



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106413887 B

(45)授权公告日 2020.02.14

(21)申请号 201580005425.4

(22)申请日 2015.01.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106413887 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(30)优先权数据

1401115.9 2014.01.23 GB

1405871.3 2014.04.01 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/050147 2015.01.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/110819 EN 2015.07.30

(73)专利权人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 A·F·希菲 J·古德文

J·利兰德 F·莫罗

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.

B01J 29/40(2006.01)

B01J 29/70(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

B01J 23/38(2006.01)

B01D 53/56(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01D 53/62(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

B01D 53/72(2006.01)

B01J 23/58(2006.01)

B01J 23/63(2006.01)

B01D 53/92(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

审查员 马剑峰

权利要求书2页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

柴油氧化催化剂和排气系统

(57)摘要

用于处理柴油机废气的氧化催化剂,该氧化催化剂包含:包含铂(Pt)、锰(Mn)和第一载体材料的第一载体涂层区;包含铂族金属(PGM)和第二载体材料的第二载体涂层区;和具有入口端和出口端的基底;其中第二载体涂层区经布置,以在基底出口端和在该废气与第一载体涂层区接触之后接触该废气。



1. 用于处理柴油机废气的柴油机排气系统,其包含氧化催化剂和排放控制装置,所述氧化催化剂包含:

包含铂 (Pt)、锰 (Mn)、第一载体材料和为沸石的烃吸附剂材料的第一载体涂层区,和其中锰 (Mn) 位于或负载于第一载体材料上;

包含铂族金属 (PGM)、锰和第二载体材料的第二载体涂层区,其中第二载体材料包含为用二氧化硅掺杂的氧化铝的难熔金属氧化物,其中铂族金属 (PGM) 选自铂以及铂和钯的组合,其中铂族金属 (PGM) 位于或负载于第二载体材料上,其中锰 (Mn) 位于或负载于第二载体材料上,和其中第二载体涂层区不包含为沸石的烃吸附剂材料且第二载体涂层区与第一载体涂层区具有不同的组成;和

具有入口端和出口端的基底,其中该基底是流通式基底;

其中第一载体涂层区是位于基底入口端的第一载体涂层区域和第二载体涂层区是位于基底出口端的第二载体涂层区域,从而使第二载体涂层区经布置以在该基底出口端和在该废气与第一载体涂层区接触之后接触该废气。

2. 根据权利要求1所述的排气系统,其中第一载体涂层区域和第二载体涂层区域作为单层位于该基底上。

3. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中第一载体涂层区进一步包含钯。

4. 根据权利要求3所述的排气系统,其中第一载体涂层区包含的铂与钯的总重量之比  $\geq 1:1$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中第一载体涂层区包含铂 (Pt) 作为唯一的铂族金属。

6. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中第一载体材料包含选自以下的难熔金属氧化物:氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈及其混合氧化物或复合氧化物,其中该难熔金属氧化物任选地用掺杂剂掺杂。

7. 根据权利要求6所述的排气系统,其中该难熔金属氧化物选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、氧化锆-二氧化硅、氧化锆-二氧化钛和二氧化铈-氧化锆。

8. 根据权利要求6所述的排气系统,其中该难熔金属氧化物是用二氧化硅掺杂的氧化铝或用氧化镁掺杂的氧化铝。

9. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中该铂族金属 (PGM) 为铂和钯的组合,和第二载体涂层区包含的铂的总重量大于钯的总重量。

10. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中第二载体涂层区包含铂 (Pt) 作为唯一的铂族金属 (PGM)。

11. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中所述氧化催化剂进一步包含第三载体涂层区,其中第三载体涂层区直接位于基底上,和其中第一载体涂层区和第二载体涂层区均负载于第三载体涂层区上。

12. 根据权利要求11所述的排气系统,其中第三载体涂层区包含沸石催化剂,其中所述沸石催化剂包含贵金属和沸石,和其中所述贵金属是钯。

13. 根据权利要求1或2所述的排气系统,其中该排放控制装置选自以下排放控制装置:贫 $\text{NO}_x$ 阱 (LNT)、氨泄漏催化剂 (ASC)、柴油颗粒过滤器 (DPF)、选择性催化还原 (SCR) 催化剂、

催化型烟灰过滤器 (CSF)、选择性催化还原过滤器 (SCR<sup>TM</sup>) 催化剂及其两种或更多种的组合。

14. 车辆,其包含柴油机和根据权利要求1-13任一项所述的排气系统。

## 柴油氧化催化剂和排气系统

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于柴油机的氧化催化剂和涉及包含该氧化催化剂的用于柴油机的排气系统。本发明还涉及该氧化催化剂用于处理柴油机废气的方法和用途。

### [0002] 发明背景

[0003] 柴油机产生废气排放,其通常包含被全球政府间组织立法禁止的至少四类污染物:一氧化碳(CO)、未燃烧烃(HC)、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和颗粒物(PM)。用于柴油机,无论是固定式还是移动式(例如车辆柴油机)的排放标准日益收紧。需要提供改进的催化剂和排气系统,其能够满足这些标准,其是成本有效的。

[0004] 对于柴油机,氧化催化剂(称作柴油氧化催化剂(DOC))典型地用于处理这样的发动机所产生的废气。柴油氧化催化剂通常催化以下氧化:(1)一氧化碳(CO)氧化成二氧化碳( $\text{CO}_2$ ),和(2)HC氧化成二氧化碳( $\text{CO}_2$ )和水( $\text{H}_2\text{O}$ )。柴油机,特别是用于轻型柴油车辆的柴油机的废气温度相对低(例如约 $400^\circ\text{C}$ ),因此一个挑战是开发具有低“点火(light-off)”温度的耐久的催化剂配方。

[0005] 氧化催化剂例如DOC的活性经常以它的“点火”温度来度量,其是催化剂开始进行具体催化反应或者将该反应进行到一定水平时的温度。通常,“点火”温度在反应物特定的转化率水平例如一氧化碳转化率水平方面给出。因此, $T_{50}$ 温度经常作为“点火”温度来使用,因为它代表催化剂以50%效率催化反应物的转化时的最低温度。

[0006] 柴油机的排气系统可以包括几个排放控制装置。每个排放控制装置具有专门的功能,并且用于处理废气中的一类或多类污染物。上游排放控制装置的性能会影响下游排放控制装置的性能。这是因为来自于上游排放控制装置出口的废气被送入下游排放控制装置的入口。排气系统中的每个排放控制装置之间的相互作用对于该系统的整体效率是重要的。

[0007] 氧化催化剂例如柴油氧化催化剂(DOC)通常氧化柴油机所产生的废气中的一氧化碳(CO)和烃(HC)。柴油氧化催化剂还可以将废气中存在的一氧化氮(NO)中的一些氧化成二氧化氮( $\text{NO}_2$ )。即使二氧化氮( $\text{NO}_2$ )本身是污染物,将NO转化成 $\text{NO}_2$ 也会是有益的。所产生的 $\text{NO}_2$ 可以用于再生例如下游柴油颗粒过滤器(DPF)或下游催化型烟灰过滤器(CSF)所捕集的颗粒物(PM)。通常,与入口处的废气相比,氧化催化剂所产生的 $\text{NO}_2$ 增加了该氧化催化剂出口处的废气中的 $\text{NO}_2$ :NO比率。这种增加的比率会有利于包含下游选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂的排气系统。由柴油机直接产生的废气中的 $\text{NO}_2$ :NO比率对于最佳SCR或SCR<sup>TM</sup>催化剂性能来说可能过低。

[0008] 虽然包含氧化催化剂例如DOC(其在排气系统中具有良好的 $\text{NO}_2$ 产生活性)通常是有利的,但是当寻求获得来自于下游排放控制装置(例如SCR或SCR<sup>TM</sup>催化剂)的最佳性能时,以此方式使用氧化催化剂可能是有问题的。氧化催化剂在给定废气温度所产生的 $\text{NO}_2$ 的平均量会在它的寿命期中发生相当大的变化。这会导致在校正用于进行主动SCR的含氮还原剂的计量进料中的困难。

## 发明内容

[0009] 用于氧化压缩点火发动机所排放的废气中的一氧化碳(CO)、烃(HC)和有时候还有氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的催化剂通常包含至少一种铂族金属,例如铂或钯。铂在催化压缩点火发动机废气中的CO和HC的氧化方面比钯更具活性,并且通常避免在这样的催化剂中包含钯,因为它容易被硫毒化。但是,使用超低硫燃料,通过包含钯所获得的钯与铂的相对成本和催化剂耐久性的改进已经使得包含钯的催化剂配方,特别是包含钯和铂二者的配方变得有利。

[0010] 通常,即使钯的成本在历史上已经低于铂,钯和铂也都是昂贵的金属。令人期望的是这样的氧化催化剂,其表现出改进的催化活性而不增加铂和钯的总量,或者以较低量的铂和钯表现出与现有氧化催化剂类似的催化活性。

[0011] 本发明人已经令人惊讶地发现,当在催化剂配方中包含(i)锰和(ii)铂的组合时,可以获得具有有利的活性的氧化催化剂。已经发现,这样的催化剂具有优异的低温CO氧化活性。该催化剂在转化压缩点火发动机所产生的废气中相对高含量的CO时,特别是在低于 $250^\circ\text{C}$ 的温度时,特别有效。该催化剂还可以表现出对于HC良好的氧化活性。该催化剂相对低温的氧化活性使它特别适于与排气系统中的其他排放控制装置组合使用。

[0012] 本发明人还已经发现,当使用这种组合时,能够获得对于氧化柴油机废气中的一氧化氮(NO)的优异活性。铂是昂贵的,并且尤其是由于它对于NO的氧化活性,经常以相对大的量包含在氧化催化剂中。包含与铂(Pt)相组合的锰(Mn)可以产生NO氧化活性的改进,或者允许使用减少量的Pt来实现给定的NO氧化水平。

[0013] 本发明提供一种用于处理柴油机废气的氧化催化剂,该氧化催化剂包含:包含铂(Pt)、锰(Mn)和第一载体材料的第一载体涂层(washcoat)区;包含铂族金属(PGM)和第二载体材料的第二载体涂层区;和具有入口端和出口端的基底。第二载体涂层区优选经布置,以在基底出口端和在废气与第一载体涂层区接触之后接触该废气。

[0014] 当某些基于氧化铝的材料用作载体材料时,Pt和Mn的组合对于一氧化碳(CO)和一氧化氮(NO)的氧化活性会特别有利。

[0015] 本发明进一步提供一种用于柴油机的排气系统。该排气系统包含本发明的氧化催化剂和排放控制装置。

[0016] 废气中 $\text{NO}_2$ 的量会影响用于选择性催化还原氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的下游排放控制装置的性能。用于处理 $\text{NO}_x$ (例如 $\text{NO}_2+\text{NO}$ )的选择性催化还原(SCR)催化剂和选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂经常要求入口气体中的 $\text{NO}_2$ 与NO的比率处于用于最佳催化性能的特定范围。最佳 $\text{NO}_x$ 中的 $\text{NO}_2$ 比例典型地取决于SCR或SCR<sup>TM</sup>催化剂中所用组合物的类型,但是直接来自于柴油机的废气中 $\text{NO}_2$ 与NO的比率通常对于催化剂的最佳性能来说过低。

[0017] 本发明的氧化催化剂可以用于将NO转化成 $\text{NO}_2$ ,由此与在催化剂入口处的废气中的 $\text{NO}_2$ 的量相比,增加离开该催化剂的废气中 $\text{NO}_2$ 的量(即离开该氧化催化剂的废气中 $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ 和 $\text{NO}_2:\text{NO}$ 的比率大于该氧化催化剂入口处废气的相应比率)。氧化催化剂可以改变用于最佳SCR性能的废气的 $\text{NO}_x$ 组成。

[0018] 使用氧化催化剂来“提升”废气的 $\text{NO}_2$ 含量的一个问题是氧化催化剂的NO氧化活性通常在它的寿命期内发生变化。通常,当催化剂“老化”时(即该催化剂已经使用了较长时间),则该催化剂的NO氧化活性降低。虽然离开“老化的”氧化催化剂的废气中 $\text{NO}_2$ 的量对于下游排放控制装置(例如SCR催化剂)的最佳性能来说是足够的,但是所产生的 $\text{NO}_2$ 量的这种

变化对于校正用于进行主动SCR的含氮还原剂的计量进料来说有问题的。

[0019] 已经发现,本发明的氧化催化剂会在它的寿命期内表现出相对稳定的NO氧化活性。因此,氧化催化剂在新鲜状态(即当它是“新鲜”的,并且尚未经历反复的、长时间的使用)和老化态之间的NO氧化活性的差异通常很小。

[0020] 本发明另一方面涉及一种车辆或设备(例如固定式或移动式设备)。该车辆或设备包含柴油机和本发明的氧化催化剂或排气系统。

[0021] 本发明还涉及几种用途和方法。

[0022] 本发明第一方法方面提供一种处理柴油机废气的方法。该方法包括使废气与本发明的氧化催化剂接触,或者使废气穿过本发明的排气系统。在本文上下文中,表述“处理废气”指的是氧化柴油机废气中的一氧化碳(CO)、烃(HC)和一氧化氮(NO)。

