



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109790039 B

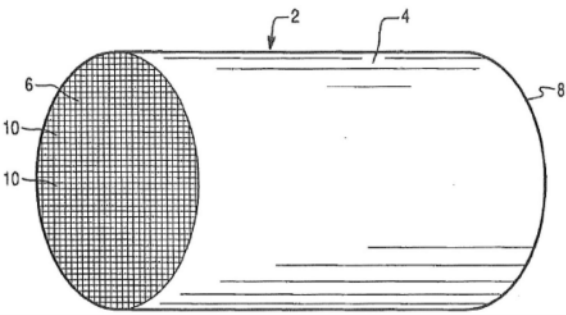
(45) 授权公告日 2023. 08. 04

(21) 申请号 201780061410.9
(22) 申请日 2017.08.04
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 109790039 A
(43) 申请公布日 2019.05.21
(30) 优先权数据
 62/371,532 2016.08.05 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.04.03
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/IB2017/054803 2017.08.04
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/025244 EN 2018.02.08
(73) 专利权人 巴斯夫公司
 地址 美国新泽西州
(72) 发明人 薛文梅 J·杨 S·罗斯
 K·E·福斯 S·沙
 J·L·莫哈南 Q·傅
 S·普拉萨德 B·斯拉夫斯基
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理师 李颖 林柏楠

(51) Int.Cl.
 C01B 39/02 (2006.01)
 B01J 37/02 (2006.01)
 B01J 29/072 (2006.01)
 B01J 29/70 (2006.01)
 B01J 35/04 (2006.01)
 F01N 3/20 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 104736243 A, 2015.06.24
 CN 104755164 A, 2015.07.01
 US 2016038876 A1, 2016.02.11
 Stanislava等.The effect of iron
 loading and hydrothermal aging on one-pot
 synthesized Fe/SAPO-34 for ammonia SCR.
 《Applied Catalysis B: Environmental》
 .2015,第180卷
 Maik Eichelbaum等.The impact of urea
 on the performance of metal-exchanged
 zeolites for the selective catalytic
 reduction of NO_x—Part II. Catalytic,
 FTIR, and NMR studies.《Applied Catalysis
 B: Environmental》.2010,第97卷
 审查员 张炜鑫
 权利要求书3页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称
 选择性催化还原制品和系统
(57) 摘要

某些选择性催化还原 (SCR) 制品、系统和方
法在低N₂O形成的同时提供高NO_x转化率。所述制
品、系统和方法适用于例如处理柴油机的排气。
某些制品具有布置在其上的分区涂层,例如包含
上游区和下游区的分区涂层,上游区包含含蒸汽
活化含铁分子筛的涂层,下游区包含含高含铜分
子筛的涂层。



1. 一种选择性催化还原制品,其包含具有划定轴向长度的前上游端和后下游端并具有在其上的催化涂层的基底,其中所述催化涂层包含:

包含蒸汽活化含铁分子筛的第一涂层;和

包含含铜分子筛的第二涂层,

其中所述蒸汽活化含铁分子筛和所述含铜分子筛各自是8环小孔分子筛,

所述蒸汽活化含铁分子筛具有CHA晶体结构且通过包括如下步骤的活化方法制备:将铁添加到分子筛中以形成含铁分子筛,和在水蒸气存在下在大约650℃至大约750℃的温度下进行含铁分子筛粉末的蒸汽煅烧大约20分钟至大约2小时,以及

其中所述选择性催化还原制品在稳态快速SCR条件下在250℃下或在350℃至600℃的范围内提供 $\geq 90\%$ 的NO_x转化率,

其中大约是指数值被 $\pm 5\%$ 修饰。

2. 权利要求1的选择性催化还原制品,其中所述催化涂层是分区的并包含:

包含第一涂层的第一上游区,第一涂层包含蒸汽活化含铁分子筛;和

包含第二涂层的第二下游区,第二涂层包含含铜分子筛。

3. 权利要求1的选择性催化还原制品,其中所述基底是多孔壁流式过滤器或流通型整料。

4. 权利要求2的选择性催化还原制品,其中所述基底是多孔壁流式过滤器或流通型整料。

5. 权利要求1至4任一项的选择性催化还原制品,其中下列一个或两个条件适用:

蒸汽活化含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:10至大约10:1;

蒸汽活化含铁分子筛中的氧化铁与含铜分子筛中的氧化铜的重量比为大约1:15至大约15:1。

6. 权利要求1至4任一项的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛包括基于含铁分子筛的总重量计大约1重量%至大约15重量%的量的氧化铁,且所述含铜分子筛包括基于含铜分子筛的总重量计大约1重量%至大约10重量%的量的氧化铜。

7. 权利要求1至4任一项的选择性催化还原制品,其中下列一个或两个条件适用:

所述含铜分子筛具有大约0.05至大约0.55的Cu/Al原子比;

所述蒸汽活化含铁分子筛具有大约0.05至大约2.0的Fe/Al原子比。

8. 权利要求5的选择性催化还原制品,其中下列一个或两个条件适用:

所述含铜分子筛具有大约0.05至大约0.55的Cu/Al原子比;

所述蒸汽活化含铁分子筛具有大约0.05至大约2.0的Fe/Al原子比。

9. 权利要求6的选择性催化还原制品,其中下列一个或两个条件适用:

所述含铜分子筛具有大约0.05至大约0.55的Cu/Al原子比;

所述蒸汽活化含铁分子筛具有大约0.05至大约2.0的Fe/Al原子比。

10. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中第一涂层从基底的前上游端朝基底的后下游端延伸一段距离并覆盖从基底的后下游端朝基底的前上游端延伸一段距离的第二涂层的一部分。

11. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中第一涂层从基底的前上游端延伸到基底的后下游端并覆盖从基底的后下游端延伸到基底的前上游端的整个第二涂

层。

12. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中第二涂层从基底的前上游端朝基底的后下游端延伸一段距离并覆盖从基底的后下游端朝基底的前上游端延伸一段距离的第一涂层的一部分。

13. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中第二涂层从基底的前上游端延伸到基底的后下游端并覆盖从基底的后下游端延伸到基底的前上游端的整个第一涂层。

14. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中第一涂层和第二涂层相邻并且没有互相覆盖。

15. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中第一涂层和第二涂层与彼此直接接触。

16. 权利要求1至4、8和9任一项的选择性催化还原制品,其中所述含铜分子筛为具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构沸石。

17. 权利要求16的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛和所述含铜分子筛各自是具有CHA晶体结构和大约5至大约40的二氧化硅/氧化铝之比的铝硅酸盐沸石。

18. 权利要求2至4、8、9和17任一项的选择性催化还原制品,其中所述基底在下游区中包括含 AMOX 催化剂的底涂层。

19. 一种选择性催化还原系统,其包含:

由包括第一催化涂层的第一基底形成的第一选择性催化还原制品,第一催化涂层包含蒸汽活化含铁分子筛;和

由包括第二催化涂层的第二基底形成的第二选择性催化还原制品,第二催化涂层包含含铜分子筛:

其中第一选择性催化还原制品和第二选择性催化还原制品流体连通,以及

其中第一选择性催化还原制品是根据权利要求1至18任一项的选择性催化还原制品。

20. 权利要求19的选择性催化还原系统,其中:

第一选择性催化还原制品的第一基底是根据权利要求2之一分区的;且

由第二基底形成的第二选择性催化还原制品包括包含含铜分子筛的第二催化涂层,

其中第一选择性催化还原制品和第二选择性催化还原制品流体连通。

21. 权利要求19或20的选择性催化还原系统,其中第一基底和第二基底各自独立地选自多孔壁流式过滤器和流通型整料。

22. 权利要求19或20的选择性催化还原系统,其中第二基底包括含 AMOX 催化剂的底涂层。

23. 一种排气处理系统,其包含:

根据权利要求1至22任一项的选择性催化还原制品或选择性催化还原系统;和

与所述选择性催化还原制品或所述选择性催化还原系统流体连通并在其上游的还原剂喷射器。

24. 权利要求23的排气处理系统,其进一步包含柴油机氧化催化剂、滤烟器和氨氧化催化剂的一种或多种。

25. 权利要求23或权利要求24的排气处理系统,其进一步包含与所述选择性催化还原

制品或所述选择性催化还原系统流体连通并在其上游的内燃机。

26. 一种处理含NO_x的排气料流的方法,其包括使所述排气料流经过权利要求1至25任一项的选择性催化还原制品、选择性催化还原系统或排气处理系统。

27. 一种活化含铁分子筛粉末的方法,所述方法包括:

将铁添加到分子筛中以形成含铁分子筛;和

在水蒸气存在下在大约650℃至大约750℃的温度下进行含铁分子筛粉末的蒸汽煅烧大约20分钟至大约2小时,

其中所述含铁分子筛具有CHA晶体结构,

其中包含活化的含铁分子筛的选择性催化还原制品在稳态快速SCR条件下在250℃下或在350℃至600℃的范围内提供≥90%的NO_x转化率,

其中大约是指数值被±5%修饰。

28. 权利要求27的方法,其中将铁添加到分子筛中包括选自离子交换、铁盐浸渍和将分子筛与氧化铁混合的方法。

29. 一种制备根据权利要求1的选择性催化还原制品的方法,所述方法包括在基底上施加包含根据权利要求27或权利要求28制成的蒸汽活化含铁分子筛粉末的催化涂层。

30. 权利要求29的方法,其中涂布的基底适合在没有进一步蒸汽处理的情况下在快速SCR条件下在250℃下实现大于90%NO_x转化率。

选择性催化还原制品和系统

[0001] 本发明涉及适用于处理内燃机排气的选择性催化还原(SCR)制品和系统。

[0002] 背景

[0003] 分子筛如沸石用于催化某些化学反应中,例如用还原剂如氨、脲或烃选择性催化还原(SCR)氮氧化物。沸石是具有相当均匀的孔径的结晶材料,根据沸石的类型和包含在沸石晶格中的阳离子的类型和量,直径为大约3至大约25埃。具有8环孔隙开口和双六环(double-six ring)次级结构单元的沸石,特别是具有笼状结构的那些,作为SCR催化剂是令人感兴趣的。在这一类中包括具有菱沸石(CHA)晶体结构的沸石,其是具有可经其三维孔隙进入的8元环孔隙开口(大约3.8埃)的小孔沸石。笼状结构来自通过4个环连接双六环结构单元。

