



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109414649 B

(45) 授权公告日 2022.04.26

(21) 申请号 201780039161.3

(22) 申请日 2017.04.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109414649 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据
62/327,640 2016.04.26 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.24

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2017/052380 2017.04.25

(87) PCT国际申请的公布数据
WO2017/187344 EN 2017.11.02

(73) 专利权人 巴斯夫公司
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 J·B·霍克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 彭立兵 林柏楠

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

(56) 对比文件
CN 103635249 A, 2014.03.12
CN 100438954 C, 2008.12.03
EP 2636447 A1, 2013.09.11
WO 0112320 A1, 2001.02.22
KR 20020061324 A, 2002.07.24
DE 102012204524 A1, 2012.10.11
CN 104797336 A, 2015.07.22
EP 2335811 A1, 2011.06.22
US 2015238902 A1, 2015.08.27

审查员 魏曙光

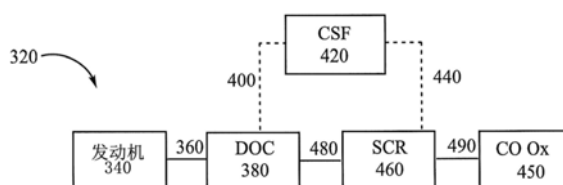
权利要求书2页 说明书19页 附图4页

(54) 发明名称

用于氧化催化剂组合的分区配置

(57) 摘要

本公开大体上提供用于至少部分转化气态CO排放物的排放处理系统。该排气处理系统包括各种组件,如选自LNT或含有催化剂组合物,如浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分的用于减少HC和CO的氧化催化剂的第一催化剂组件。排气处理系统中的另一组件是用于减少NO_x的SCR催化剂,其含有催化剂组合物,如金属离子交换的分子筛并在第一催化剂组件是LNT时任选不存在。用于进一步减少CO的第二氧化催化剂也是该排放处理系统的一部分并包含布置在支承基底上的选自铂族金属组分、贱金属氧化物组分或其组合的第三催化剂组合物。



1. 一种排气处理系统,其包含:用于减少HC和CO的第一氧化催化剂组件,其中所述第一氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第一催化剂组合物,其中所述第一催化剂组合物包含浸渍到第一耐火氧化物材料中的第一铂族金属组分;

用于减少NO_x的选择性催化还原组件,其中所述选择性催化还原组件包含布置在支承基底上的第二催化剂组合物,其中所述第二催化剂组合物包含金属离子交换的分子筛;

用于减少CO的第二氧化催化剂组件,其中所述第二氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第三催化剂组合物,其中第三催化剂组合物包含浸渍到第三储氧组分中的第三铂族金属组分;且

其中第一氧化催化剂组件位于内燃机下游,选择性催化还原组件位于第一氧化催化剂组件下游,且第二氧化催化剂组件位于选择性催化还原组件的下游;

其中第一氧化催化剂组件位于排放处理系统中的NO和分子量HC的浓度低的位置;

其中第一铂族金属组分是10:1至1:1重量比的钯和铂的组合,其总铂族金属载量为至少90g/ft³;

其中所述第三铂族金属组分是钯且所述第三储氧组分是二氧化铈。

2. 权利要求1的排气处理系统,其中所述第一耐火氧化物材料是氧化铝。

3. 权利要求1或2的排气处理系统,其进一步包含催化碳烟过滤器组件,其中所述催化碳烟过滤器组件包含布置在支承基底上的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物包含浸渍到第五耐火氧化物材料或第五储氧组分中的第五铂族金属组分,且其中所述催化碳烟过滤器组件位于内燃机下游和第二氧化催化剂组件上游。

4. 权利要求3的排气处理系统,其中所述第五铂族金属组分是钯、铂或其组合,且所述第五耐火氧化物材料是氧化铝。

5. 权利要求1或2的排气处理系统,其进一步包含第三氧化催化剂组件,其中所述第三氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第四催化剂组合物,其中所述第四催化剂组合物包含浸渍到第四耐火氧化物材料中的第四铂族金属组分,且其中所述第三氧化催化剂组件位于第二氧化催化剂组件上游并与其相邻。

6. 权利要求5的排气处理系统,其中第四铂族金属组分是10:1至1:1重量比的钯和铂的组合,其总铂族金属载量为至少90g/ft³。

7. 权利要求6的排气处理系统,其中第一和/或第四耐火氧化物材料是氧化铝。

8. 权利要求1或2的排气处理系统,其中第一氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的底催化涂层和布置在底涂层上的包含第一催化剂组合物的顶催化涂层。

9. 权利要求8的排气处理系统,其中所述底催化涂层包含浸渍到氧化铝中的铂和钯,且所述顶催化涂层包含浸渍到氧化铝和沸石中的铂和钯。

10. 权利要求1或2的排气处理系统,其中所述金属离子交换的分子筛包含铜或铁作为助催化剂金属,和至少一种附加金属。

11. 权利要求9的排气处理系统,其中所述分子筛是具有CHA结构类型的铝硅酸盐沸石。

12. 权利要求1或2的排气处理系统,其中一个或多个支承基底是蜂窝基底。

13. 权利要求12的排气处理系统,其中所述蜂窝基底是壁流式过滤器基底。

14. 权利要求1或2的排气处理系统,其中所述内燃机是柴油机。

15. 一种减少排气料流中存在的一氧化碳的方法,其包含:a. 用第一氧化催化剂组件和

选择性催化还原催化剂处理离开内燃机的排气,其中第一氧化催化剂组件是第一氧化催化剂,其中第一氧化催化剂包含浸渍到第一耐火氧化物材料中的第一铂族金属组分,且其中所述选择性催化还原催化剂位于第一氧化催化剂组件下游;由此形成与离开内燃机的排气料流相比具有降低的CO、HC和NO_x含量的处理过的排气料流;和b.用第二氧化催化剂组件处理所述处理过的排气料流,其中与仅用第一氧化催化剂组件处理相比更多地减少CO、HC和NO_x;

其中第一氧化催化剂组件位于排放处理系统中的NO和高分子量HC的浓度低的位置;

其中第一铂族金属组分是10:1至1:1重量比的钨和铂的组合,其总铂族金属载量为至少90g/ft³;

其中第二氧化催化剂包含浸渍到第三储氧组分中的第三铂族金属组分;

其中所述第三铂族金属组分是钨且所述第三储氧组分是二氧化铈。

16. 权利要求15的方法,其中所述第一耐火氧化物材料是氧化铝。

17. 权利要求15的方法,其中所述选择性催化还原催化剂包含含铜或铁的金属离子交换的分子筛并具有CHA结构类型。

18. 权利要求15的方法,其进一步包含用第三氧化催化剂处理所述处理过的排气料流以进一步氧化所述处理过的排气料流中存在的CO和HC,由此形成与离开第一氧化催化剂的处理过的排气料流相比具有降低的CO、HC和NO_x含量的处理过的排气料流,其中第三氧化催化剂包含浸渍到第四耐火氧化物载体材料中的第四铂族金属组分,且其中第三氧化催化剂位于第二氧化催化剂组件上游并与其相邻。

19. 权利要求18的方法,其中所述第四铂族金属组分是以10:1至1:1的重量比存在的钨和铂的组合,且其中所述第四耐火氧化物载体是氧化铝。

用于氧化催化剂组合的分区配置

发明领域

[0001] 本发明大体上涉及氧化催化剂和它们在排气处理系统中减少一氧化碳和烃的用途的领域。

[0002] 发明背景

[0003] 由于它们在稀燃条件下在高空/燃比下运行，稀燃发动机，例如柴油机的运行为使用者提供优异的燃料经济性。但是，柴油机也排放含颗粒物 (PM)、未燃烃 (HC)、一氧化碳 (CO) 和氮氧化物 (NO_x) 的废气排放物，其中NO_x描述各种化学类型的氮氧化物，尤其包括一氧化氮和二氧化氮。

[0004] 包含分散在耐火金属氧化物载体上的贵金属，如金、铂、钯、铑、钇和钕的氧化催化剂已知用于处理柴油机排气以通过催化这些污染物的氧化将烃 (HC) 和一氧化碳 (CO) 气态污染物转化成二氧化碳和水。此类催化剂可包含在置于柴油供能发动机的排气流径中以处理排气料流的柴油氧化催化剂 (DOC) 中。通常，该柴油氧化催化剂在陶瓷或金属支承基底上制备，在其上沉积一种或多种催化剂涂料组合物。除转化气态HC、CO和颗粒物的可溶性有机成分外，含有分散在耐火氧化物载体上的贵金属的氧化催化剂还可促进一氧化氮氧化成二氧化氮。

[0005] 如本领域中众所周知，用于处理内燃机排气的催化剂在相对低温运行期间，如发动机运行的初始冷启动期间较低效，因为发动机排气没有在足够高以有效催化转化排气中的有害组分的温度下。为此，本领域中已知的是包括吸附剂材料 (其可以是沸石) 作为催化处理系统的一部分以吸附气态污染物，通常烃，并在初始冷启动期间留住它们。随着排气温度提高，吸附的烃从吸附剂中驱出并在较高温度下经受催化处理。

[0006] 如提到，包含分散在耐火金属氧化物载体上的贵金属的氧化催化剂已知用于处理来自柴油机的废气排放物。铂 (Pt) 在稀燃条件下高温老化后仍然是DOC中用于氧化CO和HC的主要铂族金属。使用钯 (Pd) 基催化剂的主要优点之一是钯比铂低的成本。但是，尽管钯添加到铂基DOC中确实抑制铂的烧结和改进在高温老化后的CO和HC氧化性能，但太多钯可能降低Pt转化链烷烃和/或氧化氮氧化物的活性，尤其是在与HC储存材料一起使用时，还可能使该催化剂更容易硫中毒。这些特征通常阻碍在稀燃运行中用Pd替代Pt作为氧化催化剂，尤其是对于发动机温度在大多数行驶条件下保持低于250℃的轻型柴油机用途。

[0007] 此外，采用新型高级燃烧技术，如均质充量压缩点燃 (HCCI) 的现有柴油机能够通过降低发动机气缸内的燃烧火焰温度和通过提高点火前的燃料装载的均匀性和混合来降低NO_x和颗粒物 (PM) 排放的发动机输出。但是，在改变燃烧过程以降低NO_x和PM排放的方法中，CO和HC排放的总量提高，形成的HC的性质改变，且排气温度降低。在一些情况下，来自高级燃烧柴油机的CO和HC排放比来自传统柴油机的HC和CO排放高50%至大约100%。此外，由于车辆制造商寻求满足长期全球燃料经济性标准，预计发动机排气温度显著下降，由此对DOC在越来越低的温度下工作以氧化CO、HC和NO_x提出挑战。需要对CO和HC具有较低light-off的DOC催化剂。

