



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111201075 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 03

(21) 申请号 201880066048.9

(22) 申请日 2018.10.12

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111201075 A

(43) 申请公布日 2020.05.26

(30) 优先权数据  
62/571,427 2017.10.12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.04.10

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/IB2018/057946 2018.10.12

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/073453 EN 2019.04.18

(73) 专利权人 巴斯夫公司  
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 J·A·帕琛特 魏昕熠

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

专利代理师 肖威 刘金辉

(51) Int.Cl.  
B01D 53/94 (2006.01)  
B01D 53/14 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2004076565 A1, 2004.04.22  
JP 2016133089 A, 2016.07.25  
CN 101116825 A, 2008.02.06  
EP 1889651 A1, 2008.02.20  
EP 1133355 A1, 2001.09.19  
US 2004175315 A1, 2004.09.09  
CN 1863586 A, 2006.11.15  
CN 106661984 A, 2017.05.10  
CN 105934274 A, 2016.09.07  
CN 106413892 A, 2017.02.15

审查员 魏曙光

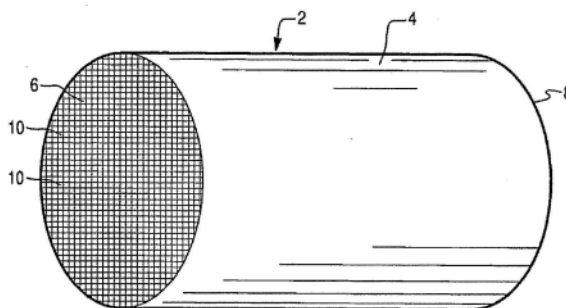
权利要求书2页 说明书17页 附图8页

## (54) 发明名称

组合的NO<sub>x</sub>吸收剂和SCR催化剂

## (57) 摘要

本发明涉及选择性催化还原催化剂, 其将SCR活性与NO<sub>x</sub>吸收剂活性相结合。特别地, 公开的催化制品包括其上布置有第一和第二材料的基底, 其中第一材料包括选择性催化还原 (SCR) 催化剂组合物, 第二材料包括氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 吸收剂组合物, 其中NO<sub>x</sub>吸收剂组合物基本上不氧化氨, 并且其中催化制品有效地减少发动机废气流中的NO<sub>x</sub>。提供了一种用于处理废气的排放物处理系统, 其包括本发明的催化制品, 特别是包括适于将氨添加到位于催化制品上游的废气流中的喷射器的系统。



1. 一种催化制品,包括:  
具有在其上布置的选择性催化还原 (SCR) 催化剂组合物和氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 吸收剂组合物的基底,  
其中所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物还包含碱土金属组分,  
其中所述SCR催化剂组合物包含混合金属氧化物组分,其选自FeTiO<sub>3</sub>、FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgTiO<sub>3</sub>、MgAlO<sub>3</sub>、MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>、CuTiO<sub>3</sub>、CeZrO<sub>2</sub>、TiZrO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>以及它们的混合物。
2. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物和所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物在所述基底上在单层中混合。
3. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物在第一层中,并且所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物在所述基底上的第二层中,并且其中第二层直接在所述基底上和第一层在第二层的顶部。
4. 根据权利要求3所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物和所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物以轴向分区的配置设置在基底上,其中基底具有轴向长度,该轴向长度具有入口端和出口端,并且其中第二层设置在从基底的入口端延伸穿过基底轴向长度的5%至95%的第一区域上。
5. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物不含铂。
6. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物包含浸渍在载体材料上的选自Ru、Pd、Rh及其组合的铂族金属 (PGM) 组分。
7. 根据权利要求6所述的催化制品,其中所述载体材料是分子筛或金属氧化物。
8. 根据权利要求7所述的催化制品,其中所述分子筛是沸石,并且所述金属氧化物载体包含二氧化铈。
9. 根据权利要求8所述的催化制品,其中所述金属氧化物掺杂有至少一种镧系金属。
10. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述碱土金属组分包括钡组分。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物包含金属促进的分子筛。
12. 根据权利要求11所述的催化制品,其中所述金属选自Cu、Co、Ni、La、Mn、Fe、V、Ag、Ce、Nd、Mo、Hf、Y、W及其组合。
13. 根据权利要求11所述的催化制品,其中所述金属促进的分子筛是任选地具有选自以下的结构类型的沸石:AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MWF、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI及其组合。
14. 根据权利要求1-10中任一项所述的催化制品,其中所述混合金属氧化物组分包含氧化钛和氧化钒。
15. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述基底是选自流通式基底和壁流过滤器的蜂窝基底。
16. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述NO<sub>x</sub>吸收剂组合物不氧化氨。
17. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述催化制品有效地从发动机废气流中减少NO<sub>x</sub>。
18. 一种用于处理废气流的方法,所述方法包括使所述气体与根据权利要求1-10中任一项所述的催化制品接触,以使得所述废气流中的NO<sub>x</sub>被还原。

19. 一种用于处理废气流的排放物处理系统,所述排放物处理系统包括:  
产生所述废气流的发动机;

根据权利要求1至10中任一项所述的催化制品,其位于所述发动机的下游,与所述废气流流体连通,并适于还原所述废气流中的NO<sub>x</sub>,以形成经处理的废气流;和

适于将还原剂添加到位于所述催化制品上游的所述废气流中的喷射器。

20. 根据权利要求19所述的排放物处理系统,其还包含位于所述催化制品上游的柴油氧化催化剂和位于所述催化制品下游的烟灰过滤器中的一种或两种。

## 组合的NO<sub>x</sub>吸收剂和SCR催化剂

### 发明领域

[0001] 本发明一般地涉及选择性催化还原 (SCR) 催化剂和氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 吸收剂的领域, 以及涉及制备和在处理含NO<sub>x</sub>的废气流中使用这种催化剂的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 是大气污染的有害成分。NO<sub>x</sub>包含在废气中, 所述废气例如来自内燃机 (例如在汽车和卡车中), 来自燃烧装置 (例如天然气、石油或煤炭加热的发电站) 和来自硝酸生产装置中。

[0004] 各种处理方法用于降低废气中的NO<sub>x</sub> (即NO和NO<sub>2</sub>), 从而减少大气污染。一种类型的处理涉及使用诸如烃或氨的还原剂催化还原氮氧化物。将氨或氨前体与合适的催化剂结合使用可以用最少的还原剂实现高度的氮氧化物去除。这被称为选择性催化还原, 因为还原剂例如氨 (NH<sub>3</sub>) 几乎只与NO<sub>x</sub>反应。

[0005] 使用氨的选择性还原过程被称为NH<sub>3</sub>-SCR (选择性催化还原) 过程或通常仅称为SCR。SCR工艺在大气氧存在下使用还原剂 (例如, 氨 (NH<sub>3</sub>) 或氨前体) 催化还原氮氧化物, 主要形成氮 (N<sub>2</sub>) 和蒸汽 (H<sub>2</sub>O) :

[0006]  $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (标准SCR反应)

[0007]  $2\text{NO}_2 + 4\text{NH}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (缓慢SCR反应)

[0008]  $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (快速SCR反应)

[0009] SCR工艺是从发动机废气中去除氮氧化物的最可行技术之一。在典型的废气中, 氮氧化物主要由NO (>90%) 组成, NO在氨气存在下通过SCR催化剂转化为氮和水 (标准SCR反应)。氨是最有效的还原剂之一, 尽管尿素也可以用作氨的前体。

[0010] 通常, SCR工艺中使用的催化剂在较高的操作温度 (即约200°C至600°C) 下具有良好的催化活性, 但是在较低的操作温度下效率低得多。较低的操作温度通常在发动机启动后以及发动机和催化剂预热期间发生。此时间段通常称为“冷启动”时间段, 在此时间段内, 排气处理系统在激活时的操作温度过低, 无法在最初显示出足够的催化活性, 无法有效处理发动机废气中存在的碳氢化合物 (HCs)、氮氧化物 (NO<sub>x</sub>) 和/或一氧化碳 (CO)。在此冷启动期间, 采用了各种捕集系统 (例如, NO<sub>x</sub>吸收剂) 仅存储从发动机排出的初始废气排放, 然后当在发动机处理系统中的催化组分 (例如SCR催化剂) 已获得足够的催化活性时将它们 (例如HC、CO和NO<sub>x</sub>气体) 在较高的温度下释放。

[0011] 例如, NO<sub>x</sub>吸收剂用于在低于200°C的温度下捕集NO<sub>x</sub>, 并在超过200°C的温度下释放NO<sub>x</sub>。这些材料通常包含碱土金属 (例如Ba、Ca、Sr和Mg) 氧化物或钪氧化物, 并在低温下吸附NO<sub>x</sub>气体时形成无机硝酸盐 (例如BaO或BaCO<sub>3</sub>转化为Ba (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。在较高的温度下, 无机硝酸盐会分解为NO和/或NO<sub>2</sub>, 将它们释放回废气流中。在发动机处理系统中, NO<sub>x</sub>吸收剂通常位于SCR催化剂上游, 作为独立的催化组分。由于NO<sub>x</sub>吸收剂和SCR催化剂在发动机处理系统中的位置分开, 因此它们的操作温度通常不同, 例如, NO<sub>x</sub>吸收剂通常位于更靠近发动机的位置, 并且以比位于下游的SCR催化剂更快的速度升高温度。在SCR催化剂达到最佳操作温度以进行有效的NO<sub>x</sub>转化之前, 两个催化组分之间的这种温差通常导致NO<sub>x</sub>气体从NO<sub>x</sub>吸收

剂中过早释放。

[0012] 另外,柴油或汽油燃料中少量的含硫杂质的存在显著影响NO<sub>x</sub>吸收剂的催化活性。发动机处理系统中位于NO<sub>x</sub>吸收剂上游的氧化催化剂可将废气中的二氧化硫(SO<sub>2</sub>)氧化为三氧化硫(SO<sub>3</sub>),这加剧了硫中毒。碱土金属硫酸盐(例如,氧化钡或碳酸钡与三氧化硫(SO<sub>3</sub>)反应形成硫酸钡(BaSO<sub>4</sub>))是在含氧硫化合物与NO<sub>x</sub>吸收剂表面接触后形成的。不幸的是,这些碱土金属硫酸盐比与NO<sub>x</sub>气体接触产生的碱土金属硝酸盐(例如Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)更稳定,因此需要更高的温度(>650°C)用于使用脱硫方法从NO<sub>x</sub>吸收剂去除。脱硫所需的极端条件可导致NO<sub>x</sub>吸收剂寿命缩短。

