



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0029864

(51)⁷ B01J 23/00

(13) B

(21) 1-2012-01612

(22) 12/11/2010

(86) PCT/US2010/056485 12/11/2010

(87) WO/2011/081727 07/07/2011

(30) 12/638,166 15/12/2009 US

(45) 25/10/2021 403

(43) 25/12/2012 297A

(73) TRONOX LLC (US)

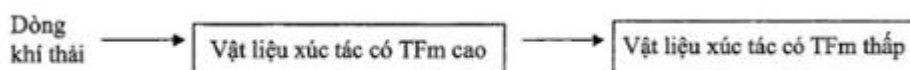
3301 NW 150th St, Oklahoma City, OK 73134

(72) CHAPMAN, David, Monroe (US).

(74) CÔNG TY LUẬT TRÁCH NHIỆM HỮU HẠN AMBYS HÀ NỘI (AMBYS HANOI)

(54) HỆ THỐNG VÀ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KHÍ THẢI CỦA ĐỘNG CƠ ĐIÊZEN

(57) Sáng chế đề cập đến hệ thống và phương pháp xử lý khí thải của động cơ điêzen. Hệ thống này gồm có hai chức năng, thứ nhất là hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc (SCR, selective catalytic reduction) và thứ hai là vật liệu tầng thu giữ để thu các thành phần xúc tác có tính dễ bay hơi có thể đánh giá được dưới các điều kiện tiếp xúc ở mức độ cao nhất. Thành phần xúc tác SCR thường dựa trên pha chính chứa titan oxit, với các thành phần chất xúc tác của pha phụ được bổ sung bao gồm một hoặc nhiều oxit của vanadi, silic, vonfram, molybden, sắt, xeri, phospho, đồng và/hoặc mangan vanadi. Vật liệu tầng thu giữ thường bao gồm pha chính của oxit có diện tích bề mặt cao như titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit, nhôm oxit, hoặc nhôm oxit được làm ổn định, ví dụ, trong đó vật liệu tầng thu giữ duy trì tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn của các oxit trong pha phụ ở mức thấp trong khoảng thời gian bị tiếp xúc nhiều nhất. Phương pháp xử lý khí thải nêu trên bao gồm việc xử lý dòng khí thải nóng bởi cả vật liệu tầng xúc tác và vật liệu tầng thu giữ, trong đó vật liệu tầng thu giữ có thể ở dạng hỗn hợp với vật liệu tầng xúc tác, hoặc có thể được bố trí phía dưới nó, hoặc cả hai cách, nhưng vẫn được duy trì ở nhiệt độ rất cao. Nhờ đó, các thành phần xúc tác dễ bay hơi như vanadi oxit và vonfram oxit được loại bỏ khỏi pha hơi của khí thải.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel, hệ thống này bao gồm hệ thống khử xúc tác chọn lọc để thu các hợp chất bay hơi như các hợp chất của vanadi và vonfram và vật liệu tầng thu giữ để thu các thành phần chất xúc tác có tính dễ bay hơi, và sáng chế cũng đề cập đến phương pháp xử lý khí thải của động cơ diesel.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc khử xúc tác chọn lọc (selective catalytic reduction, SCR) các oxit nitơ được tạo ra trong các động cơ đốt trong, cùng với các chất khử như ure và amoniac, là quy trình xúc tác quan trọng trong công nghiệp. Các chất xúc tác SCR gốc vanadi oxit sử dụng các chất mang xúc tác titan oxit được chấp nhận sử dụng cho các ứng dụng trong phương tiện vận chuyển đường bộ ở châu Âu trên các xe tải chạy bằng dầu diesel có trọng tải lớn, và các chất xúc tác này có hoạt tính cao và thể hiện khả năng chịu được tối ưu với các nhiên liệu chứa lưu huỳnh. Tuy nhiên, các chất xúc tác gốc vanadi oxit không được phê chuẩn bởi EPA để sử dụng trên đường phố ở Mỹ hoặc Nhật Bản. Việc chưa được phê chuẩn này bắt nguồn từ việc chưa quan tâm đến việc giải phóng vanadi oxit vào môi trường và độc tính tiềm tàng mà có thể đưa lên bắt nguồn từ việc tiếp xúc với vanadi oxit được thải ra từ ống bô. Một cơ chế thích hợp có khả năng gây ra sự mất mát vanadi oxit của chất xúc là sự bay hơi của oxit kim loại hoặc hydroxit kim loại ở nhiệt độ cao trong dòng các khí thải nóng.

Hơn nữa, các quy định mới đây về muội than và NOx đã được đưa ra từ đầu năm 2010 (ví dụ, các quy định Euro VI và US 2010) có thể đòi hỏi phải sử dụng cả hai bộ lọc hạt diesel (diesel particulate filter, DPF) nối tiếp nhau với chất xúc tác SCR. Theo một phương án (patent Mỹ số 7498010), chất xúc tác SCR được bố trí phía sau của DPF. Nếu không có giải pháp nào được đưa ra, thì sự tích tụ muội than trên DPF, cuối cùng sẽ bịt các ống dẫn dòng khí thải, và có thể gây ra sự giảm áp suất không thể chấp nhận tăng lên dọc theo thiết bị. Để tránh tình trạng này, muội than cần được loại bỏ

liên tục hoặc thỉnh thoảng nhờ sự đốt cháy. Do sự đốt cháy là quy trình tỏa nhiệt, nó được kết hợp với sự tăng nhiệt độ của thiết bị mà được truyền cho khí thải, và sự tăng nhiệt độ phụ thuộc vào lượng muội than thu được cũng như nhiệt độ của dòng khí thải ngược chiều với DPF. Những khí thải có nhiệt độ cao này, có thể đạt đến nhiệt độ bằng hoặc lớn hơn 750°C , sau đó sẽ đi qua chất xúc tác SCR. Do đó, gần đây có nhiều sự chú trọng về cải thiện độ ổn định nhiệt của chất xúc tác SCR, cả với chất xúc tác gốc vanadi oxit cũng như chất xúc tác Cu-, Fe- và các chất xúc tác gốc kim loại khác. Thường được chấp nhận rằng chất xúc tác phải ổn định ở nhiệt độ lên đến 800°C trong khoảng thời gian ngắn. Để thử nghiệm độ bền của các chế phẩm xúc tác, cần phải phát triển các thử nghiệm mà mô phỏng các điều kiện tiếp xúc trong thực tế. Các nhà nghiên cứu của hãng xe Ford trong tài liệu tham khảo [1] đã phát triển quy trình già hóa nhanh cho các chất xúc tác SCR mà mô phỏng các điều kiện trên đường trên khoảng cách bằng 120000 dặm (khoảng 193121km). Thử nghiệm này bao gồm bước cho chất xúc tác tiếp xúc với dòng khí phản ứng chứa nước (5% thể tích), trong khoảng thời gian 64 giờ ở nhiệt độ 670°C với lưu lượng khí tương đối cao (tốc độ của khí trong không gian tính theo giờ, $\text{GHSV} = 30000 \text{ giờ}^{-1}$). Các điều kiện về thời gian và nhiệt độ này được sử dụng làm điểm tham chiếu cho phương pháp theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ trong bản mô tả.

Không quan tâm đến độ bay hơi của vanadi oxit ở nhiệt độ cao, ví dụ khi chất xúc tác SCR được đặt ở phía sau DPF, có vấn đề là có thể làm hạn chế tính sẵn có đối với các chất xúc tác SCR hoạt động gốc vanadi oxit và là sự quan tâm chính trong việc phát triển chất xúc tác. Do đó, trong tình trạng kỹ thuật có nhu cầu về việc đánh giá mức độ bay hơi của vanadi oxit từ các chất xúc tác SCR. Hơn nữa, trong tình trạng kỹ thuật có nhu cầu về hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc khử NO_x mà thể hiện rằng không có sự tổn thất vanadi oxit ở giai đoạn sau đó. Mục đích của các phương án theo sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ trong phần mô tả để giải quyết các vấn đề còn tồn tại trong tình trạng kỹ thuật.

Tài liệu tham khảo

1. G. Cavataio, et al., Society of Automotive Engineers 2007-01-1575, 455 (2007).

2. Weckhuysen, B.M., and Keller, D.E., “Chemistry, Spectroscopy and the Role of Supported Vanadium Oxides in Heterogeneous Catalysis”, *Catalysis Today* 78:25-46, 2003.

3. Wachs, I.E., Kim, T., Ross, E.I., “Catalysis Science of the solid Acidity of Model Supported Tungsten Oxide Catalysts”, *Catalysis Today* 116:162-168, 2006.

4. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, John Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-02404-x:31, 1979.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc để thu các hợp chất bay hơi như hợp chất vanadi và vonfram, và đề xuất chế phẩm và quy trình để thu giữ các hợp chất bay hơi như vanadi và vonfram trong hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc này, ví dụ trong hệ thống kiểm soát khí thải của động cơ diesel. Hệ thống này thường bao gồm hai chức năng, chức năng thứ nhất là hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc (SCR) và chức năng thứ hai là vật liệu tầng thu giữ để thu các thành phần chất xúc tác có độ bay hơi có thể đánh giá được dưới các điều kiện tiếp xúc khắc nghiệt. Thành phần chất xúc tác SCR thường dựa trên pha chính là titan oxit, với các thành phần chất xúc tác có trong pha phụ được bổ sung bao gồm một hoặc nhiều oxit của vanadi, silic, vonfram, molybden, sắt, xeri, phospho, đồng và/hoặc mangan vanadi oxit. Vật liệu tầng thu giữ thường bao gồm pha chính chứa các oxit có diện tích bề mặt lớn như titan oxit được làm ổn định bởi silic đioxit, nhôm oxit hoặc nhôm oxit được làm ổn định, ví dụ, trong đó vật liệu tầng thu giữ duy trì tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn ở mức thấp của các oxit của pha phụ trong khoảng thời gian tiếp xúc khắc nghiệt. Phương pháp xử lý khí thải của động cơ diesel bao gồm bước xử lý các dòng khí thải nóng bởi cả vật liệu xúc tác và vật liệu tầng thu giữ, trong đó vật liệu tầng thu giữ có thể nằm trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác, hoặc có thể được đặt phía dưới vật liệu xúc tác, hoặc cả hai, nhưng vẫn được duy trì ở nhiệt độ khắc nghiệt. Do đó, các thành phần xúc tác dễ bay hơi như vanadi oxit và vonfram oxit được loại bỏ khỏi pha hơi của khí thải.

