)

08009493. 1 2008. 05. 23 EP

F01N 3/035 (2006. 01)

F01N 3/20 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/008995 2008. 10. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/140989 DE 2009. 11. 26

(71) 申请人 尤米科尔股份公司及两合公司

地址 德国哈瑙-沃尔夫冈

(72) 发明人 W·施奈德 L·穆斯曼 G·耶斯克

M·施菲尔 M·费弗尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

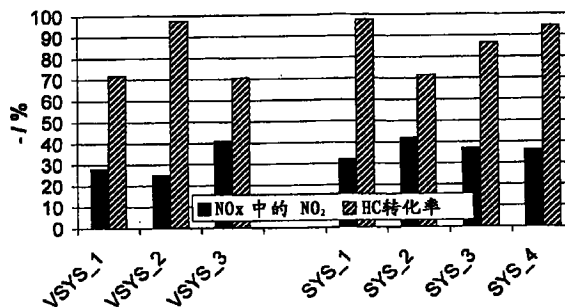
权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图 3 页

(54) 发明名称

用于柴油废气的纯化的设备

(57) 摘要

本发明涉及用于柴油机废气的纯化的特殊设备, 该设备包含在废气的流动方向上的氧化催化剂、具有催化活性涂层的柴油颗粒过滤器, 以及在用于从外部还原剂源引入还原剂的设备的下游的 SCR 催化剂。氧化催化剂和柴油颗粒过滤器的催化活性涂层含有钨和铂。在整个系统中以及在单个组件即氧化催化剂和催化涂布的柴油颗粒过滤器中的贵金属铂和钨之比彼此协调, 以便首先在下流 SCR 催化剂的上游的废气中获得最优的 NO/NO₂ 比, 其次在主动颗粒过滤器再生过程中获得最优的加热性能和 HC 转化性能。



1. 用于柴油废气的纯化的设备，所述设备包含在废气的流动方向上的氧化催化剂、具有催化活性涂层的柴油颗粒过滤器、用于从外部还原剂源引入还原剂的设备以及 SCR 催化剂，其中氧化催化剂和柴油颗粒过滤器的催化活性涂层含有钨和铂，其特征在于钨的总量与铂的总量之比在 8 : 1 和 1 : 15 之间，同时氧化催化剂中的铂 : 钨之比不大于 6 : 1，而柴油颗粒过滤器中的催化活性涂层中的铂 : 钨之比不小于 10 : 1。

2. 根据权利要求 1 的设备，其特征在于氧化催化剂由陶瓷或金属通流蜂房体上的含铂和钨的催化活性涂层组成，柴油颗粒过滤器由含铂和钨的催化活性涂层和过滤器主体组成，并且通流蜂房体与过滤器主体的体积比在 1 : 1.5 和 1 : 5 之间。

3. 根据权利要求 2 的设备，其特征在于过滤器主体选自陶瓷材料或碳化硅组成的壁流过滤器基材。

4. 根据权利要求 3 的设备，其特征在于将铂涂布于一种或多种含氧载体材料上，所述载体材料选自氧化铝、用氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、二氧化钛、氧化铈、铈锆混合氧化物、稀土金属倍半氧化物、沸石及其混合物。

5. 根据权利要求 3 的设备，其特征在于将钨涂布于一种或多种含氧载体材料上，所述载体材料选自氧化铝、用氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、二氧化钛、氧化铈、铈锆混合氧化物、稀土金属倍半氧化物、沸石及其混合物。

6. 根据权利要求 3 的设备，其特征在于将铂和钨涂布于一种或多种含氧载体材料上，所述载体材料选自氧化铝、用氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、二氧化钛、氧化铈、铈锆混合氧化物、稀土金属倍半氧化物、沸石及其混合物。

7. 用于柴油废气的纯化的方法，其特征在于使待纯化的柴油废气通过根据以上权利要求之一的设备。

用于柴油废气的纯化的设备

技术领域

[0001] 本发明涉及用于柴油废气的纯化的特殊设备，该设备包含在废气的流动方向上的氧化催化剂、具有催化活性涂层的柴油颗粒过滤器，以及在用于从外部还原剂源引入还原剂的设备的下游的 SCR 催化剂。

背景技术

[0002] 除了一氧化碳 CO、烃 HC 和氮氧化物 NO_x 之外，未处理的柴油机废气还含有高达 15 体积%的较高氧气含量。所述未处理的废气还含有颗粒排放物，所述颗粒排放物主要由烟灰残余物和可能的有机聚集物组成，并且来自于气缸中部分不完全的燃料燃烧。

[0003] 遵照未来在欧洲、北美和日本的对于柴油车辆的废气法规限制值，需要同时将颗粒和氮氧化物从废气中去除。来自较贫的废气的有害气体一氧化碳和烃可以通过在合适的氧化催化剂上的氧化而容易地变得无害。具有和不具有附加的催化活性涂层的柴油颗粒过滤器是用于除去颗粒排放物的合适单元。由于高的氧气含量，氮氧化物还原成氮气（废气的“脱氮”）变得更加困难。一种已知的方法是在简称 SCR 催化剂的合适催化剂上氮氧化物的选择性催化还原（SCR）。所述方法目前对于柴油机废气的脱氮是优选的。废气中所含的氮氧化物的还原在 SCR 方法中借助于还原剂而发生，所述还原剂从外部源以定量方式引入废气线路中。作为还原剂，优选使用氨或者释放氨的化合物，例如脲或者氨基甲酸铵。可能由前体化合物原位产生的氨在 SCR 催化剂上与来自废气的氮氧化物在共比例反应（Komproportionierungsreaktion）中反应形成氮气和水。

