



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102413904 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201080017819. 9

(22) 申请日 2010. 05. 11

(30) 优先权数据

12/467, 771 2009. 05. 18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/002904 2010. 05. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/133309 EN 2010. 11. 25

(73) 专利权人 尤米科尔股份公司及两合公司

地址 德国哈瑙 - 沃尔夫冈

(72) 发明人 B · W · L · 索思沃德 J · G · 努南

(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 柳冀

(51) Int. Cl.

B01D 53/94(2006. 01)

B01J 23/44(2006. 01)

B01J 35/00(2006. 01)

F01N 3/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0045405 A1, 2008. 02. 21,

US 2005282698 A1, 2005. 12. 22,

US 2008/0045405 A1, 2008. 02. 21,

WO 01/74476 A1, 2001. 10. 11,

CN 1845780 A, 2006. 10. 11,

王仲鹏等. 碳烟颗粒在 NO_x 储存催化剂上的
燃烧研究进展. 《工业催化》. 2009, 第 17 卷 (第
4 期), 第 1-5 页.

审查员 郭小红

权利要求书2页 说明书18页 附图18页

(54) 发明名称

具有改进的水热耐久性的高 Pd 含量柴油氧化
化催化剂

(57) 摘要

本发明描述了富 Pd 柴油氧化催化剂及其作
为催化剂用于氧化来自压缩点火 / 柴油机的 CO 和
HC 排放物的应用。所述催化剂以提高的性能和水
热耐久性为特征, 这些目标可通过使用分层设计
来实现以消除由于废气流中有毒的 HC 物质引起
的低温催化剂猝灭。

1. 一种用于除去来自压缩点火发动机的废气中的污染物的氧化催化剂,所述氧化催化剂包含载体或基底,至少两层涂层或两个涂层区域布置在所述载体或基底上,其中:

a. 第一层/区域,下文为底涂层,包含高熔点氧化物载体、一种或多种主催化金属,所述主催化金属选自 Pt 和 Pd;

b. 第二层/区域,下文为顶涂层,包含高熔点氧化物载体、一种或多种主催化金属,所述主催化金属选自 Pt 和 Pd;和

c. 其中所述顶涂层的 Pt:Pd 比小于所述底涂层的 Pt:Pd 比,所述顶涂层的 Pt:Pd 的比为 2:3 至 0:1,所述底涂层的 Pt:Pd 的比为 20:1 至 1:2。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其中所述底涂层的 Pt:Pd 的比为 1:1,所述顶涂层的 Pt:Pd 的比为 1:2。

3. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述顶涂层还包含铈。

4. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述顶涂层还包含钡的盐或氧化物。

5. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述顶涂层还包含镧的盐或氧化物。

6. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述的顶涂层和/或底涂层还包含储氧材料。

7. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述底涂层和/或顶涂层中的高熔点氧化物载体为选自氧化铝、改性的或杂原子掺杂的氧化铝、氧化锆或二氧化钛以及它们的混合物中的成员。

8. 根据权利要求 7 所述的催化剂,其中所述底涂层和/或顶涂层中的高熔点氧化物载体为杂原子掺杂的氧化铝,其中杂原子掺杂剂为选自 Si、Fe、Zr、Ba、La 以及它们的混合物中的成员。

9. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述的顶涂层和/或底涂层还包含沸石。

10. 根据权利要求 9 所述的催化剂,其中所述沸石选自 Beta(β) 沸石、菱沸石、斜发沸石、八面沸石、镁碱沸石、丝光沸石、菱钾沸石、硅沸石、沸石 X、沸石 Y、ZSM 系列材料、它们的结构同构体以及它们的混合物。

11. 根据权利要求 9 所述的催化剂,其中所述沸石选自 Beta(β) 沸石、菱沸石、斜发沸石、八面沸石、镁碱沸石、丝光沸石、菱钾沸石、硅沸石、沸石 X、超稳沸石 Y、ZSM-5、ZSM-11、ZSM-22、它们的结构同构体以及它们的混合物。

12. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述催化剂具有入口和出口,并且施加所述顶涂层以覆盖从入口起基底长度的 5% 至 75%。

13. 根据前述权利要求 1 或 2 所述的催化剂,其中所述催化剂具有入口和出口,并且施加所述底涂层以覆盖从入口起基底长度的 95% 至 25%。

14. 一种处理废气的方法,包括使所述废气通过催化装置,所述催化装置包括:布置在基底周围的外壳;

前述权利要求 1-13 的一项的催化剂。

15. 根据权利要求 14 所述的方法,其进一步包括布置在外壳和基底之间的保留材料。

16. 一种用于除去来自压缩点火发动机的废气中的污染物的催化装置,包括:布置在基底周围的外壳;

前述权利要求 1-13 的一项的催化剂。

17. 根据权利要求 16 所述的催化装置,其进一步包括布置在外壳和基底之间的保留材料。

具有改进的水热耐久性的高 Pd 含量柴油氧化催化剂

背景技术

[0001] 机动车辆的废气排放物是公知且主要的空气污染源。最主要的气态车辆排放物包括诸如一氧化碳 (CO)、氮的氧化物 (NO 和 NO₂, 统称为 NO_x) 和未燃的烃 (HC) 的污染物。除了气态组分, 柴油机废气流还包括通常称为颗粒物质或烟灰的夹带固体, 通过该夹带固体可另外地吸附挥发物 / 可溶有机级分 (SOF)。已证实气态污染物是导致光化学烟雾和臭氧事件 (其与对人类健康的显著不利影响相关) 的主要原因 (M. V. Twigg, *Applied Catalysis B*, 第 70 卷, (2007), p2-25)。此外, 烟灰及其相关 SOF 含量进一步危害健康, 因为其小尺寸使其成为潜在的可被吸入的致癌物质。因此, 已经引入日益严格的立法限制以控制来自汽油和柴油内燃机的排放物, 例如 Euro 5 或 Euro 6, 欧洲议会和理事会的规章 (EC) No 715/2007, 2007 年 6 月 20 日, *Official Journal of the European Union L 171/1*, 也参见 Twigg, *Applied Catalysis B*, 第 70 卷, p2-25 和 R. M. Heck, R. J. Farrauto *Applied Catalysis A*, 第 221 卷, (2001), p443-457 以及其中的参考文献。

[0002] 柴油 / 压缩点火发动机的优势在于它们固有的贫燃操作, 即在过量 O₂ 的条件下由于燃料压缩而发生燃烧, 这与化学计量的汽油发动机相比, 带来增加的燃料经济性和减少的 CO、HC 和 CO₂ 的排放 (以 g/km 计)。而且, 柴油发动机提供增加的耐久性并能够在低发动机 rpm 下提供高扭矩, 这些有吸引力的特性帮助柴油客车在西欧市场获得大于 50% 的市场份额。但是, 尽管贫燃模式提供了固有优势, 常规柴油发动机仍不能满足前述立法目标, 因此开发了一系列废气后处理技术以满足该要求。这些技术包括但不限于发动机控制方法 / 改进、交替的燃烧循环和使用后处理系统如催化控制装置, 通过促进将不需要的化合物转化为较良性物质的化学变化而除去废气污染物。在柴油 / 压缩点火发动机的情况下, 后者的装置包括柴油氧化催化剂 (DOC)、柴油 NO_x 捕集器 / NO_x 储存催化剂 (DNT/NSC) 和选择性催化还原催化剂 (SCR) 以解决 CO、HC (DOC) 和 NO_x 的排放, 使用催化的柴油颗粒过滤器 (CDPF) 以除去和燃烧通常称为颗粒物质或烟灰的夹带固体。

[0003] 在以上所列的各种用于柴油机排放控制的催化排放降低系统中, DOC 是最广泛研究和实施的技术, 例如参见 US 5, 371, 056、US 5, 462, 907、US 6, 153, 160、US 6, 274, 107, J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff and E. S. Lox in *Applied Catalysis B*, 第 10 卷, 1-3, p53-68 (1996)。其中使用的这些系统和材料的设计有些一般地并通常由高熔点氧化物载体如 (改性的) 氧化铝、烃储存 / 释放组分和活性贵金属族 (PGM) 组成以催化污染物向较良性产物 (H₂O 和 CO₂) 的氧化转化。

[0004] 使用 HC 储存 / 释放组分 (常规地为微孔晶体硅铝酸盐, 又称作沸石或分子筛) 用于防止 PGM 中心的低温 HC 中毒 (参见 *Applied Catalysis B*, 第 70 卷, (2007), p2, *Applied Catalysis A*, 第 221 卷, (2001), p443)。在 DOC 中引入沸石为在发动机“冷启动”过程中排放的大部分较高分子量未燃的 HC 物质的低温冷凝吸附提供了途径。这限制了 HC 吸附在活性贵金属中心上并由于“活性中心 - 封闭”而导致中毒的潜在可能。随着废气温度提高, 保留的 HC 物质通过蒸发并从沸石的多孔结构中扩散出来而得以“释放”, 但是这仅在 PGM 处于完全活性并能够燃烧所释放物质的卷流的温度下 (参见 US 2, 125, 231)。

[0005] DOC中金属的选择是基于它们就CO和烃在低温下和在DOC配制剂内活性组分的低浓度下氧化为CO₂和H₂O而言提供最高转换频率（每秒反应数目）的能力。最初是Pt（例如US 5,627,124）或最近是Pt和Pd的组合已经被用作主催化物质（例如US2008/0045405 A1, U. Neuhausen, K. V. Klementiev, F.-W. Schütze, G. Miehe, H. Fuess and E. S. Lox in *Applied Catalysis B:Environmental*, 第60卷, 3-4, (2005), p191-199 以及其中的参考文献）。

[0006] 但是,随着时间推移,增加了DOC有关气体排放物转化的操作要求,以满足由连续生成的立法而带来的特定新挑战,例如有效地燃烧后喷射的HC以产生引发DPF再生所需的热“大量出现”的能力,或者近来将NO氧化为NO₂以有利于低温NH₃-SCR化学的能力。而且,必须在不对DOC用于有效控制排放（即DOC必须具有低温“起燃”）的主要作用产生不利影响的情况下实现该广泛的多功能性。因此,除了这样的多功能性外,DOC还必须提供在低温下的操作以尽可能减少“冷启动”排放物。考虑到当前一代和下一代柴油发动机的越来越低的操作温度窗口（所述柴油发动机由于用于降低发动机出口NO_x水平的废气再循环或高级燃烧循环的递增使用,而呈现出递增的CO和HC排放）,该要求尤其重要（例如WO/2005/031132, Method and Apparatus for Providing for High EGR Gaseous-Fuelled Direct Injection Internal Combustion Engine）。

[0007] 由于CO氧化的固有过程,使得这些多重挑战更困难。已知该污染物的催化转化遵循负阶动力响应,即较高浓度的CO对于氧化速率是自抑制的（参见A. Bourane和D. Bianchi *J. Catalysis* 222(2004) 499-510 以及其中的参考文献）。而且,在反应过程中,存在活性PGM上的吸附中心在CO、NO、HC和O₂之间的竞争,其中HC的吸附特别成问题,因为其对低温操作充当毒物,这就必须容纳前述的沸石组分以解决该问题。因此,随着发动机出口CO和HC浓度的增加以及发动机出口温度的降低,有效操作催化剂以满足立法要求的挑战变得越来越困难。进一步且最终的要求是DOC在整个寿命过程中必须保持高水平的活性。这是一个苛刻的要求,如果考虑到DOC在蒸气存在下,例如用于操作紧耦合的催化剂（以最小化起燃时间）或者在DPF所要求的活性再生策略过程中暴露于瞬变的极端温度下。后者的情况特别有挑战性,因为存在催化剂内放热和由于后喷射的烃的燃烧而产生的蒸气,特别是在分散的PGM活性中心处。这样的过程已知导致灾难性的烧结（PGM颗粒聚结）,特别是对于Pt（参见M. Chen, L. D. Schmidt, *J. Catal.* 56(1979) 198）。这导致前述的引入Pt/Pd双金属DOC,其中Pd的主要作用是抑制Pt烧结的速度（Lox et al. *Applied Catalysis B:Environmental*, 第60卷, 3-4, (2005), p191）。

[0008] 然而,尽管存在这么多的进展,仍需要增加常规DOC的PGM含量以实现寿命终止性能的排放目标。这继而对铂（Pt）和钯（Pd）具有增加的需求,导致这些PGM存在价格压力并最终影响车辆制造商和最终用户所用排放物后处理系统的费用。Pt对Pd的相对费用（1/1/2008至1/1/2009的平均价格分别为1535美元和342美元）意味着存在不断的动力以能够实现使用高Pd、低Pt含量的DOC技术作为降低系统总成本的手段。但是,迄今为止,有关低Pt : Pd的比的使用已经遇到了实际的限制。尽管Pd可有效提高PGM分散的稳定性,但是已经发现似乎存在实际的限制,除此之外,CO和HC氧化性能还低于实现排放目标所需的水平（US2008/0045405 A1）。此外,已知Pd提高硫灵敏度,即DOC的中毒,导致催化剂起燃的迟缓（参见在www.meca.org中的The Impact of Sulfur in Diesel Fuel on

Catalyst Emission Control Technology-MECA white paper March 15, 1999 以及其中的参考文献)。最后,也已经发现 Pd 抑制石蜡和 NO 两者的氧化,前者的问题导致增加的排气管 HC,而抑制 NO₂的产生关系到 CDPF 和尿素-SCR 系统性能的降低 (US2008/0045405 A1)。

[0009] 因此,本领域需要的是能够使用高 Pd 含量,更成本有效的柴油氧化催化剂的方法或技术以取代常规的高 Pt 含量技术。这些高 Pd DOC 必须在柴油机排气环境的不同条件下提供有竞争力的新鲜、绿色 (degreen) 水热耐久性和耐毒物活性,同时保持在相同的金属成本下能够具有优越的性能或者在降低的成本下具有相同的性能。此外,它们必须提供前述的改进,同时保持现代多块 (multi-brick) 排放控制构造中所需的高 NO 和 HC 氧化功能性。

发明内容

[0010] 在本文中公开的发明描述了一类新的能够迎接挑战并满足上述所列要求的分层和分区 DOC 系统。因此,申请人证实,在意料不到的新发现中,在贫燃条件下,成功应用富 Pd DOC 进行 CO 和 HC 的转化。与常规 DOC 技术相比,这类新的富 Pd DOC 提供了高活性以及提高的水热耐久性,特别是在通常应用于现代车辆的循环后喷射 DPF 再生循环方面。通过结合功能化的层可实现这些益处,从而使得 DOC 具有抵抗“猝灭”,即在较低温度 (即“冷启动”条件) 下由于 (特别地) HC 或 CO 导致的瞬变活性中心封闭的能力。因此,使用具有第二专用氧化层 (其本身也可富 Pd) 的耐“猝灭”顶涂层提供了在较低温度下污染物的高转化和增加的水热耐久性之间的协同作用。

[0011] 在另一实施方案中,本发明描述了一种从柴油 / 压缩点火发动机的废气流中除去气体污染物的方法。这可通过使废气流与本文中描述的新型催化剂接触来实现,其中所述催化剂包括新型涂层设计,该设计包括两个功能化的层,所述层可在一定范围的 PGM 含量和 Pt : Pd 的比 (包括富 Pd 含量的技术) 内实现高催化性能。

[0012] 更具体地,本发明提供用于除去来自压缩点火发动机的废气中的污染物的氧化催化剂,其包含载体或基底,至少两层涂层布置在所述载体或基底上,其中:

[0013] a. 第一层或底涂层包含高熔点氧化物载体和主催化金属,所述高熔点氧化物载体任选地为沸石,任选地为储氧材料,所述主催化金属选自铂、钯、铈、铈、钇、它们的合金,以及它们的混合物;

[0014] b. 第二层或顶涂层包含高熔点氧化物载体和主催化金属,所述高熔点氧化物载体任选地为沸石,任选地为储氧材料,所述主催化金属选自铂、钯、铈、铈、钇、它们的合金,以及它们的混合物;

[0015] c. 催化剂显著富含 Pd,特别地,所述顶涂层的 Pd : Pt 比大于所述底涂层的 Pd : Pt 比。优选地,所述底涂层的 Pt : Pd 的比为约 20 : 1 至约 1 : 2,所述顶涂层的 Pt : Pd 的比为约 2 : 3 至约 0 : 1,例如无 Pt,仅含 Pd 的层。

[0016] 在一个优选的实施方案中,所述底涂层的 Pt : Pd 的比为约 1 : 1,所述顶涂层的 Pt : Pd 的比为约 1 : 2。所述顶涂层可任选地包含钡或镧的盐或氧化物。

[0017] 在一个优选的实施例,在底涂层和 / 或顶涂层中的高熔点氧化物载体为氧化铝、改性的或杂原子掺杂的氧化铝、氧化锆或二氧化钛或它们的组合。杂原子掺杂剂可以为 Si、Fe、Zr、Ba 或 La 或它们的组合。

[0018] 在所述底涂层和 / 或顶涂层中任选地沸石选自 Beta (β) 沸石、菱沸石、斜发沸石、八面沸石 (faujastie)、镁碱沸石、丝光沸石、菱钾沸石、硅沸石、沸石 X、沸石 Y、超稳沸石 Y、ZSM5、ZSM11、ZSM22 或其他 ZSM 系列材料或它们的结构同构体,例如 SAP034,或它们的混合物。