Theo một khía cạnh của sáng chế, thấy rằng lớp nền oxit có diện tích bề mặt lớn,

ổn định, bao gồm nhưng không bị giới hạn ở, titan oxit và nhôm oxit được làm ổn định bằng silic đioxit, có thể được sử dụng để thu giữ các thành phần dễ bay hơi, khi các thành phần này có mặt với mật độ thấp trên bề mặt lớp nền của tầng thu giữ sau khi thu giữ. Hơn nữa, liên quan đến các phương án thực hiện cụ thể, đáng ngạc nhiên là khi các thành phần dễ bay hơi thông thường có mặt với mật độ thấp trên bề mặt chất xúc tác trước khi tiếp xúc với các điều kiện khắc nghiệt, chúng cũng thể hiện tính bay hơi giảm tại các điều kiện khắc nghiệt, để sao cho các chất xúc tác “mật độ thấp” cũng có thể được sử dụng để làm giảm hoặc loại bỏ tính dễ bay hơi của thành phần chất xúc tác. Do đó, các thành phần dễ bay hơi, một khi được thu giữ, tốt hơn là gần như sẽ không được giải phóng lại vào pha khí thải. Do đó, theo một khía cạnh về hệ thống và phương pháp tạo ra các lớp nền oxit vô cơ có độ ổn định cao, diện tích bề mặt lớn mà có thể được sử dụng theo phương án trong đó các chất xúc tác có diện tích bề mặt lớn, ổn định hoặc được trộn với, hoặc được đặt phía sau so với vật liệu xúc tác SCR gốc V có độ ổn định thấp hơn trong đó các thành phần xúc tác có mặt với mật độ bề mặt tương đối cao, trong đó các chất xúc tác có diện tích bề mặt lớn, ổn định trước đó thu giữ và loại bỏ các hợp chất dễ bay hơi ra khỏi pha hơi ngay cả ở cùng nhiệt độ với thành phần xúc tác có mặt trong vật liệu xúc tác có mật độ bề mặt cao hơn và độ ổn định thấp hơn từ các hợp chất được bay hơi.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc để xử lý khí thải của động cơ diesel gồm các oxit nitơ và các hạt muội than của dầu diesel, hệ thống này bao gồm vật liệu tầng xúc tác gồm: pha chính bao gồm lớp nền gốc titan oxit, và pha phụ chứa thành phần xúc tác chứa ít nhất một oxit của vanadi, silic, vonfram, molypden, sắt, xeri, phospho, đồng hoặc mangan; và vật liệu tầng thu giữ, trong đó các oxit kim loại dễ bay hơi hoặc các hydroxit kim loại dễ bay hơi có nguồn gốc từ pha phụ của vật liệu tầng xúc tác được thu giữ bởi vật liệu tầng thu giữ và được duy trì với tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ là nhỏ hơn hoặc bằng 5; và trong đó vật liệu tầng thu giữ ở dạng hỗn hợp với vật liệu tầng xúc tác, hoặc được đặt phía sau vật liệu tầng xúc tác.

Phần mô tả trên đây không nhằm để tóm tắt đầy đủ hoặc hầu hết mọi khía cạnh trong bản mô tả mà chỉ nhằm để nhận biết các khía cạnh nổi bật khác nhau của bản mô tả. Các khía cạnh khác của sáng chế không được nêu cụ thể trên đây sẽ trở nên rõ ràng

dựa trên nội dung nêu trong phần mô tả dưới đây.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là hình vẽ dạng giản đồ thể hiện một phương án về hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc theo các khía cạnh của sáng chế, trong đó vật liệu tầng xúc tác được đặt phía trước vật liệu tầng thu giữ.

Fig.2 là hình vẽ dạng giản đồ thể hiện phương án khác của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc theo các khía cạnh của sáng chế, trong đó vật liệu tầng xúc tác và vật liệu tầng thu giữ được tổ hợp trong hỗn hợp.

Fig.3 là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tổng trị số đơn lớp phân đoạn và độ bay hơi của vanadi.

Fig.4 là đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa tổng trị số đơn lớp phân đoạn và độ bay hơi của vonfram.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong quá trình nghiên cứu về sự bay hơi các thành phần chất xúc tác (được mang trên các lớp nền oxit) trong các thử nghiệm ngưng kết nhanh, ở nhiệt độ cao, đáng ngạc nhiên là nhận thấy rằng các thành phần xúc tác thể hiện các mức độ bay hơi thay đổi phụ thuộc vào lớp nền xúc tác, và độ bay hơi của các vật liệu xúc tác được mang có thể về cơ bản khác với độ bay hơi của các oxit xóp. Trong trường hợp chất xúc tác được mang thể hiện sự bay hơi không đáng kể của các thành phần xúc tác, có mong muốn tạo ra các phương thức thu giữ các thành phần bị bay hơi được giải phóng vào trong dòng hơi. Một phương thức thu giữ các thành phần này mà dễ bay hơi ở nhiệt độ cao là đơn giản để chúng ngưng tụ ở nhiệt độ thấp hơn phía trước lớp nền xúc tác. Tuy nhiên, cách tiếp cận này còn có vấn đề do các thành phần dễ bay hơi có thể ngưng tụ trên các vị trí không được dự tính. Do đó, mong muốn hơn để tạo ra các phương thức để thu giữ các thành phần dễ bay hơi ngay cả ở nhiệt độ được duy trì ở mức cao như có thể tiếp xúc với lớp nền xúc tác. Các khía cạnh của sáng chế do đó được định hướng đến hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel, và sử dụng hệ thống xử lý này, mà bao gồm hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc gốc vanadi oxit (chất xúc tác SCR gốc V) và bao gồm "tầng thu giữ" hoặc được trộn với, hoặc ngay

phía sau chất xúc tác SCR gốc V. Chức năng của tầng thu giữ là để thu giữ và giữ lại bất kỳ các hợp chất dễ bay hơi nào ngay cả ở nhiệt độ tăng cao và các điều kiện dòng khí tiếp cận các điều kiện được thử nghiệm trong phần xúc tác của hỗn hợp tầng thu giữ/xúc tác, hoặc tầng xúc tác phía trên, để các thành phần dễ bay hơi do đó được loại bỏ khỏi pha hơi của khí thải.

Theo một phương án thực hiện của sáng chế, trong đó vật liệu xúc tác và vật liệu tầng thu giữ bao gồm hỗn hợp, tỷ lệ thể tích/thể tích của vật liệu xúc tác và vật liệu tầng thu giữ có thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1:20 đến 20:1, và tốt hơn là, ví dụ, nằm trong khoảng từ 1:10 đến 10:1.

Hơn nữa, được sử dụng ở đây, các thuật ngữ “tầng xúc tác”, “vật liệu xúc tác,” và “vật liệu tầng xúc tác” có thể được sử dụng thay thế cho nhau. Tương tự, các thuật ngữ “tầng thu giữ,” “vật liệu tầng thu giữ,” và “vật liệu tầng thu giữ” có thể được sử dụng thay thế cho nhau.

Được sử dụng ở đây, thuật ngữ “gần như tất cả” có nghĩa là ít nhất 90% vật liệu được đề cập đến, hoặc tốt hơn là ít nhất 95% vật liệu được đề cập đến, hoặc tốt hơn nữa là ít nhất 96% vật liệu được đề cập đến, hoặc tốt hơn nữa là ít nhất 97% vật liệu được đề cập đến, hoặc tốt hơn nữa là ít nhất 98% vật liệu được đề cập đến, hoặc tốt hơn nữa là ít nhất 99% vật liệu được đề cập đến.

Hiện nay được nhận thấy rằng các lớp nền oxit có diện tích bề mặt lớn, ổn định, bao gồm nhưng không bị giới hạn với, titan oxit và nhôm oxit được làm ổn định bằng silic đioxit, có thể được sử dụng để thu giữ các thành phần dễ bay hơi, khi các thành phần nói trên có mặt với mật độ thấp trên bề mặt lớp nền của vật liệu tầng thu giữ sau khi thu giữ chúng. Hơn nữa, đối với các phương án thực hiện nhất định, đáng ngạc nhiên là nhận thấy rằng khi các thành phần dễ bay hơi thông thường có mặt với mật độ thấp trên bề mặt của chất xúc tác trước khi tiếp xúc với các điều kiện khắc nghiệt, chúng cũng thể hiện độ bay hơi giảm đi ở các điều kiện khắc nghiệt, để các chất xúc tác “mật độ thấp” này cũng có thể được sử dụng để làm giảm hoặc loại bỏ tính dễ bay hơi của thành phần xúc tác. Do đó, một khía cạnh chính của sáng chế là đề xuất các lớp nền oxit vô cơ có diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cao có thể được sử dụng dưới kết cấu trong đó các lớp nền diện tích bề mặt lớn, ổn định hoặc được trộn với, hoặc

được đặt phía sau vật liệu xúc tác SCR gốc V, có độ ổn định thấp hơn trong đó các thành phần xúc tác có mặt với mật độ bề mặt tương đối cao, trong đó các lớp nền có diện tích bề mặt lớn, ổn định để thu và loại bỏ các hợp chất dễ bay hơi khỏi pha hơi ngay cả ở cùng nhiệt độ có mặt trong vật liệu xúc tác có mật độ bề mặt cao hơn và độ ổn định thấp hơn khỏi các hợp chất đã được bay hơi.

Kết cấu này, được thể hiện dưới dạng giản đồ trong Fig.1, có thể đạt được, theo một phương án làm mẫu bằng cách điều chế các chất xúc tác được phủ lớp tráng “được chia thành vùng”, tức là, độ ổn định thấp hơn, chất xúc tác SCR gốc V có mật độ bề mặt cao hơn được đặt ở vị trí phía trước của thiết bị, trong khi oxit vô cơ mật độ bề mặt thấp, diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cao được đặt ở vị trí hướng về phía sau của thiết bị.

Kết cấu khác, được thể hiện dưới dạng giản đồ trong Fig.2, có thể đạt được theo một phương án thực làm mẫu bằng cách ép trôi kết hợp (hoặc phương thức trộn khác) các vật liệu xúc tác và các vật liệu của tầng thu giữ. Khi oxit có diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cao được chứa trong chế phẩm là lớp nền tốt cho các chất xúc tác SCR gốc V, sau đó vật liệu tầng thu giữ có thể là chất xúc tác hoạt tính ngay cả khi nó tích tụ các oxit dễ bay hơi từ chất xúc tác ít ổn định hơn. Các vật liệu gốc titan oxit thích hợp được sử dụng trong kết cấu này có dạng các lớp nền có diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cao được mô tả trong các đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế trước đây (đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 12/533414). Tham khảo ví dụ dưới đây về chất xúc tác SCR gốc V có mật độ bề mặt cao hơn, độ ổn định thấp hơn là vanadi oxit với lượng bằng 2% tính theo trọng lượng được mang trên chất xúc tác DT-52TM có sẵn trên thị trường (bản thân DT-52TM là vật liệu chứa WO₃ với lượng bằng khoảng 10% tính theo trọng lượng và TiO₂ (dạng anataza) với lượng bằng khoảng 90% tính theo trọng lượng và có diện tích bề mặt BET bằng khoảng 90m²/g). Tuy nhiên, chất xúc tác này là chất xúc tác SCR có hoạt tính cao dưới các điều kiện thông thường, nhưng thể hiện sự giảm đáng xem xét của diện tích bề mặt sau khi tiếp xúc với các điều kiện khắc nghiệt. Do đó, một phương án theo sáng chế bao gồm hỗn hợp của vanadi oxit trên vật liệu xúc tác DT-52TM với các vật liệu hoặc chất xúc tác gốc titan oxit trong đơn trước đây (đơn yêu cầu cấp patent Mỹ số 12/533414). Ví dụ, hỗn hợp có thể đạt được trong các ứng dụng ép trôi hoặc phủ lớp tráng hoặc phương pháp thích hợp bất kỳ khác để tạo ra các hỗn