[0013] 由于排放法规变得越来越严格,因此非常需要提供一种包含抗硫NO<sub>x</sub>吸收剂的排放处理系统,该吸收剂有必要具有与SCR催化剂相同的操作温度,以提供有效的NO<sub>x</sub>转化(例如,从NO<sub>x</sub>吸收剂释放的在冷启动期间吸收的NO<sub>x</sub>)与SCR催化剂结合。

## 发明内容

[0014] 本发明涉及具有以分层或分区配置设置在同一基底上的选择性催化还原(SCR)催化剂组合物和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)吸收剂组合物的催化制品。将NO<sub>x</sub>吸收剂组合物结合到SCR催化制品中确保了SCR催化剂组合物具有至少与NO<sub>x</sub>吸收剂组合物一样高的操作温度。因此,在SCR催化剂组合物达到其最佳操作温度之前从NO<sub>x</sub>吸收剂组合物中的任何过早的NO<sub>x</sub>释放将被最小化。由于这个原因,一些发动机处理系统可以将本发明的SCR催化制品安装尽可能靠近发动机排气出口,以利用排出的热量,这允许制品更快地加热。将NO<sub>x</sub>吸收剂组合物结合到本发明的SCR催化制品中消除了对用于NO<sub>x</sub>吸收剂的单独的催化剂砖的需要,否则该催化剂砖将位于SCR催化制品的上游。另外,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物不干扰SCR催化剂组合物的催化活性,例如,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物不氧化SCR工艺中使用的氨还原剂。实际上,氨通过形成硫酸铵来保护NO<sub>x</sub>吸收剂组合物免受燃料中存在的少量含硫杂质的侵害,防止了硫中毒,从而防止废气中的硫酸盐物质与SCR催化剂组合物或NO<sub>x</sub>吸收剂组合物反应。

[0015] 本发明的一个方面涉及一种催化制品,其包括具有在其上布置的选择性催化还原(SCR)催化剂组合物和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)吸收剂组合物的基底。在一些实施方案中,选择性催化还原(SCR)催化剂组合物和氮氧化物(NO<sub>x</sub>)吸收剂组合物在基底上的单层中混合。在一些实施方案中,在基底上选择性催化还原(SCR)催化剂组合物在第一层中,并且氮氧化物(NO<sub>x</sub>)吸收剂组合物在第二层中,并且其中第二层直接在基底上和第一层上在第二层的顶部。在一些实施方案中,选择性催化还原(SCR)催化剂组合物和NO<sub>x</sub>吸收剂组合物以轴向分区的配置设置在基底上,其中基底具有轴向长度,该轴向长度具有入口端和出口端,并且其中第二层设置在从基底的入口端延伸穿过基底轴向长度的约5%至约95%的第一区域上。

[0016] 在一些实施方案中,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物基本上不含铂。在一些实施方案中,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物包含浸渍在载体材料上的选自Ru、Pd、Rh及其组合的铂族金属组分。在一些实施方案中,载体材料是分子筛或金属氧化物。在一些实施方案中,分子筛是沸石,并且金属氧化物载体包含二氧化铈。在一些实施方案中,金属氧化物掺杂有至少一种镧系金属。

[0017] 在一些实施方案中,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物还包含碱土金属组分。在一些实施方案中,碱土金属组分包括钡组分。在一些实施方案中,SCR催化剂组合物包含金属促进的分子筛。在一些实施方案中,金属选自Cu、Co、Ni、La、Mn、Fe、V、Ag、Ce、Nd、Mo、Hf、Y、W及其组合。在一

些实施方案中,分子筛是任选地具有选自以下的结构类型的沸石:AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MWF、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI及其组合。

[0018] 在一些实施方案中,SCR催化剂组合物包括混合的金属氧化物组分,其任选地选自 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MgAlO}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuTiO}_3$ 、 $\text{CeZrO}_2$ 、 $\text{TiZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 以及它们的混合物。在一些实施方案中,混合的金属氧化物组分包括氧化钛和氧化钒。在一些实施方案中,所述基底是选自流式基底或壁流过滤器的蜂窝基底。在一些实施方案中, $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物基本上不氧化氨。在一些实施方案中,催化制品有效地减少发动机排气流中的 $\text{NO}_x$ 。

[0019] 本发明的另一方面涉及一种处理废气流的方法,该方法包括使气体与本发明的催化制品接触,以使废气流中的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )被还原。

[0020] 本发明的另一方面涉及一种用于处理废气流的排放物处理系统,该排放物处理系统包括产生废气流的发动机;本发明的催化制品,其位于发动机的下游,与废气流流体连通,并适于还原废气流中的 $\text{NO}_x$ ,以形成经处理的废气流;和喷射器,其适于向位于催化制品上游的废气流中添加还原剂。在一些实施方案中,排放物处理系统还包括位于催化制品上游的柴油氧化催化剂和位于催化制品下游的烟灰过滤器中的一种或两种。

[0021] 本公开包括但不限于以下实施方案。

[0022] 实施方案1:一种催化制品,其包括具有在其上布置的选择性催化还原(SCR)催化剂组合物和氮氧化物( $\text{NO}_x$ )吸收剂组合物的基底。

[0023] 实施方案2:根据前述实施方案的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物和所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物在所述基底上单层混合。

[0024] 实施方案3:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物在第一层中,并且所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物在所述基底上的第二层中,并且其中第二层直接在所述基底上和第一层在第二层的顶部。

[0025] 实施方案4:根据前述实施方案中任一项所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物和所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物以轴向分区的配置设置在基底上,其中基底具有轴向长度,该轴向长度具有入口端和出口端,并且其中第二层设置在从基底的入口端延伸穿过基底轴向长度的约5%至约95%的第一区域上。

[0026] 实施方案5:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物基本上不含铂。

[0027] 实施方案6:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物包含浸渍在载体材料上的选自Ru、Pd、Rh及其组合的铂族金属(PGM)组分。

[0028] 实施方案7:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述载体材料是分子筛或金属氧化物。

[0029] 实施方案8:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述分子筛是沸石,并且所述金属氧化物载体包含二氧化铈。

[0030] 实施方案9:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述金属氧化物掺杂有至少一种镧系金属。

[0031] 实施方案10:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物

还包含碱土金属组分。

[0032] 实施方案11:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述碱土金属组分包括钡组分。

[0033] 实施方案12:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物包含金属促进的分子筛。

[0034] 实施方案13:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述金属选自Cu、Co、Ni、La、Mn、Fe、V、Ag、Ce、Nd、Mo、Hf、Y、W及其组合。

[0035] 实施方案14:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述金属促进的分子筛是任选地具有选自以下的结构类型的沸石:AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MWF、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI及其组合。

[0036] 实施方案15:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述SCR催化剂组合物包含混合金属氧化物组分,其任选地选自 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{MgAlO}_3$ 、 $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CuTiO}_3$ 、 $\text{CeZrO}_2$ 、 $\text{TiZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 以及它们的混合物。

[0037] 实施方案16:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述混合金属氧化物组分包含氧化钛和氧化钒。

[0038] 实施方案17:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述基底是选自流通式基底和壁流过滤器的蜂窝基底。

[0039] 实施方案18:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物基本上不氧化氨。

[0040] 实施方案19:根据任何前述实施方案所述的催化制品,其中所述催化制品有效地从发动机废气流中减少 $\text{NO}_x$ 。

[0041] 实施方案20:一种用于处理废气流的方法,所述方法包括使所述气体与根据任何前述实施方案所述的催化制品接触,以使得所述废气流中的 $\text{NO}_x$ 被还原。

[0042] 实施例21:一种用于处理废气流的排放物处理系统,所述排放物处理系统包括产生废气流的发动机;根据任何前述实施方案所述的催化制品,其位于所述发动机的下游,与所述废气流流体连通,并适于还原所述废气流中的 $\text{NO}_x$ ,以形成经处理的废气流;和喷射器,其适于向位于所述催化制品上游的所述废气流中添加还原剂。

[0043] 实施方案22:根据任何前述实施方案所述的排放物处理系统,其还包含位于所述催化制品上游的柴油氧化催化剂和位于所述催化制品下游的烟灰过滤器中的一种或两种。

[0044] 通过阅读下面的详细描述以及下面简要描述的附图,本公开的这些和其他特征、方面和优点将变得显而易见。本发明包括上述实施方案中的两个、三个、四个或更多个实施方案的任意组合,以及本公开中阐述的任何两个、三个、四个或更多个特征或要素的组合,无论这些特征或要素是否在本文的具体实施方案描述中明确组合。本公开意在整体地理解,使得所公开的发明的任何可分离的特征或要素,在其各个方面和实施方案的任何方面,都应被视为意在可以组合,除非上下文另外明确指出。根据以下内容,本发明的其他方面和优点将变得显而易见。

## 附图说明

[0045] 为了提供对本发明的实施方案的理解,参考附图,这些附图不一定按比例绘制,并且其中附图标记指代本发明的示例性实施方案的组件。附图仅是示例性的,并且不应解释为限制本发明。

[0046] 图1是蜂窝状基底的透视图,其可以包含根据本发明的催化制品涂料组合物;

[0047] 图2是相对于图1放大的并且沿与图1的基底的端面平行的平面截取的局部剖视图,所述基底代表整体式流通式基底,示出了图1所示的多个气体流动通道的放大图;

[0048] 图3是相对于图1放大的截面的剖视图,其中图1中蜂窝状基底表示壁流式过滤器基底整料;

[0049] 图4显示了本发明的分区催化制品的剖视图;

[0050] 图5显示了本发明的分层催化制品的剖视图,其中外层(107)设置在内层(106)的一部分上,内层直接设置在基底(100)的整个长度上;

[0051] 图6示出了本发明的分层催化制品的截面图,其中内层(115)设置在基底(100)的一部分上,而外层(114)设置在基底(100)的其余部分上并在内层(115)的顶部;