[0019] 本发明的催化剂装置具有入口和出口,任选地施加所述顶涂层以覆盖从入口起约 5% 至约 75% 的长度,施加所述底涂层以覆盖从入口起约 95% 至约 25% 的长度。

[0020] 本发明的另一方面涉及柴油氧化催化剂,其中所述催化剂具有入口和出口,其中施加涂层区域以覆盖从入口起约 25% 至约 95% 的长度,所述涂层包含约 2 : 3 至约 0 : 1 的 Pt : Pd 的比,任选地施加第二涂层区域以覆盖从出口起约 5% 至约 75% 的长度,所述涂层包含约 2 : 1 至约 1 : 2 的 Pt : Pd 的比。

[0021] 本发明的又一方面涉及处理废气的方法,该方法包括使废气经过催化装置,所述催化装置包括:布置在基底周围的外壳;用于除去来自压缩点火发动机的废气中的污染物的氧化催化剂,所述氧化催化剂包含载体或基底,至少两层涂层布置在所述载体或基底上,其中:

[0022] a. 第一层或底涂层包含高熔点氧化物载体和主催化金属,所述高熔点氧化物载体任选地为沸石,任选地为储氧材料,所述主催化金属选自由铂、钯、铈、铑、钇组成的贵金属族、它们的合金,以及它们的组合;

[0023] b. 第二层或顶涂层包含高熔点氧化物载体和主催化金属,所述高熔点氧化物载体任选地为沸石,任选地为储氧材料,所述主催化金属选自由铂、钯、铈、铑、钇组成的贵金属族、它们的合金,以及它们的组合;

[0024] c. 所述催化剂显著富含 Pd,特别地,其中所述顶涂层的 Pd : Pt 比大于所述底涂层的 Pd : Pt 比。

[0025] 本发明的催化装置进一步包括布置在外壳和基底之间的保留材料 (retention material)。

[0026] 益处和特征包括:

[0027] a) 提供的 DOC 促进 CO 和 HC 的低温氧化。

[0028] b) 提供的 DOC 具有改进的水热耐久性,特别是在有攻击性的后喷射 /CDPF 再生循环之后的起燃方面。

[0029] c) 提供的 DOC 能够使用高 Pd 含量而不会对活性产生负面影响,如对于常规 DOC 设计所注意到的。这使得有可能节约成本或者提供性能益处,这对于特定的应用是合适的。

[0030] d) 能够使用分层和分区的技术以最优化主要的 CO 和 HC 氧化性能而不损失第二性能特性,例如使用具有更富集 Pt 的底涂层的富 Pd/ 仅含 Pd 的顶涂层或区域以提供增加的 CO 和 HC 氧化功能,同时保持 NO 至 NO₂ 的高氧化以实现对于下游 CDPF 的 NO_x 还原或 NO₂ 催化烟灰氧化的高 NH₃-SCR 活性。

[0031] e) 提供的 DOC 具有富 Pd 的第二层或区域,使得高 Pd 含量为 CDPF 再生提供对于后喷射的 HC 的增加的 HC 氧化功能,并具有降低的热失活或 PGM 分散体的烧结。

[0032] 该策略与在常规单层 DOC 系统所使用的策略形成对照,在常规单层 DOC 系统中,对活性中心存在更单一模式的描述,且该唯一类型的活性中心被期待提供多种功能。而且,在常规 DOC 设计中,未预计到将发生“猝灭”,因此在其中未使用特别的设计以解决该基本

的限制和对性能的抑制。

附图说明

[0033] 图 1 显示了在 SGB 测试中,就常规 PtPd DOC,120 gcf PGM@3 : 1 而言,丙烯 / 丙烷混合物 (120ppm C1) 对于 CO 起燃 (T_{50}) 的影响。

[0034] 图 2 比较了在 SGB 测试中,对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3 : 1,起燃和猝灭 / 熄灭性能。

[0035] 图 3 显示了对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3 : 1,在 170、160 和 150℃下 CO 或 HC 脉冲对于等温活性的影响。

[0036] 图 4 显示了对于下一代催化剂 A 的起燃和熄灭。

[0037] 图 5 比较了对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3 : 1 的起燃和熄灭,以及三个下一代耐“猝灭”DOC 技术 A、B 和 C。

[0038] 图 6 说明了对于下一代耐“猝灭”DOC 催化剂 B,在 170、160 和 150℃下 CO 或 HC 脉冲对于等温活性的影响。

[0039] 图 7 显示了对于下一代耐“猝灭”DOC 催化剂 C,在 170、160 和 150℃下 CO 或 HC 脉冲对于等温活性的影响。

[0040] 图 8 发动机测功器老化和测试,汇总了常规 DOC,120 gcf PGM@3 : 1 相对于在 160 gcf Pt : Pd 1 : 1.13 下的耐“猝灭”DOC 技术。

[0041] 图 9 发动机测功器老化和测试,说明了常规 DOC,120 gcf PGM@3 : 1 相对于在 160 gcf Pt : Pd 1 : 1.13 下的耐“猝灭”DOC 技术。

[0042] 图 10 发动机测功器老化和测试,比较了常规 DOC,120 gcf PGM@3 : 1 相对于在不同 PGM 含量和 Pt : Pd 比 (G 为 160@1 : 1.13, H 为 143@1.3 : 1, J 为 183@1 : 1.77) 下的耐“猝灭”DOC 技术。

[0043] 图 11 显示了图 10 的 DOC 技术的车辆性能。

[0044] 图 12 功率计老化 / 测试,比较了常规的 DOC-120@3 : 1 相对于在道次 1 和 2 中具有不同 Pt : Pd 分布的耐“猝灭”DOC (160@1 : 1.13)。

[0045] 图 13 功率计测试,比较了常规的 DOC,120 gcf PGM@3 : 1 相对于在 154 gcf@4 : 3 (1.3 : 1) 下的 50%区域涂布的耐“猝灭”DOC。

[0046] 图 14 汇总了 OEM DOC 车辆性能相对于一种商业 DOC 70 gcf@3/2 相对于区域涂布的耐“猝灭”DOC 70 gcf@3/2。

[0047] 图 15A 和 B 显示了常规 DOC,150 gcf PGM@4 : 1 相对于使用复合的 HC 混合物的耐“猝灭”DOC,210 gcf PGM@1 : 1.1 的 SGB 测试 / 炉内老化数据。

[0048] 图 16A 和 B 显示了常规 DOC,150@4 : 1 相对于使用仅 C3 HC 混合物的耐“猝灭”DOC,210 gcf PGM@1 : 1.1 的 SGB 测试 / 炉内老化数据。

[0049] 图 17 说明了 Pt : Pd 的比对常规 DOC,120 gcf PGM@3 : 1 相对于 120gcf@2 : 1Pt : Pd 性能的影响。

[0050] 图 18 显示了 120gcf (2 : 1, 1 : 1 和 1 : 2) 的 Pt : Pd 的比对新鲜的和老化的 (炉子 800℃, 25h, 10%蒸汽 - 空气) 耐猝灭 DOC 性能的影响。

具体实施方式

[0051] 本发明涉及用于排放物的后处理催化的新型高 Pd 含量柴油氧化催化剂 (DOC) 的开发和使用。这通过开发特定的分层或分区策略而成为可能,其中各个层为催化剂提供特定的功能并一起工作从而为性能和耐久性的整体改进提供有效的协同作用。因此,本文中的设计使用了更常规的底涂层(道次 1)以有利于所需的 CO、HC 和 NO 氧化反应和第二层或区域(道次 2),其富集 Pd 或实际上仅含 Pd,这已被开发来为催化剂提供称为耐“猝灭”的特性。这实现了底涂层(道次 1)的较低温起燃并提高了 DOC 的水热耐久性,特别是对于后喷射(DPF 再生)老化循环而言,这是由于富 Pd/ 仅含 Pd 的顶涂层能够有利于后喷射的 HC 的高速氧化,由此降低在更常规的底涂层配制剂中的放热应力。两层均包含典型的贱金属组分,例如氧化铝(或其他合适的高熔点氧化物,例如 ZnO_2 、 TiO_2)、用于大量 HC 储存/释放的沸石,以及任选地基于 CeZrO_x 的储氧材料。可用于本发明中的典型氧化铝包括 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或其他过渡型氧化铝。此外,可例如通过纳入杂原子物质并优选掺入 Si、Fe、Zr、Ba 或 La 阳离子而对氧化铝进行改性。然而,尽管进行了这些改性,但是本文中的新发明不涉及特定材料的开发,而是涉及阐述之前不太容易理解的瞬变失活机理,并涉及克服该限制并因而获得 DOC,特别是富 Pd DOC 的活性和水热耐久性的显著改进。

[0052] 不希望受限于理论,提出耐猝灭的概念是基于 PGM 活性中心被废气中的“有毒”HC 物质的瞬变活性中心封闭。尽管 HC 中毒的观念是公知的,但是之前认为在 DOC 涂层中存在沸石足以解决该问题 (Applied Catalysis B, 第 70 卷, (2007), p2, Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443, US 2, 125, 231)。但是,本文中的数据与该断言矛盾(参见下文)。实际上,注意到特定 HC 引起的“猝灭”/活性中心封闭在低温下可能仍会发生,即使是对于包含沸石的 DOC 而言,因为沸石仅能够与有限范围的烃发生相互作用。存在两个基本的限定该范围的限度。首先是所谓“形状选择性”所施加的限制。所有沸石都具有由基本结构单元的组合而产生的良好限定的通道和/或笼结构(由 T04 四面体的集合而得到的重复结构,其中 T 为 Si 或 Al),例如对于 MFI 沸石而言,基本结构单元为 5-1 环结构(详见 <http://www.iza-structure.org/databases>)。如所述的,这些初级结构单元的组合在沸石内产生二级结构,由此对可进入结构的物质的最大尺寸强加限制,即提供“分子筛”功能。对于沸石 β ,所述结构包含两个 12 环结构,一个是 $5.6 \times 5.6 \text{ \AA}$ 的规则环,另一个是约 $7.7 \times 6.6 \text{ \AA}$ (以最大和最小值表示)的更不规则环,因此具有比其大的直径(所谓临界直径)的分子被排除在外,由此沸石不能阻止这类大 HC(例如多取代芳族化合物或多芳族物质)在活性 PGM 位上的吸附。其次,常规质子沸石捕获轻质烃(即永久气体烃(CH),例如 CH_4 、 C_2 、 C_3 、 C_4 物质等等)的能力可忽略,因此,物质在孔结构中不进行常规冷凝吸附。因此,第二种潜在有毒 HC 物质,特别是不饱和 SP^2 和 SP 杂化 HC,通常可快速扩散通过沸石和涂层,直至它们与活性 PGM 活性中心接触,在这些活性中心上被强烈地化学吸附,再次导致瞬变活性中心封闭/猝灭。而且,应该注意到在石油化学工业中主要使用的沸石是作为裂化催化剂,即促进长链 HC 向通常为不饱和物质的短链转化(例如 US 4, 740, 292)。因此使用沸石本身还可原位生成各种后续会使 DOC 的 PGM 功能中毒的有毒短链烯烃/炔烃。

[0053] 为了避免 DOC 由有毒 HC 引起的低温瞬变失活,开发并实施了新设计策略。本文中引入了分层或分区配制剂。将最少两个层或区域连续施加至整体式基材或载体,各个层提供特定的功能,组合起来提供协同作用。施加至基底的第一层/道次/区域(下文称为底涂

层)包括高熔点氧化物载体,例如(改性的/掺杂的)氧化铝、氧化锆等,以及任选地沸石,且任选地 OS 材料。此外,底涂层的特征在于具有的 Pt 和任选地 Pd 之比为约 Pt : Pd 20 : 1 至约 1 : 2。应该注意的是可通过使用第二层/区域(下文的顶涂层)来实现 Pt : Pd 的比的高度灵活性。所述顶涂层也包括高熔点氧化物载体,例如(改性的/掺杂的)氧化铝、氧化锆、二氧化钛等,和任选地沸石,且任选地 OS 材料。实际上为简化该新型 DOC 的制造方法,底涂层和顶涂层的贱金属氧化物组分可以是相同的。这使得能够制备“白色”涂层,所述“白色”涂层在涂布之前被分成两批,并被各自加入合适的 PGM 负载量和比率。如之前描述中指出的,顶涂层还包含贵金属,但是在该例子中,涂层富含 Pd,从而使得 Pt : Pd 的比为约 0 : 1(即,仅含 Pd)至约 2 : 3。该策略与在 US 2005/0045405 A1 中的教导相反,其中也使用了分层设计,但是该设计基于富 Pt 顶涂层和富 Pd 底涂层。此外,US 2005/0045405 A1 强调了避免 Pd 迁移至顶涂层的重要性,并且必须从底涂层中省去沸石(储 HC 组分),这些教导均与本发明不一致。而且,该设计旨在使 NO₂ 的产生最大化,而不是提供优化的 CO、HC 和 NO 氧化功能。在以下实例中将做进一步区分。

[0054] 因此,包含在本文中的以下实例描述并区分了下一代新型 DOC 设计。本文中描述的新型氧化催化剂旨在除去来自压缩点火发动机的废气中的污染物。所述催化剂包括载体或基底,至少两层涂层布置在所述载体或基底上,其中所述至少这两层包括高熔点氧化物载体(氧化铝、杂原子掺杂的氧化铝,例如 Si、Fe、Zr、Ba 或 La,或作为 ZrO₂ 的氧化锆、二氧化钛等),任选地沸石,例如 Beta(β)沸石、菱沸石、斜发沸石、八面沸石、镁碱沸石、丝光沸石、菱钾沸石、硅沸石、沸石 X、沸石 Y、超稳沸石 Y、ZSM5、ZSM11、ZSM22 或其他 ZSM 系列材料或它们的结构同构体,例如 SAP034,或它们的混合物,任选地储氧材料和主催化金属,所述主催化金属选自自由铂、钯、铑、铈、钇组成的贵金属族、它们的合金,以及它们的组合。催化剂的层可以包含不同的贱金属组分或者实际上相同的组分,但是所述两层的区别特别地在于第二层(顶涂层)显著富含 Pd,特别地,其中所述顶涂层的 Pd : Pt 比大于所述底涂层的 Pd : Pt 比。例如,所述底涂层的 Pt : Pd 的比为约 20 : 1 至约 1 : 2,而所述顶涂层的 Pt : Pd 的比为约 2 : 3 至约 0 : 1,即无 Pt,仅含 Pd 的层。在又一示例性实例中,所述催化剂可包含两层,其中所述底涂层的 Pt : Pd 的比为约 1 : 1,所述顶涂层的 Pt : Pd 的比为约 1 : 2。任选地,所述顶涂层还可包含铈。所述顶涂层还可通过纳入钡和镧的盐或氧化物而进行改性。而且,催化剂的层还可以被表示为区域,例如其中所述催化剂具有入口和出口,施加所述顶涂层以覆盖从入口起约 5%至约 75%的长度。类似地,其中催化剂具有入口和出口,施加所述底涂层以覆盖从入口起约 95%至约 25%的长度。

[0055] 图 1 图示了商业 Pt-Pd DOC(120 克/立方英尺,其后称为 gcf@3Pt : 1Pd)在 650°C 下在蒸气/空气中老化/稳定 20h 后的合成气工作台(SGB)性能数据。所述数据比较了在存在或不存在 150ppm Cl 丙烯/丙烷(3 : 1)(12% O₂, 150ppm NO, 5% CO₂, 5% H₂O, 余量 N₂, 以 30l/min 的总流量,以 15°C/min 斜坡升温至 75-325°C)下,在 400、800 或 1200ppm CO 下 CO 起燃温度(T₅₀)。HC 对性能的影响是清楚的和毫无疑义的。在不存在 HC 时,性能是负相关的,即,起燃温度表现出相对于 CO 浓度的负相关,这与关于 CO 氧化的广泛研究相一致,该研究重复显示了 CO 氧化相对于 CO 浓度为负反应级数,例如 Bourane and D. Bianchi J. Catalysis 222(2004)499-510。但是,在少量气态丙烯/丙烷存在下,催化剂的响应是完全发散的。在该情况中,T₅₀上升 15-50°C,但是更重要的是,它们在测试的实验误差内均是

相同的,即,催化剂的性能独立于 CO 浓度,但是受到与存在 HC 相关的外部现象的支配。认为该现象为涉及丙烯在 O_2 解离吸附(在 CO 氧化中建议的速率限制步骤)所需的 Pt-Pd 的活性中心上优先吸附的瞬变抑制效应。这与丙烯在 PGM 表面的高缺陷平面上的高粘附概率一致,导致活性中心-封闭现象,该现象仅在足以促进 HC 氧化脱附的温度下才能够得以克服(R. Burch and P. J. Millington, *Catalysis Today*, Vol 26 (2), 1995, p185)。由于该温度独立于 CO 浓度,因此在图 1 中催化剂起燃表现出独立的活性轨迹。