[0004] 用于SCR工艺的催化剂理想地应该能够在水热条件下在宽范围的使用温度条件,例如大约150℃至大约600℃或更高温度内保持良好的催化活性。由于水是燃料燃烧的副产物,因此在实践中遇到水热条件,并且在柴油机排气用途中,如在滤烟器(用于除去碳质粒子的排气处理系统的一个组件)的再生过程中出现高温水热条件。

[0005] SCR工艺将氮氧化物(NO_x)转化成氮气(N_2)和水(H_2O)。一种不想要的SCR副产物是一氧化二氮(N_2O)。需要改进的制品、系统和方法,在将不想要的 N_2O 的形成减至最低的同时将内燃机排气料流内的 NO_x 选择性转化成 N_2 。不想要的 N_2O 形成可作为($\text{NO}+\text{NO}_2$)转化成 N_2O 的摩尔百分比观察到。

[0006] 氮氧化物(NO_x)可包括 N_2O 、 NO 、 N_2O_3 、 NO_2 、 N_2O_4 、 N_2O_5 或 NO_3 。

[0007] 概述

[0008] 在一个或多个实施方案中,本公开提供用于处理含氮氧化物的排气料流的催化制品、系统和方法。该制品、系统和方法表现出高 NO_x 转化率,同时将 N_2O 形成减至最低。在某些实施方案中,该制品、系统和方法适用于处理柴油内燃机的稀燃排气料流。

[0009] 在一个或多个实施方案中,本公开涉及选择性催化还原制品、包含这样的制品的系统和利用这样的制品和系统的方法。由于采用至少两种不同的催化活性分子筛,选择性催化还原制品有利地提供了高 NO_x 转化率,同时 N_2O 的形成低。更具体地,采用至少第一蒸汽活化含铁分子筛和第二含铜分子筛。蒸汽活化含铁分子筛和含铜分子筛涂布在至少一个基底上。例如,第一蒸汽活化含铁分子筛的第一涂层和第二含铜分子筛的第二涂层涂布在所述至少一个基底上。第一和第二涂层可涂布在相同基底或不同基底上。例如,第一基底可具有提供在其上的含第一蒸汽活化含铁分子筛的第一涂层(例如洗涂层形式),且第二基底可具有提供在其上的含第二含铜分子筛的第二涂层(例如洗涂层形式)。优选地,相对于排气料流的流动路径,在含第二涂层的第二基底上游提供含第一涂层的第一基底(含第二涂层的第二基底因此在含第一涂层的第一基底下游)。作为另一实例,基底可具有提供在其上的含第一蒸汽活化含铁分子筛的第一涂层(例如洗涂层形式),且同一基底可具有提供在其上的含第二含铜分子筛的第二涂层(例如洗涂层形式)。在这样的构造中,相对于排气料流的流动路径,优选第二涂层提供在第一涂层下游(第一涂层因此在第二涂层上游)。基底由此分区以使第一区域包括第一涂层且第二区域包括第二涂层。如果需要,这些区域(和因此涂

层)可重叠或可不重叠。已经发现,提供第一蒸汽活化含铁分子筛和第二含铜分子筛有益地实现在本文中关于NO_x转化率和低N₂O形成描述的结果,特别是当第一蒸汽活化含铁分子筛位于第二含铜分子筛上游时。本公开特别提供了,在一些实施方案中,一种选择性催化还原制品,其包含具有划定轴向长度的前上游端和后下游端并具有在其上的催化涂层的基底,其中该催化涂层包含第一涂层和第二涂层,第一涂层包含含铁分子筛、第二涂层包含含铜分子筛。

[0010] 有利地,该催化涂层是分区的并包含含第一涂层的第一区域和含第二涂层的第二区域,第一涂层包含含铁分子筛、第二涂层包含含铜分子筛。含铁分子筛例如包含蒸汽活化的FeCHA粉末。

[0011] 还公开了一种选择性催化还原系统,其包含第一选择性催化还原制品和第二选择性催化还原制品,第一选择性催化还原制品包含第一基底,第一基底包含含有含铁分子筛的第一催化涂层,第二选择性催化还原制品包含第二基底,第二基底包含含有含铜分子筛的第二催化涂层,其中第一和第二制品流体连通。

[0012] 还公开了一种排气处理系统,其包含还原制品或还原系统和与所述制品或系统流体连通并在其上游的还原剂喷射器。

[0013] 还公开了处理含NO_x的排气料流的方法,其包括使所述排气料流经过还原制品、还原系统或处理系统。

[0014] 还公开了活化含铁分子筛的方法,所述方法包括将铁添加到分子筛中,接着在水蒸气存在下在大约500℃至大约800℃下蒸汽煅烧所得含铁沸石粉末大约20分钟至大约12小时,或优选在水蒸气存在下在大约650℃至大约750℃下蒸汽煅烧所得含铁沸石粉末大约20分钟至大约2小时。施加到基底上的预活化含铁沸石在没有进一步水热处理涂布基底的情况下提供出色的SCR性能。

[0015] 还公开了能够在瞬态发动机测试条件下提供 $\geq 90\%$ (优选 $\geq 99\%$)的NO_x转化率和如下所述的N₂O形成的选择性催化还原制品或系统,所述制品或系统提供的N₂O形成分别为含有均匀浓度的CuCHA作为唯一SCR催化剂的制品或系统的 $\leq 50\%$ (优选 $\leq 40\%$)。更特别地,本公开的选择性催化还原制品、系统或方法可配置为提供 $> 90\%$ NO_x转化率,同时还提供 $\leq 1.5\%$ N₂O形成,特别地,N₂O形成为含有或使用均匀浓度的高含Cu的CuCHA作为唯一SCR催化剂的制品、系统或方法的 $\leq 40\%$,如本文中的其它地方描述的瞬态发动机测试条件下测试。本公开的实施方案还涉及利用分区改进的性能。例如,根据本公开的选择性催化还原制品、系统或方法可包括具有含催化涂层的前上游区和含催化涂层的第二下游区的基底,并可用于提供 $> 90\%$ 总NO_x转化率,特别是其中前上游区提供总NO_x转化率的大约30%至大约80%。

[0016] 还公开了SCR制品,其包含具有划定轴向长度的前上游端和后下游端并具有在其上的催化涂层的基底,其中所述催化涂层包含蒸汽活化的FeCHA粉末和CuCHA。

[0017] 本发明包括但不限于下列实施方案:

[0018] 实施方案1:一种活化含铁分子筛粉末的方法,所述方法包括:将铁添加到分子筛中以形成含铁分子筛;和在水蒸气存在下在大约650℃至大约750℃的温度下进行含铁分子筛粉末的蒸汽煅烧大约20分钟至大约2小时。

[0019] 实施方案2:任一前述或下述实施方案的方法,其中将铁添加到分子筛中包括选自

离子交换、铁盐浸渍和将分子筛与氧化铁混合的方法。

[0020] 实施方案3:一种制备催化制品的方法,所述方法包括在基底上施加包含根据任一前述实施方案制成的蒸汽活化含铁分子筛粉末的催化涂层。

[0021] 实施方案4:任一前述或下述实施方案的方法,其中所述涂布基底适合在没有进一步蒸汽处理的情况下在快速SCR条件下在250℃下实现大于90%NO_x转化率。

[0022] 实施方案5:一种选择性催化还原制品,其包含具有划定轴向长度的前上游端和后下游端并具有在其上的催化涂层的基底,其中所述催化涂层包含:包含蒸汽活化含铁分子筛的第一涂层;和包含含铜分子筛的第二涂层。

[0023] 实施方案6:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述催化涂层是分区的并包含:包含第一涂层的第一上游区和包含第二涂层的第二下游区,第一涂层包含蒸汽活化含铁分子筛,第二涂层包含含铜分子筛。

[0024] 实施方案7:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述基底是多孔壁流式过滤器或流通型整料。

[0025] 实施方案8:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中下列一个或两个条件适用:蒸汽活化含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:10至大约10:1;蒸汽活化含铁分子筛中的氧化铁与含铜分子筛中的氧化铜的重量比为大约1:15至大约15:1。

[0026] 实施方案9:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛包括基于含铁分子筛的总重量计大约1重量%至大约15重量%的量的氧化铁,且所述含铜分子筛包括基于含铜分子筛的总重量计大约1重量%至大约10重量%的量的氧化铜。

[0027] 实施方案10:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中下列一个或两个条件适用:所述含铜分子筛具有大约0.05至大约0.55的Cu/Al原子比;所述蒸汽活化含铁分子筛具有大约0.05至大约0.5的Fe/Al原子比。

[0028] 实施方案11:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中第一涂层从基底的前上游端朝基底的后下游端延伸一段距离并覆盖从基底的后下游端朝基底的前上游端延伸一段距离的第二涂层的一部分。

[0029] 实施方案12:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中第一涂层从基底的前上游端延伸到基底的后下游端并覆盖从基底的后下游端延伸到基底的前上游端的整个第二涂层。

[0030] 实施方案13:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中第二涂层从基底的前上游端朝基底的后下游端延伸一段距离并覆盖从基底的后下游端朝基底的前上游端延伸一段距离的第一涂层的一部分。