hợp được đặt rải rác của các vật liệu dạng hạt. Theo phương án thực hiện thứ hai, sáng chế bao gồm hệ thống có diện tích bề mặt lớn, nhôm oxit có độ ổn định cao (hoặc vật liệu tầng thu giữ thích hợp khác) được đặt phía sau vanadi oxit trên chất xúc tác DT-52™ (hoặc vật liệu xúc tác thích hợp bất kỳ khác). Ví dụ, vật liệu nền chứa titan oxit có thể được sử dụng trong bản mô tả gồm, nhưng không giới hạn với, các vật liệu bao gồm các hạt titan oxit dạng anatasa bao gồm $\geq 85\%$ trọng lượng khô của TiO_2 và $\leq 10\%$ trọng lượng khô của SiO_2 , trong đó SiO_2 có bản có dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Vật liệu có thể còn bao gồm, ví dụ, từ 3% đến 10% WO_3 và có thể có diện tích bề mặt BET ít nhất bằng $80\text{m}^2/\text{gm}$. Vật liệu có thể bao gồm $\geq 85\%$ trọng lượng khô của TiO_2 , từ 3% đến 10% SiO_2 , và từ 3% đến 10% trọng lượng khô của WO_3 , ví dụ. SiO_2 có thể có mặt ở trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi vật liệu được nung kết. Dạng vi hạt nhỏ của SiO_2 có thể bao gồm đường kính $< 5\text{nm}$. Dạng có trọng lượng phân tử thấp của SiO_2 có thể bao gồm $\text{MW} < 100000$. SiO_2 có thể bao gồm các nguyên tử silic gần như (ví dụ, $> 50\%$) trong các môi trường kết hợp Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 . SiO_2 có thể bao gồm các miếng đệm gần như có thể có chiều sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân phối lại như được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét hoặc bởi kính hiển vi điện tử truyền qua. TiO_2 được sử dụng có thể tùy ý được điều chế với sự có mặt của ure. Vật liệu, theo một phương án thực hiện được ưu tiên, bao gồm silic đioxit gần như dưới dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Điều này có nghĩa là trên 50% silic đioxit dưới dạng có trọng lượng phân tử thấp ($\text{MW} < 100000$) hoặc dạng hạt nano nhỏ (đường kính $< 5\text{nm}$), hoặc kết hợp cả hai. Theo một phiên bản được tốt hơn, silic đioxit bao gồm $> 60\%$ các dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Theo một phiên bản được tốt hơn, silic đioxit bao gồm $> 70\%$ các dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc các dạng hạt nano nhỏ. Theo một phiên bản tốt hơn, silic đioxit bao gồm $> 80\%$, và được tốt hơn, $> 90\%$, các dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc các dạng hạt nano nhỏ của silic đioxit. Hơn nữa, trọng lượng phân tử thấp và các dạng hạt nano nhỏ của vật liệu ưu tiên có diện tích bề mặt hình học $> 450\text{m}^2/\text{g}$.

Nói cách khác, vật liệu bao gồm $\geq 85\%$ trọng lượng khô của TiO_2 , từ 5,0%

đến 9,0% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3,0% đến 7,0% trọng lượng khô của WO_3 . Cụ thể hơn, vật liệu bao gồm từ 87% đến 89% trọng lượng khô của TiO_3 , từ 7% đến 9% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3% đến 5% trọng lượng khô của WO_3 . Theo một phương án thực hiện vật liệu bao gồm khoảng 88% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô TiO_2 , khoảng 8% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô SiO_2 , và khoảng 4% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô WO_3 . Theo một phương án thực hiện, % trọng lượng của WO_3 nhỏ hơn % trọng lượng của SiO_2 . Theo một phương án thực hiện, vật liệu có diện tích bề mặt khác có ít nhất $80\text{m}^2/\text{gm}$, và tốt hơn ít nhất $100\text{m}^2/\text{gm}$. Theo một phương án thực hiện khác, vật liệu bao gồm $\geq 85\%$ trọng lượng khô của TiO_2 , từ 3,0% đến 8,0% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 4,0% đến 9,0% trọng lượng khô của WO_3 . Cụ thể hơn, vật liệu bao gồm $\geq 87\%$ trọng lượng khô của TiO_3 , từ 3% đến 6% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 4% đến 8% trọng lượng khô của WO_3 . Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, vật liệu bao gồm khoảng 90% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô TiO_2 , khoảng 4% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô SiO_2 , và khoảng 6% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô WO_3 . Theo một phương án thực hiện, % trọng lượng của WO_3 lớn hơn % trọng lượng của SiO_2 . Theo một phương án thực hiện, vật liệu có diện tích bề mặt khác có ít nhất $80\text{m}^2/\text{gm}$, và tốt hơn ít nhất $100\text{m}^2/\text{gm}$. Theo một phương án thực hiện, thành phần TiO_2 của vật liệu được sử dụng trong bản mô tả gần như bao gồm diện tích bề mặt $< 400\text{m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ xốp $< 0,40\text{cm}^3/\text{g}$.

Các phương án thực hiện theo các khía cạnh sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ do có khả năng sử dụng các chất xúc tác SCR góc V dưới dạng trong đó vật liệu xúc tác và cả vật liệu của lớp nền xúc tác, sẽ được tiếp xúc với nhiệt độ rất cao.

Điều này hỗ trợ để tính toán các thông số phục vụ để nhận biết các vật liệu tăng thu giữ, và một thông số gồm có mật độ bề mặt $\rho_{\text{bề mặt}}$, (nguyên tử/ nm^2) của thành phần chất xúc tác trên vật liệu nền. Chất xúc tác và vật liệu tăng thu giữ theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ thường gồm có pha chính (phần khối lượng lớn hơn khoảng 0,7) và một hoặc nhiều các pha phụ (phần khối lượng nhỏ hơn khoảng 0,3) trong đó pha phụ được coi như tồn tại trên bề mặt của pha chính. Ví dụ, chất xúc tác SCR chứa titan oxit thường chứa pha phụ bao gồm vanadi oxit (thường nhỏ hơn 5%), vonfram oxit (thường nhỏ hơn 15%), và tùy ý là silic đioxit (thường nhỏ hơn

15%), được lắng trên bề mặt của titan oxit (pha chính). Khi các pha chính có mặt với phần khối lượng rất thấp, chúng có thể tồn tại trong trạng thái phân tán nguyên tử, chỉ được liên kết với vật liệu nền. Ngược lại, khi các pha phụ có mặt với các phần khối lượng cao hơn, chúng có thể bắt đầu tạo thành các liên kết đồng nhất và do đó tạo thành một hoặc nhiều lớp trên vật liệu nền. Trong các trường hợp khắc nghiệt, các pha phụ có thể kết tinh thực sự, tạo thành ví dụ, vonfram oxit tinh thể dạng khối dưới dạng kết tinh đơn nghiêng tự nhiên của nó, trong hỗn hợp riêng với titan oxit lớp nền. Trong giai đoạn này, có thể thấy rằng các pha phụ phát triển đặc điểm hóa học điển hình hơn so với đặc điểm của pha khối của oxit phụ. Trong các trường hợp đặc biệt của vanadi oxit và vonfram oxit, các oxit khối có thể thể hiện tính bay hơi dưới các điều kiện nhiệt độ khắc nghiệt, hơi nước, tốc độ dòng khí và thời gian.

Như có thể được xác định từ tài liệu hóa học, lượng tối đa của vanadi oxit có thể được duy trì trong trạng thái phân tán cao trên titan oxit mà không tạo thành tinh thể vanadi oxit [2] là 7,1 V nguyên tử/nm², và mật độ này được giả thuyết để thể hiện độ che phủ đơn lớp. Độ che phủ đơn lớp của vonfram oxit được phân tán ở mức độ lớn trên titan oxit [3] được đánh giá để xuất hiện với tải trọng của vonfram oxit bằng 4,5W/nm², và tải trọng với silic đioxit trong tài liệu tham khảo [4] được đánh giá để xuất hiện với tải trọng của silic đioxit bằng 6 nguyên tử Si/nm². Các mật độ bề mặt đơn lớp, hoặc đầy đủ này, hoặc mật độ bề mặt đơn lớp, $\rho_{\text{bề mặt, đơn lớp}}$, với các pha phụ được phân tán ở mức độ cao có thể được sử dụng để định rõ thêm độ che phủ phân đoạn thực sự tại phần khối lượng, $f_{m,i}$, trong các pha phụ (i) trong chất xúc tác thực tế:

$$f_{m,i} = \rho_{\text{bề mặt, i}} / \rho_{\text{bề mặt, đơn lớp, i}}$$

Trong trường hợp có nhiều các oxit được tạo nên (ví dụ, silic đioxit, vonfram oxit và vanadi oxit) trong chất xúc tác thực, tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn Tf_m sau đó có thể được định rõ dưới dạng tổng của $f_{m,i}$ với mỗi oxit được tạo nên pha phụ. Từ các định nghĩa trên, rõ ràng rằng sự kết hợp của diện tích bề mặt nền pha chính lớn và phân đoạn khối lượng pha phụ nhỏ dẫn đến tổng độ che phủ phân đoạn ở mức rất thấp của các oxit thành phần. Sự kết hợp này được mong muốn với các vật liệu tầng thu giữ theo các khía cạnh sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ. Hơn nữa, do mục tiêu của các khía cạnh theo sáng chế được bộc lộ ở đây và được bảo hộ là để thu các oxit để

bay hơi dưới các điều kiện tiếp xúc khắc nghiệt, kéo theo mong muốn về diện tích bề mặt với oxit pha chính ổn định và làm giảm đáng kể kết quả của các điều kiện tiếp xúc. Diện tích bề mặt có liên quan được sử dụng trong định nghĩa này là diện tích được đo sau khi tiếp xúc các vật liệu tầng thu giữ hoặc các vật liệu xúc tác với các điều kiện khắc nghiệt kích thích sự tiếp xúc thời gian dài. Diện tích bề mặt ổn định do đó có nghĩa là sự giảm tối thiểu diện tích bề mặt từ giai đoạn mới (trước khi tiếp xúc) và giai đoạn hóa già (sau khi tiếp xúc). Điều kiện để bao phủ phân đoạn thấp cũng có đặc tính mong muốn của bản thân các vật liệu xúc tác, khi tính dễ bay hơi của thành phần được tìm thấy được tối thiểu dưới điều kiện đó. Sau đó mong muốn vật liệu xúc tác để giữ được đáng kể diện tích bề mặt trong khi tiếp xúc với các điều kiện khắc nghiệt.