[0004] 目前，为了满足即将到来的法规规定，不同的废气纯化单元的组合是不可避免的。用于柴油机废气的纯化的设备必须包含至少一种氧化活性催化剂，以及用于脱氮的 SCR 催化剂，该 SCR 催化剂具有用于引入还原剂（优选氨或者脲溶液）的上游设备以及外部还原剂源（例如具有脲溶液或者氨备料的辅助槽）。如果不能通过发动机中燃烧优化而保持颗粒排放物足够低以使得它们可以在氧化催化剂上通过用氧气的直接氧化而去除，那么还需要使用颗粒过滤器。

[0005] 已经记载了相应的废气纯化系统；某些目前处于实际测试阶段。

[0006] 例如，EP-B-1054722 记载了用于处理含有 NO_x 和颗粒的废气的系统，该系统将氧化催化剂连接于颗粒过滤器的上游。在颗粒过滤器的流出侧布置有还原剂源和用于还原剂的定量给料设备，以及 SCR 催化剂。在此处所述的方法中，通过在氧化催化剂上 NO 的至少部分氧化提高了废气中的 NO_2 比例，因而也提高了 NO_2/NO_x 比，其中 NO/NO_2 比优选地“设定为对于 SCR 催化剂而言最优的预定水平”。

[0007] 所述对于 SCR 催化剂而言最优的 NO/NO_2 比对于所有目前已知的 SCR 催化剂为 1。如果废气中所含的 NO_x 仅由 NO 和 NO_2 组成，那么最优的 NO_2/NO_x 比在 0.3 和 0.7 之间，优选在 0.4 和 0.6 之间，特别优选为 0.5。在根据 EP-B-1054722 的系统中在 SCR 催化剂上游是否达到所述比值取决于废气温度并因而取决于发动机中的运行状态，取决于

氧化催化剂的活性，并取决于连接至氧化催化剂下游的柴油颗粒过滤器的设计和烟灰负荷。

[0008] 常规柴油机的未处理废气在 NO_x 中仅含有很低比例的 NO_2 。氮氧化物的大部分是一氧化氮 NO 。在所述未处理的气体通过氧化催化剂时， NO 至少部分地氧化形成 NO_2 。形成 NO_2 的速度取决于氧化催化剂的活性并取决于废气温度。如果显著量的烟灰沉积于布置在流出侧的柴油颗粒过滤器上，那么在足够的废气温度下，在氧化催化剂的下游在 NO_x 中存在的 NO_2 的比例将进一步降低。由于 NO 主要在 NO_2 对烟灰的氧化过程中由 NO_2 形成，因而结果不发生废气的脱氮。所述脱氮必须通过下游的 SCR 催化剂而发生，为此必须将整个氧化催化剂和柴油颗粒过滤器中的 NO_2/NO_x 比设定为最优的值。然而，EP-B-1054722 没有提供关于如何在整个氧化催化剂和过滤器中实现 SCR 催化剂上游的废气中的 NO_2/NO_x 比值设定的任何技术教导。

[0009] 本发明的一个重要目标是提供对于在 EP-B-1054722 的废气纯化系统中 SCR 催化剂上游的废气中设定尽可能最优的 NO_2/NO_x 比的技术教导。

[0010] 在 EP-B-1054722 中未讨论但是在实践中发生的另一个问题是在所述系统中发生的“被动 (passive)”颗粒过滤器再生，也就是说通过由氧化催化剂产生的 NO_2 的氧化而原位发生的烟灰燃烧通常本身不足以防止颗粒过滤器被烟灰堵塞，并且导致废气背压升高到不可接受的值。需要应用辅助措施，它可以在通过颗粒过滤器的废气背压超过临界阈值时通过例如附加的“主动 (active)”柴油颗粒过滤器再生来进行。

[0011] 所述辅助措施包括在废气活塞冲程过程中向燃烧室的气缸中或者向氧化催化剂上游的废气流中另外注入燃料。通过所述设备有时进入废气的未燃烧燃料通过氧化催化剂燃烧并伴随着热量的释放；氧化催化剂用作“加热催化剂”以便将下游的柴油颗粒过滤器加热到比含氧气氛中的烟灰点燃温度高得多的温度，也就是说在 500 至 650°C 范围内。作为以这种方式获得的升温的结果，烟灰颗粒被废气中所含的氧气“烧掉”。

[0012] 为了使氧化催化剂可以在“主动”柴油颗粒过滤器再生中充当“加热催化剂”，所述氧化催化剂必须满足有关转化行为和老化稳定性的某些要求。所述氧化催化剂必须能够通过短时间内的氧化而转化大量的未燃烧的烃，从而避免氧化反应被“淹没”从而停止。在此，未燃烧的烃的转化必须尽可能完全，因为未燃烧的烃对氧化催化剂的突破可最迟在位于再下游的 SCR 催化剂上导致所述 SCR 催化剂被污染。未燃烧的烃在废气系统末尾的突破还可产生不合法规限制的结果。可通过氧化催化剂完全燃烧的燃料越多，用于主动再生的策略可以越灵活。此外，一个重要要求是氧化催化剂即使在低的废气温度下 (180 至 250°C) 也能够“点燃”。

[0013] 总之，另外还理想地适合作为加热催化剂的氧化催化剂因而必须提供非常高的 HC 转化速度，即使在非常低的废气温度下，其中 HC 转化率应当在一旦达到“点燃温度”（点火温度）后尽可能急剧地升高到最大值。此外，该催化剂应当就老化而言足够稳定，以使得其活性不会由于烃燃烧过程中产生的放热能量而过度受损。所述性能要求在下文中简称为“加热性能”。

[0014] 本发明的另一个重要目标是提供具有 EP-B-1054722 中所述的基本设计的废气纯化系统，其中氧化催化剂在“主动”颗粒过滤器再生的情况下表现出尽可能最好的“加热性能”。