[0008] 这些观察，与变得更严格的排放法规一起，已使得需要开发具有改进的CO和HC氧

化能力的排气处理系统以管理在低发动机排气温度下的CO和HC排放。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明提供用于至少部分转化气态CO和HC排放物的排放处理系统。该排气处理系统包含一个或多个用于处理废气排放物的组件,如第一柴油氧化催化剂(DOC)、第二柴油氧化催化剂(在本文中称作CO氧化催化剂)和/或选择性催化还原(SCR)催化剂,还可包括任何附加组件,如碳烟过滤器组件、LNT组件和/或附加氧化催化剂,尽管可改变排放处理系统的各种组件的相对位置。CO氧化催化剂组件优选位于排放处理系统中的NO和高分子量HC的浓度低的位置,因为与从其中NO和高分子量HC的浓度高的未处理的排气料流中除去CO和HC相比,这一特定的氧化催化剂更高效地从已处理过的排气料流中除去CO和HC。特别地,当暴露于已处理过的排气料流时,CO氧化催化剂的light-off温度明显更低,因此与暴露于未处理的排气料流的相同CO氧化催化剂的氧化性能相比表现出提高的残留CO和HC氧化效率。

[0011] 因此,本发明的一个方面描述了一种排气处理系统,其包含:

[0012] 第一催化剂组件,其选自用于减少HC、CO和NO_x的LNT或用于减少HC和CO的第一氧化催化剂组件,其中所述第一氧化催化剂包含布置在支承基底上的第一催化剂组合物,其中所述第一催化剂组合物包含浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分;

[0013] 用于减少NO_x的SCR组件,其中所述SCR组件包含布置在支承基底上的第二催化剂组合物,其中所述第二催化剂组合物包含金属离子交换的分子筛;当第一催化剂组件是LNT时,任选不存在SCR组件;

[0014] 用于减少CO的第二氧化催化剂组件,其中所述第二氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第三催化剂组合物,其中所述第三催化剂组合物选自铂族金属组分、贱金属氧化物组分或其组合;且其中第一催化剂组件位于内燃机下游,其中如果存在SCR组件,其位于第一催化剂组件下游,且其中第二氧化催化剂组件位于如果存在的话SCR组件的下游。

[0015] 在一些实施方案中,第一催化剂组件是第一氧化催化剂。在另一些实施方案中,第一催化剂组件是LNT。

[0016] 在一些实施方案中,第三催化剂组合物包含浸渍到储氧组分中的铂族金属组分。在一些实施方案中,所述铂族金属组分是铂、钯或其组合。在一些实施方案中,所述储氧组分是二氧化铈。

[0017] 在另一些实施方案中,第三催化剂组合物是包含MnO_x、CuO或其组合的贱金属氧化物组分。在一些实施方案中,所述贱金属氧化物组分包含大约1:10至大约10:1重量比的MnO_x和CuO的组合。在一些实施方案中,所述贱金属氧化物组分进一步包含选自第VIII族、第IIIB族、稀土金属、第IVB族、第VIB族、第IB族、第IIB族或其组合的贱金属氧化物。在一些实施方案中,将所述贱金属氧化物组分浸渍到耐火氧化物载体中。

[0018] 在一些实施方案中,所述排气处理系统进一步包含CSF组件,其中所述CSF组件包含布置在支承基底上的催化剂组合物,且其中所述催化剂组合物包含浸渍到耐火氧化物材料或储氧组分中的铂族金属组分。

[0019] 在一些实施方案中,所述CSF组件位于内燃机下游和第二氧化催化剂组件上游。在一些实施方案中,所述铂族金属组分是钯、铂或其组合。在一些实施方案中,所述耐火氧化物材料是氧化铝。

[0020] 在一些实施方案中,所述排气处理系统进一步包含第三氧化催化剂组件,其中所

述第三氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第四催化剂组合物,其中所述第四催化剂组合物包含浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分,且其中所述第三氧化催化剂组件位于第二氧化催化剂组件上游并与其相邻。在一些实施方案中,存在于第一和/或第四催化剂组合物中的铂族金属组分是钯和铂的组合。在一些实施方案中,铂和钯以大约10:1至大约1:1的重量比存在。在一些实施方案中,第一和/或第四催化剂组合物在第一支承基底上的总铂族金属载量为至少大约90g/ft³。在一些实施方案中,第一和/或第四催化剂组合物的耐火氧化物材料是氧化铝。

[0021] 在一些实施方案中,所述排气处理系统包含布置在支承基底上的底催化涂层和布置在底涂层上的包含第一催化剂组合物的顶催化涂层。在一些实施方案中,所述底催化涂层包含浸渍到氧化铝中的铂和钯。在一些实施方案中,所述顶催化涂层包含浸渍到氧化铝和沸石中的铂和钯。在一些实施方案中,所述金属离子交换的分子筛包含助催化剂金属和至少一种附加金属。在一些实施方案中,所述助催化剂金属是铜或铁。在一些实施方案中,所述分子筛具有CHA结构类型。在一些实施方案中,所述CHA晶体结构是铝硅酸盐沸石。

[0022] 在一些实施方案中,一个或多个支承基底是蜂窝体。在一些实施方案中,所述蜂窝体包含壁流式过滤器基底。在一些实施方案中,至少两种催化剂组合物以分区配置布置到所述基底上。在一些实施方案中,将第三催化剂组合物和第四催化剂组合物布置到所述基底上,其中所述基底是蜂窝体。

[0023] 在一些实施方案中,所述内燃机是柴油机。

[0024] 本发明的另一方面描述了一种减少排气料流中存在的一氧化碳的方法,其包含:

[0025] a. 用第一催化剂组件和SCR催化剂处理离开内燃机的排气,其中第一催化剂组件选自LNT或第一氧化催化剂,且其中所述SCR催化剂位于第一催化剂组件下游并在第一催化剂组件是LNT时任选不存在;由此形成与离开内燃机的排气料流相比具有降低的CO、HC和NO_x含量的处理过的排气料流;和

[0026] b. 用第二氧化催化剂组件处理所述处理过的排气料流,其中与仅用第一催化剂组件处理相比更多地减少CO、HC和NO_x。

[0027] 在一些实施方案中,所述方法进一步包含第三氧化催化剂,其中第三氧化催化剂包含浸渍到耐火氧化物载体材料中的铂族金属组分,且其中第三氧化催化剂位于第二氧化催化剂组件上游并与其相邻,处理离开第一氧化催化剂的处理过的排气料流以进一步氧化所述处理过的排气料流中存在的CO和HC,由此形成与离开第一氧化催化剂的处理过的排气料流相比具有降低的CO、HC和NO_x含量的处理过的排气料流。

[0028] 本发明包括但不限于下列实施方案:

[0029] 实施方案1:一种排气处理系统,其包含:第一催化剂组件,其选自用于减少CO、HC和NO_x的稀燃NO_x捕集器(LNT)或用于减少HC和CO的第一氧化催化剂组件,其中所述第一氧化催化剂包含布置在支承基底上的第一催化剂组合物,其中所述第一催化剂组合物包含浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分;用于减少NO_x的选择性催化还原(SCR)组件,其中所述SCR组件包含布置在支承基底上的第二催化剂组合物,其中所述第二催化剂组合物包含金属离子交换的分子筛;当第一催化剂组件是LNT时,任选不存在SCR组件;用于减少CO的第二氧化催化剂组件,其中所述第二氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第三催化剂组合物,其中所述第三催化剂组合物选自铂族金属组分、贱金属氧化物组分或其组合;且其

中第一催化剂组件位于内燃机下游,其中如果存在SCR组件,其位于第一催化剂组件下游,且其中第二氧化催化剂组件位于如果存在的话SCR组件的下游。

[0030] 实施方案2:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中第三催化剂组合物包含浸渍到储氧组分中的铂族金属组分。

[0031] 实施方案3:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述铂族金属组分是钯且所述储氧组分是二氧化铈。

[0032] 实施方案4:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中第三催化剂组合物是包含大约1:10至大约10:1重量比的 MnO_x 和 CuO 的组合的贱金属氧化物组分。

[0033] 实施方案5:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述贱金属氧化物组分进一步包含选自第VIII族、第IIIB族、稀土金属、第IVB族、第VIB族、第IB族、第IIB族或其组合的贱金属氧化物。

[0034] 实施方案6:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中将所述贱金属氧化物组分浸渍到耐火氧化物载体中。

[0035] 实施方案7:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其进一步包含催化碳烟过滤器(CSF)组件,其中所述CSF组件包含布置在支承基底上的催化剂组合物,其中所述催化剂组合物包含浸渍到耐火氧化物材料或储氧组分中的铂族金属组分,且其中所述CSF组件位于内燃机下游和第二氧化催化剂组件上游。

[0036] 实施方案8:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述铂族金属组分是钯、铂或其组合,且所述耐火氧化物材料是氧化铝。

[0037] 实施方案9:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其进一步包含第三氧化催化剂组件,其中所述第三氧化催化剂组件包含布置在支承基底上的第四催化剂组合物,其中所述第四催化剂组合物包含浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分,且其中所述第三氧化催化剂组件位于第二氧化催化剂组件上游并与其相邻。

[0038] 实施方案10:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中存在于第一和/或第四催化剂组合物中的铂族金属组分是大约10:1至大约1:1重量比的钯和铂的组合,总铂族金属载量为至少大约 $90g/ft^3$ 。

[0039] 实施方案11:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中第一和/或第四催化剂组合物的耐火氧化物材料是氧化铝。

[0040] 实施方案12:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中第一催化剂组件包含布置在支承基底上的底催化涂层和布置在底涂层上的包含第一催化剂组合物的顶催化涂层。

[0041] 实施方案13:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述底催化涂层包含浸渍到氧化铝中的铂和钯,且所述顶催化涂层包含浸渍到氧化铝和沸石中的铂和钯。

[0042] 实施方案14:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述金属离子交换的分子筛包含铜或铁作为助催化剂金属,和至少一种附加金属。

[0043] 实施方案15:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述分子筛是具有CHA结构类型的铝硅酸盐沸石。

[0044] 实施方案16:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中一个或多个支承基底是蜂窝基底。

[0045] 实施方案17:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述蜂窝基底是壁流式过滤器基底。

[0046] 实施方案18:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其中所述内燃机是柴油机。

[0047] 实施方案19:一种减少排气料流中存在的一氧化碳的方法,其包含:用第一催化剂组件和选择性催化还原(SCR)催化剂处理离开内燃机的排气,其中第一催化剂组件选自稀燃NO_x捕集器(LNT)或第一氧化催化剂,且其中所述SCR催化剂位于第一催化剂组件下游并在第一催化剂组件是LNT时任选不存在;由此形成与离开内燃机的排气料流相比具有降低的CO、HC和NO_x含量的处理过的排气料流;和用第二氧化催化剂组件处理所述处理过的排气料流,其中与仅用第一催化剂组件处理相比更多地减少CO、HC和NO_x。