Các ví dụ và các phương án thực hiện ở đây và dưới đây đề cập đến các vật liệu titan oxit và nhôm oxit khác nhau có thể bao gồm pha chính của vật liệu tầng xúc tác hoặc vật liệu tầng thu giữ theo sáng chế. Tuy nhiên, các pha chính của lớp nền xúc tác và vật liệu tầng thu giữ không giới hạn các vật liệu này và cũng có thể bao gồm, riêng lẻ hoặc kết hợp, titan oxit khác, titan oxit được làm ổn định silic đioxit, nhôm oxit (gồm, nhưng không giới hạn với, boehmit, gama và alpha nhôm oxit), nhôm oxit được làm ổn định (ví dụ, nhôm oxit được làm ổn định bởi lantan hoặc các nguyên tố khác thuộc họ lantan), silic đioxit vô định hình, silic đioxit-nhôm oxit, zeolit (gồm, nhưng không giới hạn với, faujasit, mordenit, ZSM-5 và Beta zeolit), và/hoặc rây phân tử. Theo một phương án thực hiện, pha phụ của vật liệu tầng thu giữ được sử dụng trong hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc theo các khía cạnh sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ duy trì tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên pha chính nhỏ hơn hoặc bằng 5 dưới các điều kiện được gặp phải trong các thử nghiệm sự hóa già tăng thêm được phát triển bởi Ford Co. Trong tài liệu tham khảo [1] để kích thích thời gian tồn tại (ví dụ, 120000 dặm) của sự tiếp xúc trên đường với chất xúc tác SCR được đặt phía sau từ DPF. Các điều kiện thử nghiệm Ford trong tài liệu tham khảo [1], ví dụ, sự tiếp xúc với nhiệt độ 670°C trong khoảng thời gian 64 giờ với tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ (GHSV) bằng 30000 giờ⁻¹ với 5% thể tích nước. Các điều kiện thử nghiệm khác có thể được sử dụng là nhiệt độ 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ và GHSV bằng xấp xỉ 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước. Ví dụ, các vật liệu được đề cập đến trong bản mô tả có dạng MC-X5v1 và MC-X5v2 có T_{fm} nhỏ hơn hoặc bằng

khoảng 3 sau các lần tiếp xúc này. Theo một phiên bản khác minh họa các vật liệu không đáp ứng với các yêu cầu thu giữ vật liệu theo sáng chế, DT-52TM với 2% trọng lượng V₂O₅ có T_f_m lớn hơn khoảng 3 sau khi tiếp xúc tại điều kiện tương đối êm dịu ở nhiệt độ 670°C trong khoảng thời gian 4 giờ với GHSV > 10000 giờ⁻¹ và xấp xỉ 5% H₂O. Tốt hơn là, các điều kiện tiếp xúc mô phỏng sự tiếp xúc trong thời gian dài của các chất xúc tác dưới các điều kiện thực tế. Ngoài ra, mức độ hóa già xuất hiện (và làm tăng diện tích bề mặt cuối cùng và T_f_m) cũng phụ thuộc vào hàm lượng vanadi oxit. Trong bản mô tả hàm lượng vanadi oxit của các chất xúc tác tốt hơn là nằm trong khoảng vanadi oxit 0,5% và 5%, và tốt hơn là nằm trong khoảng vanadi oxit 1% và 3%.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Thiết bị thử nghiệm sau đây được thiết kế để cung cấp sự minh họa các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ. Các mẫu chất xúc tác SCR chứa các thành phần chất xúc tác gồm một hoặc nhiều vanadi oxit, vonfram oxit và/hoặc silic đioxit, được hóa già ở nhiệt độ tăng cao trong dòng khí chứa H₂O và O₂, mỗi thành phần với 5% thể tích, và NO và NH₃, mỗi thành phần với 500 phần triệu (parts per million - ppm), với sự phần còn lại gồm N₂. Dòng khí này là hỗn hợp điển hình gần giống chế phẩm chứa các khí dưới các điều kiện thực. Các hơi vô cơ thoát ra từ các mẫu xúc tác sau đó được thu giữ trên “tầng thu giữ” được đặt phía dưới chất xúc tác nhưng vẫn trong vùng nóng của buồng đốt. Để việc tiếp cận được thành công, các hơi có thành phần dễ bay hơi, trong trường hợp này, là các oxit và các hydroxit của vanadi oxit và vonfram oxit, phải phản ứng nhanh và phản ứng có định lượng với vật liệu tầng thu giữ ở nhiệt độ tăng cao của thử nghiệm. Nếu điều kiện này đáp ứng, thì lượng được thu giữ phía sau cũng là một phép đo gián tiếp cho oxit áp lực hơi nước đang nói đến. Trong phần thảo luận dưới đây, hai lượng (lượng được thu và áp lực hơi của thành phần dễ bay hơi) được sử dụng thay thế cho nhau.

Ví dụ 1: Cân bằng khối lượng

Trong ví dụ này, sử dụng vật liệu xúc tác bao gồm DT-52TM với vanadi oxit chiếm 2% trọng lượng (được điều chế bằng cách bay hơi dung dịch monoetanolamin kiềm/vanadi oxit) được giữ trong vị trí phía trước tầng thu giữ, trong các thử nghiệm để chứng minh rằng các thành phần dễ bay hơi từ mẫu chất xúc tác có

thể được thu định lượng bằng tầng phía dưới. Lớp nền DT-52TM có bán trên thị trường của Millennium Inorganic Chemical, Inc. (MIC), và có hợp phần gồm 90% TiO₂, 10% WO₃. Gama nhôm oxit (của công ty Alfa Aesar, nhôm oxit, gama, lớp nền xúc tác, diện tích bề mặt lớn, có hai trạng thái) được sử dụng làm vật liệu tầng thu giữ và sau đó được nung khô ở nhiệt độ 800°C trong khoảng thời gian 6 giờ trong không khí, và có diện tích bề mặt danh định bằng 200m²/g. Một lượng nhỏ, 0,2g có mắt lưới - 14/+24, của nhôm oxit được đặt trong ống của bộ phản ứng tại vị trí phía sau mẫu xúc tác. Tầng thu giữ nhôm oxit được tách từ lượng tương đương (0,2g) có mắt lưới - 14/+24 của mẫu xúc tác bởi nút ngăn (< 1cm) bằng sợi thạch anh. Thứ hai, nút ngăn bằng sợi thạch anh phía sau tầng thu giữ nhôm oxit được sử dụng để duy trì vị trí của nhôm oxit. DT-52TM với 2% trọng lượng vanadi oxit được chọn làm mẫu xúc tác trong thử nghiệm này do nó đã được biết đến trong lĩnh vực kỹ thuật và vật liệu không có độ ổn định cao ở nhiệt độ cao. Để xác nhận điều này, diện tích bề mặt của DT-52TM được pha tạp vanadi oxit, ban đầu là 58m²/g, trong khi diện tích bề mặt của vật liệu được tiếp xúc và được thu hồi (như được mô tả dưới đây) là 12m²/g. Do đó vật liệu xúc tác đã trải qua sự giảm đáng kể diện tích bề mặt trong khi tiếp xúc. Vật liệu xúc tác và vật liệu tầng thu giữ nhôm oxit sau đó được tiếp xúc ở nhiệt độ 750°C trong khoảng thời gian 1 giờ với toàn bộ dòng khí là 65L/giờ, và cả mẫu xúc tác và mẫu tầng xúc tác đều được thu hồi thủ công để phân tích. Nhiệt độ tiếp xúc là 750°C được chọn thay vì nhiệt độ 670°C do nhiệt độ 750°C tạo ra lượng chất xúc tác có thể so sánh được xuất hiện trong thời gian ngắn hơn để thử nghiệm có thể được rút ngắn từ 64 giờ xuống từ 1 đến 4 giờ, trong khi vẫn đạt được các kết quả điển hình. Dòng khí này thể hiện GHSV bằng ~200000 giờ⁻¹, và do đó cao hơn gấp nhiều lần so với dòng khí được sử dụng trong thử nghiệm Ford trong tài liệu tham khảo [1]. Tuy nhiên, dòng cao hơn có thể làm cho sự vận chuyển hơi chứa các thành phần dễ bay hơi được nêu bật bởi tác dụng của định luật tác dụng khối lượng, để làm giảm gánh nặng của việc thu hồi và phân tích thành phần dễ bay hơi sau đó. Do các lượng ít hơn của các thành phần dễ bay hơi sẽ được vận chuyển và thu hồi bằng cách sử dụng các điều kiện dòng thấp hơn, thử nghiệm này được xem là phương pháp rất chính xác để xác định độ bay hơi của thành phần.

Sau khi tiếp xúc, từng mẫu được phân tách bởi HF chứa nước đậm đặc, và được phân tích bởi ICPEs với vonfram và vanadi. Giới hạn phát hiện là 2,5µg với mỗi V và W trên mỗi gam (ppm) của vật liệu thu giữ (ví dụ, nhôm oxit).

Các kết quả, được thể hiện dưới dạng mức trung bình của 4 lần chạy riêng lẻ, được đưa ra trong Bảng 1.

Bảng 1

Mô tả	V (ppm)	W (ppm)
Chất xúc tác ban đầu (DT-52 TM với 2% trọng lượng vanadi oxit)	10075	72675
Chất xúc tác được thu hồi	10425	71975
Vật liệu thu giữ ban đầu (gama nhôm oxit)	0	0
Vật liệu thu giữ được thu hồi	19	4525
Cân bằng khối lượng, %	104	105
Độ lệch chuẩn, %	4,5	5,4

Có thể nhận thấy rằng sự tổn thất V trong pha hơi là tối thiểu nhưng có thể đo được, trong khi sự tổn thất W có thể đánh giá được do vật liệu nhôm oxit thu giữ được thu hồi chứa khoảng 0,45% trọng lượng W. Ngoài ra, có thể nhận thấy rằng sự cân bằng khối lượng của mỗi chất cơ bản là 100%, do sự cân bằng khối lượng trung bình được đo trong một độ lệch chuẩn với giá trị theo lý thuyết.

Ví dụ 2: Chứng minh độ ổn định của vật liệu thu giữ

Ví dụ này chứng minh rằng một khi vonfram oxit và vanadi oxit có mặt trên bề mặt của vật liệu thu giữ có diện tích bề mặt lớn, ổn định cao (trong trường hợp này, gama nhôm oxit) không bay hơi dưới các điều kiện thử nghiệm, ngay cả khi vượt quá nhiệt độ tiếp xúc cao. Do đó, mẫu nhôm oxit gama (của công ty Alfa Aesar, nhôm oxit, gama, lớp nền xúc tác, diện tích bề mặt cao, có hai trạng thái) được nạp với 47013ppm W và 11200ppm V (bằng cách lắng từ dung dịch monoetanolamin kiềm) và sau đó được nung ở nhiệt độ 600°C trong khoảng thời gian 6 giờ trong không khí. Mẫu xúc tác này được đặt phía trước vật liệu thu giữ phía sau (nhôm oxit gama không được

pha tạp) như trong Ví dụ 1. Các thử nghiệm riêng rẽ chứng minh là diện tích bề mặt của nhôm oxit pha tạp W và V là $191\text{m}^2/\text{g}$ sau khi tiếp xúc ở nhiệt độ 750°C trong khoảng thời gian 16 giờ trong khí quyển chứa 10% H_2O , chứng minh độ ổn định cao của vật liệu. Chất xúc tác và vật liệu thu giữ sau đó được tiếp xúc với dòng chất phản ứng ở nhiệt độ 750°C trong khoảng thời gian 1 giờ với tốc độ dòng khí bằng $65\text{L}/\text{giờ}$, và các mẫu đã sử dụng được thu hồi và phân tích. Không có lượng W hoặc V đo được trên tầng thu giữ, để các oxit này thể hiện tính không bay hơi khi được mang trên lớp nền nhôm oxit ổn định cao, có diện tích bề mặt lớn. Tóm lại các Ví dụ 1 và 2 chứng minh hai phát hiện quan trọng, cụ thể là cả V và W, khi được đỡ trên titan oxit có độ ổn định nhiệt độ thấp, thể hiện tính bay hơi có thể đo được ở nhiệt độ 750°C , nhưng V và W không thể hiện tính dễ bay hơi có thể đo được ở cùng nhiệt độ khi được mang trên nhôm oxit có diện tích bề mặt lớn, độ ổn định cao.

