



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102355951 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080011977. 3

(22) 申请日 2010. 01. 15

(30) 优先权数据

61/145, 412 2009. 01. 16 US

12/687, 597 2010. 01. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 09. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/021107 2010. 01. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/083357 EN 2010. 07. 22

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 S·M·卡茨 M·迪巴 T·纽鲍尔

H·A·蓬克 W·T·穆勒-斯塔奇

G·格鲁贝特 A·S·罗斯

B·J·霍克 S·孙 Y·李 X·魏

C-Z·万

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 29/74(2006. 01)

B01J 29/44(2006. 01)

B01J 29/12(2006. 01)

B01J 23/44(2006. 01)

B01D 53/94(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1260735 A, 2000. 07. 19, 实施例.

US 2001/0053340 A, 2001. 12. 20, 说明书第10-104段.

US 2003/0061860 2003. 04. 03, 全文.

US 2008/0219906 A, 2008. 09. 11, 说明书第8-60段.

US 5202299 A, 1993. 04. 13, 全文.

审查员 刘亚娟

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

层状柴油机氧化催化剂复合材料

(57) 摘要

提供了柴油机废气组件,其中在催化材料中钨与分子筛,特别是沸石分离。因此,在催化材料中存在至少两个层:基本上不含分子筛的含钨层和包含至少一种分子筛且基本上不含钨的烃捕获层。所述钨提供在高表面积、多孔耐火金属氧化物载体上。所述催化材料可以进一步包含铂组分,其中少量的所述铂组分在所述烃捕获层中,并且大量的所述铂组分在所述含钨层中。还提供了使用所述催化材料的系统和方法。

CN 102355951 B

1. 层状柴油机氧化催化剂复合材料, 包含:

在载体上的柴油机氧化催化材料, 所述催化材料包含 $0.18\text{--}2.65\text{kg/m}^3$ 的钨组分和至少两个层:

包含至少一种分子筛的烃捕获层, 所述烃捕获层基本上不含钨; 和

包含所述钨组分, 并且基本上不含分子筛的含钨层, 其中所述钨组分位于高表面积、多孔耐火金属氧化物载体上,

其中所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包含具有 $0.5\text{--}1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积和 $75\text{--}350$ 埃的平均孔直径的氧化铝。

2. 权利要求 1 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述催化材料还包含 $0.35\text{--}5.30\text{kg/m}^3$ 的铂组分, 所述铂组分的至多 20 重量% 结合到所述至少一种分子筛中, 并且所述铂组分的至少 80 重量% 在所述含钨层的高表面积、多孔耐火金属氧化物载体上。

3. 权利要求 1 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包含选自以下的经活化、稳定化或活化和稳定化的化合物: 氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化钛-氧化铝、氧化钨-氧化铝、氧化钨-氧化锆-氧化铝、氧化钨-氧化铝、氧化钨-氧化钨-氧化铝、氧化钨-氧化钨-氧化钨-氧化铝、氧化锆-氧化硅、氧化钛-氧化硅和氧化锆-氧化钛。

4. 权利要求 2 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包含选自以下的经活化、稳定化或活化和稳定化的化合物: 氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化钛-氧化铝、氧化钨-氧化铝、氧化钨-氧化锆-氧化铝、氧化钨-氧化铝、氧化钨-氧化钨-氧化铝、氧化钨-氧化钨-氧化钨-氧化铝、氧化锆-氧化硅、氧化钛-氧化硅和氧化锆-氧化钛。

5. 权利要求 1-4 中任一项的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述平均孔直径在 75 埃至 150 埃的范围内。

6. 权利要求 1-4 中任一项的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述分子筛包括沸石, 该沸石包括 β -沸石、ZSM-5、沸石-Y 或它们的组合。

7. 权利要求 5 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述分子筛包括沸石, 该沸石包括 β -沸石、ZSM-5、沸石-Y 或它们的组合。

8. 权利要求 1-4 中任一项的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 还包含位于所述载体上且位于所述至少两个层下面的底涂层, 所述底涂层包含高表面积耐火金属氧化物。

9. 权利要求 5 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 还包含位于所述载体上且位于所述至少两个层下面的底涂层, 所述底涂层包含高表面积耐火金属氧化物。

10. 权利要求 6 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 还包含位于所述载体上且位于所述至少两个层下面的底涂层, 所述底涂层包含高表面积耐火金属氧化物。

11. 权利要求 7 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 还包含位于所述载体上且位于所述至少两个层下面的底涂层, 所述底涂层包含高表面积耐火金属氧化物。

12. 权利要求 2 的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包含具有 $80\text{--}200\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $0.6\text{--}1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积和 70 埃至 150 埃的平均孔直径的氧化铝, 和其中所述分子筛包括其中结合了至少 10 重量% 的铂组分的 β 沸石。

13. 权利要求 1-4 中任一项的层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其具有以

0.53-7.95kg/m³的量加载的总贵金属组分。

14. 权利要求 2 的层状柴油机氧化催化剂复合材料,其中所述催化材料的铂与钨重量比在 10:1-1:10 的范围内。

15. 权利要求 1-4 中任一项的层状柴油机氧化催化剂复合材料,其中所述含钨层位于所述载体上且所述烃捕获层位于所述含钨层上。

16. 权利要求 1 的层状柴油机氧化催化剂复合材料,还包括底涂层,其中所述催化材料中的钨组分按 40g/ft³的量存在,所述含钨层包含所述催化材料中的 100%钨组分以及包含具有 0.85cm³/g 的单点吸附总孔体积和 100 埃的平均 BET 孔直径的 γ 氧化铝,其中所述含钨层还包含铂,并且所述烃捕获层包含 β 沸石、 γ 氧化铝和铂。