[0031] 实施方案14:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中第二涂层从基底的前上游端延伸到基底的后下游端并覆盖从基底的后下游端延伸到基底的前上游端的整个第一涂层。

[0032] 实施方案15:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中第一涂层和第二涂层相邻并且没有互相覆盖。

[0033] 实施方案16:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中第一涂层和第二涂层与彼此直接接触。

[0034] 实施方案17:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛和所述含铜分子筛各自是8环小孔分子筛。

[0035] 实施方案18:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛和所述含铜分子筛都独立地为具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构的沸石。

[0036] 实施方案19:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛和所述含铜分子筛各自具有CHA晶体结构。

[0037] 实施方案20:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述蒸汽活化含铁分子筛和所述含铜分子筛各自是具有CHA晶体结构和大约5至大约40的二氧化硅/氧化铝之比(SAR)的铝硅酸盐沸石。

[0038] 实施方案21:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品,其中所述基底在下游区中包括含AMOX催化剂的底涂层。

[0039] 实施方案22:一种选择性催化还原系统,其包含:由包括第一催化涂层的第一基底形成的第一选择性催化还原制品;和由包括第二催化涂层的第二基底形成的第二选择性催化还原制品,第一催化涂层包含蒸汽活化含铁分子筛,第二催化涂层包含含铜分子筛:其中第一选择性催化还原制品和第二选择性催化还原制品流体连通。

[0040] 实施方案23:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原系统,其中第一选择性催化还原制品的第一基底是分区的以具有包含第一催化涂层的第一区域和包含含有高含铜分子筛的共催化剂层的第二区域。

[0041] 实施方案24:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原系统,其中第一基底和第二基底各自独立地选自多孔壁流式过滤器和流通型整料。

[0042] 实施方案25:任一前述或下述实施方案的选择性催化还原系统,其中第二基底包括含AMOX催化剂的底涂层。

[0043] 实施方案26:一种排气处理系统,其包含:根据任一前述或下述实施方案的选择性催化还原制品或选择性催化还原系统;和与所述选择性催化还原制品或所述选择性催化还原系统流体连通并在其上游的还原剂喷射器。

[0044] 实施方案27:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其进一步包含柴油机氧化催化剂、滤烟器和氨氧化催化剂的一种或多种。

[0045] 实施方案28:任一前述或下述实施方案的排气处理系统,其进一步包含与所述选择性催化还原制品或所述选择性催化还原系统流体连通并在其上游的内燃机。

[0046] 实施方案29:一种处理含NO_x的排气料流的方法,其包括使所述排气料流经过任一前述实施方案的选择性催化还原制品、选择性催化还原系统或排气处理系统。

[0047] 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。

[0048] 附图简述

[0049] 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。

[0050] 图1是包含根据本发明的洗涤组合物形式的催化剂制品的蜂窝型基底支承体的透视图;

[0051] 图2是相对于图1放大并沿平行于图1的基底支承体的端面的平面截取的局部横截面视图,其显示在该基底支承体是整料流通型基底的实施方案中,图1中所示的多个气流通道的放大视图;

[0052] 图3是相对于图1放大的一段的剖视图,其中图1中的蜂窝型基底支承体代表壁流式过滤器基底整料;且

[0053] 图4a-图4j是显示根据本公开的示例性实施方案的在一个或多个基底上的涂层和/或涂层区的局部横截面。

[0054] 详细公开

[0055] 分子筛是指具有含有通常四面体型位点并具有相对均匀孔径的孔隙分布的氧离子大三维网络的材料。沸石是分子筛的一个具体实例,其进一步包括硅和铝。提到催化剂层中的“非沸石载体”或“非沸石类载体”是指不是沸石并通过缔合、分散、浸渍或其它合适的方法容纳贵金属、稳定剂、助催化剂、粘结剂等等的材料。这样的非沸石类载体的实例包括但不限于高表面积耐火金属氧化物。高表面积耐火金属氧化物载体可包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化镧、氧化钡及其组合的活化化合物。

[0056] 本分子筛例如具有8环孔隙开口和双六环次级结构单元,例如具有下列结构类型的那些:AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT或SAV。包括任何和所有同位素骨架材料,如具有相同结构类型的SAPO、AlPO和MeAPO材料。

[0057] 铝硅酸盐沸石结构不包括同晶取代在骨架中的磷或其它金属。也就是说,“铝硅酸盐沸石”不包括铝磷酸盐材料,如SAPO、AlPO和MeAPO材料,而更广义的术语“沸石”包括铝硅酸盐和铝磷酸盐。

[0058] 8环小孔分子筛包括铝硅酸盐、硼硅酸盐、镓硅酸盐、MeAPSOs和MeAPOs。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和CuSAPO-47。在具体实施方案中,8环小孔分子筛具有铝硅酸盐组成,如SSZ-13和SSZ-62。

[0059] 在一个或多个实施方案中,8环小孔分子筛具有CHA晶体结构并选自具有CHA晶体结构的铝硅酸盐沸石、SAPO、AlPO和MeAPO。特别地,具有CHA晶体结构的8环小孔分子筛是具有CHA晶体结构的铝硅酸盐沸石。在一个具体实施方案中,具有CHA晶体结构的8环小孔分子筛具有铝硅酸盐组成,如SSZ-13和SSZ-62。含铜-和含铁的菱沸石被称为CuCHA和FeCHA。

[0060] 分子筛可以是沸石类的(沸石)或可以是非沸石类的。沸石类和非沸石类的分子筛都可具有菱沸石晶体结构,其也被International Zeolite Association称为CHA结构。沸石类菱沸石包括具有近似公式 $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ 的沸石类的天然存在的架状硅酸盐矿物(即水合硅酸钙铝)。在D.W.Breck著, John Wiley&Sons在1973年出版的“Zeolite Molecular Sieves”中描述了沸石类菱沸石的三种合成形式,其经此引用并入本文。Breck报道的三种合成形式是J.Chem.Soc.,第2822页(1956),Barrer等人中描述的沸石K-G;英国

专利No.868,846(1961)中描述的沸石D;和美国专利No.3,030,181中描述的沸石R,它们经此引用并入本文。沸石类菱沸石的另一合成形式SSZ-13的合成描述在美国专利No.4,544,538中。具有菱沸石晶体结构的非沸石类分子筛的一种合成形式,硅铝磷酸盐34(SAPO-34)的合成描述在美国专利No.4,440,871和美国专利No.7,264,789中。一种制造具有菱沸石结构的另一合成非沸石类分子筛SAPO-44的方法描述在例如美国专利No.6,162,415中。

[0061] 合成(例如具有CHA结构的)8环小孔分子筛可通过在碱性水性条件下混合二氧化硅源、氧化铝源和结构导向剂制备。典型的二氧化硅源包括各种类型的气相二氧化硅、沉淀二氧化硅和胶体二氧化硅,以及硅醇盐。典型的氧化铝源包括勃姆石、拟薄水铝石、氢氧化铝、铝盐,如亚硫酸铝或铝酸钠和醇铝。通常将氢氧化钠添加到反应混合物中。用于这种合成的典型结构导向剂是金刚烷基三甲基氢氧化铵,尽管可代之以或加入其它胺和/或季铵盐。反应混合物在压力容器在搅拌下加热以产生结晶产物。典型反应温度为大约100℃至大约200℃,例如大约135℃至大约170℃。典型反应时间为大约1小时至大约30天,和在具体实施方案中例如10小时至3天。在反应结束时,任选将pH调节到大约6至大约10,例如大约7至大约7.5,过滤产物并用水洗涤。任何酸都可用于pH调节,例如硝酸。任选可将该产物离心。可以使用有机添加剂以助于操作和分离固体产物。喷雾干燥是产物加工中的任选步骤。固体产物在空气或氮气中热处理。或者,可以各种顺序施加各气体处理或可施加气体混合物。典型煅烧温度为大约400℃至大约850℃。

[0062] 具有CHA结构的分子筛可以例如根据美国专利Nos.4,544,538和6,709,644中公开的方法制备。

[0063] 第一和第二分子筛可各自具有大约1至大约50或大约5至大约40的二氧化硅/氧化铝之比(SAR)。

[0064] 本分子筛是含铜或含铁的。铜或铁留在分子筛的离子交换位点(孔隙)中并且也可与分子筛缔合而非在孔隙“中”。在煅烧时,未交换的铜盐分解成CuO,在本文中也称为“游离铜”或“可溶铜”。如美国专利No.8,404,203中公开,游离铜可能有利。游离铜的量可小于、等于或大于离子交换铜的量。

[0065] 含铜或含铁分子筛由例如含Na⁺的分子筛(Na⁺形式)例如通过离子交换制备。Na⁺形式通常是指无任何离子交换的煅烧形式。在这种形式中,分子筛通常在交换位点中含有Na⁺和H⁺阳离子的混合物。被Na⁺阳离子占据的位点分数随特定沸石批次和配方而变。任选地,将碱金属分子筛进行NH₄⁺交换,并将NH₄⁺形式用于与铜或铁进行离子交换。任选地,将NH₄⁺交换的分子筛煅烧成H⁺形式,其也可用于与铜或铁阳离子进行离子交换。

[0066] 例如如美国专利No.9,242,238中所公开,用铜或铁盐,如乙酸铜、硫酸铜、氯化铁、乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁等将铜或铁离子交换到具有碱金属、NH₄⁺或H⁺形式的分子筛中。例如,将Na⁺、NH₄⁺或H⁺形式的分子筛与盐的水溶液混合并在升高的温度下搅拌合适的时间。过滤该浆料,将滤饼洗涤和干燥。