[0056] 在图 2 中进一步检查了瞬变活性中心封闭现象,其显示了图 1 中商业 DOC 的完全起燃(正温度斜坡)和猝灭(负温度斜坡/冷却循环)。在本文中,数个突出的特征是显而易见的。首先,在起燃过程中,注意到 HC 在 CO 之前进行转化。其次,CO 与 HC 的起燃完全同时进行。最后,在猝灭循环过程中,在 CO 氧化降低至 0% 之后,继续低水平的 HC 转化。这些响应与提出的机理完全一致。因此,丙烯的低温吸附导致表观转化率显著。HC 的相互作用具有一定的重要性,因为尽管 DOC 包含沸石/HC 清除剂(β , SAR 40),显然的是沸石由于之前解释的原因而不能防止丙烯引起的 HC 中毒。因此,丙烯通过未受影响的涂层直至其与 PGM 中心接触,丙烯化学吸附在 PGM 中心上,导致活性中心-封闭。然后,随着温度升高,开始了化学吸附的 HC 的转化和脱附,并且随着各个活性中心被“清除”了瞬变 HC 毒物, O_2 解离吸附的速率增加,从而进一步催化所吸附的 HC 和 CO 物质的氧化,直至完成起燃且 PGM 表面由还原(HC/CO 覆盖的)条件完全转化为完全氧化的(O 覆盖的)条件。但是,随着温度随后被冷却且氧化速率降低,即,在猝灭循环下,与活性 PGM 中心相关的氧化放热也减少,由此进一步降低所有氧化过程的速率。这建立起负反馈回路直至达到临界温度,称为 Q_{50} (猝灭 50% 转化)。然后,表面覆盖率再次变得受到 CO 和 HC 物质的支配,且表面 O 含量低。而且,在该点,重新建立起 O_2 、CO 和丙烯之间在表面活性中心上的竞争,后者变得越来越有利,因此当 CO 转化是零时,继续 HC 表观转化。

[0057] 图 3 进一步检查了 CO 和丙烯对商业 DOC 的催化氧化功能进行“猝灭”的能力。即,该图比较了在等温条件下,120 gcf 3 : 1 DOC 在 CO 或 HC 瞬变脉冲下的性能。在 CO 脉冲测试中,将 DOC 暴露于 12% O_2 , C_3H_6/C_3H_8 (3 : 1) @ 150ppm Cl, 150ppm NO , 5% CO_2 , 5% H_2O 和 N_2 (30l/min) 加 400ppm CO, 将其增加至 1200ppm 达 5 分钟以实现猝灭催化功能。在 170℃ 下,然后再次在 160℃ 下,最后再次在 150℃ 下重复该脉冲 3 次(5 分钟低 CO、5 分钟高 CO)。相反地,在 HC 脉冲测试中,使用了在 400ppm 下与 CO 可比较的气体混合物,但是其中在 150ppm Cl 或 450ppm Cl 下引入 HC,进行 3 次循环,并且再次在 170、160 和 150℃ 下。在图 3 中,测试的响应再次显示了显著的差别。在 CO 脉冲的情况下,催化剂在 170℃ 下,在低和高 CO 条件下均维持 100% CO 转化,但是当温度降低至 160℃,催化剂热失活,对于低和高 CO 在 160 和 150℃ 均观察到小于 20% 的转化,由于表面受到 HC 和 CO 物质的支配,这与催化剂失活一致。催化剂的床温度反应了不同的过程。因此,在床放热中的小增加与高 CO 脉冲相关,且当催化剂失活时,观察到催化剂中的放热从核的前面移动至后面(热电偶位于那里),因此在即将完全失活前,即刻记录放热。在 HC 脉冲的情况下,注意到不同的响应。因此,在 170℃ 下,各 HC 脉冲与多于 CO 脉冲所观察到的相比,存在多得多的床放热,这不仅与燃料含量的较高增加一致,而且与接近核出口的放热一致。而且,在第二次 HC 脉冲过程中,注意到 CO 转化降低。在第三脉冲过程中,CO 功能的该损失进一步明显,这与提出的 HC 活性中心封闭机理一致,导致催化剂失活,该过程我们称之为“猝灭”。然后,当催化剂温度降低至 160℃

时,发生立即的和完全的失活,表明催化剂相对于氧化功能而言已经处于更不稳定的条件中,该敏感性归因于由于 HC 脉冲引起的显著较高的残余 HC 覆盖。

[0058] 为了详细调查猝灭现象,使用 3% Pd-ZrO₂型催化剂进行了一系列 SGB 测试。这些测试的结果汇总在表 1 中。测试条件使用 1000ppm CO、100ppm NO、3.5% CO₂、13% O₂、3.5% H₂O、余量 N₂,总流量为 5l/min,以 10℃ /min 从 50℃ 斜坡升温至 300℃。此外,如表 1 中详述的,引入或省略 HC。在各种测试中,使用标准的参比 DOC 筛分粉末和各种预填充床的沸石或含金属粉末,检测了它们对 CO 起燃的影响。数据呈现出内部一致的模式。因此,当有效暴露于 Pd-ZrO₂的 HC 为 0ppm 时,起燃为约 100℃。观察到这发生在不存在 HC 时,且是对于正辛烷,β 40 预填充床。相比之下,在不存在沸石时,对于以丙烯作为 HC,起燃延迟为 114℃,这反映出活性中心存在一些中毒。但是,通过包含沸石,观察到显著失活,T₅₀现在为 210℃。这与沸石中源于丙烯的中毒一致,导致灾难性的活性中心封闭。在沸石情况中对于混合的 HC,观察到类似的失活,失活程度与进气中丙烯的浓度相关。因此,与之前的经验相反,在该情况中纳入沸石不利于 DOC 的性能。相反,如果用含金属 (Pt、Pd 或 Ag) 的取代常规沸石预填充床,则几乎完全恢复了 DOC 模型的极高的性能。这可归因于在预填充床催化剂中分散的金属活性中心从气体流中化学吸附有毒的 HC 物质的能力,因而避免了在 Pd 上,活性中心的瞬变活性中心封闭,因此允许显现 Pd-ZrO₂的正常活性。申请人已将该属性称为耐“猝灭”并是下一代 DOC 的关键设计特征。

[0059] 表 1 汇总了 HC 含量和种类的影响,以及沸石或耐“猝灭”预填充床对于 3% Pd-ZrO₂型 DOC 的活性的作用。

[0060] 表 1 :在 SGB 粉末研究中,HC 含量、HC 种类形成以及存在或不存在沸石对于 3% Pd-ZrO₂型 DOC 的活性的影响。1 : 1 混合物表示丙烯与正辛烷的 1 : 1 混合物 (各个 HC 350ppm C1)。

[0061]

预填充床	预填充床/g	Pd-ZrO ₂ /g	PPM HC	HC 类型	CO T ₅₀ /℃
无	-	2	0	-	97
无	-	2	750	丙烯	114
β 40	0.5	1.5	750	正辛烷	99
β 40	0.5	1.5	750	丙烯	210
β 40	0.5	1.5	750	1:1 混合物	179
1.73%Pt-Al ₂ O ₃ -β 40	0.25	1.75	750	1:1 混合物	103
1.73%Pt-Al ₂ O ₃ -β 40	0.25	1.75	750	1:1 混合物	104
1.73%Pd-Al ₂ O ₃	0.25	1.75	750	1:1 混合物	103
5%Ag-Al ₂ O ₃	0.25	1.75	750	1:1 混合物	104

[0062] 图 2 的商业 DOC 的性能现在与催化剂 A (按照参比进行老化),下一代 DOC (图 4) 的性能形成对比。此处的 DOC 包含 Rh,Rh 纳入顶涂层中,特别地使用 Rh 的原因在于其氧化 CO 的能力,且存在少得多的抑制或与 HC 的竞争,即 Rh 为亲氧的,因此在所有条件下都发现表面包含显著较高的 O 覆盖度。由于该特性,在远低于用于常规 DOC 的温度下发生 CO 起燃

和猝灭。而且, CO 和 HC 起燃特征不再互相关联, 这进一步反映了该技术在关于 O₂、HC 和 CO 的表面竞争方面的变化。但是, 还应该注意的是, 此处描述的该概念技术由于使用 Rh 而以显著高价格获得高性能。因此, 需要的是以有竞争力的价格获得相当的活性益处。

[0063] 这在图 5 中实现, 其中催化剂 A、B 和 C 下一代耐“猝灭”分层技术的性能 (T_{50} 和 Q_{50}) 与商业 DOC 分别在 HC 的两个浓度 (150ppm C1 和 450ppm C1 丙烯 / 丙烷 (3 : 1)) 下形成对比。注意 DOC B 和 C 表示基于平均 1/1/2008-1/1/2009 的 PGM 价格节省约 3% 金属。这些数据证实了耐猝灭技术对于起燃 (分别为 50、3 和 9°C) 的益处, 特别是在高 HC 浓度的条件下 (分别为 52、6 和 18°C)。对于 Q_{50} 存在类似的益处, 这再次证实对于 HC 中毒而言, 该新设计在循环的过程中的此时具有增加的稳定性。据预测该益处在通常的 EUDC 循环过程中特别重要, 所述 EUDC 循环在较低速加速期间和减速循环期间包括多个起燃和熄灭事件。提议观察到的所述益处是由于在顶涂层中存在 Pd, 其用作进料中瞬变 HC 毒物的“吸气剂”或可再生吸着剂, 方式类似于表 1 的含金属的预填充床。因此, 在低温下, 经过 Pd 层的大量 HC 保留 / 化学吸附在 Pd 上, 导致较低浓度的瞬变毒物扩散至 PtPd 底涂层, 并由此实现高 O₂ 解离吸附和反应, 伴随着起燃和猝灭益处。接着, 一旦底涂层达到起燃, 所得放热能够实现氧化脱附和保留在顶涂层中 Pd 活性中心上的任何 HC 物质的反应。

[0064] 根据在图 3 中限定的方案, 在 CO 和 HC 等温脉冲测试中进一步证实了新设计的增加的耐猝灭性。因此, 图 6 和 7 显示了高 Pd DOC 增强的性能。实际上, 与商业 DOC 不同, 两种技术在 170°C 下, 在 CO 和特别地 HC 脉冲下均表现出稳定的性能。而且, 当温度降低至 160°C (注意, 在标准起燃测试中, 对于催化剂 B 而言 160°C 低于 T_{50}) 时, 在稳定状态条件下均没有表现出猝灭。这进一步反映出 HC 和 CO 相对于 O₂ 的表面覆盖度对活性的影响。此外, 在 160°C 下的脉冲进一步区分了 DOC 以及 CO 相对于 HC 脉冲的对比的影响。催化剂 B 在 160°C 下, 在高和低 CO 浓度下均保持完全的 CO 转化, 但是比较而言, 高 HC 的后续脉冲表现出逐步的失活, 类似于活性中心被保留的“有毒的”、活性中心 - 封闭性源自丙烯的物质所滴定。而且, 当温度冷却至 150°C 时, 对于来自 (ex) HC 脉冲样品的测试再次表现出接近瞬间降低至 0% 的 CO 转化, 而对于来自 (ex) CO 脉冲测试再次显示了在催化剂被猝灭之前, 放热 / 失活从前端蔓延至核, 这与图 3 及其中提出的机理一致。催化剂 C 的性能甚至更好。因此, 在 160°C, 发现样品对于 CO 和 HC 脉冲均很稳定, 保持 100% 的 CO 转化, 要求入口 150°C 以“猝灭”样品。在 HC 脉冲测试中注意到另一有趣的特征。当样品被冷却至 150°C 时, 观察到开始失活, 但是当一引入 HC 脉冲, CO 氧化就稍微得以稳定, 伴随着床放热。但是, HC 脉冲一停止, 就发生完全的失活。由于 HC 物质的放热燃烧而促进的该亚稳定活性的现象之前已经在对于 Pt-Al₂O₃ 的 HC DeNO_x 上注意到 (R. Burch, P. Fornasiero, 和 B. W. L. Southward, J. Catal. 182(1999)p234)。此外, 注意到该样品在这两层均包含沸石仍给出优越的性能, 这与 US2008/0045405 A1 中的教导形成对比。

[0065] 在发动机测功器 (下文称为功率计) 的老化和测试试验 (图 8) 中进一步证实了新一代设计的有前景的 SGB 性能。此处, 测试的样品为新鲜的、在完全反应性气体流中在 650°C 下来自 (ex) 功率计老化 20h 和来自 (ex) 100 次后喷射 / 过滤器再生老化循环 (在过滤器再生循环中, 在 600°C 入口温度下经由合适的发动机装置将该部分加热 10 分钟, 然后将发动机切换至第二设定点以使得催化剂入口温度为 400°C, 引入后喷射燃料达 10 分钟以使得床温度为 750°C)。由这些测试获得的数据显示催化剂 B、C 和 D 相对于参

比 (Reference) 具有优越的性能。因此,在典型的非过滤器 /Euro 4 类型应用之后,老化部分显示出比 T_{50} 低 7-9°C,而在典型的 Euro 5 过滤器老化和起燃测试之后,益处增加至 9-14°C。而且,数据再次确认新一代技术在更高要求(即,通常用于 Euro 5 和超出发动机应用的更高的 CO 和 HC 浓度,起燃条件)下提供了特别的益处。

[0066] 图 9 比较了商业 DOC 120 gcf@3 : 1 相对于两个进一步分层 DOC 技术 E 和 F 的功率计老化和测试性能。在该情况中,通过标准 DPF 再生或通过攻击性的 DPF 再生(其中,在后喷射期间,400°C 催化剂入口温度和 850°C 催化剂床温度)而将样品老化。后者 DOC 就 PGM 负载量和类型 (160 gcf@1 : 1.13)、贱金属组分和贱金属负载量而言是等价的。在后者部分中仅有的区别在于将其中使用的 2 层体系颠倒。因此,催化剂 F 遵循新一代设计,即,更常规的 Pt-Pd 层在底涂层中,和仅含 Pd 的层在顶涂层中,而在催化剂 E 中,将层颠倒。这种层的颠倒导致催化剂活性的彻底改变。因此,催化剂 E 相比于参比表现出至多不过相同或更差的活性,这与之前的经验和对所采用的 PGM 类型和负载量的预期相符,而催化剂 F 保持了下一代设计的料想不到的益处。这些发现突出了该两层系统的特定协同作用,并进一步证实了本发明的新发现。因此,催化剂 F 的性能数据,以及本文中公开的各种其他实例是出乎意料的,且与 US2005/0045405 A1 中的实例和教导相反。

[0067] 采用该新的 DOC 设计获得的增强的性能在一定范围的 Pt : Pd 的比内是可行的。优选地,所述底涂层的 Pt : Pd 的比为约 20 : 1 至约 1 : 2,所述顶涂层的 Pt : Pd 的比为约 2 : 3 至约 0 : 1。因此,催化剂 G、H 和 J 相对于商业 DOC 参比均提供有竞争力的性能,如在图 10 的功率计性能汇总中所示。应该强调的是,在所有情况下,性能是相同的或者通常是更好的,同时分别节省了 2.84、2 和 4.88% 的 PGM。还应该强调的是,在 DPF 再生老化之后,特别是对于使用通常为 Euro 5 应用的排放和流动条件 (2250ppm CO, 750ppm HC(C1), 50ppm NO_x, GHSV 约 100,000h⁻¹) 的起燃活性而言,实现的性能益处越来越大。

[0068] 图 11 比较了图 10 的 DOC 部分的车辆性能数据。在典型的 Euro 4 发动机上的该测试证实了在功率计上观察到的益处。所有测试部分提供相同的或更好的活性,对于催化剂 G 和 H 而言观察到 CO 释放降低了高达 > 10%。在所有情况下,益处归因于优异的 EUDC 性能,即更好的起燃和对 HC 毒物增加的耐猝灭性。

[0069] 在图 12 中检查了以相同 PGM 类型和成本的 PGM 分布的影响。数据显示了活性对金属活性中心的显著差别。因此,催化剂的排序(优选较低的 CO T_{50})为 $K < \text{参比} < L = M$ 。这反映出催化剂的总体耐猝灭性。在催化剂 K 的情况下,看起来,在道次 2 中相对较高的 Pt 负载量,与较低的沸石含量相结合,导致催化剂的表现方式更像常规 DOC,即失去耐猝灭性。该问题的解决可以通过降低道次 2(催化剂 L)中的 Pt 含量或者通过显著增加两层中的沸石含量,由此提高 HC 清除,但是仅增加了成本和总的背压损失(压力降和性能损失)。因此,数据再次证实了在道次 2 中促成高 Pd/低 Pt 含量的最佳性能,这再次与 US2005/0045405 A1 中的发现相反。

[0070] 图 13 检查了应用第二层耐猝灭 DOC 作为部分或区域道次的可能性。此外,报道了一系列部分的性能,其中从第二道次中再次“节约”出 Pd 并将 Pd 移动至第一道次中。数据表明通过区域涂布,并与如图 13 中使用的较高沸石含量类型的结合,有可能增加第二层(区域)中的 Pt : Pd 的比而不会产生之前所述的不利影响。因此,N、O 和 P 部分显示出等效的性能。注意,此处未绘制与参比的比较,因为进行有意义比较的测试部分的 PGM 成本过

高。

[0071] 图 14 报道了在主 OEM 上进行后喷射老化 70h 后测试的三个 DOC 的车辆性能数据，在图 14 中进一步证实了第二层区域涂布的有效性。三个 DOC 包括内部 OEM 参比相对于常规 DOC 70gcf@3 : 2 (催化剂 Q) 和区域涂布的耐猝灭 DOC 70 gcf@3 : 2 (催化剂 R)。数据再次显示新一代 DOC 的明显性能益处，其对于具有相对冷的发动机出口温度（对于第一个 800s 平均为 150℃）的车辆，经过 NEDC 循环分别提供 79% CO 和 86% HC 转化，这与新一代设计的增强的起燃和降低的“猝灭”一致。