Các ví dụ từ 3 đến 7: Đánh giá các vật liệu xúc tác chứa vanadi oxit khác nhau

Các phát hiện được mô tả trong các ví dụ 1 và 2 thể hiện được phương pháp theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ với ý nghĩa để khảo sát độ bay hơi của các thành phần xúc tác khác nhau như V và W tại quy mô phòng thí nghiệm. Do đó, trong các ví dụ dưới đây, các chất xúc tác SCR chứa vonfram oxit và vanadi oxit được mang trên các lớp nền chứa titan oxit khác nhau, được kiểm tra độ bay hơi của các thành phần xúc tác. Các vật liệu trong các ví dụ này đều chứa 2% trọng lượng V_2O_5 , được lắng từ dung dịch monoetanolamin có tính kiềm, và các vật liệu được pha tạp V được nung ở nhiệt độ 600°C trong khoảng thời gian 6 giờ trong không khí để loại bỏ nước và các thành phần hữu cơ. Vật liệu nền DT-58TM là lớp nền xúc tác SCR chứa titan oxit có bán trên thị trường từ công ty sản xuất MIC. DT-58TM bao gồm 81% TiO_2 , 9% WO_3 và 10% SiO_2 và có diện tích bề mặt BET nằm trong khoảng từ 90 đến $110\text{m}^2/\text{g}$. Các mẫu trong ví dụ 5 và 6, được dán nhãn MC-X5v1 và MC-X5v2, và các lớp nền xúc tác SCR thử nghiệm như được mô tả dưới đây với việc tham khảo tài liệu có tựa đề “Titan oxit dạng Anataza được làm ổn định” và trong Đơn xin cấp Patent Mỹ Số 12/533414 được kết hợp riêng ở đây để tham khảo toàn bộ nội dung của các tài liệu này. Chế phẩm chứa lớp nền MC-X5v1 có 90% TiO_2 , 4% SiO_2 và 6% WO_3 , trong khi chế phẩm chứa lớp nền MC-X5v2 có 88% TiO_2 , 8% SiO_2 và 4% WO_3 .

Bảng 2

Ví dụ	Vật liệu [a]	Điều kiện	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	V (ppm)	W (ppm)	TFm
4a	DT-58 TM	670C, 64 giờ, 10% H ₂ O, 6 L/giờ	55,7	0,25	N/A	N/A	N/A
4	DT-58 TM (b)	750C, 4 giờ, 5% H ₂ O, 32,5 L/giờ	43,0	0,28	42,5	7150	5,6
5	MC-X5v1 (b)	750C, 4 giờ, 5% H ₂ O, 32,5 L/giờ	38,7	0,25	1,7	753,5	3,1
3	DT-52 TM (b)	750C, 4 giờ, 5% H ₂ O, 32,5 L/giờ	8,3	0,05	82,6	8.050	9,3
6	MC-X5v2 (b)	750C, 4 giờ, 5% H ₂ O, 32,5 L/giờ	59,6	0,29	0,0	190,5	3,0

(a)= 2% trọng lượng V₂O₅

(b)=trung bình của nhiều lần chạy

Đầu tiên mong muốn xác định được một loạt các điều kiện sẽ thể hiện sự tiếp xúc thực tế của chất xúc tác. Như được mô tả ở trên, các nhà nghiên cứu của hãng xe Ford trong tài liệu tham khảo [1] đã phát triển quy trình hóa già nhanh hơn cho các chất xúc tác SCR được đặt phía sau bộ lọc hạt cho động cơ diesel (DPF), kích thích sự tiếp xúc trên đường trong 120000 dặm (khoảng 193121km). Thử nghiệm tăng sự hóa già gồm việc cho chất xúc tác tiếp xúc với dòng khí chất phản ứng mà chứa nước (5% thể tích), trong khoảng thời gian 64 giờ ở nhiệt độ 670°C với GHSV = 30000 giờ⁻¹. Các điều kiện tiếp xúc này thể hiện các điều kiện vô cùng khắc nghiệt xảy ra là kết quả của nhiệt độ cao tạo ra trong khi đốt cháy bồ hóng trong khi tái sinh DPF, và không thường gặp phải trong các ứng dụng của SCR trước đây.

Do đó, các chất xúc tác DT-58TM và MC-X5v1 được tiếp xúc trong khoảng thời gian 64 giờ ở nhiệt độ 670°C trong khí quyển chứa 10% thể tích H₂O, và diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng của các chất xúc tác đã hóa già được xác định như được thể hiện trong Bảng 2. Các vật liệu xúc tác ban đầu giống nhau cũng được sử dụng như các mẫu xúc tác theo kết cấu tầng kép phía trước tầng thu giữ gamma nhôm oxit phía sau, và được xử lý ở nhiệt độ 750°C như được mô tả trong các ví dụ 1 và 2, ở trên, chỉ khi thời gian tiếp xúc bằng 4 giờ và dòng khí phản ứng bằng 32,5 L/giờ (tương đương với GHSV ~ 100000 giờ⁻¹). Tốc độ dòng khí dưới các điều kiện này vẫn cao hơn trong

thử nghiệm của hãng xe Ford trong tài liệu tham khảo [1], mà thể hiện chặt chẽ hơn trong thử nghiệm đó.

Các kết quả trong Bảng 2 chỉ ra rằng diện tích bề mặt của các chất xúc tác được tiếp xúc trong phương pháp thử nghiệm theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ ở nhiệt độ 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ thấp hơn đáng kể so với các vật liệu tương tự được hóa già ở nhiệt độ 670°C trong khoảng thời gian 64 giờ. Do đó, nếu diện tích bề mặt được sử dụng làm số đo mức độ hóa già của các mẫu xúc tác (và do đó có tính khắt khe), sau đó các điều kiện trong thử nghiệm trước khắt khe hơn không đáng kể so với thử nghiệm của hãng Ford trong tài liệu tham khảo [1]. Do đó, kết luận được rằng thử nghiệm theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ, khi được tiến hành ở nhiệt độ 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ với khí phản ứng chảy ở 32,5 L/giờ, là phép gần đúng thứ nhất của sự tiếp xúc thực tế chất xúc tác trong khoảng thời gian sử dụng trên đường 120000 dặm (khoảng 193121km).

Mỗi chất xúc tác được liệt kê trong Bảng 2 được đánh giá nhiều lần và các kết quả trung bình được thể hiện ở đây. Các kết quả trong Bảng 2 chứng minh rằng các chất xúc tác thể hiện các mức thay đổi của sự tổn thất V và W. Cũng được chỉ ra trong bảng 2 là tổng các trị số đơn lớp phân đoạn (Tf_m) cho mỗi vật liệu, trong đó diện tích bề mặt là giá trị của các mẫu được hóa già. Được thể hiện trong các hình vẽ Fig.3 và 4 là các mối tương quan được tìm thấy giữa lượng V và W mất đi khỏi các mẫu xúc tác và các giá trị Tf_m . Dữ liệu và biểu đồ chỉ ra rằng khi các giá trị Tf_m bằng hoặc nhỏ hơn khoảng 3, các thành phần chất xúc tác vanadi oxit và vonfram oxit thể hiện tính dễ bay hơi kém và cơ bản được giữ lại trên vật liệu xúc tác, trong khi các giá trị Tf_m lớn hơn 3, các thành phần xúc tác thể hiện tính dễ bay hơi cao hơn nhiều và tổn thất từ vật liệu xúc tác (nhưng được thu giữ trên vật liệu thu giữ). Tất nhiên, ngay cả với các mức V và W tương đối cao bị tổn thất từ vật liệu xúc tác DT-52TM, khi các oxit và hydroxit dễ bay hơi này được thu giữ trên vật liệu tầng thu giữ, ví dụ, nhôm oxit, Tf_m đối với vật liệu này nhỏ hơn nhiều so với 1 sau khi tiếp xúc. Các mối tương quan có lợi này có thể được sử dụng để dự đoán trạng thái của các vật liệu không được biết có thể hữu ích làm chất xúc tác và vật liệu thu giữ. Do đó, các vật liệu titan oxit chứa vanadi oxit có diện tích bề mặt được hóa già ở mức cao và lượng thấp các thành phần xúc tác được bổ sung như SiO_2 và WO_3 sẽ chứng minh từ ít giảm đến không giảm W và V với pha

hơi dưới các điều kiện tiếp xúc khắc nghiệt này, và do đó là các vật liệu xúc tác ưa dùng. Các vật liệu mang này cũng sẽ là vật liệu thu giữ tốt trong trường hợp các vật liệu xúc tác có TF_m cao, độ ổn định kém hơn như vanadi oxit trên DT-52TM được đặt phía trước hoặc trong hỗn hợp riêng với các vật liệu có TF_m thấp, độ ổn định tốt hơn.

Tuy không bị giới hạn bởi lý thuyết, mà được tin tưởng rằng lý do về độ bay hơi thấp của các thành phần pha phụ trên nhôm oxit hoặc titan oxit được ổn định (hoặc các vật liệu khác được dự tính trong bản mô tả) là pha khi các thành phần pha phụ có mặt với độ bao phủ phân đoạn ở mức độ thấp (f_m thấp), chúng tương tác hóa học mạnh với lớp nền pha chính, và năng lượng tương tác có lợi này lần lượt thấp hơn hằng số cân bằng gồm cả sự bay hơi của các thành phần được tạo nền.

Titan oxit dạng anataza được làm ổn định

Theo các phương án thực hiện được ưu tiên theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ, vật liệu bao gồm vật liệu xúc tác pha chính và/hoặc vật liệu tầng thu giữ trong bản mô tả là titan oxit dạng anataza (ví dụ như được mô tả trong đơn Patent Mỹ Số 12/533414), trong đó titan oxit dạng anataza được làm ổn định bởi silic đioxit được tạo ra dưới dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ. Hơn nữa, pha chính được bố trí trên titan oxit dạng anataza ưu tiên bao gồm vanadi oxit (và tùy ý là vonfram oxit), để khử xúc tác chọn lọc dựa trên vanadi oxit của NOx khử từ các động cơ đốt cháy nghèo (động cơ diesel).

Chế phẩm thực sự đặc biệt của vật liệu tầng xúc tác silic đioxit-titan oxit-vonfram oxit hoặc silic đioxit-titan oxit (pha chính) và/hoặc vật liệu tầng thu giữ có thể được chỉ ra bởi các yêu cầu của ứng dụng xúc tác cụ thể. Trong một chế phẩm ưu tiên, vật liệu bao gồm vật liệu titan oxit được làm ổn định silic đioxit bao gồm các hạt chứa $\geq 90\%$ trọng lượng khô của TiO_2 và $\leq 10\%$ SiO_2 . Trong một chế phẩm ưu tiên khác, vật liệu bao gồm vật liệu titan oxit-vonfram oxit được làm ổn định với $\geq 85\%$ trọng lượng khô của titan oxit, từ 3% đến 10% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3% đến 10% trọng lượng khô của WO_3 . Mặt khác, theo một phương án thực hiện trong đó việc ứng dụng cần đến độ ổn định nhiệt tốt đặc biệt, vật liệu bao gồm $\geq 85\%$ trọng lượng khô của TiO_2 , từ 5,0% đến 9,0%

trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3,0% đến 7,0% trọng lượng khô của WO_3 . Cụ thể hơn, vật liệu có thể bao gồm từ 87% đến 89% trọng lượng khô của TiO_2 , từ 7% đến 9% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3% đến 5% trọng lượng khô của WO_3 . Theo một phương án thực hiện ưu tiên vật liệu bao gồm khoảng 88% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô của TiO_2 , khoảng 8% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô của SiO_2 , và khoảng 4% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô của WO_3 . Theo một phương án thực hiện, vật liệu có diện tích bề mặt mới ít nhất bằng $80\text{m}^2/\text{gm}$, và tốt hơn là ít nhất bằng $100\text{m}^2/\text{gm}$.