[0048] 实施方案20:任一前述或下述实施方案的方法,其中第一氧化催化剂包含浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分。

[0049] 实施方案21:任一前述或下述实施方案的方法,其中所述铂族金属组分是以大约10:1至大约1:1的重量比存在的钨和铂的组合,且所述耐火氧化物材料是氧化铝。

[0050] 实施方案22:任一前述或下述实施方案的方法,其中所述SCR催化剂包含含铜或铁的金属离子交换的分子筛并具有CHA结构类型。

[0051] 实施方案23:任一前述或下述实施方案的方法,其中第二氧化催化剂包含浸渍到储氧组分中的铂族金属组分。

[0052] 实施方案24:任一前述或下述实施方案的方法,其中所述铂族金属组分是钨且所述氧组分是二氧化铈。

[0053] 实施方案25:任一前述或下述实施方案的方法,其进一步包含用第三氧化催化剂处理所述处理过的排气料流以进一步氧化所述处理过的排气料流中存在的CO和HC,由此形成与离开第一氧化催化剂的处理过的排气料流相比具有降低的CO、HC和NO_x含量的处理过的排气料流,其中第三氧化催化剂包含浸渍到耐火氧化物载体材料中的铂族金属组分,且其中第三氧化催化剂位于第二氧化催化剂组件上游并与其相邻。

[0054] 实施方案26:任一前述或下述实施方案的方法,其中所述铂族金属组分是以大约10:1至大约1:1的重量比存在的钨和铂的组合,且其中所述耐火氧化物载体是氧化铝。

[0055] 与下文简述的附图一起阅读下列详述时容易看出本公开的这些和其它特征、方面和优点。本发明包括两个、三个、四个或更多个上述实施方案的任何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明确组合在本文中的具体实施方案描述中。本公开意在整体解读以使所公开的发明在其任何方面和实施方案中的任何可分开的特征或要素应被视为可组合,除非上下文清楚地另行规定。本发明的其它方面和优点从下文中显而易见。

[0056] 附图简述

[0057] 为了提供本发明的实施方案的理解,参考附图,其不一定按比例绘制并且其中参考数字是指本发明的示例性实施方案的组件。附图仅是示例性的,并且不应被解释为限制本发明。

[0058] 图1显示使用本发明的一个DOC和一个CO氧化催化剂组件的排放处理系统的一个实施方案的示意图;

[0059] 图2显示使用本发明的两个DOC和一个CO氧化催化剂组件的排放处理系统的一个实施方案的示意图,其中一个DOC紧邻在CO氧化催化剂组件的上游;

[0060] 图3显示使用一个LNT和一个SCR组件的排放处理系统的一个实施方案的示意图,其中LNT紧邻在SCR组件上游,SCR组件紧邻本发明的CO氧化催化剂组件;

[0061] 图4显示使用本发明的一个LNT和一个CO氧化催化剂组件的排放处理系统的一个实施方案的示意图,其中LNT紧邻在CO氧化催化剂组件的上游;

[0062] 图5是可包含根据本发明使用的催化组合物的蜂窝型基底的透视图;

[0063] 图6是相对于图5放大并沿平行于代表整料流通型基底的图5的基底端面的平面截取的局部横截面视图,其显示图5中所示的多个气流通道的放大视图;

[0064] 图7是相对于图5放大(并垂直于端面)的一段剖视图,其中图5中的蜂窝型基底代表壁流式过滤器基底整料;且

[0065] 图8显示本发明的分区氧化催化剂的横截面视图。

[0066] 优选实施方案详述

[0067] 下面更充分描述本发明。但是,本发明可以以许多不同形式具体实施并且不应被解释为限于本文中阐述的实施方案;相反,提供这些实施方案以使本公开充分完全并向本领域技术人员充分传达本发明的范围。除非上下文清楚地另行规定,本说明书和权利要求书中所用的单数形式“一”和“该”包括复数对象。

[0068] 本发明提供用于至少部分转化气态CO和HC排放物的排放处理系统。在一些实施方案中,本发明的排气处理系统包含一个或多个用于处理废气排放物的组件,如柴油氧化催化剂(DOC)、CO氧化催化剂和/或选择性催化还原(SCR)催化剂,还可包括任何附加组件,如碳烟过滤器组件、稀燃NO_x捕集器组件(LNT)和/或附加氧化催化剂,尽管可改变排放处理系统的各种组件的相对位置。CO氧化催化剂组件优选位于排放处理系统中的NO和分子量HC的浓度低的位置。例如,CO氧化催化剂组件位于排放处理系统中存在的其它组件下游,它们在排气接触CO氧化催化剂组件之前已处理排气。在一些实施方案中,CO氧化催化剂位于氧化排气料流中存在的CO和HC的DOC和/或还原排气料流组分中存在的NO_x的SCR组件下游。在另一些实施方案中,CO氧化催化剂位于减少排气料流组分中存在的NO_x的LNT组件和任选SCR组件下游。与从其中NO和分子量HC的浓度高的未处理的排气料流中除去CO和HC相比,CO氧化催化剂更高效地除去已处理过的排气料流中存在的任何剩余CO和HC。特别地,当暴露于已处理过的排气料流时,CO氧化催化剂的light-off温度明显更低,因此与暴露于未处理的排气料流的CO氧化催化剂的氧化性能相比表现出提高的CO和HC氧化效率。在一些实施方案中,附加DOC组件在排放处理系统内紧邻位于CO氧化催化剂组件上游并在暴露于CO氧化催化剂之前从排气料流中额外脱除HC。在一些实施方案中,排气处理系统包含第一、第三和/或第四催化剂组合物,各自包含浸渍到耐火氧化物材料中的铂族金属组分。例如,在一些实施方案中,选自第一、第三和/或第四催化剂组合物的至少两种催化剂组合物的耐火氧化物材料是相同材料,其用对各催化剂组合物不同的PGM组分浸渍。在一些实施方案中,第一、第三和/或第四催化剂组合物的PGM组分在所选PGM或存在的PGM组合、PGM重量比和耐火氧化物材料上的PGM组分载量方面不同。在一些实施方案中,第一、第三和/或第四催化剂组合物的至少两种PGM组分相同并浸渍到对于排气处理系统中存在的至少两种催化剂组合物可能相同或不同的耐火氧化物材料中。

[0069] 对本申请而言,下列术语应具有下文给出的各自含义。

[0070] 本文所用的术语“选择性催化还原”(SCR)是指使用含氮还原剂(例如氨、脲等)将氮氧化物还原成双氮(N_2)的催化方法。

[0071] 本文所用的术语“催化剂”或“催化剂组合物”是指促进反应的材料。

[0072] 本文所用的术语“上游”和“下游”是指根据发动机排气料流从发动机到排气管的流向的相对方向,发动机在上游位置且排气管和任何污染减轻制品如过滤器和催化剂在发动机的下游。

[0073] 本文所用的术语“料流”广义地指可能含有固体或液体颗粒物的流动气体的任何组合。术语“气态料流”或“排气料流”是指气态成分的料流,如稀燃发动机的排气,其可能含有夹带的非气态组分,如液滴、固体微粒等。稀燃发动机的排气料流通常进一步包含燃烧产物、不完全燃烧的产物、氮氧化物、硫氧化物、可燃和/或碳质颗粒物(碳烟(soot))和未反应的氧气和氮气。

[0074] 本文所用的术语“基底”是指将催化剂组合物通常以洗涂层(其含有许多其上含催化组合物的颗粒)形式置于其上的整料。通过制备在液体载体中含有一定固含量(例如15-60重量%)的颗粒的浆料形成洗涂料,然后将其涂布到基底上并干燥以提供洗涂层。

[0075] 本文所用的术语“洗涂层”具有其在本领域中的普通含义,即施加到足够多孔以允许处理的气体料流经过的基底材料,如蜂窝型支承元件上的催化材料或其它材料的薄粘附涂层。

[0076] 本文所用的术语“催化制品”是指用于促进所需反应的元件。例如,催化制品可包含在基底上的含有催化组合物的洗涂层。

[0077] 术语“相邻”是指紧挨着一种组合物,即催化剂,而没有间隙或其它中间组合物。

[0078] 术语“减少(abatement)”是指由任何手段造成的量的降低。

[0079] 本文所用的“浸渍”是指催化材料渗透到载体材料的多孔结构中。

[0080] 本文所用的术语“假结晶(pseudo crystalline)”是指甚至在显微镜下也看起来是结晶的但没有真正的结晶衍射图样的物质。

[0081] 本文所用的术语“light-off温度”是指通过柴油氧化催化剂引发催化反应的温度。

[0082] 本文所用的术语“布置在…上”是指例如“以例如包含催化剂组合物的催化涂层组合物的形式存在于其上”。

[0083] 排放处理系统

[0084] 本发明的排气处理系统包含一个或多个用于处理来自柴油机的废气排放物的组件,如柴油氧化催化剂(DOC)、CO氧化催化剂(CO $0x$)和/或选择性催化还原(SCR)催化剂。该排放处理系统还可进一步包含碳烟过滤器组件、稀燃NO_x捕集器(LNT)组件和/或附加氧化催化剂,尽管可改变排放处理系统的各种组件的相对位置。

[0085] 本发明的排气处理系统的柴油氧化催化剂(DOC)组件可位于例如SCR组件和/或碳烟过滤器上游。用于该排放处理系统的合适DOC催化剂组件能够有效催化CO和HC氧化成二氧化碳(CO₂)。优选地,该氧化催化剂能够转化排气中存在的CO或HC组分的至少50%。

[0086] 除通过使用氧化催化剂处理废气排放物外,本发明还可使用碳烟过滤器除去颗粒物。碳烟过滤器可位于DOC上游或下游,但碳烟过滤器通常位于DOC下游。在一个实施方案

中,该碳烟过滤器是催化碳烟过滤器(CSF)。CSF可包含被含有一种或多种用于烧除捕集的碳烟和或氧化排气料流排放物的催化剂的洗涂层颗粒涂布的基底。一般而言,该碳烟燃烧催化剂可以是用于碳烟燃烧的任何已知催化剂。例如,CSF可用一种或多种高表面积耐火氧化物(例如氧化铝或二氧化铈-氧化锆)涂布以用于CO和未燃烃和在一定程度上颗粒物的燃烧。该碳烟燃烧催化剂可以是包含一种或多种贵金属催化剂(例如铂、钯和/或铑)的氧化催化剂。