17. 处理柴油发动机的气态废气料流的方法,所述废气料流包括烃、一氧化碳及其它废气组分,所述方法包括:使所述废气料流与权利要求 1-16 中任一项的柴油机氧化催化剂复合材料接触。

18. 权利要求 17 的方法,还包括将所述柴油机废气料流一次或多次引导至位于所述柴油机氧化催化剂复合材料下游的经催化的烟炘过滤器和位于所述经催化的烟炘过滤器上游或下游的选择性催化还原 (SCR) 催化制品。

19. 处理包括烃、一氧化碳及其它废气组分的柴油发动机废气料流的排放物处理系统,该系统包括:

经由废气歧管与所述柴油发动机流体连通的废气导管;

权利要求 1-16 中任一项的柴油机氧化催化剂复合材料,其中所述载体是通流基底或壁流基底;和

与所述复合材料流体连通的以下物体中的一种或多种:烟炘过滤器、选择性催化还原 (SCR) 催化制品和 NO_x 储存和还原 (NSR) 催化制品。

层状柴油机氧化催化剂复合材料

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2009 年 1 月 16 日提交的美国临时申请序列号 61/145,412 按照 35 U.S.C. § 119(e) 的优先权权益,该文献通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请总体上涉及用于处理含烃、一氧化碳和氮氧化物的气态料流的层状催化剂。更具体地说,本发明涉及具有多个层,例如,两个或更多个材料层的柴油机氧化催化剂复合材料,其中一个层含有钯且一个层含有烃捕获材料例如沸石。所述催化材料可以进一步包含铂组分,其中少量的所述铂组分在所述烃捕获层中,并且大量的所述铂组分在所述含钯层中。

[0004] 背景

[0005] 贫燃发动机(例如柴油发动机和贫燃汽油发动机)的运行为用户提供了优异的燃料经济性,并由于其在贫燃料条件下以高的空气/燃料比运行而具有非常低的气相烃和一氧化碳排放。柴油发动机的排放物包括颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)、未燃烃(HC)和一氧化碳(CO)。NO_x是用于描述各种化学类型的氮氧化物的术语,尤其包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)。

[0006] 用于处理柴油发动机废气和汽油发动机废气的催化剂体系之间存在显著差异。这两种类型的发动机之间的显著差异是汽油发动机是火花点火的并在化学计量的空气/燃料比内运转,柴油发动机是在大大过量的空气存在下运转的压缩点火发动机。来自这两类发动机的排放物是非常不同的并要求完全不同的催化剂策略。一般而言,柴油机排放物的处理比汽油发动机排放物处理更复杂。具体来说,汽油发动机产生其中可溶性有机部份(SOF)较低的废气。柴油机排放物中的SOF是未燃的柴油燃料和润滑油的组合。

[0007] 对于柴油发动机,传统上使用铂基DOC催化剂。还已知的是,烃捕获材料例如沸石有效用于处理柴油机废气。例如,美国专利号 6,093,378(Deeba)涉及柴油机废气催化剂,提供两种或更多种沸石和负载的贵金属组分,例如铂。第一沸石在基本上不存在贵金属的情况下提供并且第二沸石用贵金属掺杂。这样,第一沸石吸附气态烃并且第二沸石催化NO_x还原。

[0008] 然而,已经证明钯适合与铂联合用于DOC催化剂以降低所要求的铂的量,尽管按重量计它反应性略差。由于钯在DOC催化剂中的较低的反应性,所以确保它以不抑制其性能的方式位于DOC催化剂中是重要的。

[0009] 由于排放物规定变得更严格,所以开发提供改进的性能,例如,点火(light-off)性能的柴油机氧化催化剂(DOC)体系是持续目标。尽可能有效地利用DOC的组分,例如,沸石和钯也是一个目标。

发明内容

[0010] 提供了使用在载体上的柴油机氧化催化材料的废气系统和组件及其使用方法。所

述载体可以是用于柴油机氧化催化剂 (DOC) 的通流 (flow-through) 设计或用于经催化的烟炱过滤器 (CSF) 的壁流 (wall-flow) 设计。在一个方面中, 提供了层状柴油机氧化催化剂复合材料, 其包括: 在承载体 (carrier) 上的柴油机氧化催化材料, 所述催化材料包含 $5-75\text{g}/\text{ft}^3$ ($0.18-2.65\text{kg}/\text{m}^3$) 的钯组分和至少两个层:

[0011] 包含至少一种分子筛的烃捕获层, 所述烃捕获层基本上不含钯; 和

[0012] 包含所述钯组分, 并且基本上不含分子筛的含钯层, 其中所述钯组分位于高表面积、多孔耐火金属氧化物载体 (support) 上。

[0013] 另一个方面提供处理柴油发动机的气态废气料流的方法, 所述废气料流包括烃、一氧化碳及其它废气组分, 所述方法包括: 使所述废气料流与根据本发明实施方案的层状柴油机氧化催化剂复合材料接触。其它方法可以还包括将柴油机废气料流一次或多次引导至位于所述柴油机氧化催化剂复合材料下游的烟炱过滤器和位于所述经催化的烟炱过滤器 (CSF) 上游或下游的选择性催化还原 (SCR) 催化制品。

[0014] 另一个方面提供处理包括烃、一氧化碳及其它废气组分的柴油发动机废气料流的系统, 所述排放物处理系统包括: 经由废气歧管与所述柴油发动机流体连通的废气导管; 根据本发明实施方案的柴油机氧化催化剂复合材料, 其中所述承载体是通流基底或壁流基底; 和与所述复合材料流体连通的以下物体中的一种或多种: 烟炱过滤器、选择性催化还原 (SCR) 催化制品和 NO_x 储存和还原 (NSR) 催化制品。