[0023] 第二方法方面提供一种调节柴油机废气中NO<sub>x</sub>的含量,以用于排放控制装置的方法。该方法包括:(a)通过使废气与本发明的氧化催化剂接触以产生经处理的废气,来控制废气的NO<sub>x</sub>含量;和(b)将该经处理的废气送到排放控制装置。

[0024] 本发明的第一用途方面涉及氧化催化剂用于处理柴油机废气,其任选地与排放控制装置相组合。通常,氧化催化剂用于处理(例如氧化)柴油机废气中的一氧化碳(CO)和烃(HC)。

[0025] 在第二用途方面中,本发明涉及氧化催化剂用于调节柴油机废气中的NO<sub>x</sub>含量,以用于排放控制装置(例如下游排放控制装置)。

[0026] 第三用途方面涉及氧化催化剂在再生具有滤过性基底的排放控制装置中的用途(例如具有滤过性基底的下游排放控制装置)。

[0027] 第四用途方面涉及锰(Mn),优选与铂(Pt)的组合,在柴油机的氧化催化剂中的用途,以增强柴油机废气中一氧化氮(NO)的氧化。

[0028] 第五用途方面涉及锰(Mn),优选与铂(Pt)的组合,在柴油机氧化催化剂中的用途,以稳定该氧化催化剂在它的寿命期的NO氧化活性。

[0029] 在第一到第五用途方面中,该氧化催化剂是根据本发明的氧化催化剂。

## 附图说明

[0030] 图1-10是本发明的氧化催化剂的图示。在附图中,氧化催化剂的左手侧是入口端,右手侧是出口端。

[0031] 图1显示了一种氧化催化剂,其包含位于基底(3)上的第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)。

[0032] 图2显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)。第一载体涂层区(1)直接位于基底(3)上。第二载体涂层区/区域(2)位于第一载体涂层区(1)上。

[0033] 图3显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)。在第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)之间存在重叠。第一载体涂层区(1)的一部分位于第二载体涂层区/区域(2)上。第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)都位于基底(3)上。

[0034] 图4显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域

(2)。在第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)之间存在重叠。第二载体涂层区/区域(2)的一部分位于第一载体涂层区(1)上。第一载体涂层区(1)和第二载体涂层区/区域(2)都位于基底(3)上。

[0035] 图5显示了一种氧化催化剂,其包含位于基底(3)上的第一载体涂层(1)和第二载体涂层(2)。第二载体涂层(2)位于第一载体涂层(1)上。

[0036] 图6显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区域(1)和第二载体涂层区/区域(2)。第一载体涂层区/区域(1)和第二载体涂层区/区域(2)都位于第三载体涂层区/层(4)上。第三载体涂层区/层(4)位于基底(3)上。

[0037] 图7显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区域(1)、第二载体涂层区域(2)和第三载体涂层区域(4)。第一载体涂层区域(1)和第二载体涂层区域(2)都位于基底(3)上。第三载体涂层区域(4)位于第二载体涂层区域(2)上。

[0038] 图8显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区域(1)、第二载体涂层区域(2)和第三载体涂层区域(4)。第一载体涂层区域(1)和第三载体涂层区域(4)都位于基底(3)上。第二载体涂层区域(2)位于第三载体涂层区域(2)上。

[0039] 图9显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区域(1)、第二载体涂层区域(2)和第三载体涂层区域(4)。第一载体涂层区域(1)和第二载体涂层区域(2)都位于基底(3)上。第三载体涂层区域(4)位于第一载体涂层区域(1)上。

[0040] 图10显示了一种氧化催化剂,其包含第一载体涂层区域(1)、第二载体涂层区域(2)、第三载体涂层区域(4)和第四载体涂层区域(5)。第一载体涂层区域(1)和第三载体涂层区域(4)都位于基底(3)上。第二载体涂层区域(4)位于第三载体涂层区域(2)上。第四载体涂层区域(5)位于第一载体涂层区域(1)上。

### 具体实施方式

[0041] 本发明的氧化催化剂包含或可以组成为第一载体涂层区、第二载体涂层区和基底。

[0042] 典型地,第二载体涂层区经布置,以在基底出口端和在废气与第一载体涂层区接触之后接触该废气。

[0043] 当催化剂具有一定布置,其促进在废气进入催化剂之后不久,和优选在它与第二载体涂层区接触之前,该废气与含有Pt和Mn的载体涂层区的接触时,则该催化剂会表现出有利的氧化活性(例如对于CO、HC和NO)。在这样的氧化催化剂的布置中,当废气进入催化剂时,它首先与用于氧化CO和HC的第一载体涂层区接触。在废气已经穿过或经过第一载体涂层区之后,在它最终穿过氧化催化剂的出口之前,它开始接触第二载体涂层区。

[0044] 通常,第二载体涂层区经布置或取向,以在废气已经接触了第一载体涂层区之后与该废气接触。典型地,第一载体涂层区经布置或取向,以在第二载体涂层区之前接触废气。因此,第一载体涂层区可以经布置,以在废气进入氧化催化剂时接触该废气,并且第二载体涂层区可以经布置以在废气离开氧化催化剂时接触该废气。这样的布置的例子如此处所述。

[0045] 第一载体涂层区用于氧化一氧化碳(CO)和烃(HC),和任选地用于氧化一氧化氮(NO)。

[0046] 第一载体涂层区包含或可以基本上组成为铂 (Pt)、锰 (Mn) 或其氧化物, 和第一载体材料。

[0047] 铂 (Pt) 典型地位于或负载于第一载体材料上。铂可以直接位于或直接负载于第一载体材料上 (例如在铂和第一载体材料之间不存在插入的载体材料)。例如, 铂可以分散在第一载体材料上。

[0048] 第一载体涂层区典型地铂的总负载量是  $5\text{--}300\text{ g ft}^{-3}$ 。优选第一载体涂层区的铂总负载量是  $10\text{--}250\text{ g ft}^{-3}$  (例如  $75\text{--}175\text{ g ft}^{-3}$ ), 更优选  $15\text{--}200\text{ g ft}^{-3}$  (例如  $50\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ ), 仍然更优选  $20\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ 。

[0049] 第一载体涂层区可以进一步包含钯, 例如位于或负载于第一载体材料上的钯。

[0050] 典型地, 第一载体涂层区包含铂与钯的总重量之比  $\geq 1:1$  (例如 Pt: Pd 1:0-1:1 或 10:1-1:1), 优选  $\geq 2:1$  (例如 Pt: Pd 1:0-2:1 或 10:1-2:1), 更优选  $\geq 4:1$  (例如 Pt: Pd 1:0-4:1 或 10:1-4:1), 甚至更优选  $\geq 10:1$  (例如 Pt: Pd 1:0-10:1)。

[0051] 当第一载体涂层区包含钯 (Pd) 时, 则优选铂 (Pt) 和钯 (Pd) 是唯一的铂族金属 (即处于第一载体涂层区中)。

[0052] 第一载体涂层区可以包含沸石催化剂, 例如以下定义的沸石催化剂。当第一载体涂层区包含沸石催化剂时, 则第一载体涂层区可以包含负载于第二载体材料上的铂与钯的总重量之比是  $\geq 2:1$  (例如 Pt: Pd 1:0-2:1), 更优选  $\geq 4:1$  (例如 Pt: Pd 1:0-4:1)。

[0053] 通常优选第一载体涂层区基本上没有钯, 特别是基本上没有位于或负载于第一载体材料上的钯 (Pd)。更优选第一载体涂层区不包含钯, 特别是位于或负载于第一载体材料的钯。钯的存在, 特别是大量存在, 会有害于 HC 氧化活性。

[0054] 通常, 第一载体涂层区包含铂 (Pt) 作为唯一的铂族金属。第一载体涂层区优选不包含一种或多种其他铂族金属, 例如钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os) 和/或铱 (Ir)。更优选第一载体涂层区不包含负载于第一载体材料上的一种或多种其他铂族金属, 例如钌 (Ru)、铑 (Rh)、钯 (Pd)、锇 (Os) 和/或铱 (Ir)。

[0055] 计划第一载体涂层区的主要功能是氧化一氧化碳 (CO) 和烃 (HC)。但是, 可以理解在氧化催化剂的一些实施方案中, 第一载体涂层区还可以在使用中将一些一氧化氮 (NO) 氧化成二氧化氮 (NO<sub>2</sub>), 特别是当存在大量的铂时。

[0056] 第一载体涂层区还包含锰 (Mn)。锰可以以单质形式或作为氧化物存在。第一载体涂层区典型地包含锰或其氧化物。

[0057] 锰 (Mn) 典型地位于或负载于第一载体材料上。锰 (Mn) 可以直接位于或直接负载于第一载体材料 (例如在 Mn 和第一载体材料之间不存在插入的载体材料)。

[0058] 第一载体涂层区典型地锰 (Mn) 的总负载量是  $5\text{--}500\text{ g ft}^{-3}$ 。优选第一载体涂层区的锰 (Mn) 的总负载量是  $10\text{--}250\text{ g ft}^{-3}$  (例如  $75\text{--}175\text{ g ft}^{-3}$ ), 更优选  $15\text{--}200\text{ g ft}^{-3}$  (例如  $50\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ ), 仍然更优选  $20\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ 。

[0059] 典型地, 第一载体涂层区包含 Mn: Pt 重量比  $\leq 5:1$ , 更优选  $< 5:1$ 。

[0060] 通常, 第一载体涂层区包含 Mn: Pt 重量比  $\geq 0.2:1$  (例如  $\geq 0.5:1$ ), 更优选  $> 0.2:1$  (例如  $> 0.5:1$ )。

[0061] 第一载体涂层区可以包含锰 (Mn) 与铂总重量之比是  $5:1\text{--}0.2:1$ , 例如  $5:1\text{--}0.5:1$  (例如  $5:1\text{--}2:3$  或  $5:1\text{--}1:2$ ), 优选  $4.5:1\text{--}1:1$  (例如  $4:1\text{--}1.1:1$ ), 更优选  $4:1\text{--}1.5:1$ 。Mn: Pt 重量



比在获得此处所述的活性中是重要的。

[0062] 典型地,第一载体材料包含或基本上组成为难熔金属氧化物。适于用作柴油机的氧化催化剂的催化组分的难熔金属氧化物是本领域公知的。

[0063] 难熔金属氧化物典型地选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈及其混合氧化物或复合氧化物,例如其两种或更多种的混合氧化物或复合氧化物。例如,难熔金属氧化物可以选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、氧化锆-二氧化硅、氧化锆-二氧化钛、二氧化铈-氧化锆和氧化铝-氧化镁。

[0064] 第一载体材料或其难熔金属氧化物可以任选地(例如用掺杂剂)掺杂。掺杂剂可以选自锆(Zr)、钛(Ti)、硅(Si)、钇(Y)、镧(La)、铈(Pr)、钐(Sm)、钕(Nd)及其氧化物。

[0065] 包含掺杂剂可以热稳定难熔金属氧化物或载体材料。要理解的是,在本文上下文中,任何提及“掺杂的”指的是这样的材料,其中难熔金属氧化物的大部分或主晶格用掺杂剂取代掺杂或间隙掺杂。在一些情况中,少量掺杂剂可以存在于难熔金属氧化物的表面。但是,大部分掺杂剂通常将存在于难熔金属氧化物的主体中。难熔金属氧化物的化学和/或物理性能经常受到掺杂剂存在的影响。

[0066] 当第一载体材料或其难熔金属氧化物掺杂时,掺杂剂的总量是0.25-5重量%,优选0.5-3重量%(例如约1重量%)。

[0067] 特别优选第一载体材料或其难熔金属氧化物包含或基本上组成为掺杂剂掺杂的氧化铝。

[0068] 氧化铝可以用包含以下的掺杂剂掺杂:硅(Si)、镁(Mg)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Ce)、钛(Ti)或锆(Zr)或其两种或更多种的组合。掺杂剂可以包含或基本上组成为硅的氧化物、镁的氧化物、钡的氧化物、镧的氧化物、铈的氧化物、钛的氧化物或锆的氧化物。优选掺杂剂包含或基本上组成为硅、镁、钡、铈或其氧化物,特别是硅或铈或其氧化物。更优选掺杂剂包含或基本上组成为硅、镁、钡或其氧化物;特别是硅、镁或其氧化物;特别是硅或其氧化物。

[0069] 掺杂剂掺杂的氧化铝的例子包括二氧化硅掺杂的氧化铝、氧化镁掺杂的氧化铝、钡或氧化钡掺杂的氧化铝、氧化镧掺杂的氧化铝或二氧化铈掺杂的氧化铝,特别是二氧化硅掺杂的氧化铝、氧化镧掺杂的氧化铝或二氧化铈掺杂的氧化铝。优选掺杂剂掺杂的氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝、钡或氧化钡掺杂的氧化铝或氧化镁掺杂的氧化铝。更优选掺杂剂掺杂的氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝或氧化镁掺杂的氧化铝。甚至更优选掺杂剂掺杂的氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝。掺杂剂掺杂的氧化铝可以使用本领域已知的方法或者例如通过US5,045,519中所述的方法来制备。