[0087] 本发明的排气处理系统可进一步包含选择性催化还原(SCR)组件。SCR组件可位于DOC和/或碳烟过滤器上游或下游。SCR组件优选位于碳烟过滤器组件下游。用于该排放处理系统的合适SCR催化剂组件能在低于600℃的温度下有效催化NO_x排气组分的还原,以致甚至在通常与较低排气温度相关的低负荷条件下也能实现降低的NO_x水平。优选地,该催化剂制品能将至少50%的NO_x组分转化成N₂,取决于添加到该系统中的还原剂的量。该组合物的另一合意属性在于,其具有催化O₂与任何过量NH₃反应形成低量NO_x和H₂O的能力,以使NH₃不排放到大气中。用于该排放处理系统的可用的SCR催化剂组合物还应该对高于650℃的温度具有耐热性。在上游催化碳烟过滤器的再生过程中可能遇到这样的高温。

[0088] 例如在美国专利Nos.4,961,917和5,516,497(两者都全文经此引用并入本文)中描述了合适的SCR催化剂组合物。该系统可进一步包括NO_x储存和释放(NSR)催化制品。在某些实施方案中,在该系统中包括SCR或NSR催化制品的一种或另一种。

[0089] 此外,本发明的排气处理系统包含包括被PGM组分浸渍的储氧组分,例如Pd/CeO₂催化剂的CO氧化催化剂组件。该CO氧化催化剂组件进一步氧化之前用选自DOC、SCR和/或CSF的至少一个组件处理的排气中存在的剩余CO和HC。优选地,该CO氧化催化剂能够转化处理过的排气中存在的剩余CO和HC的至少50%。但是,更重要地,该CO氧化催化剂应该除去足够的剩余CO和HC以满足所需的尾气排放标准。在一些实施方案中,该CO氧化催化剂组件位于排放处理系统中的NO和高分子量HC的浓度低的位置。例如,该CO氧化催化剂组件位于在该CO氧化催化剂组件之前从发动机排气中除去HC和NO_x的DOC、CSF和/或SCR组件下游。与从其中NO和高分子量HC的浓度高的未处理的排气料流中除去CO和HC相比,该CO氧化催化剂更高效地除去已处理过的排气料流中存在的任何剩余CO和HC。因此,通过上游DOC、CSF和SCR组件降低排气中存在的HC和NO浓度能使下游CO氧化催化剂组件,例如Pd/CeO₂催化剂更高效工作。此外,暴露于处理过的排气料流的CO氧化催化剂的light-off温度明显低于暴露于未处理的排气料流的CO氧化催化剂的light-off温度。也通过在CO氧化催化剂组件上游在单独组件中或与任一现有DOC、CSF或SCR组件结合包括附加HC和NO_x吸附组件实现CO氧化催化剂组件活性的进一步增强。尽管在DOC、CSF和SCR组件下游的CO氧化催化剂组件的位置可使CO氧化催化剂组件暴露在较低温度下,由于局部NO和HC浓度降低,CO氧化性能增强。由于CO氧化是极大受局部CO浓度影响的自抑制反应,通过DOC或CSF组件减少CO也增强下游CO氧化催化剂组件,例如Pd/CeO₂催化剂的活性。尽管CO氧化催化剂组件优选作为排放处理系统中的最后一个组件安置,但位于其中NO和HC浓度低的其它位置也包括在本发明的范围内。此外,CO氧化催化剂组件,例如Pd/CeO₂催化剂不需要位于单独组件中而使可包括在相同组件,如DOC、CSF或SCR组件中,其中此类组件的催化组合物以分区配置施加到支承基底上。

[0090] 参照图1更容易理解一种示例性排放处理系统,其描绘根据本发明的这一实施方案的排放处理系统320的示意图。参照图1,含有气态污染物(例如未燃烃、一氧化碳和NO_x)

和颗粒物的排气料流经管线360从发动机340传送至柴油氧化催化剂(DOC) 380、本发明的组合物。在DOC 380中,未燃的气态和不挥发烃和一氧化碳基本燃烧以形成二氧化碳和水。此外, NO_x 组分的一定比例的NO可在DOC中氧化成 NO_2 。排气料流接着经管线400传送至如果存在的话催化碳烟过滤器(CSF) 420,其捕集排气料流内存在的颗粒物。CSF 420任选催化增强的再生性能。在经CSF 420除去颗粒物后,该排气料流经管线440传送至下游选择性催化还原(SCR) 组件460以处理和/或转化 NO_x 。如果不存在CSF 420,排气料流也可经管线480直接传送至选择性催化还原(SCR) 组件460。或者,可将SCR催化剂组分涂布到CSF上,由此消除对单独CSF和SCR组件的需要。

[0091] 本发明的选择性催化还原(SCR) 组件460进一步提供关于任何 NO_x 物类的排气处理。排气以为催化剂组合物留出足够的时间以在给定温度下还原排气中的 NO_x 含量(与还原剂结合)的流速经过SCR组件460。排气料流接着经管线490传送至本发明的CO氧化催化剂450以在离开该系统之前进一步除去留在排气中的任何残余CO和HC。

[0092] 本发明的排气处理系统的另一实施方案显示在图2中,其描绘也根据本发明的这一实施方案的排放处理系统920的示意图。参照图2,含有气态污染物(例如未燃烃、一氧化碳和 NO_x)和颗粒物的排气料流经管线860从发动机840传送至柴油氧化催化剂(DOC) 880、本发明的组合物。接着,排气料流经管线700传送至如果存在的话催化碳烟过滤器(CSF) 820,其捕集排气料流内存在的颗粒物。CSF 820也任选催化增强的再生性能。在经CSF 820除去颗粒物后,该排气料流经管线900传送至下游选择性催化还原(SCR) 组件960以处理和/或转化 NO_x 。如果不存在CSF 820,排气料流也可经管线780传送至选择性催化还原(SCR) 组件960。或者,可将SCR催化剂组分涂布到CSF上,由此消除对单独CSF和SCR组件的需要。

[0093] 排气以为催化剂组合物留出足够的时间以在给定温度下还原排气中的 NO_x 含量(例如与还原剂结合)的流速经过SCR组件960。排气料流接着经管线990传送至本发明的第二DOC催化剂930以进一步减少排气料流990中存在的任何残余CO和HC。在DOC催化剂组件930后紧接着本发明的CO氧化催化剂940以在排气离开该处理系统之前进一步除去存在的任何残余CO和HC。

[0094] 也在实施例3中研究图2中描述的DOC组件/CO氧化催化剂组件组合,即930、940。

[0095] 实施例3显示在DOC组件/CO氧化催化剂组件组合在750℃下发动机老化25小时和在具有典型模拟柴油机排气进料气体和70,000/h的气时空速(GHSV)的流动反应器系统中测试时测得的大约136℃或更低的CO氧化 T_{50} 。在某些实施方案中,本发明提供在如上所述老化和测试时以大约130℃或更低、大约127℃或更低、或大约125℃或更低、或大约123℃或更低的CO氧化 T_{50} 为特征的DOC组件/CO氧化催化剂组件组合。在某些实施方案中,DOC组件/CO氧化催化剂组件组合可以比仅含DOC组件的对比催化剂的CO氧化 T_{50} 低大约6℃(例如低至少大约6℃)的CO氧化 T_{50} 为特征。

[0096] 本发明的排气处理系统的另一实施方案显示在图3中,其描绘也根据本发明的这一实施方案的排放处理系统500的示意图。参照图3,含有气态污染物(例如未燃烃、一氧化碳和 NO_x)和颗粒物的排气料流经管线530从发动机520传送至柴油稀燃 NO_x 捕集器(LNT) 540。接着,排气料流经管线550传送至如果存在的话催化碳烟过滤器(CSF) 560,其捕集排气料流内存在的颗粒物。CSF 560也任选催化增强的再生性能。在经CSF 560除去颗粒物后,该排气料流经管线570传送至下游选择性催化还原(SCR) 组件580以处理和/或转化 NO_x 。如果

不存在CSF 560,排气料流也可经管线590传送至选择性催化还原(SCR)组件580。或者,可将SCR催化剂组分涂布到CSF上,由此消除对单独CSF和SCR组件的需要。在SCR催化剂组件580后紧接着本发明的CO氧化催化剂620以在排气离开该处理系统之前进一步除去存在的任何残余CO和HC。

[0097] 通常,NO_x捕集(LNT)系统含有碱土金属元素。例如,NO_x吸附剂组分包括碱土金属氧化物,如Mg、Ca、Sr和Ba的氧化物。另一些稀燃LNT系统可含有稀土金属氧化物,如Ce、La、Pr和Nd的氧化物。NO_x吸附剂可与铂族金属催化剂,如分散在氧化铝载体上的铂结合用于内燃机排气的净化。

[0098] 传统LNT通常含有用于NO_x储存的基础吸附剂组分(例如BaO/BaCO₃和/或CeO₂)和用于催化NO_x氧化和还原的铂族金属(PGM,即Pt、Pd和Rh)。该LNT催化剂在循环稀燃(捕集模式)和富燃(再生模式)排气条件下工作,在此期间发动机输出的NO如方程式1-6中所示转化成N₂:

[0099] 稀燃条件: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (1)

[0100] (捕集模式) $4\text{NO}_2 + 2\text{MCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{M}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO}_2$ (2)

[0101] 富燃条件: $\text{M}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{MCO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{CO}_2$ (3)

[0102] (再生模式) $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ (4)

[0103] $2\text{NO} + 2\text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ (5)

[0104] $2\text{NO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (6)

[0105] 分子筛,如沸石常用于柴油氧化催化剂(DOC)以及稀燃NO_x捕集器(LNT)用途以用于在发动机启动期间在催化剂冷并且不能将烃氧化成CO₂时(冷启动)从发动机排气中吸附烃(HC)。当排气温度提高到催化剂中的铂族金属变活性的点时,从分子筛中释放烃并随后被氧化成CO₂。因此,LNT系统也可用作排气处理系统中的用于氧化CO和HC的氧化催化剂。

[0106] 本发明的排气处理系统的再一实施方案显示在图4中,其描绘也根据本发明的这一实施方案的排放处理系统700的示意图。参照图4,含有如上所述的气态污染物和颗粒物的排气料流经管线730从发动机720传送至柴油稀燃NO_x捕集器(LNT)740。接着,排气料流经管线750传送至如果存在的话催化碳烟过滤器(CSF)760,其捕集排气料流内存在的颗粒物。CSF 760也任选催化增强的再生性能。在经CSF 760除去颗粒物后,该排气料流经管线770传送至下游氧化催化剂组件(CO_{0x})780以在排气离开该处理系统之前处理和/或转化存在的残余CO和HC。如果不存在CSF 760,排气料流也可经管线790传送至氧化催化剂组件(CO_{0x})780。