[0015] 详细描述

[0016] 提供了柴油机废气系统和组件, 其中在催化材料中钯与沸石分离。因此, 在催化材料中存在至少两个层: 基本上不含沸石的含钯层和包含至少一种沸石且基本上不含钯的烃捕获层。将钯与沸石分离旨在提高钯的有效性并使由于贵金属 (例如, 钯) 的可能的氧化硅毒害或贵金属 (例如, 钯) 迁移到沸石表面而引起的 CO 和 HC 点火活性的损失最小化。已经发现, 钯从含沸石层中的移除提供优异的点火性能。还有利的是将几乎所有的 (例如, $>80\%$, 85% , 90% 或甚至 95%) 贵金属组分与沸石分离。另外, 在没有沸石的情况下对于钯和铂使用多孔的高表面积耐火金属氧化物载体也提供优异的点火性能。在底层中使用高表面积、耐火金属氧化物载体 (基本上不含贵金属) 也导致在高转化率下点火的改进。

[0017] 此类催化剂有效将从柴油发动机排放的烃 (HC) 和一氧化碳 (CO) 氧化, 所述烃捕获层的沸石在与柴油发动机相关联的条件下对于吸附 HC 是活性的, 并且所述贵金属例如铂和钯对于氧化柴油机废气的 HC 和 CO 是活性的。

[0018] 提到催化剂复合材料是指包括具有一个或多个洗涂层 (washcoat) 的承载体基底, 例如蜂窝状基底的催化制品, 所述洗涂层含有有效催化 HC、CO 和 / 或 NO_x 的氧化的催化组分, 例如, 贵金属类组分。

[0019] 提到“基本没有”、“基本上不含”和“实质上不含”是指所列举的材料并非故意地提供在所提到的层中。然而, 要认识到, 所述材料可以按被认为是非显著的少量 (即小于材料的 10% , 9% , 8% , 7% , 6% , 5% , 4% , 3% , 2% 或甚至 1%) 迁移或扩散到所提到的层中。

[0020] 高表面耐火金属氧化物载体是指具有大于 20 埃的孔和宽的孔分布的载体颗粒。本文所限定的此类金属氧化物载体排除分子筛, 特别是沸石。高表面积耐火金属氧化物载体, 例如氧化铝载体材料 (也称为“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”) 通常显示超过 60 平

平方米/克 (" m^2/g ") ,通常高达大约 $200m^2/g$ 或更高的 BET 表面积。此类活性氧化铝通常是氧化铝的 γ 和 δ 相的混合物,但是还可以含有显著量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。除活性氧化铝以外的耐火金属氧化物可以用作给定催化剂中的至少一些催化组分的载体。例如,疏松钨土、氧化锆、 α 氧化铝及其它材料已知用于此类应用。虽然这些材料中许多具有比活性氧化铝低得多的 BET 表面积的缺点,但是该缺点往往为所得催化剂的更大耐久性所弥补。" BET 表面积" 具有其参照 Brunauer、Emmett、Teller 方法的通常意义,所述方法通过 N_2 吸附来测定表面积。孔直径和孔体积也可以使用 BET 型 N_2 吸附测定。令人希望地,活性氧化铝具有 $60-350m^2/g$,通常 $90-250m^2/g$ 的比表面积。耐火氧化物载体上的加载量优选是大约 0.1 至大约 $6g/in^3$,更优选大约 2 至大约 $5g/in^3$,最优选大约 3 至大约 $4g/in^3$ 。

[0021] 本文所使用的分子筛,例如沸石是指可以呈颗粒状形式负载催化性贵金属类的材料,所述材料具有基本上均匀的孔分布,具有不超过 20 埃的平均孔尺寸。提到催化剂层中的"非沸石载体"是指不是分子筛或沸石并经由缔合、分散、浸渍或其它适合的方法接收贵金属、稳定剂、促进剂、粘结剂等的材料。此类载体的实例包括,但不限于高表面积耐火金属氧化物。本发明的一个或多个实施方案包括高表面积耐火金属氧化物载体,其包含选自以下的活化化合物:氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钨-氧化铝、氧化锆-氧化硅、氧化钛-氧化硅和氧化锆-氧化钛。

[0022] 沸石可以是天然或合成沸石例如八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、silicalite(硅沸石)、沸石 X、沸石 Y、超稳沸石 Y、ZSM-5 沸石、ZSM-12 沸石、SSZ-3 沸石、SAPO5 沸石、菱钾沸石或 β 沸石。优选的沸石吸附剂材料具有高的氧化硅与氧化铝比。沸石可以具有至少大约 $25/1$,优选至少大约 $50/1$ 的氧化硅/氧化铝摩尔比,有用范围例如还有大约 $25/1-1000/1$, $50/1-500/1$ 以及大约 $25/1-300/1$,大约 $100/1-250/1$,或者大约 $35/1-180/1$ 。优选的沸石包括 ZSM、Y 和 β 沸石。尤其优选的吸附剂可以包含 US 6, 171, 556 中所公开类型的 β 沸石。沸石加载量应该不小于 $0.1g/in^3$ 以保证足够的 HC 储存容量和防止在低温储存之后在变温 (temperature ramp) 期间储存的链烷烃的过早释放。优选地,沸石含量在大约 0.4 至大约 $0.7g/in^3$ 的范围内。芳族化合物和链烷烃从沸石的过早释放可能引起 CO 和 HC 点火的延迟。