[0067] 活化含铁分子筛的方法包括将铁添加到分子筛中,接着在水蒸气存在下在大约500℃至大约800℃下蒸汽煅烧所得含铁分子筛粉末大约20分钟至大约12小时或在水蒸气存在下在大约650℃至大约750℃下蒸汽煅烧所得含铁分子筛粉末大约20分钟至大约2小时。蒸汽煅烧期例如大约20分钟至大约1小时或1.5小时。

[0068] 蒸汽活化步骤不需要还原条件。

- [0069] 所得蒸汽活化含铁分子筛粉末可以喷雾干燥或空气干燥。
- [0070] 所得蒸汽活化含铁分子筛是例如蒸汽活化的FeCHA粉末。
- [0071] 铁添加包括例如离子交换法、铁盐浸渍或将分子筛与氧化铁混合。
- [0072] 合适的含铁分子筛公开在例如美国专利No.9,011,807中。
- [0073] 本蒸汽活化的FeCHA分子筛通过包括将Fe离子交换到分子筛中、接着蒸汽煅烧步骤的方法制备。只需要一个煅烧步骤。用于FeCHA粉末的蒸汽活化的本方法提供了在涂布在基底上之前预活化催化剂的方法。
- [0074] 含有蒸汽活化的FeCHA分子筛的SCR制品例如能够在稳态快速SCR条件下在250℃下或在350℃至600℃的范围内提供 $\geq 90\%$ 、 $\geq 91\%$ 、 $\geq 92\%$ 、 $\geq 93\%$ 、 $\geq 94\%$ 或 $\geq 95\%$ 的NO_x转化率。例如在500ppm NO、500ppm NH₃、10%O₂、5%H₂O、余量N₂的气体混合物中在80,000h⁻¹的体积基空间速度下在最大NH₃-滑逸条件下在稳态条件下测量NO_x活性。
- [0075] 或者,含有包含含铁分子筛的涂层的本基底可在涂布后蒸汽活化;也就是说,可以蒸汽处理具有本涂层的成品整料。
- [0076] NO_x转化率被定义为NO和NO₂的总摩尔%转化率。高值是想要的。N₂O形成被定义为NO和NO₂转化成N₂O的总摩尔%转化率。低值是想要的。基于每分子N₂O衍生自一分子NO_x和一分子NH₃的假设来计算NO_x转化成N₂O的百分率。
- [0077] SCR性能如NO_x转化率和N₂O形成例如在如下条件测量:500ppm NO_x (快速SCR条件:在NO₂/NO_x=0.5或标准SCR条件:NO₂/NO_x=0)、500ppm NH₃、10%O₂、5%H₂O、余量N₂的气体混合物中,在拟稳态条件下在80000h⁻¹的体积基气时空速下以0.5℃/min的温度斜坡从200℃至600℃。在美国专利No.8,404,203中示范了这样的SCR活性测量。
- [0078] NO_x转化率被定义为NO和NO₂的总摩尔%转化率。高值是想要的。N₂O形成被定义为NO和NO₂转化成N₂O的总摩尔%转化率。低值是想要的。
- [0079] 有利地,通过首先蒸汽煅烧FeCHA、接着将其在催化涂层中施加到基底上来制备含有蒸汽活化的FeCHA的SCR制品。也就是说,在形成制品前蒸汽活化FeCHA。
- [0080] 或者,可以将含有FeCHA的催化涂层施加到基底上,可以蒸汽煅烧该涂布基底以提供活化FeCHA。
- [0081] 此外,在分子筛合成过程中可包括至少一部分催化活性金属以使定制的胶体含有结构导向剂、二氧化硅源、氧化铝源和金属离子(例如铜)源。
- [0082] 基于分子筛的总重量计,含铁分子筛中的铁量为例如大约1.0至大约15重量%,且含铜分子筛中的铜量为例如大约0.4至大约7.0重量%,例如大约1至大约10重量%。
- [0083] 在一些实施方案中,含铜分子筛中的铜量为大约2至大约8重量%、大约2.5至大约6重量%、或大约3至大约5重量%。在特定实施方案中,含铜分子筛可以分区的构造提供-例如具有两个或更多个铜浓度不同的含铜分子筛区域。高铜区例如可包括具有大约3重量%或更高(例如大约3至大约10重量%、大约3至大约8重量%、大约3至大约6重量%、或大约3至大约4重量%)的铜浓度的含铜分子筛。低铜区例如可包括具有大约2.5重量%或更低(理解最小值为0.1重量%)的铜浓度的含铜分子筛。例如,低铜区可具有大约0.5至大约2.5重量%、大约1至大约2.5重量%、或大约2至大约2.5重量%的铜浓度。在一些实施方案中,前区(例如邻近基底入口的区域)可以是低铜区,后区(例如邻近基底出口的区域)可以是高铜区。以黄色强调的部分更确切地属于另一专利。

[0084] 分子筛中的催化金属如铜或铁的量作为氧化物CuO或Fe₂O₃报道。

[0085] 分子筛的总干重量包括任何添加/交换的金属,如铜或铁。

[0086] 分子筛,例如铝硅酸盐沸石中的铜量也可通过铜/铝原子比限定。例如,Cu/Al原子比可为大约0.05至大约0.55。

[0087] 分子筛,例如铝硅酸盐沸石中的铁量也可通过铁/铝原子比规定。例如,Fe/Al原子比可为大约0.05至大约2.0。在较高Fe/Al比下,一部分铁将不存在于传统的离子交换位点中而是作为小氧化铁粒子存在。

[0088] 上游和下游区的分子筛可以相同或可以不同。例如,它们可在SAR方面相同或不同。例如,第一分子筛的SAR可低于、等于或大于第二分子筛的SAR。

[0089] 含铜的8环小孔分子筛可各自具有基于煅烧分子筛的总重量计低于2重量%的钠含量(在无挥发物基础上作为Na₂O报道)。在更具体的实施方案中,钠含量低于1重量%或低于2500ppm。分子筛可各自具有小于大约0.7,例如大约0.02至大约0.7的钠/铝原子比。分子筛可各自具有大于大约0.5,例如大约0.5至大约50的铜/钠或铁/钠原子比。

[0090] 本含铜或含铁分子筛可表现出至少大约400m²/g、至少大约550m²/g或至少大约650m²/g,例如大约400至大约750m²/g或大约500至大约750m²/g的根据DIN 66131测定的BET表面积。本分子筛可具有如通过SEM测定的大约10纳米至大约10微米、大约50纳米至大约5微米或大约0.1微米至大约0.5微米的平均晶体粒度。例如,该分子筛微晶可具有大于0.1微米或1微米至小于5微米的平均晶体粒度。

[0091] 分子筛可以粉末或喷雾干燥材料的形式提供,将其与合适的改性剂混合或用合适的改性剂涂布。改性剂包括二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆和耐火金属氧化物粘结剂(例如锆前体)。粉末或喷雾材料,任选在与合适的改性剂混合或用合适的改性剂涂布后,可以例如用水制成浆料,将其沉积在合适的基底上,例如如美国专利No.8,404,203中所公开。

[0092] 有利地,本制品和系统中的含铁分子筛/含铜分子筛的量为按重量计大约1:10至大约10:1。例如,这些代表了上游区中的含铁分子筛与下游区中的含铜分子筛的重量比。

[0093] 有利地,基于氧化物的重量计,本制品和系统中的铁/铜重量比为大约1:15至大约15:1。这可代表上游区中的铁与下游区中的铜的重量比。

[0094] 含铁分子筛的分子筛可包括8环分子筛,或者也可包括10环或12环分子筛。

[0095] 术语“催化剂”是指促进化学反应的材料。催化剂包括“催化活性物类”和担载或负载活性物类的担载体或载体。例如,分子筛,包括沸石,是本铜和铁活性催化物类的担载体/载体。同样地,耐火金属氧化物粒子可以是铂族金属催化物类的担载体。

[0096] 催化活性物类也被称为“助催化剂”,因为它们促进化学反应。例如,本含铜或含铁分子筛可被称为铜或铁助催化的分子筛。“助催化的分子筛”是指有意加入催化活性物类的分子筛。

[0097] 氮氧化物(NO_x)的选择性催化还原(SCR)是指选择性还原成N₂。

[0098] 术语“基底”通常是指催化涂层置于其上的整料,例如流通型整料或整料壁流式过滤器。在一个或多个实施方案中,基底是具有蜂窝结构的陶瓷或金属。可以使用任何合适的基底,如具有从基底的入口端贯穿到出口端以使通道对流体流开放的多个细的平行气流通道的类型的整料基底。从它们的流体入口到它们的流体出口基本为直线路径的通道由壁划定,催化涂层布置在壁上以使流过通道的气体接触该催化材料。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和尺寸,如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六边形、三角形等。此类结构可含有大约60至大约900或更多个气体入口(即室)/平方英寸横截面。

[0099] 本基底是三维的,具有类似于圆柱体的长度和直径和体积。形状不是必须符合圆柱体。长度是由入口端和出口端划定的轴向长度。

[0100] 流通型整料基底例如具有大约 50in^3 至大约 1200in^3 的体积、大约60个室/平方英寸(cpsi)至大约500cpsi或最多大约900cpsi,例如大约200至大约400cpsi的室密度和大约50至大约200微米或大约400微米的壁厚度。

[0101] 基底可以是如上所述的“流通型”整料。或者,可将催化涂层布置在壁流式过滤器滤烟器上,由此产生催化滤烟器(CSF)。如果使用壁流式基底,所得系统能与气态污染物一起除去颗粒物。壁流式过滤器基底可由本领域中众所周知的材料,如堇青石、钛酸铝或碳化硅制成。催化涂层在壁流式基底上的载量取决于基底性质,如孔隙率和壁厚度并通常低于在流通型基底上的催化剂载量。