[0070] 当氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝时,则该氧化铝用总量0.5-45重量%(即氧化铝的重量%),优选1-40重量%,更优选1.5-30重量%(例如1.5-10重量%),特别是2.5-25重量%,更特别是3.5-20重量%(例如5-20重量%),甚至更优选4.5-15重量%的二氧化硅掺杂。

[0071] 当氧化铝是氧化镁掺杂的氧化铝时,则该氧化铝用上面定义的量或1-30重量%(即氧化铝的重量%),优选5-25重量%量的镁掺杂。

[0072] 优选第一载体材料或其难熔金属氧化物没有用包含或基本上组成为锰的掺杂剂掺杂。因此,第一载体材料或其难熔金属氧化物没有用促进剂促进,例如选自锡、锰、铟、第

VIII族金属(例如Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt、特别是Ir)及其组合的促进剂。

[0073] 替代地或另外地,第一载体材料或其难熔金属氧化物可以包含或基本上组成为碱土金属铝酸盐。术语“碱土金属铝酸盐”通常指的是式 $MA_2O_4$ 的化合物,这里“M”表示碱土金属例如Mg、Ca、Sr或Ba。这样的化合物通常包含尖晶石结构。这些化合物可以使用本领域已知的常规方法或者使用EP0945165,US6,217,837或US6,517,795中所述的方法来制备。

[0074] 典型地,碱土金属铝酸盐是铝酸镁( $MgAl_2O_4$ )、铝酸钙( $CaAl_2O_4$ )、铝酸锶( $SrAl_2O_4$ )、铝酸钡( $BaAl_2O_4$ )或其两种或更多种的混合物。优选碱土金属铝酸盐是铝酸镁( $MgAl_2O_4$ )。

[0075] 通常,当第一载体材料或其难熔金属氧化物包含或基本上组成为氧化铝的混合氧化物或复合氧化物(例如二氧化硅-氧化铝、氧化铝-氧化镁或氧化铝和二氧化铈的混合物)时,则优选该氧化铝的混合氧化物或复合氧化物包含至少50-99重量%的氧化铝,更优选70-95重量%的氧化铝,甚至更优选75-90重量%的氧化铝。

[0076] 当第一载体材料或其难熔金属氧化物包含或基本上组成为二氧化铈-氧化锆时,则该二氧化铈-氧化锆的基本组成可以为20-95重量%的二氧化铈和5-80重量%的氧化锆(例如50-95重量%二氧化铈和5-50重量%氧化锆),优选35-80重量%的二氧化铈和20-65重量%氧化锆(例如55-80重量%二氧化铈和20-45重量%氧化锆),甚至更优选45-75重量%的二氧化铈和25-55重量%的氧化锆。

[0077] 第一载体涂层区可以包含以下量的第一载体材料: $0.1-4.5\text{ g in}^{-3}$ (例如 $0.25-4.2\text{ g in}^{-3}$ ),优选 $0.3-3.8\text{ g in}^{-3}$ ,仍然更优选 $0.5-3.0\text{ g in}^{-3}$ ( $1-2.75\text{ g in}^{-3}$ 或 $0.75-1.5\text{ g in}^{-3}$ ),甚至更优选 $0.6-2.5\text{ g in}^{-3}$ (例如 $0.75-2.3\text{ g in}^{-3}$ )。

[0078] 第一载体涂层区可以进一步包含烃吸附剂材料。烃吸附剂材料可以是沸石。

[0079] 优选沸石是中孔沸石(例如最大环尺寸为10个四面体原子的沸石)或大孔沸石(例如最大环尺寸为12个四面体原子的沸石)。可以优选沸石不是小孔沸石(例如最大环尺寸为8个四面体原子的沸石)。

[0080] 合适的沸石或沸石类型的例子包括八面沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅酸盐、镁碱沸石、沸石X、沸石Y、超稳定的沸石Y、AEI沸石、ZSM-5沸石、ZSM-12沸石、ZSM-20沸石、ZSM-34沸石、CHA沸石、SSZ-3沸石、SAPO-5沸石、钾沸石、β沸石或铜CHA沸石。沸石优选是ZSM-5、β沸石或Y沸石。

[0081] 当第一载体涂层区包含烃吸附剂时,烃吸附剂的总量是 $0.05-3.00\text{ g in}^{-3}$ ,特别是 $0.10-2.00\text{ g in}^{-3}$ ,更特别是 $0.2-1.0\text{ g in}^{-3}$ 。例如,烃吸附剂的总量可以是 $0.8-1.75\text{ g in}^{-3}$ ,例如 $1.0-1.5\text{ g in}^{-3}$ 。

[0082] 但是,可以优选第一载体涂层区不包含烃吸附剂材料。

[0083] 第一载体涂层区可以进一步包含沸石催化剂,例如以下定义的沸石催化剂。优选当第二载体涂层区包含沸石催化剂时,第一载体涂层区也包含沸石催化剂。因此,第一载体涂层区和第二载体涂层区每个包含沸石催化剂。

[0084] 可选地,第一载体涂层区基本上没有沸石催化剂,例如以下所述的沸石催化剂。因此,第一载体涂层区可以不包含沸石催化剂。

[0085] 但是,可以优选第一载体涂层区不包含铯、碱金属和/或碱土金属,特别是位于或负载于载体材料(例如第一载体材料、铂载体材料和/或钯载体材料)上的碱金属和/或碱土金属。因此,第一载体涂层区可以不包含铯、碱金属和/或碱土金属,特别是位于或负载于载

体材料上的碱金属和/或碱土金属。

[0086] 第一载体涂层区典型地不包含铟和/或铈。更优选第二载体涂层区不包含铟、铈和/或镁。

[0087] 可以优选第一载体涂层区不包含氧化铈或其混合氧化物或复合氧化物,例如(i)氧化铈和氧化铝的混合氧化物或复合氧化物,和/或(ii)氧化铈和氧化锆的混合氧化物或复合氧化物。

[0088] 另外地或替代地,第一载体涂层区可以基本上没有铈、碱金属和/或碱土金属,特别是位于或负载于第一载体材料上的碱金属和/或碱土金属。因此,第一载体涂层可以不含铈、碱金属和/或碱土金属,特别是位于或负载于第一载体材料上的碱金属和/或碱土金属。

[0089] 本发明的氧化催化剂包含第二载体涂层区。优选第二载体涂层区适于将一氧化氮(NO)氧化成二氧化氮(NO<sub>2</sub>)。

[0090] 第二载体涂层区包含铂族金属(PGM)。

[0091] 典型地,PGM选自铂、钯和铂和钯的组合。PGM可以是铂。PGM可以基本上组成为铂(例如PGM仅是铂)。PGM可以是钯。PGM可以基本上组成为钯(例如PGM仅是钯)。PGM可以是铂和钯的组合。PGM可以基本上组成为铂和钯(例如PGM仅是铂和钯)。优选PGM选自铂和铂和钯的组合。

[0092] 第二载体涂层区可以包含PGM作为唯一的铂族金属。因此,存在于第二载体涂层区中的唯一的PGM通过PGM来定义。

[0093] 当PGM是铂和钯的组合时,则PGM可以为合金形式,优选双金属合金。因此,PGM可以包含或基本上组成为铂和钯的合金。

[0094] 当PGM是钯或铂和钯的组合时,则第二载体涂层区可以进一步包含金。第二载体涂层区可以包含钯-金合金(例如第一铂族金属的钯可以作为与金的合金而存在)。包含金(Au)的催化剂可以使用W02012/120292中所述的方法来制备。

[0095] 当第二载体涂层区包含金例如钯-金合金时,则通常第二载体涂层区包含的钯(Pd)总质量与金(Au)总质量之比是9:1-1:9,优选5:1-1:5,更优选2:1-1:2。

[0096] 第二载体涂层区典型地PGM总负载量是5-300g ft<sup>-3</sup>。优选第二载体涂层区的PGM的总负载量是10-250g ft<sup>-3</sup>(例如75-175g ft<sup>-3</sup>),更优选15-200g ft<sup>-3</sup>(例如50-150g ft<sup>-3</sup>),仍然更优选20-150g ft<sup>-3</sup>。

[0097] 当PGM是铂和钯的组合时,则典型地第二载体涂层区包含的铂与钯的重量比是20:1-1:20(例如15:1-1:15),优选10:1-1:10(例如7.5:1-1:7.5),更优选5:1-1:5(例如3:1-1:3),甚至更优选2.5:1-1:1。

[0098] 优选当PGM是铂和钯的组合时,则第二载体涂层区包含的铂的总重量大于或等于钯的总重量(例如Pt:Pd重量比≥1:1)。更优选第二载体涂层区包含的铂的总重量大于钯的总重量(例如Pt:Pd重量比>1:1)。当第二载体涂层区富含铂时,可以获得有利的NO氧化活性。

[0099] 通常优选第二载体涂层区包含的铂-钯重量比是20:1-1:1(例如15.1:1-1.1:1),更优选10:1-1.25:1(例如7.5:1-1.5:1),仍然更优选5:1-2:1。

[0100] 典型地,PGM位于或负载于第二载体材料上。PGM可以直接位于或直接负载于第二

载体材料(例如在PGM和第二载体材料没有插入的载体材料)。例如,铂和/或钯可以分散到第二载体材料上。

[0101] 典型地,第二载体材料包含或基本上组成为难熔金属氧化物。难熔金属氧化物典型地选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈及其混合氧化物或复合氧化物,例如其两种或更多种的混合氧化物或复合氧化物。例如,难熔金属氧化物可以选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、氧化锆-二氧化硅、氧化锆-二氧化钛、二氧化铈-氧化锆和氧化铝-氧化镁。

[0102] 第二载体材料或其难熔金属氧化物可以任选地(例如用掺杂剂)掺杂。掺杂剂可以选自锆(Zr)、钛(Ti)、硅(Si)、钇(Y)、镧(La)、铈(Pr)、钐(Sm)、钕(Nd)及其氧化物。

[0103] 当第二载体材料或其难熔金属氧化物掺杂时,掺杂剂的总量是0.25-5重量%,优选0.5-3重量%(例如约1重量%)。

[0104] 第二载体材料或其难熔金属氧化物可以包含或基本上组成为掺杂剂掺杂的氧化铝。特别优选第二载体材料或其难熔金属氧化物包含或基本上组成为掺杂剂掺杂的氧化铝。已经发现,锰(Mn)、铂(Pt)和掺杂的氧化铝载体材料,特别是二氧化硅掺杂的氧化铝载体材料的组合,提供了优异的NO氧化活性,和可以在它的寿命期稳定氧化催化剂的NO氧化活性。

[0105] 氧化铝可以用包含以下的掺杂剂掺杂:硅(Si)、镁(Mg)、钡(Ba)、镧(La)、铈(Ce)、钛(Ti)或锆(Zr)或其两种或更多种的组合。掺杂剂可以包含或基本上组成为硅的氧化物、镁的氧化物、钡的氧化物、镧的氧化物、铈的氧化物、钛的氧化物或锆的氧化物。优选掺杂剂包含或基本上组成为硅、镁、钡、铈或其氧化物,特别是硅或铈或其氧化物。更优选掺杂剂包含或基本上组成为硅、镁、钡或其氧化物;特别是硅、镁或其氧化物;特别是硅或其氧化物。

[0106] 通常,当第二载体材料或其难熔金属氧化物包含或基本上组成为氧化铝的混合氧化物或复合氧化物时(例如二氧化硅-氧化铝、氧化铝-氧化镁或氧化铝和二氧化铈的混合物),则优选该氧化铝的混合氧化物或复合氧化物包含至少50-99重量%的氧化铝,更优选70-95重量%的氧化铝,甚至更优选75-90重量%的氧化铝。

[0107] 掺杂剂掺杂的氧化铝的例子包括二氧化硅掺杂的氧化铝、氧化镁掺杂的氧化铝、钡或氧化钡掺杂的氧化铝、氧化镧掺杂的氧化铝或二氧化铈掺杂的氧化铝,特别是二氧化硅掺杂的氧化铝、氧化镧掺杂的氧化铝或二氧化铈掺杂的氧化铝。优选掺杂剂掺杂的氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝、钡或氧化钡掺杂的氧化铝或氧化镁掺杂的氧化铝。更优选掺杂剂掺杂的氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝或氧化镁掺杂的氧化铝。甚至更优选掺杂剂掺杂的氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝。

[0108] 当氧化铝是二氧化硅掺杂的氧化铝时,则该氧化铝用总量0.5-45重量%(即氧化铝的重量%),优选1-40重量%,更优选1.5-30重量%(例如1.5-10重量%),特别是2.5-25重量%,更特别是3.5-20重量%(例如5-20重量%),甚至更优选4.5-15重量%的二氧化硅掺杂。

[0109] 当氧化铝是氧化镁掺杂的氧化铝时,则该氧化铝用上面定义的量或1-30重量%(即氧化铝的重量%),优选5-25重量%量的镁掺杂。

[0110] 当第二载体材料或其难熔金属氧化物包含或基本上组成为二氧化铈-氧化锆时,

则该二氧化铈-氧化锆可以基本上组成为20-95重量%的二氧化铈和5-80重量%的氧化锆(例如50-95重量%二氧化铈和5-50重量%氧化锆),优选35-80重量%的二氧化铈和20-65重量%氧化锆(例如55-80重量%二氧化铈和20-45重量%氧化锆),甚至更优选45-75重量%的二氧化铈和25-55重量%氧化锆。