[0023] 提到"浸渍"是指将含贵金属的溶液装入材料例如沸石或非沸石载体的孔中。在详细实施方案中,贵金属的浸渍通过初期润湿实现,其中含稀贵金属的体积近似相等于载体的孔体积。初期润湿浸渍一般导致前体的溶液在材料的整个孔体系中基本上均匀的分布。添加贵金属的其它方法也是本领域中已知的并可以使用。

[0024] 提到 OSC(储氧组分)是指具有多价态并且可以在废气条件下积极地储存和释放氧气的实体。通常,储氧组分将包含一种或多种稀土金属的一种或多种可还原的氧化物。适合的储氧组分的实例包括钨土。也可以包括氧化锆作为 OSC 或促进剂。

[0025] 下面提供根据本发明实施方案的气体处理制品和体系的组分的细节。

[0026] 承载体

[0027] 根据一个或多个实施方案,承载体可以是通常用于制备 DOC 催化剂的任何那些材料并将优选地包括金属或陶瓷蜂窝结构。可以使用任何适合的承载体,例如具有多个细小、

平行气体流动通道的那类整体式承载体,所述气体流动通道从该承载体的入口或出口面延伸经过该承载体,以致通道对流经的流体开放。从它们的流体入口到它们的流体出口是基本上笔直路径的所述通道由其上作为“洗涂层”涂覆了催化材料的壁界定以致流过该通道的气体接触催化材料。整体式承载体的流动通道是薄壁隧道,它们可以具有任何适合的横截面形状和尺寸例如梯形、矩形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等。

[0028] 根据本发明使用的多孔的壁过滤器任选地被催化,所述元件的壁具有在其上的或含有在其中的一种或多种催化材料,此类 CSF 催化剂组合物在上文进行了描述。催化材料可以仅存在于元件壁的入口侧,仅存在于元件壁的出口侧,既在入口又在出口侧,或在壁本身内,可以全部或部分地由催化材料构成。在另一个实施方案中,本发明可以包括使用催化材料的一个或多个洗涂层和一个或多个催化材料层在所述元件的入口和 / 或出口壁上的组合。

[0029] 此类整体式承载体可以含有高达至多 900 或更多流动通道(或“槽”)/平方英寸截面,但是可以使用少得多的流动通道。例如,承载体可以具有大约 50-600,更通常大约 200-400 个槽 / 平方英寸(“cps”)。所述槽可以具有是矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形的截面,或具有其它多边形形状。通流基底通常具有 0.002-0.1 英寸的壁厚。优选的通流基底具有 0.002-0.015 英寸的壁厚。

[0030] 陶瓷承载体可以由任何适合的耐火材料构成,例如堇青石、堇青石- α 氧化铝、氮化硅、碳化硅、锆石富铝红柱石、锂辉石、氧化铝-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。

[0031] 可用于本发明的层状催化剂复合材料的承载体性质上还可以是金属的并且由一种或多种金属或金属合金组成。该金属承载体可以按各种形状例如波纹片或整体式形态使用。优选的金属载体包括耐热金属和金属合金例如钛和不锈钢以及其中铁是基本组分或主要组分的其它合金。此类合金可以含有镍、铬和 / 或铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可以有利地占合金的至少 15 重量%,例如 10-25 重量%的铬,3-8 重量%的铝和至多 20 重量%的镍。合金还可以含有少量或痕量一种或多种其它金属例如锰、铜、钒、钛等。可以在高温下,例如 1000°C 和更高下氧化金属承载体的表面以通过在该承载体表面上形成氧化物层改进该合金的耐腐蚀性。这样的高温诱导氧化可以增强耐火金属氧化物载体和催化促进性金属组分对承载体的粘附。

[0032] 对于催化的烟炱过滤器,基底可以是蜂窝状壁过滤器、卷绕或填充的纤维过滤器、开孔泡沫、烧结金属过滤器等,其中壁过滤器是优选的。可用于负载 CSF 组合物的壁流基底具有沿着基底纵轴延伸的许多细小、基本上平行的气体流动通道。通常,每个通道在基底体一端被封住,而交替的通道在相反端面被封住。

[0033] 用于本发明系统的优选的壁流基底包括薄多孔壁蜂窝体(整料),流体料流穿过该薄多孔壁蜂窝体而不会引起反压或跨越制品的压力的太显著增加。通常,清洁的壁流制品的存在将产生 1 英寸水柱至 10psig 的反压。用于所述系统的陶瓷壁流基底优选由具有至少 40% (例如,40-70%) 的孔隙率具有至少 5 微米(例如 5-30 微米)的平均孔尺寸的材料形成。更优选,所述基底具有至少 50% 的孔隙率并具有至少 10 微米的平均孔直径。当用下述技术涂覆具有这些孔隙率和这些平均孔尺寸的基底时,可以将足够量的 CSF 催化剂组合物加载到基底上以达到优异的 NO_x 转化效率和烟炱的烧除。这些基底仍能保留足够的

废气流动特性,即可接受的反压,尽管有 CSF 催化剂装载。适合的壁流基底例如公开在 US 4,329,162 中。

[0034] 催化剂复合材料的制备

[0035] 本发明的催化剂复合材料可以按单层或多个层形成。在一些情况下,它可以适合于制备催化材料的一种浆料并使用这种浆料在载体上形成多个层。所述复合材料可以容易地通过现有技术中熟知的方法制备。代表性的方法在下面给出。本文所使用的术语“洗涂层”具有其在本领域中的一般意义,即施加到基底载体材料,例如蜂窝型载体构件上的催化或其它材料的薄附着涂层,它是足够多孔的以允许正被处理的气流穿过它。