[0102] 可用于负载SCR催化涂层的壁流式过滤器基底具有沿基底的纵轴贯穿的多个细的基本平行的气流通道的。通常,各通道在基底主体的一端被封闭,相邻通道在相反端面封闭。此类整料支承体可含有多达大约700个或更多的流道(或“室”)/平方英寸横截面,尽管可使用少得多。例如,典型支承体通常具有大约100至大约300个孔隙/平方英寸(“cps”)。孔隙可具有矩形、正方形、三角形、六边形或其它多边形的横截面。壁流式基底通常具有大约50微米至大约500微米,例如大约150微米至大约400微米的壁厚度。在布置催化涂层之前,壁流式过滤器通常具有至少40%的壁孔隙率,平均孔径为至少10微米。例如,在布置催化涂层之前,壁流式过滤器具有大约50至大约75%的壁孔隙率和大约10至大约30微米的平均孔径。

[0103] 图1和2图解被如本文所述的洗涤组合物涂布的流通型基底形式的示例性基底2。参照图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具有在其中形成的多个细的平行气流通道的。如图2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的纵向流过支承体2。如图2中更容易看出,壁12的尺寸和配置使得气流通道的具有基本规则的多边形。如图所示,如果需要,可以在多个分立的层中施加洗涤组合物。在图示实施方案中,洗涤层由附着到支承体元件的壁12上的分立底部洗涤层14和涂覆在底部洗涤层14上的第二分立顶部洗涤层16构成。本发明可以用一个或多个(例如2、3或4个)洗涤层实施并且不限于图示的双层实施方案。

[0104] 或者,图1和3可图解被如本文所述的洗涤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3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。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,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。

[0105] 例如在美国专利No.7,229,597中公开了催化壁流式过滤器。这一文献教导了施加催化涂层以使涂层渗透多孔壁,即分散遍布壁的方法。例如在作为W02016/070090公开的美国专利申请No.62/072,687中也教导了流通型和壁流式基底。

[0106] 例如,在本系统中,第一基底是多孔壁流式过滤器且第二基底是流通型整料,或者,第一基底是流通型整料且第二基底是多孔壁流式过滤器。或者,这两个基底可以相同并且可以是流通型或壁流式基底。

[0107] 本催化涂层可在壁表面上和/或在壁的孔隙中,即在过滤器壁“中”和/或壁“上”。因此,短语“具有在其上的催化涂层”是指在任何表面上,例如在壁表面上和/或在孔隙表面上。

[0108] 术语“排出料流”或“排气料流”是指可能含有固体或液体颗粒物的流动气体的任何组合。料流包含气态组分并且是例如稀燃发动机的排气,其可能含有某些非气态组分,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、可燃和/或碳质颗粒物(碳烟)和未反应的氧气和氮气。

[0109] 某些实施方案涉及制品、系统和方法用于从在空气超过化学计量燃烧所需量的燃烧条件,即稀燃条件下运行的内燃机,特别是柴油机的排气中除去NO_x的用途。

[0110] 基底的入口端与“上游”端或“前”端同义。出口端与“下游”端或“后”端同义。基底具有长度和宽度。上游区在下游区的上游。催化基底的一个区域被定义为其上具有某一涂层结构的横截面。

[0111] 在本排气处理方法中,通过进入上游端和离开下游端而使排气料流经过SCR制品、SCR系统或排气处理系统。

[0112] 陶瓷基底可由任何合适的耐火材料,例如堇青石、堇青石- α -氧化铝、钛酸铝、碳化硅、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、铝硅酸盐等制成。

[0113] 可用于本发明的基底也可以是金属的并由一种或多种金属或金属合金构成。金属基底可以以各种形状如丸粒、波纹片或整料泡沫使用。金属基底的具体实例包括耐热的贱金属合金,尤其是以铁为基本或主要组分的那些。这样的合金可含有镍、铬和铝的一种或多种,且这些金属的总量可以有利地构成该合金的至少大约15wt%(重量%),例如大约10至大约25重量%铬、大约1至大约8重量%铝和0至大约20重量%镍。

[0114] 催化涂层含有一种或多种含活性催化物类的担载体。催化涂层通常可以含有具有在其上的催化活性物类的担载体的洗涤层形式施加。通过制备在液体介质中含有指定固含量(例如10-60重量%)的担载体的浆料、然后将其涂布到基底上并干燥和煅烧以提供涂层来形成洗涤层。当施加多个涂层时,在施加各层后和/或在施加所需多个层后干燥和煅烧基底。

[0115] 可以使用粘结剂,例如衍生自合适前体如乙酸氧锆或任何其它合适的锆前体如硝酸氧锆的ZrO₂粘结剂制备分子筛的涂层。乙酸氧锆粘结剂提供这样的催化涂层:在热老化后,例如在催化剂暴露于至少大约600℃,例如大约800℃和更高的高温和大约10%或更高的高水蒸气环境时保持均匀和完好。其它可能合适的粘结剂包括但不限于氧化铝和二氧化硅。氧化铝粘结剂包括铝氧化物、铝氢氧化物和铝羟基氧化物。也可使用铝盐和胶体形式的氧化铝。二氧化硅粘结剂包括各种形式的SiO₂,包括胶体二氧化硅。粘结剂组合物可包括氧

化锆、氧化铝和二氧化硅的任何组合。

[0116] 任何本涂层可含有 ZrO_2 或 Al_2O_3 粘结剂。

[0117] 催化涂层可包含多于一个薄粘附层。该涂层布置在并附着到基底上。整个涂层包含个体“涂层”。催化涂层是“分区的”，包含分区的催化剂层。这也可被描述为“横向分区”。例如，第一层可从入口端朝出口端延伸基底长度的大约5%至大约100%、大约10%至大约90%、或大约20%至大约50%。第二层可从出口端朝入口端延伸基底长度的大约5%至大约100%、大约10%至大约90%、或大约20%至大约50%。第一和第二层可彼此相邻并且没有彼此重叠。或者，第一和第二层可彼此部分重叠，提供第三“中间”区。中间区可以例如延伸基底长度的大约5%至大约80%，例如基底长度的大约5%、大约10%、大约20%、大约30%、大约40%、大约50%、大约60%或大约70%。或者，第一层可从出口端延伸且第二层可从入口端延伸。

[0118] 第一和第二层可各自延伸基底的整个长度或可各自延伸基底的一部分长度并可部分或完全覆盖或下衬彼此。第一和第二层各自可从入口端或出口端延伸。

[0119] 第一涂层可延伸基底的整个长度且第二涂层可覆盖或下衬第一层的一部分或全部。例如，第二涂层可从出口端朝入口端延伸基底长度的大约10%、大约20%、大约30%、大约40%、大约50%、大约60%、大约70%或大约80%。

[0120] 第二涂层可延伸基底的整个长度且第一涂层可覆盖或下衬第二层的一部分或全部。例如，第一涂层可从入口端朝出口端延伸基底长度的大约10%、大约20%、大约30%、大约40%、大约50%、大约60%、大约70%或大约80%。

[0121] 通过第一和第二涂层的关系定义那些区域。关于第一和第二涂层，可以只有上游区和下游区，或可以有上游区、中间区和下游区。如果第一和第二层相邻并且没有重叠，则只有上游区和下游区。如果第一和第二层在一定程度上重叠，则存在上游区、下游区和中间区。如果例如第一涂层延伸基底的整个长度且第二涂层从出口端延伸一定长度并覆盖第一涂层的一部分，则只有上游区和下游区。

[0122] 第一和/或第二涂层可与基底直接接触。或者，可存在一个或多个“底涂层”，以使第一和/或第二涂层的至少一部分不与基底（而是与底涂层）直接接触。也可存在一个或多个“覆盖涂层”，以使第一和/或第二涂层的至少一部分没有直接暴露于气体料流或大气（而是与覆盖涂层接触）。

[0123] 第一和第二涂层可与彼此直接接触而没有“中间”重叠区。或者，第一和第二涂层可以不直接接触，在这两个区域之间存在“间隙”。在“底涂层”或“覆盖涂层”的情况下，第一和第二SCR层之间的间隙被称为“i中间涂层(interlayer)”。

[0124] 底涂层是在涂层“下方”的层，覆盖涂层是在涂层“上方”的层，中间涂层是在两个涂层“之间”的层。

[0125] 中间涂层、底涂层和覆盖涂层可含有一种或多种催化剂或可不含催化剂。

[0126] 本催化涂层可包含多于一个相同层，例如多于一个第一和/或第二层。

[0127] 本发明的最简单的制品包含流通型基底或壁流式过滤器，它们具有从整料或过滤器的入口端朝出口端延伸的第一涂层和从出口端朝入口端延伸的第二涂层。

[0128] 本催化涂层以及催化涂层的各区域或涂层的任何段以基于基底计例如大约 $0.3g/in^3$ 至大约 $4.5g/in^3$ 、或大约0.4、大约0.5、大约0.6、大约0.7、大约0.8、大约0.9或大约 $1.0g/in^3$ 。

in^3 至大约 1.5g/in^3 、大约 2.0g/in^3 、大约 2.5g/in^3 、大约 3.0g/in^3 、大约 3.5g/in^3 或大约 4.0g/in^3 的浓度(载量)存在于基底上。这是指每单位基底体积(例如每单位蜂窝整料体积)的干固体重量。贱金属(例如铜)的量仅是催化涂层的一部分,催化涂层还包括分子筛。每单位体积的铜量例如为上述值的大约0.2%至大约10%。每单位体积的铜量是铜浓度。每单位体积的铁量是铁浓度。每单位体积的含贱金属的分子筛的量是分子筛浓度。浓度基于基底的横截面或基于整个基底计。