[0111] 替代地或另外地,第二载体材料或其难熔金属氧化物可以包含或基本上组成为碱土金属铝酸盐,例如具有尖晶石结构的碱土金属铝酸盐。

[0112] 典型地,碱土金属铝酸盐是铝酸镁( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、铝酸钙( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ )、铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )或铝酸钡( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ )或其两种或更多种的混合物。优选碱土金属铝酸盐是铝酸镁( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )。

[0113] 第二载体涂层区典型地包含以下量的第二载体材料: $0.1\text{--}4.5\text{ g in}^{-3}$ (例如 $0.25\text{--}4.0\text{ g in}^{-3}$ ),优选 $0.5\text{--}3.0\text{ g in}^{-3}$ ,更优选 $0.6\text{--}2.5\text{ g in}^{-3}$ (例如 $0.75\text{--}1.5\text{ g in}^{-3}$ )。

[0114] 通常,第一载体涂层区和第二载体涂层区具有不同的组成(即不同的组分和/或不同量的组分)。

[0115] 在第二载体涂层区的第一实施方案中,第二载体涂层区包含锰(Mn)。锰可以作为单质形式或氧化物存在。第二载体涂层区典型地包含锰或其氧化物。

[0116] 锰(Mn)典型地位于或负载于第二载体材料上。锰(Mn)可以直接位于或直接负载于第二载体材料(例如在Mn和第二载体材料之间不存在插入的载体材料)。

[0117] 第二载体涂层区典型地锰(Mn)的总负载量是 $5\text{--}500\text{ g ft}^{-3}$ 。优选第二载体涂层区的锰(Mn)的总负载量是 $10\text{--}250\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $75\text{--}175\text{ g ft}^{-3}$ ),更优选 $15\text{--}200\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $50\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ ),仍然更优选 $20\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ 。

[0118] 当第二载体涂层区包含锰(Mn)时,则PGM包含铂(例如PGM选自铂,和铂和钯的组合)。已经发现,包含Mn的第二载体涂层区可以提供良好的NO氧化,特别是当与第一载体涂层区(其氧化CO、HC和一些NO)组合时。

[0119] 典型地,第二载体涂层区包含Mn:Pt重量比 $\leq 5:1$ ,更优选 $< 5:1$ 。

[0120] 通常,第二载体涂层区包含Mn:Pt重量比 $\geq 0.2:1$ (例如 $\geq 0.5:1$ ),更优选 $> 0.2:1$ (例如 $> 0.5:1$ )。

[0121] 第二载体涂层区可以包含锰(Mn)与铂总重量之比是 $5:1\text{--}0.2:1$ ,例如 $5:1\text{--}0.5:1$ (例如 $5:1\text{--}2:3$ 或 $5:1\text{--}1:2$ ),优选 $4.5:1\text{--}1:1$ (例如 $4:1\text{--}1.1:1$ ),更优选 $4:1\text{--}1.5:1$ 。Mn:Pt重量比在获得此处所述的对于NO的活性是中重要的。

[0122] 铂(Pt)典型地位于或负载于第二载体材料上。铂可以直接位于或直接负载于第二载体材料上(例如在铂和第二载体材料之间不存在插入的载体材料)。例如,铂可以分散在第二载体材料上。

[0123] 第二载体涂层区典型地铂的总负载量是 $5\text{--}300\text{ g ft}^{-3}$ 。优选第二载体涂层区的铂的总负载量是 $10\text{--}250\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $75\text{--}175\text{ g ft}^{-3}$ ),更优选 $15\text{--}200\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $50\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ ),仍然更优选 $20\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ 。

[0124] 第二载体涂层区可以进一步包含钯(例如PGM是铂和钯的组合)。钯可以位于或负载于第二载体材料上。

[0125] 当第二载体涂层区包含钯时,则铂与钯的总重量之比通常 $\geq 2:1$ (例如Pt:Pd  $1:0\text{--}2:1$ ),更优选 $\geq 4:1$ (例如Pt:Pd  $1:0\text{--}4:1$ )。

[0126] 通常优选第二载体涂层区基本上没有钯,特别是基本上没有位于或负载于第二载

体材料上的钯(Pd)。更优选第二载体涂层区不包含钯,特别是位于或负载于第二载体材料上的钯。钯在第二载体涂层区中的存在,特别是大量存在,会有害于NO氧化活性。钯的NO氧化活性在柴油氧化催化剂典型的使用条件下通常较差。同样,存在的任何钯可以与存在的铂中的一些反应以形成合金。这也会有害于第二载体涂层区的NO氧化活性,因为铂-钯合金对于NO氧化不如铂本身有活性。

[0127] 通常,第二载体涂层区包含铂(Pt)作为唯一的铂族金属。第二载体涂层区优选不包含一种或多种其他铂族金属,例如钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)和/或铱(Ir)。更优选第二载体涂层区不包含负载于第二载体材料上的一种或多种其他铂族金属,例如钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)和/或铱(Ir)。

[0128] 在第二载体涂层区的第二实施方案中,第二载体涂层区包含沸石催化剂,例如以下定义的沸石催化剂。

[0129] 当第二载体涂层区包含沸石催化剂时,则第二载体涂层区可以包含负载于第二载体材料上的铂与钯总重量之比 $\geq 2:1$ (例如Pt:Pd 1:0-2:1),更优选 $\geq 4:1$ (例如Pt:Pd 1:0-4:1)。

[0130] 通常,沸石催化剂包含或基本上组成为贵金属和沸石。沸石催化剂可以根据W02012/166868中所述的方法制备。

[0131] 贵金属典型地选自钯(Pd)、铂(Pt)、铑(Rh)、金(Au)、银(Ag)、铱(Ir)、钌(Ru)、锇(Os)及其两种或更多种的混合物。优选贵金属选自钯(Pd)、铂(Pt)、铑(Rh)、金(Au)、银(Ag)、铱(Ir)、钌(Ru)及其两种或更多种的混合物。更优选贵金属选自钯(Pd)、铂(Pt)和铑(Rh)。甚至更优选贵金属是钯(Pd)。进一步优选沸石催化剂包含钯作为唯一的贵金属。

[0132] 沸石催化剂可以进一步包含贱金属。因此,沸石催化剂可以包含或基本上组成为贵金属、沸石和任选的贱金属。

[0133] 贱金属可以选自铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、铬(Cr)、钴(Co)、镍(Ni)、和锡(Sn)及其两种或更多种的混合物。优选贱金属选自铁、铜和钴,更优选铁和铜。甚至更优选贱金属是铁。

[0134] 可选地,沸石催化剂可以基本上没有贱金属。因此,沸石催化剂不包含贱金属。

[0135] 通常,优选沸石催化剂不包含贱金属。

[0136] 沸石典型地选自铝硅酸盐沸石和铝磷酸盐沸石。

[0137] 通常,沸石可以是金属取代的沸石(例如金属取代的铝硅酸盐沸石或金属取代的铝磷酸盐沸石)。金属取代的沸石的金属可以是贵金属(例如沸石是贵金属取代的沸石)。当沸石催化剂包含贱金属时,则沸石可以是贵和贱金属取代的沸石。

[0138] 沸石催化剂通常具有至少1重量%(即沸石催化剂的贵金属的量)的位于沸石孔内的贵金属,优选至少5重量%,更优选至少10重量%,例如至少25重量%,甚至更优选至少50重量%。

[0139] 沸石可以选自小孔沸石(即最大环尺寸是8个四面体原子的沸石)、中孔沸石(即最大环尺寸是10个四面体原子的沸石)和大孔沸石(即最大环尺寸是12个四面体原子的沸石)。更优选沸石选自小孔沸石和中孔沸石。

[0140] 典型地,沸石包含铝、硅和/或磷。沸石通常具有 $\text{SiO}_4$ 、 $\text{AlO}_4$ 和/或 $\text{PO}_4$ 的三维排列,其通过共用氧原子来连接。沸石可以具有阴离子骨架。阴离子骨架的电荷可以通过阳离子来

平衡,例如碱和/或碱土元素(例如Na、K、Mg、Ca、Sr和Ba)的阳离子、铵阳离子和/或质子。

[0141] 在第一沸石催化剂实施方案中,沸石是小孔沸石。小孔沸石优选具有选自下面的骨架类型:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG和ZON以及其任何两种或更多种的混合物或共生体。共生体优选是选自KFI-SIV、ITE-RTH、AEW-UEI、AEI-CHA和AEI-SAV。更优选小孔沸石具有AEI、CHA或AEI-CHA共生体的骨架类型。甚至更优选小孔沸石具有AEI或CHA的骨架类型。

[0142] 在第二沸石催化剂实施方案中,沸石的骨架类型选自AEI、MFI、EMT、ERI、MOR、FER、BEA、FAU、CHA、LEV、MWW、CON和EUO以及其任何两种或更多种的混合物。

[0143] 在第三沸石催化剂实施方案中,沸石是中孔沸石。中孔沸石优选具有选自MFI、FER、MWW和EUO的骨架类型,更优选MFI。

[0144] 在第四沸石催化剂实施方案中,沸石是大孔沸石。大孔沸石优选具有选自CON、BEA、FAU、MOR和EMT的骨架类型,更优选BEA。

[0145] 沸石典型地二氧化硅与氧化铝摩尔(SAR)是10-200(例如10-40),更优选15-80(例如15-30)。

[0146] 第一、第三和第四沸石催化剂实施方案(以及第二沸石催化剂实施方案的骨架类型中的一些)的沸石催化剂可以具有特征吸收峰在 $750\text{cm}^{-1}$ - $1050\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱(除了沸石本身的吸收峰之外)。优选特征吸收峰范围是 $800\text{cm}^{-1}$ - $1000\text{cm}^{-1}$ ,更优选 $850\text{cm}^{-1}$ - $975\text{cm}^{-1}$ 。

[0147] 在第二载体涂层区的第二实施方案中,第二载体涂层区可以基本上没有锰或其氧化物。第二载体涂层区优选不包含锰或其氧化物。

[0148] 已经令人惊讶地发现,包含第一沸石催化剂实施方案的沸石催化剂的载体涂层区具有主动 $\text{NO}_x$ 吸附剂(PNA)活性。具有PNA活性的载体涂层区可以在废气温度相对冷时,例如在柴油机启动后不久,用来存储 $\text{NO}_x$ 。通过沸石催化剂来存储 $\text{NO}_x$ 在低于第一载体涂层区的铂和锰组分进行一氧化氮(NO)到二氧化氮( $\text{NO}_2$ )的明显氧化时的温度的温度(例如小于 $200^\circ\text{C}$ )进行。

[0149] 当柴油机升温时,废气温度增加,并且沸石催化剂(和具有PNA活性的载体涂层区)的温度也将增加。沸石催化剂在这些较高的温度(例如 $200^\circ\text{C}$ 或更高)将释放所吸附的 $\text{NO}_x$ 。当第二载体涂层区的铂和锰组分已经达到它们用于氧化NO的有效温度时,沸石催化剂可以释放所吸附的 $\text{NO}_x$ ,或者沸石催化剂可以在刚好低于这个有效温度时释放所吸附的 $\text{NO}_x$ 。已经出人意料地发现,沸石催化剂具有对于所吸附的 $\text{NO}_x$ 来说高的释放温度。还已经出人意料地发现,包含第二沸石催化剂实施方案的沸石催化剂的载体涂层区具有冷启动催化剂(CSC<sup>TM</sup>)活性。这样的活性可以通过在相对低的废气温度(例如小于 $200^\circ\text{C}$ )吸附 $\text{NO}_x$ 和烃(HC),来降低冷启动过程中的排放。所吸附的 $\text{NO}_x$ 和/或HC可以在沸石催化剂的温度接近于或高于用于氧化NO和/或HC的其他催化剂组分的有效温度时,被载体涂层区释放。当沸石催化剂与含锰的第一载体涂层区组合时,该沸石催化剂的冷启动催化剂活性特别有益。

[0150] 通常优选(包括第二载体涂层区的第一和第二实施方案)第二载体材料或其难熔金属氧化物没有用包含或基本上组成为锰的掺杂剂掺杂。因此,第二载体材料或其难熔金属氧化物没有用促进剂促进,例如选自锡、锰、铟、第VIII族金属(例如Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt,特别是Ir)及其组合的促进剂。

[0151] 在一些应用中,通常可以优选第二载体涂层区基本上没有烃吸附剂材料,特别是沸石。因此,第二载体涂层区可以不包含烃吸附剂材料。

[0152] 可以进一步优选第二载体涂层区基本上没有沸石催化剂,例如以上所述的沸石催化剂。因此,第二载体涂层区可以不包含沸石催化剂。

[0153] 第二载体涂层区典型地不包含铟和/或铈。更优选第二载体涂层区不包含铟、铈和/或镁。

[0154] 可以优选第二载体涂层区不包含氧化铈或其混合氧化物或复合氧化物,例如 (i) 氧化铈和氧化铝的混合氧化物或复合氧化物,和/或 (ii) 氧化铈和氧化锆的混合氧化物或复合氧化物。