[0036] 催化剂复合材料可以容易地在整体式载体上分层制备。对于特定洗涂层的的第一层,将高表面积耐火金属氧化物例如 γ 氧化铝的细碎颗粒在合适的媒介物,例如水中制浆。然后将载体浸在此种浆料中一次或多次或可以将该浆料涂在载体上以致所需加载量的金属氧化物沉积在该载体上,例如大约 0.5 至大约 2.5g/in³/次浸渍。为了将组分例如贵金属(例如,钯、铑、铂和/或它们的组合),稳定剂和/或促进剂引入,可以将这些组分作为水溶性或水可分散性化合物或复合物的混合物引入浆料。此后,通过加热,例如在 400-600°C 下加热大约 10 分钟至大约 3 小时煅烧该涂覆的载体。通常,当希望有钯时,钯组分以化合物或复合物形式使用以实现该组分在耐火金属氧化物载体,例如活性氧化铝上的分散。对于本发明而言,术语“钯组分”是指任何化合物、复合物或类似物,在其煅烧或应用时,其分解或以其他形式转变成催化活性形式,通常是金属或金属氧化物。可以使用金属组分的水溶性化合物或水可分散性化合物或复合物,只要用来将该金属组分浸渍或沉积到耐火金属氧化物载体颗粒上的液体介质不会不利地与该金属或其化合物或复合物或可存在于催化剂组合物中的其它组分反应并且能够通过加热和/或施加真空时挥发或分解从金属组分中除去。在一些情形下,液体除去可以直到催化剂投入使用和经历在操作期间遇到的高温时才完成。一般地,从经济和环境两方面的观点出发,使用贵金属的可溶性化合物或复合物的水溶液。例如,适合的化合物是硝酸钯或四氨络硝酸钯。在煅烧步骤期间,或至少在复合材料使用的初始阶段期间,将此类化合物转化成所述金属或其化合物的催化活性形式。

[0037] 制备本发明层状催化剂复合材料的任何层的适合的方法是制备所需贵金属化合物(例如,钯化合物)的溶液与至少一种载体,例如细碎的高表面积耐火金属氧化物载体,例如 γ 氧化铝的混合物,所述耐火金属氧化物载体足够干燥以吸收基本上所有所述溶液以形成湿固体,该湿固体稍后与水结合而形成可涂覆浆料。在一个或多个实施方案中,浆料是酸性的,具有例如,大约 2 至小于大约 7 的 pH 值。可以通过添加足够量的无机或有机酸至浆料中降低浆料的 pH 值。当考虑酸和原材料的相容性时,可以使用两者的组合。无机酸包括但不限于硝酸。有机酸包括但不限于,乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、谷氨酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸等。之后,如果需要的话,可以将水溶性或水可分散性化合物或稳定剂,例如乙酸钡,和促进剂,例如硝酸钡添加到所述浆料中。

[0038] 在一个实施方案中,此后将该浆料粉碎以获得基本上所有固体具有按平均直径计小于大约 20 微米,即大约 0.1-15 微米的颗粒尺寸。粉碎可以在球磨机或其它类似的设备中进行,并且浆料的固体含量可以是例如,大约 20-60 重量%,更尤其是大约 30-40 重量%。

[0039] 可以用和上面对在载体之上沉积第一层所述的相同方法在第一层之上制备和

沉积额外的层,例如第二和第三层。

[0040] 提供经涂覆的多区催化剂基底可以通过本领域中已知的方法进行,例如,如美国专利 No. 7, 189, 376 中所述的方法,通过引用并入本文。

[0041] 在描述本发明若干示例性实施方案之前,应该理解的是,本发明不限于以下描述中给出的构造或工艺步骤的细节。本发明能够有其它实施方案并能够以多种方式实践。在以下,提供了层状催化剂的优选设计,包括单独使用的那些的组合或以非限制组合列举的那些组合,它们的应用包括本发明其它方面的系统和方法。

[0042] 在实施方案 1 中,提供了层状柴油机氧化催化剂复合材料,其包括:在承载体上的柴油机氧化催化材料,所述催化材料包含 $5-75\text{g}/\text{ft}^3$ ($0.18-2.65\text{kg}/\text{m}^3$) 的钨组分和至少两个层:包含至少一种分子筛的烃捕获层,所述烃捕获层基本上不含钨;和包含所述钨组分,并且基本上不含分子筛的含钨层,其中所述钨组分位于高表面积、多孔耐火金属氧化物载体上。

[0043] 在实施方案 2 中,所述催化材料还包含 $10\text{g}/\text{ft}^3-150\text{g}/\text{ft}^3$ ($0.35-5.30\text{kg}/\text{m}^3$) 的铂组分,所述铂组分的至多 20 重量%被结合到所述至少一种分子筛中,并且所述铂组分的至少 80 重量%在所述含钨层的高表面积、多孔耐火金属氧化物载体上。

[0044] 在实施方案 3 中,所述层状催化剂复合材料还包括底涂层。

[0045] 实施方案 1-3 中任一个及使用所述催化剂复合材料的系统和方法可以具有以下任选的设计要素中的一种或多种:

[0046] 所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包含选自以下的经活化、稳定化或活化和稳定化的化合物:氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化钛、氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钨-氧化铝、氧化锆-氧化硅、氧化钛-氧化硅和氧化锆-氧化钛;

[0047] 所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包括具有 $0.5-1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积和至少 75 埃的平均孔直径的氧化铝;在一个特定实施方案中,所述平均孔直径在 75 埃至 150 埃的范围内;

[0048] 所述分子筛包括沸石,该沸石包括 β -沸石、ZSM-5、沸石-Y 或它们的组合;

[0049] 所述沸石包括在 20 : 1-1000 : 1 范围内的氧化硅与氧化铝之比;

[0050] 所述层状催化剂复合材料还包括位于所述承载体上且位于所述至少两个层下面的底涂层,所述底涂层包含高表面积耐火金属氧化物;