发明内容

[0015] 所述的两个目标通过用于柴油废气的纯化的设备而达到，所述设备包含在废气的流动方向上的氧化催化剂、具有催化活性涂层的柴油颗粒过滤器、用于从外部还原剂源引入还原剂的设备以及 SCR 催化剂，其中氧化催化剂和柴油颗粒过滤器的催化活性涂层含有钨和铂。该设备的特征在于钨的总量与铂的总量之比在 8 : 1 和 1 : 15 之间，同时氧化催化剂中的铂 : 钨之比不大于 6 : 1，而柴油颗粒过滤器中的催化活性涂层中的铂 : 钨之比不小于 10 : 1。

[0016] 通过根据本发明的设备，首先保证了尽可能最优的 NO_2/NO_x 比在绝大部分对于柴油车辆而言典型的运行状态中占优势，在所述运行状态中，显著的氮氧化物含量存在于待纯化的废气中。第二，保证了氧化催化剂具有足够高的“加热性能”，以实现在重要的运行点的“主动”柴油过滤器再生。

[0017] 本发明基于以下知识：

[0018] 已知具有高水平的铂含量水平的氧化催化剂导致在柴油废气中从 NO 向 NO_2 的氧化中高的转化速度。还已知具有大量钨的氧化催化剂能够提供柴油废气中大量的未燃烧烃的非常完全的转化，即使在低的温度下。不幸的是，具有高水平的铂含量水平的催化剂具有在高的优势烃含量水平的情况下发生熄灭 (**verlöschen**) 的倾向，而钨不具有足够的 NO 氧化活性水平。在此，存在在首先的所要求的催化剂 NO 转化性能和其次的其“加热性能”之间的目的冲突。由于单独的成本原因，所述冲突不能够通过在氧化催化剂中简单地“加入”两种贵金属钨和铂而解决。

[0019] 本发明人现已发现，如果随着废气流行进通过柴油颗粒过滤器而发生对形成 NO_2 的显著贡献，则是有利的。这是出人意料的，因为迄今为止认为，仅仅通过穿过氧化催化器的高的 NO_2 形成速度以保持补充的“主动”柴油颗粒过滤器再生的数量尽可能低，就可以获得足够的“被动”过滤器再生程度。然而，本发明人的工作表明，通过在氧化催化剂和颗粒过滤器上贵金属钨和铂的目标分布，可以避免在“主动”颗粒过滤器再生中的额外支出，并且可以保证氧化催化剂的良好“加热性能”，而同时在 SCR 催化剂上游的废气中设定最优的 NO_2/NO_x 比。

[0020] 已出人意料地发现，在根据本发明的设备中贵金属的总量对在颗粒过滤器下游可以获得的 NO_2/NO_x 比具有次要影响。相反，铂 : 钨之比和贵金属铂和钨在废气纯化单元氧化催化剂和颗粒过滤器上的分布对于 NO_2 形成性能是重要的。

[0021] 相反，已发现如果氧化催化剂中的铂 : 钨之比不超过 6 : 1 的值，则随着氧化催化剂中贵金属含量的升高，氧化催化剂的“加热性能”得以改善。氧化催化剂中铂 : 钨之比优选在 0.5 : 1 和 3 : 1 之间，特别优选在 1 : 1 和 2.5 : 1 之间。为了同时获得在柴油颗粒过滤器下游的对于下游的 SCR 催化剂而言尽可能最优的 NO_2/NO_x 比，需要使柴油颗粒过滤器的催化活性涂层中的铂 : 钨之比不小于 10 : 1。在一种优选实施方案中，柴油颗粒过滤器的催化活性涂层中的铂对钨之比在 12 : 1 和 14 : 1 之间。

[0022] 如果符合所述边界条件，那么该设备中的钨的总量对铂的总量之比可以在很宽的范围内变化，尤其是在 8 : 1 和 1 : 15 之间，优选在 2 : 1 和 1 : 10 之间，特别优选在 1 : 1 和 1 : 7 之间，因此，对于几乎所有目前正在使用的和测试阶段的柴油车辆以及

可能未来的柴油车辆，可以提供成本优化的废气系统。

[0023] 氧化催化剂和柴油颗粒过滤器通常以两个独立组件的形式存在。所述组件可以任选地容纳在一个外壳中，例如如果在柴油乘用车的废气系统中仅存在少量的可用安装空间。类似地，所述部件可以位于不同位置（接近发动机和 / 或在车辆下部）的两个不同的外壳中。

[0024] 氧化催化剂通常由含有铂和钯的催化活性涂层组成，所述涂层涂布于陶瓷或金属的通流蜂房体(**Durchflußwabenkörper**)上。优选使用具有 15 至 150 孔 / 平方厘米，特别优选 60 至 100 孔 / 平方厘米的孔密度的陶瓷通流蜂房体。优选的基材的管道壁厚度优选在 0.05 和 0.25 毫米之间，特别优选在 0.07 和 0.17 毫米之间。

[0025] 柴油颗粒过滤器由含铂和钯的催化活性涂层和过滤器主体组成。金属和陶瓷过滤器主体，例如金属织物和编织主体，适合作为过滤器主体。优选使用由陶瓷材料或碳化硅组成的壁流过滤器基材。特别优选将含铂和钯的催化活性涂层形成由陶瓷材料或碳化硅组成的这种壁流过滤器基材的壁。

[0026] 在根据本发明的设备中，合适地选择由陶瓷或金属通流蜂房体上的含铂和钯的催化活性涂层组成的氧化催化剂以及由含铂和钯的催化活性涂层和过滤器主体组成的柴油颗粒过滤器，以使得通流蜂房体与过滤器主体的体积比在 1 : 1.5 和 1 : 5 之间。通流蜂房体和过滤器主体的体积比优选在 1 : 2 和 1 : 4 之间。