[0155] 另外地或替代地,第二载体涂层区可以基本上没有铯、碱金属和/或碱土金属,特别是位于或负载于第二载体材料上的碱金属和/或碱土金属。因此,第二载体涂层可以不包含铯、碱金属和/或碱土金属,特别是位于或负载于第二载体材料上的碱金属和/或碱土金属。

[0156] 典型地,第一载体涂层区包含>25%的总浓度的铂族金属(即氧化催化剂的)。优选第一载体涂层区包含>30%,更优选 $\geq 40\%$ 的总浓度的铂族金属。

[0157] 通常,第一载体涂层区中铂的总浓度大于第二载体涂层区中PGM的总浓度。

[0158] 典型地,氧化催化剂包含以下总量的载体材料(例如第一载体材料和第二载体):  $0.1-4.5 \text{ g in}^{-3}$ (例如 $0.25-4.2 \text{ g in}^{-3}$ ),优选 $0.2-3.8 \text{ g in}^{-3}$ ,例如 $0.3-3.0 \text{ g in}^{-3}$ ,特别是 $0.5-2.5 \text{ g in}^{-3}$ (例如 $0.75-2.3 \text{ g in}^{-3}$ ),仍然更优选 $0.6-2.0 \text{ g in}^{-3}$ ,甚至更优选 $0.75-1.75 \text{ g in}^{-3}$ 。

[0159] 第一载体涂层区和/或第二载体涂层区可以位于或负载于基底上。

[0160] 第一载体涂层区可以直接位于基底上(即第一载体涂层区接触基底的表面;参见图1-5)。第二载体涂层区可以:

[0161] (a) 位于或负载于第一载体涂层区上(例如参见图2、4和5);和/或

[0162] (b) 直接位于基底上[即第二载体涂层区与基底表面接触](例如参见图1、3、4);和/或

[0163] (c) 与第一载体涂层区接触[即第二载体涂层区与第一载体涂层区相邻或邻接]。

[0164] 当第二载体涂层区直接位于基底上时,则第二载体涂层区的部件或部分可以与第一载体涂层区接触,或者第一载体涂层区和第二载体涂层区可以分开(例如通过间隙)。

[0165] 当第二载体涂层区位于或负载于第一载体涂层区上时,第二载体涂层区的全部或部分优选直接位于第一载体涂层区上(即第二载体涂层区与第一载体涂层区的表面接触)。第二载体涂层区可以是第二载体涂层,和第一载体涂层区可以是第一载体涂层。

[0166] 第二载体涂层区可以直接位于基底上(即第二载体涂层区与基底表面接触;参见图1、3和4)。第一载体涂层区可以:

[0167] (i) 位于或负载于第二载体涂层区上(例如参见图3和4);和/或

[0168] (ii) 直接位于基底上[即第一载体涂层区与基底表面接触](例如参见图3和4);和/或

[0169] (iii) 与第二载体涂层区接触[即第一载体涂层区与第二载体涂层区相邻或邻接]。

[0170] 第一载体涂层区可以直接位于第二载体涂层区上(即第一载体涂层区与第二载体



涂层区表面接触)。

[0171] 优选第一载体涂层区仅部分或部件位于或负载于第二载体涂层区上。因此,第一载体涂层区不完全重叠或覆盖第二载体涂层区。

[0172] 通常,可能第一载体涂层区和第二载体涂层区都不直接位于基底上(即第一载体涂层区和第二载体涂层区都不接触基底表面)。

[0173] 在本发明的氧化催化剂中,第二载体涂层区通常经布置以在基底出口端接触废气。这通过将第二载体涂层区/层/区域置于基底出口端来实现。

[0174] 第二载体涂层区典型地经布置或取向以在废气已经接触第一载体涂层区之后与该废气接触。这可以通过将第二载体涂层区相对于第一载体涂层区以不同方式布置在基底上来实现。

[0175] 因此,第二载体涂层区经布置或取向,以在废气已经接触第一载体涂层区之后,在以下情况中与该废气接触:

[0176] (a) 第二载体涂层区是位于基底出口端的第二载体涂层区域,和任选地第一载体涂层区是位于基底入口端的第一载体涂层区域;

[0177] (b) 第一载体涂层区是第一载体涂层,和第二载体涂层区是第二载体涂层区域,其中第二载体涂层区域在基底出口端位于第一载体涂层上;或者

[0178] (c) 第一载体涂层区是第一载体涂层,和第二载体涂层区是第二载体涂层,和其中第二载体涂层位于第一载体涂层上。

[0179] 典型地,第一载体涂层区经布置或取向,以在第二载体涂层区之前接触废气。因此,第一载体涂层区可以经布置以在废气进入氧化催化剂时接触该废气,和第二载体涂层区可以经布置以在废气离开氧化催化剂时接触该废气。图1和6-10中所示的第一和第二载体涂层区的分区布置在这方面特别有利。

[0180] 第二载体涂层区经布置以在基底出口端,和在废气与以下所述的第一到第三氧化催化剂布置的任一个中的第一载体涂层区接触之后,接触该废气。

[0181] 优选第二载体涂层区是第二载体涂层区域。更优选第二载体涂层区域位于或负载于基底出口端或附近。

[0182] 第二载体涂层区域典型地长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-70%(例如30-65%,例如25-45%),仍然更优选25-65%(例如35-50%)。

[0183] 在第一氧化催化剂布置中,第一载体涂层区位于或负载于第二载体涂层区域上游。优选第一载体涂层区是第一载体涂层区域。更优选第一载体涂层区位于或负载于基底入口端或附近。

[0184] 典型地,第一载体涂层区域的长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-70%(例如30-65%,例如25-45%),仍然更优选25-65%(例如35-50%)。优选第一载体涂层区域的长度大于第二载体涂层区域的长度。

[0185] 第一载体涂层区域可以与第二载体涂层区域邻接。优选第一载体涂层区域与第二载体涂层区域接触。当第一载体涂层区域与第二载体涂层区域邻接,或者第一载体涂层区域与第二载体涂层区域接触时,则第一载体涂层区域和第二载体涂层区域可以作为层(例

如单层)位于或负载于基底上。因此,当第一和第二载体涂层区域彼此邻接或接触时,层(例如单层)可以在基底上形成。这样的布置可以避免背压问题。

[0186] 第一载体涂层区域可以与第二载体涂层区分开。第一载体涂层区域和第二载体涂层区域之间可以存在间隙(例如空间)。

[0187] 第一载体涂层区域可以与第二载体涂层区域重叠。因此,第一载体涂层区域的端部或部分可以位于或负载于第二载体涂层区域上。第一载体涂层区域与第二载体涂层区域可以完全或部分地重叠。当第一载体涂层区域与第二载体涂层区域重叠时,优选第一载体涂层区域与第二载体涂层区域仅部分重叠(即第二载体涂层区域的顶部、最远表面没有被第一载体涂层区域完全覆盖)。

[0188] 可选地,第二载体涂层区域可以与第一载体涂层区域重叠。因此,第二载体涂层区域的端部或部分可以位于或负载于第一载体涂层区域上。第二载体涂层区域通常仅与第一载体涂层区域部分重叠。

[0189] 优选第一载体涂层区域和第二载体涂层区域没有实质重叠。

[0190] 在二氧化催化剂布置中,第一载体涂层区是第一载体涂层。优选第一载体涂层延伸到底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0191] 第二载体涂层区域典型地位于或负载于第一载体涂层上。优选第二载体涂层区域直接位于第一载体涂层上(即第二载体涂层区域与第一载体涂层表面接触)。

[0192] 当第二载体涂层区域位于或负载于第一载体涂层上时,优选第二载体涂层区域的整个长度位于或负载于第一载体涂层上。第二载体涂层区域的长度小于第一载体涂层的长度。

[0193] 在第三氧化催化剂布置中,第一载体涂层区是第一载体涂层。优选第一载体涂层延伸到底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0194] 第二载体涂层区是第二载体涂层。优选第二载体涂层延伸到基底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0195] 第二载体涂层位于或负载于第一载体涂层上。优选第二载体涂层直接位于第一载体涂层上(即第二载体涂层与第一载体涂层表面接触)。

[0196] 当第二载体涂层位于第一载体涂层上时,特别是当第二载体涂层不包含锰时,含Mn的载体涂层区令人惊讶地耐受来自于柴油燃料的硫的毒化。

[0197] 氧化催化剂可以进一步包含第三载体涂层区。因此,第一载体涂层区和第二载体涂层区中的至少之一可以位于或负载于第三载体涂层区上。第三载体涂层区可以或可以不包含铂族金属。

[0198] 第三载体涂层区可以直接位于基底上(即第三载体涂层区与基底表面接触;参见图6、8和10)。第二载体涂层区可以:

[0199] (a) 位于或负载于第三载体涂层区上(例如参见图6、8和10);和/或

[0200] (b) 直接位于基底上[即第二载体涂层区与基底表面接触];和/或

[0201] (c) 与第三载体涂层区接触[即第二载体涂层区与第三载体涂层区相邻或邻接]。

[0202] 另外地或替代地,第三载体涂层区可以位于或负载于第一载体涂层区和/或第二载体涂层区上(例如参见图7和9)。

[0203] 当第三载体涂层区直接位于基底上时,则第一载体涂层区可以位于或负载于第三

载体涂层区上(例如参见图6)。第二载体涂层区还可以位于或负载于第三载体涂层区上。第三载体涂层区可以是第三载体涂层,第一载体涂层区可以是第一载体涂层区域,和第二载体涂层区可以是第二载体涂层区域。第二载体涂层区/区域可以与第一载体涂层区/区域接触[即第二载体涂层区/区域与第一载体涂层区/区域相邻或邻接]。可选地,第一载体涂层区/区域和第二载体涂层区/区域可以分开(例如通过间隙)。

[0204] 当第三载体涂层区直接位于基底上时,则第一载体涂层区可以直接位于基底上(例如参见图8和10)。第二载体涂层区可以位于或负载于第三载体涂层区和/或第一载体涂层区上,优选第二载体涂层区位于或负载于第三载体涂层区上。第三载体涂层区可以是第三载体涂层区域,和第一载体涂层区可以是第一载体涂层区域。第三载体涂层区/区域可以与第一载体涂层区/区域接触[即第三载体涂层区/区域与第一载体涂层区/区域相邻或邻接]。可选地,第一载体涂层区/区域和第三载体涂层区/区域可以分开(例如通过间隙)。

[0205] 第二载体涂层区可以是第二载体涂层或第二载体涂层区域,优选第二载体涂层区域。当第二载体涂层区是第二载体涂层区域时,氧化催化剂可以进一步包含第四载体涂层区(例如参见图10)。第四载体涂层区可以位于或负载于第一载体涂层区域上。第四载体涂层区可以与第二载体涂层区域接触[即第四载体涂层区与第二载体涂层区域相邻或邻接]。可选地,第四载体涂层区和第二载体涂层区域可以分开(例如通过间隙)。

[0206] 第四载体涂层区可以是第四载体涂层区域。

[0207] 第三载体涂层区可以位于或负载于第二载体涂层区上例如参见图9)。第二载体涂层区可以是第二载体涂层区域,和第一载体涂层区可以是第一载体涂层区域。第二载体涂层区/区域可以与第一载体涂层区/区域接触[即第二载体涂层区/区域与第一载体涂层区/区域相邻或邻接]。可选地,第一载体涂层区/区域和第二载体涂层区/区域可以分开(例如通过间隙)。

[0208] 第三载体涂层区可以是第三载体涂层或第三载体涂层区域。

[0209] 当第三载体涂层区是第三载体涂层区域时,则第三载体涂层区域可以位于或负载于第二载体涂层区域上(例如参见图7)。第一载体涂层区可以是第一载体涂层区域。第三载体涂层区域可以与第一载体涂层区域接触[即第三载体涂层区域与第一载体涂层区域相邻或邻接]。可选地,第一载体涂层区域和第三载体涂层区域可以分开(例如通过间隙)。

[0210] 当第三载体涂层区是第三载体涂层区域时,则第三载体涂层区域可以位于或负载于第一载体涂层区域上(例如参见图9)。第二载体涂层区可以是第二载体涂层区域。第三载体涂层区域可以与第二载体涂层区域接触[即第三载体涂层区域与第二载体涂层区域相邻或邻接]。可选地,第二载体涂层区域和第三载体涂层区域可以分开(例如通过间隙)和/或不接触(例如第二载体涂层区域不与第三载体涂层区域物理接触)。

[0211] 当第三载体涂层区是第三载体涂层时,则第三载体涂层可以位于或负载于第一载体涂层区/区域和第二载体涂层区/区域二者上。

[0212] 当第三载体涂层区是第三载体涂层区域时,则第三载体涂层区域典型地长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-70%(例如30-65%,例如25-45%),仍然更优选25-65%(例如35-50%)。