Theo phương án thực hiện khác trong đó ứng dụng cần đến hoạt tính xúc tác đặc biệt tốt hoặc thu các chất dễ bay hơi, vật liệu bao gồm $\geq 85\%$ trọng lượng khô của TiO_2 , từ 3,0% đến 8,0% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 4,0% đến 9,0% trọng lượng khô của WO_3 . Cụ thể hơn, vật liệu hoạt tính này bao gồm $\geq 87\%$ trọng lượng khô của TiO_2 , từ 3% đến 6% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 4% đến 8% trọng lượng khô của WO_3 . Theo một phương án thực hiện ưu tiên, vật liệu bao gồm khoảng 90% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô TiO_2 , khoảng 4% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô SiO_2 , và khoảng 6% ($\pm 0,5\%$) trọng lượng khô WO_3 . Theo một phương án thực hiện, % trọng lượng của WO_3 lớn hơn % trọng lượng của SiO_2 .

Theo một phương án thực hiện theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ, thành phần TiO_2 của vật liệu được sử dụng trong bản mô tả cơ bản có diện tích bề mặt $< 400\text{m}^2/\text{g}$ và thể tích lỗ xốp $< 0,40\text{cm}^3/\text{g}$.

Theo một phương án thực hiện, vật liệu được tạo ra bằng cách trộn huyền phù đặc titan oxit vào thành phần silic đioxit ở nhiệt độ $< 80^\circ\text{C}$ và tại pH $< 8,5$. Nói cách khác, huyền phù đặc titan oxit và thành phần silic đioxit được sử dụng ở đây có thể được trộn ở nhiệt độ $< 70^\circ\text{C}$ và tại pH $< 7,0$.

Chất xúc tác vanadi oxit theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ có thể bao gồm lớp nền xúc tác titan oxit được làm ổn định silic đioxit hoặc titan oxit-vonfram oxit được mô tả ở đây với lượng vanadi oxit (V_2O_5) được dùng, trong đó V_2O_5 ưu tiên chứa từ 0,5% đến 1% đến 2% đến 3% đến 4% đến 5% trọng lượng khô của chúng. Vật liệu xúc tác vanadi oxit theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ có thể còn được xử lý bằng

cách nung khô (nung kết) ở nhiệt độ $\geq 650^{\circ}\text{C}$ để làm tăng hoạt tính xúc tác của khử NO_x của chúng.

Hệ thống phát xạ theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ có thể được sử dụng cùng với bộ lọc hạt cho động cơ diesel (DPF) phía trước động cơ hoặc phía sau động cơ.

Một cách ưu tiên, hầu hết các hạt silic đioxit trong vật liệu titan oxit được làm ổn định silic đioxit có đường kính $< 5\text{nm}$, và tốt hơn là $< 4\text{nm}$ và tốt hơn là $< 3\text{nm}$, và tốt hơn nữa là $< 2\text{nm}$, và/hoặc có trọng lượng phân tử thấp (ví dụ, $\text{MW} < 100000$), dù có hay không có các hạt có, hoặc không, có V_2O_5 được bố trí trên đó.

Trong đó vật liệu silic đioxit titan oxit cũng có V_2O_5 được bố trí trên đó V_2O_5 ưu tiên bao gồm từ 0,5% đến 1% đến 2% đến 3,0% đến 4% đến 5% trọng lượng khô của vật liệu.

Sự phân bố của các loại WO_3 và SiO_2 trên bề mặt của vật liệu titan oxit cũng đóng vai trò đối với sự tối ưu hóa hoạt tính khử NO_x của các chất xúc tác vanadi oxit. Do đó, khi các chất xúc tác mới được điều chế, tức là, khi silic và vonfram oxit được bổ sung vào được bố trí đầu tiên và trước khi xử lý nhiệt độ cao, sự che phủ đơn lớp phân đoạn ưu tiên nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 1,0.

SiO_2 có thể có mặt với trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi vật liệu được nung kết. Dạng vi hạt nhỏ của SiO_2 có thể có đường kính $< 5\text{nm}$. Trọng lượng phân tử thấp của SiO_2 có thể có $\text{MW} < 100000$. SiO_2 có thể bao gồm các nguyên tử silic về cơ bản (ví dụ, $> 50\%$) ở trong các môi trường phối trí Q^3 , Q^2 , Q^1 và Q^0 . SiO_2 có thể bao gồm các miếng mà về cơ bản có chiều sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân phối lại như được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét hoặc bởi kính hiển vi điện tử truyền qua. TiO_2 được sử dụng có thể tùy ý được điều chế với sự có mặt của ure.

Theo khía cạnh khác, sáng chế có thể là chất xúc tác vanadi oxit chứa vật liệu titan oxit được làm ổn định silic đioxit như được mô tả bao gồm V_2O_5 được bố trí trên đó. Chất xúc tác vanadi oxit có thể chứa, ví dụ, từ 0,5% đến 1% đến

2% đến 3% đến 4% đến 5% trọng lượng khô của V_2O_5 (hoặc tốt hơn từ 1,0% đến 2% đến 3%). V_2O_5 có thể có mặt với giá trị đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi nung kết. Chất xúc tác vanadi oxit có thể nung kết ở nhiệt độ ví dụ $\geq 650^\circ\text{C}$. Theo khía cạnh khác, hệ thống theo các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ có thể là hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc của động cơ diesel chứa chất xúc tác vanadi oxit và vật liệu tầng thu giữ như được mô tả ở đây. Theo khía cạnh khác, hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel có thể bao gồm thêm bộ lọc hạt cho động cơ diesel, và trong đó thiết bị tầng thu giữ xúc tác được đặt phía trước hoặc phía sau của bộ lọc hạt của động cơ diesel.

Theo khía cạnh khác thuộc các khía cạnh của sáng chế, các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ bao gồm phương pháp xúc tác sự biến đổi oxit nitơ thành khí N_2 , bao gồm việc cho khí thải của động cơ bao gồm NO_x tiếp xúc với chất xúc tác vanadi oxit như được mô tả ở đây với chất khử được bổ sung để tạo ra N_2 và H_2O . Chất khử có thể ví dụ là NH_3 và/hoặc ure. Trong phương pháp chất xúc tác vanadi oxit có thể bao gồm ví dụ từ 0,5% đến 5% (hoặc tốt hơn là từ 1,0% đến 3%) trọng lượng khô của V_2O_5 . Các khí thải của động cơ có thể được chuyển qua bộ lọc hạt của động cơ diesel trước hoặc sau khi được tiếp xúc với chất xúc tác vanadi oxit trong đó các khí thải được chuyển qua vật liệu tầng thu giữ.

Như được lưu ý ở trên, độ ổn định của vật liệu titan oxit với silic tốt hơn là gồm việc xử lý titan oxit với silic đioxit dưới dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc dạng hạt nano nhỏ, như tetra(alkyl)amoni silicat (ví dụ, tetrametylamoni silicat) hoặc tetraethylorthosilicat (TEOS). Các ví dụ khác về các tiền chất silic đioxit có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc hạt nano nhỏ có thể được sử dụng theo sáng chế gồm, nhưng không giới hạn với các dung dịch chứa nước chứa halogenua silic (tức là, SiX_4 khan, trong đó $X = F, Cl, Br$, hoặc I), silic alkoxit (tức là, $Si(OR)_4$, trong đó ví dụ $R = \text{metyl, etyl, isopropyl, propyl, butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, nonyl, dexyl, undexyl, và dodexyl}$), các hợp chất silic-hữu cơ như hexamethyldisilazan, muối của axit flo-silicic như amoni hexaflosilicat $[(NH_4)_2SiF_6]$, các dung dịch amoni silicat bậc bốn (ví dụ, $(NR_4)_n$, (SiO_2) , trong đó $R = H$, hoặc alkyl như được liệt kê ở trên, và khi $n = 0, 1-2$), các

dung dịch natri và kali silicat chứa nước (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3 , và MSiO_3 trong đó M là Na hoặc K với các lượng thay đổi về tỷ lệ với Si), axit silixic ($\text{Si}(\text{OH})_4$) được tạo ra bởi sự trao đổi ion của các dạng cation của silic đioxit sử dụng nhựa trao đổi ion axit (ví dụ, sự trao đổi ion của các dung dịch silicat kiềm hoặc các dung dịch amoni silicat bậc bốn). Theo các phương án thực hiện ưu tiên, titan oxit không được điều chế khi có mặt ure.

Vật liệu nền xúc tác và/hoặc vật liệu tăng thu giữ có thể được tạo ra bằng cách cung cấp huyền phù đặc bao gồm TiO_2 , liên kết huyền phù TiO_2 với (1) dung dịch tiền chất silic đioxit bao gồm SiO_2 cơ bản ở dạng có trọng lượng phân tử thấp và/hoặc SiO_2 bao gồm các hạt nano nhỏ và với (2) WO_3 để tạo thành hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$, trong đó dung dịch tiền chất silic đioxit được kết hợp với huyền phù đặc TiO_2 trước, sau, hoặc trong khi WO_3 được kết hợp với huyền phù đặc TiO_2 , và sau đó rửa và nung kết hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ tạo thành vật liệu nền titan oxit được ổn định silic đioxit. Trong phương pháp vật liệu nền titan oxit được làm ổn định silic đioxit có thể bao gồm, ví dụ, từ 86% đến 94% trọng lượng khô của TiO_2 , từ 3% đến 9% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3% đến 7% trọng lượng khô của WO_3 , và vật liệu nền titan oxit có thể chủ yếu bao gồm diện tích bề mặt của ít nhất $80\text{m}^2/\text{gm}$ trước khi nung kết. TiO_2 huyền phù đặc có thể bao gồm, ví dụ, các hạt titan hydroxit, titan oxy-hydroxit hoặc titan đioxit được hình thành trước. Tùy ý, TiO_2 trong huyền phù đặc không được tạo ra khi có mặt ure.

Dung dịch tiền chất silic đioxit có thể bao gồm dung dịch tetra(alkyl)amoni silicat hoặc axit silixic. SiO_2 có thể gần như bao gồm các miếng đệm có chiều sâu $\leq 5\text{nm}$ sau khi phân phối lại như được quan sát qua kính hiển vi điện tử quét hoặc bởi kính hiển vi điện tử truyền qua. Phương pháp có thể còn bao gồm sự kết hợp hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ với V_2O_5 tạo thành chất xúc tác vanadi oxit. Chất xúc tác vanadi oxit do đó được tạo thành có thể bao gồm, ví dụ, từ 0,5% đến 1% đến 2% đến 3% đến 4% đến 5% trọng lượng khô của V_2O_5 . V_2O_5 có thể có giá trị lớp đơn phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi nung kết. Chất xúc tác vanadi oxit có thể nung kết ở nhiệt độ ví dụ $\geq 650^\circ\text{C}$.