[0072] 图 15A/B 和 16A/B 显示两个商业 DOC 150 gcf@4 : 1 相对于新一代 DOC 210@1 : 1.10 在越来越苛刻的水热炉老化循环后的 SGB 性能数据。样品在 700℃, 25h, 10% 蒸气, 空气和 800℃, 25h, 10% 蒸气, 空气下老化后, 以核 2.22cm*2.54cm 进行测试。使用两个 SGB 测试方案进一步区分 HC 浓度和种类对于性能的影响。选择第一测试条件以模仿 Puro V 废气, 其包含 1000ppm CO, 600ppm C1 正辛烷, 180ppm C1 甲基苯, 75ppm C1 丙烯, 75ppm C1 甲烷, 80ppm NO, 3ppm SO₂, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 余量 N₂, 且总流量为 51/min, 以 10℃/min 的斜坡从 50℃ 上升至 300℃ (下文称为复合 HC 混合物测试)。第二套测试条件为更典型的“SGB”条件, 仅适用轻 HC 物质, 包含 350ppm CO, 120ppm H₂, 90ppm C1 丙烯, 180ppm C1 丙烷, 2ppm SO₂, 270ppm NO, 6% O₂, 10.7% CO₂, 3.5% H₂O 和余量 N₂, 且总流量为 51/min, 以 15℃/min 的斜坡从 100℃ 上升至 400℃ (下文称为仅 C3 的 HC 混合物测试)。在复合 HC 混合物测试中核的性能表明所有 DOC 对于低水平 SO_x 中毒的稳定性, 并且还再次确认新一代 DOC 的 CO 起燃益处, 再次观察到该益处随着老化循环的日益严重而增加。相反, 观察到 HC 性能遵循不同的趋势, 在 700℃ 之后催化剂 T 表现出最高平均 HC 转化。但是, 在 800℃ 老化后, 催化剂 U 的性能再次为最好的。该数据与技术的沸石含量一致, 催化剂 T 包含大于 40% 的较高沸石负载量, 这提供了在温和老化下有效的 HC 捕获, 但是在较严重的老化后经受捕获能力的显著下降。与仅 C3 的测试的比较呈现出略微不同的观察结果。在该情况中, HC 的选择除去了沸石对 HC 和总性能的可能影响。因此, 在这些条件下, 催化剂 U 在所有老化条件下表现出极强的性能, 在两种老化条件下均为大约 20℃ 的 T₅₀ 益处。而且, HC 性能也良好, 显示出在 700 和 800℃ 老化循环之间的较小 (如果有的话) 的改变。这归因于水热耐久的仅含 Pd 的 2 个道次 (pass) 以有利于特别是丙烷在较低温度下的高转化的能力, 常规设计不提供该能力。该观察结果再次与 US2005/0045405 A1 的权利要求相反, 在 US2005/0045405 A1 的权利要求中, 其要求保护“含 Pd 的 DOC 可使 Pt 转化石蜡的活性中毒……”。实际上, 此处的数据并未显示 Pt 由于 Pd 导致的任何中毒, 而是显示了 Pd 而非 Pt 是丙烷 (石蜡) 氧化的活性金属。

[0073] 通过比较图 17 和图 18 (其中检查了 Pt : Pd 的比对性能的影响) 可以发现常规 DOC 与新一代技术之间进一步的区别。在图 17 中, 显示了商业 DOC 在相同 PGM 含量但不同 Pt : Pd 的比 (120@3 : 1 相对于 120@2 : 1) 下的活性。在该情况中, 减少的 Pt 和增加的 Pd 含量与增加的起燃温度和 HC 较弱的氧化性能相关。而且, 2 : 1 DOC 还表现出更严重的失活曲线, 性能差距越来越大, 老化较严重。此外, 应该注意的是在 SO_x 老化后的技术恢复特别弱。这些趋势反映在 HC 性能比较上。总之, 如在 US2005/0045405 A1 中所述, 在常规 DOC 设计中, DOC 确切地表现出与增加的 Pd 含量相关的那种弱点。因此, 在图 18 中的性能数据甚至是更明显的比较。在本文中, 比较了三个下一代耐猝灭 DOC 的新鲜的和 800 空气 /

蒸气炉老化的性能。在 SGB 中,在钻孔的核 (1" *3") 中进行测试,使用的模型 (matrix) 为 400ppm CO(标准 CO) 或 1200ppm CO(高 (hi)CO),150ppm Cl 丙烯 / 丙烷 (3 : 1) 或 450ppm Cl(高 (hi)HC),12% O₂,150ppm NO,5% CO₂,5% H₂O 和余量 N₂,总流量 30l/min,以 15°C /min 斜坡上升 75-325°C。DOC 再次使用相同的总 PGM 含量,但是以不同的 Pt : Pd 的比 (120gcf 于 (@)2 : 1,1 : 1 和 1 : 2)。但是,在该情况中,不能看出 Pd 含量增加引起活性的相同减少。实际上,在低 CO、高 CO 或高 HC 的条件下的 2 : 1 和 1 : 1 技术的性能 (新鲜的和老化的) 在几度内。实际上,在老化后,起燃温度在实验误差内,这可能反映了道次 1 涂层的固有活性,道次 2 的 PGM 含量仍足以清除瞬变有毒 HC 物质 (据信是抑制起燃的原因)。1 : 2 的性能略差,但是在老化后,其仍然相当有竞争力,特别是该技术表现出节省了 35% 的 PGM。总之,根据这些数据主要观察到关于 PGM 比的非典型响应,以及通过使用耐猝灭分层设计,高 Pd 含量 DOC 可以提供与高 Pt DOC 有竞争力的和相同的性能,这与之前的工作,例如 US2005/0045405 A1 形成对比。

[0074] 应该进一步注意的是,本文中的术语“第一”、“第二”和类似术语并不表示任何重要性次序,而是将一个要素与另一要素区分开,本文中的术语“一个”并不表示对数量的限定,而是表示存在至少一个提及的项目。此外,本文中公开的所有范围是包括性的和可结合的,例如“至多约 25 重量百分比 (重量%),合意地,约 5 重量%至约 20 重量%,更合意地,约 10 重量%至约 15 重量%”的范围包括所述范围的端点和所有中间值,例如“约 5 重量%至约 25 重量%,约 5 重量%至约 15 重量%”等。

[0075] 在一个实施例中,催化装置可以包括布置在基底周围的外壳,压缩点火氧化催化剂布置在基底上。而且,用于处理压缩点火废气流的方法可以包括:将柴油废气流引入压缩点火氧化催化剂中;并且氧化废气流组分。

[0076] 将氧化铝或其他合适的载体与其他催化剂材料组合在一起以形成混合物,干燥 (主动地或被动地) 并且任选地煅烧,从而将催化剂材料包含在配制剂中。更具体地,可通过将氧化铝与水以及任选地 pH 控制剂 (例如无机或有机酸和碱) 和 / 或其他组分结合在一起而形成浆料。催化材料 (例如催化金属如 Pt) 可以以盐 (例如无机盐和 / 或有机盐) 的形式加入。接着,可将该浆料涂布在合适的基底上。将涂布的产物干燥,并进行加热处理以将涂层固定在基底上。

[0077] 催化剂还可以包含沸石。可能的沸石包括 Y 型沸石、beta(β) 沸石、ZSM-5、磷酸硅铝酸盐 (SAPO, 例如 SAPO34) 等等,以及包含前述沸石中的至少一种的组合。沸石可以例如具有约 25 至约 80,更具体地,约 35 至约 60 的硅铝比 (Si : Al)。如果使用沸石,可将其与催化材料一起加入浆料中 (例如在煅烧催化材料之前)。

[0078] 可以对该浆料进行干燥和热处理,例如在约 500°C 至约 1,000°C,或者更具体地约 500°C 至约 700°C 的温度下,以形成成品催化剂配制剂。可替代地,或者另外地,可将浆料涂布在基底上,然后进行热处理,如上所述,以调节载体的表面积和晶体结构。一旦对载体进行了热处理,可任选地将催化剂金属布置在载体上。因此,可在通过另外的涂布步骤和 / 或通过将经涂布的基底暴露于包含催化金属的液体而将涂层固定在基底上之后,加入催化剂金属。

[0079] 负载的催化剂包含 PGM(Pt、Pd、Rh 等) 或更优选 PGM、(改性的) 氧化铝和沸石,以及任选地储氧 (OS) 材料的组合。催化剂中这些组分的量可以为:约 0.1 重量%至约 10

重量% PGM、约 50 重量%至约 80 重量% (改性的) 氧化铝、约 5 重量%至约 50 重量% OS, 和约 10 重量%至约 50 重量%沸石;或者更具体地,约 1 重量%至约 5 重量% PGM、约 40 重量%至约 60 重量%改性的氧化铝、约 5 重量%至约 20 重量%的 OS 和约 20 重量%至约 40 重量%沸石。

[0080] 可将负载的催化剂布置在基底上。基底可包括任何设计用于所需环境,例如压缩点火发动机(例如柴油发动机)环境的材料。一些可能的材料包括堇青石、碳化硅、金属、金属氧化物(例如氧化铝等)、玻璃及类似物以及包含前述材料中的至少一种的混合物。这些材料可以以如下形式:填充材料、挤出物、箔、预成型品、衬垫、纤维材料、整料(例如蜂窝结构等)、其他多孔结构(例如多孔玻璃、海绵体)、泡沫、分子筛等(取决于特定的装置),以及包含前述材料和形式中的至少一种的组合,例如金属箔、开孔氧化铝海绵和多孔超低膨胀玻璃。此外,这些基底可以用氧化物和/或六铝酸盐进行涂布,例如用六铝酸盐皮(scale)涂布的不锈钢箔。

[0081] 尽管基底可以具有任何尺寸或几何形状,但是优选对尺寸和几何形状加以选择以最优在给定的废气排放控制装置设计参数中的几何面积。通常,基底具有蜂窝几何形状,其中具有贯穿蜂巢的通道,其具有任何多边的或圆的形状,出于便于制造和增加的表面积的原因,优选为大体上正方形、三角形、五角形、六角形、七角形或八角形或类似的几何形状。

[0082] 一旦负载的催化材料在基底上之后,就可将基底布置在外壳上以形成转化器。外壳可具有任何设计,并包含任何适于所述应用的材料。适于外壳的合适材料可以包括金属、合金等等,例如铁素体不锈钢(包括不锈钢如 400 系列,例如 SS-409、SS-439 和 SS-441)及其他合金(例如包含镍、铬、铝、钼等的那些,以获得在操作温度下或在氧化或还原氛围下提高的稳定性和/或耐蚀性)。

[0083] 而且,以与外壳类似的材料,可将端锥(endcone)、端板、排气歧管罩和类似物以一端或两端同心固定,并固定于外壳以提供气密密封。这些组件可分别形成(例如模塑或类似方式)或者可使用例如旋压成形等的方法与外壳整体地形成。

[0084] 可将保留材料设置在外壳和基底之间。保留材料(其可以以衬垫、颗粒等的形式)可以为膨胀性材料,例如包含蛭石组分,即,施加热会膨胀的组分的材料、非膨胀性材料或其组合。这些材料可包含陶瓷材料,例如陶瓷纤维和其他材料例如有机和无机粘合剂及类似物,或者包含前述材料中至少一种的组合。

[0085] 因此,将包含高 Pd 含量分层 DOC 的经涂布的整料引入压缩点火发动机的废气流中。这提供了一种处理所述压缩点火废气流以降低环境毒物浓度的方法,该方法使所述柴油废气流在净氧化条件(富氧)下经过前述压缩点火氧化催化剂以有利于催化转化/氧化成更环境友好的产物。

[0086] 本领域技术人员通过详细说明书、附图和所附权利要求书将领会和理解上述催化剂和方法以及其他特征。

[0087] 实施例

[0088] 制备 A 部分的程序如下:使氧化铝在 pH 约 4.5 下成浆,研磨至 d_{50} (颗粒的 50% 的直径)为 4 ± 0.5 微米,确认 d_{90} 。向浆料中加入所需的 β 40 粉末,校正烧失量(LOI)。如果需要,将组合的浆料再次研磨以保持 d_{50} 。接着取所需浓度的硝酸铂溶液,根据需要合适的

流变改性剂缓慢稀释,然后向研磨的浆料中逐滴加入溶液。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌浆料 2 小时。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 1 小时以允许金属的完全化学吸附。然后,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。道次 2:向去离子水中加入钡盐和所需的 pH 改性剂,然后加入 OS 组分,并进行混合。接着,剧烈混合下缓慢加入氧化铝,然后将所得浆料研磨至 d_{50} 为 6-8 微米, d_{90} 为 20-25 微米,且 100% 合格 < 60 微米。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。称重浆料并确定 LOI,由此计算所需的 PGM 质量。在 pgm 添加之前将浆料的 pH 调节为 5-6。向浆料涡流中经 30 分钟加入硝酸钯溶液,恰当使用碱以防止浆料的 pH 值达到低于 3。搅拌 2 小时以允许 Pd 的完全化学吸附。接着,向浆料涡流中逐滴加入硝酸铈,再次用碱防止 pH 达到低于 3。搅拌 1 小时。检查比重和 pH,进行调节以有利于在单道次中的涂布。然后,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。

[0089] 制备 B 部分的程序如下:使 SCFA-90 在 pH 约 4.5 下成浆,研磨至 d_{50} 为 4 ± 0.5 微米,确认 d_{90} 。接着取所需浓度的硝酸钯溶液,根据需要用合适的流变改性剂缓慢稀释,然后将溶液逐滴加入浆料中。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌浆料 2 小时。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 1 小时以允许金属的完全化学吸附。然后,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。道次 2:向去离子水中加入钡盐和所需的流变 pH 改性剂,并混合。接着,在 $20 < T < 25^{\circ}\text{C}$ 下剧烈混合下缓慢加入 HP14/150 Zr 5 氧化铝,然后将所得浆料研磨至 d_{50} 为 5-6 微米,确认 d_{90} 和 100% 合格。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。称重浆料并确定 LOI,由此计算所需的 PGM 质量。在 pgm 添加之前将浆料的 pH 调节为 5-6。向浆料涡流中经 30 分钟加入硝酸钯溶液,恰当使用碱以保持浆料的 pH 值大于 3。搅拌 3 小时以允许 Pd 的化学吸附。确认并调节比重和 pH 以有利于单道次的涂布。涂布整料,并在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 ≥ 1 小时。

[0090] 制备 C 部分的程序(如同在测试技术中所用的)如下:使氧化铝在 pH 约 4.5 下成浆,研磨至 d_{50} 为 4 ± 0.5 微米,确认 d_{90} 。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。接着取所需浓度的硝酸钯溶液,根据需要用合适的流变改性剂缓慢稀释,然后将溶液逐滴加入到经研磨的氧化铝浆料中。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌浆料 2 小时。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 1 小时以允许金属的完全化学吸附。然后,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。道次 2:向去离子水中加入钡盐和所需的流变 pH 改性剂,并混合。接着,在 $20 < T < 25^{\circ}\text{C}$ 下剧烈混合下缓慢加入氧化铝,然后将所得浆料研磨至 d_{50} 为 5-6 微米,确认 d_{90} 和 100% 合格。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少

的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。称重浆料并确定 LOI,由此计算所需的 PGM 质量。在 pgm 添加之前将浆料的 pH 调节为 5-6。向浆料涡流中逐滴加入硝酸钯溶液,恰当使用碱以保持浆料的 pH 值小于 3。搅拌 3 小时以允许 Pd 的化学吸附。检查比重和 pH,进行调节以有利于涂布。涂布整料,并在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。

[0091] 制备 G 部分的程序如下:使氧化铝在 pH 为 3.5-5 下成浆,研磨至 d_{50} 为 4 ± 0.5 微米,确认 d_{90} 。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。接着取所需浓度的硝酸铂溶液,根据需要用合适的流变改性剂稀释,然后将溶液逐滴加入到经研磨的氧化铝浆料中。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌 2 小时。接着,逐滴加入硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。搅拌 1 小时以进行完全化学吸附。然后,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。道次 2:向去离子水中加入钡盐和任何所需的流变 /pH 改性剂,并混合。接着,在 $20 < T < 25^{\circ}\text{C}$ 下剧烈混合下缓慢加入 MI-386,然后将所得浆料研磨至 d_{50} 为 5-6 微米,确认 d_{90} 和 100% 合格。

[0092] 加入 La 盐和 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。称重浆料并确定 LOI,由此计算所需的 PGM 质量。在 pgm 添加之前将浆料的 pH 调节为 5-6。向浆料涡流中经 30 分钟加入硝酸钯溶液,恰当使用碱以防止浆料的 pH 值达到低于 3。搅拌 2-3 个小时以允许 Pd 的完全化学吸附。检查比重和 pH,进行调节以有利于在单道次中的涂布。然后,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。