[0213] 本发明的氧化催化剂可以包含沸石催化剂。第三载体涂层区和/或第四载体涂层区可以包含沸石催化剂。

[0214] 第三载体涂层区可以包含或基本上组成为沸石催化剂。

[0215] 第四载体涂层区可以包含或基本上组成为沸石催化剂。

[0216] 当第三载体涂层区和第四载体涂层区每个包含沸石催化剂时,则第三载体涂层区可以包含或基本上组成为第一沸石催化剂,和该第四载体涂层区可以包含或基本上组成为第二沸石催化剂,其中第一沸石催化剂和第二沸石催化剂不同(即不同的组成)。第一沸石催化剂可以是以上所述的沸石催化剂。第二沸石催化剂可以是以上所述的沸石催化剂。

[0217] 当第三载体涂层区包含或基本上组成为沸石催化剂时,则优选第一载体涂层区和/或第二载体涂层区不包含沸石催化剂。

[0218] 当第三载体涂层区包含或基本上组成为沸石催化剂时,特别是第一或第二沸石催化剂实施方案的沸石催化剂时,所吸附的 $\text{NO}_x$ 从沸石催化剂释放的温度会在氧化催化剂具有某些布置时发生变化(即增加)。当第二载体涂层区位于或负载于第三载体涂层区上时(参见例如图6、8和10),可以获得沸石催化剂温度的有利变化(即增加)。

[0219] 当载体涂层区包含沸石催化剂,特别是第三载体涂层区和/或第四载体涂层区时,则贵金属的总负载量(即每个载体涂层区的沸石催化剂的)典型地是 $1\text{--}250\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $1\text{--}75\text{ g ft}^{-3}$ ),优选 $5\text{--}150\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $5\text{--}50\text{ g ft}^{-3}$ ),更优选 $10\text{--}100\text{ g ft}^{-3}$ (例如 $10\text{--}40\text{ g ft}^{-3}$ )。

[0220] 用于负载处理柴油机废气的氧化催化剂的载体是本领域公知的。制造载体涂层和将载体涂层施涂到基底的方法也是本领域已知的(参见例如申请人的W099/47260, W02007/077462和W02011/080525)。

[0221] 基底典型地具有多个通道(例如用于废气流过)。通常,基底是陶瓷材料或金属材料。

[0222] 优选基底是由堇青石( $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ )、碳化硅( $\text{SiC}$ )、 $\text{Fe--Cr--Al}$ 合金、 $\text{Ni--Cr--Al}$ 合金或不锈钢合金制成或包含它们。

[0223] 典型地,基底是整料(在此也称作基底整料)。这样的整料是本领域公知的。基底整料可以是流通式整料或滤过性整料。

[0224] 流通式整料典型地包括蜂窝体整料(例如金属或陶瓷蜂窝体整料),其具有多个延长穿过其的通道,该通道两端开口。当基底是流通式整料时,则本发明的氧化催化剂典型地是柴油氧化催化剂(DOC)或用作柴油氧化催化剂(DOC)。

[0225] 滤过性整料通常包含多个入口通道和多个出口通道,其中入口通道在上游端(即废气入口侧)开口和在下游端(即废气出口侧)堵塞或密封,出口通道在上游端堵塞或密封和在下游端开口,并且其中每个入口通道与出口通道通过多孔结构隔开。当基底是滤过性整料时,则本发明的氧化催化剂典型地是催化型烟灰过滤器(CSF)或用作催化型烟灰过滤器(CSF)。

[0226] 当整料是滤过性整料时,优选该滤过性整料是壁流式过滤器。在壁流式过滤器中,每个入口通道通过多孔结构的壁与出口通道交替隔开,反之亦然。优选入口通道和出口通道以蜂窝状排列来布置。当存在蜂窝状排列时,优选与入口通道垂直和侧面相邻的通道在上游端堵塞,反之亦然(即与出口通道垂直和侧面相邻的通道在下游端堵塞)。当从任一端观察时,通道的交替堵塞和开口的端部呈现出棋盘外观。

[0227] 原则上,基底可以是任何形状或尺寸。但是,通常基底的形状和尺寸经选择以优化催化剂中的催化活性材料向废气的暴露。基底可以例如具有管状、纤维状或颗粒形式。合适

的负载基底的例子包括整料蜂窝体堇青石型的基底、整料蜂窝体SiC型的基底、层化纤维或编织物型的基底、泡沫型的基底、交叉流动型的基底、金属丝网型的基底、金属多孔体型的基底和陶瓷粒子型的基底。

[0228] 通常,本发明的氧化催化剂用作柴油氧化催化剂(DOC)或催化型烟灰过滤器(CSF)。在实践中,用于DOC和CSF的催化剂配方是类似的。通常,DOC和CSF之间的主要差异是催化剂配制物涂覆于其上的基底和涂覆到该基底上的铂、钯和任何其他催化活性金属的总量。

[0229] 要理解的是,任何提及用作柴油氧化催化剂(DOC)的本发明的氧化催化剂可以包括主动NO<sub>x</sub>吸附剂活性(DOC-PNA)或冷启动催化剂活性(DOC-CSC)。

[0230] 本发明还提供一种排气系统,其包含该氧化催化剂和排放控制装置。排放控制装置的例子包括柴油颗粒过滤器(DPF)、贫NO<sub>x</sub>阱(LNT)、贫NO<sub>x</sub>催化剂(LNC)、选择性催化还原(SCR)催化剂、柴油氧化催化剂(DOC)、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂、氨泄漏催化剂(ASC)及其两种或更多种的组合。这样的排放控制装置全部是本领域公知的。

[0231] 前述排放控制装置中的一些具有滤过性基底。具有滤过性基底的排放控制装置可以选自柴油颗粒过滤器(DPF)、催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂。

[0232] 优选排气系统包含选自以下的排放控制装置:贫NO<sub>x</sub>阱(LNT)、氨泄漏催化剂(ASC)、柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂及其两种或更多种的组合。更优选排放控制装置选自柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂及其两种或更多种的组合。甚至更优选该排放控制装置是选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂。

[0233] 当本发明的排气系统包含SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂时,则该排气系统可以进一步包含注射器,用于将含氮还原剂例如氨,或氨前体例如尿素或甲酸铵,优选尿素,注入氧化催化剂下游和SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂上游的废气中。这样的注射器可以流体连接到含氮还原剂前体的源(例如槽)上。阀控制的前体到废气中的计量进料可以通过适当编程的发动机管理装置和闭路或开路反馈来调节,其具有传感器来监控废气的组成。氨还可以通过加热氨基甲酸铵(固体)来产生,并且所产生的氨可以注入废气中。

[0234] 对于注射器替代地或另外地,氨可以原位产生(例如在位于SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂上游的LNT的富再生过程中)。因此,排气系统可以进一步包含发动机管理装置,以使废气富含烃。

[0235] SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂可以包含选自下面的至少一种金属:Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和第VIII族过渡金属(例如Fe),其中该金属负载于难熔氧化物或分子筛上。该金属优选选自Ce、Fe、Cu及其任何两种或更多种的组合,更优选该金属是Fe或Cu。

[0236] 用于SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂的难熔氧化物可以选自Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>和含有其两种或更多种的混合氧化物。非沸石催化剂还可以包括氧化钨(例如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>、WO<sub>x</sub>/CeZrO<sub>2</sub>、WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>或Fe/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>)。

[0237] 当SCR催化剂、SCR<sup>TM</sup>催化剂或其载体涂层包含至少一种分子筛例如铝硅酸盐沸石

或SAPO时,特别优选。至少一种分子筛可以是小、中或大孔分子筛。在这里用“小孔分子筛”表示含有最大环尺寸8的分子筛例如CHA;在这里用“中孔分子筛”表示含有最大环尺寸10的分子筛例如ZSM-5;和在这里用“大孔分子筛”表示具有最大环尺寸12的分子筛例如 $\beta$ 。小孔分子筛潜在有利地用于SCR催化剂中。

[0238] 在本发明的排气系统中,用于SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂的优选的分子筛是合成铝硅酸盐沸石分子筛,其选自AEI、ZSM-5、ZSM-20、ERI (包括ZSM-34)、丝光沸石、镁碱沸石、BEA (包括 $\beta$ )、Y、CHA、LEV (包括Nu-3)、MCM-22和EU-1,优选AEI或CHA,并且二氧化硅-氧化铝之比是约10-约50,例如约15-约40。

[0239] 在第一排气系统实施方案中,排气系统包含本发明的氧化催化剂,优选作为DOC,和催化型烟灰过滤器(CSF)。这样的布置可以称作DOC/CSF。氧化催化剂典型地随后是催化型烟灰过滤器(CSF) (例如在其上游)。因此,例如氧化催化剂的出口连接到催化型烟灰过滤器的入口。

[0240] 在第二排气系统实施方案中,排气系统包含柴油氧化催化剂和本发明的氧化催化剂,优选作为催化型烟灰过滤器(CSF)。这种布置还可以称作DOC/CSF布置。典型地,柴油氧化催化剂(DOC)之后是本发明的氧化催化剂(例如在其上游)。因此,柴油氧化催化剂的出口连接到本发明氧化催化剂的入口。

[0241] 第三排气系统实施方案涉及一种排气系统,其包含本发明的氧化催化剂,优选作为DOC,催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂。这样的布置可以称作DOC/CSF/SCR,并且是用于轻型柴油车辆的优选的排气系统。氧化催化剂典型地随后是催化型烟灰过滤器(CSF) (例如在其上游)。催化型烟灰过滤器典型地随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,催化型烟灰过滤器(CSF)可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。

[0242] 第四排气系统实施方案涉及一种排气系统,其包含柴油氧化催化剂(DOC),本发明的氧化催化剂,优选作为催化型烟灰过滤器(CSF),和选择性催化还原(SCR)催化剂。这也是DOC/CSF/SCR布置。柴油氧化催化剂(DOC)典型地随后是本发明的氧化催化剂(例如在其上游)。本发明的氧化催化剂典型地随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在氧化催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,氧化催化剂可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。

[0243] 在第五排气系统实施方案中,排气系统包含本发明的氧化催化剂,优选作为DOC,选择性催化还原(SCR)催化剂和催化型烟灰过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)。该布置是DOC/SCR/CSF或DOC/SCR/DPF。

[0244] 在第五排气系统实施方案中,本发明的氧化催化剂典型地随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在氧化催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,氧化催化剂可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。选择性催化还原(SCR)催化剂随后是催化型烟灰过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF) (例如在其上

游)。

[0245] 第六排气系统实施方案包含本发明的氧化催化剂,优选作为DOC,和选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂。这样的布置可以称作DOC/SCR<sup>TM</sup>。本发明的氧化催化剂典型地随后是选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在氧化催化剂和选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂之间。因此,氧化催化剂可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂(例如在其上游)。

[0246] 在上文所述的第三到第六排气系统实施方案的每个中,ASC催化剂可以位于SCR催化剂或SCR<sup>TM</sup>催化剂的下游(即作为分别的基底整料),或者更优选在包含SCR催化剂的基底整料的下游或尾端上的区域可以用作ASC的载体。

[0247] 本发明另一方面涉及一种车辆或设备。车辆或设备包含柴油机。该柴油机可以是均质充量压缩点火(HCCI)发动机、预混充量压缩点火(PCCI)发动机或低温燃烧(LTC)发动机。优选柴油机是常规(即传统)柴油机。

[0248] 车辆可以是轻型柴油车辆(LDV),例如美国或欧洲法律所定义的。轻型柴油车辆典型的重量<2840kg,更优选重量<2610kg。

[0249] 在美国,轻型柴油车辆(LDV)指的是毛重≥8500磅(US 1bs)的柴油车辆。在欧洲,术语轻型柴油车辆(LDV)指的是(i)客车,其包含除了驾驶员座位之外不多于8个座位,并且最大质量不超过5吨,和(ii)载货车辆,其最大质量不超过12吨。

[0250] 可选地,车辆可以是重型柴油车辆(HDV),例如毛重>8500磅(US 1bs)的柴油车辆,如美国法律中定义的。

[0251] 本发明还提供一种调节用于排放控制装置的柴油机废气中NO<sub>x</sub>含量的方法。步骤(b)将经处理的废气送到排放控制装置典型地包括将经处理的废气直接送到排放控制装置。因此,氧化催化剂的出口直接连接(例如没有中间物)到排放控制装置的入口。

[0252] 典型地,排放控制装置是选择性催化还原(SCR)催化剂、选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂、柴油颗粒过滤器(DPF)或催化型烟灰过滤器(CSF)。优选排放控制装置是选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂。

[0253] 作为此处使用的,任何提及“调节NO<sub>x</sub>的含量”,特别是涉及本发明的方法或用途方面,指的是改变(即调节)或保持,优选改变NO:NO<sub>2</sub>的比率(单位ppm或体积%,典型地在废气的温度和压力)改变到具体的废气温度或温度范围时的预定比率内。预定比率典型的小于17:3,优选是5:1-1:5,更优选2.5:1-1:2.5,甚至更优选2:1-1:2(例如1.5:1-1:1.5或约1:1)。

[0254] 本发明还涉及氧化催化剂的用途,其用于再生具有滤过性基底的排放控制装置(例如具有滤过性基底的下游排放控制装置)。

[0255] 具有滤过性基底的排放控制装置可以选自柴油颗粒过滤器(DPF)、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCR<sup>TM</sup>)催化剂及其两种或更多种的组合。