[0027] 在根据本发明的设备中，铂和钯包含在氧化催化剂和柴油颗粒过滤器两者中的催化活性涂层中。贵金属铂和钯优选提供在一种或多种含氧载体材料上。如果合适，它们可以分别涂布到不同的载体材料上，或者可以一起提供到一种或多种载体材料上。在此，载体材料选自氧化铝、用氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、二氧化钛、氧化铈、铈锆混合氧化物、稀土金属倍半氧化物、沸石及其混合物。优选将氧化铝、用氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化钛和沸石用作载体材料。

[0028] 在氧化催化剂的优选实施方案中，提供铂和 / 或钯以便涂布到作为载体材料的氧化铝和 / 或铝硅酸盐上。在柴油颗粒过滤器的优选实施方案中，提供铂和 / 或钯以便涂布到用镧稳定的氧化铝上。氧化催化剂的催化活性涂层也优选含有沸石。沸石是否也存在于柴油颗粒过滤器的催化活性涂层中高度取决于根据本发明的设备的应用领域。如果该设备将用于乘用车中的柴油废气的纯化，那么在催化活性涂层中含有沸石的柴油颗粒过滤器是优选的。然而，在多用途运载车中，在柴油颗粒过滤器的催化活性涂层中沸石的有效比例经常导致与动态压力行为有关的不期望的缺点，因此不含沸石的柴油颗粒过滤器在此通常更合适。

[0029] 贵金属向所述的优选载体材料上的涂布使用本领域技术人员已知的常规的注射、沉淀方法（称为“初始润湿”的工作过程）以及从文献中得知的其它技术进行。在各种情况下优选使用哪种现有技术方法不仅取决于使用所述方法能够获得的贵金属颗粒尺寸，还取决于目标应用。

[0030] 已观察到，在平均颗粒尺寸为 5 至 10 纳米的富含铂的贵金属颗粒上，在 NO 的氧化中可以获得特别高的产率。为了在载体材料上产生这样的大的、富含铂的贵金属颗粒，例如可以选择使用贵金属前体化合物的常规的沉淀 - 注射方法，所述化合物仅适度地吸附在载体材料上。如果将以这种方式生产的涂层悬浮液形成壁流过滤器基材的壁，

那么产生在新生成的状态下具有非常高的 NO 氧化能力的催化活化柴油颗粒过滤器。所述类型的组件与具有不大于 6 : 1 的铂 : 钨之比的氧化催化剂相结合特别适合于根据本发明的废气纯化设备中, 在具有很低的过滤器运行温度的应用中 (在 NEDC 中平均温度 < 250°C) 用于柴油废气的纯化。

[0031] 对于高温应用或者对于具有高的颗粒负荷的废气的催化, 当需要频繁的“主动”柴油颗粒过滤器再生时, 相反, 相对更重要的是废气纯化设备具有高水平的老化稳定性, 因而废气纯化单元具有高水平的老化稳定性。优选用于这种应用的含贵金属的组件可以例如以下述方式产生: 将通常为含氧的载体材料用贵金属前体化合物的合适的水溶液进行润湿, 使得所述载体材料的孔被填充, 但是它保持自由流动。然后在随后的快速煅烧工艺中将贵金属热固定在孔中。由这种方法得到的含贵金属的粉末组分可以加工形成涂层悬浮液, 并涂布到或形成于通流蜂房体和 / 或过滤器主体中。

[0032] 催化活性涂层向通流蜂房体上以及向过滤器主体上的涂布, 或者所述催化活性涂层向壁流过滤器基材的壁的形成, 使用常规的具有后续的热后处理 (煅烧, 以及在合适的情况下通过合成气体或氢气而还原) 的浸涂工艺或泵送和抽吸涂布工艺进行, 所述工艺是在这些废气纯化单元的现有技术中充分已知的。

[0033] 所有在先已知的 SCR 催化剂均可以用于根据本发明的设备中。特别合适的是基于氧化钒的 SCR 催化剂和铁交换和 / 或铜交换的沸石化合物, 它们是现有技术中已知的并且是市售的。合适的还有基于过渡金属氧化物的 SCR 催化剂技术, 它含有例如铈氧化物和 / 或铈 - 过渡金属混合氧化物和 / 或氧化钨。

[0034] 该设备适合用于柴油废气的纯化, 并可优选用于机动车辆中。当柴油废气在对于该应用而言典型的条件下行进通过根据本发明的设备时, 柴油废气中所含的所有排放物被降低。

附图说明

[0035] 下面将基于一些实施例和附图对本发明进行更详细的解释, 在所述附图中:

[0036] 图 1 示出了模型气体中的 NO 转化率与催化剂上游的温度的关系, 这是对于 200 至 400°C 的温度范围在平均 NO₂/NO_x 比的测定中得到的典型测量结果; 平均 NO₂/NO_x 比由此按如下所述获得: 在 200 至 400°C 范围内, 确定曲线以下的面积 (积分) 并将其除以它与曲线以上 (最高至 100%) 的相应积分值之和。

[0037] 图 2 示出在根据本发明的系统 SYS_1、SYS_2、SYS_3 和 SYS_4 中以及在对比系统 VSYS_1、VSYS_2 和 VSYS_3 中, 柴油颗粒过滤器下游的模型废气中在 200-400°C 范围内的平均 NO₂/NO_x 比。

[0038] 图 3 示出了在模型废气中在“加热实验”中柴油颗粒过滤器下游的 HC 浓度与测量时间的关系曲线; 正十二烷的定量给料开始于 t = 900s; 反应器中的温度 = 常数 = 250°C; 在 t = 1800s 时测试结束; 为进行“加热性能”的评价, 规定在稳定期 (Einschwingen) (在所示实例中 t = 1500-1750s) 后的 HC 突破的幅度。

[0039] 图 4 示出在根据本发明的系统 SYS_1、SYS_2、SYS_3 和 SYS_4 中以及在对比系统 VSYS_1、VSYS_2 和 VSYS_3 中, 柴油颗粒过滤器下游的“加热实验”中的 HC 突破 [Vppm]。