[0093] 用于制备 R 部分的程序(如在 OEM 测试试验中所提出的):首先制备“白色”涂层母料,即完整批次的金属氧化物组分。

[0094] 在 $15 < T < 25^{\circ}\text{C}$ 下,持续混合下,向包含任何所需的流变性和 pH 改性剂的去离子水中加入 HP14/150Zr 氧化铝,以保持 pH 为 4.5,以及保持平滑流动的浆料。在加入过程中,开始研磨以确保浆料保持自由流动特性可能是必须的。研磨以使 d_{50} 为 6-8 微米, d_{90} 为 20-25,且 100% 合格 < 60 微米。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 、 d_{100} 。将浆料分成两批,用于道次 1 和道次 2。道次 1- 获得硝酸铂,且根据需要用合适的流变改性剂缓慢稀释,然后将溶液逐滴加入到经研磨的氧化铝浆料中。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌浆料 2 小时。检查 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 以确认未发生 PGM 的聚集。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 1 小时以允许金属的完全化学吸附。将浆料的 pH 调节为 3-3.5,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。道次 2:向母浆料中加入钡盐,并混合。称重浆料并确定 LOI,由此计算所需的 PGM 质量。在 pgm 添加之前将浆料的 pH 调节为 5-6。取所需浓度的硝酸铂溶液,根据需要用合适的流变改性剂缓慢稀释,然后将溶液逐滴加入到经研磨的氧化铝浆料中。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅

拌浆料 2 小时。检查 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 以确认未发生 PGM 的聚集。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加过程中监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 3 小时以允许金属的完全化学吸附。再次确认 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 。将浆料的 pH 调节为 3-3.5,在道次 1 中使用合适的活塞或其他计量装料涂布器沿着部件 75% 的长度涂布整料,并在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。

[0095] 用于制备 X、Y 和 Z 部分的程序(如在测试技术中所使用的)如下:首先制备“白色”涂层母料,即完整批次的金属氧化物组分。在 $15 < T < 25^{\circ}\text{C}$ 下,持续混合下向包含任何所需的流变性和 pH 改性剂的去离子水中加入氧化铝,以保持 pH 为 4.5。研磨以使 d_{50} 为 6-8 微米, d_{90} 为 20-25,且 100% 合格 < 60 微米。加入 β 40 粉末,校正 LOI,用最少的去离子水以保持浆料流变性和粘度。根据需要,轻轻研磨所得浆料以保持 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 。将浆料分成两批,用于道次 1 和道次 2。道次 1-取所需浓度的硝酸钯溶液,根据需要用合适的流变改性剂缓慢稀释,然后将溶液逐滴加入到经研磨的氧化铝浆料中。在金属添加前并且在 Pt 添加期间浆料的 pH 必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌浆料 2 小时。检查 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 以确认未发生 PGM 的聚集。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 1 小时以允许金属的完全化学吸附。将浆料的 pH 调节为 3-3.5,在道次 1 中涂布整料,在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。道次 2:向母浆料中加入钡盐,并混合。称重浆料并确定 LOI,由此计算所需的 PGM 质量。在 pgm 添加之前将浆料的 pH 调节为 5-6。取所需浓度的硝酸钯溶液,根据需要用合适的流变改性剂缓慢稀释,然后将溶液逐滴加入到经研磨的氧化铝浆料中。浆料的 pH 在金属添加前并且在 Pt 添加期间必须低于 6.0,监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。在金属添加后,用碱将 pH 调节至 3.5,搅拌浆料 2 小时。检查 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 以确认未发生 PGM 的聚集。接着,逐滴加入所需浓度的硝酸钯溶液,也在金属添加期间监测 pH 并恰当使用碱以防止浆料的 pH 值低于 3.0。将所得混合物搅拌 3 小时以允许金属的完全化学吸附。再次确认 d_{50} 、 d_{90} 和 d_{100} 。将浆料的 pH 调节为 3-3.5,在道次 1 中使用合适的活塞或其他计量装料涂布器沿着部件 50% 的长度涂布整料,并在 $\geq 540^{\circ}\text{C}$ 的温度下煅烧 ≥ 1 小时。

[0096] 附图的 DOC 整料关键词:注意,道次 1 = 底涂层

[0097] PtPd 120@3 : 1 参比:103.7g/l SCFA-90 30Pt 90Pt 36.6g/l β 沸石 SAR 40

[0098] A:道次 1-79.43g/l SCFA-90 17gcf Pd 51gcf Pt 12.22g/l β -40

[0099] 道次 2-61.1HP14/150 Zr5 7.6Ba 60gcfPd 6gcfRh 15.3 β -405.3CeZrLaPrO₂

[0100] B:道次 1-91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt

[0101] 道次 2-61 HP14/150-Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 27.45 β -40

[0102] C:道次 1-91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 13.725 β -40

[0103] 道次 2 61 HP14/150-Zr5 7.9Ba 60gcfPd 13.725 β -40

[0104] D:道次 1-91.5 SCFA-9025gcf Pd 75gcf Pt 13.725 β -40

[0105] 道次 2-61 HP14/150-La4 7.9Ba 60gcf Pd 13.725 β -40

[0106] E:道次 1-61.1 MI-3867.9Ba 60gcf Pd 0.02 La₂O₃

[0107] 道次 2-91.65 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 27.5 β -40

[0108] F:道次 1-91.65 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 27.5 β -40

- [0109] 道次 2-61.1 MI-386 7.9Ba 60gcfPd 0.02La₂O₃
- [0110] G:道次 1-91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 12.2 β-40
- [0111] 道次 2-61.1 MI-386 7.9Ba 60gcfPd 0.02La₂O₃ 12.2 β-40
- [0112] H:道次 1-91.5 SCFA-90 27gcf Pd 81gcf Pt
- [0113] 道次 2-61.1 MI-386 7.9Ba 35gcf Pd 0.02 La₂O₃ 27.45 β-40
- [0114] J:道次 1-91.5 SCFA-90 22gcf Pd 66gcf Pt
- [0115] 道次 2-61.1 MI-386 7.9Ba 95gcfPd 0.02 La₂O₃ 27.45 β-40
- [0116] K:道次 1-91.5 SCFA-90 25gcf Pd 50gcf Pt 13.725 β-40
- [0117] 道次 2-61.1 HP14/150 Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 25gcf Pt 13.725 β-40
- [0118] L:道次 1-91.5 SCFA-90 25gcf Pd 65gcf Pt 13.725 β-40
- [0119] 道次 2-61.1 HP14/150 Zr5 7.9Ba 60gcfPd 10gcfPt 13.725 β-40
- [0120] M:道次 1-80.825 SCFA-90 25gcf Pd 50gcf Pt 21.35 β-40
- [0121] 道次 2-61.1HP14/150 Zr5 7.9Ba 60gcfPd 25gcfPt 16.775 β-40
- [0122] N:道次 1-91.5 HP14/150 Zr5 40gcf Pd 80gcf Pt 32.33 β-40
- [0123] 区域道次 2-49.4 HP14/150 Zr5 7.9Ba 52gcf Pd 16gcf Pt 17.446 β-40 50%
- [0124] O:道次 1-91.5 HP14/150 Zr5 54gcf Pd 80gcf Pt 32.33 β-40
- [0125] 区域道次 2-49.4 HP14/150 Zr5 7.9Ba 24gcfPd 16gcfPt 17.446 β-40 50%
- [0126] P:道次 1-91.5 HP14/150 Zr5 58gcfPd 80gcfPt 32.33 β-40
- [0127] 区域道次 2-49.4 HP 14/150 Zr5 7.9Ba 16gcf Pd 16gcf Pt 17.446 β-40 50%
- [0128] Q:商业样品 - 未分析贱金属组分
- [0129] R:道次 1-91.65 HP14/150 Zr5 17gcf Pd 40gcf Pt 32.383 β-40
- [0130] 区域道次 2-49.49 HP14/150 Zr5 14.667gcfPd 2.667gcfPt 17.47 β-40 75%
- [0131] S:商业样品 - 未分析贱金属组分
- [0132] T:134.2 SCFA-90 30Pd 123Pt 48.8 β-40
- [0133] U:道次 1-91.5 SCFA-90 30gcfPd 100gcfPt 13.725 β-40
- [0134] 道次 2-61 HP14/150 Zr5 7.9Ba 80gcfPd 13.725 β-40
- [0135] V:103.7 SCFA-90 40 Pd 80Pt 36.6 β-40
- [0136] W:道次 1-82.5 HP14/150 Zr5 30gcf Pd 75gcf Pt 29.1 β-40
- [0137] 区域道次 249.4 HP 14/150 Zr5 1.2Ba 20gcf Pd 10gcf Pt 17.47 β-40 50%
- [0138] X:道次 1-82.5 HP14/150 Zr5 50gcf Pd 55gcf Pt 29.1 β-40
- [0139] 区域道次 2-49.4 HP 14/150 Zr5 1.2Ba 20gcfPd 10gcfPt 17.47 β-40 50%
- [0140] Y:道次 1-82.5 HP14/150 Zr5 70gcf Pd 35gcf Pt 29.1 β-40
- [0141] 区域道次 2-49.4 HP 14/150 Zr5 1.2Ba 20gcfPd 10gcf Pt 17.47 β-40 50%
- [0142] 尽管上文参照示例性实施例描述了本发明,但是本领域技术人员应该理解的是,在不背离本发明的范围和普遍原理的情况下,可进行各种改变且可对其要素进行等价替换。此外,可在不背离本发明实质范围的情况下进行很多修正以适应本发明教导的特定情况或材料。因此,旨在使本发明不限于为进行本发明而设想的作为最佳方式公开的特定实施例,而是使本发明包括落入所附权利要求书范围内的所有实施例。

对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3:1, 在 SGB 测试中, 丙烯/丙烷对 CO 起燃 (T_{50}) 的影响 (1*3"核, 在 650°C 于 10%蒸气/空气中老化 20h)

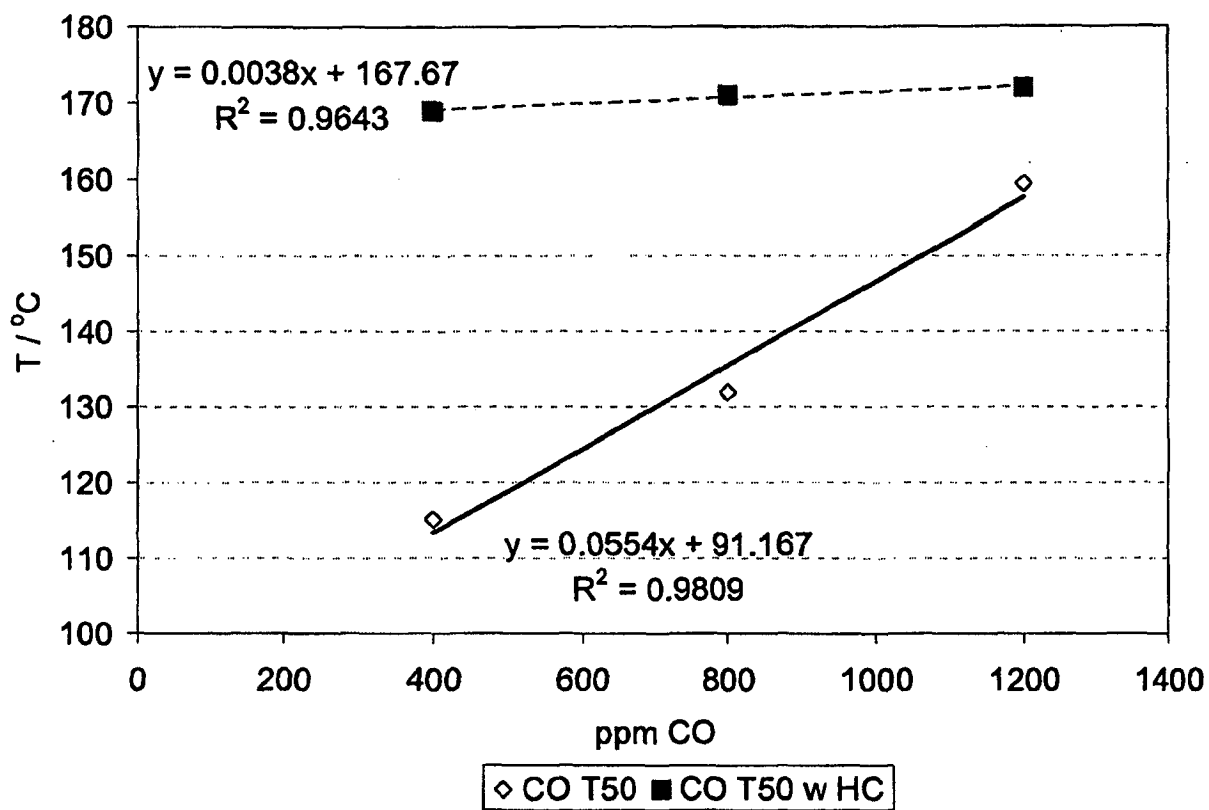


图 1

对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3:1, 在 SGB 测试中, 起燃与猝灭/熄灭性能的比较 (1*3"核, 在 650°C 于 10%蒸气/空气中老化 20h)

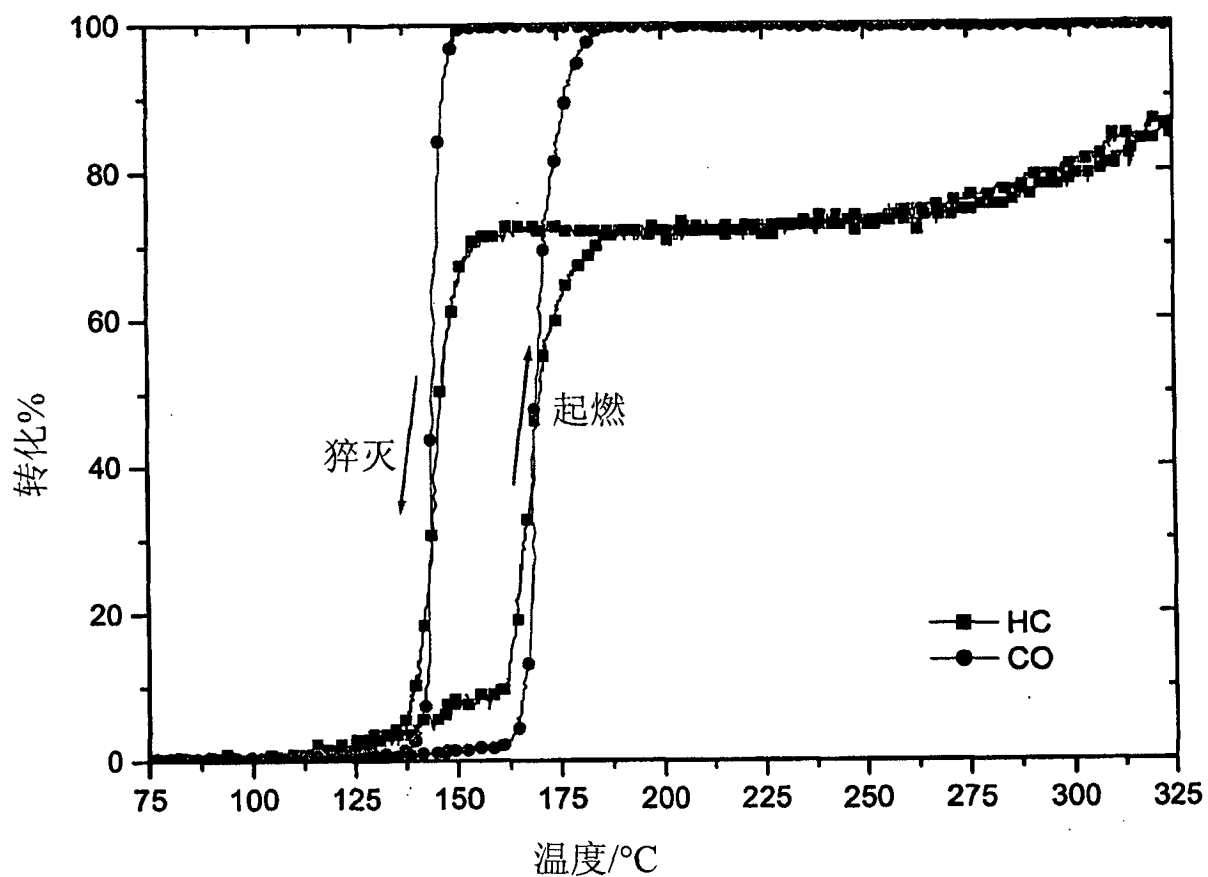


图 2

对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3:1, 在 170、160 和 150°C 下 CO 或 HC 脉冲对等温活性的影响 (1*3"核, 在 650°C 下于 10%蒸气/空气中老化 20h)