[0256] 当本发明的氧化催化剂用于再生具有滤过性基底的排放控制装置时,它可以用于排放控制装置的主动或被动再生,优选主动再生。

[0257] 氧化催化剂可以用于在至少220℃,优选至少240℃,更优选至少260℃,仍然更优选至少280℃,通过将一氧化氮(NO)氧化成二氧化氮(NO<sub>2</sub>),来再生具有滤过性基底的排放

控制装置。

[0258] 定义

[0259] 术语“载体涂层”是本领域公知的,指的是通常在催化剂生产过程中施涂到基底上的粘合涂层。

[0260] 作为此处使用的,术语“载体涂层区”指的是基底上载体涂层的一个范围。“载体涂层区”可以例如作为“层”或“区域”位于或负载于基底上。基底上载体涂层的范围或布置通常在将载体涂层施涂到基底的过程中控制。“载体涂层区”典型地具有清晰的边界或边缘(即它可以使用常规分析技术来区分一个载体涂层区与另一载体涂层区)。

[0261] 典型地,“载体涂层区”具有基本上均匀的长度。在本文上下文中提及“基本上均匀的长度”指的是相对于它的平均值的偏差(例如最大和最小长度之间的差)不大于10%,优选偏差不大于5%,更优选偏差不大于1%的长度。

[0262] 优选每个“载体涂层区”具有基本上均匀的组成(即当比较载体涂层区的一部分与载体涂层区的另一部分时,载体涂层的组成基本上没有差异)。在本文上下文中,基本上均匀的组成指的是当比较载体涂层区的一部分与载体涂层区的另一部分时,材料(例如载体涂层区)的组成差异是5%或更小,通常2.5%或更小,最通常1%或更小。

[0263] 作为此处使用的,术语“载体涂层区域”指的是长度小于基底总长度的载体涂层区,例如 $\geq 75\%$ 的基底总长度。“载体涂层区域”典型地长度(即基本上均匀的长度)是基底总长度的至少5%(例如 $\geq 5\%$ )。

[0264] 基底总长度是它的入口端和它的出口端(例如基底的相对端)之间的距离。

[0265] 作为此处所用的,任何提及“位于基底入口端的载体涂层区域”指的是位于或负载于基底上的载体涂层区域,在这里与该载体涂层区域到基底出口端相比,该载体涂层区域更接近于基底入口端。因此,载体涂层区域的中点(即它长度的一半处)与该中点到基底出口端相比更接近于基底入口端。类似地,作为此处所用的,任何提及“位于基底出口端的载体涂层区域”指的是位于或负载于基底上的载体涂层区域,在这里与该载体涂层区域到基底入口端相比,该载体涂层区域更接近于基底出口端。因此,载体涂层区域的中点(即它长度的一半处)与该中点到基底入口端相比更接近于基底出口端。

[0266] 当基底是壁流式过滤器时,则通常任何提及“位于基底入口端的载体涂层区域”指的是位于或负载于基底上的载体涂层区域,该载体涂层区域:

[0267] (a) 与该载体涂层区域到入口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞端)相比,更接近于基底入口通道的入口端(例如开口端),和/或

[0268] (b) 与载体涂层区到出口通道的出口端(例如开口端)相比,更接近于基底出口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞端)。

[0269] 因此,载体涂层区域的中点(即它长度的一半), (a) 与该中点到入口通道的封闭端相比,更接近于基底入口通道的入口端,和/或 (b) 与该中点到出口通道的出口端相比,更接近于基底出口通道的封闭端。

[0270] 类似地,当基底是壁流式过滤器时,任何提及“位于基底出口端的载体涂层区域”指的是位于或负载于基底上的载体涂层区域,该载体涂层区域:

[0271] (a) 与该载体涂层区到出口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞端)相比,更接近于基底出口通道的出口端(例如开口端),和/或



[0272] (b) 与它到入口通道的入口端(例如开口端)相比,更接近于基底入口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞端)。

[0273] 因此,载体涂层区域的中点(即它长度的一半), (a) 与该中点到出口通道的封闭端相比,更接近于基底出口通道的出口端,和/或 (b) 与该中点到入口通道的入口端相比,更接近于基底入口通道的封闭端。

[0274] 当载体涂层存在于壁流式过滤器的壁中时(即载体涂层区域是壁内的),载体涂层区域可以满足(a)和(b)二者。

[0275] 作为此处使用的,首字母缩写“PGM”指的是“铂族金属”。术语“铂族金属”通常指的是选自Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt的金属,优选选自Ru、Rh、Pd、Ir和Pt的金属。通常,术语“PGM”优选指的是选自Rh、Pt和Pd的金属。

[0276] 作为此处使用的,术语“混合氧化物”通常指的是单相氧化物的混合物,如本领域公知的。作为此处使用的,术语“复合氧化物”通常指的是多于一相的氧化物的复合物,如本领域公知的。

[0277] 作为此处使用的,任何提及不“基本上重叠”的载体涂层区域指的是重叠(即基底上相邻区域的端部之间)小于基底长度的10%,优选小于基底长度的7.5%,更优选小于基底长度的5%,特别是小于基底长度的2.5%,甚至更优选小于基底长度的1%,最优选不存在重叠。

[0278] 作为此处使用的,表述“基本上组成为”将特征的范围限制到包含规定材料,和不实质性影响该特征的基本特性的任何其他材料或步骤,例如少量杂质。表述“基本上组成为”包括表述“组成为”。

[0279] 作为此处使用的,涉及材料,典型地在载体涂层区域、载体涂层或载体涂层区含量的上下文中,表述“基本上没有”表示少量的该材料,例如 $\leq 5$ 重量%,优选 $\leq 2$ 重量%,更优选 $\leq 1$ 重量%。表述“基本上没有”包括表述“不包含”。

[0280] 作为此处使用的,任何提及掺杂剂的量,特别是总量,表述为重量%,指的是载体材料或其难熔金属氧化物的重量。

[0281] 实施例

[0282] 现在将通过以下非限定性实施例来说明本发明。

[0283] 实施例1

[0284] 如下来制备第一浆料:将二氧化硅-氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到 $d_{90} < 20$ 微米。添加可溶性铂盐,随后添加硝酸锰。搅拌混合物以均化。

[0285] 将这个浆料使用公知的涂覆技术施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料的出口端。然后将它干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。该部件上的Pt负载量是 $15\text{g ft}^{-3}$ 。该部件上的锰负载量是 $50\text{g ft}^{-3}$ 。

[0286] 如下来制备第二浆料:取二氧化硅-氧化铝粉末,并且研磨到 $d_{90} < 20$ 微米。将乙酸钼添加到该浆料,随后添加适量的可溶性铂和钯盐。添加 $\beta$ 沸石,以使得该浆料包含77质量%的二氧化硅-氧化铝和23质量%的沸石。然后搅拌该浆料以均化。使用公知的涂覆技术将所形成的载体涂料施涂到流通式整料的入口通道。将该部件干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。最终的催化剂的总Pt负载量是 $45\text{g ft}^{-3}$ 和Pd负载量是 $15\text{g ft}^{-3}$ 。

[0287] 实施例2

[0288] 使用与实施例1相同的方法,制备第一浆料,并且施涂到400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料。该部件上的Pt负载量是 $15\text{g ft}^{-3}$ 。该部件上的锰负载量是 $50\text{g ft}^{-3}$ 。

[0289] 如下来制备第二浆料:取二氧化硅-氧化铝粉末,并且研磨到 $d_{90}<20$ 微米。添加可溶性铂盐,随后添加硝酸锰。添加 $\beta$ 沸石,以使得该浆料包含77质量%的二氧化硅-氧化铝和23质量%的沸石。然后搅拌该浆料以均化。使用公知的涂覆技术将所形成的载体涂料施涂到流通式整料的入口通道。将该部件干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。最终的催化剂的总Pt负载量是 $54\text{g ft}^{-3}$ 和锰负载量是 $100\text{g ft}^{-3}$ 。

#### [0290] 实验结果

##### [0291] 氧化活性的测量

[0292] 核样品取自实施例1和2的每个催化剂。将该核样品使用10%水在 $750^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中水热“老化”15小时。催化活性使用合成气工作台测试来测定。核样品在模拟的催化剂活性测试(SCAT)气体设备中,使用表1中的入口气体混合物来测试。在每种情况中,余量是氮气。对于CO和HC的氧化活性通过由此达到50%的转化率的点火温度(T50)来测定。对于NO的氧化活性作为在 $300^{\circ}\text{C}$ 的转化百分率来测定。

##### [0293] 表1

##### [0294]

CO	1500ppm
HC (作为C <sub>1</sub> )	430ppm
NO	100ppm
CO <sub>2</sub>	4%
H <sub>2</sub> O	4%
O <sub>2</sub>	14%
空速	55000/小时

##### [0295] 结果

[0296] 来自于SCAT的结果显示在下表2中。

##### [0297] 表2

##### [0298]

实施例 No.	T50 CO 点火 ( $^{\circ}\text{C}$ )	T50 HC 点火 ( $^{\circ}\text{C}$ )	在 $300^{\circ}\text{C}$ 的 NO 氧化 (%)
<b>1</b>	<b>173</b>	<b>190</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>176</b>	<b>190</b>	<b>30</b>

[0299] 表2的结果显示,实施例1和2具有非常类似的对于CO和HC的T50点火温度。这意味着,实施例1和2具有非常类似的CO和HC氧化活性。实施例2包含在入口涂层以及出口涂层上的铂和锰二者。实施例1包含仅在出口涂层上的铂和锰二者。实施例2在 $300^{\circ}\text{C}$ 具有比实施例1更高的NO氧化性能。

##### [0300] 实施例3

[0301] 将二氧化硅-氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到 $d_{90}<20$ 微米。添加适量的可溶性铂和钯盐。搅拌混合物以均化。使用公知的涂覆技术将载体涂料施涂到具有400个孔/平方英

寸的堇青石流通式整料。然后将它干燥和在500℃煅烧。该部件的总PGM负载量是60g ft<sup>-3</sup>。Pt: Pd质量比是4:1。

#### [0302] 实施例4

[0303] 将二氧化硅-氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到d<sub>90</sub><20微米。添加适量的可溶性铂和钯盐,随后添加硝酸锰。搅拌混合物以均化。使用公知的涂覆技术将载体涂料施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料。然后将它干燥和在500℃煅烧。该部件的总PGM负载量是60g ft<sup>-3</sup>。Pt: Pd质量比是4:1。锰负载量是100g ft<sup>-3</sup>。

#### [0304] 实施例5

[0305] 将二氧化硅-氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到d<sub>90</sub><20微米。添加适量的可溶性铂和钯盐。搅拌混合物以均化。使用公知的涂覆技术将载体涂料施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料。然后将它干燥和在500℃煅烧。该部件的总PGM负载量是60g ft<sup>-3</sup>。Pt: Pd质量比是10:1。

#### [0306] 实施例6

[0307] 将二氧化硅-氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到d<sub>90</sub><20微米。添加适量的可溶性铂和钯盐,随后添加硝酸锰。搅拌混合物以均化。使用公知的涂覆技术将载体涂料施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料。然后将它干燥和在500℃煅烧。该部件的总PGM负载量是60g ft<sup>-3</sup>。Pt: Pd质量比是10:1。锰负载量是100g ft<sup>-3</sup>。

#### [0308] 实验结果

##### [0309] 氧化活性的测量

[0310] 核样品取自实施例3、4、5和6的每个催化剂。将该核样品使用10%水在800℃的烘箱中水热“老化”16小时。催化活性使用合成气工作台测试来测定。核样品在模拟的催化剂活性测试(SCAT)气体设备中,使用表1中的入口气体混合物来测试。在每种情况中,余量是氮气。对于CO和HC的氧化活性通过由此达到50%的转化率的点火温度(T50)来测定。

##### [0311] 结果

[0312] 来自于SCAT的结果显示在下表3中。

##### [0313] 表3

##### [0314]

实施例No.	T50CO点火(°C)	T50HC点火(°C)
3	182	191
4	172	191
5	196	202
6	172	197

[0315] 表3的结果显示了实施例3、4、5和6的CO和HC T50点火温度。实施例3和4具有相同的贵金属负载量和Pt: Pd重量比4:1。包含锰的实施例4的CO T50点火温度低于不包含锰的实施例3。实施例3和4的HC T50点火温度相同。实施例5和6具有相同的贵金属负载量,和Pt: Pd重量比是10:1。包含锰的实施例6的CO和HC T50点火温度低于不包含锰的实施例5。

[0316] 可以看到,Pt: Pd重量比为10:1的含有锰的催化剂的点火温度与4:1相比有很大改进。

#### [0317] 实施例7

[0318] 将二氧化硅-氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到 $d_{90}<20$ 微米。添加可溶性铂盐,搅拌混合物以均化。使用公知的涂覆技术将该浆料施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料。然后将它干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。该部件的Pt负载量是 $30\text{g ft}^{-3}$ 。

[0319] 实施例8

[0320] 重复实施例1的方法,除了添加可溶性铂盐,随后添加硝酸锰,然后搅拌混合物以均化。该部件上的Pt负载量是 $30\text{g ft}^{-3}$ 。该部件上的锰负载量是 $40\text{g ft}^{-3}$ 。Pt与锰的重量比是3:4。