[0052] 图7显示了排放物处理系统的实施方案的示意图,其中使用了本发明的催化制品,其中本发明的催化制品位于催化烟灰过滤器(CSF)的下游;

[0053] 图8显示了排放物处理系统的实施方案的示意图,其中使用了本发明的催化制品,其中本发明的催化制品位于催化烟灰过滤器(CSF)的上游;和

[0054] 图9显示了排放物处理系统的实施方案的示意图,其中使用了本发明的催化制品,其中本发明的催化制品紧接位于发动机的下游。

## 具体实施方式

[0055] 现在将在下文中更全面地描述本发明。然而,本发明可以按多种不同形式来体现,并且不应当被解释为受到本文阐述的实施方案的限制;然而,给出这些实施方案,使得本公开将透彻和完整,并且向本领域技术人员充分地传达本发明的范围。如在本说明书和权利要求书中所使用的,单数形式的“一”、“一个”和“该”包括复数对象,除非上下文另外明确指出。

[0056] 本发明涉及具有以设置在同一基底上的选择性催化还原(SCR)催化剂组合物和氮氧化物( $\text{NO}_x$ )吸收剂组合物的催化制品。将 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物结合到SCR催化制品中,为两种催化组分提供了相同的操作温度。这确保了SCR催化剂组合物的温度至少与 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物的温度相同。可以将 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物设计成在SCR催化剂组合物具有活性的温度下释放 $\text{NO}_x$ ,从而防止在SCR催化剂组合物达到其最佳操作温度之前从 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物中过早释放 $\text{NO}_x$ 。如前所述,SCR催化剂组合物在低操作温度(例如,低于 $200^\circ\text{C}$ )下未显示出有效的催化活性,并且在此期间,主要通过 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物处理发动机废气,这通过吸收和存储它从废气流中去除了 $\text{NO}_x$ 。随着发动机的预热和发动机排气温度的升高,本发明的 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物和SCR催化剂组合物的操作温度以基本相同的速率升高。因此,当达到高温时, $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物释放出 $\text{NO}_x$ ,其立即被紧邻的SCR催化剂组合物使用氨作为还原剂转化。SCR催化剂组合物的催化活性不受位于同一基底上(例如,以分区或分层构造)的 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物的影响。特别地,本发明的 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物对氨的存在是惰性的,并且不与氨例如氧化氨

反应来干扰SCR过程。实际上,由于燃料中存在少量含硫杂质,氨的存在实际上为NO<sub>x</sub>吸收剂组合物带来了有益的影响。不受理论的束缚,认为任何含氧的含硫杂质(例如三氧化硫物质)都能够与氨反应形成硫酸铵,硫酸铵在较高的温度下容易分解回成三氧化硫和氨。特别地,在SCR催化剂组合物对氨具有高存储能力的低操作温度下,发动机废气中的任何三氧化硫物质都将能够在与NO<sub>x</sub>吸收剂组合物接触之前与吸收的氨发生反应,特别是如果SCR催化剂组合物在同一基底上成层于NO<sub>x</sub>吸收剂组合物上。这样的层状构造将保护NO<sub>x</sub>吸收剂组合物免于与可能使催化剂组合物中毒的含硫少量杂质如三氧化硫接触。

[0057] 如本文所用,术语“催化剂”或“催化剂组合物”是指促进反应的材料。

[0058] 如本文所用,术语“吸收剂”是指与气态物质反应以形成化学吸附的物质、表面络合物或化合物的材料,通过高温和/或气体组成的变化的一些组合,例如,通过将废气组合物从净稀气改变为净浓气,容易将这些吸附的物质转化回原始气态物质。

[0059] 如本文所用,术语“上游”和“下游”是指根据从发动机朝向排气管的发动机排气流的流动的相对方向,其中发动机处于上游位置,排气管以及诸如过滤器和催化剂的任何污染减少制品位于发动机下游。

[0060] 如本文所用,术语“流”广义上是指可包含固体或液体颗粒物质的流动气体的任何组合。术语“气体流”或“废气流”是指气体成分的混合物,例如内燃机的排气,其还可以包含夹带的非气体组分,例如液滴、固体颗粒等。内燃机的废气流通常进一步包括燃烧产物(CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O)、不完全燃烧产物(一氧化碳(CO)和碳氢化合物(HC))、氮的氧化物(NO<sub>x</sub>)、可燃物和/或碳质颗粒物(煤烟)以及未反应的氧气和氮气。

[0061] 如本文所用,术语“基底”是指催化剂组合物置于其上的整体材料。

[0062] 如本文所用,术语“载体”是指其上施加了铂族金属组分的任何高表面积材料,通常是金属氧化物材料。

[0063] 如本文所用,术语“涂料”在其催化材料或其他材料的薄的粘附涂料的领域中具有其通常的含义,所述催化材料或其他材料涂覆到诸如蜂窝型载体构件的基底材料上,该基底材料具有足够的多孔性以允许被处理气流的通过。通过制备在液体载体中包含一定固体含量(例如,按重量计30%-90%)的颗粒的浆料来形成涂层,然后将其涂覆到基底上并干燥以提供涂料层。

[0064] 如本文所用,术语“催化制品”是指用于促进期望反应的元件。例如,催化制品可以包括在基底上的包含催化组合物的涂层。催化制品还可以主要包含形成为整体式蜂窝状或其他固体形状的催化剂组合物,以用于填充床反应器中。

[0065] 如本文所用,“浸渍的”或“浸渍”是指催化材料渗透到载体材料的多孔结构中。

[0066] 术语“减少”是指以任何方式引起的数量下降。

[0067] SCR催化剂组合物

[0068] 本发明的SCR催化剂组合物包含混合金属氧化物组分或金属促进的分子筛。对于包含混合金属氧化物组分的SCR催化剂组合物,其中所用的术语“混合金属氧化物组分”是指以数个氧化态包含一种以上化学元素的阳离子或单一元素的阳离子的氧化物。在一个或多个实施方案中,混合金属氧化物选自Fe/二氧化钛(例如FeTiO<sub>3</sub>)、Fe/氧化铝(例如FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Mg/二氧化钛(例如MgTiO<sub>3</sub>)、Mg/氧化铝(例如MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Mn/氧化铝(例如MNO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、Mn/二氧化钛(例如MNO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>)、Cu/二氧化钛(例如CuTiO<sub>3</sub>)、Ce/Zr(例如CeZrO<sub>2</sub>)、Ti/

Zr (例如 $\text{TiZrO}_2$ )、Ti/Sb (例如 $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、钒/二氧化钛 (例如 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) 及其混合物。

[0069] 在一些实施方案中,混合金属氧化物组分包括钒/二氧化钛。在一些实施方案中,基于混合金属氧化物组分的总重量,存在于混合金属氧化物组分中的钒的量为按重量计约1%至约10% (基于混合金属氧化物组分的总重量,按重量计不超过约10%、约9%、约8%、约7%、约6%、约5%、约4%、约3%、约2%或约1%,下界为0%)。在一些实施方案中,可以活化或稳定混合金属氧化物组分。例如,在一些实施方案中,可以用钨 (例如 $\text{WO}_3$ ) 活化或稳定钒/二氧化钛以提供 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 。在一些实施方案中,基于混合金属氧化物组分的总重量,存在于混合金属氧化物组分 (例如 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ ) 中的钨的量为按重量计约0.5%至约10% (基于混合金属氧化物组分的总重量,按重量计不超过约10%、约9%、约8%、约7%、约6%、约5%、约4%、约3%、约2%或约1%,下界为0%)。在一些实施方案中,钒用钨 (例如, $\text{WO}_3$ ) 激活或稳定化。钨可以以基于钒的总重量的约0.5重量%至约10重量%的浓度分散 (基于钒的总重量,按重量计不超过约10%、约9%、约8%、约7%、约6%、约5%、约4%、约3%、约2%或约1%,下界为0%)。对于作为SCR催化剂组合物的混合金属氧化物的实例,参见 Schafer-Sindelindger等人的美国专利申请公开2001/0049339;以及Brennan等人的美国专利4,518,710;Hegedus等人的美国专利5,137,855;Kaptein等人的美国专利5,476,828;Hong等人的美国专利8,685,882;和Jurng等人的美国专利9,101,908,它们全部以引用方式并入本文。

[0070] 对于包含金属促进的分子筛的SCR催化剂组合物,术语“分子筛”是指骨架材料,例如沸石和其他骨架材料 (例如,同构取代的材料)。分子筛是基于氧离子的广泛三维网络的材料,该网络通常包含四面体类型的位点,并具有基本均匀的孔分布,平均孔径不大于20Å。孔径由环的尺寸定义。根据一个或多个实施方案,将理解,通过根据分子筛的骨架类型来定义分子筛,其意图包括任何和所有沸石或同型骨架材料,例如SAPO、ALPO和MeAPO、锆硅酸盐、全二氧化硅 (all-silica) 以及具有相同骨架类型的类似材料。

[0071] 通常,分子筛,例如沸石,被定义为具有开放的3维骨架结构的硅铝酸盐,该结构由角共享的 $\text{TO}_4$ 四面体组成,其中T是Al或Si,或任选地P。平衡阴离子骨架电荷的阳离子与骨架氧疏松地结合在一起,剩余的孔体积充满了水分子。非骨架阳离子通常是可交换的,并且水分子可除去。

[0072] 如本文所用,术语“沸石”是指分子筛的具体实例,其包括硅和铝原子。沸石是具有相当均匀的孔径的晶体材料,其孔径取决于沸石的类型以及沸石晶格中包含的阳离子的类型和数量,直径范围为约3至10埃。沸石以及其他分子筛的二氧化硅与氧化铝的摩尔比 (SAR) 可以在宽范围内变化,但是通常为2或更大。在一个或多个实施方案中,分子筛的SAR摩尔比为约2至约300,包括约5至约250、约5至约200、约5至约100和约5至约50。在一个或多个特定的实施方案中,分子筛的SAR摩尔比为约10至约200、约10至约100、约10至约75、约10至约60和约10至约50,约15至约100、约15至约75、约15至约60和约15至约50,约20至约100、约20至约75、约20至约60和约20至约50。