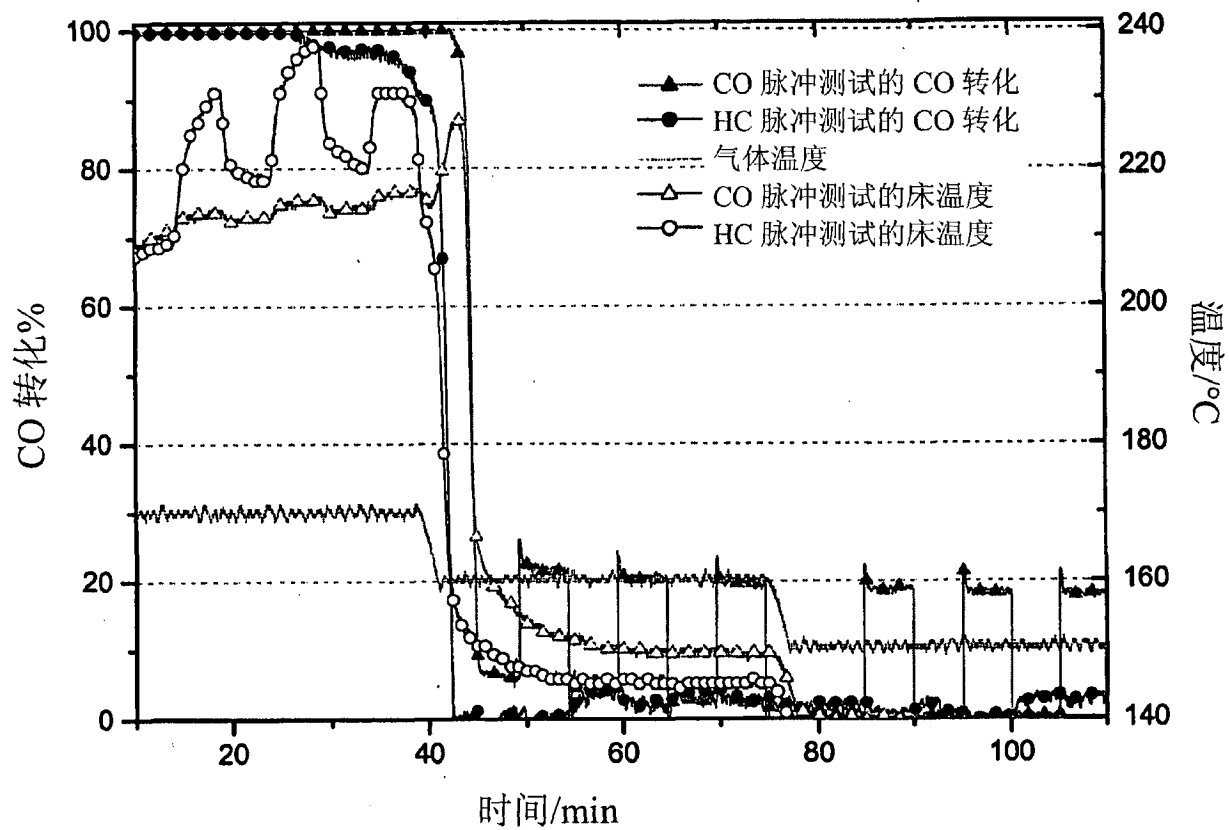


图 3

对于催化剂 A，起燃与猝灭/熄灭性能的比较（1*3"核，在 650°C 下于 10%蒸气/空气中老化 20h）

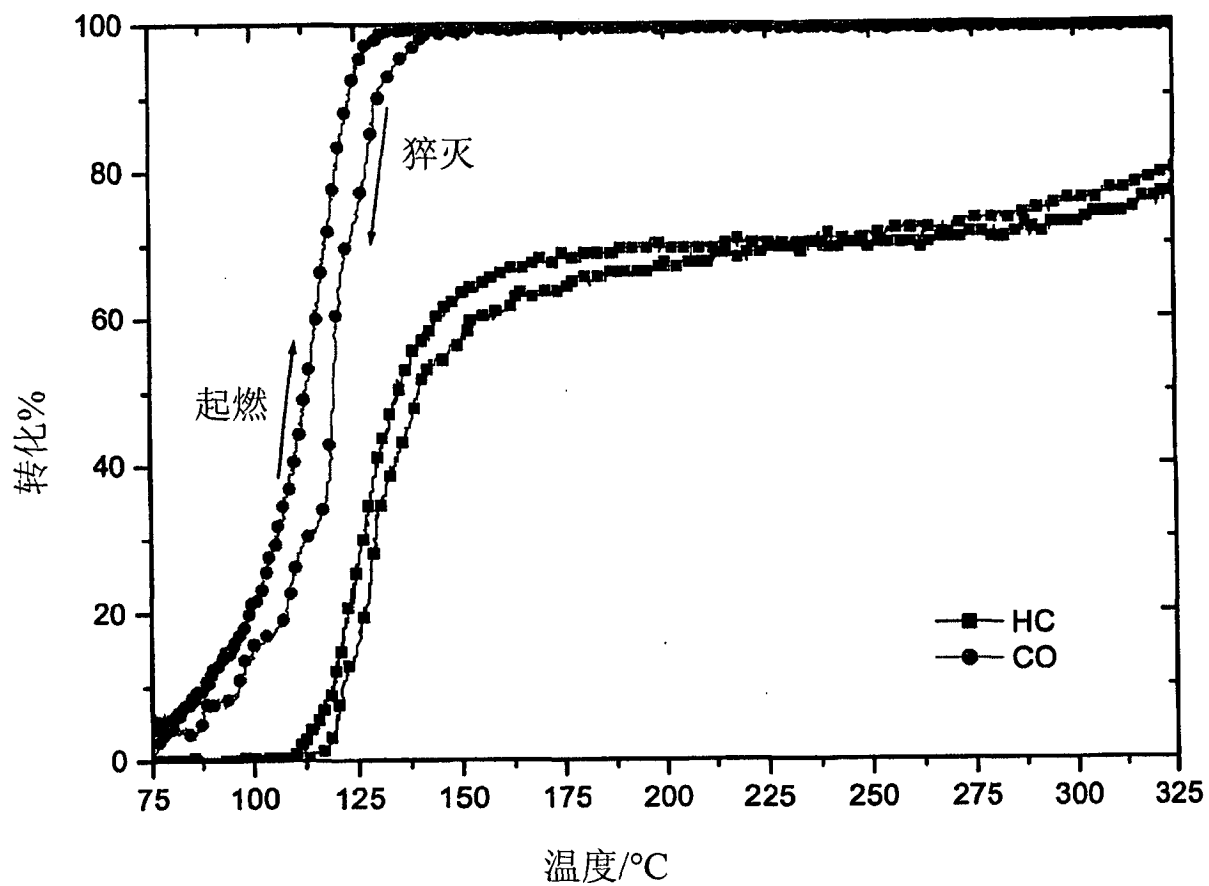


图 4

对于常规 PtPd DOC 120 gcf@3:1, 和三种耐“猝灭”DOC 技术, 起燃与猝灭/熄灭性能的比较 (所有样品以 1*3"核测试, 在 650°C 下于 10%蒸气/空气中老化 20h)。催化剂 B 和 C 均为 160 gcf@1:1.13Pt:Pd。

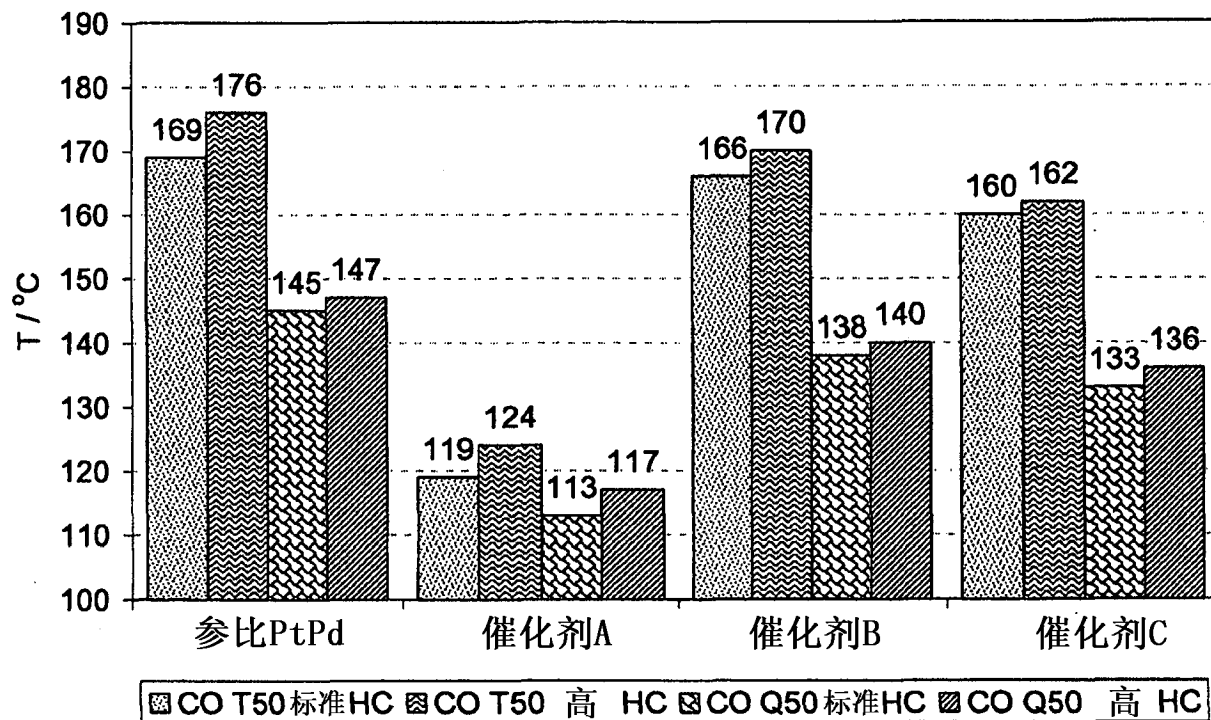


图 5

对于耐“猝灭”DOC 催化剂 B, PtPd 160 gcf@1:1.13, 在 170、160 和 150°C 下 CO 或 HC 脉冲对等温活性的影响 (1*3"核, 在 650°C 下于 10%蒸气/空气中老化 20h)

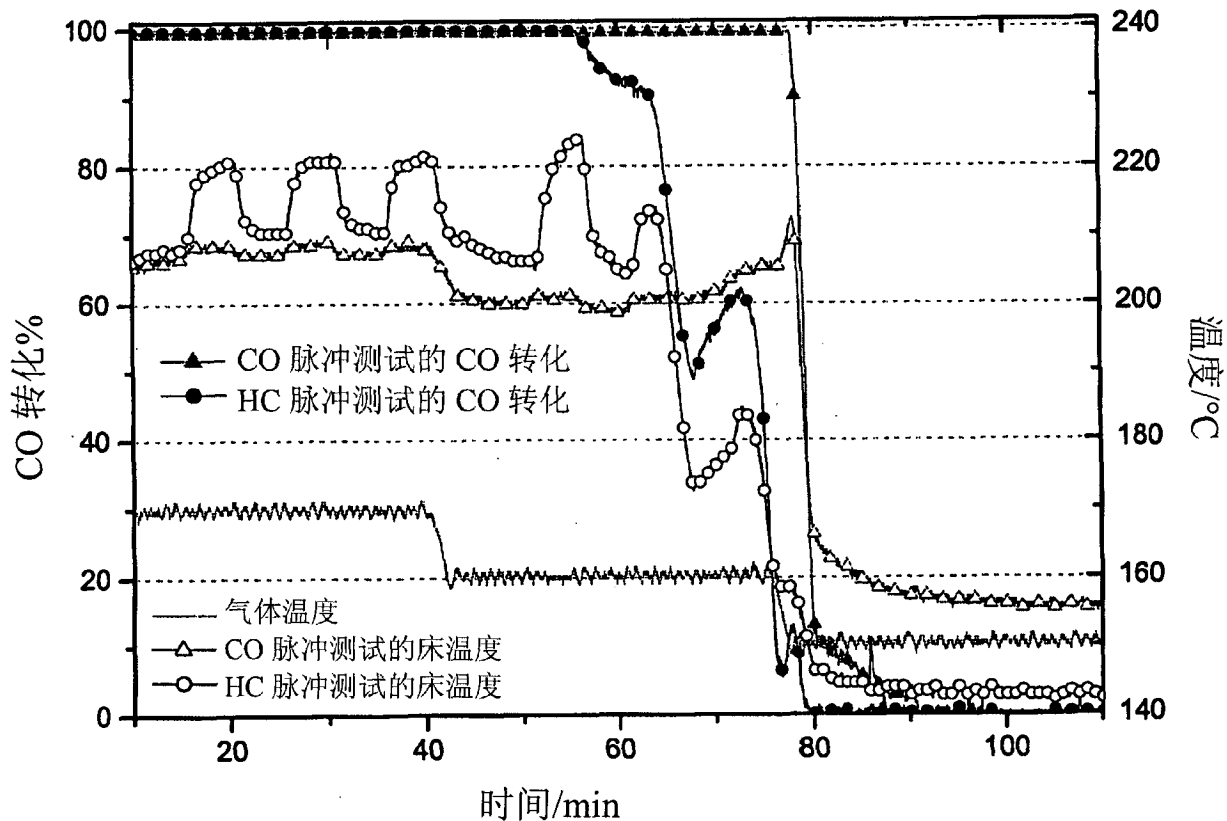


图 6

对于耐“猝灭”DOC 催化剂 C, PtPd 160 gcf@1:1.13, 在 170、160 和 150°C 下 CO 或 HC 脉冲对等温活性的影响 (1*3"核, 在 650°C 下于 10%蒸气/空气中老化 20h)