[0321] 实施例9

[0322] 使用实施例2的方法,除了将氧化铝粉末在水中制浆和研磨到 $d_{90}<20$ 微米,以代替二氧化硅-氧化铝粉末。该部件上的Pt负载量是 $30\text{g ft}^{-3}$ 。该部件上的锰负载量是 $40\text{g ft}^{-3}$ 。Pt与锰的重量比是3:4。

[0323] 实施例10

[0324] 将二氧化硅掺杂的氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到 $d_{90}<20$ 微米。将乙酸钡添加到该浆料,随后添加适量的可溶性铂和钨盐。添加 $\beta$ 沸石,以使得该浆料包含78质量%的二氧化硅掺杂的氧化铝和22质量%的沸石。然后搅拌该浆料以均化。使用公知的涂覆技术将所形成的载体涂料施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料的入口通道,然后干燥。

[0325] 第二浆料通过取二氧化硅掺杂的氧化铝粉末和研磨到 $d_{90}<20$ 微米来制备。将可溶性铂盐添加到该浆料,随后添加硝酸锰溶液。将该浆料搅拌来均化。使用常规涂覆技术将这种第二浆料施涂到流通式整料的出口通道。将该部件干燥和然后在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。最终的催化剂的总PGM负载量是 $75\text{g ft}^{-3}$ ,和出口通道上的锰负载量是 $100\text{g ft}^{-3}$ 。铂与锰的重量比是3:5。

[0326] 实施例11

[0327] 将二氧化硅掺杂的氧化铝粉末在水中制浆,和研磨到 $d_{90}<20$ 微米。将乙酸钡添加到该浆料,随后添加适量的可溶性铂和钨盐。添加 $\beta$ 沸石,以使得该浆料包含78质量%的二氧化硅掺杂的氧化铝和22质量%的沸石。然后搅拌该浆料以均化。使用公知的涂覆技术将所形成的载体涂料施涂到具有400个孔/平方英寸的堇青石流通式整料的入口通道,然后干燥。

[0328] 第二浆料通过取二氧化硅掺杂的氧化铝粉末和研磨到 $d_{90}<20$ 微米来制备。将适量可溶性铂盐添加到该浆料,随后搅拌它以均化。使用常规涂覆技术将这种第二浆料施涂到流通式整料的出口通道。将该部件干燥和然后在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。最终的催化剂的总PGM负载量是 $75\text{g ft}^{-3}$ 。

[0329] 实验结果

[0330] NO氧化的测量

[0331] 核样品取自实施例1-5的每个催化剂。将全部核样品在 $750^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中水热“老化”15小时。另外的核样品取自实施例4和5,并且保持在“新鲜”条件(即它们保持没有任何烘箱热处理)。

[0332] 催化活性使用合成气工作台活性测试(SCAT)来测定。新鲜的和老化的核样品在模拟的催化剂活性测试(SCAT)气体设备中,使用表1中的入口气体混合物来测试。在每种情况

中,余量是氮气。

[0333] 结果

[0334] 来自于SCAT的结果显示在下表4-6中。

[0335] 表4

	实施例 No.	在 250°C 的 NO 氧化(%) (老化条件)
[0336]	7	43
	8	62
	9	49

[0337] 表4的结果显示了实施例7、8和9在250°C的NO氧化性能。实施例7(不包含锰)具有最低的NO氧化活性。实施例8(包含锰和二氧化硅-氧化铝载体)具有最高的NO氧化活性。实施例9(包含锰和氧化铝载体)具有中间NO氧化活性。包含锰获得改进的NO氧化性能。实施例8的结果显示,锰与包含掺杂的氧化铝,例如二氧化硅掺杂的氧化铝的载体材料的组合特别有利。

[0338] 实施例10和11的结果显示在表5和6中。

[0339] 表5

	实施例 No.	在 200°C 的 NO 氧化(%) (新鲜条件)	在 200°C 的 NO 氧化(%) (老化条件)
[0340]	10	31	39
	11	44	25

[0341] 表5的结果显示实施例10的催化剂(包含在Pt区域中的锰)在200°C的老化条件的NO氧化性能高于实施例11的催化剂。

[0342] 表6

	实施例 No.	在 220°C 的 NO 氧化(%) (新鲜条件)	在 220°C 的 NO 氧化(%) (老化条件)
[0343]	10	55	55
	11	59	47

[0344] 表6的结果显示,实施例10的催化剂在220°C的老化条件表现出优于实施例11的催化剂的NO氧化活性。

[0345] 表5和6还显示,在新鲜和老化条件之间的催化剂的NO氧化活性,实施例10小于实施例11。因此,实施例10的催化剂显示了比实施例11更稳定的NO氧化性能。新鲜的和老化条件之间稳定的NO氧化性能对于下游SCR计量进料校正来说是有利的。

[0346] 实施例12

[0347] 将硝酸Pd添加到具有CHA结构的小孔沸石浆料,并且搅拌。将该浆料使用公知的涂覆技术施涂到具有400个孔/平方英寸结构的堇青石流通式整料。将该涂层干燥和在500°C煅烧。获得含有Pd交换的沸石的涂层。这个涂层的Pd负载量是40g ft<sup>-3</sup>。

[0348] 第二浆料使用研磨到 $d_{90}<20$ 微米的二氧化硅-氧化铝粉末来制备。添加可溶性铂盐,并且搅拌混合物以均化。将该浆料使用公知的涂覆技术施涂到流通式整料的出口端。然后干燥该涂层。

[0349] 第三浆料使用研磨到 $d_{90}<20$ 微米的二氧化硅-氧化铝粉末来制备。添加适量的可溶性铂和钯盐,随后添加 $\beta$ 沸石,以使得该浆料包含75质量%二氧化硅掺杂的氧化铝和25质量%沸石。然后搅拌该浆料以均化。将所形成的载体涂料使用公知的涂覆技术施涂到流通式整料的入口通道。然后将该部件干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。最终的部件的Pt负载量是 $51\text{g ft}^{-3}$ ,和Pd负载量是 $47.5\text{g ft}^{-3}$ 。

[0350] 实施例13

[0351] 将硝酸Pd添加到具有CHA结构的小孔沸石浆料,并且搅拌。将该浆料使用公知的涂覆技术施涂到具有400个孔/平方英寸结构的堇青石流通式整料。将该涂层干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。获得含有Pd交换的沸石的涂层。这个涂层的Pd负载量是 $40\text{g ft}^{-3}$ 。

[0352] 第二浆料使用负载于研磨到 $d_{90}<20$ 微米的二氧化硅-氧化铝粉末上的5%锰来制备。添加可溶性铂盐,并且搅拌混合物以均化。将浆料使用公知的涂覆技术施涂到流通式整料的出口端。然后干燥该涂层。

[0353] 第三浆料使用研磨到 $d_{90}<20$ 微米的二氧化硅-氧化铝粉末来制备的。添加适量的可溶性铂和钯盐,随后添加 $\beta$ 沸石,以使得该浆料包含75质量%二氧化硅掺杂的氧化铝和25质量%沸石。然后搅拌该浆料以均化。将所形成的载体涂料使用公知的涂覆技术施涂到流通式整料的入口通道。然后将该部件干燥和在 $500^{\circ}\text{C}$ 煅烧。最终的部件的Pt负载量是 $51\text{g ft}^{-3}$ ,和Pd负载量是 $47.5\text{g ft}^{-3}$ 。

[0354] 实验结果

[0355] NO氧化的测量

[0356] 核样品取自实施例12和13的催化剂。将两个核样品在 $800^{\circ}\text{C}$ 烘箱中在10%水中水热老化16小时。

[0357] 催化活性使用合成气工作台活性测试(SCAT)来测定。老化的核样品在模拟的催化剂活性测试(SCAT)气体设备中,使用表1中的入口气体混合物来测试。在每种情况中,余量是氮气。

[0358] 结果

[0359] 来自于SCAT的结果显示在下表7中。

[0360] 表7

[0361]

实施例No.	在 $250^{\circ}\text{C}$ 的NO氧化(%)
12	49
13	69

[0362] 表7的结果显示了实施例12和13在 $250^{\circ}\text{C}$ 的NO氧化性能。包含锰的实施例13显示了比实施例12更高的在 $250^{\circ}\text{C}$ 的NO氧化水平。

[0363] 为了避免任何疑义,此处所引用的任何和全部文献的全部内容通过参考引入本申请。

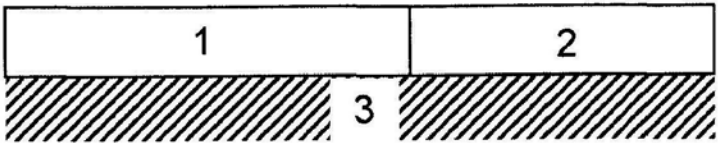


图1

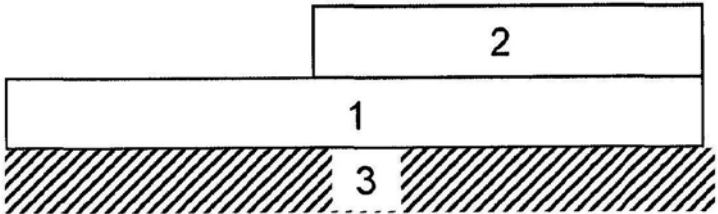


图2

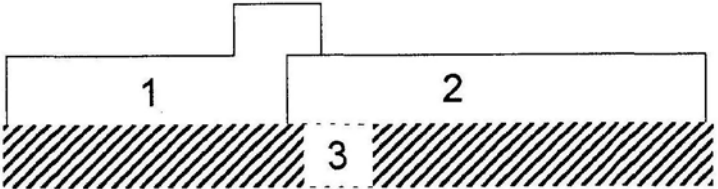


图3

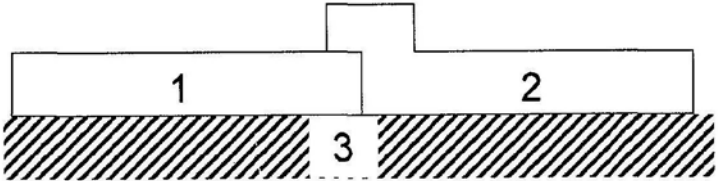


图4

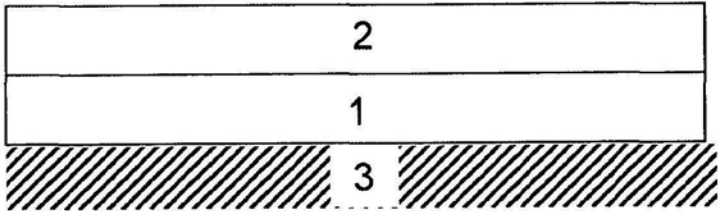


图5

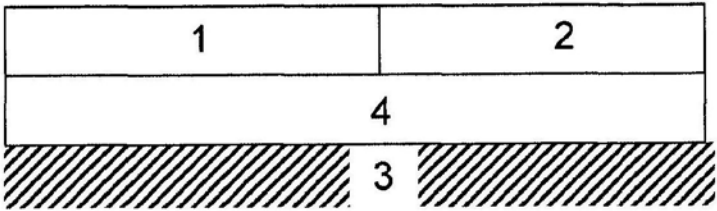


图6

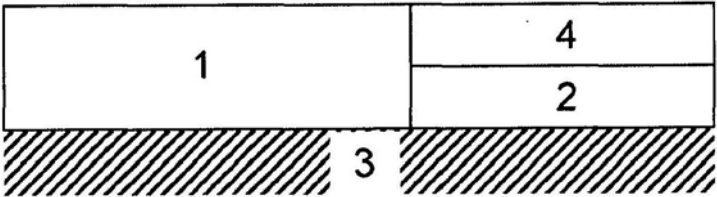


图7

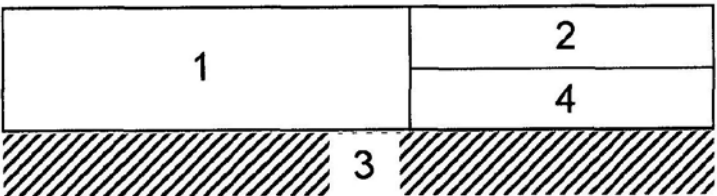


图8

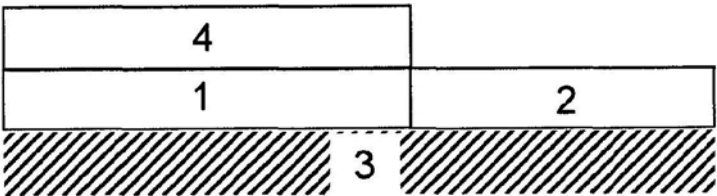


图9

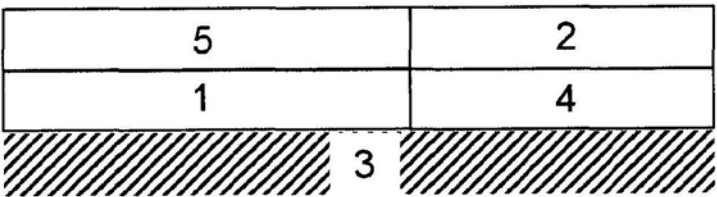


图10