[0107] 催化剂组合物

[0108] DOC、CO氧化催化剂和任选LNT系统包括浸渍到多孔耐火氧化物载体或储氧组分中的PGM组分。本文所用的“铂族金属”或“PGM”是指铂族金属或其氧化物,包括铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铑(Rh)、锇(Os)、铱(Ir)及其混合物。在某些实施方案中,该PGM组分包含铂族金属,例如铂和钯的组合,如以大约1:10至大约10:1的重量比,更通常以等于或大于大约1:1、等于或大于大约1.5:1、或等于或大于大约2:1的铂:钯重量比。在另一些实施方案中,该PGM组分包括铂或钯。PGM组分(例如Pt、Pd或其组合)的浓度可变,但通常为浸渍的多孔耐火氧化物载体或储氧组分的重量的大约0.1重量%至大约10重量%(例如浸渍的载体材料的大约1重量%至大约6重量%)。

[0109] 在一些实施方案中,CO氧化催化剂包含贱金属氧化物组分。贱金属氧化物之前已用在用于氧化柴油机排气中的CO、HC和NO的催化剂组合物中。本文所用的“贱金属组分”是指选自铜、铅、铁、镍、锌、铝、锡、钨、钼、钽、铋、镉、钛、锆、锕、镱、镓、铟、铊、铪、铱及其组合的贱金属的氧化物。在一些实施方案中,贱金属组分包含锰(Mn)、铜(Cu)或其组合的金属氧化物。Mn根据其环境在其氧化物形式下表现出几种可能的氧化态(例如+2、+3、和+4),因此被称作 MnO_x ,其中x代表该金属的氧化态。氧化物形式的Cu通常表现出+2的氧化态,尽管+1也是已知的。在某些实施方案中,贱金属氧化物组分包含 MnO_x 和CuO的组合,如以大约1:10至大约10:1的重量比。

[0110] 在一些实施方案中，贱金属氧化物组分包含与选自第VIII族、第IIIB族、稀土金属、第IVB族、第VB族、第VIB族、第IB族、第IIB族及其组合的金属的氧化物结合的贱金属氧化物 MnO_x 和/或 CuO 。在一些实施方案中，将贱金属氧化物与选自钇、镧、铈、镨、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨及其组合的金属氧化物结合。在一些实施方案中，贱金属氧化物组分中存在的所有独立金属氧化物的比例可变。例如，在一些实施方案中， MnO_x 和/或 CuO 以总金属氧化物组分的至少大约1重量%至大约95重量%的量存在于贱金属氧化物组分中。

[0111] 如本文所用,“多孔耐火氧化物”是指在高温,如与柴油机排气相关的温度下表现出化学和物理稳定性的多孔含金属氧化物材料。示例性的耐火氧化物包括氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈及其物理混合物或化学组合,包括原子掺杂的组合并包括高表面积或活性化合物,如活性氧化铝。示例性的氧化铝包括大孔勃姆石、 γ -氧化铝和 δ/θ 氧化铝。可用商业氧化铝包括活性氧化铝,如高堆积密度 γ -氧化铝、低或中堆积密度大孔 γ -氧化铝和低堆积密度大孔勃姆石和 γ -氧化铝。

[0112] 高表面积耐火氧化物载体,如氧化铝载体材料,也称作“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”通常表现出超过60平方米/克,通常高达大约200平方米/克或更高的BET表面积。这样的活性氧化铝通常是氧化铝的 γ 和 δ 相的混合物,但也可能含有显著量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。“BET表面积”具有其普通含义——是指通过 N_2 吸附测定表面积的Brunauer, Emmett, Teller法。该活性氧化铝合意地具有60至350平方米/克,通常90至250平方米/克的比表面积。

[0113] 如本文所用,“OSC”是指储氧组分,其是具有多价氧化态并可在氧化条件下活跃地与氧化剂,如氧气(O₂)或氮氧化物(NO₂)反应或在还原条件下与还原剂,如一氧化碳(CO)、烃(HC)或氢气(H₂)反应的实体。某些示例性的OSC是稀土金属氧化物,其是指元素周期表中指定的钪、钇和镧系列的一种或多种氧化物。合适的储氧组分的实例包括二氧化铈和氧化锆及其组合。

[0114] 本发明的SCR组件包括金属离子交换的分子筛(例如含有助催化剂金属的分子筛)。在一些实施方案中,用至少一种附加金属浸渍该金属交换的分子筛。在某些实施方案中,助催化剂金属和浸渍到分子筛中的附加金属的组合以相应金属氧化物的重量比表示并且为大约1:10至大约10:1。金属离子交换的分子筛中存在的助催化剂金属的浓度可变,但按金属氧化物计算,通常为离子交换分子筛的重量的大约0.1重量%至大约10重量%。同样地,改性的金属离子交换的分子筛中存在的附加金属的浓度可变,但按金属氧化物计算,通常为离子交换分子筛的重量的大约0.1重量%至大约10重量%。在一些实施方案中,选择铜或铁作为该金属(例如助催化剂金属)。在一些实施方案中,选择铝作为附加金属。在进一步实施方案中,该分子筛是菱沸石(CHA)沸石载体。

[0115] 将助催化剂金属有意添加到分子筛中以与没有有意添加的金属的分子筛相比增强分子筛的催化活性。相应地,一个或多个实施方案的分子筛可与一种或多种助催化剂金属,如铜(Cu)、钴(Co)、镍(Ni)、镧(La)、锰(Mn)、铁(Fe)、钒(V)、银(Ag)和铈(Ce)、钕(Nd)、镨(Pr)、钛(Ti)、铬(Cr)、锌(Zn)、锡(Sn)、铌(Nb)、钼(Mo)、铪(Hf)、钇(Y)和钨(W)离子交换。在具体实施方案中,分子筛组分用Cu助催化。

[0116] 附加金属可选自碱金属、碱土金属和第IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB和IIB族中的过渡金属、第IIIA族元素、第IVA族元素、镧系元素、锕系元素及其组合。在一个实施方案中,附加金属选自铝、铁、铜、钨及其组合。在一些实施方案中,助催化剂金属和附加金属不是相同金属。

[0117] 本发明的分子筛是指载体材料,如沸石和其它骨架材料(例如同晶取代材料),其可以为微粒形式并与一种或多种助催化剂金属结合用作催化剂。

[0118] 在一个或多个实施方案中,本发明的分子筛包含任何结构类型的沸石,如结构类型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、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、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、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、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、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、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。

[0119] 在一个或多个实施方案中,该分子筛包括菱沸石(CHA)晶体结构沸石并选自铝硅酸盐沸石、硼硅酸盐、镓硅酸盐、SAPO和ALPO、MeAPSO和MeAPO。在一些实施方案中,使用具有CHA结构的沸石并包括但不限于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、CuSAPO-34、CuSAPO-44、CuSAPO-47和ZYT-6。

[0120] 沸石的粒度可变。通常,CHA沸石的粒度可以大约10至大约40微米,优选大约10至大约30微米,更优选10微米至大约20微米的D90粒度为特征。D90被定义为90%的颗粒具有更细粒度的粒度。

[0121] 沸石载体材料通常表现出超过60平方米/克,通常高达大约200平方米/克或更高的BET表面积。“BET表面积”具有其普通含义——是指通过N₂吸附测定表面积的Brunauer, Emmett, Teller法。在一个或多个实施方案中,BET表面积为至少大约200平方米/克或至少大约400平方米/克或至少大约600平方米/克。

[0122] 对于铝硅酸盐分子筛,这种分子筛的硅铝比可在宽范围内变化。在一个或多个实施方案中,该分子筛具有2至300,包括5至250;5至200;5至100;和5至50的硅铝摩尔比(SAR)。在一个或多个具体实施方案中,该分子筛具有10至200、10至100、10至75、10至60、和10至50;15至100、15至75、15至60、和15至50;20至100、20至75、20至60、和20至50的硅铝摩尔比(SAR)。

[0123] 基底

[0124] 根据一个或多个实施方案,用于DOC、SCR、CSF、LNT和CO氧化催化剂组件的组合物的基底可由常用于制备汽车催化剂的任何材料构成并通常包含金属或陶瓷蜂窝结构。该基底通常提供多个壁表面,在其上施加和附着洗涤剂组合物,由此充当该催化剂组合物的支承基底。

[0125] 示例性的金属基底包括耐热金属和金属合金,如钛和不锈钢,以及以铁为基本或主要组分的其它合金。此类合金可含有镍、铬和/或铝的一种或多种,且这些金属的总量可以有利的构成该合金的至少15重量%,例如10-25重量%铬、3-8重量%铝和最多20重量%镍。该合金还可含有少量或痕量的一种或多种其它金属,如锰、铜、钒、钛等。该表面或金属支承体可以在高温,例如1000℃和更高温度下氧化以在基底表面上形成氧化物层,以改进该合金的耐腐蚀性并促进洗涤剂与金属表面的附着力。

[0126] 用于构造该基底的陶瓷材料可包括任何合适的耐火材料,例如堇青石、莫来石、堇青石- α 氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、 α 氧化铝、铝硅酸盐等。

[0127] 可以使用任何合适的基底设计,如具有从基底的入口贯穿到出口面的多个细的平行气流通道的整料流通型基底,以使通道对流体流开放。从入口到出口基本为直线路径的通道由壁划定,将催化材料作为洗涤剂涂布在壁上以使流过通道的气体接触该催化材料。该整料基底的流道是薄壁通道,其可具有任何合适的横截面形状,如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六边形、椭圆形、圆形等。此类结构可含有大约60至大约1200或更多个气体入口(即“孔隙”)/平方英寸横截面(cps),更通常大约300至600cps。流通型基底的壁厚度可变,典型范围在0.002至0.1英寸之间。代表性的市售流通型基底是具有400cps和6mil的壁厚度或600cps和4mil的壁厚度的堇青石基底。但是,要理解的是,本发明不限于特定基底类型、材料或几何学。

[0128] 在替代性实施方案中,该基底可以是壁流式基底,其中各通道在基底主体的一端被无孔塞封闭,相邻通道在相反端面封闭。这要求气体流过壁流式基底的多孔壁到达出口。此类整料基底可含有高达大约700或更大的cps,如大约100至400cps,更通常大约200至大约300cps。孔隙的横截面形状可如上所述改变。壁流式基底通常具有0.002至0.1英寸的壁厚度。代表性的市售壁流式基底由多孔堇青石构成,其一个实例具有200cps和10mil壁厚度,或300cps和8mil壁厚度,和45-65%的壁孔隙率。在壁流式过滤器基底中也使用其它陶瓷材料,如钛酸铝、碳化硅和氮化硅。但是,要理解的是,本发明不限于特定基底类型、材料或几何学。要指出,在该基底是壁流式基底时,该催化剂组合物除位于壁表面上外还可渗入多孔壁的孔隙结构中(即部分或完全堵塞孔隙开口)。