[0129] 术语“催化制品”是指用于促进所需反应的元件。本催化制品包含具有布置在其上的催化涂层的基底。

[0130] 系统含有多于一个制品,例如第一SCR制品和第二SCR制品。系统还可包含一个或多个制品,含有还原剂喷射器、柴油机氧化催化剂(DOC)、滤烟器或氨氧化催化剂(AMOX)或稀燃 NO_x 捕集器(LNT)。

[0131] 含有还原剂喷射器的制品是还原制品。还原系统包括还原剂喷射器和/或泵和/或储器等。

[0132] 本处理系统可进一步包含柴油机氧化催化剂和/或滤烟器和/或氨氧化催化剂。滤烟器可以未催化或可以是催化的(CSF)。例如,本处理系统可包含,从上游到下游一含DOC的制品、CSF、脉喷射器、本分区SCR制品或第一SCR制品和第二SCR制品和含AMOX的制品。也可包括稀燃 NO_x 捕集器(LNT)。

[0133] 在基底的下游区中可存在包含AMOX催化剂的底涂层。例如,AMOX底涂层可从出口端朝入口端延伸本制品的基底长度的大约10%、大约20%、大约30%、大约40%、大约50%、大约60%、大约70%或大约80%。

[0134] 在第二下游制品的第二基底上也可存在AMOX底涂层。这种底涂层可延伸第二基底的整个长度或第二基底长度的大约10%、大约20%、大约30%、大约40%、大约50%、大约60%、大约70%、大约80%或大约90%。

[0135] 例如在美国公开No.2011/0271664中教导了AMOX催化剂。氨氧化(AMOX)催化剂可以是排气流中有效除去氨的负载型贵金属组分。贵金属可包括钨、铈、铈、钼、铂、银或金。例如,贵金属组分包括贵金属的物理混合物或化学或原子掺杂组合。贵金属组分例如包括铂。铂可以AMOX催化剂的大约0.008重量%至大约2重量%的量存在。

[0136] 贵金属组分通常沉积在高表面积耐火金属氧化物载体上。合适的高表面积耐火金属氧化物的实例包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈和氧化锆,以及它们的物理混合物、化学组合和/或原子掺杂组合。在具体实施方案中,耐火金属氧化物可含有混合氧化物,如二氧化硅-氧化铝、非晶或结晶铝硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化镧、氧化铝-氧化钡、氧化铝-二氧化铈等。一种示例性的耐火金属氧化物包含具有大约50至大约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积的高表面积 γ -氧化铝。

[0137] AMOX催化剂可包括沸石类或非沸石类分子筛,例如选自CHA、FAU、BEA、MFI和MOR类型的那些。分子筛可与氧化物负载的铂组分物理混合。在另一实施方案中,铂可分布在分子筛的外表面上或在通道、空腔或笼中。

[0138] 包括第一选择性催化还原制品和第二选择性催化还原制品的本实施方案可被称为“多组件”或“多块”系统。“块”可以是指单个制品,如整料或过滤器。

[0139] 有利地,多组件系统的制品可各自含有含本文中公开的分区涂层的基底。

[0140] 催化制品有效地催化在还原剂(例如氨或脲)存在下的氮氧化物(NO_x)还原。在运行中,定期从SCR制品上游的位置将还原剂计量到排气料流中。喷射器与SCR制品流体连通并在其上游。喷射器还与还原剂储器和泵相连。

[0141] 本制品、系统和方法适用于处理来自移动排放源如卡车和汽车的排气料流。制品、系统和方法也适用于处理来自固定污染源如发电厂的排气料流。

[0142] 氨是用于处理固定发电厂的排气的用于SCR反应的典型还原剂,而脲是用于处理移动排放源的排气的典型SCR还原剂。脲在与SCR催化剂接触之前或在SCR催化剂上分解成氨和二氧化碳,其中氨充当 NO_x 的还原剂。

[0143] 本文所述的制品、系统和方法可以例如提供高 NO_x 转化率。例如,本催化制品可表现出在 80000h^{-1} 的气时空速下测得的至少50%、至少55%或至少60%的在 200°C 下的老化 NO_x 转化率。本催化制品可表现出至少70%、至少75%或至少80%的在 450°C 下的老化 NO_x 转化率,在500ppm NO 、500ppm NH_3 、10% O_2 、5% H_2O 、余量 N_2 的气体混合物中在稳态条件下在 80000h^{-1} 的体积基气时空速下测得。芯材(cores)在管式炉中在含有10% H_2O 、10% O_2 、余量 N_2 的气流中在 750°C 下水热老化5小时。在美国专利No.8,404,203中示范了这样的SCR活性测量。

[0144] 此外,本文中的制品、系统和方法可提供 $\geq 90\%$ 的在瞬态HDD FTP条件下的 NO_x 转化率以及 $\leq 1.5\%$ 的 N_2O 形成。

[0145] 例如,一些本选择性催化还原制品或系统能够在瞬态发动机测试条件下提供 $\geq 90\%$ 的 NO_x 转化率且 N_2O 形成分别为含有均匀浓度的CuCHA作为唯一SCR催化剂的制品或系统的 $\leq 40\%$ 。含有均匀浓度的CuCHA的制品在基底上含有包含均匀浓度的CuCHA的催化涂层;CuCHA是作为参考存在的唯一SCR催化剂。同样地,作为系统参考,这两个基底都含有均匀浓度的相同CuCHA作为唯一SCR催化剂。

[0146] 也就是说,本制品和系统在形成更少 N_2O 的同时提供一样好或更好的 NO_x 转化率。

[0147] 还公开了包含具有前上游端(其可定义入口)和后下游端(其可定义出口)的基底的SCR制品,这两端划定轴向长度,并且该基底至少部分沿着两端之间的轴向长度在其上具有催化涂层,其中该催化涂层包含蒸汽活化的FeCHA和CuCHA。在这种情况下,该涂层可延伸基底的整个长度或从出口或入口端的部分长度,例如轴向长度的大约10%、大约20%、大约30%、大约40%、大约50%、大约60%、大约70%、大约80%或大约90%。

[0148] 当催化涂层含有蒸汽活化的FeCHA和CuCHA时,重量比可为大约1:10至大约10:1,例如大约1:9、大约1:8、大约1:7、大约1:6、大约1:5、大约1:4、大约1:3、大约1:2、大约1:1、大约2:1、大约3:1、大约4:1、大约5:1、大约6:1、大约7:1、大约8:1或大约9:1。

[0149] 本选择性催化还原制品或系统或方法例如能够提供总 NO_x 转化率 y ,其中前上游区提供总 NO_x 转化率的大约0.6 y 至大约0.9 y ,例如在瞬态HDD FTP条件下测量。例如,上游区提供总 NO_x 转化率的大约0.5 y 、大约0.6 y 、大约0.7 y 、大约0.8 y 或大约0.9 y 。

[0150] 下面显示本发明的示例性实施方案。要理解的是,这些实施方案作为实例提供,并且包含催化涂层的进一步组合。此外,如例举,涂布区和涂层可互换,因为涂层可划定涂布区。

[0151] 在一个实施方案中,如图4a中所见,基底100可被单个涂层101涂布,该涂层是多种催化活性分子筛的组合。例如,单一涂层101可以是蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至

大约10重量%氧化铁)和含铜分子筛(优选高铜浓度,例如大约3至大约10重量%)的组合。在另一实施方案中,再参照图4a,基底100可被单层101涂布,单层101是高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);和高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜)的组合。

[0152] 在另一实施方案中,基底100可被两个不重叠区涂布。如图4b中所见,邻近基底100的前端或入口端100a的第一区域102可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。邻近基底100的后端或出口端100b的第二区域103可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的,例如大约3至大约10重量%);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。

[0153] 在再一实施方案中,如图4c中所见,基底100可被从基底100的前端或入口端100a延伸到基底100的后端或出口端100b的第一涂层104和涂布在邻近基底100的后端或出口端100b的第一涂层104上并延伸经过基底100的仅部分长度(即在到达基底100的前端或入口端100a之前结束)的第二涂层105涂布。第一涂层104可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。第二涂层105可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的,例如大约3至大约10重量%);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。

[0154] 在另一实施方案中,如图4d中所见,基底100可被从基底100的前端或入口端100a延伸到基底100的后端或出口端100b的第一涂层106和涂布在邻近基底100的前端或入口端100a的第一涂层106上并延伸经过基底100的仅部分长度(即在到达基底100的后端或出口端100b之前结束)的第二涂层107涂布。第一涂层106可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的,例如大约3至大约10重量%);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。第二涂层107可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。

[0155] 在又一实施方案中,如图4e中所见,基底100可被从基底100的前端或入口端100a延伸到基底100的后端或出口端100b的第一涂层108和涂布在第一涂层108上的也从基底100的前端或入口端100a延伸到基底100的后端或出口端100b的第二涂层109涂布。第一涂层108可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的。例如大约3至大约10重量%);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。第二涂层109可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重

量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。

[0156] 在另一实施方案中,如图4f中所见,第一基底100可被第一涂层110涂布,第二单独基底100'可被第二涂层111涂布。第一基底100上的第一涂层110可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。第二单独基底100'上的第二涂层111可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的。例如大约3至大约10重量%);低铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。相对于排气料流的流动路径,第一基底100在第二单独基底100'上游。第一涂层110可从第一基底100的前端或入口端100a延伸到后端或出口端100b,第二涂层111可从第二基底100'的前端或入口端100a'延伸到后端或出口端100b'。