[0040] 图 5 示出了模型气体测试的汇总结果——在根据本发明的系统 SYS_1、SYS_2、SYS_3 和 SYS_4 中以及在对比系统 VSYS_1、VSYS_2 和 VSYS_3 中，对于 200 至 400℃ 的温度范围在“加热实验”中在整个系统中所得的 HC 转化率 [%] 以及平均 NO₂/NO_x 比 [NO_x 中 NO₂ 的百分比]。

具体实施方式

[0041] 模型废气中的测试

[0042] 对于模型废气中的测试，生产了多种氧化催化剂和柴油颗粒过滤器。选择贵金属的量和比例以便对于所有的包含氧化催化剂和柴油颗粒过滤器的设备得到相同的贵金属成本。

[0043] 为生产根据本发明的氧化催化剂和对比催化剂，将均匀的硅-铝混合氧化物（相对于混合氧化物的总质量 SiO₂ 为 5 重量%；BET 表面积：150m²/g）用乙酸四氨合铂和硝酸四氨合钯的水溶液润湿，以使得所述均匀的硅-铝混合氧化物的孔被填充，同时粉末保持自由流动。在此，根据待生产的催化剂中将获得的目标量和比例（参见下表）选择溶液的贵金属含量和贵金属比例。为固定贵金属，将湿粉末在 300℃ 煅烧 4 小时。将以此方式获得的催化活化粉末悬浮在水中，在常规的浸涂工艺中研磨并涂布到具有 118 毫米的直径和 61 毫米的长度的圆柱形通流蜂房体上。该通流蜂房体每平方厘米具有 62 个孔，并具有 0.17 毫米的孔壁厚度。将得到的催化剂在 300℃ 煅烧 4 小时并随后用合成气体在 500℃ 处理 2 小时。以这种方式生产的氧化催化剂汇总于下表中：

[0044]

催化剂标识	贵金属总含量 [g/L]	贵金属比例 Pt : Pd
VDOC_A	2.108	20 : 1
VDOC_B	0.773	20 : 1
DOC_1	2.277	6 : 1
DOC_2	2.229	6 : 1
DOC_3	0.834	6 : 1
DOC_4	2.103	2 : 1
DOC_5	2.848	1 : 1

[0045] 备注：

[0046] • 以克为单位的贵金属总含量与催化剂的体积相关

[0047] • 带有前缀“DOC”的催化剂标识表示根据本发明的催化剂。带有前缀“VDOC”的催化剂标识表示对比催化剂。

[0048] 为生产该系统所需的催化涂布的柴油颗粒过滤器，将用氧化镧稳定的氧化铝（相对于混合氧化物的总质量 La_2O_3 为 4 重量%；BET 表面积： $180\text{m}^2/\text{g}$ ）用乙酸四氨合铂和硝酸四氨合钯的水溶液润湿，以使得所述均匀的硅-铝混合氧化物的孔被填充，同时粉末保持自由流动。在此，根据待生产的涂布催化剂中将获得的目标量和比例（参见下表）选择溶液的贵金属含量和贵金属比例。为固定贵金属，将湿粉末在 300°C 煅烧 4 小时。将以此方式获得的催化活化粉末悬浮在水中，在常规的浸涂工艺中研磨并形成到具有 144 毫米的直径和 152.4 毫米的长度的圆柱形陶瓷壁流过滤器基材（DURATRAP CO 200/12）的壁中。在此，将待涂布的涂料量选择为相对于基材体积 15 克/升。该壁流过滤器基材每平方厘米具有 31 个交替的闭合孔，并具有 0.3 毫米的孔壁厚度。将得到的催化活化柴油颗粒过滤器在 300°C 煅烧 4 小时并随后用合成气体在 500°C 处理 2 小时。以这种方式生产的柴油颗粒过滤器见下表：

[0049]

催化剂标识	贵金属总含量 [g/L]	贵金属比例 Pt : Pd
VDPF_A	0.176	4 : 1
DPF_1	0.706	12 : 1
DPF_2	0.177	12 : 1
DPF_3	0.353	12 : 1
DPF_4	0.265	14 : 1

[0050] 备注：

[0051] • 以克为单位的贵金属总含量与柴油颗粒过滤器的体积相关

[0052] • 带有前缀“DPF”的催化剂标识表示根据本发明的柴油颗粒过滤器。带有前缀“VDPF”的催化剂标识表示对比部分。

[0053] 使以此方式获得的氧化催化剂和柴油颗粒过滤器在表征之前进行人工老化过程。为此目的，将这些部分在 750°C 的炉中暴露于由氮气中的 10 体积%的水蒸气和 10 体积%的氧气组成的气氛中，历时 16 小时。

[0054] 对于在模型气体中的后续测试，由如此处理的氧化催化剂和柴油颗粒过滤器提取直径 25.4 毫米的钻芯。将如此获得的试样合并以形成下表所列的系统，并测试：

[0055]

系统标识	氧化催化剂 (流入侧)	柴油颗粒过滤器 (流出侧)	贵金属总 含量[g/L]	贵金属总比 例 Pt:Pd	体积比 DOC:DPF
VSYS 1	VDOC A	VDPF A	0.729	12.5:1	1:2.5
VSYS 2	DOC 1	VDPF A	0.777	5.6:1	1:2.5
VSYS 3	VDOC B	DPF 1	0.725	13.7:1	1:2.5
SYS 1	DOC 2	DPF 2	0.764	6.6:1	1:2.5
SYS 2	DOC 3	DPF 1	0.743	9.2:1	1:2.5
SYS 3	DOC 4	DPF 3	0.853	2.9:1	1:2.5
SYS 4	DOC 5	DPF 4	1.003	1.4:1	1:2.5