[0129] 图5和6图解被如本文所述的洗涤剂组合物涂布的流通型基底形式的示例性基底2。参照图5,示例性基底2具有圆柱形和圆柱外表面4、上游端面6和与端面6相同的相应下游端面8。基底2具有在其中形成的多个细的平行气流通道10。如图6中所见,流道10由壁12形成并从上游端面6到下游端面8贯穿支承体2,通道10通畅以允许流体,例如气体料流经其气流通道10纵向流过支承体2。如图6中更容易看出,壁12的尺寸和配置使得气流通道10具有基本规则的多边形形状。如所示,如果需要,该洗涤剂组合物可以在多个分立的层中施加。在图示实施方案中,该洗涤剂由附着到支承体元件的壁12上的分立底部洗涤剂14和涂覆在底部洗涤剂14上的第二分立顶部洗涤剂16构成。本发明可用一个或多个(例如2、3或4个)洗

涂层实施并且不限于图示的双层实施方案。

[0130] 或者,图5和7可图解被如本文所述的洗涂层组合物涂布的壁流式过滤器基底形式的示例性基底2。如图5中所见,示例性基底2具有多个通道52。这些通道被过滤器基底的内壁53呈管状围住。该基底具有入口端54和出口端56。交替在入口端用入口塞58和在出口端用出口塞60堵塞通道,从而在入口54和出口56处形成相反的棋盘图案。气体料流62经未堵塞的通道入口64进入,被出口塞60堵住,并经由通道壁53(其是多孔的)扩散到出口侧66。由于入口塞58,该气体无法返回壁的入口侧。本发明中所用的多孔壁流式过滤器是催化的,即所述元件的壁在其上具有或在其中含有一种或多种催化材料。催化材料可存在于元件壁的仅入口侧、仅出口侧、入口和出口侧上,或壁本身可以完全或部分由催化材料构成。本发明包括在该元件的入口和/或出口壁上使用一个或多个催化材料层。

[0131] 在一些实施方案中,同一支承基底被包含在分开的洗涂浆料中的至少两种催化剂组合物以轴向分区配置涂布。例如,同一支承基底被一种催化剂组合物的洗涂浆料和另一催化剂组合物的洗涂浆料涂布,其中各催化剂组合物不同。这参照图8更容易理解,其显示其中第一洗涂区24和第二洗涂区26沿支承基底22的长度并排定位的实施方案。具体实施方案的第一洗涂区24从支承基底22的入口端25延伸经过支承基底22的长度的大约5%至大约95%。第二洗涂区26从支承基底22的出口27延伸支承基底22的总轴向长度的大约5%至大约95%。所述处理系统内的至少两个组件的催化剂组合物可在同一支承基底上分区。在一些实施方案中,DOC和SCR组件的催化剂组合物在同一支承基底上分区。在另一些实施方案中,DOC和CO氧化催化剂组件的催化剂组合物在同一支承基底上分区。在附加实施方案中,同一支承基底使用三种不同的催化剂组合物分区。

[0132] 在描述洗涂层或催化金属组分或该组合物的其它组分的量时,使用每单位体积催化剂基底的组分重量的单位是方便的。因此,在本文中使用单位克/立方英寸(g/in^3)和克/立方英尺(g/ft^3)表示每基底体积(包括基底的空隙空间的体积)的组分重量。有时也使用其它重量/体积单位,如g/L。该催化剂组合物在支承基底,如整料流通型基底上的总载量通常为大约0.5至大约6g/in³,更通常大约1至大约5g/in³。对于各个支承基底,无载体材料的PGM组分(即Pt或Pd或其组合)的总载量通常为大约10至大约200g/ft³。

[0133] 要指出,通常通过在使用催化剂洗涂层组合物处理之前和之后将催化剂基底称重来计算这些重量/单位体积,并且由于该处理过程涉及在高温下干燥和煅烧该催化剂基底,这些重量代表基本无溶剂的催化剂涂层,因为已除去洗涂浆料的基本所有水。

[0134] 制造催化剂组合物的方法

[0135] PGM浸渍的耐火氧化物材料或储氧组分的制备通常包含用PGM溶液,如铂溶液或钯溶液或其组合浸渍微粒形式的耐火氧化物载体材料或储氧组分。多种PGM组分(例如铂和钯)可同时或分开浸渍,并可使用初湿含浸技术浸渍到相同的载体颗粒或分开的载体颗粒上。

[0136] 初湿含浸技术,也称作毛细浸渍或干法浸渍常用于合成非均质材料,即催化剂。通常,将金属前体溶解在水溶液或有机溶液中,然后将含金属的溶液添加到含有与添加的溶液体积相同的孔隙体积的催化剂载体中。毛细作用将该溶液吸入载体孔隙中。超过载体孔隙体积添加的溶液导致溶液传输从毛细作用过程变成扩散过程,这慢得多。然后可以干燥和煅烧该催化剂以排出溶液内的挥发性组分,以使金属沉积在催化剂表面上。最大载量受

前体在该溶液中的溶解度限制。浸渍材料的浓度分布取决于在浸渍和干燥过程中孔隙内的质量传递条件。

[0137] 载体颗粒通常足够干燥以吸收基本所有溶液以形成湿固体。通常使用PGM组分的水溶性化合物或络合物的水溶液,如钯或铂硝酸盐、四氨合钯或铂硝酸盐或四氨合钯或铂乙酸盐。在用PGM溶液处理载体颗粒后,例如通过在升高的温度(例如100-150℃)下热处理颗粒一段时间(例如1-3小时)来将颗粒干燥,然后煅烧以将PGM组分转化成更催化活性的形式。一种示例性的煅烧法涉及在空气中在大约400-550℃的温度下热处理1-3小时。上述过程可按需要重复以达到所需PGM浸渍水平。所得材料可作为干粉或以浆料形式储存。

[0138] 金属离子交换的分子筛的制备通常包含微粒形式的分子筛与金属前体溶液的离子交换过程。多种金属前体可同时或分开离子交换,可使用相同的外部溶液或分开的外部溶液,并在相同载体颗粒上离子交换。

[0139] 在离子交换过程中,用相关外来金属离子交换具有较弱键合强度并驻留在多孔载体,例如沸石中的离子。例如,制备成具有驻留在孔隙中的钠离子的沸石可与不同离子交换以形成离子交换的多孔载体,例如沸石。这通过制备多孔载体,例如沸石在含有要交换的相关外来金属离子的溶液中的浆料实现。在此过程中可任选施加热。外来金属离子现在可扩散到载体的孔隙中并与驻留的离子,即钠交换,以形成金属离子交换的多孔载体,例如沸石。

[0140] 例如,在某些实施方案中,之前已使用授予Bull等人的美国专利No.9,138,732和授予Trukhan等人的美国专利No.8,715,618(它们全文经此引用并入本文)中描述的离子交换技术制备金属离子交换的分子筛。这些离子交换法描述了铜离子交换CHA沸石催化剂的制备。这些颗粒任选经过与至少一种附加金属前体的进一步离子交换。

[0141] 载体颗粒通常足够干燥以吸收基本所有溶液以形成湿固体。金属离子交换的分子筛在与附加金属前体接触之前在升高的温度下干燥,也可任选煅烧。通常使用金属前体的水溶性化合物或络合物的水溶液,如金属前体的金属盐(例如磷酸盐、硝酸盐或乙酸盐),具体实例包括磷酸氢锆(IV)、乙酸铝(III)dibasic、乙酸铜(II)、乙酸铁(II)、乙酸铁(III)及其组合。对于铝基金属前体,也可以使用胶体溶液,如水分散性**Disperal®**和**Dispall®**。

[0142] 用于浸渍金属离子交换的分子筛的金属前体的浓度可为金属离子交换的分子筛的重量的大约0.1重量%至大约50重量%。

[0143] 在用金属前体的溶液处理载体颗粒,例如分子筛后,例如通过在升高的温度(例如100-150℃)下热处理颗粒一段时间(例如1-3小时)来将颗粒干燥,然后煅烧以将金属组分转化成更催化活性的氧化物形式。一种示例性的煅烧法涉及在空气中在大约500-800℃的温度下热处理大约1-3小时。上述过程可按需要重复以达到所需金属交换水平。所得材料可作为干粉或以浆料形式储存。

[0144] 基底涂布方法

[0145] 将其中含有PGM浸渍的耐火氧化物材料或储氧组分或金属离子交换的分子筛的载体颗粒形式的上述催化剂组合物与水混合以形成用于涂布催化剂支承基底,如蜂窝型基底的浆料。

[0146] 除催化剂颗粒外,该浆料还可任选含有氧化铝粘结剂、储氢(HC)组分(例如沸石)、水溶性或水分散性稳定剂(例如乙酸钡)、助催化剂(例如硝酸钨)、缔合增稠剂和/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)。该浆料的典型pH范围为大约3至大约6。

[0147] 任选地,如上所述,该浆料可含有一种或多种用于吸附烃(HC)的储烃(HC)组分。可以使用任何已知的烃储存材料,例如微孔材料,如沸石或类沸石材料。该储烃材料优选是沸石。该沸石可以是天然或合成沸石,如八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5沸石、菱钾铝矿或β沸石。优选的沸石吸附剂材料具有高硅铝比。该沸石可具有至少大约25:1,优选至少大约50:1的硅/铝摩尔比,可用范围是大约25:1至1000:1、50:1至500:1、以及大约25:1至300:1。优选的沸石包括ZSM、Y和β沸石。特别优选的吸附剂可包含美国专利No.6,171,556中公开的类型β沸石,其全文经此引用并入本文。当存在时,沸石或其它储烃组分通常以大约0.05g/in³至大约1g/in³的量使用。

[0148] 当存在时,氧化铝粘结剂通常以大约0.05g/in³至大约1g/in³的量使用。该氧化铝粘结剂可以是例如勃姆石、γ-氧化铝或δ/θ氧化铝。

[0149] 可以研磨该浆料以增强颗粒的混合并形成均匀材料。该研磨可以在球磨机、连续磨机或其它类似的设备中实现,并且该浆料的固含量可以为例如大约20-60重量%,更特别是大约20-40重量%。在一个实施方案中,研磨后的浆料以大约10至大约40微米,优选10至大约30微米,更优选大约10至大约15微米的D90粒度为特征。D90被定义为90%的颗粒具有更细粒度的粒度。

[0150] 然后使用本领域中已知的洗涂技术在催化剂基底上涂布该浆料。在一个实施方案中,将催化剂基底一次或多次浸渍在该浆料中或以其它方式用该浆料涂布。此后,该涂布基底在升高的温度(例如100-150℃)下干燥一段时间(例如1-3小时),然后通过例如在400-600℃下加热通常大约10分钟至大约3小时煅烧。在干燥和煅烧后,最终洗涂层可被视为基本无溶剂。