[0073] 在更具体的实施方案中,提及铝硅酸盐沸石骨架类型将材料限制为不包含磷或骨架中取代的其他金属的分子筛。然而,清楚地,如本文所用,“铝硅酸盐沸石”不包括铝磷酸盐材料,例如SAPO、ALPO和MeAPO材料,并且更宽泛的术语“沸石”旨在包括铝硅酸盐和铝磷酸盐。术语“铝磷酸盐”是指分子筛的另一个具体实例,其包括铝和磷酸盐原子。磷酸铝是具

有相当均匀的孔径的结晶材料。

[0074] 在一个或多个实施方案中,分子筛独立地包含通过共同的氧原子连接以形成三维网络的 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 四面体。在其他实施方案中,分子筛包含 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$ 四面体。一个或多个实施方案的分子筛可以主要根据由 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 或 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$ 四面体的刚性网络形成的空隙的几何形状来区分。相对于形成进入开孔的原子,空隙的入口由6、8、10或12个环原子形成。在一个或多个实施方案中,分子筛的环大小不大于12,包括6、8、10和12。

[0075] 根据一个或多个实施方式,分子筛可以基于用于识别结构的骨架拓扑。

[0076] 通常,可以使用任何骨架类型的沸石,例如骨架类型ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AVL、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EEI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IFY、IHW、IRN、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWF、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NPT、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SFW、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON或其组合。在一些实施方案中,分子筛包括选自以下的骨架结构类型:AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MWF、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI。

[0077] 在一个或多个实施方案中,分子筛包含8环小孔硅铝酸盐沸石。如本文所用,术语“小孔”是指小于约5埃,例如约3.8埃量级的孔口。短语“8环”沸石是指具有8环孔口和双六环二级结构单元并且具有由4个环连接双六环结构单元而形成的笼状结构的沸石。在一个或多个实施方案中,分子筛是具有最大环尺寸为八个四面体原子的小孔分子筛。

[0078] 如上所述,在一个或多个实施方案中,分子筛可包括所有铝硅酸盐、硼硅酸盐、镓硅酸盐、MeAPSO和MeAPO组合物。这些包括但不限于SSZ-13、SSZ-62、天然菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44、Ti-SAPO-34和CuSAPO-47。

[0079] 如上所述,公开的SCR催化剂组合物通常包含金属促进的分子筛(例如沸石)。如本文所用,“促进的”是指包含有意添加的一种或多种组分的分子筛,与包含可能在分子筛中固有的杂质相反。因此,与没有故意添加促进剂的催化剂相比,促进剂是为了增强催化剂的活性而有意添加的组分。为了促进氮氧化物的SCR,在根据本发明的一个或多个实施方案中,将合适的金属交换到分子筛中。铜参与氮氧化物的转化,因此可能是一种特别有用的用于交换的金属。因此,在特定的实施方案中,提供了催化剂组合物,其包含铜促进的分子筛,例如Cu-CHA。然而,本发明不限于此,并且还包括包含其他金属促进的分子筛的催化剂组合物。

[0080] 促进剂金属通常可以选自碱金属,碱土金属,IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB和IIB族中的过渡金属,IIIA族元素,IVA族元素,镧系元素,铜系元素,及其组合。在各种实施方案中可以用于制备金属促进的分子筛的其他促进剂金属包括但不限于铜(Cu)、钴(Co)、

镍(Ni)、镧(La)、锰(Mn)、铁(Fe)、钒(V)、银(Ag)、铈(Ce)、钕(Nd)、镨(Pr)、钛(Ti)、铬(Cr)、锌(Zn)、锡(Sn)、铌(Nb)、钼(Mo)、铪(Hf)、钇(Y)、钨(W)及其组合。可以使用这些金属的组合,例如铜和铁,得到混合的Cu-Fe促进的分子筛,例如Cu-Fe-CHA。

[0081] 在一个或多个实施方案中,基于煅烧分子筛(包括促进剂)的总重量并以无挥发物为基础报告,以氧化物计算的金属促进的分子筛的促进剂金属含量为约0.1重量%至约10重量%、约0.1重量%至约5重量%、约0.5重量%至约4重量%、约2重量%至约5重量%或约1重量%至约3重量%。在一些实施方案中,分子筛的促进剂金属包括Cu、Fe或其组合。

[0082] 对于包含金属促进的分子筛的SCR催化剂组合物的实例,参见美国专利Rivas-Cardona等人的9,480,976;Stiebels等人的9,352,307;Wan等人的9,321,009;Andersen等人的9,199,195;Bull等人的9,138,732;Mohanani等人的9,011,807;Turkhan等人的8,715,618;Boorse等人的8,293,182;Boorse等人的8,119,088;Fedeyko等人的8,101,146;和Marshall等人的7,220,692,其全部内容通过引用整体并入本文。

### [0083] NO<sub>x</sub>吸收剂组合物

[0084] 本发明的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物包含浸渍在载体材料上的铂族金属组分。如本文所用,“铂族金属组分”或“PGM组分”是指铂族金属或其氧化物,包括钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、锇(Os)、铱(Ir)及其混合物。铂族金属组分的浓度可以变化,但是相对于浸渍的金属氧化物载体的总重量通常为约0.01重量%至约10重量%。在一些实施方案中,NO<sub>x</sub>吸附剂组合物基本上不含铂。如本文所用,术语“基本上不含铂”是指没有有意地添加到NO<sub>x</sub>吸收剂组合物中的另外的铂,并且在NO<sub>x</sub>吸收剂组合物中存在按重量计小于约0.01wt.%的铂金属。在一些实施方案中,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物明确地排除了铂。在其他实施方案中,铂族金属组分包括例如重量比为约1:10至约10:1的两种铂族金属。例如,在一些实施方案中,铂族金属组分包括钌和钯。

[0085] 铂族金属组分可以负载在任何合适的材料上。在一些实施方案中,载体材料是金属氧化物载体。如本文所用,“金属氧化物载体”是指在高温下,例如与柴油机排气相关的温度下,具有化学和物理稳定性的含金属的氧化物材料。示例性的金属氧化物包括但不限于二氧化铈、氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛或其组合。例如,在一些实施方案中,金属氧化物氧化铝、二氧化硅、氧化锆或二氧化钛可以与二氧化铈以物理混合物或化学结合的形式结合以形成金属氧化物载体。在一些实施方案中,基于NO<sub>x</sub>吸附剂组合物的总重量,金属氧化物载体包含大于50重量%的二氧化铈。在进一步的实施方案中,基于NO<sub>x</sub>吸附剂组合物的总重量,金属氧化物载体包含按重量计大于约60%、大于约70%、大于约80%或大于约90%的二氧化铈。在另外的实施方案中,基于NO<sub>x</sub>吸附剂组合物的总重量,金属氧化物载体包含按重量计约50%至约99.9%、约60%至约99.5%或约80%至约99.0%的二氧化铈。

[0086] 在一些实施方案中,金属氧化物载体包括原子掺杂的金属氧化物的组合。例如,在一些实施方案中,金属氧化物载体被改性以包含氧化物形式的掺杂剂金属,例如但不限于选自La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Si、Nb、Zr及其组合的一种或多种镧系金属。在一些实施方案中,掺杂剂金属是Pr、Gd、Zr或其组合。在一些实施方案中,基于NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的总重量,掺杂剂金属或其组合的总量为约0.1重量%至约15重量%。示例性金属氧化物包括但不限于两种金属氧化物的混合物,例如氧化铝-氧化锆,二氧化铈-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-氧化钪氧化铝和氧化铝-二氧化铈。示例性的氧化铝包括大孔勃姆石、 $\gamma$ -氧化铝和 $\delta/\theta$ 氧化铝。有用的市售氧化铝包括活性氧化铝,例如高堆积密度的 $\gamma$ -氧化铝,低或中等堆积密度的大孔 $\gamma$ -氧化铝和低堆积密度的大孔勃姆石和 $\gamma$ -氧化铝。

[0087] 在一些实施方案中,载体材料是分子筛,例如沸石。在一些实施方案中, $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物还包含碱土金属组分。如本文所用,术语“碱土金属组分”是指元素周期表中定义的一种或多种化学元素,包括铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)和钡(Ba)。在一个或多个实施方案中,碱土金属组分可以盐和/或氧化物(例如 $\text{BaCO}_3$ )的形式掺入 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物中。在一个或多个实施例中,碱土金属组分包括钡。碱土金属组分在 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物中的存在量按氧化物计可为约1重量%至约30重量%、1重量%至约20重量%或5重量%至约10重量%。

[0088] 对于 $\text{NO}_x$ 吸收剂组合物的其他实例,参见美国专利Hephurn等人的5,750,082; Melville等人的8,105,559; Wan等人的8,475,752; Holgendorff等人的8,592,337; Briskley等人的9,114,385; Swallow等人的9,487,791; Xue等人的9,610,564; Wan等人的9,662,611; 美国专利申请Bender等人的2002/0077247; Hilgendorff等人的2011/0305615; Rajaram等人的2015/0157982; Rajaram等人的2015/0158019; Biberger等人的2016/0228852; 和国际专利申请Grubert等人的WO 2016/141142,通过引用将它们整体并入本文。

#### [0089] 基底

[0090] 本发明的催化制品的基底可以由通常用于制备汽车催化剂的任何材料构成,并且通常包括金属或陶瓷蜂窝结构。基底通常提供多个壁表面,催化制品涂料组合物施加和粘附在其上,从而充当一种或多种催化剂组合物的载体。

[0091] 示例性的金属基底包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢,以及其中铁是显著或主要成分的其他合金。这样的合金可以包含镍、铬和/或铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可以有利地占合金的至少15重量%,例如10-25wt.%铬、3-8wt.%铝和至多20wt.%镍。合金还可以包含少量或痕量的一种或多种其他金属,例如锰、铜、钒、钛等。金属基底的表面可以在高温(例如1000°C或更高)下被氧化,以在基底的表面上形成氧化层,从而改善合金的耐腐蚀性并促进涂料层对金属表面的粘附。

[0092] 用于构造基底的陶瓷材料可以包括任何合适的耐火材料,例如堇青石、莫来石、堇青石- $\alpha$ 氧化铝、氮化硅、锆石莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、花瓣石、 $\alpha$ 氧化铝、铝硅酸盐等。