[0056] 备注：

[0057] • 以克为单位的贵金属总含量与废气纯化单元的体积有关

[0058] • 带有前缀“SYS”的系统标识表示根据本发明的系统构造。带有前缀“VSYS”的系统标识表示对比系统。

[0059] 将氧化催化剂和柴油颗粒过滤器安装到实验室模型气体系统的反应器中，其中将氧化催化剂布置在流入侧，将柴油颗粒过滤器布置在流出侧。首先，确定可在柴油颗粒过滤器下游获得的平均 NO_2/NO_x 。为此目的，设定如下测试条件：

[0060]

模型气体组成	
CO[Vppm]:	350
HC(丙烯:丙烷 = 2:1); [Vppm C₁]	270
NO[Vppm]	270
H₂[Vppm]	120
CO₂[体积%]	10.7
H₂O[体积%]	10
O₂[体积%]	6

[0061]

一般反应条件	
在整个系统中的空间速度 GHSV[h ⁻¹]	38.700
测试的温度范围[°C]:	100 至 450°C
评价的温度范围[°C]:	200 至 400°C
加热速度[°/分钟]:	14
开始测量之前的条件:	在测量气体中以 35°C/分钟加热到 500°C, 并冷却到 100°C
废气分析	
对柴油颗粒过滤器下游的[...]的在线测定	CLD/Ecophysics
柴油颗粒过滤器的 HC 的在线测定	Thermo-FID/Emerson Analytical

[0062] 通过对氧化催化剂入口的上游（定量给料值）和柴油颗粒过滤器出口的下游（测量值）的气体中氮氧化物含量和 NO 或 NO₂ 含量的测定，首先作为温度的函数确定穿过整个系统（氧化催化剂和柴油颗粒过滤器）的 NO 转化率。作为实例，图 1 显示了典型结果。为了确定柴油颗粒过滤器下游的在 200 至 400°C 的温度范围内的平均 NO₂/NO_x 比，通过对 NO 转化率曲线从 200°C 到 400°C 积分并将该积分值与它本身和相同温度范围内该曲线以上的面积（最高至 100%）之和相比而确定气体中的平均 NO₂ 比例。图 2 显示了如此获得的 NO₂/NO_x 比，它作为在 200 至 400°C 范围内受测试的系统的平均值而得到。

[0063] 在根据权利要求 1 的设备中，将用于从外部还原剂源引入还原剂的设备和用于去除氮氧化物的 SCR 催化剂布置在柴油颗粒过滤器的流出侧，为了保证 SCR 催化剂下游的连续地有效的脱氮作用，需要获得在 0.3 和 0.7 之间的 NO₂/NO_x 比。0.5 的 NO₂/NO_x 比是最优的。图 2 表明，在对比系统中，仅在系统 VSYS_3 中达到了最小比值 0.3。相反，根据本发明的所有受测试系统都达到了最小的 NO₂/NO_x 比。在系统 SYS_2 中获得最好的结果。在所述系统中，总 Pd : Pt 之比为 1 : 9.2。氧化催化剂中的 Pt : Pd 之比为 6 : 1。柴油颗粒过滤器的催化活性涂层中的 Pt : Pd 之比为 12 : 1。

[0064] 此外，用这些系统进行了所谓的“加热实验”。在所述类型的“加热实验”中，测试了由氧化催化剂和柴油颗粒过滤器组成的系统可以如何出色地将废气中的突然的、很高浓度的长链烃化合物转化。为此目的，在确定的时间在原本稳定的状态下，向氧化催化剂上游的废气流中定量加入正十二烷，并测定有多少烃突破到柴油颗粒过滤器的下游。[定量加料浓度 - 末端突破值] 与定量加料浓度的商也给出了对于长链烃的稳态转化率值，由此可以得出在所述恶化条件下 HC 氧化反应进行的强度。如果反应停止（氧化催化剂“熄灭”），所述转化率的最终值为 10% 以下。

[0065] 下表汇总了在“加热实验”中设定的测试条件：

[0066]

模型气体组成	
CO[Vppm]:	350
HC(十二烷); [Vppm C ₁]	8000
NO[Vppm]	500
H ₂ [Vppm]	120
CO ₂ [体积%]	10.7
H ₂ O[体积%]	10
O ₂ [体积%]	6
一般反应条件	
在整个系统中的空间速度 GHSV[h ⁻¹]	38.700
温度[°C]:	250°C
开始测量之前的条件:	在氮气中以 600°C/30.分钟预处理
废气分析	
在柴油颗粒过滤器下游对 NO _x 、NO 的在线测定	CLD/Ecophysics
对柴油颗粒过滤器下游的[...]的在线测定	Thermo-FID/Emerson Analytical

[0067] 图 3 作为实例显示了这种测量的典型结果。

[0068] 图 4 显示了对于受测试系统获得的结果，其中以 [Vppm] 为单位指明了 HC 突破的最终值。可以清楚地看出，在柴油颗粒过滤器下游具有最好的平均 NO₂/NO_x 比（见图 2）的对比系统 VSYS_3 也具有最高的 HC 突破（2350Vppm），因此具有最差的“加热性能”。不幸的是，相应的情况也从趋势上适用于根据本发明的系统 SYS_2。然而，贵金属从颗粒过滤器向上游的氧化催化剂中的等成本再分布并在同时保持贵金属之比（→ SYS_1）在根据本发明的这种系统中得到如下结果：可以将 HC 突破降到远低于 1000Vppm（在该情况下为 190Vppm），同时 NO₂/NO_x 比不因此降到 0.3 的值以下。在根据本发明的系统 SYS_3 和 SYS_4 中也获得出色的“加热性能”，同时保持良好的 NO₂/NO_x 比。