[0151] 如果存在OSC,可以使用例如混合氧化物实现为洗涂层提供这样的OSC。例如,二氧化铈可作为铈和锆的混合氧化物,和/或铈、锆和钼的混合氧化物提供。例如,氧化镨可作为镨和锆的混合氧化物,和/或镨、铈、钼、钇、锆和钼的混合氧化物提供。

[0152] 在煅烧后,可以通过计算基底的涂布和未涂布重量差测定通过上述洗涂技术获得的催化剂载量。如对于本领域技术人员显而易见的,可以通过改变浆料流变学改变催化剂载量。此外,用于生成洗涂层的涂布/干燥/煅烧过程可以按需要重复以将该涂层构建至所需载量水平或厚度,即可施加多于一个洗涂层。

[0153] 该催化剂组合物可作为单层或在多层中施加。在一个实施方案中,该催化剂在单层中施加(例如图6的唯一层16)。在另一实施方案中,该催化剂组合物在多层中施加且每层具有不同组合物。例如,底层(例如图6的层14)可包含包括浸渍到耐火氧化物材料中的PGM组分的本发明的氧化催化剂组合物,且顶层(例如图6的层16)可包含包括浸渍到与沸石材料混合的耐火氧化物组分中的PGM组分的本发明的催化剂组合物。在另一实例中,该催化剂组合物可包含包括浸渍到与氧化铝混合的储氧组分中的PGM组分的一个单层。各层中的氧化催化剂组合物的相对量可变,示例性的双层涂层在底层(与基底表面相邻)中包含包括PGM组分的氧化催化剂组合物总重量的大约10-90重量%并在顶层中包含氧化催化剂组合物总重量的大约10-90重量%。

实施例

[0154] 通过下列实施例更充分例示本发明的方面, 阐述这些实施例以例示本发明的某些方面并且不应被解释为其限制。

[0155] 下列实施例涉及要用于柴油机CO和HC减少用途的一氧化碳(CO)和烃(HC)减少催化剂-实施例提供制备方法并例示在用于本发明的排气处理系统时改进的减少排气中存在的CO的性能。

[0156] 实施例1:Pt/Pd催化剂的制备

[0157] 底层

[0158] 使用标准初湿含浸技术用硝酸钡溶液浸渍具有大约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、大约 0.85cc/g 的孔隙体积和大约 100 \AA 的平均孔隙半径的商业高表面积 γ 氧化铝(基于氧化铝固体计 $0.8\%\text{Pd}$)。在随后加入氢氧化钡粉末(基于氧化铝固体计 $1.6\%\text{BaO}$)后, 将所得混合物添加到胶体Pt溶液(基于氧化铝固体计 $1.7\%\text{Pt}$) (包含用PVP稳定化并分散在DI水中的纳米级Pt颗粒的材料)中。在该添加过程中, 加入足够的氢氧化钡以使pH保持在8以上。追加DI水以实现大约27%的固体浓度。通过添加酒石酸(基于总浆料固体计 0.5%)和足以实现pH 4的硝酸, 调节所得浆料的流变学。随后, 使用本领域中已知的方法将该浆料研磨至90%小于约 $20\mu\text{m}$ 的粒度。然后加入蔗糖(基于总浆料固体计 5%), 接着用硝酸将pH最终调节至4(浆料A)。

[0159] 通过将相同的高表面积 γ 氧化铝分散在DI水中、使用硝酸将所得混合物的pH调节至4和随后将该混合物研磨至90%小于约 $20\mu\text{m}$ 的粒度, 类似地制备仅含氧化铝的第二浆料(浆料B)。浆料A和B然后以4.4:1的固含量比合并, 并充分混合以确保均匀性。在涂布前, 通过添加商业润湿剂(表面活性剂)和足以将pH降至4的硝酸, 调节浆料的流变学。使用本领域中已知的沉积方法将最终浆料涂布到1"直径x 3"长度堇青石基底上。该涂布整料在空气中在 120°C 下干燥并在 450°C 下煅烧1小时。煅烧后的总洗涂层载量为大约 $1.3\text{g}/\text{in}^3$ 。总铂族金属载量为 $45\text{g}/\text{ft}^3$, Pt/Pd重量比为2:1。

[0160] 顶层

[0161] 使用标准初湿含浸技术用硝酸钡溶液浸渍底层中所用的相同高表面积 γ 氧化铝(基于氧化铝固体计 $5.2\%\text{Pd}$)。在随后加入氢氧化钡粉末(基于氧化铝固体计 $10.4\%\text{BaO}$)后, 将该混合物逐渐添加到DI水中, 定期加入足够的氢氧化钡以使pH保持在8以上。在通过添加酒石酸将该浆料混合物的pH调节至4.5后, 加入硝酸钡(基于氧化铝固体计 $16\%\text{BaO}$)。追加DI水以实现大约27%的固体浓度。在加入足够的硝酸以将pH降至4后, 使用本领域中已知的方法将该浆料研磨至90%小于约 $20\mu\text{m}$ 的粒度。然后加入蔗糖(基于总浆料固体计 5%), 接着用硝酸将pH最终调节至4(浆料C)。

[0162] 浆料A和C然后以2.2:1的固含量比合并, 并充分混合以确保均匀性。随后, 将获自商业供应商并另外与10%二氧化铈粘结剂一起喷雾干燥以将粒度提高到大约 $22\mu\text{m}$ 的D50的高硅铝比 β 沸石添加到该浆料中。在涂布前, 通过添加商业润湿剂(表面活性剂)和足以将pH降至4的硝酸, 调节浆料的流变学。使用本领域中已知的沉积方法将最终浆料涂布到之前涂有底层的1"直径x 3"长度堇青石基底上。该涂布整料在空气中在 120°C 下干燥并在 450°C 下煅烧1小时。煅烧后的顶层的洗涂层载量为大约 $1.4\text{g}/\text{in}^3$, 喷雾干燥的沸石构成 $0.55\text{g}/\text{in}^3$ 。顶层中的铂族金属载量为 $45\text{g}/\text{ft}^3$, Pt/Pd重量比为1:2。总催化剂洗涂层载量为 $2.7\text{g}/\text{in}^3$, 而

总铂族金属载量为 $90\text{g}/\text{ft}^3$,Pt/Pd重量比为1:1。这一催化剂复合材料用作对比柴油氧化催化剂组合物。

[0163] 实施例2: Pd/CeO₂催化剂的制备

[0164] 使用标准初湿含浸技术用硝酸钡溶液浸渍具有大约 $105\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、大约 $0.3\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积和大约**50 Å**的平均孔隙半径的商业高表面积二氧化铈(基于二氧化铈固体计3.7%Pd)。在随后加入氢氧化钡粉末(基于二氧化铈固体计7.3%BaO)后,将该混合物逐渐添加到DI水中,定期加入足够的氢氧化钡以使pH保持在8以上。随后,将具有大约 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、大约 $0.50\text{cc}/\text{g}$ 的孔隙体积和大约**60 Å**的平均孔隙半径并包含大约4%镧的商业高表面积 γ 氧化铝添加到该混合物中。此后加入乙酸(基于二氧化铈和氧化铝固体计1.5%)、硝酸钡(基于二氧化铈和氧化铝固体计4.2%BaO)和酒石酸(基于二氧化铈和氧化铝固体计1%)。然后追加DI水以实现大约40%的固体浓度。在加入足够的硝酸以将pH降至4后,使用本领域中已知的方法将该浆料研磨至90%小于约 $15\mu\text{m}$ 的粒度。使用本领域中已知的沉积方法将最终浆料涂布到1"直径x 3"长度堇青石基底上。该涂布整料在空气中在 120°C 下干燥并在 450°C 下煅烧1小时。煅烧后的总洗涂层载量为大约 $1.6\text{g}/\text{in}^3$ 。总钡载量为 $40\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0165] 实施例3: 测试催化剂复合材料的CO和HC T₅₀light-off温度

[0166] 如下测试实施例1和2的涂布催化剂复合材料。首先,将涂布整料切成两半以产生两个1.5"长的样品。后方1.5"长的部分随后在柴油机排气料流中在 750°C 下老化25小时。通过在上游燃烧器DOC中燃烧注入的柴油燃料,将排气料流的温度提高到 750°C 。在老化后,使用能在逐渐提高温度的同时使模拟柴油机排气经过小样品的实验室反应器系统评估涂布整料的一氧化碳和烃的light-off (LO)。Pt/Pd配制物单独(对比组合物)和与Pd/CeO₂配制物结合测试。当这两种催化剂一起测试时,将它们相邻布置在反应器中,Pd/CeO₂配制物在下游或后方位置。空速在单独测试Pt/Pd配制物时为 $140,000/\text{h}$ 并对该组合为 $70,000/\text{h}$ 。

[0167] 通过在接触催化剂之前预热反应器气体,控制用于在一定温度下容纳催化剂的不锈钢反应器。入口温度以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度经 $100\text{--}310^\circ\text{C}$ 的范围线性提高。在升温之前使用MKS FTIR (2030型)建立所有反应物的入口浓度。在开始升温后,通过FTIR连续监测出口浓度并随温度计算转化值。通过测定转化50%CO和HC时的温度(CO和HC T₅₀light-off温度),实现催化剂性能的对比评估。首先使用下列反应物进料组成测试催化剂复合材料:CO (500ppm)、丙烯(250ppm C₁基础)、癸烷(150ppm C₁基础)、甲苯(150ppm C₁基础)、NO (100ppm)、水(4%)、O₂(10%)和余量N₂。通过从进料中除去NO、从进料中除去癸烷和然后从进料中除去NO和癸烷,完成后续试验。

[0168] 表1概括Pt/Pd/氧化铝和Pd/CeO₂催化剂复合材料的CO和丙烯light-off结果。除从进料中除去NO和癸烷的情况外,分区组合的CO light-off结果与独自测试的对比复合Pt/Pd/氧化铝相同。尽管从进料中除去NO或癸烷导致Pt/Pd/氧化铝催化剂复合材料的light-off温度(见条目3和5,表1)与标准进料(见条目1,表1)相比降低大约 6°C ,通过在后区中加入Pd/CeO₂催化剂复合材料(见条目4和6,表1)没有观察到性能的增强。当除去NO和癸烷时,没有观察到对比Pt/Pd/氧化铝催化剂复合材料(见条目7,表1)的性能的进一步改变。但是,当除去NO和癸烷并将Pd/CeO₂催化剂复合材料添加到后区时,light-off温度从 129°C 额外降低 6°C 到 123°C (见条目8,表1)。NO和高分子量烃的存在抑制Pd/CeO₂的CO和HC