[0093] 在一些实施方案中,基底可以由一种或多种形成蜂窝结构或任何其他固体形状(例如,可以在填充床反应器中使用的固体形状)的催化剂组合物构成。例如,基底可以由第一催化剂组合物构成,该第一催化剂组合物涂覆有包含第二催化剂组合物的涂料组合物。在另一个实例中,可以将第一催化剂组合物和第二催化剂组合物共挤出以形成基底。

[0094] 可以采用任何合适的基底,例如具有从基底的入口到出口面延伸的多个细的平行的气体流动通道的整体式流通基底,使得这些通道对流体流动开放。通道基本上是从入口到出口的直线路径,由壁形成,在壁上催化材料作为涂层被涂覆,从而使流经通道的气体与催化材料接触。整体式基底的流动通道是薄壁通道,其可以具有任何合适的横截面形状,例如梯形、矩形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等。这样的结构每平方英寸横截面可包含约60至约1200个或更多的气体入口(即“孔”(cpsi),更通常为约300至600cpsi。流通基

底的壁厚可以变化,典型范围在0.002至0.1英寸之间。商业上可获得的代表性的流通式基底是堇青石基底,其具有400cps<sub>i</sub>、壁厚为6mil,或600cps<sub>i</sub>、壁厚为4mil。然而,将理解,本发明不限于特定的基底类型、材料或几何形状。

[0095] 在替代实施方案中,基底可以是壁流式基底,其中每个通道在基底主体的一端被无孔塞子阻塞,而交替的通道在相对的端面处被阻塞。这要求气体流过壁流式基底的多孔壁以到达出口。这样的整体式基底可包含高达约700或更高的cps<sub>i</sub>,例如约100至400cps<sub>i</sub>,并且更典型地为约200至约300cps<sub>i</sub>。孔的横截面形状可以如上所述地变化。壁流式基底通常具有0.002至0.1英寸的壁厚。代表性的可商购的壁流式基底由多孔堇青石构成,其实例具有200cps<sub>i</sub>和10mil的壁厚或300cps<sub>i</sub>和8mil的壁厚,并且壁孔隙率在45-65%之间。其他陶瓷材料(例如钛酸铝、碳化硅和氮化硅)也用作壁流式过滤器基底。然而,将理解,本发明不限于特定的基底类型、材料或几何形状。注意,在基底是壁流式基底的情况下,催化剂组合物除了被布置在壁的表面之外还可以渗透到多孔壁的孔结构中(即,部分地或完全地堵塞孔开口)。

[0096] 图1和图2示出了示例性的基底2,其呈涂覆有本文所述的涂料组合物的流通式基底的形式。参考图1,示例性基底2具有圆柱形状和圆柱外表面4、上游端面6和与端面6相同的相应下游端面8。基底2具有形成在其中的多个平行的细气体流动通道10。如图2所示,流动通道10由壁12形成,并且从上游端面6延伸到下游端面8延伸穿过基底2,通道10畅通无阻,以允许流体(例如气流)经由其气流通道10纵向地穿过基底2流动。如在图2中更容易看到的,壁12的尺寸和构造使得气体流动通道10具有基本规则的多边形形状。如图所示,如果需要,涂层组合物可以多层、不同的层施加。在所示的实施方案中,涂层由粘附到基底构件的壁12上的离散的底涂层14和涂覆在底涂层14上的第二离散的顶涂层16组成。可以用一层或多层(例如2、3或4)涂层来实施本发明,并且本发明不限于所示的两层实施方案。或者,可以将本发明的催化剂组合物(即SCR催化剂组合物和NO<sub>x</sub>吸收剂组合物)均匀混合在同一涂层中。

[0097] 例如,在一个实施方案中,催化制品包括具有多层的催化材料,其中每一层具有不同的催化剂组成。底层(例如,图2的层14)可以包含本发明的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物,并且顶层(例如,图2的层16)可以包含本发明的SCR催化剂组合物。在一些实施方案中,催化制品包含催化材料,其中底层(例如,图2的层14)可以包含本发明的SCR催化剂组合物,而顶层(例如,图2的层16)可以包含本发明的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物。

[0098] 在另一个实例中,催化制品包括具有一层或多层的催化材料,其中所述基底由一种或多种催化剂组合物构成。在一个实施方案中,基底由本发明的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物构成,其涂覆有包含本发明的SCR催化剂组合物的涂料组合物。在一些实施方案中,将多于一层的本发明的SCR催化剂组合物施加到基底上(例如,图2的层14和16)。

[0099] 在另一个实例中,基底由本发明的SCR催化剂组合物构成,其涂覆有包含本发明的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的涂料组合物。在一些实施方案中,将多于一层的本发明的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物施加到基底上(例如,图2的层14和16)。

[0100] 在另一个实例中,通过共挤出本发明的SCR催化剂组合物和NO<sub>x</sub>吸收剂组合物来构造基底,并且不用涂层组合物涂覆。

[0101] SCR催化剂组合物和NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的相对量可以变化。例如,分别地,示例性双

层涂层中的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物中的PGM组分的相对量基于NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的总重量可包括底层(邻近基底表面)中的约10-90重量%,和基于SCR催化剂组合物的总重量,顶层中SCR催化剂组合物的存在量为约10-90重量%。如果SCR催化剂组合物在底层而NO<sub>x</sub>吸收剂组合物在顶层,则可以应用相同的百分比。

[0102] 图3示出了形式为涂覆有本文所述的涂料组合物的壁流式过滤器基底的示例性基底2。如图3所示,示例性基底2具有多个通道52。通道被过滤器基底的内壁53管状地包围。基底具有入口端54和出口端56。交替的通道在入口端用入口塞58塞住,在出口端用出口塞60塞住,以在入口54和出口56处形成相对的棋盘图案。气流62通过未堵塞的通道入口64进入,被出口塞60阻止,并通过通道壁53(其是多孔的)扩散到出口侧66。气体由于入口塞58不能返回壁的入口侧。用于本发明的多孔壁流式过滤器被催化,因为所述元件的壁上具有或包含一种或多种催化材料。催化材料可以单独存在于元件壁的入口侧上,单独存在于出口侧上,入口侧和出口侧两者上,或者壁本身可以全部或部分地由催化材料组成。本发明包括在元件的入口和/或出口壁上使用一层或多层催化材料。

[0103] 在一些实施方案中,可以以轴向分区结构用包含在分开的涂料浆料中的至少两层涂层。例如,可以用一层的涂料浆料和另一层的涂料浆料涂覆同一基底,其中每一层是不同的。这通过参考图4可以更容易理解,其示出了一个实施方案,其中第一涂层区域102和第二涂层区域103沿着基底100的长度并排设置。具体实施方案的第一涂层区域102从基底100的前端或入口端100a延伸基底100的长度的约5%至约95%、约5%至约75%、约5%至约50%或约10%至约35%的范围。第二涂层区103从基底100的后端或出口端100b延伸基底100总轴向长度的约5%至约95%、约5%至约75%、约5%至约50%或约10%至约35%。如本发明所述的处理系统中的至少两种组分的催化剂组合物可以被分区到同一基底上。在一些实施方案中,将NO<sub>x</sub>吸收剂组合物和SCR催化剂组合物分区在同一基底上。例如参考回图4,第一涂层区域102代表NO<sub>x</sub>吸收剂组合物,并且从基底的前端或入口端100a延伸穿过基底100的长度的大约5%至大约95%的范围。因此,包含SCR催化剂组合物的第二涂层区域103并排设置在从基底100的后部或出口100b延伸的区域102上。在另一个实施方案中,第一涂层区域102可以代表SCR催化剂组合物,而第二涂层区域103可以包含NO<sub>x</sub>吸收剂组合物。

[0104] 在一些实施方案中,如图5所示,可以用第一涂层106和第二涂层107涂覆基底100,第一涂层从基底100的前端或入口端100a延伸到基底100的后端或出口端100b;第二涂层107涂覆在第一涂层106上靠近基底100的前端或入口端100a并且仅在基底100的一部分长度上延伸(即,在到达基底100的后端或出口端100b之前终止)。在一些实施方案中,第一涂层106可以包括SCR催化剂组合物和第二涂层107可以包括NO<sub>x</sub>吸收剂组合物。在另一个实施方案中,第一涂层可包含NO<sub>x</sub>吸收剂组合物和第二涂层可包括SCR催化剂组合物。

[0105] 在一些实施方案中,如图6所示,基底100可以涂覆有第一涂层115,其靠近基底100的后端或出口端100b并且仅部分地沿着基底100的长度延伸(即,在到达基底100的前端或入口端100a之前终止)。基底100可以涂覆有第二涂层114。如图6所示,第二涂层114从基底100的前端或入口端100a延伸至基底100的后端或出口端100b(因此被完全涂覆在第一涂层115上)。在一些实施方案中,第一涂层115可以包含NO<sub>x</sub>吸收剂组合物和第二涂层114可以包括SCR催化剂组合物。在另一个实施方案中,第一涂层可包含SCR催化剂组合物和第二涂层可以包括NO<sub>x</sub>吸收剂组合物。可以理解的是,以上实施方案仅作为示例提供,并且包括催化

涂层的进一步组合。

[0106] 在描述涂层或催化金属组分或组合物的其他组分的量时,使用每单位体积催化剂基底的组分重量单位是方便的。因此,本文中使用的单位克/立方英寸(“g/in<sup>3</sup>”)和克/立方英尺(“g/ft<sup>3</sup>”)以指每体积基底的组分重量,包括基底的空隙空间的体积。有时还使用单位每体积的重量单位,例如g/L。催化制品(即,NO<sub>x</sub>吸收剂组合物和SCR催化剂组合物)在基底上的总负载通常为约0.5至约6g/in<sup>3</sup>,更通常为约1至约5g/in<sup>3</sup>,或约1至约3g/in<sup>3</sup>。不具有载体材料的PGM(例如,仅PGM组分)的总负载对于催化剂颗粒通常在约0.1至约200g/ft<sup>3</sup>、约0.1至约100g/ft<sup>3</sup>、约1至约50g/ft<sup>3</sup>、约1至约30g/ft<sup>3</sup>或约5至约25g/ft<sup>3</sup>。应当指出,每单位体积的这些重量通常是通过在用催化剂涂料组合物处理之前和之后称量基底来计算的,并且由于处理过程涉及在高温下干燥和煅烧基底,因此这些重量表示基本上无溶剂的催化剂涂层,因为基本上除去了涂料浆液中的所有水。