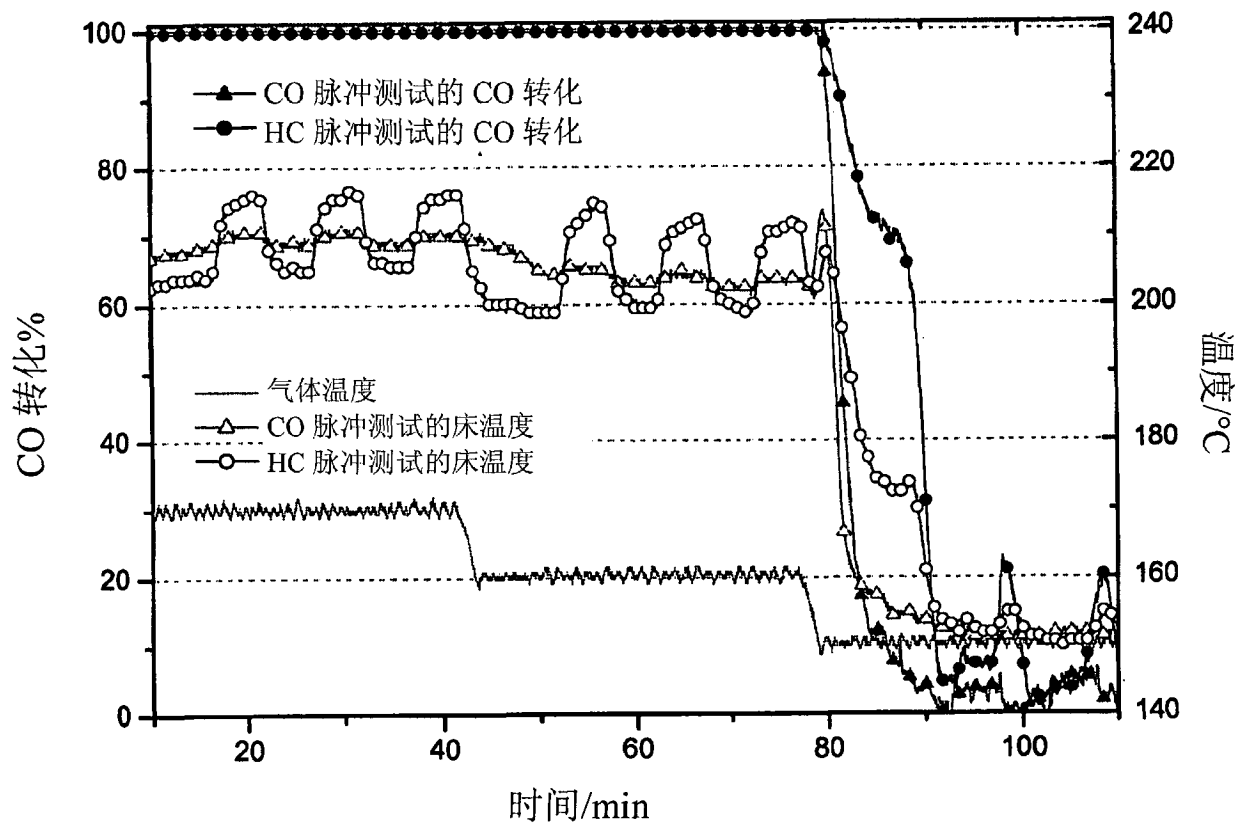


图 7

常规 DOC, 120 gcf PGM@3:1 相对于耐“猝灭”高 Pd DOC 技术@ 160 gcf Pt:Pd 1:1.13 的发动机功率计老化和测试

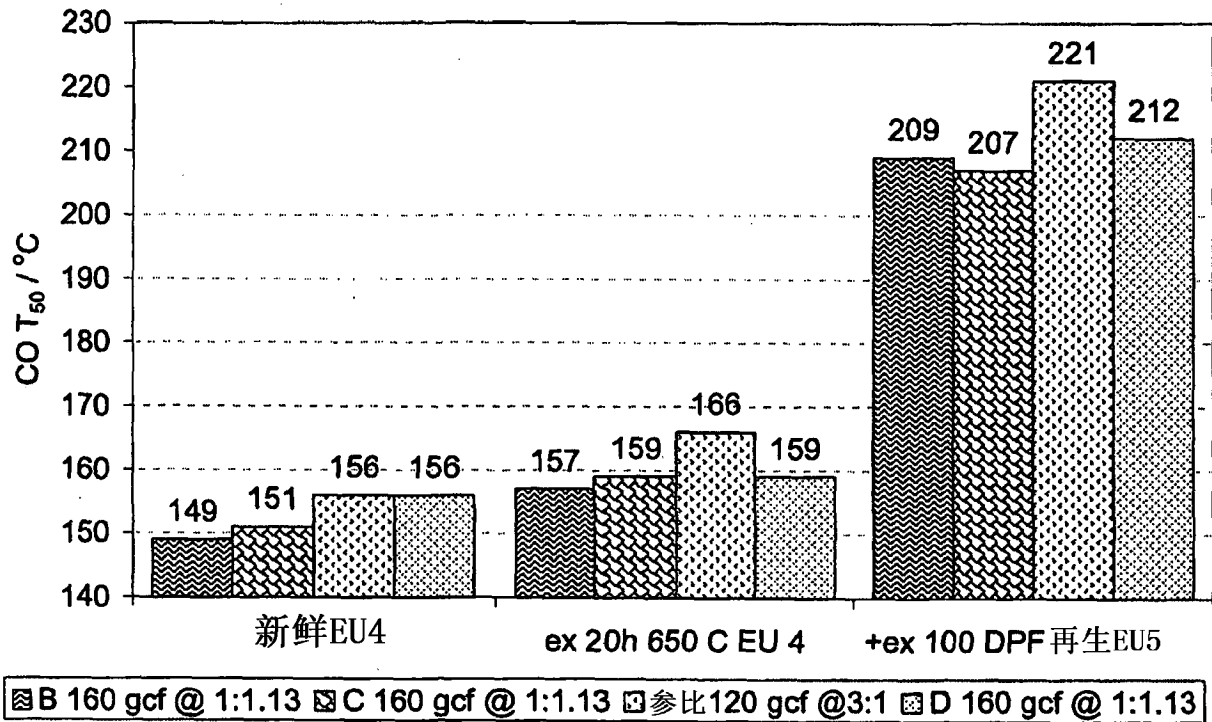


图 8

常规 DOC, 120 gcf PGM@3:1 相对于耐“猝灭”高 Pd DOC 技术@ 160 gcf Pt:Pd 1:1.13 的发动机功率计老化和测试

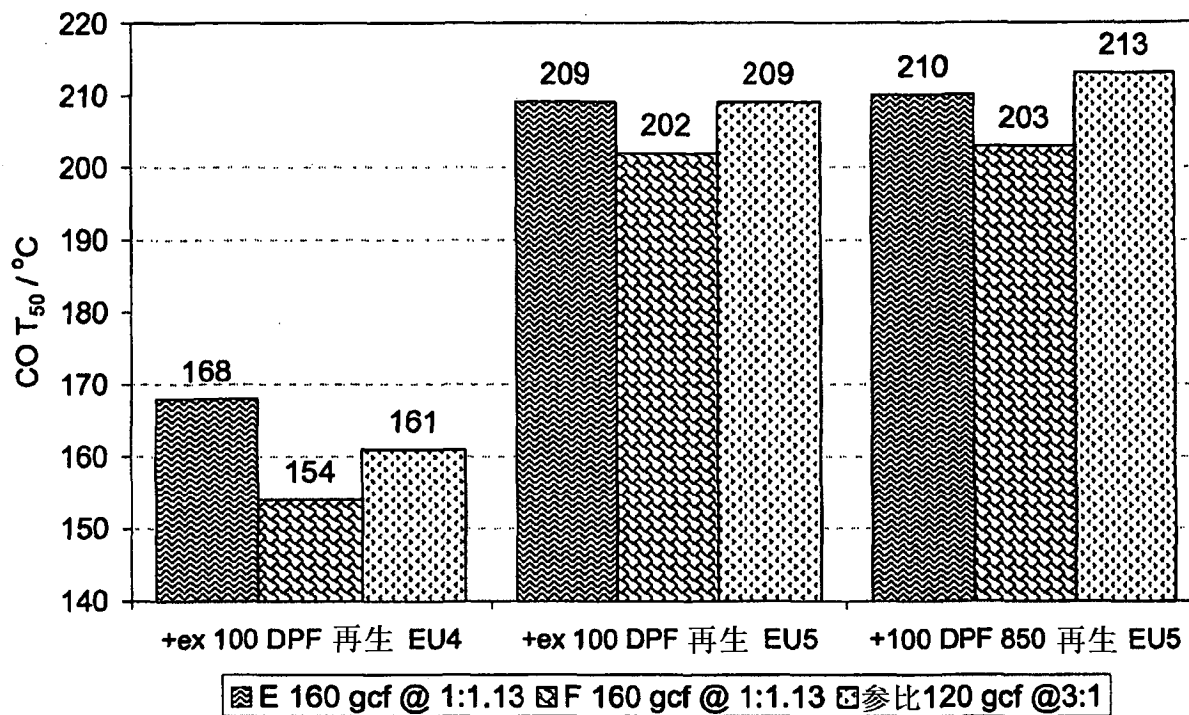


图 9

常规 DOC, 120 gcf PGM@3:1 相对于耐“猝灭”DOC 技术在不同 PGM 负载量和 Pt:Pd 比下的发动机功率计老化和测试。催化剂 G 为 160 gcf@1:1.13, H 为 143 gcf@1:1.13, J 为 183 gcf@1:1.77。

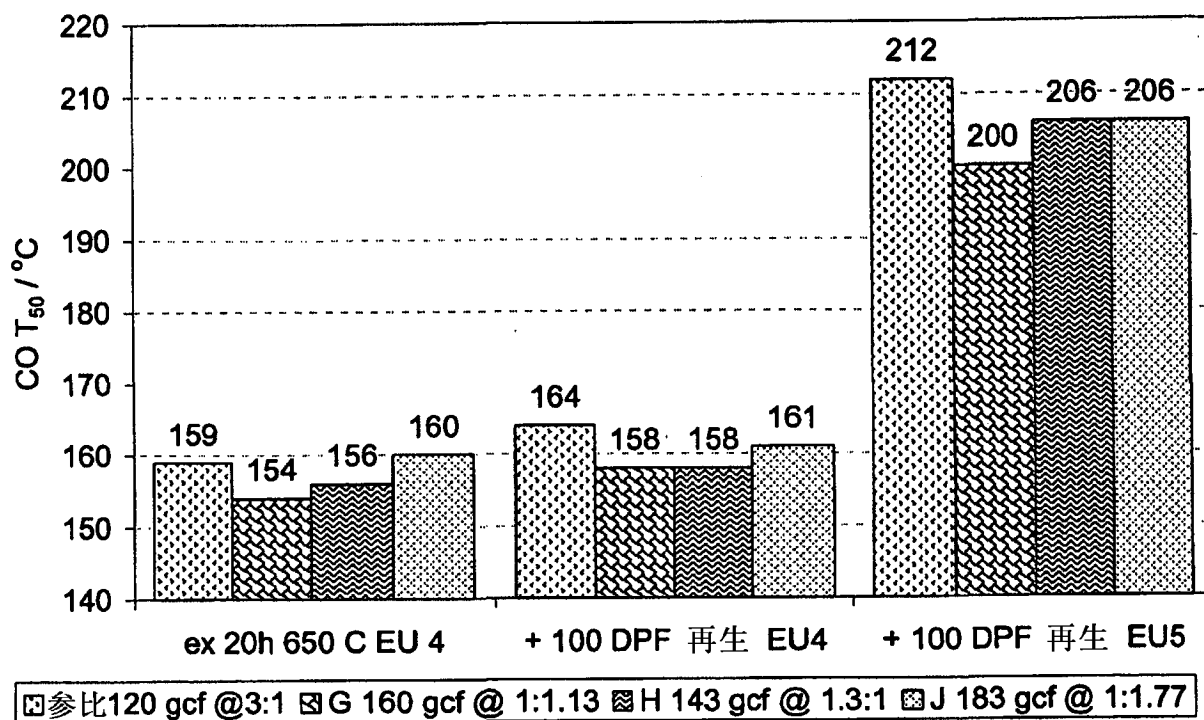


图 10

图 10 的 DOC 技术的车辆性能

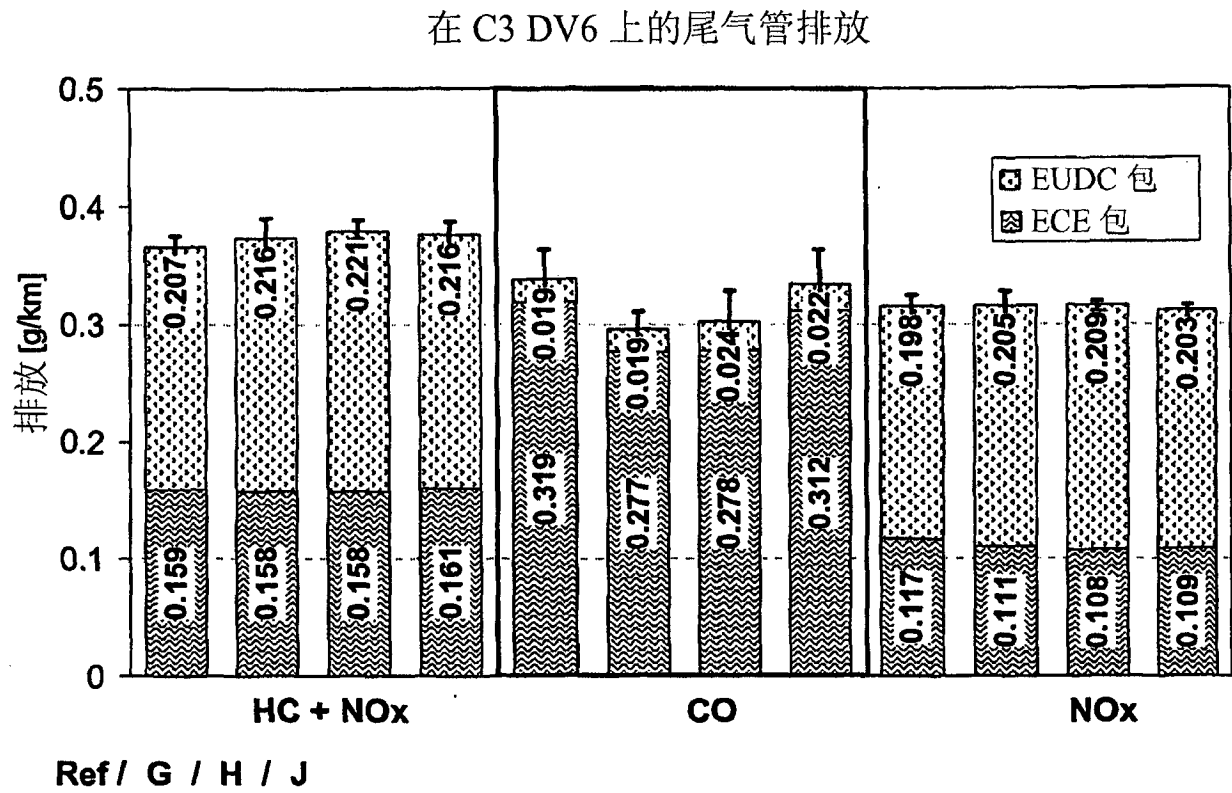


图 11

发动机功率计老化和测试, 常规 DOC, 120 gcf PGM@3:1 相对于耐“猝灭”高 Pd DOC 技术 (均以 160 gcf, 1:1.13, 在道次 1 和道次 2 中具有不同的 Pt: Pd 分布)。

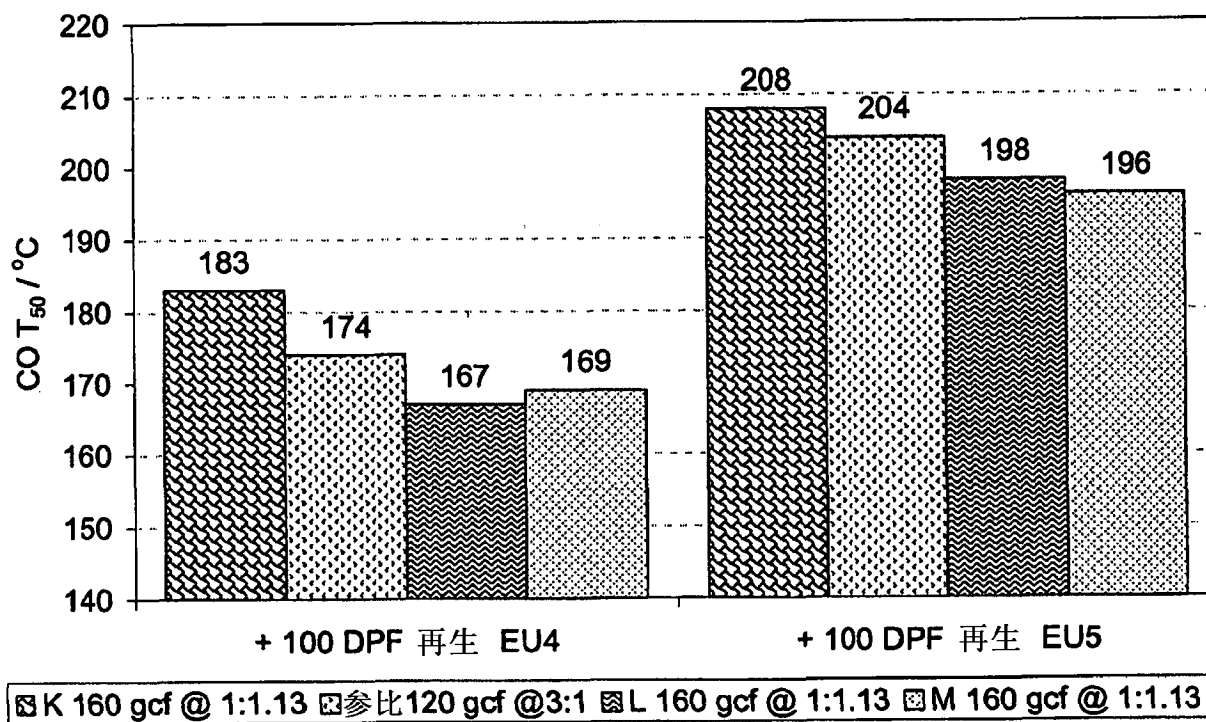


图 12

发动机功率计老化和测试, 常规 DOC, 120 gcf PGM@3:1 相对于 50% 的分区涂布耐“猝灭”DOC 技术 (以 154 gcf@4:3(1.3:1), 在道次 1 具有增加的 Pd/在道次 2 中具有降低的 Pd)。

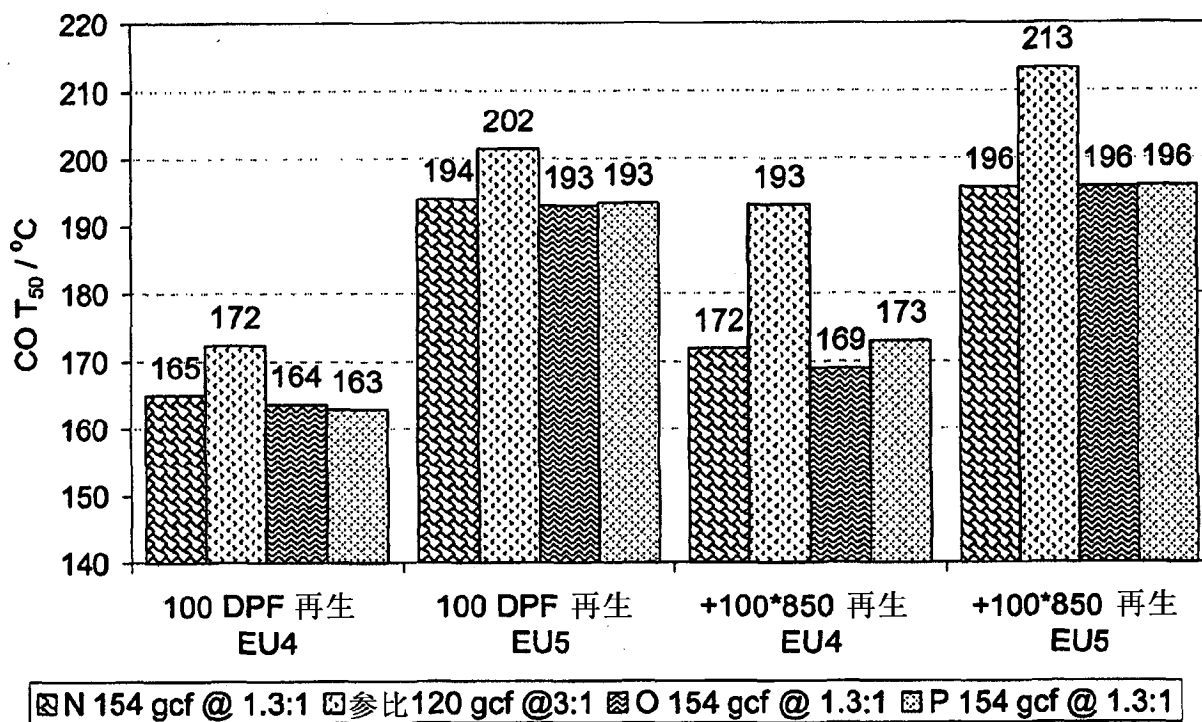


图 13

OEM DOC 技术相对于常规 DOC 70 gcf@3/2 相对于区域涂布的耐猝灭 DOC 70 gcf@3/2 的车辆性能比较。在后喷射老化 70 小时后在发动机实验台上对部件进行了测试。原始发动机出口 1.2 g/km CO, 0.23 g/km HC, 第一个 800 秒的平均温度为 150°C。