[0051] 所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包括具有 $60-200\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积、 $0.6-1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积和 70 埃至 150 埃的平均孔直径的氧化铝,和其中所述沸石包括其中结合了至少 10 重量%的铂组分的 β 沸石;

[0052] 所述层状催化剂复合材料具有按 $15-225\text{g}/\text{ft}^3$ ($0.53-7.95\text{kg}/\text{m}^3$) 的量加载的总贵金属组分;

[0053] 所述催化材料的铂与钨重量比在 10 : 1-1 : 10 的范围内;在一个特定实施方案中,所述催化材料的铂与钨重量比在 4 : 1-1 : 1 的范围内;

[0054] 所述含钨层位于承载体上且所述烃捕获层位于所述含钨层上,或所述烃捕获层位于所述承载体上且所述含钨层位于所述烃捕获层上;

- [0055] 所述烃捕获层基本上不含非沸石负载的贵金属组分；
- [0056] 所述烃捕获层基本上不含储氧组分；
- [0057] 所述催化材料基本上不含适合于 NO_x (氮氧化物) 储存的量的贱金属 (base metal)；此类贱金属包括,但不限于, Ba、Mg、K 和 La 等；
- [0058] 所述催化材料不含铈；
- [0059] 所述含钡层位于所述载体上并且所述烃捕获层位于所述高表面积含钡层上；和所述高表面积、多孔耐火金属氧化物载体包括具有 60-200m²/g 的表面积、0.6-1.0cm³/g 的孔体积和 70 埃至 150 埃的平均孔直径的氧化铝,并且所述至少一种沸石包括 β-沸石；和所述催化材料还包含铂组分,所述铂组分的至多 10 重量%结合到所述 β-沸石中,并且所述铂组分的至少 90 重量%在所述氧化铝上。

实施例

[0060] 以下非限制性实施例将用来说明本发明的各种实施方案。在每个实施例中,载体是堇青石。对第一涂层和第二涂层的提及不限制涂层的位置或取向。

[0061] 实施例 1

[0062] 使用三个层:底涂层、内层和外层,制备具有催化材料的复合材料。所述层状催化剂复合材料含有钡和铂,具有大约 120g/ft³的总贵金属加载量和 2/1/0 的标称 Pt/Pd/Rh 之比。所述基底具有 5.3in³(0.09L) 的体积、400 个槽/平方英寸的槽密度和大致 100 μm 的壁厚。如下制备各层:

[0063] 底涂层

[0064] 存在于底涂层中的组分是 100%高表面积 (70m²/g) γ 氧化铝。底涂层的总加载量是 1.0g/in³。

[0065] 如下形成水性浆料:将 γ 氧化铝与水混合 (45-50%固体浆料),并与乙酸混合至 pH 值 < 4.5,研磨到 90%小于 8 微米的粒度。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石载体上。在涂覆后,干燥所述载体和底涂层,然后在 450°C 的温度下锻烧大约 1 小时。

[0066] 内层

[0067] 存在于内层中的组分是高表面积 (80m²/g) γ 氧化铝、铂和钡,浓度分别为大约 95.1%、3.2%和 1.7%,基于催化剂的经锻烧重量。该中间层的总加载量是 1.4g/in³。所述内层含有 100%的钡和大约 90%的铂加载量。所述 γ 氧化铝具有 0.59-0.71cm³/g 的单点吸附总孔体积和 319-350 埃的平均 BET 孔直径。

[0068] 将硝酸钡溶液形式的钡和胺盐形式的铂通过行星混合器 (P-混合器) 浸渍到所述 γ 氧化铝上以形成润湿粉末,同时实现初期润湿。然后形成水性浆料,使用酸降低 pH 值到 < 4.5。研磨该浆料到 90%小于 10 微米的粒度。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石载体上,涂覆在内层之上。在涂覆后,干燥所述载体以及底涂层和内层,然后在 450°C 的温度下锻烧大约 1 小时。

[0069] 外层

[0070] 存在于所述外层中的组分是高表面积 γ 氧化铝、H-β 沸石、0.6% Pt-β 沸石、粘结剂,浓度分别为大约 32.3%、25.8%、38.7%和 3.2%,基于该催化剂的经锻烧重量。该外

层的总加载量是 $0.8\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0071] 形成 γ 氧化铝的水性浆料,使用酸将 pH 值降低到 < 4.5 。研磨该浆料到 90% 小于 16 微米的粒度。将所述 H- β 沸石和 Pt- β 沸石添加到所述浆料中。然后研磨该浆料到 90% 小于 10 微米的粒度。将所述粘结剂添加到所述浆料中。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石承载体上,涂覆在所述中间层之上。在涂覆后,干燥所述承载体以及底涂层、内和外层,然后在 450°C 的温度下锻烧大约 1 小时。

[0072] 实施例 2

[0073] 使用两个层:内层和外层,制备具有催化材料的复合材料。所述层状催化剂复合材料含有钯和铂,具有大约 $120\text{g}/\text{ft}^3$ 的总贵金属加载量和 2/1/0 的标称 Pt/Pd/Rh 之比。所述基底具有 $5.3\text{in}^3(0.09\text{L})$ 的体积、400 个槽/平方英寸的槽密度和大致 $100\ \mu\text{m}$ 的壁厚。用与实施例 1 的内层相同的组分、用量和方法制备内层。用与实施例 1 的外层相同的组分和量制备外层。

[0074] 实施例 3

[0075] 对比

[0076] 使用两个层:内层和外层,制备具有催化材料的对比复合材料。所述层状催化剂复合材料含有钯和铂,具有大约 $120\text{g}/\text{ft}^3$ 的总贵金属加载量和 2/1/0 的标称 Pt/Pd/Rh 之比。如下制备各层:

[0077] 内层

[0078] 存在于内层中的组分是高表面积 ($70\text{m}^2/\text{g}$) γ 氧化铝、促进剂,以及铂和钯贵金属,它们按 $60\text{g}/\text{ft}^3$ 的量和 7/5 的标称 Pt/Pd 之比存在于该层中。所述 γ 氧化铝具有大约 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的单点吸附总孔体积和大约 74 埃的平均 BET 孔直径。

[0079] 将硝酸钯溶液形式的钯和胺盐形式的铂通过行星混合器 (P-混合器) 浸渍到所述 γ 氧化铝上以形成润湿粉末,同时实现初期润湿。然后形成水性浆料,使用酸降低 pH 值。然后研磨该浆料到 90% 小于大约 10 微米的粒度。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石承载体上。在涂覆后,干燥所述承载体以及内层,然后锻烧。

[0080] 外层

[0081] 存在于外层中的组分是高表面积 ($100\text{m}^2/\text{g}$) γ 氧化铝、 β -沸石和促进剂,以及铂和钯贵金属,它们按 $60\text{g}/\text{ft}^3$ 的量和 3/1 的标称 Pt/Pd 之比存在于该层中。将贵金属负载在所述 γ 氧化铝上。所述 γ 氧化铝具有大约 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的单点吸附总孔体积和 150-171 埃的平均 BET 孔直径。

[0082] 将硝酸钯溶液形式的钯和胺盐形式的铂通过行星混合器 (P-混合器) 浸渍到所述 γ 氧化铝上以形成润湿粉末,同时实现初期润湿。然后形成水性浆料,使用酸降低 pH 值。然后研磨该浆料到 90% 小于大约 10 微米的粒度。将所述 β -沸石和促进剂添加到所述浆料中。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石承载体上,涂覆在内层之上。在涂覆后,干燥所述承载体以及内层和外层,然后锻烧。

[0083] 实施例 4

[0084] 测试

[0085] 如下测试实施例 1-3 的复合材料。将尺寸 1.5" × 3.0" (3.8cm × 7.6cm) 的催化剂复合材料老化,用实验室烘箱在大约 750℃ 下在 10% 蒸汽空气中老化 5 小时。在老化后,使用实验室反应器系统评价复合材料的点火。点火试验规程包括 1500ppm CO、400ppm C₁ (134ppm C₃H₆、133ppm C₇H₈、n-C₁₀H₂₂)、10% O₂、100ppm NO、5% CO₂ 和 7% H₂O 的试验气体组成。变温速率是 15℃ /min。空速是 50,000h⁻¹。没有在在反应气体进料中的初始浸润。

[0086] 测量 HC/CO 转化率,同时迅速地将温度从 80℃ 提高到 325℃。使用傅里叶变换红外 (FTIR) 分析器测量 CO 浓度。使用 FID 测量总烃 (THC)。发生 CO 和 THC 的 50% 转化时的温度报道在表 1 中。

[0087] 表 1:

[0088]

	HC, °C	CO, °C
实施例 1	157	156
实施例 2	153	154
实施例 3, 对比	170	177

[0089] 点火试验结果清楚地表明使用具有与沸石层分离的钯并在负载贵金属组分的内层中具有多孔氧化铝的催化剂的效果。

[0090] 实施例 5

[0091] 评价催化剂载体材料上孔隙率的影响。在根据本文在“催化剂复合材料的制备”中给出的方法由洗涂层形成的单一涂覆的载体上进行点火试验,该洗涂层按 1g/in³ 的加载量含有高孔隙率氧化铝粉并按 60g/ft³ 的加载量含有 Pt : Pd 之比为 2 : 1 的铂和钯贵金属。样品 5A 的高孔隙率氧化铝与样品 5B (对比) 的低孔隙率氧化铝相比显示 25℃ 的点火优点,如表 2 所示。

[0092] 表 2:

[0093]

样品	氧化铝表面积 (m ² /g)	氧化铝总孔体积 (cm ³ /g)	氧化铝平均孔尺寸 (直径) 埃	CO 点火 (T50, °C)
5A	148	0.85	99	179
5B 对比	143	0.47	50	204

[0094] 实施例 6

[0095] 评价将钯和大部分铂与沸石分离的影响。在 750℃ /24 小时发动机老化后使用 EURO 4, 2.0L 试验车辆在 NEDC 试验期间评价 3 种催化剂的一氧化碳转化。催化剂具有以下组成和结构并提供列举的 CO 转化效率,如表 3 所示:

[0096] 表 3:

[0097]

样品	底层	顶层	%CO 转化效率
6A	Pt-浸渍的 H-β 沸石 (5 g/ft ³ (0.18 kg/m ³) Pt)	Pt 和 Pd-浸渍的 γ-Al ₂ O ₃ (40 g/ft ³ (1.41 kg/m ³) Pd) (115 g/ft ³ (4.06 kg/m ³) Pt)	35
6B	Pt 和 Pd-浸渍的 γ-Al ₂ O ₃ (40 g/ft ³ (1.41 kg/m ³) Pd) (115 g/ft ³ (4.06 kg/m ³) Pt)	Pt-浸渍的 H-β 沸石 (5 g/ft ³ (0.18 kg/m ³) Pt)	41
单层			
6C 对比	Pt 和 Pd-浸渍的 γ-Al ₂ O ₃ (40 g/ft ³ (1.41 kg/m ³) Pd) 与 Pt-浸渍的 H-β 沸石 (5 g/ft ³ (0.18 kg/m ³) Pt) (115 g/ft ³ (4.06 kg/m ³) Pt) 的共混物		30