[0107] 在一些实施方案中,本文公开的CSF的过滤器上的催化材料包含两种或更多种催化剂组合物(例如,选择性氧化催化剂组合物和SCR材料),其中催化剂组合物是不同的。当涂覆壁流式过滤器时,例如以轴向分区的构造,这样的催化剂组合物包含在单独的涂料浆料中,其中壁流式过滤器用一种催化剂组合物的涂料浆料和另一催化剂组合物的涂料浆料涂覆。通过参考图3可以更容易理解,其示出了分区的涂层壁流式过滤器20的实施方案,其中第一涂层区24和第二涂层区26沿着基底28的长度并排设置,该基底具有上游端25和下游端27。在该分区构造中,第一涂层区24位于第二涂层区26的上游(或者第二涂层区26位于第一涂层区24的下游)。

[0108] 例如,在一些实施方案中,催化烟灰过滤器的催化材料包括选择性氧化催化剂组合物和第二SCR材料,其以轴向分区的构造设置在基底上。在一些实施方案中,涂层区24代表本文公开的选择性氧化催化剂组合物,并且第二涂层区26代表本文公开的第二SCR材料以提供催化的烟灰过滤器,其中第二SCR材料设置在选择性氧化催化剂组合物的下游。在另一个实施方案中,第一涂层区24代表本文公开的第二SCR材料,第二涂层区26代表本文公开的选择性氧化催化剂组合物,提供了催化的烟灰过滤器,其中所述选择性氧化催化剂组合物设置在第二SCR材料的下游。

[0109] 在另一个实例中,催化烟灰过滤器的催化材料包括选择性氧化催化剂组合物和第二SCR材料,其混合在相同的涂层中并且以分层构造设置在基底上。

#### [0110] 制备催化剂组合物的方法

[0111] 用于NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的浸渍有PGM组分的载体材料的制备通常包括用活性金属溶液如钨和/或钨前体溶液浸渍颗粒形式的载体材料。可以使用初期润湿技术将活性金属浸渍到相同的载体颗粒或单独的载体颗粒中。在一些实施方案中,载体材料是金属氧化物载体。

[0112] 初期湿润浸渍技术,也称为毛细管浸渍或干式浸渍,通常用于合成非均相材料,例如催化剂。典型地,将金属前体溶解在水性或有机溶液中,然后将含有金属的溶液添加到含有与加入的溶液体积相同的孔体积的催化剂载体中。

[0113] 毛细管作用将溶液吸入载体的孔中。溶液的加入量超过载体孔体积导致溶液从毛细管作用过程转变为慢得多的扩散过程。然后将催化剂干燥并煅烧以除去溶液中的挥发性组分,在催化剂载体的表面上沉积金属。被浸渍材料的浓度分布取决于在浸渍

和干燥过程中孔内的传质条件。

[0114] 载体颗粒通常足够干燥以吸收基本上所有的溶液以形成湿固体。通常使用水溶性化合物或活性金属(即PGM组分)的络合物的水溶液,例如氯化钌、硝酸钌(例如Ru(NO)及其盐)、六胺氯化钌或它们的组合。具有钌作为活性金属的水溶性化合物的水溶液包含金属前体,例如硝酸钌、四胺钌、乙酸钌或它们的组合。

[0115] 在用活性金属溶液处理载体颗粒之后,将颗粒干燥,例如通过在升高的温度(例如100-150°C)下热处理颗粒一段时间(例如1-3小时),然后煅烧以将活性金属转化为更具催化活性的形式。示例性的煅烧过程包括在空气中在约400-550°C的温度下热处理10分钟至3小时。可以根据需要重复上述过程,以达到期望的活性金属浸渍水平。对于制备NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的其他实例,参见美国专利Goto等人的5,472,673;Guth等人的5,599,758;Hephurn等人的5,750,082;Melville等人的8,105,559;Wan等人的8,475,752;Holgendorff等人的8,592,337;Briskley等人的9,114,385;Swallow等人的9,487,791;Xue等人的9,610,564;Wan等人的9,662,611;美国专利申请Bender等人的2002/0077247;Hilgendorff等人的2011/0305615;Rajaram等人的2015/0157982;Rajaram等人的2015/0158019;Biberger等人的2016/0228852;和国际专利申请Grubert等人的WO 2016/141142,通过引用将它们整体并入本文。

[0116] 用于本发明的SCR催化剂组合物的金属促进的分子筛的制备通常包含离子交换进分子筛中的金属(例如铜)。离子交换过程包括呈颗粒形式的分子筛与金属前体溶液。例如,铜盐可用于提供铜。这样的金属通常离子交换进碱金属或NH<sub>4</sub>分子筛(其可以通过本领域中已知的方法由NH<sub>4</sub><sup>+</sup>离子交换进碱金属分子筛进行制备,例如,如在Bleken,F等人,Topics in Catalysis 2009,52,218-228中公开的,其通过引用并入本文)。

[0117] 为了进一步促进SCR催化剂组合物,在一些实施方案中,可以用两种或更多种金属(例如,铜与一种或多种其他金属结合)促进分子筛。在金属离子促进的分子筛材料中要包含两种或更多种金属的情况下,可以同时或分别对多种金属前体(例如铜和铁前体)进行离子交换。在某些实施方案中,第二金属可以交换进首先被第一金属促进的分子筛材料(例如,第二金属可以交换进铜促进的分子筛材料)。第二分子筛材料可以变化,并且在一些实施方案中,可以是铁或碱土或碱金属。合适的碱土或碱金属包括但不限于钡、镁、铍、钙、锶及其组合。对于制备包含金属促进的分子筛的SCR催化剂组合物的实例,参见美国专利Rivas-Cardona等人的9,480,976;Stiebels等人的9,352,307;Wan等人的9,321,009;Andersen等人的9,199,195;Bull等人的9,138,732;Mohanani等人的9,011,807;Turkhan等人的8,715,618;Boorse等人的8,293,182;Boorse等人的8,119,088;Fedeyko等人的8,101,146;Marshall等人的7,220,692;Byrne等人的4,961,917;Shiraishi等人的4,010,238;和Nakajima等人的4,085,193,其全部内容通过引用整体并入本文。

[0118] 对于包含混合金属氧化物的SCR催化剂组合物的制备,参见,例如Brennan等人的美国专利4,518,710;Hegedus等人的美国专利5,137,855;Kaptein等人的美国专利5,476,828;Hong等人的美国专利8,685,882;和Jurng等人的美国专利9,101,908,将它们整体以引用方式并入本文。

[0119] 基底涂覆过程

[0120] 如上所述的催化剂组合物通常以如上所述的催化剂颗粒的形式制备。可以将这些

催化剂颗粒与水混合以形成浆料,以涂覆催化剂基底,例如蜂窝型基底。

[0121] 除了催化剂颗粒之外,浆液还可任选地包含氧化铝、二氧化硅、乙酸锆、胶体氧化锆或氢氧化锆形式的粘合剂,缔合性增稠剂和/或表面活性剂(包括阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂)。其他示例性的粘合剂包括勃姆石、 $\gamma$ -氧化铝或 $\delta/\theta$ 氧化铝以及硅溶胶。当存在时,通常以全部涂料载量的约1-5重量%的量使用粘合剂。

[0122] 可以向浆料中加入酸性或碱性物质以相应地调节pH。例如,在一些实施方案中,通过添加氢氧化铵或硝酸水溶液来调节浆料的pH。浆料的典型pH范围约为3至6。

[0123] 可以将浆液研磨以减小粒度并增强颗粒混合。研磨可以在球磨机、连续磨机或其他类似设备中完成,并且浆料的固体含量可以为例如约20-60重量%,更特别地为约20-40重量%。在一个实施方案中,后研磨浆料的特征在于D90粒度为约10至约40微米,优选为10至约30微米,更优选为约10至约15微米。D90使用专用的粒度分析仪确定。该设备由Sympatec在2010年制造,使用激光衍射法测量小体积浆料中的粒径。D90通常以微米为单位,表示90%的颗粒直径小于引用的值。

[0124] 使用本领域已知的任何涂层技术将浆液涂覆在基底上。在一实施方案中,将基底浸入浆液中一次或多次,或用浆液涂覆。之后,将涂覆的基底在升高的温度(例如100-150°C)下干燥一段时间(例如10分钟至约3小时),然后通过加热(例如在400-600°C下)进行煅烧,通常持续约10分钟至约3小时。在干燥和煅烧之后,可以将最终的涂层视为基本上无溶剂。

[0125] 煅烧后,可以通过计算基底的涂覆和未涂覆重量之差来确定通过上述涂层技术获得的催化剂负载量。对本领域技术人员显而易见的是,可以通过改变浆料的流变性来改变催化剂的负载量。另外,可以根据需要重复进行涂覆/干燥/煅烧过程以产生涂层,以将涂层构建至所需的载荷水平或厚度,这意味着可以施加多于一层涂层。

#### [0126] 排放物处理系统

[0127] 本发明还提供了结合了本文所述的催化制品的排放物处理系统。本发明的催化制品通常用于包括一个或多个附加部件的集成的排放物处理系统中,该附加的部件用于处理废气排放物,例如来自柴油发动机的废气排放物。例如,排放物处理系统可以进一步包括催化的烟尘过滤器(CSF)和/或柴油氧化催化剂(DOC)。本发明的催化制品通常位于烟灰过滤器的上游或下游以及柴油机氧化催化剂组分的下游,但是排放物处理系统的各种组分的相对位置可以改变。该处理系统包括其他部件,例如用于氨前体的还原剂喷射器,并且可以可选地包括任何其他颗粒过滤部件。前面的部件列表仅是说明性的,并且不应被视为限制本发明的范围。