Nói cách khác, vật liệu titan oxit được làm ổn định silic đioxit có thể được tạo ra bằng cách cung cấp huyền phù đặc TiO_2 bao gồm các hạt TiO_2 , cung cấp nguồn silic đioxit dạng hạt, liên kết huyền phù đặc TiO_2 với nguồn silic đioxit dạng hạt tạo thành $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, và điều chỉnh hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ đến pH <8,5 và nhiệt độ <80°C trong đó nguồn silic dạng hạt được hòa tan và được kết tủa lại trên các hạt TiO_2 tạo thành vật liệu titan oxit được ổn định silic đioxit. Phương pháp có thể bao gồm thêm bước liên kết vật liệu titan oxit được ổn định silic đioxit với WO_3 tạo thành vật liệu vonfram titan oxit được ổn định silic đioxit. Phương pháp còn bao gồm sự rửa và nung kết vật liệu vonfram titan oxit được ổn định silic đioxit. Vật liệu vonfram titan oxit được ổn định silic đioxit có thể bao gồm, ví dụ, từ 86% đến 94% trọng lượng khô của TiO_2 , từ 3% đến 9% trọng lượng khô của SiO_2 , và từ 3% đến 7% trọng lượng khô của WO_3 , và vật liệu titan oxit có thể chủ yếu bao gồm diện tích bề mặt của ít nhất 80 m²/gm trước khi nung kết. Các hạt TiO_2 trong huyền phù đặc TiO_2 có thể bao gồm, ví dụ, các hạt titan hydroxit, titan oxy-hydroxit hoặc titan đioxit được tạo thành trước. SiO_2 trong hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, sau khi hòa tan, có thể bao gồm các nguyên tử silic cơ bản (ví dụ, > 50%) trong các môi trường phối trí Q³, Q², Q¹ và Q⁰. SiO_2 trên các hạt TiO_2 theo phương pháp có thể cơ bản bao gồm các miếng đệm có chiều sâu ≤5nm sau khi phân phối lại SiO_2 như được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét hoặc kính hiển vi điện tử truyền qua. Phương pháp còn bao gồm sự kết hợp hỗn hợp $\text{TiO}_2\text{-WO}_3\text{-SiO}_2$ với V_2O_5 tạo thành chất xúc tác vanadi oxit. Trong phương pháp, chất xúc tác vanadi có thể bao gồm, ví dụ, từ 0,5% đến 1% đến 2% đến 3% trọng lượng khô của V_2O_5 . V_2O_5 của chất xúc tác vanadi oxit có thể có mặt với giá trị lớp đơn phân đoạn nhỏ hơn 1,0 trước khi nung kết, và chất xúc tác vanadi oxit có thể được nung kết ở nhiệt độ ≥650°C.

Như được dự tính trong bản mô tả này, theo một phương án thực hiện, các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ bao gồm hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc để xử lý khí thải điêzen chứa oxit nitơ và các hạt muội than điêzen. Hệ thống bao gồm vật liệu xúc tác và vật liệu thu giữ. Vật liệu xúc tác bao gồm pha chính có thể bao gồm vật liệu nền chứa titan oxit, và pha chính bao gồm thành phần xúc tác bao gồm ít nhất một oxit của vanadi, silic, vonfram, molypden, sắt, xeri, phospho,

đồng hoặc mangan. Vật liệu tầng thu giữ bao gồm pha chính để thu pha phụ bao gồm oxit hoặc hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác, trong đó pha chính của vật liệu tầng thu giữ duy trì sự bao phủ đơn lớp phân đoạn toàn bộ trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng khoảng 5. Vật liệu tầng thu giữ được đặt trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác, hoặc được đặt phía dưới vật liệu xúc tác hoặc được đặt trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác và được đặt phía dưới vật liệu xúc tác. Pha phụ của vật liệu tầng thu giữ theo phương án thực hiện này có thể duy trì tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ khi được tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ ở tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ^{-1} và 5% thể tích nước. Các thành phần xúc tác pha phụ của vật liệu xúc tác có thể duy trì tổng trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính sau khi tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ với tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng $100,000\text{ giờ}^{-1}$ và 5% thể tích nước. Vật liệu tầng thu giữ ưu tiên có thể loại bỏ gần như tất cả các oxit và hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác. Pha chính của vật liệu tầng thu giữ gần như có thể bao gồm ít nhất một trong số nhôm oxit, nhôm oxit được làm ổn định, silic đioxit, silic đioxit-nhôm oxit, silic đioxit vô định hình, titan oxit, titan oxit được làm ổn định silic đioxit, zeolit hoặc rây phân tử hoặc tổ hợp của chúng. Trong đó pha chính là nhôm oxit được làm ổn định, nhôm oxit được làm ổn định có thể được làm ổn định bởi lantan hoặc các nguyên tố khác thuộc họ lantan. Pha chính của vật liệu tầng thu giữ và pha chính của vật liệu xúc tác có thể bao gồm titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit.

Theo phương án thực hiện khác, các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ bao gồm hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel bao gồm hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc và bộ lọc hạt diesel để xử lý khí thải diesel chứa oxit nitơ và các hạt muối than của động cơ diesel. Hệ thống xúc tác bao gồm vật liệu xúc tác và vật liệu thu giữ. Vật liệu xúc tác bao gồm pha chính có thể bao gồm vật liệu nền chứa titan oxit, và pha phụ bao gồm thành phần xúc tác bao gồm ít nhất một oxit của vanadi, silic, vonfram, molypden, sắt, xeri, phospho, đồng hoặc mangan. Vật liệu tầng thu giữ có thể bao gồm pha chính để thu pha phụ bao gồm oxit hoặc hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác, trong đó pha phụ của vật liệu tầng thu giữ chứa tổng độ

che phủ đơn lớp phân đoạn trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 5. Vật liệu tầng thu giữ có thể được đặt trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác, hoặc có thể được đặt phía dưới vật liệu xúc tác, hoặc có thể được đặt trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác và được đặt phía dưới vật liệu xúc tác. Hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc có thể được đặt phía trước hoặc phía sau bộ lọc hạt điêzen. Pha phụ của vật liệu tầng thu giữ theo phương án thực hiện này có thể duy trì tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ khi được tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ tại tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước. Các thành phần xúc tác pha phụ của vật liệu xúc tác có thể duy trì tổng trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính sau khi tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ với tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100,000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước. Vật liệu tầng thu giữ ưu tiên có thể loại bỏ gần như tất cả các oxit và hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác. Pha chính của vật liệu tầng thu giữ gần như có thể bao gồm ít nhất một trong số nhôm oxit, nhôm oxit được làm ổn định, silic đioxit, silic đioxit-nhôm oxit, silic đioxit vô định hình, titan oxit, titan oxit được làm ổn định silic đioxit, zeolit hoặc rây phân tử hoặc tổ hợp của chúng. Trong đó pha chính là nhôm oxit được làm ổn định, nhôm oxit được làm ổn định có thể được làm ổn định bởi lantan hoặc các nguyên tố khác thuộc họ lantan. Pha chính của vật liệu tầng thu giữ và pha chính của vật liệu xúc tác có thể bao gồm titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit.

Theo phương án thực hiện khác, các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế bao gồm phương pháp xử lý khí thải của động cơ điêzen bao gồm các nước tạo ra hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc, có hoặc không có bộ lọc hạt điêzen, và tiếp xúc khí thải điêzen với hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc trong đó vật liệu tầng thu giữ loại bỏ gần như tất cả các oxit và hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác từ khí thải điêzen. Theo phương pháp này hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc bao gồm vật liệu xúc tác và vật liệu tầng thu giữ. Vật liệu xúc tác bao gồm pha chính có thể bao gồm vật liệu nền chứa titan oxit, và pha phụ bao gồm thành phần xúc tác bao gồm ít nhất một oxit của vanadi, silic, vonfram, molypden, sắt, xeri, phospho, đồng hoặc mangan. Vật liệu tầng thu giữ bao gồm pha

chính để thu pha phụ bao gồm oxit hoặc hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác, trong đó pha phụ của vật liệu tầng thu giữ duy trì sự bao phủ đơn lớp phân đoạn toàn bộ trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 5. Vật liệu tầng thu giữ được đặt trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác, hoặc được đặt phía dưới vật liệu xúc tác hoặc được đặt trong hỗn hợp với vật liệu xúc tác và được đặt phía dưới vật liệu xúc tác.

Pha phụ của vật liệu tầng thu giữ theo phương án thực hiện này có thể duy trì tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ khi được tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ tại tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước. Các thành phần xúc tác pha phụ của vật liệu xúc tác có thể duy trì tổng trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính sau khi tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ với tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước. Vật liệu tầng thu giữ ưu tiên có thể loại bỏ gần như tất cả các oxit và hydroxit dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu xúc tác. Pha chính của vật liệu tầng thu giữ gần như có thể bao gồm ít nhất một trong số nhôm oxit, nhôm oxit được làm ổn định, silic đioxit, silic đioxit-nhôm oxit, silic đioxit vô định hình, titan oxit, titan oxit được làm ổn định silic đioxit, zeolit hoặc rây phân tử hoặc tổ hợp của chúng. Trong đó pha chính là nhôm oxit được làm ổn định, nhôm oxit ổn định có thể được làm ổn định bởi lantan hoặc các nguyên tố khác thuộc họ lantan. Pha chính của vật liệu tầng thu giữ và pha chính của vật liệu xúc tác có thể bao gồm titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit.

Trong khi các khía cạnh của sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế được mô tả có liên quan đến các phương án thực hiện và ví dụ được ưu tiên đã biết trong bản mô tả để các khía cạnh của chúng có thể được hiểu và được đánh giá một cách đầy đủ hơn, mà không dùng để giới hạn các khía cạnh theo sáng chế được bộc lộ và được bảo hộ theo các ví dụ và phương án thực hiện đặc biệt này. Do đó, các ví dụ này, gồm các phương án thực hiện được ưu tiên phục vụ để minh họa thực tiễn của sáng chế, được hiểu rằng các chi tiết được chỉ ra bằng ví dụ và với các mục đích minh họa phần thảo luận các phương án thực hiện được ưu tiên theo các khía cạnh được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế và thể hiện nguyên nhân được cho rằng là phần mô tả

được hiểu một cách dễ dàng và hữu ích nhất các quy trình điều chế cũng như các nguyên tắc và các khía cạnh dựa trên khía cạnh của các khía cạnh được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế.