[0069] 图 5 汇总了所获得的所有模型气体结果。该图示出了在整个系统中在“加热实验”中获得的 HC 转化率 [%]，以及在 200 至 400°C 范围内的平均 NO₂/NO_x 比，它对应于以百分比表示的 NO₂ 在 NO_x 中的比例。详细的说明表明，在给定的实验边界条件下足够的 NO_x 转化率和“加热性能”之间的目标冲突可以最好地通过根据本发明的系统 SYS_3 和 SYS_4 得以解决。

[0070] 总之，可以说本文背景技术部分所述的所有目标已通过根据权利要求 1 的系统令人满意地达到。在遵循规定的氧化催化剂、柴油颗粒过滤器和整个系统中的铂：钨之

比的情况下，在所有相关的运行点可以保证柴油颗粒过滤器下游、SCR 催化剂上游的平均 NO_2/NO_x 比为至少 0.3，同时保证布置在流入侧的氧化催化剂在“主动”颗粒过滤器再生过程中足够好的“加热性能”。

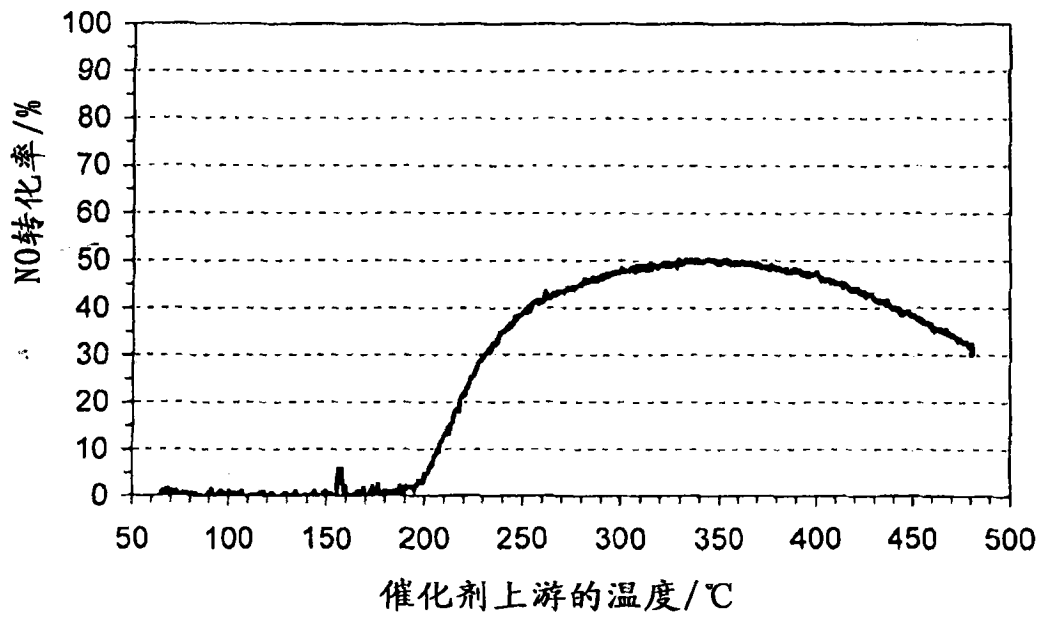


图 1

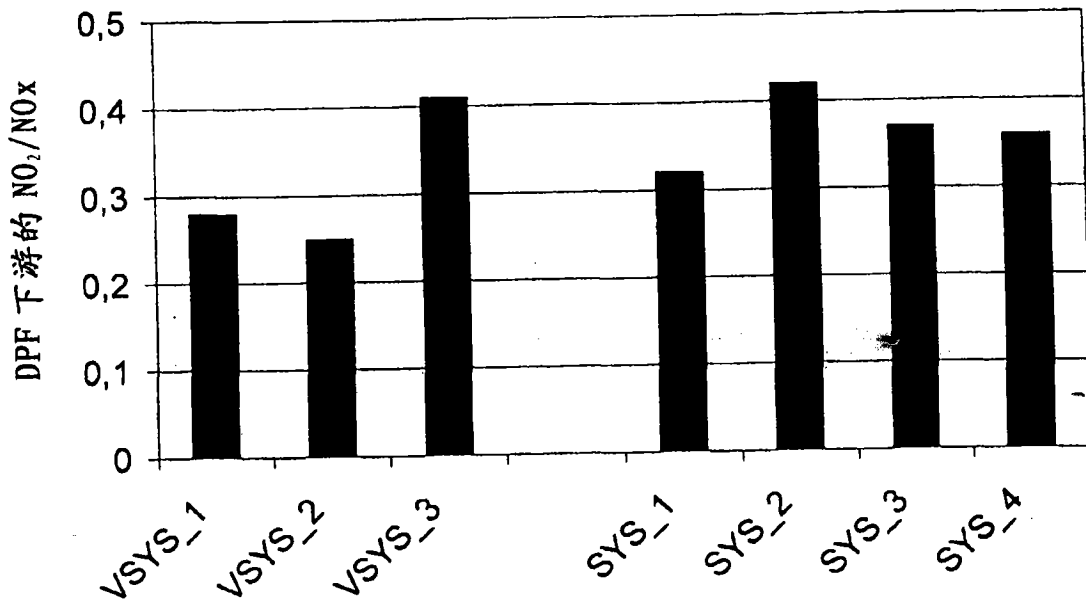


图 2

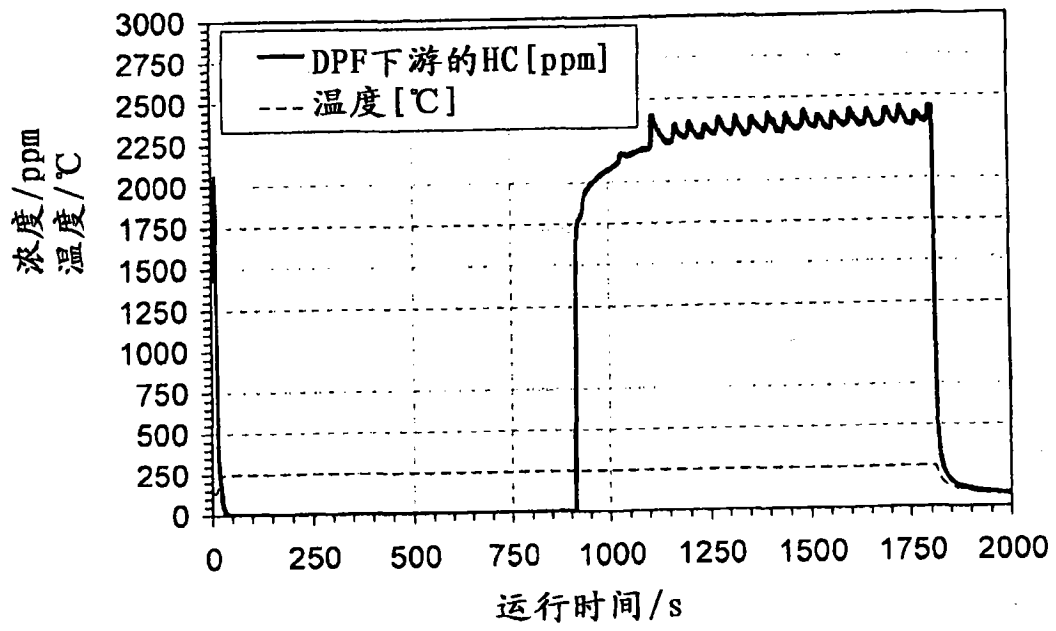


图 3

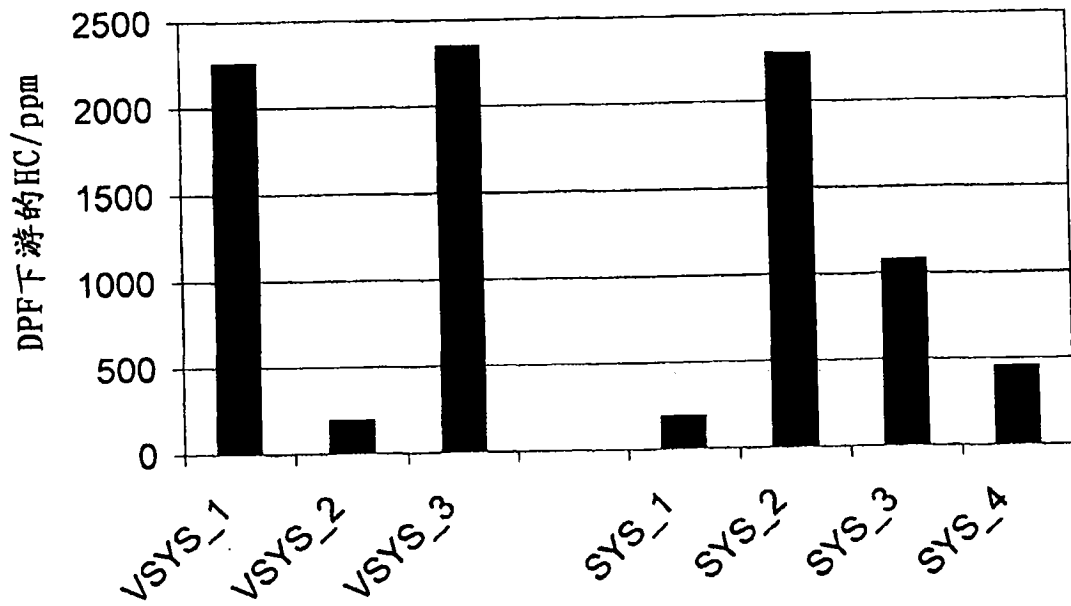


图 4

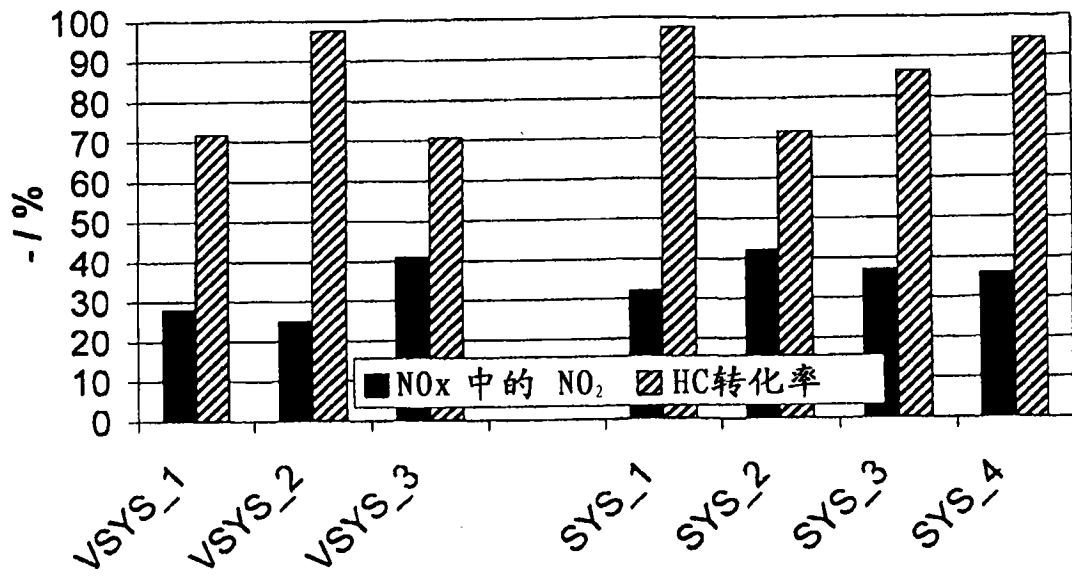


图 5