[0128] 在图7中示出了一个示例性排放物处理系统,其描绘了排放物处理系统32的示意图。如图所示,包含气态污染物和颗粒物的废气流通过排气管36从发动机34输送到柴油机氧化催化剂(DOC)38,再到催化烟灰过滤器(CSF)42,再到本发明的催化制品(即SCR/NO<sub>x</sub>Ad部件46)。在DOC 38中,未燃烧的气态和非挥发性碳氢化合物(即SOF)和一氧化碳大量燃烧,形成二氧化碳和水。另外,在DOC中,NO<sub>x</sub>组分的一部分NO可以被氧化成NO<sub>2</sub>。

[0129] 接下来,废气流通过排气管40被输送到催化烟灰过滤器(CSF)42,其捕获废气流中存在的颗粒物。任选地将CSF 42催化以进行被动或主动烟灰再生。CSF 42可以任选地包括SCR催化剂组合物,用于转化存在于废气中的NO<sub>x</sub>。

[0130] 在经由CSF 42去除颗粒物之后,废气流经由排气管44被输送到本发明的下游催化制品(即SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件46),用于进一步处理和/或转化NO<sub>x</sub>。废气以允许给催化剂组合物足够的时间在给定温度下还原排气中NO<sub>x</sub>含量的流速通过组件46。用于将含氮还原剂引入废气流的喷射器50位于SCR/NO<sub>x</sub>组件46的上游。当气体暴露于46中的催化剂组合物中时,引入到废气流中的含氮还原剂促进了NO<sub>x</sub>还原为N<sub>2</sub>和水。对于其中CSF 42已经包含SCR催化剂组合物的排放物处理系统,用于将氮还原剂引入废气流的喷射器50位于CSF 42的上游。替代地,对于包括具有SCR催化剂的CSF 42和SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件46的排放物系统,可以在CSF 42和/或SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件46的上游包括一个和/或两个喷射器50。当气体暴露于催化剂组合物时,引入到排气流中的含氮还原剂促进了NO<sub>x</sub>还原为N<sub>2</sub>和水。

[0131] 此外,可以在与SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件46接触以处理NO<sub>x</sub>之前将该含氮还原剂引入废气中。通常,用于SCR工艺的还原剂广义上是指促进废气中NO<sub>x</sub>还原的任何化合物。这种还原剂的实例包括氨、肼或任何合适的氨前体,例如尿素((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO)、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵或甲酸铵。

[0132] 在图8中示出了另一个示例性排放物处理系统,其描绘了排放物处理系统72的示意图。如图所示,废气流通过排气管76从发动机74输送到柴油机氧化催化剂(DOC)78。接下来,废气流通过排气管80被输送到位于催化烟灰过滤器(CSF)86上游的本发明的催化制品(即SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件82)。CSF 86可以任选地包括SCR催化剂组合物,用于转化存在于废气中的NO<sub>x</sub>。接下来,废气流通过排气管84离开SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件82,通向CSF 86。用于将含氮还原剂引入废气流的喷射器70位于SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件82的上游。替代地,对于包括具有SCR催化剂的CSF 86和SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件82的排放物处理系统,可以在CSF 86和/或SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件82的上游包括一个和/或两个喷射器70。

[0133] 在图9中示出了另一个示例性排放物处理系统,其描绘了排放物处理系统90的示意图。如图所示,废气流通过排气管92从发动机91输送到本发明的催化制品(即SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件94)。用于将含氮还原剂引入废气流的喷射器93位于SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件94的上游。接下来,废气流通过排气管95输送到位于SCR/NO<sub>x</sub>Ad组件94上游的催化剂组分A(96)。催化剂组分A可以是但不限于柴油氧化催化剂、催化的烟灰过滤器或选择性催化还原催化剂。接下来,废气流通过排气管97离开催化剂组分A,如果存在,则通向催化剂组分B(98)。催化剂组分B的存在是任选的,并且可以是但不限于催化的烟灰过滤器、柴油氧化催化剂或选择性催化还原催化剂。

[0134] 关于这种SCR工艺,本文提供了一种还原废气中NO<sub>x</sub>的方法,其包括使废气与本发明的催化制品(即,SCR催化剂和NO<sub>x</sub>吸收剂组合物的组合)接触,并且任选地在还原剂的存在下接触足以催化还原NO<sub>x</sub>的时间和温度,从而降低了废气中NO<sub>x</sub>的浓度。在某些实施方案中,温度范围是约200°C至约600°C。本发明的催化制品可以是新鲜的或水热老化的。NO<sub>x</sub>还原量取决于废气流与催化制品的接触时间,因此取决于空速。接触时间和空速在本发明中不受特别限制。这样,即使在高空速下,催化制品也可以良好地表现,这在某些应用中是期望的。在一些实施方案中,废气流中转化为氮气和水的NO<sub>x</sub>的量(即,NO和NO<sub>2</sub>的混合物)基于废气流中NO<sub>x</sub>的总量按重量计为约50%至约99.9%,优选为约75%至约99.9%。在一些实施方案中,基于废气流中存在的NO<sub>x</sub>的总量,转化的NO<sub>x</sub>的量可以为按重量计至少50%、60%、70%、80%、90%或95%,其中每种值被理解为具有100%的上限。

[0135] 在一些实施方案中,一种用于还原废气中NO<sub>x</sub>的方法包括使废气与本发明的催化制品接触,其中SCR催化剂组合物和NO<sub>x</sub>吸收剂组合物设置在相同的基底上,使得两种组合物处于基本相同的操作温度。与在分开的基底上具有相同的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物和SCR催化剂组合物的催化制品的组合相比,本发明的催化制品减少的NO<sub>x</sub>水平的量更高。

[0136] 关于本发明的催化制品的吸收和释放NO<sub>x</sub>的方法,提供了一种吸收废气流中的NO<sub>x</sub> (NO、NO<sub>2</sub>或其混合物)的方法。此类方法可包括使气流与本文所述的NO<sub>x</sub>吸附剂组合物接触足以降低废气流中NO<sub>x</sub>水平的时间和温度。在一些实施方案中,从废气流中吸收的NO<sub>x</sub>的量基于废气流中存在的NO<sub>x</sub>的总量按重量计为约15%至约99.9%,优选为约30%至约99.9%。在一些实施方案中,吸收的NO<sub>x</sub>量可以为基于废气流中存在的NO<sub>x</sub>总量按重量计至少15%、25%、35%、45%、55%、65%、75%、85%或95%,每个值应理解上限为100%。在一些实施方案中,温度低于约200°C、低于约150°C或低于约100°C。

[0137] 本发明的另一方面涉及一种在足以使SCR催化剂组合物(其与废气处理系统中的NO<sub>x</sub>吸收剂组合物位于同一基底上)将NO转化为N<sub>2</sub>的温度下将NO<sub>x</sub>(即,NO和NO<sub>2</sub>的混合物)从NO<sub>x</sub>吸收剂组合物中释放回到废气流中的方法。在一些实施方案中,释放回废气流中的NO的量基于吸附到NO<sub>x</sub>吸附器上的NO的总量按重量计为至少约55%至约100%,或至少约75%至约100%(或至少约55%、至少约65%、至少约75%、至少约85%、至少约95%或至少约99.9%)。在一些实施方案中,用于从NO<sub>x</sub>吸收剂组合物中释放NO的温度为约170°C至约350°C,优选约250°C至约350°C。