[0157] 在再一实施方案中,如图4g和图4i中所见,基底100可被邻近基底100的前端或入口端100a并仅部分沿基底100的长度延伸(即在到达基底100的后端或出口端100b之前结束)的第一涂层112涂布。基底100可被第二涂层113涂布。如图4g中所见,第二涂层113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(因此完全覆盖第一涂层112涂布)。如图4i中所见,第二涂层113从基底100的后端或出口端100b朝基底100的前端或入口端100a延伸仅部分长度到使得第二涂层113涂布在一部分基底100上并且也涂布在一部分第一涂层112上的位置。基底100上的第一涂层112可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。基底100上的第二涂层113可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的。例如大约3至大约10重量%);低铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。如上所述,第二涂层113可部分覆盖第一涂层112或完全覆盖第一涂层112。

[0158] 在另一实施方案,如图4h和图4j中所见,基底100可被邻近基底100的后端或出口端100b并仅部分沿基底100的长度延伸(即在到达基底100的前端或入口端100a之前结束)的第一涂层115涂布。基底100可被第二涂层114涂布。如图4h中所见,第二涂层114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(因此完全覆盖第一涂层115涂布)。如图4j中所见,第二涂层114从基底100的前端或入口端100a朝基底100的后端或出口端100b延伸仅部分长度到使得第二涂层114涂布在一部分基底100上并且也涂布在一部分第一涂层115上的位置。基底100上的第一涂层115可包含下列任一种:蒸汽活化含铁分子筛(例如具有大约1至大约10重量%氧化铁);高铁:铜比的含铁和铜分子筛(例如10:1至1:1铁:铜);高含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约100:1至大约1:1)。基底100上的第二涂层114可包含下列任一种:含铜分子筛(优选高铜浓度的,例如大约3至大约10重量%);低铁:铜比的含铁和铜分

子筛(例如1:1至1:100铁:铜);低含铁分子筛:含铜分子筛比的含铁分子筛和含铜分子筛的组合(例如含铁分子筛与含铜分子筛的重量比为大约1:1至大约1:100)。如上所述,第二涂层114可部分覆盖第一涂层115或完全覆盖第一涂层115。

[0159] “铂族金属组分”是指铂族金属或其氧化物之一。“稀土金属组分”是指元素周期表中定义的镧系元素,包括镧、铈、镨和钕的一种或多种氧化物。

[0160] “基本不含”是指例如“几乎没有或没有”,例如是指“没有有意添加”并且只有痕量和/或无意量。例如,其是指基于所示总组合物的重量计小于2wt%(重量%)、小于1.5重量%、小于1.0重量%、小于0.5重量%、0.25重量%或小于0.01重量%。

[0161] “基本所有”是指例如按重量计或按数量计至少90%、至少91%、至少92%、至少93%、至少94%、至少95%、至少96%、至少97%、至少98%、至少99%或至少99.5%。

[0162] 冠词“a”、“an”在本文中是指一个或多于一个(即至少一个)语法对象。本文中引用的任何范围都包括端点。通篇所用的术语“大约”用于描述和虑及小波动。例如,“大约”可以是指可被 $\pm 5\%$ 、 $\pm 4\%$ 、 $\pm 3\%$ 、 $\pm 2\%$ 、 $\pm 1\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 0.4\%$ 、 $\pm 0.3\%$ 、 $\pm 0.2\%$ 、 $\pm 0.1\%$ 或 $\pm 0.05\%$ 修饰的数值。无论是否明示,所有数值被术语“大约”修饰。被术语“大约”修饰的数值包括该具体指定值。例如“大约5.0”包括5.0。

[0163] 除非另行指明,所有份数和百分比按重量计。如果没有另行指明,重量%(wt%)基于无挥发物的整个组合物计,即基于干固含量计。

[0164] 本文中提到的所有美国专利申请、公开专利申请和专利经此引用并入本文。

[0165] 实施例SCR制品、制备和测试

[0166] 实施例1蒸汽活化的FeCHA

[0167] 根据美国专利Nos. 4,544,538和6,709,644中公开的方法制备具有CHA结构的分子筛。使用具有大约30的二氧化硅/氧化铝比(SAR)的CHA沸石。在乙酸铵存在下使用硝酸Fe(3+)或硫酸Fe(2+)在大约4的pH下在大约60℃通过Fe离子交换大约2小时将铁并入CHA沸石中。该混合物然后用去离子水洗涤,过滤并真空/空气干燥。以基于铁沸石计2.3重量%Fe₂O₃载量为目标制备样品。空气干燥的沸石粉末的后处理是1)仅空气干燥,2)在空气中在450℃下煅烧,或3)在中试规模旋转煅烧窑中在蒸汽存在下在650至800℃的温度下煅烧。

[0168] 通过将水和FeCHA混合来产生还含粘结剂的目标固含量40重量%的浆料,制备洗涂浆料。通过洗涂法在具有400cpsi的室密度和6密尔的壁厚度的蜂窝陶瓷整料上沉积含FeCHA沸石的催化涂层。该涂布整料在110℃下干燥。该涂布法提供2.1g/in³的催化剂载量。

[0169] 通过使大约10%O₂、10%H₂O的N₂流在所需温度(650℃或750℃)下以9000h⁻¹的空速流过整料指定时间量,实现用蒸汽水热处理该涂布整料。

[0170] NO_x转化率和N₂O形成在如下条件测量:在500ppm NO_x(快速SCR条件:NO₂/NO_x=0.5或标准SCR条件:NO₂/NO_x=0)、500ppm NH₃、10%O₂、5%H₂O、余量N₂的气体混合物中,在拟稳态条件下在80000h⁻¹的体积基气时空速下,以0.5℃/min的温度斜坡从200℃至600℃。在快速条件下的NO_x转化率结果如下。NO_x转化率被报道为摩尔%并以NO和NO₂测量。

	试验	温度	新鲜	650°C/10h 蒸汽	750°C/5h 蒸汽
[0171]	1	250°C	25%	----	93%
		600°C	94%	----	92%
	2	250°C	29%	81%	92%
		600°C	97%	97%	92%
	3	250°C	94%	----	----
		600°C	96%	----	----

[0172] 试验1的制成粉末是通过1) 仅空气干燥后处理的。试验2的制成粉末是通过2) 在空气中450°C煅烧后处理的。试验3的制成粉末是通过在750°C下蒸汽煅烧后处理的。随后用由此后处理的催化剂粉末涂布整料。“新鲜”是指该整料没有水热处理。

[0173] 看出FeCHA的蒸汽活化提供极大改进的低温(250°C)SCR性能并且不需要多于一个的煅烧步骤。此外,铁-沸石的蒸汽煅烧对高温(600°C)SCR性能没有负面影响。沸石粉末的蒸汽煅烧因此提供在涂布前预活化催化剂的方法。

[0174] 实施例2分区FeCHA/CuCHA催化涂层

[0175] 通过洗涂法在具有400cps的室密度和6密尔的壁厚度的蜂窝陶瓷整料上布置含FeCHA沸石和CuCHA沸石的催化涂层。该涂布芯材在110°C下干燥并在大约450°C下煅烧1小时。所有CuCHA催化剂具有3.0g/in³的载量且所有FeCHA催化剂具有2.1g/in³的载量。前区和后区具有相等涂布体积。所有样品在10%H₂O/空气存在下在750°C下水热老化5小时。前区从芯材的入口端延伸到芯材总长度的大约50%,后区从芯材的出口端延伸到芯材总长度的大约50%。参考样品具有均匀涂层。

[0176] 在Heavy Duty Diesel US Federal Test Procedure(HDD FTP)循环条件下进行老化样品的SCR测试。HDD FTP试验的瞬态温度为225°C至325°C。每个循环的累积入口NO_x(1200sec)为5g/L。瞬态空间速度为20K至120K hr⁻¹。报道的是HDD FTP NO_x转化率和N₂O形成结果。前区和后区铁和铜为基于沸石总重量计的重量%。重量%Cu作为CuO报道,重量%Fe作为Fe₂O₃报道。

[0177] NO_x转化率被定义为NO和NO₂的总摩尔%转化率。高值是想要的。N₂O形成被定义为NO和NO₂转化成N₂O的总摩尔%转化率。低值是想要的。基于每分子N₂O衍生自一分子NO_x和一分子NH₃的假设计算NO_x转化成N₂O的百分率。

[0178] 具有相等的前和后Cu载量的参考对比比例

	前区 Cu (wt%)	后区 Cu (wt%)	NO _x 转化率(%)	N ₂ O 形成(%)	
[0179]	ref1)	0.6	0.6	86.6	1.0
	ref2)	1.2	1.2	91.1	1.7
	ref3)	2.3	2.3	93.8	2.5
	ref4)	2.7	2.7	94.4	2.8
	ref5)	3.4	3.4	93.8	3.0

[0180] 本发明的样品

	前区 Fe (wt%)	后区 Cu (wt%)	NO _x 转化率(%)	N ₂ O 形成(%)	
[0181]	2a)	2.3	1.2	90.9	0.7
	2b)	2.3	2.3	90.5	1.0
	2c)	2.3	2.7	91.2	1.0
	2d)	2.3	3.4	90.7	1.1
	2e)	4.4	0.6	89.1	0.7
	2f)	4.4	1.2	87.9	0.6
	2g)	4.4	2.3	93.7	1.4
	2h)	4.4	2.7	91.6	1.0
	2i)	4.4	3.4	91.4	1.1
	2j)	9.3	0.6	83.9	0.6
	2k)	9.3	1.2	89.2	0.4
	2l)	9.3	2.3	93.3	0.6
	2m)	9.3	2.7	94.5	1.7
	2n)	9.3	3.4	95.9	1.8

[0182] 参考样品是含各种重量%的CuCHA的均匀涂层。看出本发明的样品2a-2n表现出优异NO_x转化率(通常 $\geq 90\%$),同时与参考样品相比极大减少了N₂O形成,带来整体更好的性能。本发明的样品2c、2g、2h、2i、2l、2m和2n实现 $\geq 91\%$ 的NO_x转化率和 $\leq 1.8\%$ 的最大N₂O形成。