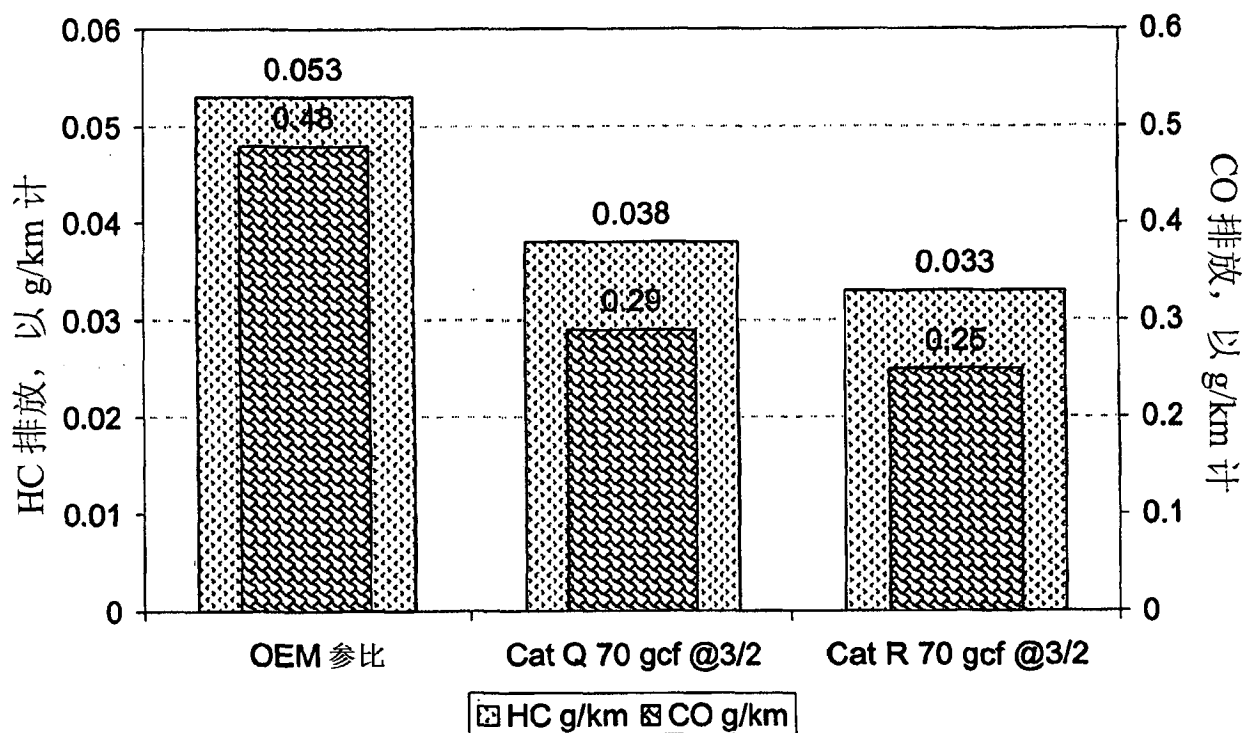


图 14

常规 DOC, 150 gcf PGM@4:1 相对于耐“猝灭”高 Pd DOC (210 gcf PGM@1:1.1, 使用复合 HC 混合物) 的 SGB 测试/炉老化

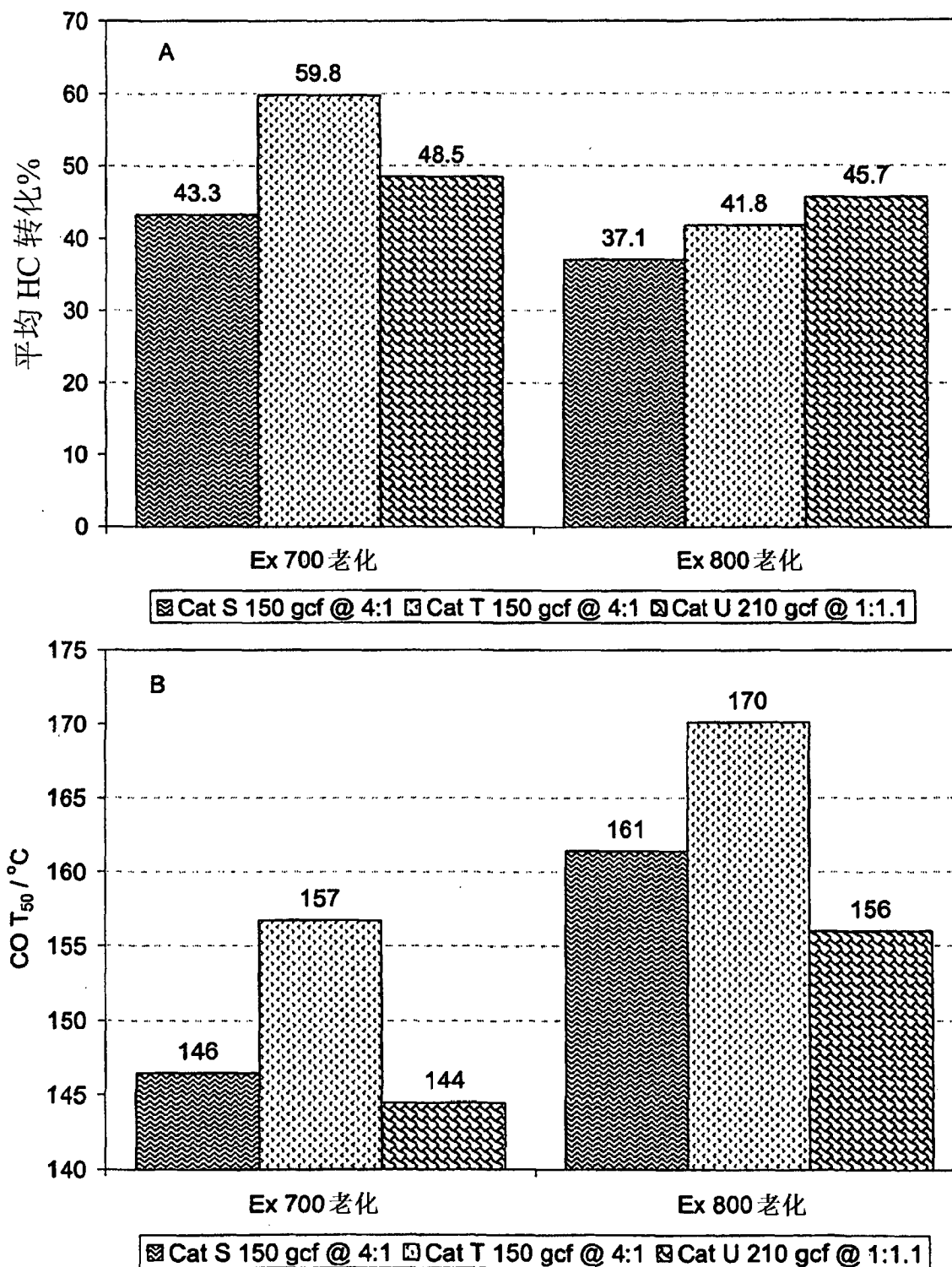


图 15

常规 DOC, 150 PGM@4:1 相对于耐“猝灭”高 Pd DOC (210 gcf PGM@1:1.1, 使用仅 C₃ HC 混合物) 的 SGB 测试/炉老化

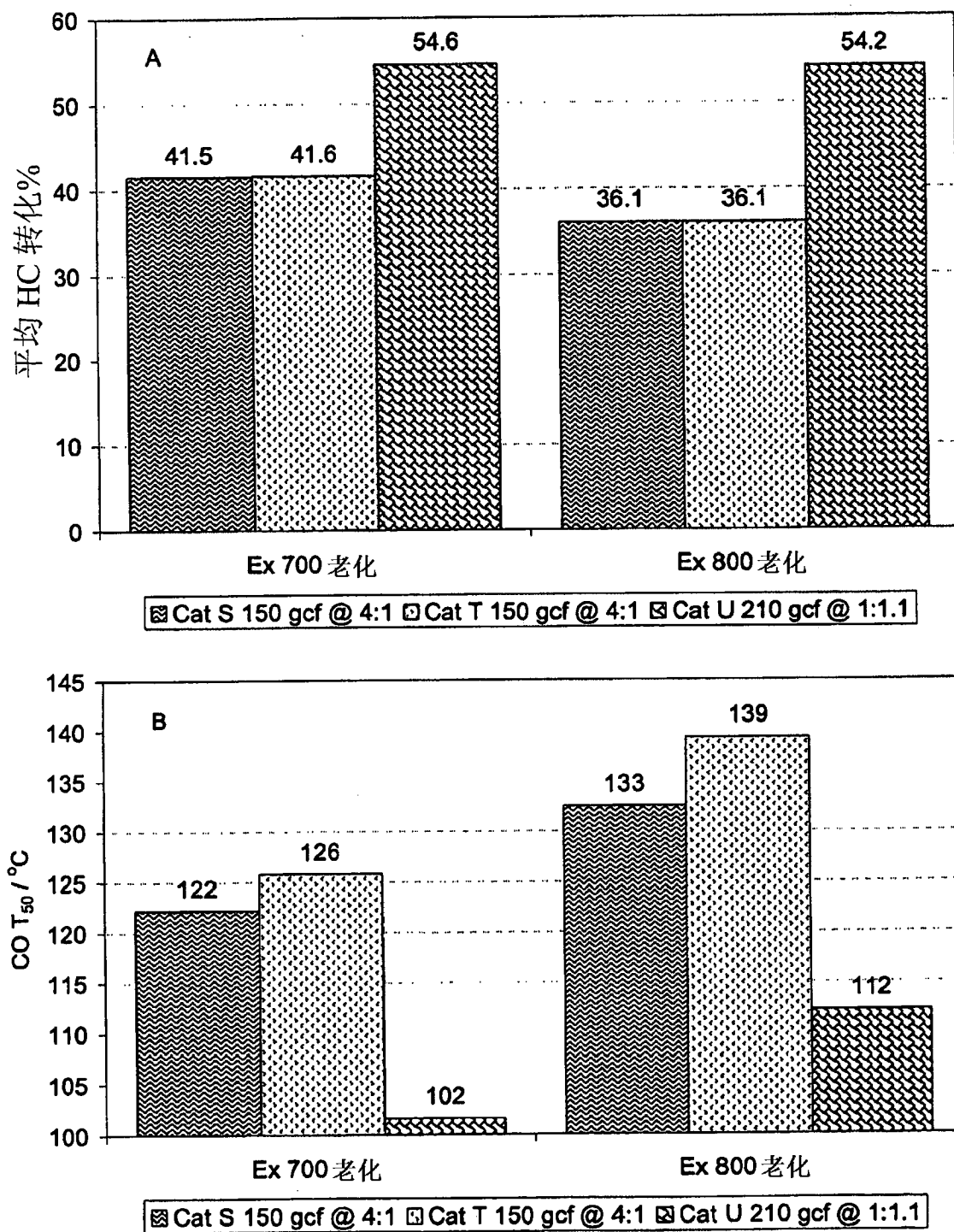


图 16

Pt:Pd 的比对于常规 DOC, 120 gcf PGM@3:1 相对于 2:1Pt:Pd 的性能的影响

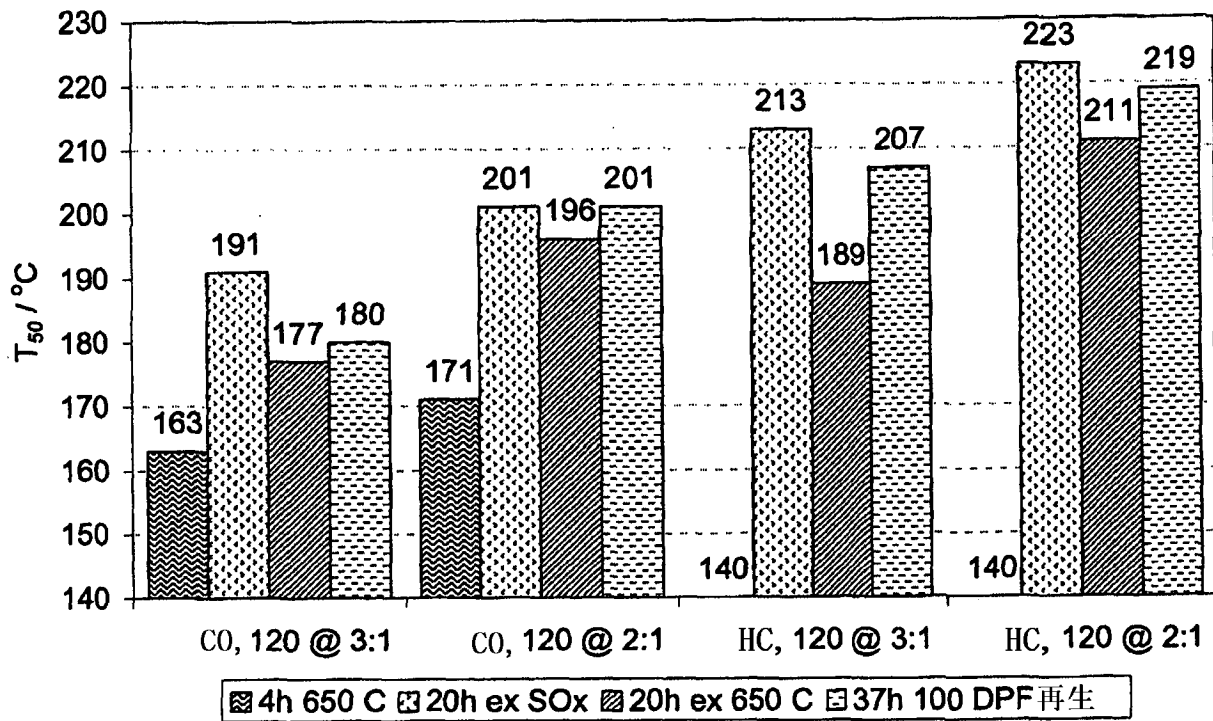


图 17

Pt:Pd 的比对新鲜的和老化的（炉中 800℃，25h，10%蒸汽-空气）分层/耐猝灭 DOC 性能的影响

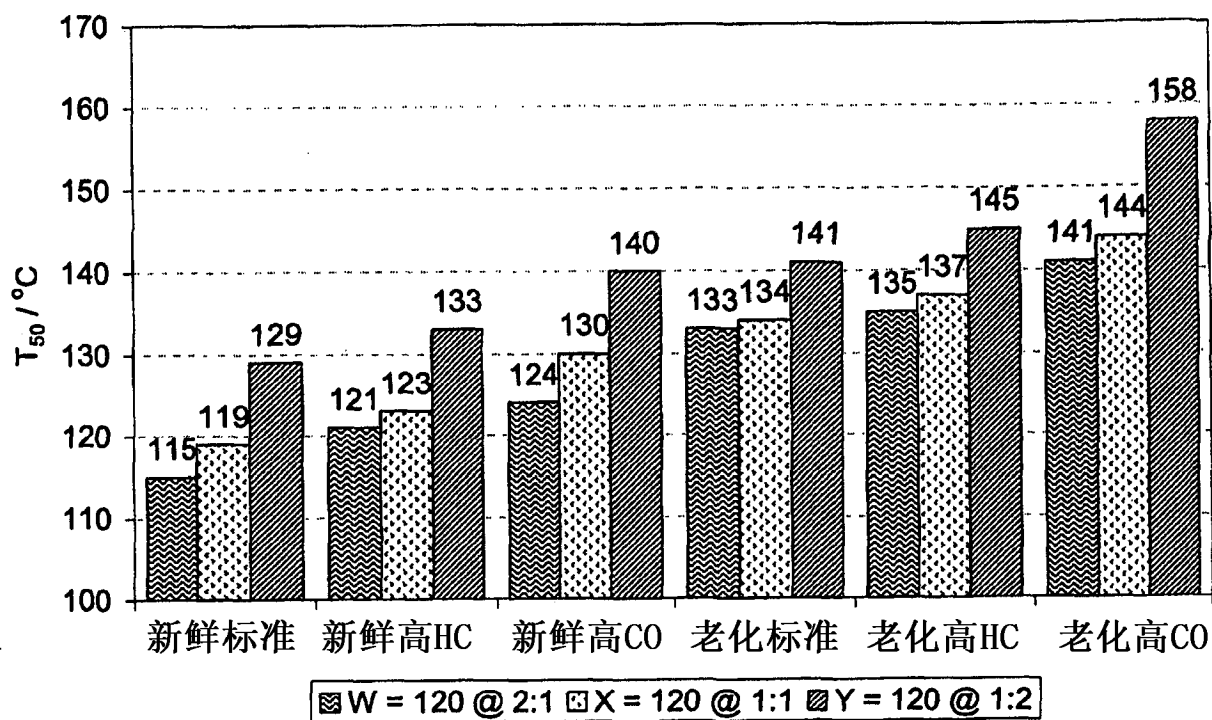


图 18