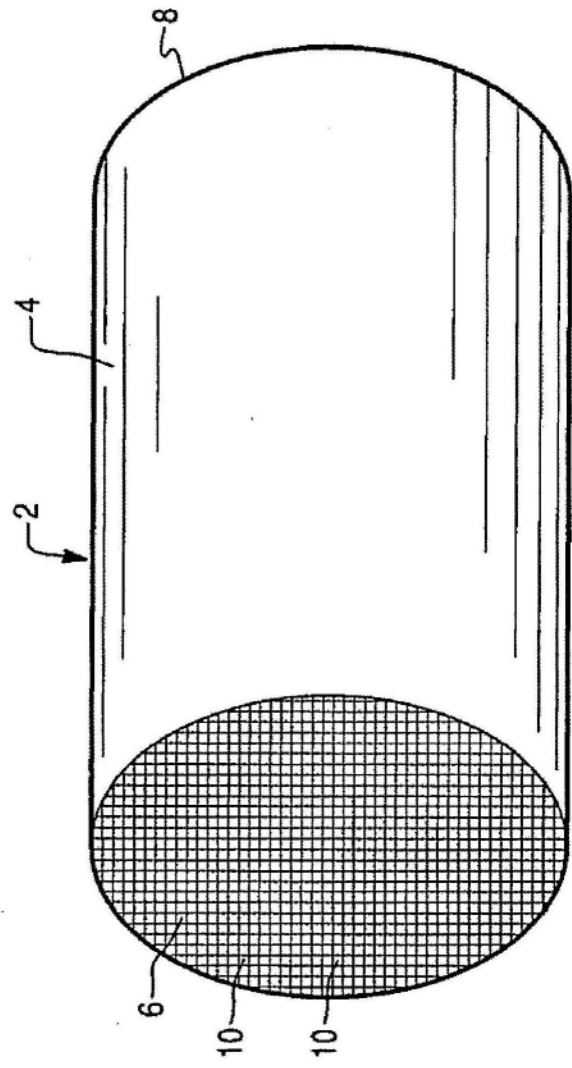


图1

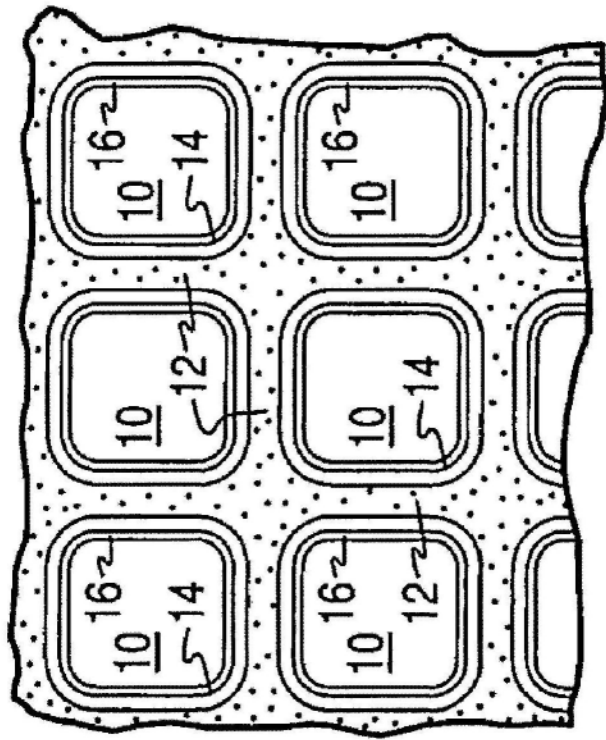


图2

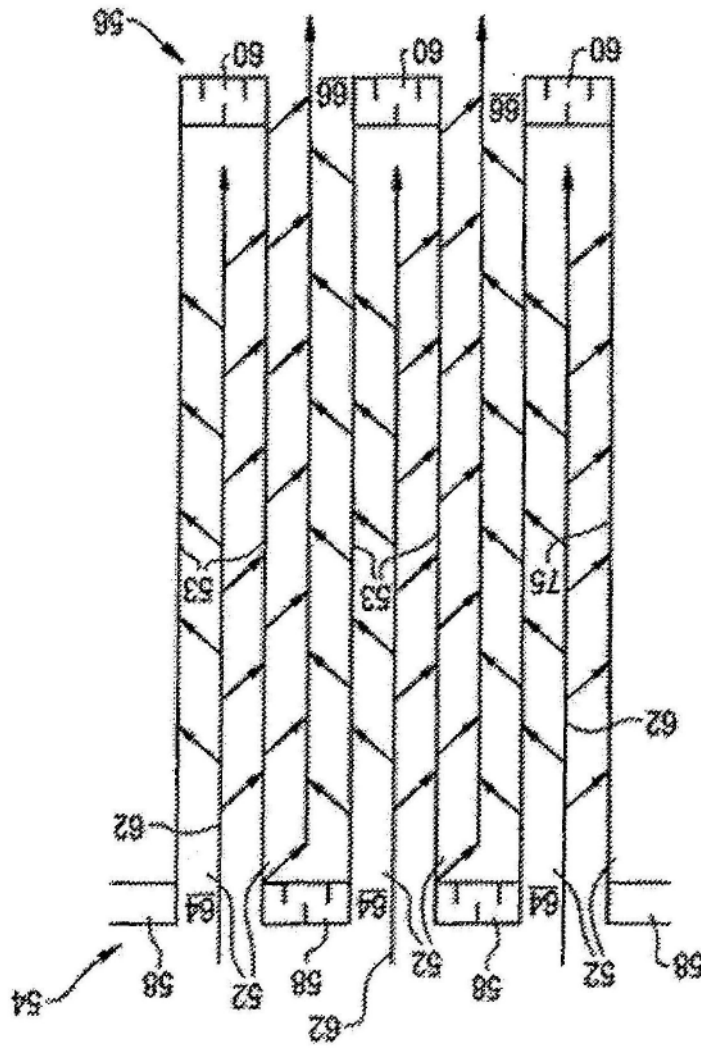


图3

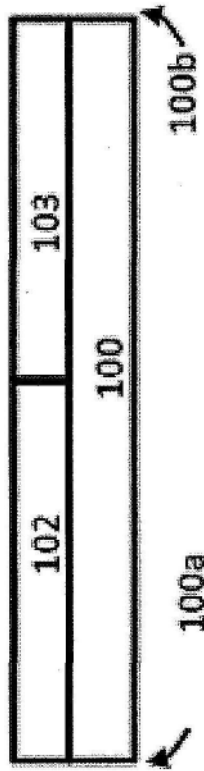


图4

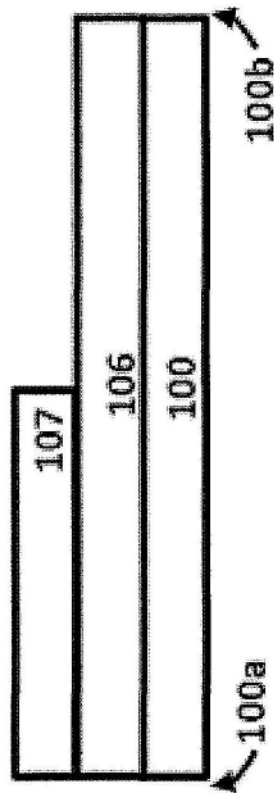


图5

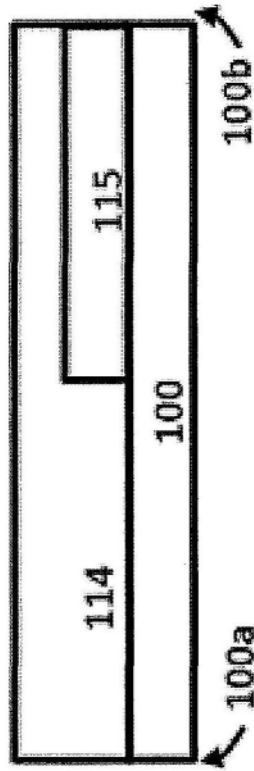


图6

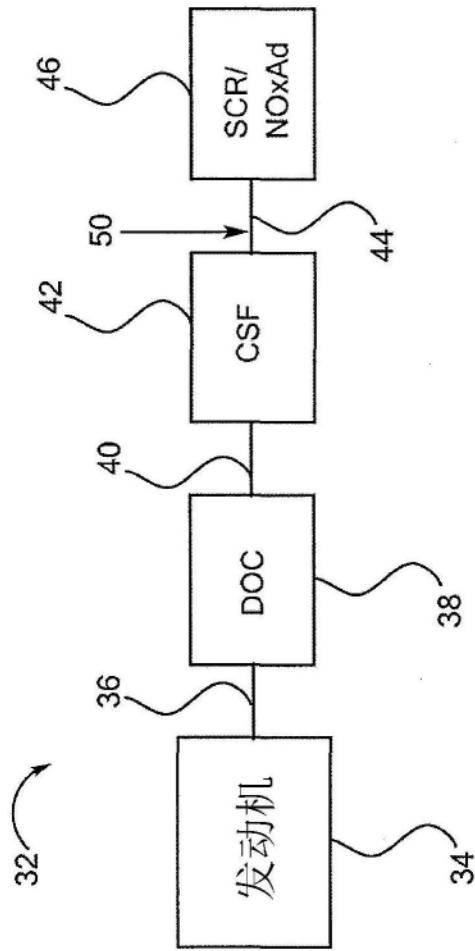


图7

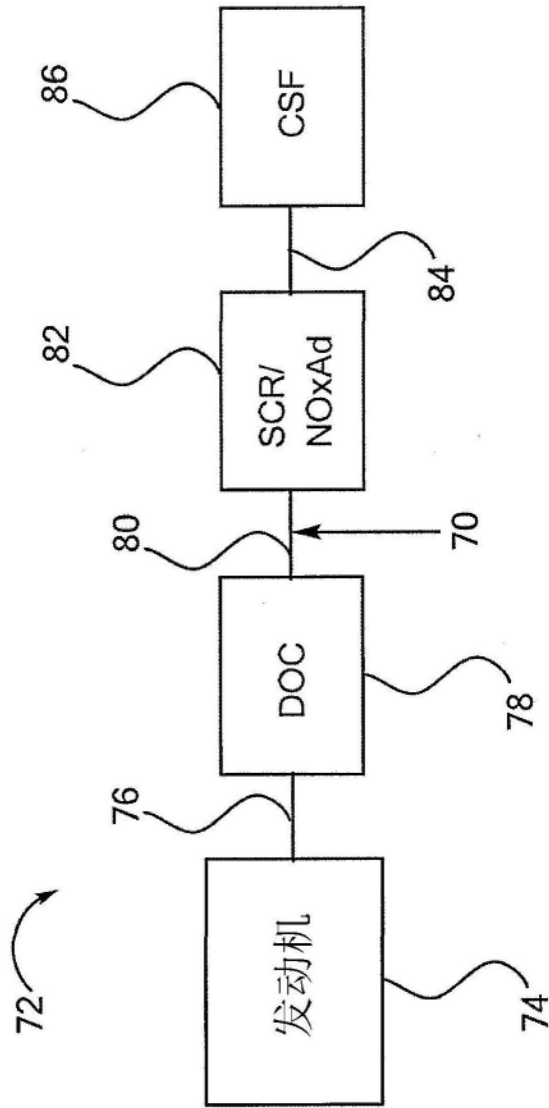


图8

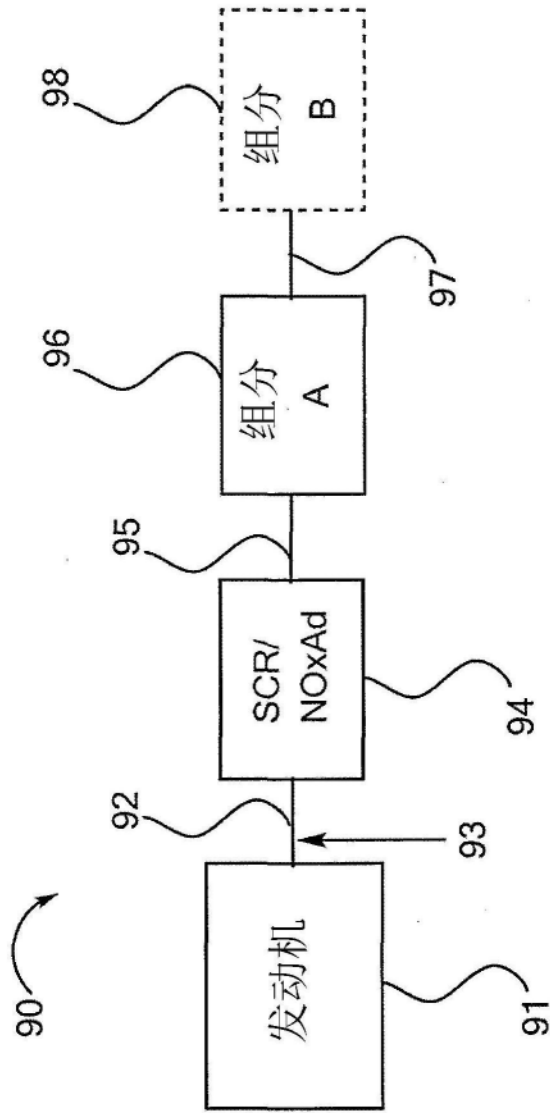


图9