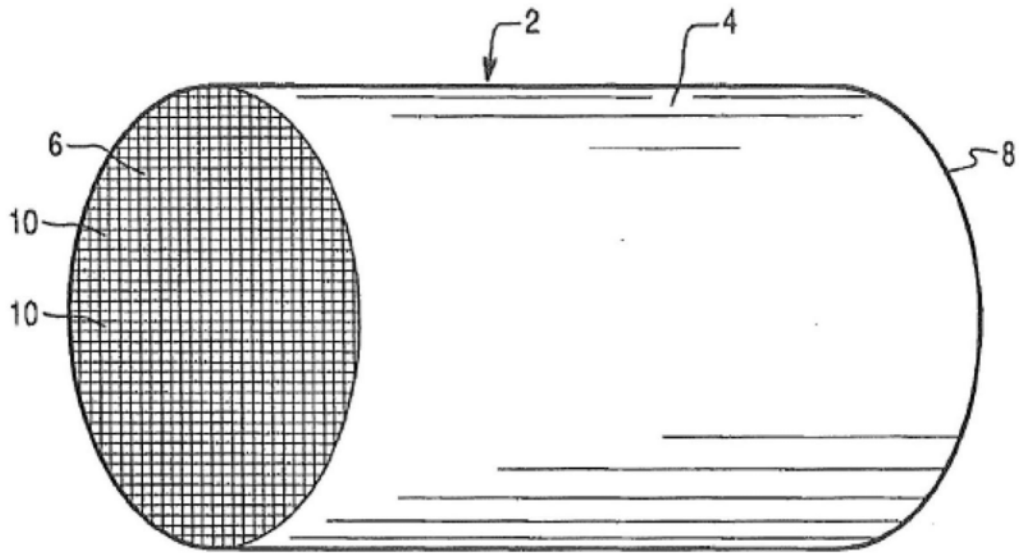


图1

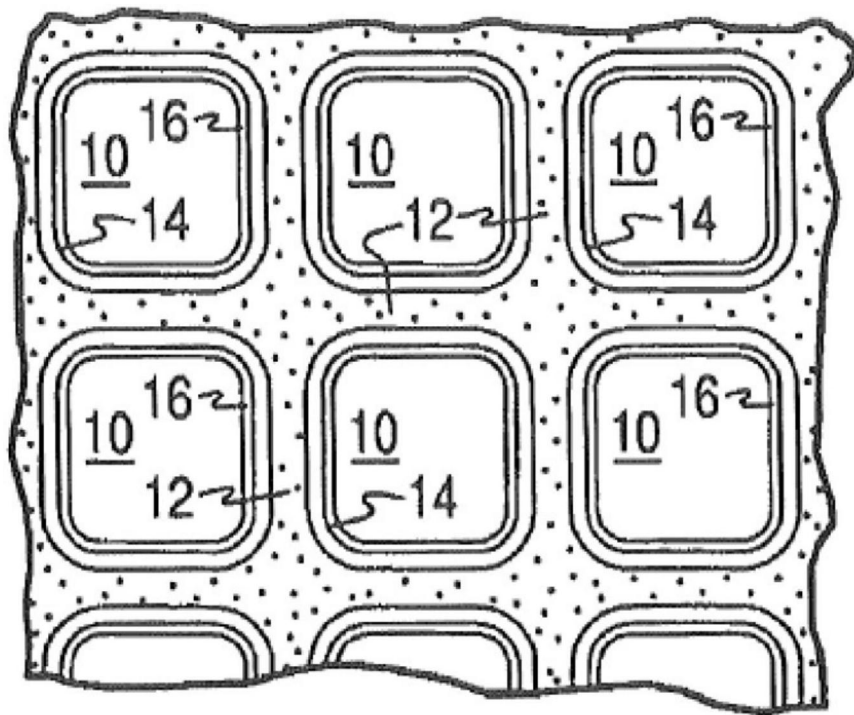


图2

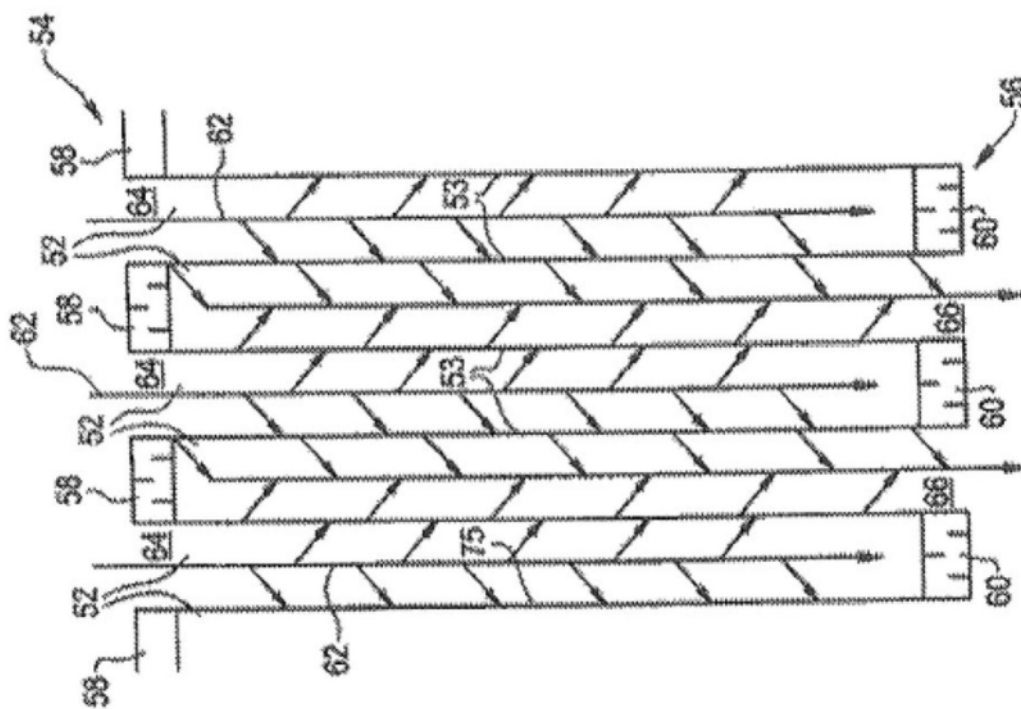


图3

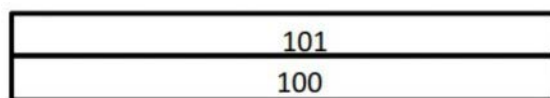


图4a

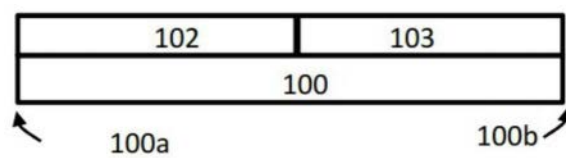


图4b

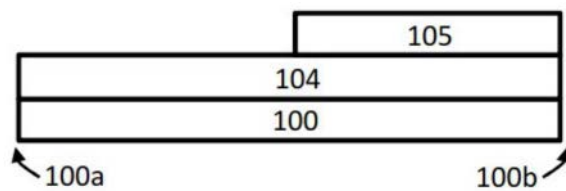


图4c

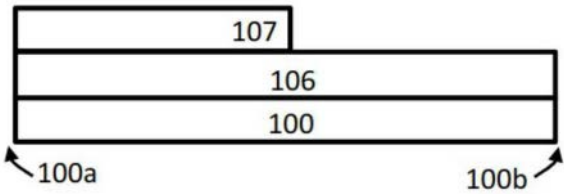


图4d

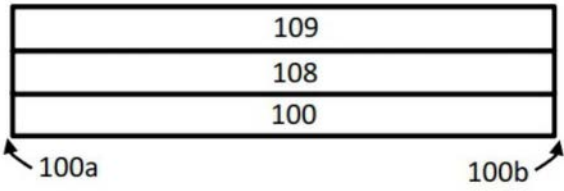


图4e

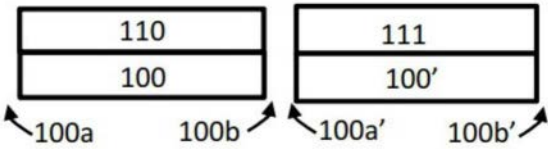


图4f

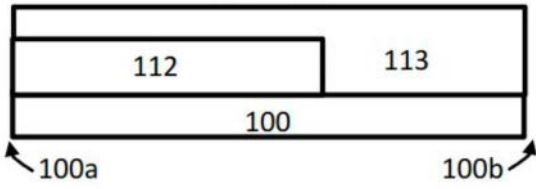


图4g

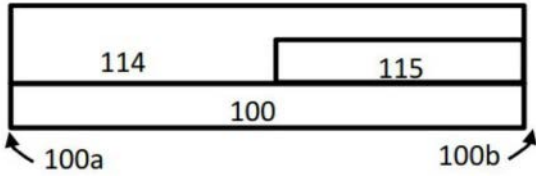


图4h

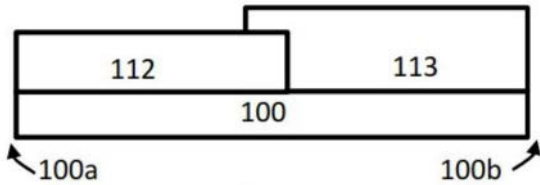


图4i

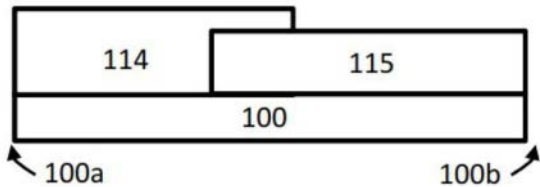


图4j