Do đó, mặc dù các khía cạnh được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế và các ưu điểm của chúng được mô tả chi tiết, nhưng nên hiểu rằng các thay đổi, thay thế và các biến đổi khác nhau có thể được tiến hành ở đây mà không tách rời khỏi phạm vi và tinh thần của các khía cạnh được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế như được định rõ bởi các điểm bảo hộ đính kèm. Hơn nữa, phạm vi của đơn sáng chế không dùng để giới hạn các phương án thực hiện cụ thể về thiết bị, quy trình, các vật dụng sản xuất, các chế phẩm chủ đề, các phương thức, phương pháp và các bước được mô tả trong bản mô tả. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này sẽ đánh giá một cách dễ dàng từ bản mô tả, thiết bị, quy trình, các vật phẩm sản xuất, các chế phẩm chủ đề, các phương thức, phương pháp, hoặc các bước, tồn tại ở đây hoặc sau đó được phát triển cơ bản tiến hành chức năng tương tự hoặc gần như đạt được kết quả tương tự với các phương án thực hiện tương ứng được mô tả ở đây có thể được sử dụng theo các khía cạnh được bộc lộ và được bảo hộ theo sáng chế. Do đó, các điểm bảo hộ đính kèm được dùng trong phạm vi của chúng về thiết bị, quy trình, vật dụng sản xuất, các chế phẩm chủ đề, các phương thức, phương pháp, hoặc các bước.

Một trong số các tài liệu patent, các công bố đơn yêu cầu cấp patent, tài liệu tham khảo và các bài báo được trích dẫn trong bản mô tả để tham khảo toàn bộ nội dung của các tài liệu này.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel, hệ thống này bao gồm:

hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc có vật liệu tầng xúc tác bao gồm pha chính chứa titan oxit, và pha phụ bao gồm thành phần xúc tác chứa vanadi oxit; và vật liệu tầng thu giữ, trong đó các oxit kim loại dễ bay hơi hoặc các hydroxit kim loại dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu tầng xúc tác được thu giữ bởi vật liệu tầng thu giữ và được duy trì ở tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 5 khi được tiếp xúc với điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ ở tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước; và

bộ lọc hạt diesel (diesel particulate filter).

2. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó các oxit kim loại dễ bay hơi hoặc các hydroxit kim loại dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu tầng xúc tác được thu giữ bởi vật liệu tầng thu giữ và được duy trì ở tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 3,1 khi được tiếp xúc với điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ ở tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước.

3. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó các thành phần xúc tác trong pha phụ của vật liệu tầng xúc tác của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc được duy trì ở tổng trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính của vật liệu tầng xúc tác sau khi tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ ở tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước.

4. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó vật liệu tầng thu giữ của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc có khả năng thu giữ về cơ bản tất cả các oxit kim loại dễ bay hơi hoặc các hydroxit kim loại dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu tầng xúc tác.

5. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó vật liệu tầng thu

giữ của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc chứa ít nhất một hợp chất được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhôm oxit, nhôm oxit ổn định, silic đioxit, silic đioxit-nhôm oxit, silic đioxit vô định hình, titan oxit, titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit, zeolit hoặc rây phân tử và tổ hợp của chúng.

6. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 5, trong đó nhôm oxit ổn định được làm ổn định bởi lantan hoặc các nguyên tố khác thuộc họ lantan.

7. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó vật liệu tầng thu giữ chứa titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit và pha chính của vật liệu tầng xúc tác của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc chứa titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit.

8. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó vật liệu tầng thu giữ của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc được định vị phía dưới vật liệu tầng xúc tác.

9. Hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel theo điểm 1, trong đó thành phần xúc tác của pha phụ của vật liệu tầng xúc tác chứa oxit được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các oxit của silic, vonfram, molybden, sắt, xeri, phospho, đồng, mangan và tổ hợp của chúng.

10. Phương pháp xử lý khí thải của động cơ diesel, phương pháp này bao gồm các bước:

cho khí thải của động cơ diesel tiếp xúc với hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc bao gồm:

vật liệu tầng xúc tác bao gồm:

pha chính chứa vật liệu nền gốc titan oxit, và pha phụ chứa thành phần xúc tác bao gồm vanadi oxit; và

vật liệu tầng thu giữ chứa pha chính để thu giữ pha phụ bao gồm các oxit kim loại dễ bay hơi hoặc các hydroxit kim loại dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu tầng xúc tác, trong đó pha phụ của vật liệu tầng thu giữ được duy trì ở tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 5; và

trong đó vật liệu tầng thu giữ loại bỏ về cơ bản tất cả các oxit kim loại dễ bay hơi và các hydroxit kim loại dễ bay hơi có nguồn gốc từ vật liệu tầng xúc tác từ khí thải của động cơ diesel.

11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó pha phụ của vật liệu tầng thu giữ của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc được duy trì ở tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 5 khi được tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ tại tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước.

12. Phương pháp theo điểm 11, trong đó pha phụ của vật liệu tầng thu giữ của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc được duy trì ở tổng độ che phủ đơn lớp phân đoạn trên pha chính của vật liệu tầng thu giữ nhỏ hơn hoặc bằng 3,1 khi được tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ tại tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước.

13. Phương pháp theo điểm 10, trong đó các thành phần xúc tác của pha phụ của vật liệu tầng xúc tác trong hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc được duy trì tổng trị số đơn lớp phân đoạn nhỏ hơn hoặc bằng 5 trên pha chính sau khi tiếp xúc với các điều kiện nhiệt độ bằng 750°C trong khoảng thời gian 4 giờ tại tốc độ dòng chảy trong không gian của khí theo giờ bằng 100000 giờ⁻¹ và 5% thể tích nước.

14. Phương pháp theo điểm 10, trong đó pha chính của vật liệu tầng thu giữ trong hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc về cơ bản bao gồm ít nhất một trong số nhôm oxit, nhôm oxit được làm ổn định, silic đioxit, silic đioxit-nhôm oxit, silic đioxit vô định hình, titan oxit, titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit, zeolit hoặc rây phân tử hoặc tổ hợp của chúng.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó nhôm oxit được làm ổn định có trong vật liệu tầng thu giữ được làm ổn định bằng lantan hoặc các nguyên tố khác thuộc họ lantan.

16. Phương pháp theo điểm 10, trong đó pha chính của vật liệu tầng thu giữ và pha chính của vật liệu tầng xúc tác của hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc bao gồm titan oxit được làm ổn định bằng silic đioxit.

17. Phương pháp theo điểm 10, trong đó hệ thống chất xúc tác khử xúc tác chọn lọc

được cung cấp làm thành phần của hệ thống xử lý khí thải của động cơ diesel mà còn bao gồm bộ lọc hạt diesel (diesel particulate filter).

18. Phương pháp theo điểm 10, trong đó pha phụ của vật liệu tầng xúc tác còn bao gồm ít nhất một trong số oxit của silic, vonfram, molybden, sắt, xeri, phospho, đồng mangan hoặc tổ hợp của chúng.

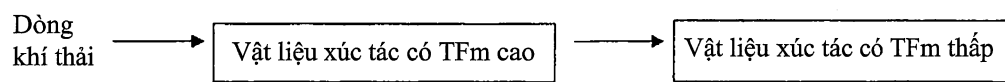


Fig. 1

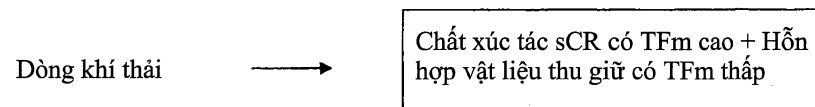


Fig. 2

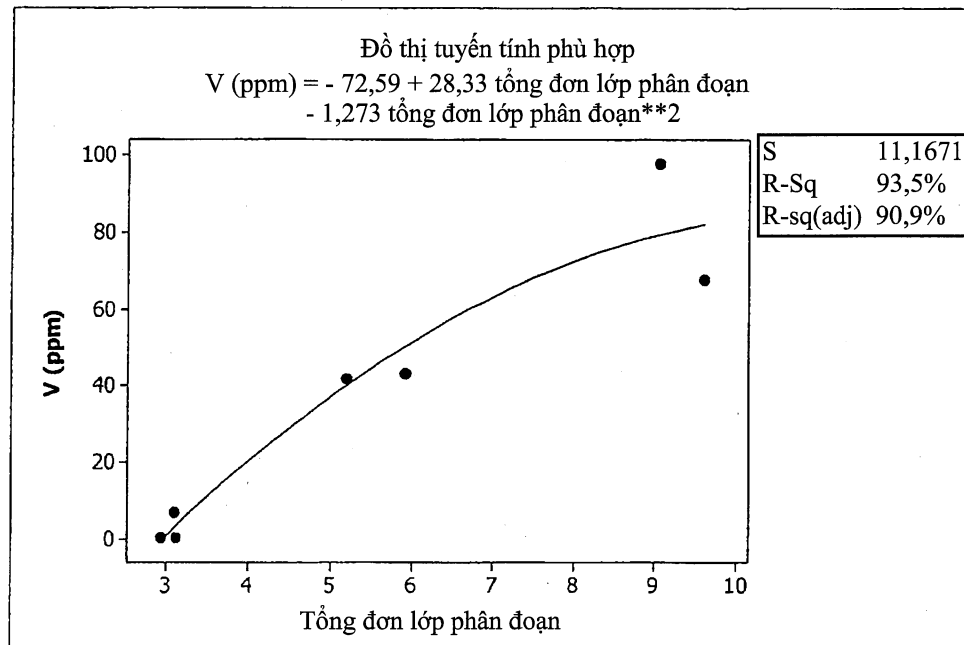


Fig. 3

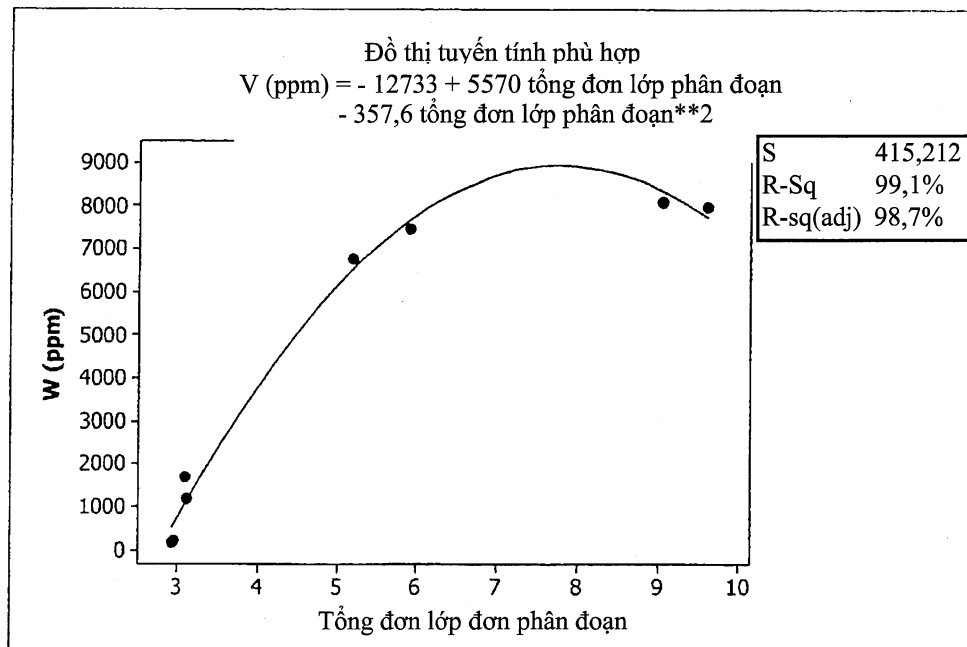


Fig. 4