[0098] 将钯和大部分铂与沸石分离的样品 6A 和 6B 与样品 6C 相比显示改进的 CO 转化, 该样品 6C 具有单层催化剂, 该单层催化剂具有与样品 6A 和 6B 相同的总体组成。

[0099] 实施例 7

[0100] 使用三个层: 底涂层、内层和外层, 制备具有催化材料的复合材料。所述层状催化剂复合材料含有钯和铂, 具有大约 120g/ft³ 的总贵金属加载量和 2/1/0 的标称 Pt/Pd/Rh 之比。所述基底具有 75.5in³ (1.24L) 的体积、400 个槽 / 平方英寸的槽密度和大致 6 μm 的壁厚。如下制备各层:

[0101] 底涂层

[0102] 存在于底涂层中的组分是 100% 高表面积 (70m²/g) γ 氧化铝。底涂层的总加载量是 1.0g/in³。

[0103] 如下形成水性浆料: 将 γ 氧化铝与水混合 (45-50% 固体浆料), 以及与酸混合至 pH 值 < 4.5 并研磨到 90% 小于 10 微米的粒度。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石承载体上。在涂覆后, 干燥所述承载体以及底涂层, 然后在 450°C 的温度下煅烧大约 1 小时。

[0104] 内层

[0105] 存在于内层中的组分是高表面积 (160m²/g) γ 氧化铝、铂、钯和稳定剂。中间层的总加载量是 1.6g/in³。所述内层含有 100% 的钯和大约 90% 的铂加载量。所述 γ 氧化铝具有大约 0.85cm³/g 的单点吸附总孔体积和大约 100 埃的平均 BET 孔直径。

[0106] 将可溶盐形式的钯和铂通过行星混合器 (P- 混合器) 浸渍到所述 γ 氧化铝上以形成润湿粉末, 同时实现初期润湿。然后形成水性浆料, 使用酸降低 pH 值到 < 4.5。研磨该浆料到 90% 小于 10 微米的粒度。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石承载体上, 涂覆在所述底涂层之上。在涂覆后, 干燥所述承载体以及底涂层和内层, 然后在 450°C 的温度下煅烧大约 1 小时。

[0107] 外层

[0108] 存在于外层中的组分是高表面积 (160m²/g) γ 氧化铝、H-β 沸石和铂。该外层的

总加载量是 $0.8\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0109] 形成 γ 氧化铝的水性浆料,使用酸将 pH 值降低到 < 4.5 。研磨该浆料到 90% 小于 10 微米的粒度。使用铂的可溶盐浸渍所述 H- β 沸石,将其添加到所述浆料中。然后研磨该浆料到 90% 小于 10 微米的粒度。使用本领域中已知用于在堇青石基底上沉积催化剂的沉积方法将该浆料涂覆到堇青石承载体上,涂覆在所述内层上。在涂覆后,干燥所述承载体以及底涂层、内和外层,然后在 450°C 的温度下锻烧大约 1 小时。

[0110] 实施例 8

[0111] 测试

[0112] 将实施例 3 和 7 的催化材料涂覆到 75in^3 (1.24L) 基底上并评价发动机点火性能。测量 HC/CO 转化率,同时迅速地将温度从 80°C 提高到 325°C 。使用傅里叶变换红外 (FTIR) 分析器测量 CO 浓度。使用 FID 测量总烃 (THC)。转化效率,CO 的 T_{50} (50% CO 转化时的温度)、HC 的 T_{70} (70% HC 转化时的温度) 报道在表 4 中。表 4 示出了实施例 7 的层状催化剂对于在 70% 下的烃转化提供 18°C 的改进和对于在 50% 下的一氧化碳转化提供 31°C 的改进。

[0113] 表 4:

[0114]

	HC, $^\circ\text{C}$	CO, $^\circ\text{C}$
实施例 7	202	180
实施例 3, 对比	220	211

[0115] 在具有 2 个不同发动机尺寸:1.5L 发动机和 2L 发动机的 EURO 4- 型车辆上测试实施例 3 和 7 的层状催化剂。CO 和 HC 的转化效率基于调节的欧洲 NEDC 驱动周期测量并报道在表 5 中。

[0116] 表 5:

[0117]

	发动机尺寸	CO 转化效率 (%)	HC 转化效率 (%)
实施例 7	1.5L	69	76
实施例 3, 对比	1.5L	46	64
实施例 7	2L	71	77
实施例 3, 对比	2L	48	65

[0118] 表 5 中的这些车辆转化试验结果清楚地表明,使用具有与沸石层分离的钯并在负载贵金属组分的内层中具有多孔氧化铝的催化剂的效果。对于 CO, 转化效率改进 23 个百分点,对于 HC, 转化效率改进 12 个百分点。

[0119] 实施例 9

[0120] 使用三个层:底涂层、内层和外层,制备具有催化材料的经催化的烟盒过滤器

(CSF)。所述 CSF 含有钯和铂,具有 25g/ft³的总 PGM 加载量和 2/1/0 的标称 Pt/Pd/Rh 之比。所述层按足以将 CO 和 HC 转化而对反压没有有害影响的加载量含有根据实施例 1、3 和 7 中一种或多种的组合物。

[0121] 在本说明书上下文中提到“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”时是指,联系该实施方案描述的具体要素、结构、材料或特征包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”之类的表述在本说明书各处的出现不一定是指本发明的相同实施方案。此外,这些具体要素、结构、材料或特征可以以任何合适的方式结合在一个或多个实施方案中。

[0122] 已经具体参照上述实施方案及其变体描述了本发明。在阅读和理解本说明书后可以想到其它修改和变动。本发明旨在包括落在本发明保护范围内的所有这些修改和变动。