氧化性能。但是,当这些同时从进料流中除去时,不再存在该抑制,并且与单独的Pt/Pd对比催化剂相比,在后区中与Pd/CeO₂组合的性能进一步增强。对于丙烯,在将Pd/CeO₂添加到后区时在大多数进料条件下观察到light-off温度的始终3-4℃降低。例外是从进料流中除去癸烷(见条目5和6,表1)。但是,当除去癸烷和NO时,类似于对CO观察到,在后区中具有Pd/CeO₂的配置的性能改进4℃(见条目7和8,表1)。

[0169] 因此,只有在从进料中除去NO和癸烷时催化剂复合材料Pt/Pd/氧化铝和Pd/CeO₂的组合的性能才高于单独的Pt/Pd/氧化铝催化剂复合材料。

[0170] 表1.测试CO T₅₀light-off (LO) 温度的催化剂复合材料的结果

| 条目 | 催化剂配方 | CO T ₅₀ LO 温度(°C) | 丙烯 T ₅₀ LO 温度(°C) |
|----|--|------------------------------|------------------------------|
| 1 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) | 137 | 184 |
| 2 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前区和 Pd/CeO ₂ (40g/ft ³)后区 | 136 | 181 |
| 3 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) - 无 NO | 129 | 161 |
| 4 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前区和 Pd/CeO ₂ (40g/ft ³)后区 - 无 NO | 129 | 157 |
| 5 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) - 无癸烷 | 130 | 145 |
| 6 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前区和 Pd/CeO ₂ (40g/ft ³)后区 - 无癸烷 | 131 | 150 |
| 7 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) - 无 NO & 癸烷 | 129 | 132 |
| 8 | Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前区和 Pd/CeO ₂ (40g/ft ³)后区 - 无 NO & 癸烷 | 123 | 128 |

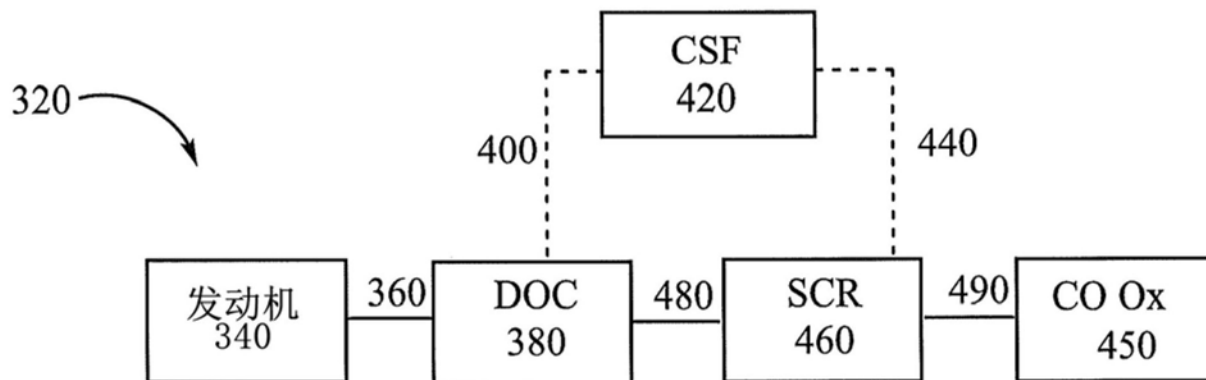


图1

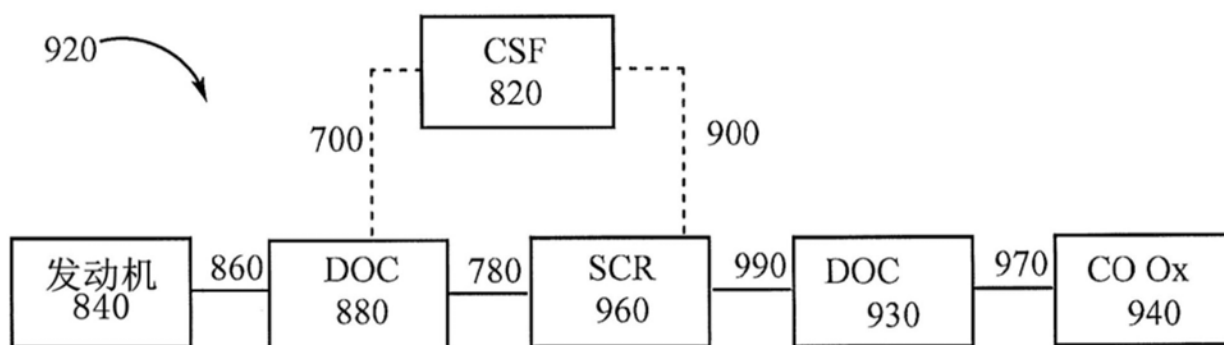


图2

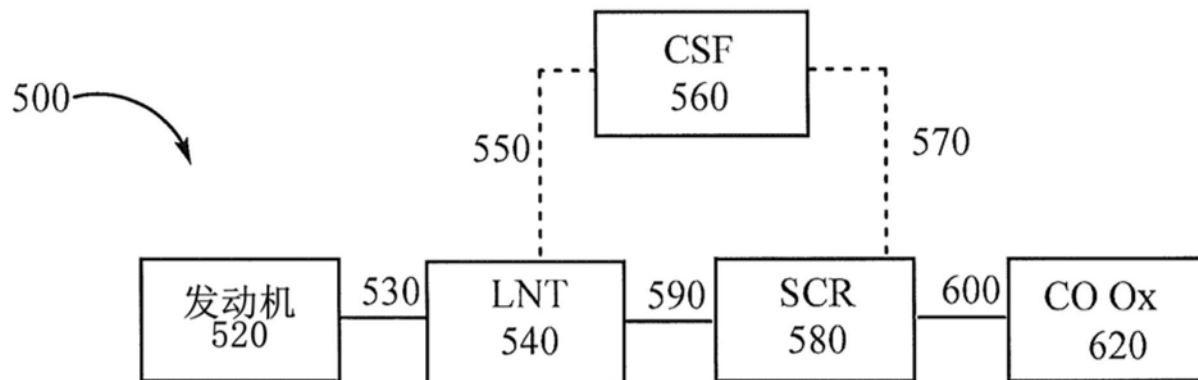


图3

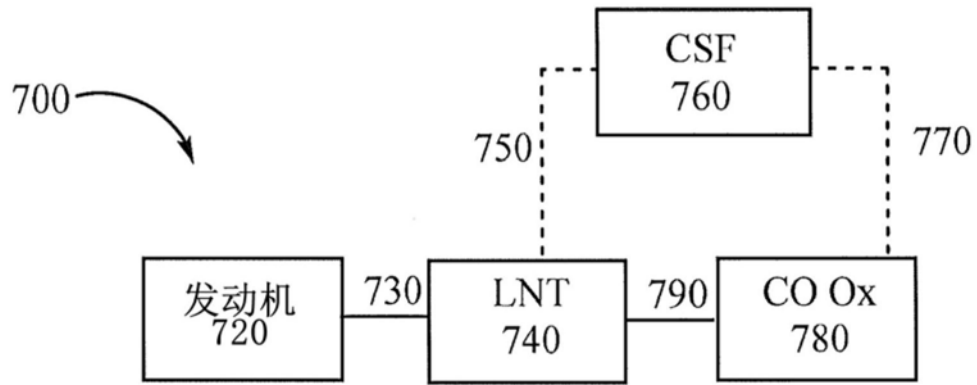


图4

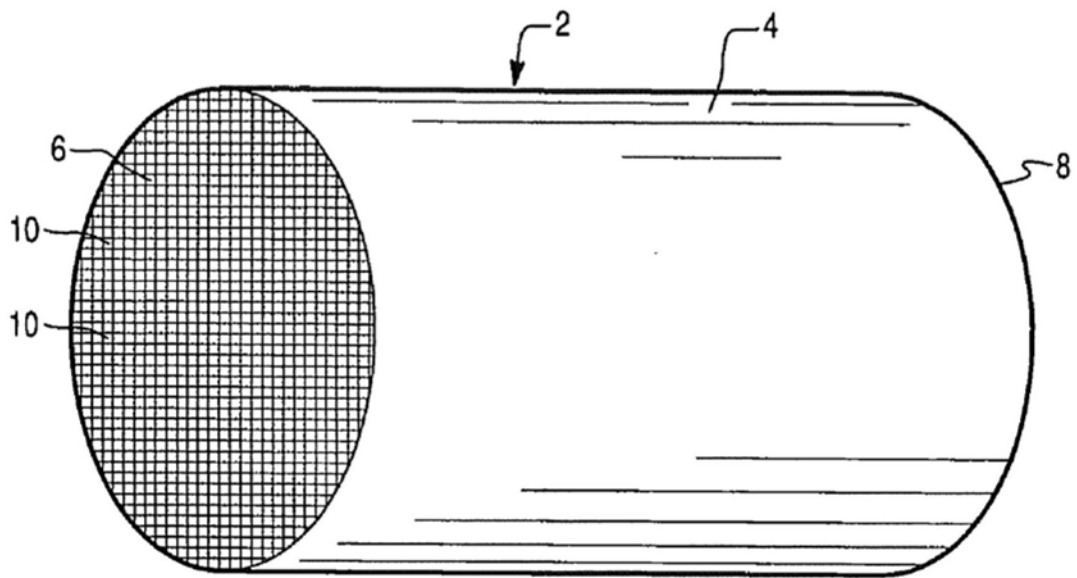


图5

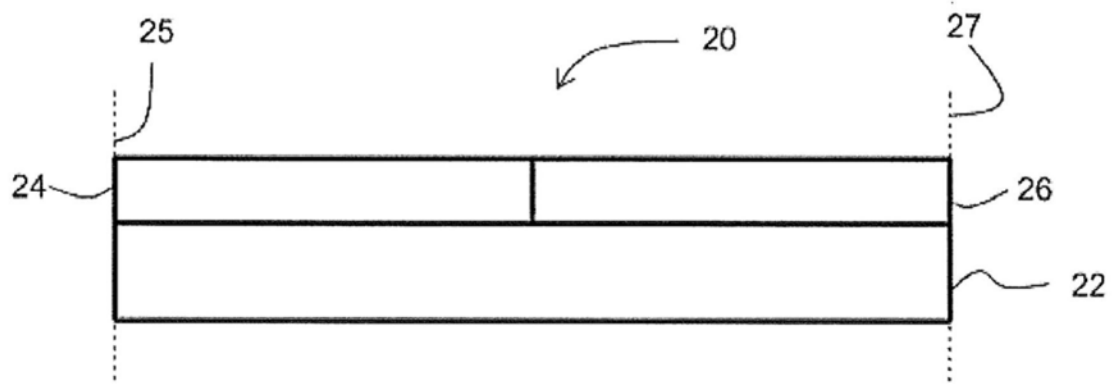


图8